



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ
ΜΕ ΜΙΚΡΟ- ΚΑΙ ΝΑΝΟ- ΠΛΗΡΩΤΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ:
ΣΥΝΘΕΣΗ, ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ
ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

ΣΤΗΜΟΝΙΑΡΗΣ ΑΔΑΜ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2018



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ
ΜΕ ΜΙΚΡΟ- ΚΑΙ ΝΑΝΟ- ΠΛΗΡΩΤΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ:
ΣΥΝΘΕΣΗ, ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ
ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

ΣΤΗΜΟΝΙΑΡΗΣ ΑΔΑΜ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2018

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2».

Ημερομηνία αίτησης του κ. Στημονιάρη Αδάμ: 11/04/2014

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 11/04/2014

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Επιβλέπων

Μιχαήλ Καρακασίδης, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Μέλη

Δημήτριος Γουρνής, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Απόστολος Αυγερόπουλος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 11/04/2014

Σύνθεση και χαρακτηρισμός προηγμένων υλικών με πολυμερικές μήτρες και πληρωτές άνθρακα μικρο- και νανο- διαστάσεων

Ημερομηνία τροποποίησης θέματος: 18/05/2017

Υβριδικά συστήματα πολυμερικής μήτρας με μικρο- και νανο- πληρωτές άνθρακα: Σύνθεση, μοριακή δυναμική συμπεριφορά και εφαρμογές

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ : 18/07/2017

Μ. Καρακασίδης, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Δ. Γουρνής, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Α. Αυγερόπουλος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Κ. Μπέλτσιος, Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Κ. Δελίδης, Ομότιμος Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος & Μηχανικών Αντιρρύπανσης του Τ.Ε.Ι. Δυτικής Μακεδονίας

Σ. Αγαθόπουλος, Αναπληρωτής Καθηγητής του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Α. Μπουρλίνος, Επίκουρος Καθηγητής του Τμήματος Φυσικής της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» στις 30/05/2018

Ο Πρόεδρος του Τμήματος

Η Γραμματέας του Τμήματος

Αλκιβιάδης Παϊπέτης
Καθηγητής

Μαρία Κόντου

Περίληψη

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή μελετήθηκαν συστηματικά οι μεταβολές στις **τελικές ιδιότητες** και η **δυναμική συμπεριφορά** νανοσύνθετων και υβριδικών πολυμερικών υλικών σε σχέση με τη δομή, τη μορφολογία, το μέγεθος και την περιεκτικότητα, καθώς και την επιφανειακή τροποποίηση των εγκλεισμάτων τους. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε σε:

- λεπτομερή διερεύνηση της δομής και της μορφολογίας των τελικών προϊόντων,
- μελέτη της δυναμικής συμπεριφοράς (α - και β - χαλαρώσεις), με σημαντικό ενδιαφέρον τόσο στη βασική έρευνα, όσο και στις διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές,
- θερμοκρασιακή συμπεριφορά και αντοχή,
- ερμηνεία των ευρημάτων με βάση τα διεθνή δεδομένα με κατάθεση νέων προτάσεων και
- αποτελεσματικότερη διαχείριση αυτών στη δημιουργία νέων προϊόντων ευρείας χρήσης.

Ως πολυμερική μήτρα χρησιμοποιήθηκε θερμοσκληρυνόμενη **εποξειδική ρητίνη** παραγόμενη από το προ-πολυμερές διγλυκιδυλαιθέρας της διφαινόλης-A (DGEBA) με την μέθοδο **επί τόπου** (in-situ) πολυμερισμού παρουσία τριαιθυλενοτετραμίνης (TETA) ως σκληρυντή, αποφεύγοντας έτσι επιπρόσθετα στάδια χρήσης και απομάκρυνσης διαλυτών. Ως εγκλείσματα χρησιμοποιήθηκαν κατά βάση **νανοσωματίδια άνθρακα**, διαφορετικού σχήματος και δομής και νανοδιάστασης, όπως και ανόργανης φύσης πληρωτές που προστέθηκαν εντός της μήτρας σε διάφορες περιεκτικότητες.

Συντέθηκαν κατά τον προαναφερθέντα τρόπο, σειρές νανοσύνθετων εποξειδικής μήτρας με πληρωτές άνθρακα: νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (**MWCNTs**—δομής **1D**), οξείδιο του γραφενίου (**GO**—δομής **2D**), νανοσωματίδια άνθρακα (**CB**—δομής **3D**) και νανοτελείες άνθρακα (**C-dots**—δομής **0D**). Και ανόργανης φύσης οργανο-τροποποιημένους: φυλλόμορφο μοντμοριλλονίτη (**CL30B**—δομής **2D**) και σωματίδια ιπτάμενης τέφρας (**FA**—δομής **3D**), **μικρο-** και **νανο-** διαστάσεων. **Παράχθηκαν** επίσης, υβριδικά συστήματα συνδυασμού δύο πληρωτών διαφορετικής νανοδιάστασης: φυλλόμορφου (**GO** ή **CL30B** – δομής **2D**) και άνθρακα, όπως **MWCNTs** (δομής **1D**) ή **CB** (δομής **3D**).

Τα **υβριδικά** και **νανοσύνθετα** δοκίμια χαρακτηρίστηκαν ως προς τη μορφολογία τους με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Η αλλαγή φάσης (υαλώδης μετάβαση) μελετήθηκε με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης. Η μοριακή κινητικότητα (κύριος μηχανισμός α -χαλάρωσης και δευτερεύοντες β -χαλάρωσης) μελετήθηκαν λεπτομερέστερα με την τεχνική της δυναμικής μηχανικής ανάλυσης. Συμπληρωματικές πληροφορίες, σχετικά με τις ιδιότητές τους, προέκυψαν από φασματοσκοπικές τεχνικές περίθλασης ακτίνων-Χ, φασματοσκοπίας υπερύθρου και διασποράς ενέργειας. Ενώ, διερευνήθηκε και η θερμική τους σταθερότητα με θερμοστάθμιση, όπως και η συμπεριφορά των συστημάτων ως ηλεκτρομαγνητική θωράκιση για χρήση σε διάφορες **περιβαλλοντικές** και **αντιρρυπαντικές τεχνολογικές εφαρμογές**.

Ως γενικό συμπέρασμα, που επιβεβαιώνουν και πειραματικές τεχνικές, είναι ότι, η μοριακή κινητικότητα σε ένα διεπιφανειακό στρώμα πολυμερούς, με πάχος λίγα νανόμετρα, κοντά στην επιφάνεια των εγκλεισμάτων, είναι διαφοροποιημένη σε σχέση με το καθαρό πολυμερές. Η μελέτη δοκιμίων εποξειδικής ρητίνης με διασπορές άνθρακα ποικιλίας νανοδιάστασης, έδωσε τη δυνατότητα μελέτης της επίδρασης της μορφολογίας των πληρωτών στη μοριακή δυναμική/κινητικότητα του πλέγματος. Η **δυναμική συνύπαρξη** δύο

μηχανισμών που περιλαμβάνουν, **διεπιφανειακούς περιορισμούς** και **μεταβολές ελεύθερου όγκου**, οδηγεί σε σημείο ισορροπίας ποικίλα εξαρτώμενο από πολλούς παράγοντες, επηρεάζοντας αναλόγως την δυναμομηχανική και γενικότερη συμπεριφορά αυτών.

Τεκμηριώνεται η σημαντική επίδραση της επιφανειακής **τροποποίησης**, όπως και της **διασποράς** στις ιδιότητες του συνθέτου. Αυξημένη συμβατότητα μήτρας – τροποποιημένου πληρωτή επιβεβαιώνει η μορφολογική εξέταση των δοκιμίων. Εκ παραλλήλου, η ισχυρότερη αλληλεπίδραση μήτρας και οργανο-τροποποιημένου εγκλείσματος διαφοροποιεί τη δυναμική της διεπιφάνειας καταλήγοντας, σε καλύτερη διασπορά και ίχνη του πληρωτή στην επιφάνεια του θραύσματος. Το γεγονός παραπέμπει στη δημιουργία **ενδιάμεσης** φάσης, με τα **ελεύθερα άκρα** των μακρομορίων του πλέγματος να **δεσμεύονται συμπλεκόμενα** με τον τροποποιητή, **διευκολύνοντας την μεταφορά δυναμικών φορτίων** του πλέγματος προς τα σωματίδια και αντιστρόφως, με αποτέλεσμα αύξηση του μέτρου ελαστικότητας του υλικού.

Τα **υβριδικά συστήματα** μελετήθηκαν για τη συνέργεια των εγκλεισμάτων εντός του πλέγματος. Φασματοσκοπικά δεδομένα, υποδεικνύουν πλήρη ενσωμάτωση υβριδικών συστημάτων στη μήτρα, με απουσία χαρακτηριστικών απορροφήσεων των νανοδομών σε φάσματα περίθλασης ακτίνων-Χ. Τελικά, παράγονται με αποφυλλοποίηση σε μεμονωμένα φύλλα, άμορφα υβριδικά νανოსύνθετα ικανοποιητικής διασποράς, επιβεβαιούμενης από απεικονίσεις ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

Η συνολική **διηλεκτρική συμπεριφορά** σε μικροκύματα και ο μηχανισμός **ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης**, των υβριδικών σύνθετων απέδειξε ότι, συνδυασμένη προσθήκη τροποποιημένου φυλλοπυριτικού μοντμοριλλονίτη (CL30B, **2D**-δομής), εντός του πλέγματος της εποξειδικής μήτρας, βελτιώνει την αποτελεσματικότητα των αμινο-τροποποιημένων νανοσωλήνων (**1D**-δομής) στην απόσβεση των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων. Επίσης, η μεταβολή της αγωγιμότητας στα συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs και ER/CL30B/CB, επιβεβαιώνει φαινόμενα συνέργειας μεταξύ των πληρωτών και επίδραση της διαφορετικής νανοδιάστασης στις τελικές ιδιότητες.

Επισημάνση επίσης, λόγω **συνεργικής δράσης**, αποτελεί η σύγκριση της συμπεριφοράς υβριδικών συστημάτων ίδιας αναλογίας περιεκτικότητας σε πληρωτές άνθρακα (1/1 και 1/5): επιφέροντας μεγαλύτερη μείωση μέτρου αποθήκευσης (E') και σημαντικότερη αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$), στο σύστημα ER/omGO/mMWCNTs παρουσία φυλλόμορφων (**2D**-δομής)/ραβδόμορφους (**1D**-δομής), σε σύγκριση με το ER/omGO/CB φυλλόμορφων (**2D**-δομής)/νανοσωματίδια (**3D**-δομής).

Για τον έλεγχο της δυνατότητας χρήσης νανοςύνθετων και υβριδικών σύνθετων σε διάφορες περιβαλλοντικές και τεχνολογικές εφαρμογές προτείνεται ένας συγκριτικός δείκτης αξιολόγησης, με τον όρο «**χρήσιμο εύρος εργασίας**» (*useful working range, UWR*), που επικεντρώνεται στο εύρος της θερμοκρασιακής περιοχής σταθερής συμπεριφοράς (μέγιστης μεταβολής ~20%), προσδιορίζοντας τις δυνατότητες αξιοποίησης σε πρακτικές εφαρμογές προηγμένης τεχνολογίας.

Λέξεις κλειδιά: Υβριδικά Συστήματα, Νανοςύνθετα, Εποξειδική Ρητίνη, Πληρωτές Άνθρακα, Φυλλόμορφα Εγκλείσματα, Ιπτάμενη Τέφρα, Νανοδιάσταση, Διεπιφάνεια, Οργανο-τροποποίηση, Μοριακή Δυναμική, Μηχανισμοί Χαλάρωσης, Χρήσιμο Εύρος Εργασίας.

Abstract

UNIVERSITY of IOANNINA
DEPARTMENT of MATERIALS SCIENCE and ENGINEERING

Ph.D. Thesis

“Hybrid polymer matrix systems with micro- and nano- carbon fillers: composition, dynamic behavior and applications”

Stimoniaris Adam

This PhD thesis offer a systematic study of the changes in the final properties and dynamics of polymer nanocomposite materials with regard to the structure, morphology, size and content of the inclusions and the fillers’ surface modification as well. Special emphasis was placed on:

- the detailed investigation of the structure and morphology of finished products,
- the study of dynamic behavior (α - and β - relaxations), as it is of considerable interest in basic research and in various technological applications,
- their temperature resistance,
- interpretation of the results based on international data and new suggestions- proposals,
- more efficient use - management of new findings in the creation of new products.

The polymeric matrix used was a thermosetting epoxy resin produced from a bisphenol-A diglycidyl ether (DGEBA) prepolymer, by in situ polymerization in the presence of triethylenetetramine (TETA) as a curing agent, thus avoiding additional steps of solvents’ use and removal. Carbon nanoparticles of different shape and structure (form) and fly ash were used as inclusions, as well as inorganic fillers added into the polymeric matrix in various concentrations.

Two categories of fillers has been used: a) Carbon nanofillers: multiwall carbon nanotubes (MWCNTs - structure 1D), graphene oxide (GO - structure 2D), carbon nanoparticles (CB - 3D structure) and carbon nanodots (C-dots - structure 0D) and b) inorganic organo-modified montmorillonite platelets (CL30B - structure 2D) and fly ash particles (FA - 3D structure), micro- and nano-scale. Hybrid composite specimens were also produced with a combination of two fillers of different formats: laminar (GO or CL30B - 2D structure) and carbon filler, such as MWCNTs (structure 1D) or CB (3D structure).

The morphologies of hybrid and nanocomposite materials were characterized by scanning electron microscopy. Phase change (glass transition) was studied by differential scanning calorimetry. Molecular mobility (main α -relaxation and secondary β -relaxation mechanisms) were studied in more detail via the technique of dynamic mechanical analysis. Additional information on the properties has been obtained via the techniques of X-ray diffraction, infrared spectroscopy and energy dispersive spectroscopy. Thermal stability of nanocomposites was investigated by thermogravimetry, and the behavior of the systems as electromagnetic shielding for their use in various environmental and anti-pollution technologies has been also studied.

A general conclusion, valid for a wide range of inclusions and confirmed by experimental techniques, is that the molecular mobility of a polymer interfacial layer, a thickness of a few nanometers near the surface of inclusions is different from that for a pure (and the bulk of) polymer. The study of carbon-filled epoxy resin samples of different structures as a dispersed phase, allowed the study of the influence of the fillers morphology on the molecular matrix mobility. The dynamic coexistence of two mechanisms, including interfacial constraints and free volume changes, leads to a varying balance of factors depending on many factors, influencing accordingly the dynamical and general behavior of the materials.

Surface treatment of carbon based fillers and fly ash with organosilane agent has been found to improve the interface and strength of the interaction between the filler and the matrix. It has been found that, the performance of the composites depends not only on the surface modification of the filler, but also on the dispersion of filler and polymer–filler interactions, and more specifically on the properties and thickness of interphase between polymer and filler. The strong interaction between the matrix and the organo-modified filler improves the filler dispersion and facilitate the transfer of dynamic loads from matrix to filler, leading to an increase of the modulus of elasticity. Additionally, surface treatment reduces the particle agglomeration and aggregation. Residual traces of filler matter around the filler particulates in the case of the modified fly ash filler have been observed. The hypothesis of the existence of free ends into the interphase area provides an explanation for pertinent findings.

Hybrid composites were examined for the synergy of the inclusions within the matrix. Data from spectroscopic techniques showed complete incorporation of hybrid systems into the matrix, in the absence of indications for characteristic nanostructure absorbances in X-ray diffraction spectra. Finally proper exfoliation into individual sheets of particular fillers lead to amorphous hybrid nanocomposites exhibiting adequate dispersion within the matrix, as confirmed by scanning electron microscope images.

The overall dielectric behavior and the electromagnetic shielding mechanism of hybrid complexes demonstrated that combined addition of modified phyllosilicate montmorillonite (CL30B, 2D-structure) into the matrix of the epoxy matrix led to more efficient damping of electromagnetic waves compared to that possible upon incorporation of amino-modified nanotubes (1D-structure) alone. Further, the change in conductivity in hybrid composites, ER/CL30B/mMWCNTs and ER/CL30B/CB, confirms synergy effects between fillers and the contribution of particle shape and size to the final properties of the generated composite materials.

Synergistic effects were also detected upon consideration of the properties of prepared hybrid systems compared to the properties of the non-hybrid systems bearing the carbon filler load (1/1 and 1/5): data show clearly a greater reduction in storage modulus (E') and a significant increase in the average glass transition temperature ($T_{g(\text{average})}$), in the ER/omGO/mMWCNTs system in the presence of sheeted (2D-structure)/rod-shaped (1D-structure) compared to ER/omGO/CB system with sheeted (2D-structure)/carbon nanoparticles (3D-structure).

In order to test the use of nanocomposites and hybrid composites for various environmental and technological applications, the attained physicochemical properties are considered on the basis of a "useful working range" (UWR) assessment index; the latter index focuses on the temperature range that allows for nearly fixed ($\pm 20\%$) properties and allows for the evaluation of the potential of the prepared materials for practical, state-of-the-art applications.

Keywords: *Hybrid Composites, Nanocomposites, Epoxy Resin, Carbon Based Fillers, Laminate Inclusions, Fly Ash, Nanostructure, Interface, Organo-modification, Molecular dynamics, relaxation mechanisms, useful working range.*

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε, στο εργαστήριο **Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών** του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου και στο εργαστήριο **Προηγμένων και Νανοσύνθετων Υλικών** του Τμήματος Μηχ. Περιβάλλοντος και Μηχ. Αντιρρύπανσης του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Δυτικής Μακεδονίας. Συμπληρωματικές μετρήσεις έγιναν στο Τμήμα Φυσικοχημείας του Strathclyde University και στο εργαστήριο Διηλεκτρικών Μετρήσεων του ΕΜΠ. Στα πολλά μέλη των φορέων αυτών που με διάφορους τρόπους με βοήθησαν στην εργασία μου εκφράζω τις ευχαριστίες μου.

Ολοκληρώνοντας αυτή την ερευνητική πορεία, το να ευχαριστήσω απλώς τον επιβλέποντα της διδακτορικής μου διατριβής καθηγητή κ. **Μιχαήλ Καρακασίδη**, είναι το λιγότερο. Αισθάνομαι τη βαθύτατη ανάγκη να τον ευχαριστήσω θερμά για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, τόσο στο να με δεχτεί ως υποψήφιο, αναθέτοντάς μου το θέμα, όσο και για την επιστημονική καθοδήγηση, την άψογη συνεργασία καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της διατριβής.

Ιδιαίτερως θέλω να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. **Δημήτριο Γουρνή**, που δεν ήταν απλώς ένα μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, αλλά αποτέλεσε χωρίς να φείδεται χρόνου, με τις πολύτιμες παρεμβάσεις, υποδείξεις και παρατηρήσεις σε κάθε μας συνάντηση, καταλυτικό παράγοντα στη συνέχιση και ολοκλήρωση της διατριβής. Επίσης, πρέπει να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. **Απόστολο Αυγερόπουλο**, για την συμβολή του και τη συμμετοχή του στην τριμελή συμβουλευτική επιτροπή.

Τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής, καθηγητή κ. **Κωνσταντίνο Μπέλτσιο**, αναπληρωτή καθηγητή κ. **Συμεών Αγαθόπουλο** και επίκουρο καθηγητή **Αθανάσιο Μπουρλίνο**, τους ευχαριστώ θερμά για το χρόνο που αφιέρωσαν συμμετέχοντας στη διαδικασία ολοκλήρωσης για τη διδακτορική μου διατριβή.

Τέλος, θα πρέπει να αναφερθώ και στον καθηγητή κ. **Κωνσταντίνο Δελίδη**, ο οποίος αποτέλεσε κατά το παρελθόν και μέχρι σήμερα οδηγό, όπου μπορώ να πω με σιγουριά ότι ο δρόμος δεν θα ήταν ίδιος ως εδώ, χωρίς τις παραινέσεις και την προτροπή του, και έχει την ευγνωμοσύνη μου γι' αυτό. Ελπίζω, να συνεχίσουμε την επιστημονική συνεργασία και να με τιμά με την προσωπική και οικογενειακή φιλία του και στη συνέχεια.

Ιδιαίτερα επίσης πρέπει να σταθώ, στην άψογη συνεργασία και διευκόλυνση σε εξειδικευμένα θέματα της ερευνητικής διαδικασίας, και να ευχαριστήσω θερμά γι' αυτό, τους καθηγητές **Richard Pethrick** του Strathclyde University και κ. **Πολύκαρπο Πίσση** του ΕΜΠ για τις πολυτιμότερες παρατηρήσεις-υποδείξεις, τους συναδέλφους μου κ. **Αθανάσιο Καναπίτσα** καθηγητή του Τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών του Τ.Ε.Ι. Στερεάς Ελλάδας, κ. **Χαράλαμπο Στεργίου** μεταδιδακτορικό ερευνητή του ΕΚΕΤΑ και κ. **Χαράλαμπο Ζώη** καθηγητή εφαρμογών της Ακαδημίας Εμπορικού Ναυτικού Ηπείρου.

Και τους μεταπτυχιακούς φοιτητές και κατά καιρούς συνεργάτες, **Νικολαΐδου Ελένη** για την άψογη συνεργασία και πολύτιμη βοήθεια, **Παπαδοπούλου Μαρία** για ενεργή συμμετοχή της και **Καραδιάκο Αντώνη** για την προσφορά και προθυμία στη συνεργασία.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ...!!

*Άννα, σύντροφο ζωής και υπομονής,
Ζήση, Αρετή, Λευτέρη, το νόημα της ύπαρξης,*

*Δημήτρη, φωτεινό συμπαραστάτη
Αμαλία, πιστή συνάδελφο χρόνων
Τατιάνα, την πρώτη της συνέχεια*

*«Αυτός ο κόσμος ο μικρός, ο μέγας!»
Οδυσσέας Ελύτης*

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	9
“Θεωρητικό υπόβαθρο: Βασικές έννοιες – αρχές των υλικών”	9
1.1. Πολυμερή	11
1.1.1. Μεταβάσεις πολυμερών – Υαλώδης μετάπτωση	12
1.1.2. Διασταυρώσεις (cross-linking) & αλληλεμπλοκή αλυσίδων.....	15
1.1.3. Μηχανισμοί χαλάρωσης (relaxations).....	17
1.1.3.1. Μηχανισμός α-χαλάρωσης (α- relaxation).....	19
1.1.3.2. Δευτερεύοντες μηχανισμοί χαλάρωσης (β- και γ- relaxations).....	20
1.2. Σύνθετα πολυμερικά υλικά.....	21
1.2.1. Ενίσχυση υλικών πολυμερικής μήτρας (PMC)	22
1.2.2. Διεπιφάνεια υλικών PMC	24
1.3. Νανοσύνθετα Πολυμερικής Μήτρας	25
1.3.1. Κατηγορίες Εγκλεισμάτων Νανοσυνθέτων	28
1.3.1.1. Νανοπληρωτές άνθρακα	28
1.3.1.2. Οξείδιο του γραφενίου (Graphene oxide)	31
1.3.1.3. Νανοτελείες άνθρακα (Carbon nanodots)	32
1.3.1.4. Φυλλόμορφες άργιλοι (Clays).....	33
1.3.2. Υβριδικά σύνθετα υλικά	34
1.3.3. Μέθοδοι παρασκευής πολυμερικών νανοσυνθέτων	35
1.4. Παράγοντες βελτίωσης ιδιοτήτων νανοσύνθετων	37
1.4.1. Διασπορά νανοπληρωτών σε πολυμερή	38
1.4.2 Τροποποίηση νανοπληρωτών	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο.....	43
ΤΕΚΜΗΡΙΩΣΗ ΤΟΥ ΘΕΜΑΤΟΣ – ΣΚΟΠΟΣ	43
“Βιβλιογραφική ανασκόπηση”	43
2.1. ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ	45
2.1.1. Εποξειδικές ρητίνες	46
2.1.2. Αναλογία εποξειδικής ρητίνης DGEBA – σκληρυντή TETA	47
2.1.3. Διασπορά νανοσωματιδίων.....	50
2.2. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΜΕ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ ΑΝΘΡΑΚΑ	51
2.2.1. 1D: Νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes –CNTs).....	52
2.2.2. 2D: Οξείδιο του γραφενίου (Graphene oxide – GO).....	55
2.2.3. 3D: Νανοσωματίδια άνθρακα (Carbon Black – CB).....	57
2.2.4. 0D: Νανο-τελείες άνθρακα (Carbon quantum dots – C-dots)	59
2.3. ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΦΥΛΛΟΠΥΡΙΤΙΚΑ (Clays – Cloisite 30B).....	61
2.4. ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ (Fly Ash – FA).....	64
2.5. ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΣΥΝΘΕΤΑ & ΣΥΝΕΡΓΕΙΕΣ (Hybrid composites – Synergy effect).....	65
2.5.1. Υβριδικά συστήματα με CB με συνδυασμούς CNTs και GNPs.....	66
2.5.2. Υβριδικά συστήματα με συνδυασμούς CNTs και GNPs.....	71
2.5.2.1. Υβριδικά συστήματα CNTs/GNPs σε θερμοσκληρυνόμενες μήτρες .	72
2.6. ΣΚΟΠΟΣ	77

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	79
3.1. ΧΗΜΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.....	80
3.1.1. Διγλυκιδυλαιθέρας διφαινόλης – A (DGEBA)	80
3.1.2. Τριαιθυλενοτετραμίνη (ΤΕΤΑ).....	81
3.1.3. Νανοσωματίδια άνθρακα (CB)	81
3.1.4. Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (mMWCNTs).....	82
3.1.5. Οξείδιο του γραφενίου (GO)	82
3.1.6. Νανοτελείες άνθρακα (C-dots)	83
3.1.8. Ιπτάμενη τέφρα (FA).....	84
3.2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	85
3.2.1. Σύνθεση εποξειδικής πολυμερικής μήτρας	86
3.2.2. Διαδικασία παρασκευής νανοσύνθετων δοκιμίων	88
3.2.2.1. Παρασκευή νανοσύνθετου ER/CB 0,1%κ.β.....	88
3.2.2.2. Παρασκευή σύνθετου ER/FA 5%κ.β.	89
3.2.3. Διαδικασία παρασκευής υβριδικών σύνθετων	90
3.2.3.1. Παρασκευή σύνθετου ER/omGO 0,5%/mMWCNTs 0,1%	90
3.3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ – ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ.....	91
3.3.1. Δυναμική Θερμομηχανική Ανάλυση (DMA).....	91
3.3.2. Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)	94
3.3.3. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)	95
3.3.4. Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR-FTIR)	97
3.3.5. Περίθλαση Ακτίνων - X (XRD)	100
3.3.6. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	101
3.3.7. Ηλεκτρομαγνητική Θωράκιση (EMI, Shielding/Suppression)	103
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	107
“Νανοσύνθετα εποξειδικής μήτρας με έναν πληρωτή”	107
4.1. Νανοσύνθετα νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (ER/mMWCNTs Nanocomposites).....	109
4.1.1. Δυναμική Μηχανική Ανάλυση.....	109
4.1.1.1. Μεταβολή μέτρου αποθήκευσης (E')	110
4.1.1.2. Μεταβολή μέτρου απωλειών (E'')	111
4.1.1.3. Μεταβολή θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T _g).....	112
4.1.1.4. Μεταβολές β-χαλάρωσης	115
4.1.2. Ενέργειες Ενεργοποίησης.....	116
4.1.2.1. Η ενέργεια ενεργοποίησης στην α-χαλάρωση	118
4.1.2.2. Η ενέργεια ενεργοποίησης στην β-χαλάρωση	120
4.1.3. Πυκνότητα σταυροδεσμών	122
4.1.4. Θερμοσταθμική Ανάλυση	124
4.1.5. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης.....	126
4.1.6. Φασματοσκοπία Υπερύθρου	128
4.1.7. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης	129
4.1.8. Σχόλια - συμπεράσματα μελέτης νανοσύνθετου ER/mMWCNTs.....	130
4.2. Νανοσύνθετα οξειδίου του γραφενίου (ER/Graphene Oxide Nanocomposites).....	135
4.2.1. Δυναμική Μηχανική Ανάλυση νανοσύνθετων ER/Unmodified Graphene Oxide.....	135
4.2.1.1. Μεταβολή μέτρου αποθήκευσης (E')	135
4.2.1.2. Μεταβολή μέτρου απωλειών (E'')	137

4.2.1.3.	Μεταβολή θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g).....	138
4.2.1.4.	Μεταβολή β - χαλάρωσης	139
4.2.2.	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης.....	140
4.2.3.	Δυναμική Μηχανική Ανάλυση νανοσύνθετων ER/Organo Modified Graphene Oxide	141
4.2.3.1.	Μεταβολή μέτρου αποθήκευσης (E')	141
4.2.3.2.	Μεταβολή μέτρου απωλειών (E'')	143
4.2.3.3.	Μεταβολή θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g).....	144
4.2.3.4.	Μεταβολές β -χαλάρωσης	146
4.2.4.	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης.....	147
4.2.5.	Θερμοσταθμική Ανάλυση νανοσύνθετων ER/GO	148
4.2.6.	Φασματοσκοπία Υπερύθρου νανοσύνθετων ER/GO	149
4.2.7.	Περίθλαση ακτίνων - X νανοσύνθετων ER/GO	150
4.2.8.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης νανοσύνθετων ER/GO	152
4.2.9.	Σχόλια - συμπεράσματα μελέτης νανοσύνθετων ER/GO	154
4.3.	Νανοσύνθετα νανοσωματιδίων άνθρακα (ER/Carbon Black Nanocomposites).....	159
4.3.1.	Δυναμική Μηχανική Ανάλυση.....	160
4.3.1.1.	Μεταβολή του μέτρου αποθήκευσης (E').....	160
4.3.1.2.	Μεταβολή του μέτρου απωλειών (E'').....	162
4.3.1.3.	Μεταβολή θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g).....	162
4.3.1.4.	Ανάλυση κορυφής της α -χαλάρωσης.....	164
4.3.1.5.	Μεταβολές β -χαλάρωσης	166
4.3.2.	Θερμοσταθμική Ανάλυση	167
4.3.3.	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης.....	168
4.3.4.	Περίθλαση ακτίνων - X	170
4.3.5.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης	171
4.3.6.	Δηλεκτρική Φασματοσκοπία.....	172
4.3.7.	Σχόλια - συμπεράσματα μελέτης νανοσύνθετου ER/CB.....	173
4.4.	Νανοσύνθετα νανοτελειών άνθρακα (ER/C-dots Nanocomposites) ..	177
4.4.1.	Δυναμική Μηχανική Ανάλυση.....	177
4.4.1.1.	Μεταβολή μέτρου αποθήκευσης (E')	177
4.4.1.2.	Μεταβολή μέτρου απωλειών (E'')	179
4.4.1.3.	Μεταβολή θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g).....	179
4.4.1.4.	Μεταβολές β -χαλάρωσης	181
4.4.2.	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης.....	182
4.4.2.1.	Διαδικασία διασταύρωσης νανοσύνθετων ER/C-dots (Monitoring during curing process).....	182
4.4.2.2.	Πλήρως σκληρυνόμενα νανοσύνθετα ER/C-dots (Post cured).....	184
4.4.3.	Φασματοσκοπία FT-IR.....	185
4.4.4.	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης	186
4.4.5.	Σχόλια - συμπεράσματα μελέτης νανοσύνθετου ER/C-dots	187
4.5.	Νανοσύνθετα φυλλόμορφης αργίλου (ER/Cloisite 30B Nanocomposites).....	189
4.5.1.	Δυναμική Μηχανική Ανάλυση.....	189
4.5.1.1.	Μεταβολή μέτρου αποθήκευσης (E')	189
4.5.1.2.	Μεταβολή μέτρου αποθήκευσης (E'')	191
4.5.1.3.	Μεταβολή θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g).....	192
4.5.1.4.	Μεταβολές β -χαλάρωσης	194

4.5.2. Ενέργειες Ενεργοποίησης.....	195
4.5.2.1. Η ενέργεια ενεργοποίησης στην α -χαλάρωση.....	196
4.5.2.2. Η ενέργεια ενεργοποίησης στην β -χαλάρωση.....	197
4.5.3. Πυκνότητα σταυροδεσμών	199
4.5.4. Θερμοσταθμική Ανάλυση	200
4.5.5. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης.....	202
4.5.6. Φασματοσκοπία Υπερύθρου	203
4.5.7. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.....	204
4.5.8. Σχόλια - συμπεράσματα μελέτης νανοσύνθετου ER/Cloisite 30B.....	205
4.6. Νανοσύνθετα ιπτάμενης τέφρας (ER/Fly Ash Nanocomposites).....	209
4.6.1. Δυναμική Μηχανική Ανάλυση νανοσύνθετων ER/Unmodified Fly Ash.....	209
4.6.1.1. Μεταβολή μέτρου αποθήκευσης (E').....	209
4.6.1.2. Μεταβολή μέτρου απωλειών (E'').....	211
4.6.1.3. Μεταβολή θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g).....	212
4.6.2. Θερμοσταθμική Ανάλυση	214
4.6.3. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης.....	215
4.6.4. Δυναμική Μηχανική Ανάλυση νανοσύνθετων ER/Organo Modified FA.....	216
4.6.4.1. Μεταβολή μέτρου αποθήκευσης (E').....	216
4.6.4.2. Μεταβολή μέτρου απωλειών (E'').....	218
4.6.4.3. Μεταβολή θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g).....	219
4.6.4.4. Μεταβολές β -χαλάρωσης	221
4.6.5. Θερμοσταθμική Ανάλυση	222
4.6.6. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης.....	223
4.6.7. Φασματοσκοπία Υπερύθρου σύνθετων ER/FA.....	224
4.6.8. Περίθλαση ακτίνων-Χ σύνθετων ER/FA.....	226
4.6.9. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης σύνθετων ER/FA.....	228
4.6.9.1. Απεικονίσεις SEM σύνθετων με μη τροποποιημένη τέφρα ER/umFA.....	228
4.6.9.2. Απεικονίσεις SEM σύνθετων με τροποποιημένη τέφρα ER/omFA.....	229
4.6.10. Φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας σύνθετων ER/FA.....	231
4.6.10.1. Φάσματα EDS σύνθετων με μη τροποποιημένη τέφρα (ER/umFA).....	231
4.6.10.2. Φάσματα EDS σύνθετων με τροποποιημένη τέφρα (ER/omFA).....	233
4.6.11. Σχόλια - συμπεράσματα μελέτης σύνθετων ER/FA.....	238
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	243
“ Υβριδικά συστήματα εποξειδικής μήτρας – Συνέργεια πληρωτών”	243
5.1. Υβριδικό σύστημα ER/Cloisite 30B/mMWCNTs	245
5.1.1. Δυναμική Μηχανική Ανάλυση.....	245
5.1.1.1. Σύγκριση της μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης (E').....	245
5.1.1.2. Σύγκριση μεταβολής $\tan\delta$ και E'' για μεταβαλλόμενο CL30B	249
5.1.1.3. Σύγκριση μεταβολής $\tan\delta$ και E'' για μεταβαλλόμενο mMWCNTs ..	254
5.1.1.4. Σύγκριση μεταβολής β -χαλάρωσης.....	258
5.1.2. Θερμοσταθμική Ανάλυση	261
5.1.3. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης.....	263
5.1.4. Φασματοσκοπία FT-IR.....	266
5.1.5. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης - SEM.....	267
5.2. Υβριδικό σύστημα ER/Cloisite 30B/Carbon Black.....	269
5.2.1. Δυναμική Μηχανική Ανάλυση.....	269
5.2.1.1. Σύγκριση της μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης (E').....	269
5.2.1.2. Σύγκριση μεταβολής $\tan\delta$ και μέτρου απωλειών.....	271
5.2.1.3. Σύγκριση μεταβολής E' , $\tan\delta$ και E'' για μεταβαλλόμενο CL30B.....	273

5.2.1.4.	Σύγκριση μεταβολής E' , $\tan\delta$ και E'' για μεταβαλλόμενο CB	275
5.2.2.	Θερμοσταθμική Ανάλυση	279
5.2.3.	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης.....	281
5.2.4.	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης - SEM	283
5.2.5.	Φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας - EDS	285
5.3.	Σχόλια – συμπεράσματα μελέτης υβριδικών συστημάτων	
	ER/CL30B/mMWCNTs και ER/CL30B/CB	286
5.3.1.	Σύγκριση Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης - DMA.....	287
5.3.2.	Σύγκριση Ηλεκτρομαγνητικής Θωράκισης - EMI	289
5.3.2.1.	Διηλεκτρικές ιδιότητες (ϵ^*)	289
5.3.2.2.	Ηλεκτρομαγνητική απόδοση (RL και TL απώλειες).....	294
5.3.3.	Η συνέργεια των πληρωτών στο σχηματισμό δικτύου (ER/CL30B/mMWCNTs και ER/CL30B/CB)	298
5.4.	Υβριδικό σύστημα ER/omGO/mMWCNTs.....	301
5.4.1.	Δυναμική Μηχανική Ανάλυση.....	301
5.4.1.1.	Σύγκριση της μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης (E').....	301
5.4.1.2.	Σύγκριση μεταβολής $\tan\delta$ και μέτρου απωλειών E''	308
5.4.1.3.	Μεταβολές β -χαλάρωσης	316
5.4.2.	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης.....	321
5.4.3.	Περίθλαση ακτίνων X - XRD.....	322
5.4.4.	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης - SEM	323
5.5.	Υβριδικό σύστημα ER/omGO/CB.....	327
5.5.1.	Δυναμική Μηχανική Ανάλυση.....	327
5.5.1.1.	Σύγκριση της μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης (E').....	327
5.5.1.2.	Σύγκριση μεταβολής $\tan\delta$ και μέτρου απωλειών.....	331
5.5.1.3.	Σύγκριση μεταβολής β -χαλάρωσης.....	337
5.5.2.	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης.....	338
5.5.3.	Περίθλαση ακτίνων X - XRD.....	340
5.5.4.	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης - SEM	341
5.6.	Σχόλια – συμπεράσματα μελέτης υβριδικών συστημάτων	
	ER/omGO/mMWCNTs και ER/omGO/CB.....	345
5.6.1.	Σύγκριση Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης - DMA.....	345
5.6.1.1.	Σύγκριση μεταβολών στην α -χαλάρωση	345
5.6.1.2.	Σύγκριση μεταβολής της $\tan\delta$ και του μέτρου απωλειών	348
5.6.1.3.	Σύγκριση μεταβολών της β -χαλάρωσης	351
5.6.2.	Σύγκριση Περίθλασης ακτίνων X - XRD	353
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο.....	355
	ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	355
	“ Υβριδικά συστήματα πολυμερικής μήτρας με πληρωτές άνθρακα: σύνθεση, συμπεριφορά και εφαρμογές ”	355
	ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ.....	364
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	365

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια το επιστημονικό ενδιαφέρον έχει στραφεί σε υλικά με βάση τον άνθρακα, ορισμένα έχουν προκύψει ως νέα και κάποια παλαιότερα σε καινούριες χρήσεις, τα οποία συμπεριλαμβάνονται στις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα. Μεταξύ των άλλων αξιοποιούνται ως ανόργανα πληρωτικά πολυμερικών μητρών, με αποτέλεσμα τη δημιουργία σύνθετων υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με την αρχική πολυμερική μήτρα. Στο επίκεντρο της έρευνας βρίσκονται τα εγκλείσματα άνθρακα νανο-διαστάσεων, περιοχή φαινομένων που σχετίζονται με ατομικές και μοριακές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες επιδρούν στις μακροσκοπικές ιδιότητες του νανοςύνθετου υλικού. Η ικανότητα των εγκλεισμάτων να απορροφούν το επιβαλλόμενο φορτίο, λόγω της τεράστιας επιφάνειας αλληλεπίδρασης με την πολυμερική μήτρα, μειώνει την κινητικότητα των μακρομοριακών αλυσίδων του πλέγματος. Με αποτέλεσμα βελτίωση της σκληρότητας και άλλων μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων του νανοςύνθετου.

Αν και έχουν πραγματοποιηθεί ήδη πολλές εργασίες για τη μεμονωμένη συμπεριφορά των διαφόρων πληρωτών άνθρακα σε εποξειδική πολυμερική μήτρα, ωστόσο μέχρι σήμερα δεν έχουν προσεγγισθεί/απαντηθεί ερωτήματα, που εύλογα διατυπώνονται, ως προς την επίδραση της παρουσίας πληρωτών με διαφορετική στερεοδομή/νανοδιάσταση στη γενικότερη συμπεριφορά των παραγόμενων νανοςύνθετων.

Στη διατριβή αυτή παρουσιάζεται η συμπεριφορά νανοςύνθετων υλικών με πολυμερική μήτρα εποξειδικής ρητίνης και πληρωτές με βάση τον άνθρακα διαφορετικής νανοδιάστασης, όπως: νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (**MWCNTs** – δομής **1D**), οξείδιο του γραφενίου (**GO** – δομής **2D**), νανοσωματίδια άνθρακα (**CB** – δομής **3D**) και νανοτελείες άνθρακα (**C-dots** – δομής **0D**). Επίσης συνδυάζονται τροποποιημένος φυλλόμορφος μοντμοριλλονίτης Cloisite 30B (**CL30B** – δομής **2D**) και τροποποιημένα με ανθρακική αλυσίδα σωματίδια ιπτάμενης τέφρας (**FA** – δομής **3D**), μικρο- και νανο-διαστάσεων και ερευνάται η επίδραση της τροποποίησης των πληρωτών στην συμπεριφορά του τελικού νανοςύνθετου υλικού.

Διερευνάται επίσης, η συμπεριφορά υβριδικών σύνθετων που προκύπτουν με συνδυασμό δύο πληρωτών διαφορετικής νανοδιάστασης, κυρίως ενός φυλλόμορφου πληρωτή (**GO** ή **CL30B** – δομής **2D**) και ενός πληρωτή άνθρακα, όπως **MWCNTs** (δομής **1D**) ή **CB** (δομής **3D**), που μελετώνται ως προς την μεταξύ τους συνέργεια στην παρουσία εντός του πολυμερούς πλέγματος της εποξειδικής μήτρας.

Συνολικά περιλαμβάνονται έξι κεφάλαια τα οποία διαρθρώνονται ως εξής:

Το πρώτο κεφάλαιο αποτελεί το θεωρητικό μέρος της διατριβής και περιλαμβάνει την εισαγωγή στην επιστήμη των πολυμερών, όπου αναφέρονται οι κυριότερες μεταβάσεις των πολυμερών και η ιξωδοελαστική συμπεριφορά τους. Παρουσιάζει σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας που ενισχύονται με διαφόρων κατηγοριών εγκλείσματα και τον σχηματισμό διεπιφάνειας μεταξύ τους. Και αναφέρεται στην επίδραση της διασποράς και της τροποποίησης των νανοπληρωτών ως παράγοντες βελτίωσης των ιδιοτήτων στα νανοςύνθετα.

Στο δεύτερο κεφάλαιο περιλαμβάνεται βιβλιογραφική περιγραφή της επικρατούσας κατάστασης γύρω από τα σύνθετα και υβριδικά υλικά που διαπραγματεύονται στο πειραματικό μέρος της διατριβής. Ιδιαίτερη αφορά γίνεται στην εποξειδική ρητίνη που αποτελεί την πολυμερική μήτρα όλων των σύνθετων που διερευνώνται και περιγράφεται η διαδικασία πολυμερισμού, ο μηχανισμός σκλήρυνσης, τα βασικά χαρακτηριστικά και οι εφαρμογές των εποξειδικών ρητινών της διφαινόλης–Α.

Οι διάφορες χημικές ενώσεις που απαιτήθηκαν στη συνθετική διαδικασία και οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν αναφέρονται στο τρίτο κεφάλαιο. Παρουσιάζεται η συνθετική διαδικασία και αναλυτικά τα στάδια, με τις επιμέρους διαφοροποιήσεις τους, που ακολουθούνται κατά την διάρκεια παραγωγής νανοσύνθετων και υβριδικών υλικών. Επίσης, αναφέρονται οι διάφορες πειραματικές τεχνικές και διατάξεις με τις οποίες πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός των σύνθετων υλικών που αναπτύχθηκαν.

Το τέταρτο κεφάλαιο περιλαμβάνει το πειραματικό μέρος της διατριβής στο οποίο μελετάται η συμπεριφορά συστημάτων εποξειδικής ρητίνης/σκληρυντή για διάφορες αναλογίες ενός πληρωτή, με βάση τον άνθρακα και μη, σε σύγκριση με την καθαρή ρητίνη και παρουσιάζονται οι θερμικές, δυναμομηχανικές κ.α. ιδιότητες. Υπολογίζονται τα μέτρα αποθήκευσης και απωλειών και οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης της α- και β-χαλάρωσης, ως συνάρτηση της περιεκτικότητας του εγκλείσματος στα διάφορα νανοσύνθετα.

Στο πέμπτο κεφάλαιο εμφανίζονται τα πειραματικά αποτελέσματα των υβριδικών σύνθετων υλικών με συνδυασμούς δύο εγκλεισμάτων διαφορετικής νανοδιάστασης, ενός φυλλόμορφου και ενός πληρωτή άνθρακα. Παρουσιάζονται οι επιπτώσεις στις ιδιότητες της εποξειδικής ρητίνης και πραγματοποιείται σύγκριση της μορφολογικής κατάστασης και της θερμικής και δυναμομηχανικής συμπεριφοράς των υβριδικών συστημάτων, που εμφανίζουν συνεργική δράση μεταξύ των πληρωτών.

Στο έκτο και τελευταίο κεφάλαιο αναγράφονται τα γενικά/βασικά συμπεράσματα που προέκυψαν από την διερεύνηση και τον χαρακτηρισμό των νανοσύνθετων και υβριδικών συστημάτων που διαπραγματεύονται στα πλαίσια της διατριβής και αναφέρονται οι προοπτικές καθώς και ορισμένες ενδιαφέρουσες μελλοντικές ερευνητικές εργασίες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

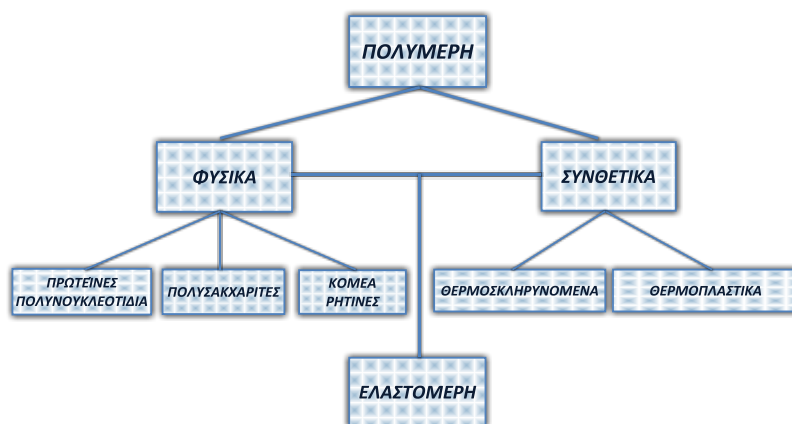
“Θεωρητικό υπόβαθρο: Βασικές έννοιες – αρχές των υλικών”

1.1. Πολυμερή

Οι σύγχρονες ανάγκες οδήγησαν στη σύνθεση νέων προηγμένων υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες και συμπεριφορά, όπως: τα διάφορα είδη πλαστικών, ελαστικών, συγκολλητικών υλών, ινών, επιστρώσεων κ.α. Οι έρευνες που ακολούθησαν αποτέλεσαν τη βάση για την ανάπτυξη της μετέπειτα δυναμικής επιστήμης των πολυμερών.

Τα πολυμερή αποτελούνται συνήθως από μακριές αλυσίδες μορίων υψηλού μοριακού βάρους. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν τα φυσικά πολυμερή (natural polymers) όπως μαλλί, βαμβάκι, μετάξι, άμυλο, πρωτεΐνες κ.α. Στις αρχές του εικοστού αιώνα τα πρώτα νέα συνθετικά πολυμερικά υλικά (synthetic polymers), τα νάιλον και ο βακελίτης, αναπτύχθηκαν με τη σύνδεση μικρών οργανικών μορίων (monomer units) μέσω ομοιοπολικών δεσμών, εισάγοντας την έννοια του μακρομορίου (macromolecule) [1]. Τα πολυμερή ταξινομούνται με διάφορους τρόπους, όμως ανάλογα με την θερμομηχανική συμπεριφορά κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες (σχ. 1.1), υψηλής σημασίας για την κατασκευαστική βιομηχανία:

- **Θερμοπλαστικά** (thermoplastics): πολυμερή γραμμικά ή διακλαδισμένα με ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μακρομορίων τους. Ευρείας βιομηχανικής χρήσης, που μαλακώνουν και ρέουν με πίεση και θερμότητα για τη μορφοποίηση. Τα κυριότερα είναι: το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο (i-PP), το ατακτικό πολυστυρένιο (a-PS), το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN), τα διάφορα πολυαμίδια (Nylon-PA, 6, 6-6, 6-10 κλπ) και άλλα.
- **Θερμοσκληρυνόμενα** (thermosets): πρόκειται για πολυμερή που πολυμερίζονται θερμαινόμενα, η διεργασία δεν είναι αναστρέψιμη και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος βρίσκονται σε υαλώδη φάση. Οι πολυμερικές αλυσίδες σχηματίζουν τρισδιάστατο ανθεκτικό πλέγμα (network), με κυριότερα της κατηγορίας αυτής τα: φαινολικά (PF), εποξειδικές ρητίνες (ER), πολυουρεθάνες (PUR), ακόρεστοι πολυεστέρες (UP) κ.α.
- **Ελαστομερή ή ελαστικά** (elastomers ή rubbers): τα πολυμερή αυτά σχηματίζουν πλέγματα, όπως και τα θερμοσκληρυνόμενα αλλά πολύ αραιότερα, ενώ επιπλέον η θερμοκρασία περιβάλλοντος (/χρήσεως) είναι κατά πολύ (>50-100°C) υψηλότερη από την θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως. Βασικό χαρακτηριστικό των ελαστομερών είναι οι πολύ μεγάλες παραμορφώσεις υπό την επίδραση σχετικά μικρών μηχανικών τάσεων. Χαρακτηριστικότερα είναι: το ελαστικό κόμμι, το καουτσούκ (συνθετικό και φυσικό (NR)), το συνθετικό πολυισοπροπένιο (IR), το συμπολυμερές στυρενίου/βουταδιενίου (SBR), το πολυχλωροπροπένιο (CR) και οι σιλικόνες.



Σχήμα 1.1 Κατηγορίες πολυμερών [2]

Όπως φαίνεται από το σχήμα 1.1, τα ελαστομερή είναι από μόνα τους μια κατηγορία και μπορεί να είναι φυσικά αλλά και συνθετικά. Γενικά, μπορεί να ειπωθεί ότι τα φυσικά πολυμερή παρουσιάζουν πολυπλοκότερες στερεοχημικές δομές, από τα συνθετικά παραγόμενα πολυμερή.

1.1.1. Μεταβάσεις πολυμερών – Υαλώδης μετάπτωση

Η συμπεριφορά των πολυμερών καθορίζεται από τη μικροδομή τους, και κυρίως από τα χαρακτηριστικά των μακρομοριακών αλυσίδων τους. Η σύνδεση των μονομερών μεταξύ τους γίνεται μέσω ομοιοπολικών δεσμών, που καθορίζουν τη χημική και θερμική σταθερότητα του πολυμερούς. Ενώ, οι πολυμερικές αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς αλληλεπιδράσεις, δεσμούς υδρογόνου ή διαμοριακές δυνάμεις Van der Waals, οι οποίες είναι υπεύθυνες για τη φυσική συμπεριφορά του [3].

Βασικά χαρακτηριστικά των πολυμερών είναι: η κατανομή των μοριακών βαρών (μέση τιμή M_w), η διάταξη των μακρομοριακών αλυσίδων (τακτικότητα) και οι διαμορφώσεις τους στον χώρο (μεγάλης και μικρής κλίμακας).

Οι κυριότερες παρατηρούμενες μεταβάσεις στα πολυμερή είναι:

- η **κρυστάλλωση** (crystallization): μετάβαση πρώτης τάξης που παρουσιάζουν τα κρυσταλλικά ή ημικρυσταλλικά (semicrystalline) υλικά και μπορεί να λάβει χώρα κατά την θέρμανση ή και κατά την ψύξη του πολυμερούς. Το μέγεθος που χαρακτηρίζει τη διαδικασία αυτή είναι η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c).
- η **υαλώδης μετάπτωση** (glass transition): είναι «φαινομενική» μετάβαση δεύτερης τάξης, που παρουσιάζουν κρυσταλλικά και άμορφα πολυμερή, και αποτελεί σημαντική ένδειξη ύπαρξης άμορφων περιοχών. Η βασική παράμετρος της διαδικασίας αυτής είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g), κάτω από την οποία τα πολυμερή εμφανίζονται ως σκληρά και εύθραυστα υλικά (υαλώδη μορφή).

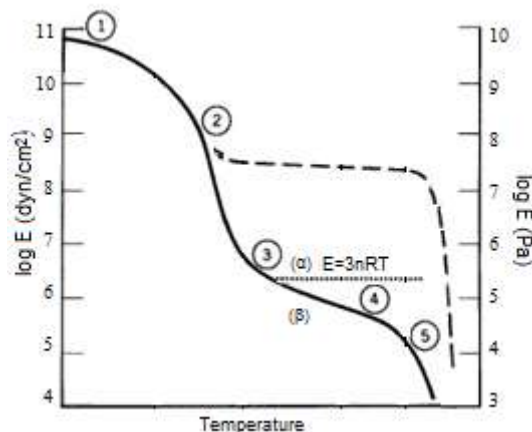
Η θερμοδυναμική συμπεριφορά της ύλης στην άμορφη κατάσταση, παρουσιάζει μία καθοριστική μεταβολή που ονομάζεται **υαλώδης μετάπτωση** ή **μετάβαση** (glass transition). Το φαινόμενο ονομάστηκε έτσι εξαιτίας του κοινού γυαλιού, το οποίο μαλακώνει και ρέει σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ δεν παρουσιάζει κρυσταλλική δομή γιατί είναι άμορφο, κάτι που ισχύει για τα περισσότερα πολυμερή. Έτσι στη μεταβολή αυτή παρατηρείται ότι το

πολυμερικό υλικό, θερμαινόμενο σε ορισμένη τιμή θερμοκρασίας, από την **υαλώδη** (άκαμπτη) φάση μεταβαίνει σε μία **οιονεί-ελαστομερική** (κομμώδη) φάση, στην οποία γίνεται πιο εύκαμπτο και εύπλαστο μηχανικά [4].

Η ελαστική/ελαστομερής συμπεριφορά ενός πολυμερούς εξαρτάται απ' την πιθανότητα της τυχαίας περιστροφής στοιχείων της βασικής πολυμερικής αλυσίδας, λόγω θερμικής κίνησης. Σε οποιοδήποτε υλικό, η περιστροφή αυτή δεν είναι απόλυτα ελεύθερη, λόγω περιορισμών που εισάγονται από τις γειτονικές ομάδες του ίδιου ή και διαφορετικών μακρομορίων. Ο βαθμός ελευθερίας της περιστροφής είναι συνάρτηση των σχετικών μεγεθών, της θερμικής ενέργειας της περιστρεφόμενης ομάδας και του δυναμικού που πρέπει να υπερπηδηθεί προκειμένου να πραγματοποιηθεί αυτή η περιστροφή. Η πιθανότητα να υπερπηδηθεί ένα δυναμικό ϵ , μπορεί να εκφραστεί από έναν παράγοντα τύπου Boltzmann [$\exp(-\epsilon/kT)$]. Συνεπώς, με ελάττωση της θερμοκρασίας θα προκύψει μια κατάσταση όπου η περιστροφή θα περιοριστεί σημαντικότερα. Σε αυτή την κατάσταση το υλικό δεν συμπεριφέρεται σαν ελαστομερές και γίνεται σκληρό και άκαμπτο (υαλώδες).

Σε χαμηλές θερμοκρασίες, κυριαρχούν στο εσωτερικό του πολυμερούς πλέγματος κινήσεις δόνησης των πολυμερικών αλυσίδων και περιστροφικές κινήσεις μικρής ακτίνας. Αυτές φαίνονται στο σχήμα 1.2, που παρουσιάζει μία τυπική/ιδανική καμπύλη της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς [5, 6], για γραμμικά και άμορφα πολυμερή και αποτελείται από πέντε περιοχές. Στην περιοχή 1, το πολυμερές βρίσκεται στην υαλώδη κατάσταση (glassy state) και εμφανίζεται σκληρό και εύθραυστο (υαλώδες), όπως το πολυστυρένιο (PS) και ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλ-εστέρας) (PMME), σε θερμοκρασία δωματίου. Το μέτρο του Young για τέτοιου είδους πολυμερή και πριν από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, η οποία είναι συνήθως αρκετά μεγαλύτερη της θερμοκρασίας περιβάλλοντος, είναι συνεχές και κυμαίνεται γύρω στα 3×10^9 Pa (περιοχή 1, σχ. 1.2).

Η περιοχή 2 αντιστοιχεί στην υαλώδη μετάπτωση (σχ. 1.2) και πιο συγκεκριμένα στη στενή περιοχή γύρω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g), το πολυμερές μαλακώνει (κινείται όλη η αλυσίδα και όχι μόνο τμήματα), το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται (περίπου 10^3 μονάδες) και το πολυμερές γίνεται ελαστικό και εύκαμπτο. Αποτέλεσμα αυτού είναι η απότομη αλλαγή μερικών ιδιοτήτων, όπως το ιξώδες, η θερμοχωρητικότητα, ειδική θερμότητα και συντελεστής θερμικής διαστολής, ενώ άλλες όπως ο όγκος και η ενθαλπία υφίστανται ομαλότερη και βαθμιαία μεταβολή.



Σχήμα 1.2 Ιδανική συμπεριφορά του μέτρου του Young άμορφου πολυμερούς συναρτήσει της θερμοκρασίας. Το μέτρο του Young (stress/strain), αποτελεί μέτρο δυσκαμψίας [7]

Στην περιοχή 3 του σχήματος 1.2, εμφανίζεται το πλατό της ελαστοελαστικής /ελαστομερούς (rubbery plateau) περιοχής. Μετά την πτώση του μέτρου ελαστικότητας, στην περιοχή της υαλώδους μετάπτωσης, το μέτρο ελαστικότητας γίνεται πάλι συνεχές γύρω από την τιμή $2 \times 10^6 \text{ Pa}$. Η εμφανιζόμενη συνέχεια στην περιοχή αυτή δηλώνει τη δυνατότητα του πολυμερούς να επιμηκυνθεί και να επανέλθει στο αρχικό του μήκος μετά την αποβολή του φορτίου. Για την περιοχή 3 (σχ. 1.2) πρέπει να επισημανθούν δύο σημεία:

- για **γραμμικά** πολυμερή η πτώση του μέτρου ελαστικότητας πραγματοποιείται αργά, όπως φαίνεται από το σχήμα 1.2 (**μαύρη γραμμή (β)**), και το εύρος του πλατό ελαστικότητας είναι ανάλογο του μοριακού βάρους του πολυμερούς, επεκτεινόμενο σε υψηλότερες θερμοκρασίες.
- για **δικτυωμένα** πολυμερή, το μέτρο ελαστικότητας ακολουθεί την καμπύλη (**α**) με τις **τελείες**, όπως εμφανίζεται στο σχήμα 1.2, και επαληθεύει την εξίσωση $E=3nRT$. Φαίνεται η ελαστικότητα στα δικτυωμένα πολυμερή είναι σαφώς καλύτερη από τα γραμμικά [8].

Οι περιοχές 4 και 5 που εμφανίζονται στο σχήμα 1.2, για υψηλότερες θερμοκρασίες αποτελούν τη ροή της ελαστικότητας (rubbery flow) και τη ροή του ιξώδους (viscous flow), αντίστοιχα για άμορφα πολυμερή. Στα ημι-κρυσταλλικά πολυμερή η μεταβολή, από την υαλώδη στην ελαστομερή κατάσταση, δεν συνοδεύεται από μεγάλη πτώση του E και ακολουθεί την διακεκομμένη γραμμή που εμφανίζεται στο σχήμα 1.2.

Η υαλώδης μετάβαση, εκτός από θερμοδυναμικό, μπορεί να χαρακτηριστεί και ως κινητικό φαινόμενο, επειδή κατά την ψύξη του ρευστού, όπου λαμβάνει χώρα μετάβασή του στην υαλώδη φάση, οι πολυμερικές αλυσίδες ακινητοποιούνται «παγώνουν» σε άτακτη δομή. Το γεγονός αυτό οφείλεται στον υψηλό ρυθμό ψύξης, ο οποίος δεν επιτρέπει στις περίπλοκες μακρομοριακές αλυσίδες να διευθετηθούν με τρόπο ώστε να ελαχιστοποιηθεί η ελεύθερη ενέργεια. Αυτό μπορεί να περιγραφεί από την αναφορά του Zallen ότι, *κάθε άμορφο υλικό συμπεριφέρεται ως στερεό (υαλώδες), όταν ο χρόνος που χρειάζεται για τις δομικές μεταπτώσεις των μορίων του είναι μεγαλύτερος από το χρόνο παρατήρησης* [9].

Για την περιγραφή της διττής μορφής (θερμοδυναμική και κινητική) του φαινομένου της υαλώδους μετάπτωσης αναπτύχθηκαν διάφορες θεωρίες, εκ των οποίων οι κυριότερες είναι:

- **των κανονικών τρόπων:** κατά την οποία, τμήματα της πολυμερικής αλυσίδας κινούνται με διάφορους τρόπους, και συνδυαζόμενα με άλλα γειτονικά, δημιουργούν ένα μηχανισμό μετάδοσης/διάχυσης των δονήσεων εντός του πλέγματος του πολυμερούς (κινητική κατάσταση κόμπος).
- **του ελεύθερου όγκου:** όπου, εντός του όγκου του πολυμερούς περιλαμβάνονται κενοί χώροι (οπές), μέσα στους οποίους υπάρχει η δυνατότητα μετακίνησης τμημάτων των μακρομοριακών αλυσίδων. Ο ελεύθερος όγκος σε ένα πολυμερές, είναι ο χώρος μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, εντός του οποίου υπάρχει η δυνατότητα ανακατανομής/διευθέτησής τους, χωρίς μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας για αποκατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Με βάση τις θεωρίες αυτές, έχουν αναπτυχθεί μοντέλα πρόβλεψης της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης των πολυμερών, που περιγράφουν την εξάρτηση της T_g από τη μεταβολή του μέσου μοριακού βάρους (M_n) του πολυμερούς, αλλά και από την %κ.β. περιεκτικότητα για μίγματα αναμιγμένων πολυμερών.

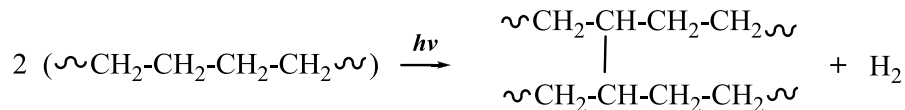
1.1.2. Διασταυρώσεις (cross-linking) & αλληλεμπλοκή αλυσίδων

Σημαντική ιδιότητα των μακρομοριακών αλυσίδων ενός πολυμερούς είναι ο σχηματισμός διακλαδώσεων μεταξύ των γραμμικών αλυσίδων. Το σταυροδέσιμο (cross-linking) είναι το φαινόμενο της δημιουργίας σταυροειδών χημικών δεσμών μεταξύ των μακρομορίων, διαδικασία που μπορεί να είναι τόσο πολύπλοκη, ώστε να μεταβάλλει σημαντικά τις φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς. Σχηματίζονται πολυμερικά δίκτυα/δικτυώματα, απλά ή πιο σύνθετα, και τα σημεία/δεσμοί διακλάδωσης των πολυμερικών αλυσίδων ονομάζονται σταυροδεσμοί (cross-links), όπως φαίνονται στο σχήμα 1.3.



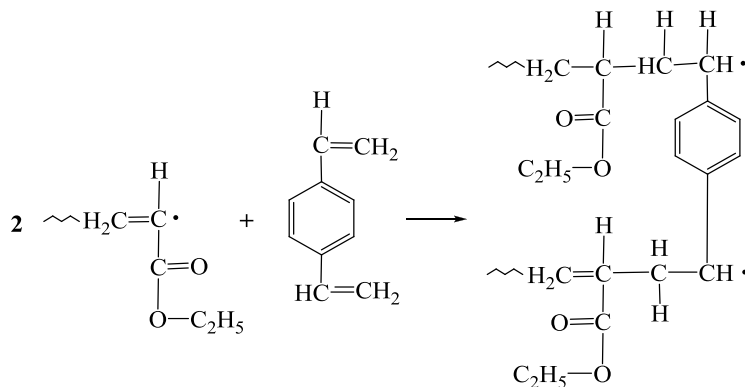
Σχήμα 1.3 Διασταύρωση πολυμερών – σταυροδεσμοί [4]

Η διαδικασία της δικτύωσης των μακρομορίων παρατηρήθηκε για πρώτη φορά σε μεγάλη έκταση στη χημική επεξεργασία του φυσικού καουτσούκ (rubber) με θείο και ονομάστηκε βουλκανισμός, αποτελεί σήμερα ουσιαστικά συνώνυμο όρο του σταυροδεσίματος [4]. Οι απαραίτητοι σταυροδεσμοί για τη δημιουργία του πολυμερικού πλέγματος μπορούν να προκύψουν βασικά με δύο τρόπους. Είτε μέσω ακτινοβολίας με δέσμη ηλεκτρονίων ή ακτίνων (α ή γ), όπως φαίνεται στο σχήμα 1.4 για το πολυαιθυλένιο.



Σχήμα 1.4 Διασταύρωση πολυαιθυλενίου με ακτινοβολία

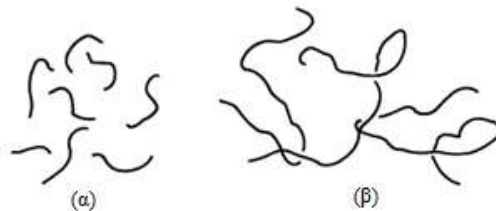
Είτε με χημικό τρόπο, οπότε η δημιουργία των σταυροδεσμών μπορεί να γίνει, ταυτόχρονα πολυμερισμός και δικτύωση ή και μετά τον πολυμερισμό με τη χρήση ειδικών αντιδραστηρίων (agent), συνήθως υπεροξειδίων ή πολυδραστικών μονομερών. Στο σχήμα 1.5 παρουσιάζεται πολυμερισμός πολυ(ακρυλικού αιθυλεστέρα) με την παρουσία διβινυλοβενζολίου ως παράγοντα διασύνδεσης.



Σχήμα 1.5 Διασταυρούμενος πολυμερισμός πολυ(ακρυλικού αιθυλεστέρα) παρουσία διβινυλοβενζολίου

Χαρακτηριστικό μέγεθος ενός δικτυωμένου πολυμερούς είναι η **πυκνότητα σταυροδεσμών** (cross-linking density) (n^{-1}), όπου n είναι ο μέσος αριθμός των μονομερών μονάδων μεταξύ δύο διαδοχικών σταυροδεσμών. Όταν κατά μέσο όρο δημιουργηθεί ένας σταυροδεσμός ανά μακρομόριο, τότε θεωρούμε ότι το πολυμερές έχει φτάσει σε κατάσταση πηκτής (gel point), και από εκεί και πέρα γίνεται αδιάλυτο. Ουσιαστικά σχηματίζεται ένα «απείρου μοριακού βάρους» τρισδιάστατο δίκτυο (network).

Το μεγάλο μήκος των πολυμερών αλυσίδων, επιτρέπει και αλληλεμπλοκές (entanglements) τους. Στην κατάσταση τήγματος, στις αλληλεμπλοκές των αλυσίδων οφείλεται το πολύ υψηλό ιξώδες των πολυμερών. Οι μακρές αλυσίδες που φαίνονται στο σχήμα 1.6(β), απεικονίζουν την περιέλιξη αλυσίδων πολυμερούς στην άμορφη κατάσταση. Μία από τις θεμελιώδεις θεωρίες στην επιστήμη των πολυμερών [10], προτείνει ότι οι διαμορφώσεις των άμορφων αλυσίδων στο χώρο είναι τυχαίες σπείρες, και οι κατευθύνσεις των τμημάτων αλυσίδας προσδιορίζονται στατιστικά.



Σχήμα 1.6 Τοπολογία τήγματος αλυσίδων, (α) χαμηλού μοριακού βάρους, χωρίς αλληλεμπλοκή και (β) υψηλού μοριακού βάρους με αλληλεμπλοκή. Η μετάβαση μεταξύ των δύο είναι συχνά περίπου 600 άτομα αλυσίδας σκελετού [4]

Τα entanglements είναι φυσικές περιελίξεις/μπλεξίματα που δημιουργούνται μεταξύ δύο σημείων του ίδιου ή γειτονικών μακρομορίων. Η παρουσία των εμπλοκών περιορίζει την κινητικότητα των μορίων του πολυμερούς και αποτελεί τη βάση πολλών από τις μοναδικές και ασυνήθιστες δυναμικές ιδιότητες των πολυμερών. Ποιοτικά, μπορούμε να αντιληφθούμε μια εμπλοκή ως διασταύρωση πολυμερικών αλυσίδων οι οποίες, όταν υποβάλλονται σε τάση/τέντωμα (strain), παραμένουν άθικτες και συνεπώς μηχανικά ενεργές. Η ακριβής συνεισφορά τους στην συμπεριφορά των πολυμερών δεν είναι εύκολο να προσδιοριστεί. Γενικά, μπορεί να ειπωθεί ότι τα entanglements δεν συμπεριφέρονται όπως ακριβώς οι σταυροδεσμοί εκτός ελαχίστων περιπτώσεων. Η συμπεριφορά τους σε ένα ελαστομερές είναι παρόμοια με αυτή των σταυροδεσμών. Έτσι, σε ένα διασταυρωμένο πολυμερές ο αριθμός των ενεργών σταυροδεσμών (ν_e) θα είναι το άθροισμα των σταυροδεσμών (ν_c) και των entanglements (ν_{ent}), όπως φαίνεται από την σχέση:

$$\nu_e = (\nu_c + \nu_{ent}) \left(1 - \beta \frac{M_c}{M}\right) \quad (\text{σχέση 1.1})$$

όπου, β : εμπειρική σταθερά πειραματικά υπολογιζόμενη,
 M_c : κρίσιμο μοριακό βάρος, entanglement
 M : μοριακό βάρος πολυμερούς

Ο αριθμός των entanglements εξαρτάται από την πυκνότητα των σταυροδεσμών. Για μικρές τιμές της πυκνότητας των σταυροδεσμών η επίδραση των entanglements αυξάνει με το βαθμό σταυροδεσίματος. Αντίθετα, για μεγάλες τιμές της πυκνότητας των σταυροδεσμών ο

αριθμός των entanglements φτάνει σε έναν οριακό αριθμό και δεν αυξάνει περισσότερο με το βαθμό σταυροδεσίματος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι από ένα σημείο και πέρα οι σταυροδεσμοί είναι τόσο πυκνοί που εμποδίζουν σημαντικά την κινητικότητα της αλυσίδας, με άμεση συνέπεια περιορισμό της δημιουργίας entanglements [11-13].

1.1.3. Μηχανισμοί χαλάρωσης (relaxations)

Η εξαναγκασμένη επιβολή κάποιας εξωτερικής διέγερσης σε ένα πολυμερές, έχει ως αποτέλεσμα την αποκατάσταση μιας νέας κατάστασης στο πολυμερές, η οποία πραγματοποιείται με κάποια χρονική υστέρηση. Το φαινόμενο αυτό, κατά το οποίο ένα φυσικό σύστημα καθυστερεί να παρακολουθήσει μία εξωτερικά επιβαλλόμενη διέγερση ονομάζεται **χαλάρωση** (relaxation). Αρχικά, μελετήθηκε η συμπεριφορά των πολυμερών σε **μηχανικές** περιοδικές διεγέρσεις, και στη συνέχεια επεκτάθηκε στην περιγραφή φαινομένων χαλάρωσης με παλμικές **ηλεκτρικές** διεγέρσεις. Η χαλάρωση (αποκατάσταση) του πολυμερούς επιτυγχάνεται μέσω μοριακών κινήσεων που λαμβάνουν χώρα και προσεγγίζονται μέσω των συναρτήσεων χαλάρωσης $\phi(t)$ και επιδεκτικότητας $\chi(t)$ του πολυμερούς υλικού.

Η μοριακή κινητικότητα και η χαλάρωση βασίζονται στη συνάρτηση χαλάρωσης (relaxation function) $\phi(t)$ [14], η οποία περιγράφει την αποκατάσταση της τιμής ισορροπίας μιας φυσικής ιδιότητας του υλικού $\chi(t)$ (όγκος, ενθαλπία, πόλωση) μετά από μεταβολή (στην πίεση, τη θερμοκρασία, το ηλεκτρικό πεδίο) τη χρονική στιγμή $t = 0$:

$$\phi(t) = \frac{\chi(t = \infty) - \chi(t)}{\chi(t = \infty) - \chi(t = 0)} \quad (\text{σχέση 1.2})$$

Η πιο αποποιημένη συνάρτηση χαλάρωσης $\phi(t)$, είναι στην εκθετική της μορφή, για χρόνο χαλάρωσης τ , ο οποίος χαρακτηρίζει τη δυναμική του υλικού. Ο χρόνος χαλάρωσης, είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος που απαιτείται για την αποκατάσταση της τιμής ισορροπίας μετά από τη διέγερση και ορίζεται ως το αντίστροφο του ρυθμού διέγερσης :

$$\phi(t) = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{σχέση 1.3})$$

Η συνάρτηση χαλάρωσης $\phi(t)$ επίσης συνδέεται άμεσα και με την αντίστοιχη συνάρτηση επιδεκτικότητας $\chi(t)$ του πολυμερούς με τη σχέση 1.4:

$$\phi(t) = i\omega \int_0^{\infty} \phi(t) e^{-i\omega t} dt \quad (\text{σχέση 1.4})$$

Σε ένα πολυμερικό υλικό είναι δυνατή η συνύπαρξη μοριακών κινήσεων διαφορετικής κλίμακας, τόσο μικρές/τοπικές κινήσεις, όσο και μεγαλύτερης κλίμακας. Γι' αυτές τις κινήσεις υπάρχουν αντιστοίχως και διαφορετικοί χρόνοι χαλάρωσης, οπότε η συνολική συνάρτηση χαλάρωσης προέρχεται από συνεισφορά του συνόλου της μοριακής κινητικότητας [4, 14].

Η θερμοκρασία επιδρά στον χρόνο χαλάρωσης, καθώς τα μόρια αποκτούν μεγαλύτερη κινητική ενέργεια, ώστε πιο γρήγορα και πιο εύκολα αποκαθίσταται η τιμή της ισορροπίας του μεγέθους της διέγερσης, γεγονός που οδηγεί στη μείωση του χρόνου χαλάρωσης (τ). Οι εξισώσεις που συχνότερα χρησιμοποιούνται, για την περιγραφή της εξάρτησης του χρόνου χαλάρωσης από τη θερμοκρασία είναι:

- η εξίσωση Arrhenius [15]: $\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{E_a}{k_B T}\right]$ (σχέση 1.5)

όπου, E_a : η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού χαλάρωσης,

τ_0 : ένας προεκθετικός παράγοντας,

k_B : η σταθερά Boltzmann και

T : η απόλυτη θερμοκρασία, και

- η εξίσωση Vogel -Tamann-Fulcher (VTF): $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right)$ (σχέση 1.6)

όπου, τ_0 : ο προεκθετικός παράγοντας,

B : σταθερή φαινομενολογική παράμετρος,

T : η απόλυτη θερμοκρασία,

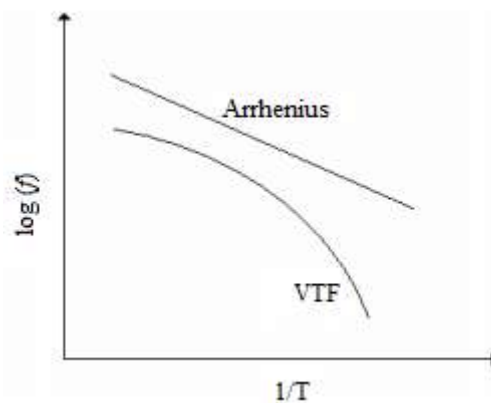
T_0 : η θερμοκρασία Vogel [16-18].

Οι παραπάνω σχέσεις 1.5 και 1.6, εκφράζονται σε άλλες περιπτώσεις αντίστοιχα και ως συνάρτηση της συχνότητας (f), αντί του χρόνου χαλάρωσης (τ).

Η θερμοκρασία Vogel (T_0), όπου ο χρόνος χαλάρωσης (τ) γίνεται άπειρος, συνδέεται με την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) και υπολογίζεται πειραματικά, μέσω της εμπειρικής σχέσης 1.7, σε θερμοκρασία από 30 – 70K χαμηλότερα από την αντίστοιχη τιμή της T_g :

$$T_g = T_0 + 50K \quad (\text{σχέση 1.7})$$

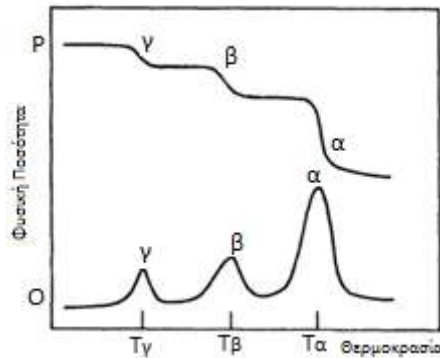
Τέτοιου είδους εξαρτήσεις δεν χαρακτηρίζουν ανεξάρτητους μηχανισμούς, αλλά μηχανισμούς που οφείλονται σε συνεργατικές κινήσεις των μορίων, όπως συμβαίνει και αναφέρθηκε προηγουμένως, στην υαλώδη μετάβαση στα πολυμερή υλικά. Τα πειραματικά αποτελέσματα, για την εξάρτηση του χρόνου χαλάρωσης από τη θερμοκρασία, παρουσιάζονται συνήθως σε διαγράμματα του λογαρίθμου της συχνότητας $\log(f)$ ως συνάρτηση του αντίστροφου της θερμοκρασίας $1/T$. Τότε οι δύο συναρτήσεις (σχέσεις 1.5 και 1.6) παρουσιάζονται με τις αντίστοιχες μορφές του σχήματος 1.7, που ονομάζεται διάγραμμα Arrhenius.



Σχήμα 1.7 Διάγραμμα Arrhenius

Η φύση και η έκταση των μοριακών κινήσεων εξαρτάται άμεσα από την θερμοκρασία. Διαφορετικές κινήσεις απαιτούν και διαφορετικά ποσά ενέργειας για την ενεργοποίησή τους, με αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφόρων ενεργειακών ασυνεχειών κατά την σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας, όπου η προστιθέμενη θερμική ενέργεια καταναλώνεται στις διαφορετικές μορφές κίνησης των πολυμερικών αλυσίδων. Πειραματικά αυτές οι ενεργειακές ασυνέχειες προσεγγίζονται μέσω θερμοκρασιακών μεταβολών διαφόρων φυσικών ή μηχανικών

ιδιοτήτων του πολυμερούς υλικού. Το σχήμα 1.8 παρουσιάζει ένα τυπικό διάγραμμα διαφορετικών τύπων μοριακής κίνησης ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Μεγέθη των οποίων η μεταβολή ακολουθεί την καμπύλη P, όπως το μέτρο διάτμησης, η ηλεκτρική διαπερατότητα, η θερμοχωρητικότητα, ο συντελεστής διάθλασης κ.α., παρουσιάζουν μία ή και περισσότερες ζώνες μετάβασης σε θερμοκρασίες T_α , T_β , T_γ ... Ιδιότητες των πολυμερών που μεταβάλλονται, συναρτήσει της θερμοκρασίας, σύμφωνα με την καμπύλη O, όπως μηχανική ή ηλεκτρική χαλάρωση/απόσβεση, παρουσιάζουν ένα ή και περισσότερα μέγιστα στις αντίστοιχες θερμοκρασίες μετάβασης (T_α , T_β , T_γ ...) [19].



Σχήμα 1.8 Τυπικό διάγραμμα διαφορετικών τύπων μοριακής κίνησης συναρτήσει της θερμοκρασίας για ορισμένες ιδιότητες πολυμερών [19]

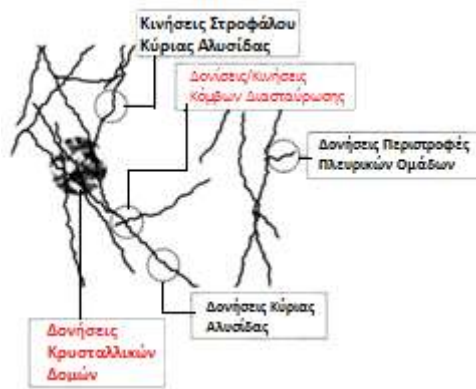
Οι συχνότερα παρατηρούμενες μεταβάσεις στα άμορφα πολυμερή αναφέρονται ως διεργασίες της α -, β - και γ - χαλάρωσης. Για σταθερή συχνότητα (f), η μετάβαση που παρατηρείται στην υψηλότερη θερμοκρασία ονομάζεται α -χαλάρωση, όπως φαίνεται από το σχήμα 1.8, ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες παρουσιάζονται οι δευτερεύοντες μηχανισμοί β - και γ - χαλάρωσης.

1.1.3.1. Μηχανισμός α -χαλάρωσης (α - relaxation)

Η βασικότερη διαδικασία μετάβασης των πολυμερών, είναι η υαλώδης μετάβαση. Οι μοριακές κινήσεις που αντιστοιχούν στη μετάβαση διαπιστώνεται ότι είναι συνεργατικές, κινήσεις ενός αριθμού μορίων ή τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας που κινούνται ταυτόχρονα [20]. Στις κινήσεις αυτές, όταν ο χρόνος χαλάρωσης (τ) που απαιτεί το πολυμερές για να φτάσει στην τιμή ισορροπίας το μέγεθος μετά τη διέγερση, ξεπεράσει τον αντίστοιχο πειραματικό χρόνο (τ_{exp}), που διατίθεται στο πολυμερικό υλικό για να αποκαταστήσει αυτή την τιμή ισορροπίας (να χαλαρώσει), τότε πολυμερές συμπεριφέρεται ως υαλώδες υλικό.

Η α -χαλάρωση είναι η διεργασία κατά την οποία το πολυμερές περνάει από την υαλώδη (glassy) στην ελαστομερή (rubbery) κατάσταση, είναι ο κύριος μηχανισμός της μοριακής κινητικότητας και ονομάζεται α μηχανισμός. Η μετάβαση αυτή χαρακτηρίζεται από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g . Σε θερμοκρασίες $T < T_g$, το πολυμερές βρίσκεται στην υαλώδη (glassy) κατάσταση/φάση, όπου ο ελεύθερος όγκος (free volume) είναι μειωμένος, ευρισκόμενος κάτω από μία κρίσιμη τιμή, για την οποία οι κινήσεις τμημάτων της αλυσίδας είναι αδύνατες ή πολύ αργές. Για θερμοκρασίες κοντά στην $T \approx T_g$, παρατηρείται ασυνεχής συμπεριφορά του πολυμερούς στη θερμική διαστολή, που αποδίδεται στην δημιουργία αρκετού ελεύθερου χώρου μεταξύ των μακρομορίων. Ο χώρος αυτός, αποκαλούμενος «ελεύθερος όγκος» (free volume), είναι απαραίτητος για τις κινήσεις μεγάλου εύρους των

μακρομορίων. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες $T > T_g$, οι πολυμερικές αλυσίδες αποκτούν αρκετή ενέργεια (θερμική) που επιτρέπει την κίνηση/διευθέτηση μεγάλων τμημάτων τους. Έτσι, επιβαλλόμενες εξωτερικές διεγέρσεις (μηχανική, ηλεκτρική κ.α.) στην περιοχή αυτών των θερμοκρασιών προκαλούν φαινόμενα χαλάρωσης κατά την αποκατάσταση νέας κατάστασης ισορροπίας. Οι κινήσεις αυτές, που φαίνονται στο σχήμα 1.9, αποτελούν συνδυασμένες κινήσεις, τμημάτων της βασικής αλυσίδας, γειτονικών πολυμερικών αλυσίδων και το κάθε κινούμενο τμήμα περιλαμβάνει 10-20 μονομερή. Στις κινήσεις αυτές αποδίδεται η ιξωδοελαστική συμπεριφορά των πολυμερών και το πολυμερές λέμε ότι βρίσκεται στην ελαστομερή (rubbery) κατάσταση/φάση.



Σχήμα 1.9 Τυπικό διάγραμμα διαφορετικών τύπων μοριακών και μικροδομικών κινήσεων στο πολυμερικό πλέγμα [19]

Η συνάρτηση χαλάρωσης που αντιστοιχεί στον α μηχανισμό $\phi_\alpha(t)$, για πολλά πολυμερή περιγράφεται αρκετά καλά από την εκθετική συνάρτηση κλασματικής δύναμης (συνάρτηση Kohlrausch-Williams-Watts):

$$\phi_\alpha(t) = e^{-(t/\tau)^\beta} K_{ww} \quad (\text{σχέση 1.8})$$

Η εξάρτηση του χρόνου χαλάρωσης (τ) από την θερμοκρασία, για τον κύριο μηχανισμό χαλάρωσης (α μηχανισμό), εκφράζεται μέσω της εξίσωσης VTF (σχέση 1.6) για σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες/συχνότητες [21, 22].

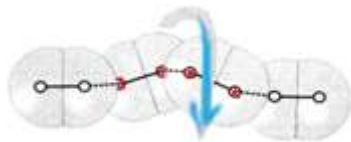
1.1.3.2. Δευτερεύοντες μηχανισμοί χαλάρωσης (β - και γ - relaxations)

Μηχανισμοί χαλάρωσης, που εμφανίζονται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ($T < T_g$), αποτελούν τους δευτερεύοντες μηχανισμούς χαλάρωσης. Οι μεταβάσεις αυτές αναφέρονται ως β , γ ... κτλ. όπως κατά σειρά εμφανίζονται, από τον α μηχανισμό προς ελαττούμενες θερμοκρασίες, για ισόχρονες ή ισόθερμες μεταβολές. Οι αντίστοιχες θερμοκρασίες μετάβασης συμβολίζονται ως T_β , T_γ ..., για τις οποίες ισχύει $T_g > T_\beta > T_\gamma > \dots$, και παρουσιάζονται στο διάγραμμα του σχήματος 1.8.

Σ' αυτές τις χαμηλές θερμοκρασίες ($T < T_g$), οι μοναδικές κινήσεις που μπορούν να παρατηρηθούν είναι περιορισμένες τοπικές κινήσεις της πολυμερικής αλυσίδας, όπως:

- περιστροφές γύρω από τους δεσμούς παράπλευρων αλυσίδων/διακλαδώσεων,
- αργή περιστροφική κίνηση της κύριας αλυσίδας και
- περιστροφές τμημάτων των παράπλευρων αλυσίδων.

Τέτοιες κινήσεις τμημάτων της μακρομοριακής αλυσίδας μπορούν να λάβουν χώρα, με σειρά μεθυλενίων να περιστρέφονται γύρω από δύο δεσμούς C-C και ονομάζεται κίνηση «στροφάλου» (crankshaft motion). Όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 1,10, όπου τέσσερα εσωτερικά άτομα άνθρακα περιστρέφονται, ενώ τα εξωτερικά παραμένουν ακίνητα.



Σχήμα 1.10 Κίνηση «στροφάλου» σε πολυμερική αλυσίδα πολυαιθυλενίου (PE) [19]

Για τις χαμηλές θερμοκρασίες $T < T_g$, αυτές οι τοπικές κινήσεις πραγματοποιούνται σε περιβάλλον, που εξελίσσεται πολύ πιο αργά. Έτσι, οι αντίστοιχοι χρόνοι χαλάρωσης (τ) εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, σχεδόν πάντα, σύμφωνα με τον νόμο Arrhenius (σχέση 1.5). Μερικές από τις παραπάνω κινήσεις, που παρουσιάζονται και στο σχήμα 1.9, παρατηρούνται ακόμα και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Όμως, η ακριβής απόδοση ή η σύνδεση των δευτερευουσών μεταβάσεων σε συγκεκριμένες μοριακές κινήσεις, είναι σχετικά αυθαίρετη και επομένως αβέβαιη [19].

1.2. Σύνθετα πολυμερικά υλικά

Μεταξύ των νέων υλικών, που παρουσιάζουν ήδη εκτεταμένες εφαρμογές σε πολλούς κατασκευαστικούς τομείς, κατέχουν εξέχουσα θέση τα σύνθετα υλικά (composite material). Η γνώση των σύνθετων υλικών δεν αποκτήθηκε πρόσφατα, αντίθετα χρησιμοποιούνταν από πολύ παλιά, ακόμη από την αρχαιότητα. Οι πρόσφατες εξελίξεις, στις τεχνικές ανάπτυξης και τις δυνατότητες νέων υλών, σε συνδυασμό με οικονομικούς παράγοντες οδήγησαν στην ραγδαία ανάπτυξή τους τις τελευταίες δεκαετίες. Η ανάπτυξη ενός σύνθετου υλικού προκύπτει ως: «η φυσική ανάμιξη σε μακροσκοπική κλίμακα δύο ή περισσότερων υλικών και η δημιουργία ενός νέου υλικού με τελικές ιδιότητες διαφορετικές από τις αντίστοιχες των υλικών που το αποτελούν» [19]. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να παρασκευαστεί ένα σύνθετο υλικό με επιθυμητές ιδιότητες, μετά από κατάλληλη επιλογή της τεχνικής ανάμιξης και των αρχικών υλικών τα οποία είναι αναμεμιγμένα και όχι διαλυμένα το ένα εντός του άλλου. Ο μεγάλος αριθμός συνδυασμών που μπορεί να επιτευχθεί μεταξύ των υλικών και των μεθόδων παρασκευής διακρίνει τα σύνθετα υλικά με πολλούς τρόπους. Μία ευρεία ταξινόμησή τους είναι σε:

- **φυσικά συνθετικά**, όπως ξύλο, μπαμπού, οστά, μύες κ.α.
- **μικροσύνθετα**, όπως ενισχυμένα θερμοπλαστικά, μεταλλικά κράματα, πολύστρωτα σύνθετα κ.α.
- **μακροσύνθετα**, όπως γαλβανισμένος χάλυβας, ενισχυμένο σκυρόδεμα κ.α.

Τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας (polymer matrix composites, PMC) βρίσκονται σήμερα στην αιχμή της επιστημονικής έρευνας και της τεχνολογίας των προηγμένων σύνθετων υλικών, εξ' αιτίας κυρίως της πληθώρας των εφαρμογών τους. Από την αεροδιαστημική και την ναυπηγική ως την βιοϊατρική και από διατάξεις αποθήκευσης ενέργειας, αισθητήρων και μικροηλεκτρονικής ως τις κατασκευές και την βιομηχανία

αθλητικών ειδών. Ως PMC χαρακτηρίζονται τα σύνθετα υλικά η μήτρα των οποίων είναι κάποιο πολυμερές και περιέχει οργανικά ή ανόργανα πρόσθετα σε κοκκώδη ή ινώδη μορφή. Σε ένα πολυμερικό σύνθετο υλικό συμμετέχουν δύο ή και περισσότερα υλικά, ευρισκόμενα σε δύο φάσεις, την πολυμερική μήτρα (συνεχής φάση) και τα διάφορα εγκλείσματα (ασυνεχής ή διεσπαρμένη φάση). Η πολυμερική μήτρα είναι το υλικό με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα στο σύστημα και αποτελεί το μέσο ομοιόμορφης μεταφοράς των φορτίων που δέχεται του σύνθετο υλικό. Η φάση ενίσχυσης αποτελεί μικρό μέρος του συνολικού σύνθετου υλικού και επιφορτίζεται το κύριο βάρος των εξασκούμενων φορτίων. Τα PMC με κατάλληλες επιλογές μήτρας/εγκλείσματος, μπορούν να προκύψουν σε διάφορες δομές και μεγέθη, διατηρώντας ορισμένες από τις ιδιότητες των πρωτογενών υλικών, είναι δυνατό να προσφέρουν νέες επιθυμητές ιδιότητες, όπως αντοχή σε διαβρωτικά περιβάλλοντα και σε εφαρμογή φορτίων.

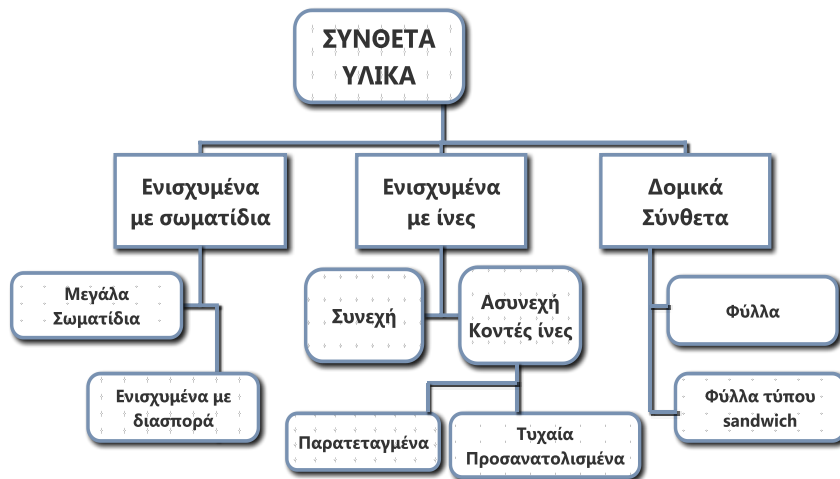
1.2.1. Ενίσχυση υλικών πολυμερικής μήτρας (PMC)

Οι όροι «πολυμερές» και «πλαστικό» θεωρούνται συνήθως συνώνυμοι, ενώ υπάρχει στην πραγματικότητα διαφορά μεταξύ τους. Πολυμερές είναι το καθαρό υλικό που προκύπτει από διαδικασία πολυμερισμού και εκπροσωπεί μια οικογένεια υλικών με χαρακτηριστική δομή μακρομορίων. Επειδή, τα καθαρά πολυμερή χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές κυρίως με την παρουσία διαφόρων πρόσθετων ουσιών (additives), τότε ονομάζονται πλαστικά [19]. Οι προστιθέμενες ουσίες συμμετέχουν για διάφορους λόγους, όπως: αντιστατικά πρόσθετα (antistatic agents), πρόσθετα σύζευξης (coupling agents), αντιτυρικά (flame retardants), λιπαντικά (lubricants), πηγμάτα (pigments), σταθεροποιητές (stabilizers), πλαστικοποιητές (plasticizers), ενισχυτικά (reinforcements) και εγκλείσματα (fillers).

Αναφερόμενοι σήμερα σε πρόσθετα υλικά εννοούμε σωματίδια, κόκκους, σκόνες, ίνες κ.α. υλικά τα οποία μεμονωμένα ή σε συνδυασμούς χρησιμοποιούνται για τον εμπλουτισμό ενός άλλου υλικού [23]. Τα σύνθετα υλικά συναντώνται συνήθως σε δύο φάσεις, τη μητρική και τη διεσπαρμένη και οι ιδιότητές τους είναι συνάρτηση: των επιμέρους ιδιοτήτων των δύο φάσεων, της αναλογίας τους και της γεωμετρίας της διεσπαρμένης φάσης. Το συστατικό ενίσχυσης περιβάλλεται από τη συνεχή πολυμερική μήτρα, η οποία έχει συνήθως χαμηλή πυκνότητα και θα πρέπει να αναδεικνύει στο μέγιστο δυνατό τις ιδιότητες του πληρωτικού, προσδίδοντας στο σύνθετο υλικό βελτιωμένες κυρίως μηχανικές ιδιότητες [1, 2, 24].

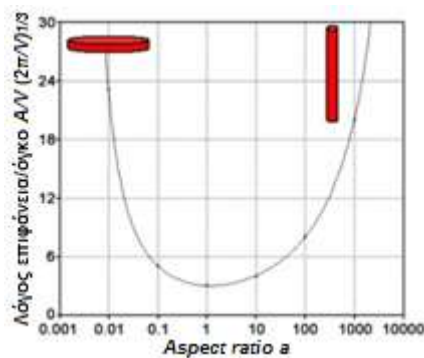
Όπως φαίνεται από το σχήμα 1.11, τα πολυμερικά σύνθετα υλικά ανάλογα με το είδος της ενίσχυσης, ταξινομούνται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- **ενισχυμένα με κόκκους/σωματίδια:** η διεσπαρμένη φάση έχει περίπου τις ίδιες διαστάσεις προς όλες τις κατευθύνσεις,
- **ενισχυμένα με ίνες:** η διεσπαρμένη φάση έχει μεγάλη αναλογία διαστάσεων (λόγος μήκους/διαμέτρου),
- **δομικά σύνθετα:** στη διεσπαρμένη φάση υπάρχει συνδυασμός φυλλόμορφων υλικών με μεγάλη επίσης αναλογία διαστάσεων (λόγος μήκους/πάχους).



Σχήμα 1.11 Ταξινόμηση συνθέτων πολυμερικών υλικών [2]

Τα συμβατικά ενισχυτικά (reinforcements) ή πληρωτικά (fillers) μέσα, παρουσιάζουν διαστάσεις που βρίσκονται στην μικρο-κλίμακα και απαντώνται σε διάφορες μορφές όπως: σφαιριδίων/κόκκων (π.χ. CaCO_3), ινών (π.χ. γυαλιού), πλακιδίων (π.χ. μαρμαρυγίας) ή και τρισδιάστατων πλεγμάτων. Ανάλογα με την περιεκτικότητα, το μέγεθος αλλά και το σχήμα τους διαπιστώνεται βελτίωση μηχανικών ιδιοτήτων των λαμβανόμενων νανοσύνθετων. Καθοριστικό παράγοντα αποτελεί η ειδική επιφάνεια του πληρωτικού υλικού, η οποία βρίσκεται ανάλογη της αναλογίας διαστάσεων (a), δηλαδή του λόγου μήκους/διάμετρο ή μήκος/πάχος (aspect ratio) [25, 26]. Η υψηλή τιμή του λόγου αυξάνει τις αλληλεπιδράσεις πολυμερικής μήτρας/πληρωτικού αποφέροντας δραστικότερη ενίσχυση του παραγόμενου σύνθετου υλικού. Όπως φαίνεται από το σχήμα 1.12, η τιμή του λόγου επιφάνειας προς όγκο (A/V) αυξάνει πολύ πιο απότομα, σε σχέση με την αναλογία διαστάσεων (aspect ratio, a), για τα φυλλόμορφα σε σύγκριση με τις ραβδόμορφα σωματίδια, αντίστοιχου όγκου.



Σχήμα 1.12 Σχεδιάγραμμα συνάρτησης της σχέσης, λόγου επιφάνεια προς όγκο (A/V) έναντι αναλογίας διαστάσεων (a), για κυλινδρικά σωματίδια δεδομένου όγκου [25]

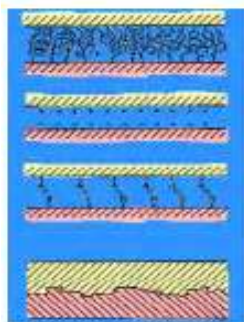
Κατά την ενίσχυση όμως των πολυμερικών σύνθετων με συμβατικά πληρωτικά εμφανίζονται και σημαντικά μειονεκτήματα όπως αδιαφάνεια, ευθρυπτότητα αλλά και αυξημένο βάρος, μιας και οι περιεκτικότητες του ενισχυτικού πρέπει να ανέρχονται σε αρκετά υψηλές τιμές (>10%) για επίτευξη των επιθυμητών αποτελεσμάτων [27].

1.2.2. Διεπιφάνεια υλικών PMC

Μακροσκοπικά τα σύνθετα υλικά αποτελούνται από δύο ή περισσότερα χημικώς διακριτά συστατικά/φάσεις που παρουσιάζουν συγκεκριμένη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ τους [24]. Η οριακή περιοχή που παρατηρείται, μεταξύ των δύο διαφορετικών φάσεων, εμφανίζει ιδιαίτερες/τροποποιημένες φυσικές ιδιότητες σε σχέση με αυτές των αρχικών υλικών. Η περιοχή αυτή παίζει καθοριστικό ρόλο στην τελική συμπεριφορά του σύνθετου υλικού και ονομάζεται διεπιφάνεια (interface) ή αλλιώς ενδιάμεση φάση (interphase) μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος [1, 28, 29].

Προτεινόμενα μοντέλα για την περιγραφή των διαφόρων τρόπων αλληλεπίδρασης των πρόσθετων υλικών με την πολυμερική μήτρα, παρουσιάζονται στο σχήμα 1.13 και περιλαμβάνουν, από πάνω προς τα κάτω, τους εξής τέσσερις βασικούς μηχανισμούς:

- **μοριακής διάχυσης (interdiffusion):** διαδικασία σχηματισμού δεσμού από το μοριακό δίκτυο μιας πολυμερικής επιφάνειας με μία άλλη, και βασικό χαρακτηριστικό του μηχανισμού την θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ των δύο συστατικών. Η ισχύς, σε σύνθετα με θερμοσκληρυνόμενες μήτρες εξαρτάται από την πυκνότητα των σχηματιζόμενων σταυροδεσμών (n^{-1}) του πλέγματος κατά την σκλήρυνση, την παρουσία διαλυτών και άλλων παραμέτρων.
- **ηλεκτροστατικές έλξεις (electrostatic attraction):** η παρουσία αντίθετων ηλεκτρικών φορτίων στις πολυμερικές επιφάνειες, αναπτύσσει ελκτικές δυνάμεις μεταξύ τους. Η ισχύς των εξαρτάται από την πυκνότητα φορτίου, ενώ εξασθενούν με την παρουσία πολικών διαλυτών (π.χ. H_2O) εκφορτίζοντας τις επιφάνειες.
- **χημικοί δεσμοί (chemical bonding):** ο σχηματισμός χημικών δεσμών μεταξύ μιας ενεργού επιφανειακής ομάδας της μήτρας και αντίστοιχης συζυγούς επιφανειακής ομάδας του πληρωτή. Προκύπτει μέσω χημικών αντιδράσεων και η ισχύ των δεσμών εξαρτάται απ' το είδος των επιφανειακών ομάδων που αλληλεπιδρούν, αλλά και τον αριθμό ανά μονάδα επιφάνειας. Αποτελεί σημαντικό ενισχυτικό παράγοντα η διατήρηση θερμοδυναμικής ισορροπίας, όσο μειώνεται η διεπιφανειακή ενέργεια τόσο ενισχύεται η αλληλεπίδραση μήτρας/πληρωτή, όπως και η κατάλληλη τροποποίηση.
- **μικρο-μηχανική πρόσφυση/σύμπλεξη (micro-mechanical adhesion):** εξ αιτίας, ατελειών που παρουσιάζουν οι επιφάνειες μήτρας και πληρωτή και της πλήρους διαβροχής (και συστολής) που επιτυγχάνει η μήτρα πέριξ των σωματιδίων του πληρωτή, είναι δυνατή η εμφάνιση μηχανικών αλληλοσυνδέσεων/αγκυλώσεων και φαινομένων τριβής μεταξύ τους. Ενισχυτικός παράγοντας, ως προς την ισχύ, είναι η τραχύτητα των επιφανειών, αν και αυτή η πρόσφυση δεν επιτυγχάνει υψηλές μηχανικές αντοχές του σύνθετου υλικού.



Σχήμα 1.13 Αλληλεπιδράσεις πολυμερικής μήτρας/πληρωτή σε σύνθετα υλικά[23]

Τελικά, οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες που παρουσιάζει η *ενδιάμεση φάση* μήτρας/πληρωτή, αναφερόμενη ως *διεπιφάνεια (interface)*, διαφέρει σημαντικά απ' τις επιμέρους ιδιότητες των συστατικών του συνθέτου υλικού. Θεωρητικά αναφέρεται ως *μηδενικού πάχους*, όμως οι παράγοντες που επιδρούν και τροποποιούν τις ιδιότητες των συστατικών στην περιοχή αυτή, όπως είναι π.χ. χημικές αντιδράσεις, θερμικά και μηχανικά φαινόμενα κ.α., επεκτείνονται από μερικά (5Å) μέχρι και αρκετά (500nm) νανόμετρα στο εσωτερικό [30], δημιουργώντας μια φάση μεταξύ μήτρας-πληρωτή (μεσόφαση) η οποία μπορεί να αναφερθεί και ως *διεπιφάνεια ορισμένου πάχους/μεγέθους (interphase)*. Κατά τη σύνθεση ενός σύνθετου υλικού απαιτείται η μετατροπή όσο το δυνατόν μεγαλύτερης επιφάνειας του πληρωτικού σε διεπιφάνεια, για τη δημιουργία της αναγκαίας διεπιφανειακής πρόσφυσης στη μεταφορά των εφαρμοζόμενων φορτίων από τη μήτρα στο έγκλεισμα [23].

1.3. Νανοσύνθετα Πολυμερικής Μήτρας

Η νανοτεχνολογία έχει γίνει ένα δημοφιλές θέμα από τις αρχές του 21^{ου} αιώνα, σε μια ποικιλία πεδίων που περιλαμβάνουν: σύνθεση και διανομή φαρμάκων [31], περιβαλλοντική προστασία [32], κατασκευή ηλεκτρονικών [33] και αστρονομία [34] κ.α., το σύνολο των οποίων μπορεί να αποδοθεί στα νανοσωματίδια και τις μοναδικές ιδιότητές τους, εξ' αιτίας του νανομεγέθους τους.

Πλήθος ανόργανων υλικών και διαφόρων δομών, έχουν χρησιμοποιηθεί ως εγκλείσματα σε πολυμερικές μήτρες με στόχο την βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων τους, όμως τα τελευταία χρόνια ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η κατανόηση και ο έλεγχος της ύλης σε ατομικό, μοριακό ή μακρομοριακό επίπεδο με εγκλείσματα σε νανο-διαστάσεις. Η κλίμακα των νανο-διαστάσεων εκτείνεται από το ατομικό επίπεδο των ~0,2nm έως τα 100nm [35] και είναι η περιοχή όπου παρουσιάζονται μοναδικά φαινόμενα σχετιζόμενα με ατομικές και μοριακές αλληλεπιδράσεις, οι οποίες επιδρούν στις μακροσκοπικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού. Ως νανοσύνθετο (nanocomposite) ορίζεται ένα *σύνθετο υλικό του οποίου κάποιο απ' τα συστατικά του έχει μία τουλάχιστον διάσταση στη νανοκλίμακα*. Τα νανοσύνθετα με ενίσχυση διασποράς, αποτελούν μία νέα κατηγορία συνθέτων υλικών, στα οποία τα εγκλείσματα έχουν την ικανότητα να απορροφούν το επιβαλλόμενο φορτίο. Η μεγάλη τους επιφάνεια αλληλεπιδρά με την πολυμερική μήτρα, μεταβάλλοντας την κινητικότητα των μακρομοριακών αλυσίδων. Το χαρακτηριστικό αυτό γνώρισμα βελτιώνει ακόμα περισσότερο τις επιθυμητές ιδιότητες, κυρίως μηχανική αντοχή, θερμική και χημική σταθερότητα των νανοσύνθετων τα οποία πολλές φορές αποκτούν και οπτική διαφάνεια [36, 4].

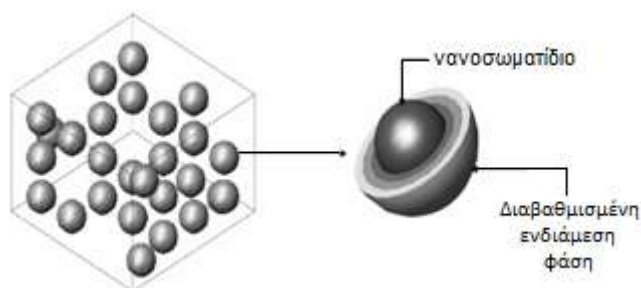
Υλικά που χρησιμοποιούνται συνηθέστερα, ως μήτρες σε νανοσύνθετα, ενισχυμένα με ένα ή περισσότερα διαφορετικά νανοϋλικά, είναι:

- **πολυμερή:** νάιλον (PA), πολυαιθυλένιο (PE), πολυπροπυλένιο (PP), πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), εποξειδικές ρητίνες (ER), πολυεστέρες κ.α.
- **κεραμικά:** αλουμίνα, γυαλιά, πορσελάνες κ.α. και
- **μέταλλα:** σίδηρος, τιτάνιο, μαγνήσιο, αλουμίνιο κ.α.

Κύριο χαρακτηριστικό των νανοσύνθετων είναι οι μικρές αποστάσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων και η πολύ μεγάλη επιφάνεια επαφής, λόγω του νανο-μεγέθους των σωματιδίων του πληρωτή. Αυτά τα φαινόμενα μεγέθους μεταβάλουν σημαντικά τις μακροσκοπικές φυσικές ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας, ακόμα και για πολύ χαμηλές

περιεκτικότητες πληρωτικού, όπως για ποσοστά 1-2% [37]. Προκαλούν έτσι εμφάνιση νέων ή κυρίως βελτίωση υπαρχόντων ιδιοτήτων όπως: μηχανικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές, οπτικές, ιδιότητες φραγμού κ.α., χωρίς ιδιαίτερη αύξηση βάρους [37, 38].

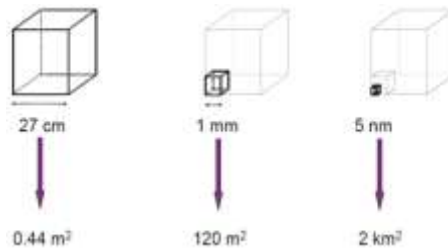
Είναι ευρέως αποδεκτό ότι και στα νανοσύνθετα υλικά, όπως αναφέρθηκε ήδη και για τα συμβατικά σύνθετα, υφίσταται μια ενδιάμεση φάση (interphase) μεταξύ των νανοεγκλεισμάτων και της πολυμερικής μήτρας. Αποτελεί την ενδιάμεση περιοχή μετάβασης, με πάχος στην κλίμακα των νανομέτρων και μηχανικές και φυσικές ιδιότητες οι οποίες μεταβάλλονται με την απόσταση από την επιφάνεια των σωματιδίων. Μεταξύ πολλών ερευνητών που μελέτησαν τη συμπεριφορά της ενδιάμεσης φάσης στα νανοσύνθετα, ο Boutaleb κ.α. [39] διερεύνησαν την επίδραση της ενδιάμεσης φάσης στη συνολική συμπεριφορά σύνθετων πολυμερών παρουσία σφαιρικών νανοσωματιδίων, με ανάλυση πεπερασμένων στοιχείων. Στο σχήμα 1.14 παρουσιάζεται σχηματικά η απεικόνιση ενός νανοσύνθετου υλικού με σφαιρικά νανοσωματίδια σε τυχαία διασπορά και ένα μεμονωμένο σφαιρικό νανοσωματίδιο περιβαλλόμενο από μία διαβαθμισμένη ενδιάμεση φάση. Η ενδιάμεση φάση (interphase) αναπαρίσταται ως τρίτη φάση γύρω από τα νανοσωματίδια και τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η ενδιάμεση φάση είναι καθοριστική παράμετρος που ελέγχει συνολικά την συμπεριφορά των νανοσύνθετων [40].



Σχήμα 1.14 Σχηματική απεικόνιση σύνθετου υλικού με τυχαία διεσπαρμένα σφαιρικά νανοσωματίδια (αριστερά) και νανοσωματίδιο με διαβαθμισμένη ενδιάμεση φάση [39]

Επίσης, στη βιβλιογραφία αναφέρεται και η μεταβολή των ιδιοτήτων της πολυμερικής μήτρας κοντά στην διεπιφάνεια μεταξύ των εγκλεισμάτων, επειδή η χρήση νανοδομημένων σωματιδίων αυξάνεται πολλαπλάσια το μέγεθος του εμβαδού της διεπιφάνειας και παράλληλα μειώνεται η μέση απόσταση των νανοσωματιδίων. Με αποτέλεσμα το τροποποιημένο διεπιφανειακό πολυμερές να αποτελεί ένα μεγάλο ποσοστό του υλικού και οι ιδιότητές του να συνεισφέρουν ή να κυριαρχούν στις ιδιότητες του νανοσύνθετου υλικού.

Ενδεικτικό παράδειγμα της επιφανειακής αύξησης, λόγω μείωσης του μεγέθους των σωματιδίων του πληρωτή, αποτελεί η σχηματική αναπαράσταση του σχήματος 1.15. Όπου τεμάχιο χαλαζία (SiO_2) 50kg υπό μορφή κύβου, με συνολικό μήκος ακμής περίπου 27cm, ως ενιαίος κρύσταλλος παρουσιάζει συνολική επιφάνεια περίπου $0,44\text{m}^2$. Τεμαχίζοντας τον ενιαίο κρύσταλλο σε μικρότερους κύβους ακμής 1mm, ο κύβος χαλαζία θα αποτελείται από περίπου 2×10^7 μικρούς κύβους, με συνολική επιφάνεια περίπου 120m^2 . Η περαιτέρω μείωση του μεγέθους σε αντίστοιχους κύβους ακμής 5nm, θα οδηγούσε σε περίπου $1,6 \times 10^{23}$ πολύ μικρούς κύβους, με συνολική επιφάνεια $\sim 2\text{km}^2$.

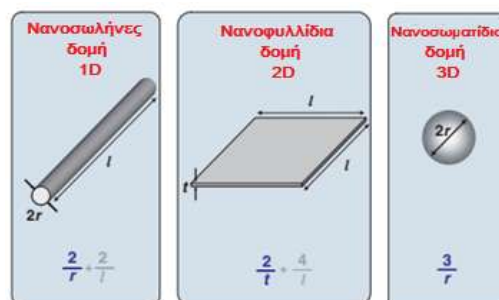


Σχήμα 1.15 Σχηματική αναπαράσταση αύξησης της επιφάνειας με μείωση του μεγέθους των σωματιδίων (οι κύβοι δεν είναι υπό κλίμακα) [41]

Τελικά τα νανοσύνθετα υλικά, συγκρινόμενα με αντίστοιχα συμβατικά με εγκλείσματα σε μικρο-διαστάσεις, παρουσιάζουν θεαματικές αλλαγές στις ιδιότητες. Η ενίσχυση με νανοϋλικά επιφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα όπως: χαμηλό κατώφλι συνέχειας/διαγωγιμότητας (low-percolation threshold, $\sim 0.1-2\text{vol.}\%$), υψηλή πυκνότητα (10^6-10^8 σωματίδια/ μm^3) και εκτεταμένη διεπιφάνεια (10^3-10^4 m^2/ml) ανά όγκο σωματιδίων, κοντινές αποστάσεις μεταξύ των σωματιδίων (10-50nm για $\sim 1-8\%$ κ.ο. [42]. Οποιοδήποτε υλικό μετά από κατάλληλη επεξεργασία μπορεί να παρουσιάζεται σε διάσταση νανο-μεγέθους, οι αλλοτροπικές όμως μορφές του άνθρακα συγκεντρώνουν το μεγαλύτερο ερευνητικό ενδιαφέρον [43]. Επίσης, τελευταία στον τομέα των πολυμερών υπάρχει έντονο ενδιαφέρον ανάπτυξης περιβαλλοντικά φιλικότερων νανοσύνθετων πολυμερών με διαφόρων ειδών νανοεγκλείσματα.

Με την κατάταξη των νανοσωματιδίων, ανάλογα με τη γεωμετρία και τις διαστάσεις τους που βρίσκονται στη νανοκλίμακα, προκύπτουν συνολικά τέσσερις κατηγορίες εγκλεισμάτων, εκ των οποίων οι τρεις φαίνονται στο σχήμα 1.16 [44-46]:

- **νανοσωλήνες** (δομής-**1D**): με δύο διαστάσεις στην κλίμακα νανομέτρων και την τρίτη σημαντικά μεγαλύτερη, σχηματίζοντας επιμήκη δομή, αναφερόμενα ως νανοσωλήνες (nanotubes) ή νανοϊνες (nanofibers) / θύσανοι / νανοράβδοι.
- **νανοφυλλίδια** (δομής-**2D**): με μία μόνο διάσταση στην κλίμακα νανομέτρων εμφανίζονται με μορφή ελασμάτων/φύλλων (nanoplatelets) και πάχος από ένα έως λίγα νανόμετρα με μήκος/πλάτος εκατοντάδες έως χιλιάδες, όπως οι φυλλόμορφοι πηλοί (clays) και αποφλοιωμένος γραφίτης (graphene)
- **νανοσωματίδια** (δομής-**3D**): αναφέρονται και ως ισοδιάστατα νανοσωματίδια (isodimensional nanoparticles) σε τρεις ίσους άξονες με διαστάσεις της τάξης νανομέτρων, όπως νανοσωματίδια ή νανοκόκκοι ή νανοκρύσταλλοι.
- **νανοτελείες** (δομής-**0D**): είναι οι διάφορες νανοτελείες (Q-dots), οι νανοτελείες άνθρακα (C-dots) και τα φουλερένια (C_{60}).



Σχήμα 1.16 Διάφορες γεωμετρικές σωματιδίων νανομετρικών διαστάσεων και αντίστοιχες αναλογίες επιφάνειας προς όγκο [47]

1.3.1. Κατηγορίες Εγκλεισμάτων Νανοσυνθέτων

Για την παραγωγή νανοσύνθετων χρησιμοποιούνται συνήθως κεραμικά, μεταλλικά, πολυμερικά ή και σύνθετα νανοϋλικά τα οποία εμφανίζουν μια τουλάχιστον χαρακτηριστική διάσταση (π.χ. μέγεθος κόκκου, διάμετρο κυλινδρικής διατομής ή πάχος στρώσης) μικρότερη των 100nm [48]. Χαρακτηριστικό γνώρισμα των νανοσωματιδίων, που τα διαφοροποιεί από τα αντίστοιχα μικροσωματίδια (>100nm), είναι η εξαιρετικά υψηλή ειδική επιφάνειά τους, που για ορισμένα υπερβαίνει ακόμα και τα 1000 m²/g. Η αύξηση της ειδικής επιφάνειας καθιστά, υλικά αδρανή στην μικρο- και μακρο-σκοπική τους μορφή, σε δραστικά στην νανοκλίμακα. Επίσης, η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων, συνεπάγεται την εμφάνιση μεγαλύτερου ποσοστού των συνολικών ατόμων στην επιφάνεια, με καταλυτική/ καθοριστική επίδραση στις ιδιότητές του. Ιδίως, όταν το μέγεθος των σωματιδίων αγγίζει αυτό των ατόμων/μορίων, όπου επικρατούν κβαντικά φαινόμενα, το αποτέλεσμα είναι η σημαντική διαφοροποίηση των μηχανικών, οπτικών, ηλεκτρικών και μαγνητικών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων σε σύγκριση με αυτές σωματιδίων μεγαλύτερου μεγέθους [49].

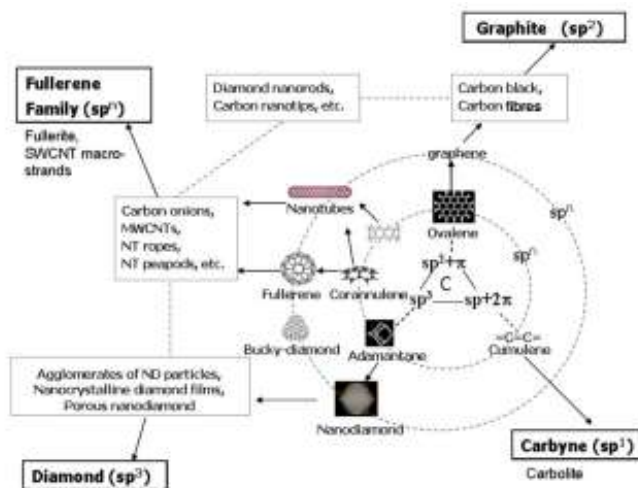
Τα τεχνητώς παραγόμενα νανοϋλικά διαχωρίζονται ως [40]:

- νανοϋλικά **με βάση τον άνθρακα** (carbon-based): όπως νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes), φουλερένια (fullerenes) και γραφένιο (graphene) κ.α.,
- νανοϋλικά **με μεταλλική βάση** (metal-based): όπως μεταλλικά οξειδία, οι κβαντικές κουκίδες (quantum dots) κ.α.,
- **δενδριμερή** νανοϋλικά (dendrimer): αποτελούμενα από διακλαδισμένες μονάδες με απροσδιόριστη χημεία και
- **σύνθετα** νανοϋλικά: όπου συμπεριλαμβάνονται και τα φυλλόμορφα (nanoclays).

1.3.1.1. Νανοπληρωτές άνθρακα

Ο άνθρακας (₆C), αποτελεί ίσως το πιο ενδιαφέρον στοιχείο της φύσης, που μαζί με το υδρογόνο (₁H) και το οξυγόνο (₈O), αποτελούν τη βάση της ζωής και τεράστιο ποσοστό της υπάρχουσας ύλης. Ο άνθρακας, με ηλεκτρονιακή απεικόνιση 1s²,2s²,2p², περιλαμβάνει τέσσερα μονήρη ηλεκτρόνια στην εξωτερική στοιβάδα, και δίνει πλήθος οργανικών ενώσεων δημιουργώντας σταθερούς ομοιοπολικούς δεσμούς, τόσο με άνθρακες όσο και με άλλα στοιχεία. Εξ' αιτίας των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών ο C έχει την ικανότητα, ως στοιχείο της 4^{ης} ομάδας του περιοδικού πίνακα, να παρουσιάζει ποικίλες αλλοτροπικές μορφές (allotropic forms) με σημαντικό ενδιαφέρον.

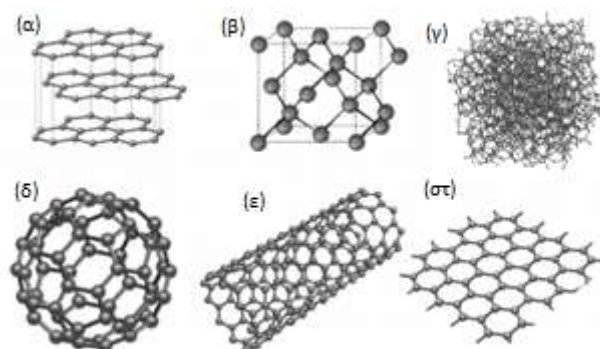
Οι πλέον γνωστές μορφές του άνθρακα είναι το διαμάντι, ο γραφίτης και τα νανοσωματίδια άνθρακα, που εμφανίζονται και στο σχήμα 1.17 σε μία συνολική κατηγοριοποίηση των μορφών του άνθρακα. Τα νανοσωματίδια άνθρακα εκπροσωπούνται κυρίως από τον άμορφο ή ελεύθερο άνθρακα και την αιθάλη (carbon black). Ο άμορφος άνθρακας αποτελεί αλλοτροπική μορφή, όπου τα άτομα C συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς, σε μη-κρυσταλλική δομή και χωρίς κανονική διάταξη (σχ. 1.18γ), και παρουσιάζεται υαλώδης και εύθρυπτος. Η αιθάλη είναι από τα πρώτα νανοϋλικά που χρησιμοποιήθηκαν, είναι μορφή άμορφου άνθρακα και παρουσιάζεται ως λεπτόκοκκη σκόνη. Αν και θεωρείται στοιχειακός άνθρακας, βρίσκεται με μορφή συσσωματωμένων σωματιδίων που αποτελούνται από 90-97% καθαρό στοιχειακό άνθρακα, με ειδική επιφάνεια 25-150m²/g και μέγεθος σωματιδίων 10-500nm [50].



Σχήμα 1.17 Ταξινόμηση νανοδομών άνθρακα. Ο συμβολισμός (sp^n) αντιστοιχεί σε ενδιάμεσες μορφές άνθρακα με μη ακέραιο βαθμό υβριδισμού [51]

Το διαμάντι και ο γραφίτης είναι δύο διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές του άνθρακα, με διαφορετικά είδη δεσμών (σχ. 1.18), και άρα διαφορετική συμπεριφορά. Ο άνθρακας στο διαμάντι παρουσιάζεται τετράεδρος, με sp^3 υβριδισμό και κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα (σχ. 1.18β). Λόγω ισχυρών και πλήρως προσανατολισμένων ομοιοπολικών δεσμών που αναπτύσσονται εμφανίζεται ιδιαίτερως σκληρός και μονωτής.

Στον γραφίτη, τα άτομα του άνθρακα παρουσιάζονται με sp^2 υβριδισμό, οπότε η συζυγία των διπλών δεσμών που εμφανίζεται, επιτρέπει την κινητικότητα απεντοπισμένων π ηλεκτρονίων δίνοντας έτσι στο υλικό αγωγιμότητα. Λόγω δομής, ο γραφίτης κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα, σε επίπεδα στρώματα/φύλλα με διεύθυνση των ατόμων C σε κανονικά εξάγωνα (σχ. 1.18α). Αυτά τα επίπεδα γραφίτικα στρώματα/φύλλα, διευθετούνται παράλληλα μεταξύ τους, συνδεόμενα με ασθενείς δεσμούς Van der Waals, γεγονός που δίνει πιο μαλακή μορφή στο υλικό.



Σχήμα 1.18 Διατεταγμένες νανοδομές άνθρακα: (α) γραφίτης (στοίβα στρωμάτων γραφενίου), (β) διαμάντι, (γ) άμορφος άνθρακας [52] και οι νεώτερες αλλοτροπικές μορφές άνθρακα (δ) φουλερένιο (C_{60} , δομής-0D), (ε) νανοσωλήνας (δομής-1D) και (στ) γραφένιο (δομής-2D) [53].

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, νέες στερεοδομές άνθρακα με εξαιρετικό ενδιαφέρον έχουν ανακαλυφθεί και παρουσιάζονται στο σχήμα 1.18. Πιο γνωστές είναι τα φουλερένια (fullerene, C_{60}), αποτελούμενα από άτομα άνθρακα σε σχήμα μπάλας (γραφένιο τυλιγμένο ως σφαίρα) και οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), ως κυλινδρικό φύλλο γραφενίου.

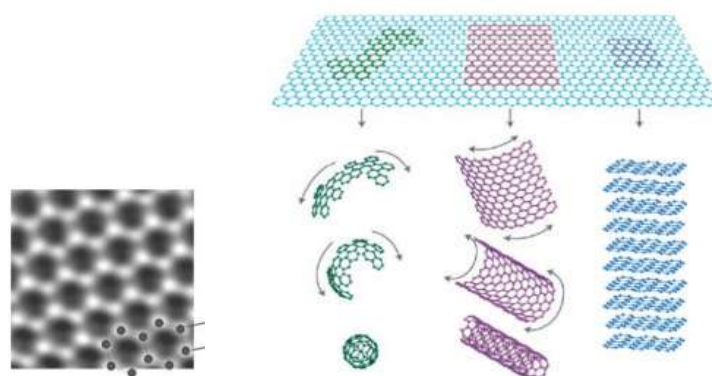
Τα φουλερένια (σχ. 1.18δ) ανακαλύφθηκαν το 1985 από τους H. Kroto, R. Curl και R. Smalley [54], οι οποίοι αργότερα, το 1996 τιμήθηκαν με το Νόμπελ Χημείας. Ο άνθρακας εμφανίζεται με sp^2 υβριδισμό, και η δομή του προκύπτει με συνδυασμό, εξαμελών και πενταμελών δακτυλίων με την εμφάνιση της αναγκαίας καμπυλότητας. Το γνωστότερο από τα φουλερένια είναι εκείνο με 60 άτομα C (C_{60} , buckminster fullerene), σε σχήμα μπάλας ποδοσφαίρου, που είναι σταθερότερο άλλων δομών, όπως C_{36} , C_{50} , C_{70} κ.α.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon nanotubes, CNTs) ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον S. Iijima [55] κατά την εκκένωση τόξου σε ηλεκτρόδια γραφίτη. Ένας νανοσωλήνας άνθρακα προκύπτει ως, τυλιγμένο γραφιτικό φύλλο για δημιουργία ενός κυλινδρικού σωλήνα (σχ. 1.18ε), οπότε τα άτομα άνθρακα εμφανίζονται με sp^2 υβριδισμό. Διακρίνονται, ανάλογα με τον αριθμό των τοιχωμάτων που συμμετέχουν, σε τρεις βασικούς τύπους νανοσωλήνες:

- απλού/μονού τοιχώματος (single wall carbon nanotubes, **SWCNTs**),
- διπλού τοιχώματος (double wall carbon nanotubes, **DWCNTs**) και
- πολλαπλού τοιχώματος (multi wall carbon nanotubes, **MWCNTs**).

Το κάθε γραφιτικό φύλλο, κατά τον σχηματισμό της κυλινδρικής μορφής των νανοσωλήνων, μπορεί να εμφανιστεί με τρεις διαφορετικές δομές: την armchair (κάθισμα), την zig-zag (ψαροκόκαλο) και την chiral (ελικοειδή). Κάθε μορφή καθορίζεται από δύο ακέραιους αριθμούς (m και n) και την γωνία θ , που εκφράζουν τον θεωρητικό προσανατολισμό του αρχικού γραφιτικού πλέγματος ως προς τον διαμήκη άξονα του κυλίνδρου [56]. Αυτή η μονοδιάστατη δομή των CNTs και η διευθέτηση του γραφιτικού πλέγματος κατά μήκος του άξονά τους, καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητές τους. Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες κατατάσσονται μεταξύ των ανθεκτικότερων και πλέον δύσκαμπτων υλικών, με μεγάλη ελαστικότητα λόγω των ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των ατόμων C, παρουσιάζουν μέτρο ελαστικότητάς ανώτερο από όλες τις ίνες άνθρακα με τιμή που ξεπερνά το 1TPa [57] και τεράστια εκτός συναγωνισμού αντοχή, με τιμή που αγγίζει τα 63GPa [58]. Σημαντικό γνώρισμα των CNTs είναι η υψηλή θερμική τους σταθερότητα [59], ενώ παρουσιάζουν υψηλή θερμική αγωγιμότητα (έως $3,5 \cdot 10^3 Wm^{-1}K^{-1}$), μεγαλύτερη απ' το διαμάντι και εφάμιλλη του γραφενίου. Οι ηλεκτρική αγωγιμότητα των CNTs κυμαίνεται από 10^5 μέχρι $10^7 S/m$ και καθορίζεται από την διαμόρφωση των εξαγώνων στο πλέγμα των κυλινδρικών τοιχωμάτων τους. Έτσι, παρουσιάζονται ως, ημιαγωγοί (armchair δομής), μεταλλικοί αγωγοί (zig-zag δομής) και ημιμέταλλα (chiral δομής) [60, 61].

Το γραφένιο (graphene) είναι ένα επίπεδο φύλλο, στο οποίο τα άτομα άνθρακα εμφανίζονται με sp^2 υβριδισμό και εξαγωνική διάταξη σε ένα δικτυωτό πλέγμα θεωρητικά απείρων διαστάσεων (σχ. 1.18στ), είναι δηλαδή ένα απομονωμένο στρώμα της δομής του γραφίτη. Έτσι δεν είναι ξεχωριστή αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, αλλά ως δισδιάστατο (**2D**) μονοατομικού πάχους φύλλο, αποτελεί την βασική δομική μονάδα όλων των γνωστών γραφιτικών δομών, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.19, φουλερενίων (**0D**), νανοσωλήνων άνθρακα (**1D**) και γραφίτη (**3D**).



Σχήμα 1.19 Φύλλο γραφενίου [62] και σχηματική απεικόνιση διάφορων δομών άνθρακα που σχηματίζονται από φύλλο γραφενίου [63]

Η δομή του γραφενίου έχει μελετηθεί για πολλές δεκαετίες, πρωτοεμφανίζεται το 1947 στη μελέτη του P. Wallace για την ηλεκτρονική θεωρητική συμπεριφορά των φύλλων του [64]. Τα φύλλα του γραφενίου ήταν γνωστά από πολύ παλαιά [65, 66], χωρίς όμως τη δυνατότητα απομόνωσής τους, και η ονομασία «γραφένιο» τους δόθηκε από τον Von H.P. Boehm, από το όνομα του γραφίτη (graphite) με κατάληξη (-ene) [63]. Η δυνατότητα απομόνωσής τους δόθηκε μόλις το 2004 από τους K. Novoselov, A. Geim [67] και αποτέλεσε επανάσταση στην επιστημονική έρευνα των υλικών, ενώ το 2010 τους απονεμήθηκε και το νόμπελ φυσικής.

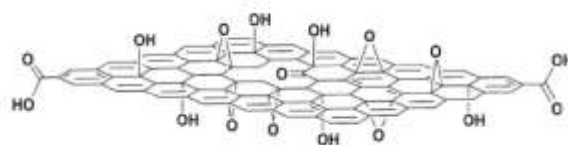
Οι πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, μέτρο ελαστικότητας $\sim 1\text{TPa}$ και αντοχή σε θραύση 42Nm^{-2} καθώς και ηλεκτρική αγωγιμότητα (ημιμετάλλου/ημιαγωγού) και θερμική αγωγιμότητα (μέχρι $5 \cdot 10^3 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) των γραφιτικών επιπέδων [68, 69], καθιστούν το γραφένιο ένα εξαιρετικό και πολλά υποσχόμενο υλικό, με πλήθος εφαρμογών στα πεδία της νανοηλεκτρονικής, των βιοεφαρμογών και αισθητήρων, διαφανών και αγωγίμων ηλεκτροδίων, πυκνωτών και μπαταριών με υψηλή χωρητικότητα ηλεκτρικής ενέργειας. Επίσης, ο υψηλός λόγος επιφάνεια/μάζα, καθιστά το γραφένιο κατάλληλο ενσωμάτωσης σε πολυμερικές μήτρες, παρέχοντας μηχανική ενίσχυση και υψηλή αντοχή ή προσδίδοντας ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα στα σύνθετα υλικά.

1.3.1.2. Οξείδιο του γραφενίου (Graphene oxide)

Με την οξείδωση του χημικά αδρανούς γραφίτη παράγεται το οξείδιο του γραφενίου (graphene oxide, GO), το οποίο εμφανίζεται ως φυλλόμορφο υλικό που περιέχει αρκετή ποσότητα οξυγόνου, επιφανειακά δεσμευμένα στα φύλλα GO με τη μορφή ομοιοπολικά συνδεδεμένων λειτουργικών ομάδων, όπως: υδροξυλομάδες (-OH), καρβοξυλομάδες (-COOH) και αιθερομάδες (-C-O-C-). Η παρουσία τέτοιων οξυγονούχων ομάδων, καθιστά το οξείδιο του γραφενίου (GO) αρκετά υδρόφιλο και διαλυτό, σε νερό και πλήθος πολικών διαλυτών [70]. Η σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου (GO) πραγματοποίησε ο B.C. Brodie το 1859, ενώ μελετούσε τη δομή του γραφίτη [71]. Αργότερα, το 1899 ο L. Staudermaier [72] βελτίωσε την μέθοδο και πολύ αργότερα οι Hummers και Offeman [73] το 1958, ανέπτυξαν έναν εναλλακτικό τρόπο σύνθεσης GO, πιο γρήγορο και σε χαμηλότερη θερμοκρασία οξείδωσης του γραφίτη.

Το GO παρουσιάζει περίπλοκη δομή, εμφανίζει διαφορές στη στοιχειομετρική σύσταση και έτσι δυσκολία στον πλήρη χαρακτηρισμό του μέσω των αναλυτικών τεχνικών. Επί σειρά

ετών αποτελεί αντικείμενο επισταμένων ερευνών, ιδίως την τελευταία δεκαπενταετία, χωρίς μέχρι σήμερα να υπάρχει ένα πλήρως αποδεκτό δομικό μοντέλο. Το γεγονός αυτό, οδήγησε στην ανάπτυξη διαφόρων μοντέλων για την προσέγγιση της δομής του. Το 1939, πρώτοι πρότειναν ένα δομικό μοντέλο του GO, ήταν οι Hofmann και Holst [74] με την ύπαρξη εποξυομάδων (-C-O-C-) στην επιφάνεια του γραφιτικού φύλλου που περιλαμβάνει μόνο άτομα άνθρακα με sp^2 υβριδισμό. Ένα παραπλήσιο μοντέλο προτάθηκε το 1946 από τον Ruess [75] με υδροξυλομάδες (-OH) στην επιφάνεια των φύλλων GO, όπου εμφανίζονται και άτομα άνθρακα με sp^3 υβριδισμό. Οι Scholz και Boehm [76] πρότειναν το 1969, ένα μοντέλο με ταυτόχρονη παρουσία κετονομάδων και υδροξυλομάδων, και αλλαγές και στο γραφιτικό πλέγμα. Επίσης, το 1994 ακόμα ένα μοντέλο παρουσίασαν οι Nakajima και Matsuo [77]. Τελικά, το πλέον επικρατέστερο σήμερα μοντέλο προτάθηκε από τους Lef και Klinowski, μετά από πολλές εργασίες πάνω στο θέμα [78-80] και στο οποίο περιλαμβάνονται εποξυ- και υδροξυλομάδες στην επιφάνεια και κατά μήκος του φύλλου, ενώ καρβοξυλικές ομάδες δημιουργούνται μόνο στα άκρα των φύλλων του GO, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.20.



Σχήμα 1.20 Επικρατέστερο δομικό μοντέλο GO από τους A. Lef και J. Klinowski [81]

Λόγω, παραπλήσιας φυλλόμορφης δομής και παρουσίας πολικών επιφανειακών ομάδων, το οξείδιο του γραφενίου (GO) και οι φυλλόμορφοι άργιλοι (clay) παρουσιάζουν αρκετές συμπεριφορικές ομοιότητες, έτσι και το GO εμφανίζει ιδιότητες όπως, διόγκωσή του με ενυδάτωση και ένθεση μεταξύ των φυλλιδίων. Οι επιφανειακές πολικές ομάδες, καθιστούν το GO εξαισιο υλικό και ικανό να φιλοξενήσει στον ενδοστρωματικό του χώρο, οργανικά ή/και ανόργανα μόρια, όπως: μεγάλου μήκους αλυσίδες υδρογονανθράκων [82], μεταλλικά ιόντα στοιχείων μετάπτωσης [83], πολυμερή και άλλα υδρόφιλα μόρια [84] για την παραγωγή υβριδικών υλικών με μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον και πολλά υποσχόμενο μέλλον τεχνολογικών εφαρμογών.

1.3.1.3. Νανοτελείες άνθρακα (Carbon nanodots)

Οι νανοτελείες άνθρακα (carbon nanodots, C-dots), είναι από τα νεώτερα νανοϋλικά που ανακαλύφθηκαν σχετικά πρόσφατα το 2004, τυχαία κατά τη διάρκεια του ηλεκτροφορητικού καθαρισμού των απλού τοιχώματος νανοσωληνών (SWCNTs). Είναι κυρίως γνωστές για την ικανότητα φθορισμού και συμπεριλαμβάνονται στην μεγάλη οικογένεια των νανοϋλικών του άνθρακα. Ο χαρακτηρισμός τους έδειξε ότι περιλαμβάνουν καρβοξυλικές ομάδες, ενώ είναι εντελώς ελεύθερες από μεταλλικά στοιχεία. Παρουσιάζουν διαλυτότητα σε νερό και πολικούς διαλύτες [85] και η σύστασή τους περιέχει: C: 53,93%, H: 2,56%, N: 1,20% και O: 40,33% [86]. Πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν αναφέρει μεθόδους σύνθεσης [87, 88], με βασικότερη την πυρόλυση με χρήση μικροκυμάτων [89], λόγω ευκολίας, απόδοσης και χαμηλού κόστους. Οι C-dots παρουσιάζουν ένα μέσο μέγεθος σωματιδίων μικρότερο των 10nm, γεγονός που συντελεί στη χρήση τους σε βιολογικές εφαρμογές. Επιφανειακή παθητικοποίηση των C-dots πραγματοποιείται για τη βελτίωση της εκπομπής φθορισμού, το μέγεθος των σωματιδίων αυξάνεται και η διάμετρός τους φτάνει σε $3,1 \pm 0,5$ nm όταν επικαλύπτονται με ομάδες

υδροξυλίου. Εικόνες TEM έδειξαν ότι τα σωματίδια είναι ομοιόμορφα διασκορπισμένα και σφαιρικού σχήματος [90], οπότε οι C-dots εμφανίζουν καλύτερη δυνατότητα κυτταρικής απεικόνισης, εάν το μέγεθός τους παραμένει <10 nm και μετά την παθητικοποίηση της επιφάνειας για βελτίωση των οπτικών ιδιοτήτων.

Οι C-dots, έχουν προσελκύσει μεγαλύτερη προσοχή ερευνητικά, λόγω της διαθεσιμότητας και της απλής σύνθεσης. Στις σημαντικότερες ιδιότητές τους περιλαμβάνονται: διαλυτότητα στο νερό, χημική αδράνεια, εύκολη λειτουργικοποίηση, φωτοφωταύγεια, μειωμένη τοξικότητα, βιοσυμβατότητα και αντοχή στη φωτολεύκανση. Καθίστανται έτσι, σημαντικές σε διάφορους τομείς όπως: φωτοηλεκτρονικής, βιοαποτύπωσης, βιοαισθητήρων, φαρμακολογίας, ηλιακής τεχνολογίας και φωτοβολταϊκών. Οι νανοτελείες άνθρακα (C-dots) θεωρούνται ανώτερες από τις κβαντικές τελείες (QDs) και τις οργανικές χρωστικές [91, 92]. Και διερευνάται διεξοδικά τα τελευταία χρόνια η δυνατότητα χρήσης τους και σε πρακτικές εφαρμογές, λόγω εύκολης παραγωγής, βιοσυμβατότητας και χαμηλής τοξικότητας που τις διακρίνει.

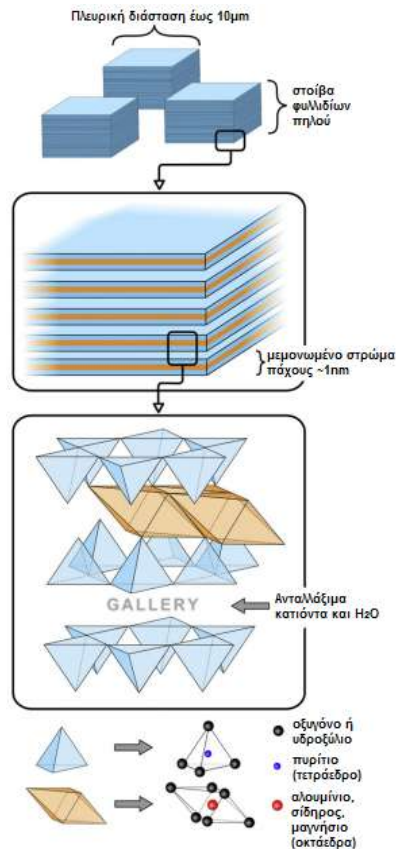
1.3.1.4. Φυλλόμορφες άργιλοι (Clays)

Οι φυλλόμορφες άργιλοι ή πηλοί (clays) είναι φυλλόμορφα αργιλοπυριτικά ορυκτά με χαρακτηριστικές κρυσταλλικές δομές και ιδιαίτερες φυσικοχημικές ιδιότητες. Γνωστά υλικά απ' την αρχαιότητα, έχουν χρησιμοποιηθεί ευρύτατα κατά το παρελθόν αλλά και έως σήμερα. Ως φυσικά υλικά προέρχονται από ηφαιστειακή τέφρα και εμφανίζονται σε διάφορες περιοχές και της Ελλάδας [93]. Η δυνατότητα της διόγκωσής τους, με την παρουσία νερού και άλλων πολικών μορίων, λόγω ένθεσης μεταξύ των φυλλιδίων της αργίλου αποτελεί την βασικότερη ιδιότητά τους.

Τα φυλλοπυριτικά που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση νανοσύνθετων είναι, τόσο φυσικά όσο και συνθετικά υλικά και αποτελούνται από πολύ λεπτά στρώματα, που συγκρατούνται μεταξύ τους με αντίθετα φορτισμένα ιόντα. Οι βασικές δομικές τους μονάδες είναι τετραεδρικά φύλλα, όπου το πυρίτιο περιβάλλεται από 4 άτομα οξυγόνου (SiO_4^{4-}) και οκταεδρικά φύλλα, όπου ένα μέταλλο περιβάλλεται από 8 άτομα οξυγόνου. Εμφανίζονται σε στρωματικές δομές:

- **1:1 φυλλοπυριτικό**, όπου ένα τετραεδρικό φύλλο και ένα οκταεδρικό φύλλο συγχωνεύονται και μοιράζονται τα άτομα οξυγόνου, π.χ. καολινίτης (kaolinite) και
- **2:1 φυλλοπυριτικό**, όπου ένα κεντρικό οκταεδρικό φύλλο συγχωνεύεται με δύο εξωτερικά τετραεδρικά φύλλα οπότε τα άτομα οξυγόνου του οκταεδρικού φύλλου ανήκουν ταυτόχρονα και στα τετραεδρικά φύλλα, π.χ. πυροφυλλίτης (pyrophyllite), μαρμαρυγίας (mica).

Οι σημαντικότεροι άργιλοι που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι της δομής 2:1 (σχ. 1.21) και ανήκουν στην ομάδα των ορυκτών αργίλων που ονομάζονται σμηκτίτες (smectites) [94]. Το σημαντικότερο μέλος είναι ο μοντμοριλλονίτης με γενικό τύπο: $\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ [49].



Σχήμα 1.21 Δομή μοντμοριλλονίτη (2:1 φυλλοπηριτικών αργίλων) [95]

Το πάχος κάθε μεμονωμένου στρώματος είναι $\sim 1\text{nm}$ και οι πλευρικές διαστάσεις κυμαίνονται από $\sim 30\text{nm}$ μέχρι μερικά μm , αναλόγως της αργίλου, την προέλευση και την μέθοδο παρασκευής. Ο λόγος μήκος/πάχος κάθε μεμονωμένου αργιλοπηριτικού φύλλου είναι ιδιαίτερος υψηλός, φτάνοντας σε τιμές μεγαλύτερες από 1000 [96]. Παρουσιάζονται σε συσσωματώματα 5–10 φύλλων που συγκρατούνται σε απόσταση $3\text{-}4\text{\AA}$ μεταξύ τους, με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals.

1.3.2. Υβριδικά σύνθετα υλικά

Το πιο πρόσφατο ενδιαφέρον, στην νανοτεχνολογία και την έρευνα των προηγμένων πολυμερικών υλικών, αφορά έναν νέο τύπο σύνθετων υλικών αναφερόμενα με τον όρο υβριδικά υλικά (hybrid materials). Οι μελέτες αυτές επικεντρώνονται στην επιλογή κατάλληλου συνδυασμού υλικών πλήρωσης, των οποίων η φύση ήδη και μεμονωμένα επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών. Υβριδικά υλικά λαμβάνονται όταν συμμετέχουν τουλάχιστον δύο ή και περισσότερα διαφορετικά εγκλείσματα, εντός της πολυμερικής μήτρας. Επιδιώκεται η ανάπτυξη υβριδικών υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες, σε σχέση με τα αντίστοιχα απλά/διμερή νανοσύνθετα, με παρουσία ενός είδους νανοδομημένου πληρωτή. Αυτό προκύπτει συνήθως από διάφορους συνδυασμούς ανθρακούχων και ανόργανων νανοπληρωτών με πολυμερικές μήτρες [1].

Η εισαγωγή ενός μικτού (υβριδικού) συστήματος νανοσωματιδίων πλήρωσης σε πολυμερικές μήτρες ενισχύει τις μακρο- και μικρο- ιδιότητες των σύνθετων υλικών ως αποτέλεσμα των συνεργικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των πληρωτών και ταυτόχρονης

δημιουργίας ενός μοναδικού δικτύου των πληρωτών εντός του πολυμερικού πλέγματος. Η συνέργεια διάφορων τύπων νανο-πληρωτών άνθρακα και συνδυασμοί νανο-καρβονικών υλικών με ανόργανα εγκλείσματα εκδηλώνεται με τη μεταβολή των περισσότερων ιδιοτήτων των υβριδικών σύνθετων πολυμερών σε σχέση με τις ιδιότητες ενός συστήματος που περιέχει έναν μόνο πληρωτή στη μάζα του πολυμερούς. Το ενισχυτικό αποτέλεσμα των υβριδικών συστημάτων σχετίζεται με: τη στερεοδομή και τη γεωμετρία των νανοσωματιδίων, τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ πληρωτών, τις επιμέρους συγκεντρώσεις τους και τις μεθόδους επεξεργασίας [97].

Οι παρατηρούμενες συνέργειες μεταξύ διαφορετικών τύπων νανοπληρωτών άνθρακα, καθώς και ορυκτών πληρωτών, παρουσιάζουν μεγάλες δυνατότητες και θα μπορούσαν να αυξήσουν σημαντικά τις εφαρμογές νανοϋλικών με βάση τον άνθρακα.

1.3.3. Μέθοδοι παρασκευής πολυμερικών νανοσυνθέτων

Τα νανοσωματίδια, ως εγκλείσματα σε πολυμερή μήτρα συνδυάζουν, από τη μια μεριά το μικρό τους μέγεθος (μία διάσταση $< \sim 100\text{nm}$) και απ' την άλλη την μεγάλη επιφάνειά τους, υψηλό λόγο μήκους/πάχους (aspect ratio), με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν σημαντική τάση σχηματισμού συσσωματωμάτων. Το φαινόμενο αυτό μειώνει την ομοιογένεια του παραγόμενου νανοσύνθετου υλικού και έχει άμεση αρνητική επίδραση, κυρίως τις μηχανικές ιδιότητές του. Για την παρασκευή ενός νανοσύνθετου επιθυμητής συμπεριφοράς επιλέγεται κατάλληλα η μέθοδος ανάμιξης, με βασικότερο κριτήριο την ενίσχυση της αλληλεπίδρασης μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος μέσω των αναπτυσσόμενων δεσμών στην διεπιφάνειά τους, η οποία παρουσιάζει ισχυρότατη επίπτωση στην τελική μορφή του νανοσύνθετου.

Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων κατά την ανάμιξη και την διασπορά τους στην πολυμερική μήτρα λαμβάνει χώρα: είτε με χημικούς δεσμούς ισχυρούς (ομοιοπολική ή ιοντική πρόσδεση) ή ασθενείς (δεσμοί υδρογόνου, δυνάμεις Van der Waals), είτε χωρίς χημική αλληλεπίδραση (με απλή ανάμιξη) [98-100].

Οι τέσσερις πιο διαδεδομένες διακριτές τεχνικές παρασκευής που απαντώνται στη βιβλιογραφία [101, 102] είναι οι εξής:

- **εμφωλιασμός τήγματος:** είναι η απλούστερη, οικονομικότερη και πιο φιλική προς το περιβάλλον μέθοδος ανάμιξης νανοσωματιδίων σε πολυμερική μήτρα. Πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες υψηλότερες του σημείου μαλάκυνσης του πολυμερούς, σε κατάσταση τήγματος, συνήθως με μηχανική ανάδευση ή με χρήση υπερήχων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η ανάμιξη νανοσωματιδίων με βάση τον άνθρακα (carbon-based) σε θερμοπλαστική πολυμερική μήτρα [103-105]. Το πολυμερές, συνήθως ευρισκόμενο υπό κοκκώδη μορφή, τήκεται και η διασπορά του εγκλείσματος επιτυγχάνεται μέσω διατμητικών δυνάμεων που ασκεί το σύστημα ανάδευσης συμβατικών μεθόδων όπως: η εξώθηση (extrusion) και η χύτευση με έγχυση (injection molding). Η μορφοποίηση των δοκιμίων λαμβάνει χώρα μέσω συμπίεσης (compression molding) συνήθως, τεχνική με πολλά πλεονεκτήματα, που όμως μειονεκτεί λόγω υψηλού ιξώδους και εμφανιζόμενων πλαστικών παραμορφώσεων στα εγκλείσματα.

- **επί τόπου (in situ) πολυμερισμός:** αναφέρεται και ως πολυμερισμός ενδοπαρεμβολής (intercalation polymerization), περιλαμβάνει ανάμειξη του εγκλείσματος με το μονομερές ή προπολυμερές ή διαλύματος του μονομερούς και ακολουθείται από πολυμερισμό, με την παρουσία του εγκλείσματος σε διεσπαρμένη φάση. Η διασπορά επιτυγχάνεται με το μονομερές αρχικά να παρεμβάλλεται μεταξύ των νανοσωματιδίων και στη συνέχεια πραγματοποιείται ο πολυμερισμός. Είναι η πρώτη μέθοδος που εφαρμόστηκε για νανοσύνθετα με βάση το πολυαμίδιο-6 (PA), από την ερευνητική ομάδα της Toyota [106-108] και έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε πολυμερικά σύνθετα πολυμερούς/φυλλόμορφου πηλού (polymer/nanoclay) [96] και πολυμερούς/οξειδίου του γραφενίου (polymer/graphene oxide) [109].

Στην τεχνική αυτή υπάρχει το ενδεχόμενο τα σωματίδια του πληρωτή να επιδράσουν στην διαδικασία πολυμερισμού επηρεάζοντας την χημική δομή του τελικού πολυμερούς. Σημαντικό όμως πλεονέκτημα αποτελεί η δυνατότητα εφαρμογής της στην παραγωγή νανοσύνθετων, τόσο χωρίς ομοιοπολική πρόσδεση (με ασθενείς ή καθόλου αλληλεπιδράσεις μήτρας/πληρωτή), όσο και με ομοιοπολική πρόσδεση μήτρας/εγκλείσματος μέσω χημικής τροποποίησης της μήτρας ή του εγκλείσματος. Επιπλέον, ο επί τόπου πολυμερισμός αναφέρεται στην παρασκευή νανοσύνθετων με θερμοσκληρυνόμενες πολυμερικές μήτρες, όπου μπορεί να οδηγήσει τόσο σε εμφωλιασμένα όσο και σε αποφωλιδομένα νανοσύνθετα [110, 111]. Αποτελεί σ' αυτή την περίπτωση, ιδιαιτέρως πολύτιμη τεχνική σύνθεσης, καθώς νανοσύνθετα με μήτρες θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι αδύνατο να παραχθούν με εμφωλιασμό τήγματος.

- **εμφωλιασμός πολυμερούς από διάλυμα:** αποτελεί μία από τις πλέον συνήθεις μεθόδους παραγωγής νανοσύνθετων, υπό την προϋπόθεση ότι πολυμερές και εγκλείσμα διαλύονται εύκολα σε κοινό υδατικό ή οργανικό διαλύτη [112]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το διάλυμα πολυμερούς με νανοσωλήνες άνθρακα [113]. Ο εμφωλιασμός από διάλυμα αποτελεί διεργασία δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα η διασπορά του εγκλείσματος σε κατάλληλο διαλύτη που επιτυγχάνεται με μηχανική ανάδευση ή/και χρήση υπερήχων σε ομογενές αιώρημα. Στο δεύτερο στάδιο το πολυμερές, υπό την μορφή διαλύματος σε συμβατό διαλύτη, προστίθεται ενώ η ανάδευση συνεχίζεται, ώστε πολυμερικές αλυσίδες να εισχωρήσουν μεταξύ των εγκλεισμάτων αντικαθιστώντας τον εμφωλιασμένο διαλύτη. Το νανοσύνθετο προκύπτει μετά την εξάτμιση του διαλύτη και η μορφοποίηση δοκιμίων γίνεται συνήθως με απλή χύτευση (casting) ή χύτευση εκ περιστροφής (spin-casting) για παραγωγή λεπτού φιλμ. Έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως για υδατοδιαλυτές πολυμερικές μήτρες, όπως π.χ. πολυαιθυλενοξείδιο (PEO), πολυβινυλικό αιθέρα (PVE), πολυακρυλικό οξύ (PAA) [27, 114] κ.α., όμως έχει αναφερθεί και για μη υδατικά διαλύματα [115].

Πλεονεκτεί λόγω χαμηλού ιξώδους καθ' όλη τη διάρκεια της παρασκευής (ελάττωση συσσωματωμάτων – διευκόλυνση διασποράς) και δυνατότητας εφαρμογής στην παρασκευή εμφωλιασμένων νανοσύνθετων σε θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή χαμηλής ή και καμίας πολικότητας. Μειονεκτεί λόγω σημαντικών ποσοτήτων διαλυτών που οδηγούν σε υψηλό κόστος και σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

- **τεχνική κολλοειδούς πήγματος ή ζελατινοποίησης διαλύματος (sol-gel):** αρχικά, στο πρώτο στάδιο της διαδικασίας δημιουργείται ένα κολλοειδές διάλυμα (sol), από τα μικρά

σωματίδια των πρώτων υλών, τα οποία αιωρούνται σε ένα υγρό. Για να αποτραπεί κατά το δυνατόν η συσσωμάτωση των σωματιδίων, αυτά φορτίζονται ηλεκτρικά, έτσι ώστε να απωθούνται μεταξύ τους. Υπό συγκεκριμένες συνθήκες τα σωματίδια αλληλεπιδρούν χημικά ή ηλεκτροστατικά και σχηματίζουν ένα συνεχές τρισδιάστατο πλέγμα, που ονομάζεται ζελατίνη (gel), στο εσωτερικό της πολυμερικής μήτρας όπου και συντίθενται/αναπτύσσονται τα νανοσωματίδια από τις αντίστοιχες δομικές μονάδες ή πρόδρομες ενώσεις. Θεωρητικά η μέθοδος επιτυγχάνει πολύ καλή διασπορά και διευθέτηση εγκλεισμάτων στη μήτρα, ταυτόχρονα υστερεί λόγω υψηλών θερμοκρασιών και τάσης συσσωμάτωσης κατά την ανάπτυξης των νανοσωματιδίων. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αποτελούν η ανάπτυξη σε πολυμερή μήτρα: κεραμικών νανοσωματιδίων με τη μέθοδο λύματος-πηκτικής [116], νανοσωματιδίων μετάλλου από μεταλλικά άλατα και σύνθεση εκτοριτών με τεχνολογία κολλοειδούς πήγματος (sol-gel) [49].

1.4. Παράγοντες βελτίωσης ιδιοτήτων νανოსύνθετων

Η κατάταξη των νανοσωματιδίων διαφέρει, ανάλογα με τα υλικά, τα πεδία ενδιαφέροντος και τις εφαρμογές. Τα σωματίδια στην κλίμακα νανο-μέτρων από 1nm έως 1μm θα μπορούσαν όλα να αναφέρονται ως νανοσωματίδια [117], συχνότερα όμως και σήμερα ως νανοσωματίδια θεωρούνται αυτά στην περιοχή μεγέθους 1-100nm. Η περιοχή αυτή βρίσκεται ανάμεσα σε μεμονωμένα άτομα ή μόρια και ογκώδη (bulky) υλικά, και οι χημικές και φυσικές ιδιότητές τους διαφέρουν σημαντικά από εκείνες των ογκωδών στερεών [118]. Για παράδειγμα, ουσίες που είναι αδιαφανείς σε συνηθισμένες κλίμακες ή ακόμα και σε κλίμακα μικρών, μπορούν να γίνουν διαφανείς στη νανο-κλίμακα. Σταθερά υλικά μπορούν να μετατραπούν σε εύφλεκτα και αδρανείς ουσίες σε καταλύτες. Επίσης, η τριβή και η επιφανειακή τάση, που οδηγούν τα νανοσωματίδια σε συσσωμάτωση, αυξάνουν εκθετικά. Υπάρχουν επίσης κβαντικές αλλαγές, δηλαδή μεταβολές στο υποατομικό επίπεδο εντός των σωματιδίων νανο-κλίμακας. Αυτό όμως που προσδίδει στα νανοσωματίδια τις μοναδικές τους ιδιότητες και τα καθιστά μοναδικά, δίνοντάς τους τη δυνατότητα ν' αλληλεπιδρούν με διάφορους τρόπους, όπως προαναφέρθηκε, οφείλεται κυρίως σε δύο βασικές αιτίες:

- Το **μέγεθος** και το **σχήμα** των εγκλεισμάτων. Για την περιγραφή στη συνέχεια κρίνεται σκόπιμο να χρησιμοποιηθεί ο όρος **νανοδιάσταση** (nanostructure), ο οποίος εκφράζει συγχρόνως το σχήμα και τη δομή του σωματιδίου. Ο συνδυασμός διαστάσεων και σχήματος των εγκλεισμάτων παρουσιάζει υψηλούς λόγους επιφάνειας προς όγκο, τέτοιες αναλογίες δίνουν στα νανοσωματίδια ασυνήθιστες ιδιότητες, και αναμένεται η εμφάνιση διαφόρων φαινομένων μεγέθους ή κλίμακας (size effects). Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα σημαντικές μεταβολές των φυσικών ιδιοτήτων, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες μακροσκοπικές ιδιότητες των νανοπληρωτών.
- Την σχηματιζόμενη **διεπιφάνεια** πολυμερούς/εγκλείσματος. Στην περιοχή επαφής μεταξύ πληρωτή και μήτρας, καλούμενη διεπιφάνεια (interface), προκαλούνται αλλαγές στις πολυμερικές αλυσίδες, όπως: την πυκνότητα, την κινητικότητά τους και θερμοδυναμικές μεταβολές. Η περιοχή αυτή εμφανίζεται πολύ μεγαλύτερη/εκτεταμένη σε σύγκριση με των συμβατικών μικρο-σύνθετων, ως μία σχεδόν διαφορετική φάση, καλούμενη ενδιάμεση φάση (interphace) με ιδιαίτερη συμπεριφορά και επίπτωση τις τελικές ιδιότητες του νανოსύνθετου, ακόμη και για χαμηλή περιεκτικότητα πληρωτή.

Η σύνθεση και η ανάπτυξη προηγμένων νανοσύνθετων υλικών, έχει άμεση σχέση με την πλήρη εκμετάλλευση των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών που προαναφέρθηκαν και παρουσιάζουν τα νανοδομημένα υλικά. Η επιτυχής παραγωγή νανοσύνθετων πολυμερικής μήτρας, αποτελεί σήμερα κυρίαρχο θέμα, στον πυρήνα της ερευνητικής προσπάθειας με πλήθος δοκιμών, για την επίτευξη επιθυμητών και προβλεπόμενων αποτελεσμάτων. Οι σημαντικότερες παράμετροι που συμβάλουν στην ενίσχυση του αποτελέσματος της παρουσίας νανοσωματιδίων και στην συνολική βελτίωση των ιδιοτήτων του τελικώς παραγόμενου νανοσύνθετου είναι:

- Η **διασπορά** των πληρωτών εντός της πολυμερικής μήτρας. Ένα πλήρως διεσπαρμένο και ομογενές σύστημα γενικά παράγει περισσότερο επιθυμητές σύνθετες ιδιότητες. Η όσο το δυνατόν καλύτερη διασπορά νανοδομών με υψηλό λόγο επιφάνειας προς όγκο, αυξάνει τη συνολική επιφάνεια επαφής μήτρας/πληρωτή με αποτέλεσμα μεγαλύτερες αλληλεπιδράσεις σωματιδίων-μήτρας, αυξάνοντας τελικά τις επιδράσεις στις συνολικές ιδιότητες του υλικού.
- Η **τροποποίηση** των επιφανειών. Η τροποποιημένη επιφάνεια της πολυμερικής μήτρας, των εγκλεισμάτων ή και των δύο, αποτελεί σήμερα σημαντικό μέσο στην επίτευξη μεγαλύτερης συμβατότητας μεταξύ μήτρας/πληρωτή. Το γεγονός αυτό συμβάλει στη δημιουργία διεπιφανειών με ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις και άρα μεγαλύτερη δυνατότητα επιτέλεσης του βασικότερου σκοπού των νανοσωματιδίων του πληρωτή, της μεταφοράς επιβαλλόμενων φορτίων στη πολυμερική μήτρα.

Σχετική προσέγγιση των δύο βασικών παραγόντων επιχειρείται στη συνέχεια, που όμως αποτελούν πολύπλοκα και υπό διερεύνηση θέματα. Γενικά, για τα νανοσύνθετα υλικά δεν υπάρχει ακόμα κάποια συγκεκριμένη και αποδεκτή θεωρία ή μοντέλο που να περιγράφει ή να προβλέπει τις ιδιότητες τους, ενώ οι θεωρίες που ισχύουν για τα παραδοσιακά σύνθετα υλικά δεν μπορούν να επεκταθούν στην περίπτωση των νανοσύνθετων.

1.4.1. Διασπορά νανοπληρωτών σε πολυμερή

Πλήθος εφαρμογών των νανοσύνθετων που με την πάροδο του χρόνου αναδύεται, απαιτεί διασκορπισμό των νανοδομημένων σωματιδίων εντός ενός πολυμερικού πλέγματος. Τα διασκορπισμένα συστήματα σωματιδίων χρησιμοποιούνται κυρίως για ενίσχυση ή βελτίωση των ιδιοτήτων του σύνθετου υλικού, όπως αγωγιμότητα, αντοχή, ενεργειακή ικανότητα, αντίσταση στη φθορά, οπτικές και άλλες ιδιότητες. Για την παραγωγή ενός νανοσύνθετου με επιθυμητές και σημαντικά διαφοροποιημένες ιδιότητες απ' αυτές της πολυμερικής μήτρας, αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση η πλήρης και ομογενής διασπορά των νανοσωματιδίων στο εσωτερικό της. Τα συσσωματώματα των πληρωτών, μειώνουν την απόδοση του υλικού με τα περιλαμβανόμενα κενά να λειτουργούν ως σημεία προδιάθεσης για έναρξη ρωγμών και τελικά αστοχίας του υλικού. Τα σωματίδια, ειδικά στην νανο-περιοχή, τείνουν να συσσωματώνονται ή να δημιουργούν συμπλέγματα/συστάδες, εξ' αιτίας των κυρίαρχων διαμοριακών δυνάμεων Van der Waals μεταξύ τους [119].

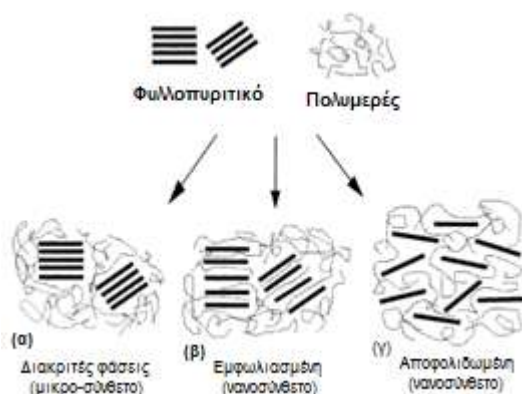
Άλλη παράμετρος που μπορεί να επηρεάσει, τις μηχανικές κυρίως ιδιότητες, είναι η ποσότητα και το σχήμα των νανοσωματιδίων του πληρωτικού. Για κάθε σύστημα

πολυμερούς/πληρωτή, υπάρχει ένα μέγιστο ποσοστό σωματιδίων που μπορούν να ενσωματωθούν στη πολυμερική μήτρα. Διαφορετικά το αποτέλεσμα, για υψηλότερες συγκεντρώσεις, είναι να εμφανίζεται το υλικό πιο εύθραυστο με μικρότερη δύναμη εφελκυσμού [120, 121].

Οι νανοσωλήνες άνθρακα με υψηλό λόγο μήκους/διάμετρο, τείνουν να προσανατολίζονται παράλληλα προς σχηματισμό δεσμίδων (bundles), οι οποίες συμπλέκονται μεταξύ τους περισσότερο και παράγουν τελικά αδιάλυτες δομές, ιδίως σε πολυμερικές μήτρες [122]. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα υπόλοιπα νανοσωματίδια με βάση τον άνθρακα. Μέθοδοι βελτίωσης της διασποράς νανοσωματιδίων εντός πολυμερικής μήτρας που έχουν χρησιμοποιηθεί είναι: η υπερήχηση, η ανάπτυξη διατμητικών τάσεων (π.χ. εξώθηση για θερμοπλαστικά πολυμερή) και η προσθήκη άλλων προσμίξεων (π.χ. άμορφος άνθρακας). Οι οποίες δεν αποτελούν πάντα βελτιωτικές παρεμβάσεις, υποβαθμίζοντας σε κάποιες περιπτώσεις το τελικό αποτέλεσμα [123].

Η ομογενής διασπορά μετά από πλήρη διαχωρισμό των αργιλοπυριτικών φύλλων εντός την μάζας της πολυμερικής μήτρας είναι επίσης απαραίτητη ώστε να καταστεί δυνατή η πλήρης αξιοποίηση των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους. Η απλή ανάμιξη ενός φυλλομορφου πηλού σε μία πολυμερή μήτρα, δεν οδηγεί απαραίτητως σε νανοσύνθετο υλικό. Επίσης διαφορετικές τεχνικές σύνθεσης, για το ίδιο σύστημα πολυμερούς/εγκλείσματος, ενδέχεται να οδηγούν σε διαφορετικά αποτελέσματα, ενώ ακόμη και με μικρές διαφοροποιήσεις η ίδια τεχνική δεν καταλήγει σε ισοδύναμο αποτέλεσμα [124].

Μελέτες σε σύνθετα υλικά με βάση νανοπηλούς υποδηλώνουν την ύπαρξη τριών γενικών καταστάσεων διασποράς των στρωμάτων σε μικροκλίμακα: στοιβαγμένες (stacked), παρεμβαλλόμενες (intercalated) ή απολεπισμένες (exfoliated), όπως φαίνεται στο σχήμα 1.22. Παρόμοιες μορφολογίες έχουν παρατηρηθεί στη βιβλιογραφία και για νανοσύνθετα συστήματα με GO-παράγωγα/πολυμερές και GNP/ πολυμερές και συνεπώς έχει προταθεί η επέκταση αυτής της ορολογίας και στα συστήματα αυτά [109].



Σχήμα 1.22 Σχηματική απεικόνιση τριών μορφολογικών καταστάσεων: (α) διαχωριζόμενες φάσεις, (β) εμφωλιασμένα, (γ) αποφυλλοποιημένα [95, 96]

Σε μη αναμίξιμα συστήματα, λόγω χαμηλής συνάφειας οργανικών και ανόργανων συστατικών, το πολυμερές αδυνατεί να διεισδύσει ανάμεσα στα στρώματα της αργίλου, οπότε παρατηρείται συνήθως διαχωρισμός σε διακριτές φάσεις. Έτσι, λαμβάνονται συμβατικά μικρο-σύνθετα (σχ. 1.22α) με αποτέλεσμα υποβαθμισμένες μηχανικές ιδιότητες και χαμηλή αντοχή των υλικών [96, 125].

Η δημιουργία νανοσύνθετων υλικών, ανάλογα με την φύση των υλικών και την χρησιμοποιούμενη μέθοδο, καταλήγει σε σύνθεση δύο διαφορετικών τύπων νανοσύνθετων, αυτές είναι της αποφυλλοποιημένης δομής (exfoliated structure) και της εμφωλιασμένης δομής (intercalated structure) όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.22 [126].

Στην εμφωλιασμένη δομή τα μακρομόρια της πολυμερικής μήτρας εισβάλουν μεταξύ των διατεταγμένων στρωμάτων της αργίλου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της μεταξύ τους απόστασης και τη δημιουργία μιας τακτικής πολυστρωματικής δομής εναλλασσόμενων στρωμάτων αργίλου και πολυμερούς (σχ. 1.22β). Ο εμφωλιασμός οδηγεί σε απομάκρυνση των αργιλικών στρωμάτων κατά 20-30Å και επαναλαμβανόμενες αποστάσεις.

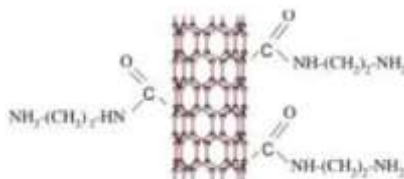
Στην αποφυλλοποιημένη δομή τα στρώματα της αργίλου διαχωρίζονται πλήρως και διασπείρονται ξεχωριστά εντός της πολυμερικής μήτρας (σχ. 1.22γ). Στην περίπτωση αυτή η παρουσία του πολυμερούς διαχωρίζει τα αργιλικά στρώματα κατά 80-100Å και περισσότερο. Τέτοιες δομές παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω μεγιστοποίησης αλληλεπιδράσεων πολυμερούς/φυλλοπιριτικού, ενεργοποιώντας τη συνολική επιφάνεια του νανοδομημένου υλικού με αποτέλεσμα δραστηκότερες μεταβολές των φυσικοχημικών ιδιοτήτων [127].

Νανοσύνθετα εμφωλιασμένης δομής παρασκευάζονται κυρίως με τις τεχνικές της ανάμιξης τήγματος ή με επιτόπου (in situ) πολυμερισμό. Στη δημιουργία νανοσύνθετων αποφυλλοποιημένης δομής συμμετέχουν μεταβλητές όπως, η φύση του νανοσωματιδίου, η διαδικασία ανάμιξης και παράγοντες που χρησιμοποιούνται για την σκλήρυνση του [49].

1.4.2 Τροποποίηση νανοπληρωτών

Η ενεργοποίηση της επιφάνειας των νανοδομημένων ανθράκων, έχει αποδειχθεί ότι είναι δυνατόν να αυξήσει την συμβατότητα μήτρας/πληρωτή. Η επιφανειακή τροποποίηση προκύπτει με φυσικές ή χημικές διεργασίες, κατά την διάρκεια της συνθετικής πορείας, μέσω κατάλληλης ρύθμισης των παραμέτρων της [128]. Η τροποποίηση διαφόρων πληρωτών άνθρακα πραγματοποιείται με την εισαγωγή νέων λειτουργικών/δραστικών ομάδων ή την αφαίρεση υπαρχουσών. Συνήθως ακολουθεί ως επόμενο στάδιο, μετά την συνθετική διαδικασία και λαμβάνει χώρα μέσω χημικών, αλλά και θερμικών κατεργασιών που μπορούν να ελέγχουν την φύση και την ποσότητα των ενεργών ομάδων [129, 130].

Η επιφανειακή τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα αποτελεί τη συνηθέστερη και πλέον αποτελεσματική μέθοδο για ομογενή διασπορά των CNTs εντός πολυμερικής μήτρας και την ενίσχυση των αλληλεπιδράσεων στη διεπιφάνεια, δημιουργώντας μεγαλύτερη συμβατότητα μήτρας/CNT [131]. Η χημική τροποποίηση (σχ. 1.23), πραγματοποιείται με την προσθήκη δραστικών/λειτουργικών ομάδων, όπως καρβοξύλια(-COOH), υδροξύλια (-OH), αμινομάδες (-NH₂) κ.α., οι οποίες επιλέγονται με βάση τις επιθυμητές ιδιότητες και κυρίως την πολυμερική μήτρα υποδοχής [132, 133]. Οι χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την πορεία τροποποίησης, είναι συνήθως ισχυρές, με αποτέλεσμα μερική υποβάθμιση των ιδιοτήτων τους, όπως θραύση των CNTs, δομικές ατέλειες κ.α.

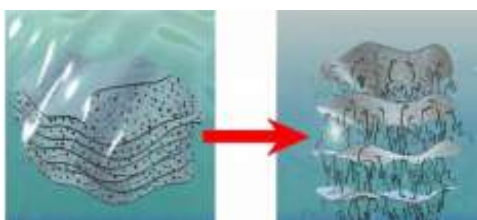


Σχήμα 1.23 Σχηματική απεικόνιση αμινο-τροποποιημένου SWCNT [134]

Αντίστοιχα, χημικά τροποποιημένο οξειδίο του γραφενίου (modified graphene oxide, mGO) προκύπτει, με προσθήκη διαφόρων χημικών ομάδων στα νανοφυλλίδια του GO, με τη δημιουργία ομοιοπολικών και μη δεσμών [135]. Το παραγόμενο mGO παρουσιάζει ενδιαφέρουσες ιδιότητες και τελευταία χρησιμοποιείται σε πλήθος εφαρμογών. Η συνηθέστερη ομοιοπολική πρόσδεση, λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας, πραγματοποιείται με αντιδράσεις διάνοιξης δακτυλίου (ring-opening) μεταξύ εποξυ-ομάδων στην επιφάνεια των GO φύλλων και αμινομάδων συνδεδεμένων οργανικών μορίων. Επίσης, μέσω ομοιοπολικών δεσμών μπορούν να προσδεθούν και σεκαρβοξυλικές ομάδες που βρίσκονται στις άκρες των GO νανοφυλλιδίων, δημιουργώντας τροποποιημένα φύλλα οξειδίου του γραφενίου (mGO).

Οι φυλλοπυριτιικοί άργιλοι έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως σε υδατοδιαλυτές πολυμερικές μήτρες, λόγω της έντονα υδρόφιλης επιφάνειάς τους, ως αποτέλεσμα παρουσίας μεταλλικών ιόντων στον διαστρωματικό χώρο των πηλών. Αποτέλεσμα αυτού είναι η χαμηλή συμβατότητά τους με την συντριπτική πλειοψηφία των μη υδρόφιλων πολυμερών [136]. Για να καταστεί δυνατή η διασπορά και η ανάμιξη των φυλλοπυριτικών σ' αυτά είναι απαραίτητη η οργανική τροποποίηση της επιφάνειάς τους, με στόχο τη μείωση της επιφανειακής ενέργειας και των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των φυλλιδίων. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί με την αντικατάσταση των αλκαλικών κατιόντων (Na^+ ή K^+) που βρίσκονται στα ενδιάμεσα στρώματα από οργανικά επιφανειοδραστικά (surfactants). Τα σχετικά μικρά ιόντα (Na^+) ανταλλάσσονται με περισσότερο ογκώδη οργανικά κατιόντα. Η αντίδραση ανταλλαγής ιόντων έχει δύο συνέπειες: α) το διάκενο μεταξύ των μεμονωμένων φύλλων διευρύνεται επιτρέποντας την μετακίνηση των πολυμερών αλυσίδων μεταξύ τους, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.24 και β) οι επιφανειακές ιδιότητες κάθε μεμονωμένου φύλλου αλλάζουν από υδρόφιλου σε υδρόφοβου [25].

Η επιφανειακή οργανική τροποποίηση πραγματοποιείται μέσω αντιδράσεων ιονανταλλαγής συνήθως από τεταρτοταγή ιόντα αλκυλαμμωνίου (alkylammonium, R_4N^+), ενώ εναλλακτικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν αντίστοιχα φωσφώνια (phosphonium, R_4P^+) και σουλφώνια (sulfonium, R_4S^+) [137, 138].



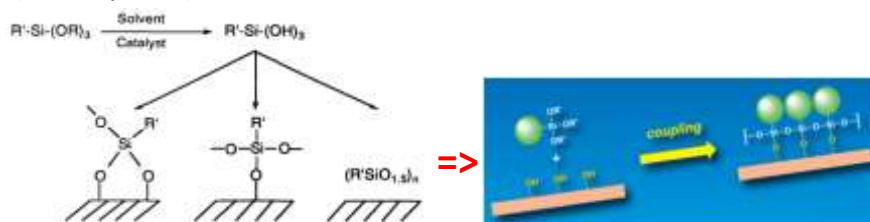
Σχήμα 1.24 Σχηματική απεικόνιση της αντίδρασης ιονανταλλαγής [25]

Πλήθος οργανικών μορίων έχουν χρησιμοποιηθεί στην τροποποίηση νανοσωματιδίων και σχηματισμό λειτουργικών παραγώγων υψηλότερης αποδοτικότητας, όπως αλειφατικές ή αρωματικές, πρωτο-, δευτερο- και τριτο-ταγείς αμίνες, αμινοξέα, ολιγομερή και σιλάνια.

Οι συχνότεροι παράγοντες σύζευξης σιλανίου, αποτελούν οργανοπυριτικές ενώσεις που περιέχουν δύο ειδών λειτουργικές ομάδες διαφορετικής δραστηριότητας. Η μία λειτουργική ομάδα αντιδρά με οργανικές ενώσεις και η άλλη με ανόργανες. Η γενική δομή τέτοιων παραγόντων σύζευξης έχει την εξής μορφή: $\text{Y-R-Si}(\text{CH}_3)_{3-n}-\text{X}_n$, όπου το Y είναι μη υδρολυόμενη οργανο-λειτουργική ομάδα συνδεδεμένη με οργανικά υλικά, όπως: βινυλο-, εποξυ-, μερκαπτο-, μεθακρυλικές και άμινο- ομάδες κ.α. Και X υδρολυόμενη λειτουργική ομάδα, υφιστάμενη υδρόλυση με νερό ή υγρασία προς σχηματισμό σιλανόλης, συνδεδεμένη

με ανόργανα υλικά. Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα του X με εκτεταμένη εφαρμογή περιλαμβάνουν χλώριο, αλκοξυ- και ακετοξυ- ομάδες.

Απλοποιημένο σχεδιάγραμμα του μηχανισμού σύνδεσης παρουσιάζεται το σχήμα 1.25, με τη δράση των παραγόντων σύζευξης σιλανίου, στην διεπιφάνεια μεταξύ ανόργανων (π.χ. γυαλί, μέταλλα, ανθρακούχα, ορυκτά νανο- και μη σωματίδια) και οργανικών υλικών (πολυμερή, επιστρώσεις και συγκολλητικά κ.α.).



Σχήμα 1.25 Συντακτικός τύπος υδρολυμένου σιλανίου και πολυσιλοεσξιοξάνης [139]

Οι παράγοντες σύζευξης σιλανίου αποτελούν αποτελεσματικές λύσεις για βελτιωμένη προσκόλληση της διεπιφάνειας μεταξύ οργανικών και ανόργανων υλικών και έχουν χρησιμοποιηθεί συχνά για να ενισχύσουν την αντοχή και να βελτιώσουν την πρόσφυση σε σύνθετα πολυμερή ενισχυμένα με ίνες γυαλιού [140, 141]. Ενισχύουν τη φυσική, μηχανική και χημική σύνδεση μεταξύ πληρωτή και πολυμερικής μήτρας και αυξάνοντας τη συμβατότητα των δύο υλικών, προσφέρουν μεγαλύτερη αντοχή και αντίσταση στην επίδραση του νερού στην διεπαφή. Βελτίωσαν επίσης τους δεσμούς βουλκανισμένων ελαστομερών και σκληρυνόμενων σε θερμοκρασία δωματίου πολυμερών με ίνες γυαλιού και μέταλλα [139].

Εκτός της βελτιωμένης πρόσφυσης μιας διεπαφής, διερευνώνται και σε άλλες εφαρμογές π.χ. σύνθεση δικτυωτών πολυμερών με υγρασία, λόγω αντιδραστικότητας της υδρολυτικής λειτουργικής ομάδας ή προσδίδοντας αντιστατικές και αντιβακτηριδιακές ιδιότητες με επιφανειακή κατεργασία και χρήση παραγόντων σύζευξης σιλανίου. Αναμένεται μελλοντικά, να εφαρμοστούν σε πολλά πεδία [142], όπως προσφάτως σε κατασκευή ανόργανων-οργανικών υβριδικών υλικών, πλαστικοποίηση πλακών για τυπωμένα κυκλώματα, τεχνητό μάρμαρο, πλαστικοί μαγνήτες και βιοδραστικές ενώσεις ακινητοποιημένες με σίλικα κ.α.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο

ΤΕΚΜΗΡΙΩΣΗ ΤΟΥ ΘΕΜΑΤΟΣ – ΣΚΟΠΟΣ

“Βιβλιογραφική ανασκόπηση”

2.1. ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ

Οι συνθετικές ρητίνες είναι πολυμερικά παχύρευστα υλικά με ιδιότητες παρόμοιες με αυτές των φυσικών ρητινών, ενώ χημικώς διαφέρουν πολύ από τις φυτικά εκκρινόμενες ρητινοειδείς ενώσεις. Το 1907 ο Leo Baekeland εφεύρε το πρώτο συνθετικό πολυμερές, μια ρητίνη φαινόλης-φορμαλδεΐδης που ονομάζεται βακελίτης και παρασκευάζεται από αλυσίδες χημικώς διασυνδεδεμένων πολυμερών [143]. Αυτό αποτέλεσε το πρώτο δείγμα μιας ολόκληρης τάξης πολυμερών, τα θερμοσκληρυνόμενα (thermosetting) πολυμερή [144].

Έκτοτε, η χημεία πολυμερών έχει σημειώσει σημαντική άνοδο, τόσο από επιστημονική όσο και από οικονομική άποψη. Η παγκόσμια αγορά πολυμερών μετράται σήμερα σε εκατοντάδες εκατομμύρια μετρικούς τόνους, όπου σε μεγάλο βαθμό κυριαρχούν τα θερμοπλαστικά πολυμερή [145], με μακριές πολυμερικές αλυσίδες διαμοριακά διασυνδεδεμένες με εμπλοκές (entanglements), δεσμούς υδρογόνου και υαλώδεις περιοχές [146]. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή αντιπροσωπεύουν περίπου το 10% της συνολικής παραγωγής, ωστόσο, είναι αναντικατάστατα λόγω των ανώτερων μηχανικών ιδιοτήτων και της χημικής αντίστασης που προσδίδουν οι χημικές τους διασταυρώσεις [147].

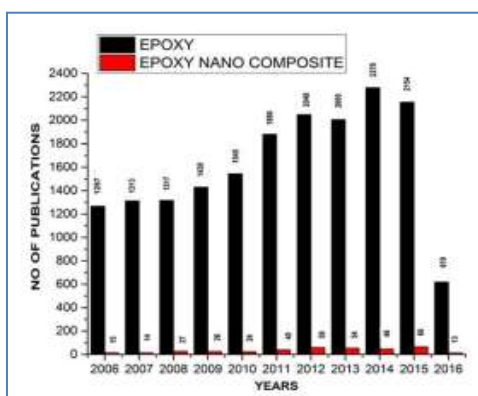
Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι κυριότερες θερμοσκληρυνόμενες συνθετικές ρητίνες με βασικές εφαρμογές και μία ενδεικτική οικονομική αποτίμηση της αγοράς.

Πίνακας 2.1 Θερμοσκληρυνόμενες συνθετικές ρητίνες [148]

ΣΥΝΘΕΤΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ	Πωλήσεις (εκ. £)	Σημαντικές εφαρμογές
Φαινολικές	3.222	Ηλεκτρικές μικροσυσκευές, καλωδιώσεις συσκευών, διακόπτες, λαβές σκευών κουζίνας
Ακόρεστοι πολυεστέρες	1.496	Κατασκευές και βιομηχανίες μεταφορικών μέσων
Πολυουρεθάνες	1.102	Μονώσεις κτιρίων, ψύξη
Άμινο-ρητίνες	2.185	Καλωδιώσεις συσκευών, μορφοποιημένα προϊόντα, ηλεκτρικά εξαρτήματα, κόλλες
Εποξειδικές	602	Επιχρίσματα, δάπεδα και κατασκευές, ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές εφαρμογές, κόλλες, ενισχυόμενα

Από την άποψη της επεξεργασίας, οι θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες παρασκευάζονται από ένα αρχικό υγρό μίγμα πολυλειτουργικών οργανικών μορίων που αντιδρούν σταδιακά μεταξύ τους σχηματίζοντας ένα τρισδιάστατο στερεό δίκτυο, ενώ οι θερμοπλαστικές διατίθενται στο εμπόριο με τη μορφή στερεών σφαιριδίων που τήκονται και διαμορφώνονται στην τελική τους μορφή. Το μικρό μοριακό βάρος των θερμοσκληρυνόμενων προδρόμων αποτελεί πλεονέκτημα στο στάδιο παραγωγής, επιτρέποντας τη διαμόρφωση μιγμάτων χαμηλού ιξώδους που προσφέρουν μοναδική ευκαμψία στην εφαρμογή, όπως επικάλυψη ή διαβροχή ινών. Απαραίτητος είναι και ο έλεγχος της κινητικής του ιξώδους κατά την μετάβαση από την ρευστή προς τη στερεά κατάσταση [149, 150], όπως σε περιπτώσεις που στερεά πληρωτικά μέσα (π.χ. σύνθετα υλικά [151]) ή αέρια φάση (π.χ. αφρούς [152]) αναμιγνύονται στο σύστημα πριν από τη στερεοποίησή του. Απαιτείται τότε ομοιογενής και σταθερή διασπορά της δεύτερης φάσης στην πολυμερική μήτρα, θέμα που εξακολουθεί να είναι συνεχώς αντικείμενο έρευνας στις πιο πρόσφατες τεχνολογίες που χρησιμοποιούν θερμοσκληρυνόμενα υλικά [153, 154].

Η κλασική κατηγορία εποξικών ρητινών, παράγεται μέσω αντιδράσεων πολυμερισμού–πολυπροσθήκης ή πολυσυμπύκνωσης και χρησιμοποιείται ως θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές για κόλλες και σύνθετα υλικά (πίν. 2.1). Είναι δύο φορές ισχυρότερη από το σκυρόδεμα, χωρίς ραφή και αδιάβροχη, έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως για βιομηχανικά δάπεδα, από τη δεκαετία του 1960. Από το 2000, οι εποξειδικές ρητίνες και οι ρητίνες πολυουρεθάνης χρησιμοποιούνται και σε εσωτερικούς χώρους, κυρίως στη Δυτική Ευρώπη. Στη βιβλιογραφία η μελέτη της εποξειδικής ρητίνης και των σύνθετων υλικών δεν είναι νέα, η έρευνα όμως που αφορά την σύνθεση εποξειδικών νανοσύνθετων ενισχυμένων με νανοπληρωτές δεν είναι ακόμη πλήρως καταγεγραμμένη. Οι δημοσιευμένες εργασίες σχετικές με εποξειδικά σύνθετα και νανοσύνθετα την τελευταία δεκαετία εμφανίζονται στο σχήμα 2.1.

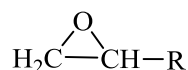


Σχήμα 2.1 Αριθμός δημοσιεύσεων τελευταίας 10ετίας σχετικές με εποξειδική ρητίνη και εποξυ-νανοσύνθετα [155]

Παρόλο που υπάρχουν εργασίες σχετικές με την προετοιμασία, το χαρακτηρισμό, τις ιδιότητες και την εφαρμογή των νανοσύνθετων, η ανασκόπηση των εποξειδικών νανοσύνθετων με ενίσχυση διαφόρων αγώγιμων νανοπληρωτών είναι αρκετά νέα στη βιβλιογραφία. Το γεγονός αυτό προσδίδει ιδιαίτερη σημασία και πρόσθετο ενδιαφέρον στην επιλογή της εποξειδικής ρητίνης ως πολυμερική μήτρα, στην παρασκευή, το χαρακτηρισμό, τις ιδιότητες και πιθανές εφαρμογές των εποξειδικών νανοσύνθετων υλικών που διαπραγματεύονται στο πλαίσιο της διατριβής.

2.1.1. Εποξειδικές ρητίνες

Οι εποξειδικές ρητίνες (epoxy resins) ανακαλύφθηκαν το 1909 από τον Prileschajew [156], και ορίζονται ως προ-πολυμερή χαμηλού μοριακού βάρους που περιέχουν περισσότερες από μία εποξειδικές ομάδες της μορφής [157]:



Ο όρος «εποξυ» αποτελεί πρόθεμα αναφερόμενο στη γέφυρα ενός ατόμου οξυγόνου, το οποίο συνδέεται ταυτόχρονα με δύο γειτονικά άτομα άνθρακα ήδη συνδεδεμένα μεταξύ τους με συγκεκριμένο τρόπο. Ενώ, «εποξειδικές» είναι οι ενώσεις που περιέχουν αυτόν τον τριμελή δακτύλιο. Είναι αιθέρες στους οποίους, ο ευκόλως διασπώμενος τριμελής δακτύλιος, προσδίδει ασυνήθιστες ιδιότητες.

Οι εποξειδικές ρητίνες είναι τα σημαντικότερα και τα πλέον μελετημένα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή, ευρέως χρησιμοποιούμενα ως μήτρες σε ενισχυόμενα (reinforced) σύνθετα υλικά. Μορφοποιούνται και καθίστανται αδιάλυτο θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές μέσω αντιδράσεων σκλήρυνσης με έναν παράγοντα σταυροδεσίματος (cross-linking agent), από μεγάλη ποικιλία υπαρχόντων υλικών σκλήρυνσης. Οι ιδιότητές τους εξαρτώνται από τον συνδυασμό του τύπου της εποξειδικής ρητίνης και του χρησιμοποιούμενου σκληρυντή [158], [159, 160]. Παρουσιάζουν καλές θερμικές, ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες, όμως είναι εύθραυστες και με φτωχή αντίσταση στη διάδοση ρωγμών [161, 162]. Για την αντιμετώπιση των μειονεκτημάτων οι εποξειδικές ρητίνες αναμιγνύονται με τροποποιητικούς παράγοντες, όπως χαμηλού μοριακού βάρους πολυμερή, ενεργές ολιγομερείς ενώσεις, πλαστικοποιητές, πληρωτικά μέσα (fillers), δραστικούς διαλύτες κ.α., που τροποποιούν το ιξώδες της ρητίνης χωρίς να επηρεάζουν την διαδικασία παραγωγής του συστήματος [163-167].

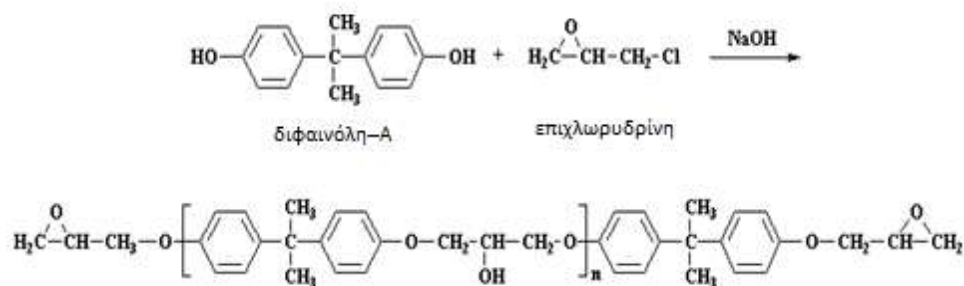
Λόγω των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων τους, της υψηλής πρόσφυσης σε πολλά υποστρώματα και των καλών θερμικών και χημικών αντιστάσεων, οι εποξειδικές ρητίνες χρησιμοποιούνται εντατικά σε ευρεία γκάμα τομέων, όπου λειτουργούν ως ενισχυμένα με ίνες υλικά, συγκολλητικά γενικής χρήσης, επικαλύψεις υψηλής απόδοσης, και υλικά ενθυλάκωσης [168, 169]. Παρουσιάζουν εξαιρετικά πλατύ φάσμα βιομηχανικών εφαρμογών, όπως στην αεροδιαστημική, την αυτοκινητο-βιομηχανία, σε ηλεκτρικά κυκλώματα, για αθλητικά βοηθήματα, ως εξωτερικά επιχρίσματα και συγκολλητικά, ως αντιρυτιδικά και αντιδιαβρωτικά υλικά με υψηλή πρόσφυση, αντοχή, σκληρότητα, εξαιρετική χημική και θερμική αντίσταση [156, 170-172].

Είναι επίσης γνωστό ότι οι φυσικές ιδιότητες των σκληρυνόμενων (cured) εποξειδικών ρητινών εξαρτώνται από τη δομή τους [173], την έκταση της σκλήρυνσης [174], τις συνθήκες σκλήρυνσης [175, 176], το χρόνο και τη θερμοκρασία σκλήρυνσης [177]. Για τον λόγο αυτό, είναι αναγκαία η γνώση και η κατανόηση των σχέσεων μεταξύ της δομής των δικτύων και των τελικών ιδιοτήτων, προκειμένου να παραχθούν ρητίνες με εφαρμογές υψηλής απόδοσης [178, 179]. Από τις πλέον εμπορικά διαθέσιμες εποξειδικές ρητίνες είναι τα ολιγομερή του διγλυκιδυλικού αιθέρα της διφαινόλης-A (DGEBA).

2.1.2. Αναλογία εποξειδικής ρητίνης DGEBA - σκληρυντή TETA

Ο διγλυκιδυλαιθέρας της διφαινόλης-A (DGEBA) παράγεται με την αντίδραση της επιχλωρυδρίνης με διφαινόλη-A, παρουσία ενός βασικού καταλύτη (π.χ. NaOH), όπως φαίνεται στο σχήμα 2.2 που παρουσιάζει τη χημική δομή του DGEBA. Οι ιδιότητες της ρητίνης DGEBA εξαρτώνται από τον αριθμό επαναλαμβανόμενων μονάδων. Τα μόρια χαμηλού μοριακού βάρους τείνουν να είναι υγρά και τα μόρια υψηλότερου μοριακού βάρους τείνουν να είναι πιο ιξώδη υγρά ή στερεά [180, 181].

Ο Yang κ.α. [182] συνέθεσαν εποξειδική ρητίνη χαμηλού ιξώδους με την αντίδραση πολυαιθυλενογλυκόλης και ρητίνης DGEBA. Η εποξειδική ρητίνη σκληρύνθηκε με έναν κατιονικό φωτοεκκινητή κάτω από UV ακτινοβολία. Ο Czub [183] συνέθεσε εποξειδικές ρητίνες υψηλού μοριακού βάρους από τροποποιημένα φυτικά έλαια και εποξειδικές ρητίνες διφαινόλης-A. Οι προκύπτουσες εποξειδικές ρητίνες είναι πολύ ιξώδη υγρά. Ο Wu κ.α. [184] συνέθεσαν εποξειδικές ρητίνες υγροποιημένων συμπολυμερών μπαμπού/διφαινόλης-A με διεργασία δύο σταδίων. Η διαδικασία σκλήρυνσης της συμπολυμερούς εποξειδικής ρητίνης λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου μετά την προσθήκη τριαιθυλενοτετραμίνης (TETA), εφ' όσον η σκλήρυνση είναι εξώθερμη αντίδραση.



Σχήμα 2.2 Αντίδραση παραγωγής διγλυκιδυλικού αιθέρα της διφαινόλης-Α

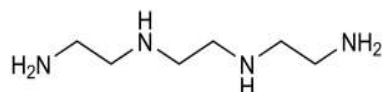
Για την παραγωγή ενός γραμμορίου μονομερούς διγλυκιδυλικού αιθέρα της διφαινόλης-Α απαιτούνται θεωρητικά δύο γραμμομύρια επιχλωρυδρίνης. Με αυτή την αναλογία η απόδοση της αντίδρασης δεν υπερβαίνει το 10%, η υψηλή απόδοση της αντίδρασης απαιτεί την επιχλωρυδρίνη σε περίσσεια. Διπλασιασμός ή τριπλασιασμός της στοιχειομετρικής αναλογίας φτάνει την απόδοση έως και 90%.

Το σημαντικό φάσμα των ιδιοτήτων και των αντίστοιχων ρεαλιστικών εφαρμογών που παρουσιάζουν οι εποξειδικές ρητίνες επιτυγχάνεται με την κατάλληλη επιλογή του συστήματος ρητίνης/σκληρυντή και τη χρήση κατάλληλου και πολύ συγκεκριμένου περιβάλλοντος σκλήρυνσης [185]. Χημικά ενεργές ενώσεις δρουν ως σκληρυντές, ενεργοποιητές ή καταλύτες της αντίδρασης και προάγουν την σκλήρυνση με καταλυτική δράση, ενώ άλλοι συμμετέχουν κατευθείαν στην αντίδραση και δεσμεύονται στη ρητίνη. Ανάλογα με το είδος του σκληρυντή η σκλήρυνση της ρητίνης μπορεί να πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία δωματίου με παραγωγή θερμότητας (εξώθερμη αντίδραση) ή να απαιτεί εξωτερικό παράγοντα θέρμανσης.

Οι σκληρυντές εποξειδικών ρητινών μπορούν να χωριστούν [156] σε τρεις κατηγορίες:

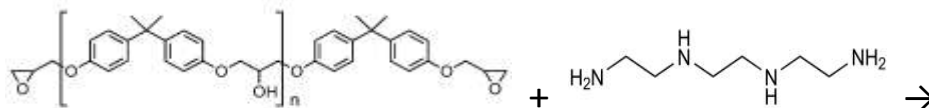
- ενώσεις με ενεργό υδρογόνο που οδηγούν σε αντιδράσεις πολυπροσθήκης,
- ιονικούς εκκινητές, διαχωριζόμενους σε ανιονικούς και κατιονικούς και
- συνδεόμενοι με το υδροξύλιο εποξειδικών ρητινών της διφαινόλης-Α.

Βασικοί σκληρυντές που χρησιμοποιεί η τεχνολογία των εποξειδικών ρητινών είναι: βάσεις κατά Lewis, ανόργανες βάσεις, πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αμίνες. Παράδειγμα σκληρυντή της εποξειδικής ρητίνης αποτελεί η δευτεροταγής τριαιθυλενο-τετραμίνη (triethylenetetramine, TETA) του σχήματος 2.3.



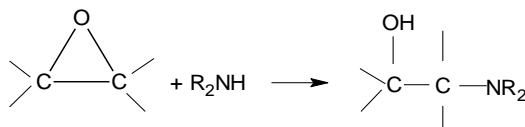
Σχήμα 2.3 Χημική δομή τριαιθυλενοτετραμίνης (TETA)

Η σύνθεση των εποξειδικών ρητινών περιλαμβάνει μία διαδικασία προσθήκης, όπου συνήθως εμπλέκεται η αντίδραση μιας πρωτοταγούς αρωματικής ή αλειφατικής αμίνης με δύο ή και περισσότερες εποξυ-ενώσεις. Η αρχική αντίδραση δημιουργεί ένα γραμμικό μόριο με δευτεροταγείς λειτουργικές αμίνες, και όπως φαίνεται στο σχήμα 2.4 αναπτύσσει έτσι γραμμικά πολυμερή μακρομόρια.



Σχήμα 2.4 Αντίδραση ανάπτυξης γραμμικού μακρομορίου ER [186]

Καθώς η αντίδραση προχωράει, δευτεροταγείς αμινομάδες των μακρομορίων αντιδρούν με εποξειδικές ομάδες, μέσω του μηχανισμού που παρουσιάζεται στο σχήμα 2.5, με αποτέλεσμα την παραγωγή μιας τριτοταγούς αμίνης. Έτσι διακλαδισμένες αλυσίδες και τελικά δομές κυκλικών δακτυλίων παράγονται δημιουργώντας ένα τρισδιάστατο δίκτυο.



Σχήμα 2.5 Μηχανισμός σταυροδεσίματος ρητίνης DGEBA με σκληρυντή TETA

Το τελικό θερμοσκληρυνόμενο σύστημα είναι θεωρητικά μία ομογενής τρισδιάστατη δομή διασυνδεδεμένων δακτυλίων που εκτείνονται σε όλο το χώρο. Η διαδικασία αυτή δεν ολοκληρώνεται ποτέ διότι όλες οι ενεργείς θέσεις είναι αδύνατον να δεσμευθούν. Σε εσωτερικές περιοχές η διαδικασία σχηματισμού δακτυλίων συμπληρώνεται σε αρκετά πρώιμα στάδια της αντίδρασης και οι νησίδες αυτές είναι πλέον θερμοδυναμικά λιγότερο συμβατές με τις γραμμικά πολυμερισμένες με μονομερή περιοχές. Αυτές οι διασυνδεδεμένες (crosslinked) νησίδες εμφανίζουν υψηλότερες τιμές της T_g απ' το υπόλοιπο χαλαρότερης διασύνδεσης πολυμερικό υλικό στο οποίο είναι διεσπαρμένες και τις περιβάλλει. Η έρευνα του σχηματισμού των δομών κατά την διάρκεια σκλήρυνσης, έδειξε ότι μπορεί να λαμβάνει διαχωρισμός φάσεων, η οποία επιδρά στις φυσικοχημικές ιδιότητες της σχηματιζόμενης πολυμερικής μήτρας. Επί παραδείγματι, η παρουσία υγρασίας μπορεί να πλαστικοποιήσει τις πιο ανοικτές/κενές περιοχές μειώνοντας την T_g περίπου κατά 10°C για κάθε 1% απορρόφηση νερού. Ενώ, οι υψηλότερου σταυροδεσίματος περιοχές είναι λιγότερο ευαίσθητες στην πρόσληψη υγρασίας, και η T_g παρουσιάζεται δύσκολα εξαρτώμενη απ' την υγρασία [186].

Η στοιχειομετρική αναλογία ρητίνης/σκληρυντή διαφέρει ανάλογα με το είδος της εποξειδικής ομάδας. Θεωρητικά υπολογίζεται από την πλήρη αντίδραση μεταξύ των εποξειδικών ομάδων της ρητίνης με τις αντίστοιχες αμινομάδες του σκληρυντή. Σε συστήματα με περίσσεια σκληρυντή κυριαρχούν οι αντιδράσεις μεταξύ εποξειδικών ομάδων και ομάδων πρωτοταγών αμινών, λαμβάνοντας χώρα σκλήρυνση. Για μη στοιχειομετρική αναλογία ρητίνης σκληρυντή, με τις εποξειδικές ομάδες να βρίσκονται σε περίσσεια, δεν πραγματοποιείται το σύνολο των σταυροδεσμών. Οπότε μετά από κάποιο στάδιο παρεμποδίζεται η διαδικασία σκλήρυνσης και χωρίς τελικά να ολοκληρώνεται, μιας και το σύνολο των αμινομάδων του σκληρυντή έχει ήδη δεσμευθεί. Η κινητική της αντίδρασης σκλήρυνσης για διαφορετικές περιεκτικότητες σκληρυντή οδηγεί αντιστοίχως σε διαφορετική πολυμερική δομή. Η στοιχειομετρική αναλογία, όπως αυτή εκφράζεται από τον λόγο εποξειδικής μήτρας/σκληρυντή, παρουσιάζει σημαντική επίπτωση στις θερμομηχανικές ιδιότητες μιας εποξειδικής ρητίνης καθώς είναι αυτός που καθορίζει την πυκνότητα των δημιουργούμενων σταυροδεσμών. Διαφορές στη στοιχειομετρική αναλογία της τάξεως των $\pm 2\%$ κ.β. ενδέχεται να επιφέρουν σημαντικές μεταβολές στις τελικές μηχανικές ιδιότητες της θερμοσκληρυνόμενης ρητίνης [187].

Στο χρησιμοποιούμενο σύστημα εποξειδικής ρητίνης του διγλυκιδυλικού αιθέρα της διφαινόλης-A (DGEBA) με σκληρυντή τριαιθυλενοτετραμίνη (TETA), με την σταδιακή αύξηση της κ.β. περιεκτικότητας του σκληρυντή εμφανίζεται μείωση της απαιτούμενης θερμοκρασίας για την ολοκλήρωση του σταυροδεσίματος στο υλικό. Η παρατηρούμενη μέγιστη μεταβολή ενθαλπίας που αντιστοιχεί και σε υψηλότερη εσωτερική ενέργεια εμφανίζεται για περιεκτικότητα σκληρυντή (TETA) 14%κ.β. Με DMA μετρήσεις διαπιστώθηκε ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g), το μέτρο αποθήκευσης (E') όπως και η πυκνότητα σταυροδεσμών (η) που υπολογίστηκε από το μέτρο ελαστικότητας στην ελαστοελαστική περιοχή, εμφανίζουν την μέγιστη τιμή τους για περιεκτικότητα TETA 14%κ.β. [188]

Αυτά τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι η στοιχειομετρική αναλογία της ρητίνης DGEBA, κατά την επίδραση του σκληρυντή, επιτυγχάνεται με TETA 14%κ.β., η οποία και χρησιμοποιείται στη σύνθεση όλων των δοκιμών που διερευνώνται στο πειραματικό μέρος.

2.1.3. Διασπορά νανοσωματιδίων

Σε πολλές αναβαθμισμένες εφαρμογές εποξειδικών ρητινών απαιτείται η διασπορά νανοσωματιδίων στην πολυμερή μήτρα, για την αύξηση ή προώθηση των ιδιοτήτων του παραγόμενου νανოსύνθετου υλικού, όπως π.χ. ηλεκτρικές ιδιότητες, μηχανική αντοχή, αντίσταση στη φθορά, σκληρότητα, θερμικές ιδιότητες, οπτικές ιδιότητες κ.α. Η διασπορά του ενισχυτικού μέσου αποτελεί βασικό πρόβλημα και ως εκ τούτου αποτελεί αναπόσπαστο στοιχείο της νανοτεχνολογίας των πολυμερών [189]. Τα νανοσωματίδια έχοντας μεγάλη αναλογία επιφάνειας προς όγκο, παρουσιάζουν αυξημένο αριθμό αλληλεπιδράσεων μεταξύ σωματιδίων και πολυμερικής μήτρας, αυξάνοντας έτσι και την επίδρασή τους επί των ιδιοτήτων του υλικού συνολικά. Μια καλά διεσπαρμένη νανοδομή έχει γενικά ως αποτέλεσμα ακόμα πιο αξιόλογες ιδιότητες του νανοςύνθετου. Για επιπλέον ενίσχυση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων, τα μεγέθη των σωματιδίων μειώνονται περαιτέρω στην νανομετρική κλίμακα, αυξάνοντας έτσι τη συνολική ενεργή επιφάνεια [190]. Η μεγάλη επιφάνεια και το μειωμένο μέγεθος, προσδίδουν στα νανοσωματίδια των πληρωτών την τάση να συσσωματώνονται (aggregate) ή να συμπλέκονται σε συστάδες (agglomerate), εξαιτίας κβαντικών αλλαγών σε υποατομικό επίπεδο, εμφάνιση τριβής και επιφανειακής τάσης λόγω των αλληλεπιδράσεων Van der Waal μεταξύ τους. Η παρουσία συσσωματωμάτων μειώνει την απόδοση του υλικού με προσθήκη ελεύθερου χώρου, που λειτουργεί ως πιθανή περιοχή αστοχίας του υλικού ή δυσλειτουργίας, ιδιαίτερα στη νανοκλίμακα.

Σε σημαντικό μέρος επιστημονικών μελετών ορισμένα συσσωματωμένα νανοσωματίδια διασκορπίζονται αρχικά σε διάφορους διαλύτες. Αυτή η προσθήκη δημιουργεί κολλοειδές και καθορίζει επαρκώς, εκτός από τις δυναμικές σχέσεις μεταξύ διεσπαρμένων σωματιδίων, τη συνολική διαμόρφωση της διάταξης του πολυμερικού πλέγματος. Αν και η συσχέτιση της μεθόδου αυτής με τα ενισχυόμενα πολυμερή είναι προφανής και βολική, η καταλληλότητά της στη σύνθεση νανοςύνθετα πολυμερών δεν αναγνωρίζεται πλήρως [191].

Διάφορες άλλες μέθοδοι επεξεργασίας έχουν αναπτυχθεί, για την επιτυχή διασπορά νανοσωματιδίων, ειδικότερα με βάση τον άνθρακα. Οι περισσότερες από αυτές τις τεχνικές μπορούν, να εφαρμοσθούν και σε νανοςύνθετα εποξειδικής ρητίνης με ενίσχυση νανοσωματιδίων άνθρακα. Μεταξύ αυτών χρησιμοποιήθηκαν, μηχανική ανάδευση, εφαρμογή υπερήχων, επεξεργασία πλάσματος για την τροποποίηση επιφάνειας, επεξεργασία με UV ακτινοβολία/όζοντος κ.α. [192]

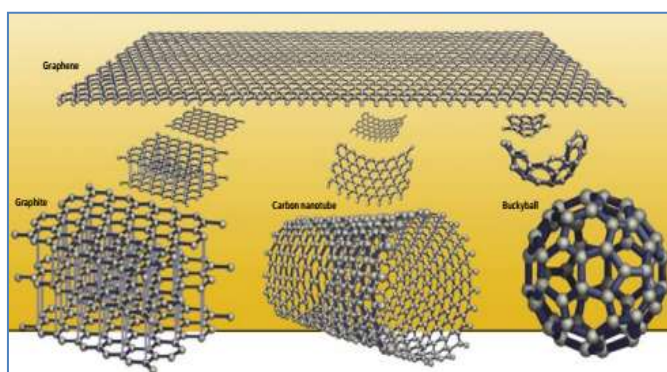
Στο στάδιο της παρασκευής εποξειδικών νανოსύνθετων, για την καλύτερη διασπορά των νανοσωματιδίων, επιλέγεται ένας συνδυασμός μηχανικής ανάδευσης και εφαρμογής υπερήχων. Ακριβώς η ίδια διαδικασία χρησιμοποιείται και κατά τη σύνθεση της καθαρής εποξειδικής μήτρας, επειδή η κατεργασία αυτή επηρεάζει και τις θερμομηχανικές ιδιότητες της ρητίνης, όπως αύξηση του μέτρου αποθήκευσης μέχρι τους 150°C και παράλληλη μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης.

Ο προσδιορισμός των βασικών παραμέτρων του πολύπλοκου αυτού συστήματος, εποξειδικής ρητίνης διγλυκιδυλικού αιθέρα της διφαινόλης-Α με τριαιθυλενοτετραμίνη, είναι απαραίτητος για την λεπτομερέστερη μελέτη των νανοσύνθετων υλικών, με μήτρα το σύστημα DGEBA/TETA, που ακολουθεί στα επόμενα κεφάλαια.

2.2. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΜΕ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ο άνθρακας έχει παρουσιάσει, στη διάρκεια των δύο τελευταίων δεκαετιών, μεγάλη δυναμική φέρνοντας επανάσταση σε διάφορες πτυχές της επιστήμης και της τεχνολογίας, με τη μορφή κυρίως των νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) και του γραφενίου (GN) [55, 67]. Οι δύο αυτές αναδυόμενες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα, ως εκπρόσωποι των **1D** και **2D** υλικών παρουσιάζουν υψηλότερες ηλεκτρικές, οπτικές, θερμικές και μηχανικές ιδιότητες σχεδόν ίδιου επίπεδου [193], με εξαιρετικό ενδιαφέρον [194, 195].

Τα νανοσωματίδια άνθρακα επίσης, έχουν χρησιμοποιηθεί κατά το παρελθόν σε πλήθος βιομηχανικών εφαρμογών ως άμορφος άνθρακας (CB), υλικό με **3D** μορφή. Επίσης, από τα πλέον ελπιδοφόρα για μελλοντικές εφαρμογές νανοϋλικά είναι οι νανοτελείες άνθρακα (C-dots) με μορφή **0D**, που προσφάτως ανακαλύφθηκαν και ερευνώνται συστηματικά κατά την τελευταία πενταετία.



Σχήμα 2.6 Φύλλο γραφενίου (πάνω), γραφίτης (κάτω-αριστερά), νανοσωλήνες άνθρακα (κάτω-κέντρο) και μόρια buckyballs/φουλερένια (κάτω-δεξιά) [196]

Το φύλλο γραφενίου είναι ένα επίπεδο, ατόμων άνθρακα σε μορφή κυψελοειδή. Αποτελεί βασικό δομικό συστατικό όλων των "γραφιτικών" υλικών που απεικονίζονται στο σχήμα 2.6. Ως γραφίτης είναι το κύριο συστατικό της "μύτης" μολυβιού, εύθρυπτο υλικό με στρώματα ασθενώς συνδεδεμένων φύλλων γραφενίου. Από το τυλιγμένο φύλλο γραφενίου σε στρογγυλεμένες κυλινδρικές φόρμες προκύπτουν οι νανοσωλήνες άνθρακα. Αποκομμένο τμήμα γραφενικού φύλλου σε σχήμα μπάλας προκύπτουν μόρια buckyballs/φουλερένια. Ενώ, υπάρχουν και συνδυασμοί δύο μορφών.

Πολυμερή σύνθετα υλικά με νανοπληρωτές άνθρακα αξιοποιούνται ήδη σε πολλές εφαρμογές, όπως στη θερμική διαχείριση, σε ηλεκτρονικές εφαρμογές, την πράσινη ενέργεια, τις μεταφορές κ.α. [197]. Με αυξανόμενη τη ζήτηση για προηγμένα υλικά με εξειδικευμένες εφαρμογές, η ανάπτυξη σύνθετων πολυμερικής βάσης με κατάλληλες φυσικοχημικές ιδιότητες και χαμηλό κόστος κατασκευής είναι πρωταρχικής σημασίας. Προηγούμενες έρευνες, για σύνθετα πολυμερή ενισχυόμενα με σωματίδια υψηλής θερμικής αγωγιμότητας όπως: αλουμίνα [198], νιτρίδιο του βορίου [199] και νιτρίδιο του αργιλίου [200], έδειξαν συμβατότητα στην αύξηση της απόδοσης των συνθέτων πολυμερών. Ωστόσο, απαιτούν υπερβολικά υψηλές ποσότητες πληρωτών (περίπου 30-60%κ.ο.) για την επίτευξη επιθυμητών ιδιοτήτων, όπως π.χ. θερμική αγωγιμότητα (1-2W/mK). Η ενσωμάτωση νανοπληρωτών με βάση τον άνθρακα οι οποίοι διαθέτουν μοναδικές νανοδομές, υψηλή αναλογία διαστάσεων (aspect ratio) και ανώτερη θερμική αγωγιμότητα, μπορούν να αποτελέσουν πληρωτές με σημαντική βελτίωση τις τελικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων πολυμερών [201-203]. Η θερμική αγωγιμότητα ενός σύνθετου υλικού εξαρτάται στενά από τον τύπο του πληρωτή και της μήτρας, οπότε με κατάλληλες επιλογές μπορεί να σχεδιαστεί μεγάλο φάσμα υλικών, όπως ηλεκτροχημικές συσκευές, κυψέλες καυσίμου, μπαταρίες, υπερπυκνωτές, θωράκιση ηλεκτρικών καλωδίων, πίνακες αυτοκινήτων, αισθητήρες χημικών ατμών, εφαρμογές σωλήνων κ.α. [204, 205]. Το επίπεδο αγωγιμότητας που απαιτείται στις βιομηχανικές εφαρμογές ποικίλλει, και μπορεί να είναι αρκετά υψηλό, οδηγώντας σε αύξηση του συνολικού ιξώδους του νανοσύνθετου με προβλήματα επεξεργασίας και επιδόσεων [206, 207]. Συμπερασματικά, δύο βασικοί λόγοι περιορίζουν τις εφαρμογές των συνθέτων πολυμερών με πληρωτές άνθρακα:

- η κακή διασπορά του νανοπληρωτή άνθρακα σε πολυμερικές μήτρες και
- το υψηλό κόστος παρασκευής των νανοπληρωτών άνθρακα, που συνεχώς περιορίζεται.

Η βελτίωση της διασποράς των πληρωτών άνθρακα σε πολυμερικές μήτρες και η μείωση της απαιτούμενης ποσότητας ,αποτελούν κρίσιμα ζητήματα για την εφαρμογή των πολυμερών σύνθετων υλικών με νανοπληρωτές άνθρακα.

2.2.1. 1D: Νανოსωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes –CNTs)

Η εμπορική διαθεσιμότητα των νανოსωλήνων άνθρακα (Carbon Nanotubes, CNTs), λόγω αυξημένης παραγωγής και σχετικής μείωσης της οικονομικής τους αξίας, επέτρεψε τη συστηματικότερη διερεύνηση της συμπεριφοράς τους σε συστήματα πολυμερικής μήτρας. Οι CNTs είναι ραβδόμορφοι σχηματισμοί με ανοικτά άκρα ή κλειστές απολήξεις με τερματικά στρογγυλεμένα καπάκια, μονού γραφιτικού τοιχώματος (SWCNTs) ή με πολλαπλά τοιχώματα γραφίτη στην πλευρική τους επιφάνεια (MWCNTs). Λόγω της μοναδικής τους στερεοδομής (1D) οι νανοςωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν εξαιρετική συμπεριφορά και καθίστανται ιδανικά υλικά ενίσχυσης και η εισαγωγή τους στην επιστήμη των υλικών μετέτρεψε την κλίμακα της ενίσχυσης από μικρο- σε νανο- διαστάσεις [208-210].

Η αξιοποίηση των εκπληκτικών μηχανικών, θερμικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν ως υλικά, σε ευρέως χρησιμοποιούμενα πολυμερικά συστήματα, είναι βασικός ερευνητικός στόχος. Οι ιδιότητες των νανοσύνθετων που προκύπτουν επηρεάζονται από την κατάσταση/βαθμό διασποράς, το σχήμα, τις επιφανειακές ιδιότητες και το σχετικό μέγεθος του πληρωτή. Διαπιστώθηκε ότι η τριβολογική συμπεριφορά και η αντίσταση στη φθορά των εποξειδικών ρητινών, υφίσταται σημαντικότερη βελτίωση όταν ενισχυθούν με πολλαπλού

τοιχώματος νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs). Οι MWCNTs ενεργούν ως φυσικά λιπαντικά μειώνοντας την τριβή και βελτιώνοντας την αντίσταση στη φθορά του πολυμερούς [211].

Είναι αποδεκτό ότι οι ιδιότητες ενός νανοςύνθετου μπορούν να διαφέρουν σημαντικά από εκείνες της καθαρής μήτρας, λόγω τόσο του μικρού μεγέθους του πληρωτή όσο και της αυξημένης διεπιφανειακής περιοχής [212, 213]. Η σχηματιζόμενη διεπιφάνεια μεταξύ επιφανείας του πληρωτή και της πολυμερικής μήτρας, παίζει έναν κρίσιμο/αποφασιστικό ρόλο στη συνολική συμπεριφορά του συστήματος. Οι ιδιότητες αυτής της φάσης εξαρτώνται από τις ιδιότητες των συστατικών μήτρας-ενισχυτικού και θα μπορούσε να «χειραγωγηθεί» σύμφωνα με τις απαιτήσεις της εφαρμογής για την οποία προορίζεται. Στην κατεύθυνση αυτή πραγματοποιήθηκαν κατάλληλες επιφανειακές τροποποιήσεις, για την αύξηση της συμβατότητας των νανοσωλήνων με πολυμερικές μήτρες.

Έχει αναφερθεί ότι, στις μηχανικές ιδιότητες εποξειδικών συνθέτων με πληρωτές χωρίς καμία επιφανειακή τροποποίηση, παρατηρείται μείωση π.χ. της αντοχής κάμψης του συστήματος, με αύξηση της περιεκτικότητας του εγκλείσματος. Ενώ, η βελτίωση της ποιότητας της διεπαφής, με αύξηση της προσροφητικής/συγκολλητικής δύναμης και της διεπιφανειακής δυσκαμψίας του συστήματος, αυξάνει τη μηχανική αντοχή με την αύξηση του πληρωτή [214].

Οι κύριοι εμφανιζόμενοι μηχανισμοί μεταφοράς φορτίων, από μήτρα σε πληρωτή [215] είναι:

- α) μικρο-μηχανικές διασυνδέσεις:** τοπικές ανομοιομορφίες κατά μήκος CNT ως αποτέλεσμα μη-εξαγωνικών ατελειών (διαφορετική διάμετρος ή καμπές), που συμβάλλουν στην πρόσφυση CNT-πολυμερούς μέσω μηχανικής σύμπλεξης,
- β) χημική δέσμευση:** διεπιφανειακή αλληλεπίδραση νανοσωλήνων-πολυμερικής μήτρας, μέσω ιοντικών ή ομοιοπολικών δεσμών, που επιτρέπει τη μεταφορά της καταπόνησης και
- γ) ασθενείς Van der Waals δεσμοί:** απουσία χημικού δεσμού και προέλευση των αλληλεπιδράσεων CNT-πολυμερούς με ηλεκτροστατικής φύσης και Van der Waals δυνάμεις.

Εκτός από την ίδια την μεσοεπιφανειακή στιβάδα, υπάρχει και η ανάγκη βελτίωσης της μορφολογίας του συστήματος για την καλύτερη διασπορά του εγκλείσματος. Η έντονη τάση των νανοσωλήνων για σχηματισμό συσσωματωμάτων δεν συμβάλλει θετικά στη συνολική συμπεριφορά του νανοςύνθετου και σε συστήματα με φτωχή διασπορά νανοσωλήνων, μεγάλο ποσοστό των MWCNTs αποκολλώνται κατά τη διάρκεια θραύσης του συνθέτου [216].

Τα πιο κοινά προβλήματα κατά την παρασκευή των νανοςύνθετων ER/MWCNTs είναι:

- **έλλειψη αλληλεπίδρασης των MWCNTs με τη εποξειδική μήτρα:** με καθοριστικό ρόλο στη μεταφορά φορτίων στα σύνθετα υλικά. Η ατομική, λεία και αδρανής επιφάνεια των νανοσωλήνων, από τυλιγμένα γραφιτικά φύλλα, δεν αλληλεπιδρά με τη πολυμερική μήτρα, με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση μεταφοράς των φορτίων από τη μήτρα στους νανοσωλήνες, κατά μήκος της επιφάνειας αλληλεπίδρασης.
- **φτωχή διασπορά των MWCNTs στην εποξειδική μήτρα:** με σημαντικό ρόλο στην σύνθεση ενισχυμένων σύνθετων υλικών. Εξαιτίας του μικρού μεγέθους, της μεγάλης επιφανειακής ενέργειας και των εσωτερικών δυνάμεων Van der Waals, οι νανοσωλήνες άνθρακα τείνουν να συσσωματώνονται αυθόρμητα. Η τάση αυτή αποτελεί ανασταλτικό παράγοντα της πλήρους εκμετάλλευσης της επιφάνειάς τους, με αποτέλεσμα την επιδείνωση της μηχανικής πρωτίστως συμπεριφοράς της εποξειδικής ρητίνης.

- **υψηλό ιξώδες του μίγματος στη συνθετική διαδικασία:** με αποτέλεσμα δύσκολη επεξεργασία στο στάδιο του πολυμερισμού της εποξειδικής ρητίνης, λόγω της παρουσίας των νανοσωλήνων άνθρακα. Η μεγάλη επιφάνεια των MWCNTs αυξάνει το ιξώδες του συστήματος ER/MWCNTs με αποτέλεσμα τον περιορισμό της διασπορά τους.

Η μερική αντιμετώπιση των δυσκολιών επιχειρείται, από σημαντική μερίδα ερευνητών, με χρήση τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα. Αυτό παρέχει πολλαπλές θέσεις δεσμών στην οργανική πολυμερική μήτρα, με αποτέλεσμα το φορτίο που επιβάλλεται στο υλικό να μεταφέρεται από το πλέγμα της πολυμερικής μήτρας στους νανοσωλήνες και αντίστροφα χωρίς τον αποχωρισμό τους.

Πολλές μέθοδοι τροποποίησης των νανοσωλήνων άνθρακα έχουν εφαρμοσθεί. Στην περίπτωση της εποξειδικής μήτρας, η τροποποίηση των νανοσωλήνων με αμινομάδες έχει χρησιμοποιηθεί και μελετηθεί περισσότερο, λόγω της υψηλότερης δραστηριότητας και των πολλών δραστικών ομάδων που προσφέρονται για αντίδραση. Οι ιδιότητες αυτές των αμινομάδων δίνουν τους αμινο-τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα την δυνατότητα ενσωμάτωσης κατευθείαν στην εποξειδική μήτρα [217-219]. Οι μη τροποποιημένοι MWCNTs είναι υδρόφοβοι, ενώ οι αμινο-τροποποιημένοι, λόγω των αμινικών ομάδων, γίνονται πιο υδρόφιλοι και αντιδρούν με ενεργές ομάδες της εποξειδικής μήτρας.

Από πολύ νωρίς πλήθος εργασιών εμφανίσθηκε για νανοσωλήνες άνθρακα με ή χωρίς επιφανειακή τροποποίηση, σε αντιδράσεις σκλήρυνσης εποξειδικών ρητινών με ενίσχυση νανοσωλήνων άνθρακα μονού, διπλού ή πολλαπλού τοιχώματος. Ο Breton [220] αναφέρει διαφορετική επίδραση, τροποποιημένων και μη MWCNTs, στο μέτρο ελαστικότητας σύνθετων υλικών. Ο Fidelous [221] αναφέρει σημαντική βελτίωση, μέχρι και 70%, στο μέτρο ελαστικότητας της εποξειδικής ρητίνης με προσθήκη 0,5%κ.β MWCNTs και μελέτη του Song [222] αποδεικνύει ότι η διασπορά νανοσωλήνων άνθρακα στην εποξειδική ρητίνη παίζει σημαντικό ρόλο.

Σε διηλεκτρικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν, βρέθηκε ότι με κατάλληλη επιφανειακή τροποποίηση των MWCNTs η διηλεκτρική σταθερά αυξάνει έως και 60 φορές. Η τροποποίηση σε αυτή την περίπτωση ήταν κατεργασία των MWCNTs με αμίνη, που χωρίς ν' αλλάζει τη γραφική δομή της επιφάνειας, συμβάλλει στην πρόσφυση μήτρας-πληρωτή με την προσθήκη ενός δεσμού C-N και ενός N-H στην περιοχή της διεπαφής. Φάσματα FT-IR του συστήματος, επιβεβαιώνουν την ύπαρξη αυτών των δεσμών και παράλληλα την εξαφάνιση των αμινομάδων (-NH₂) που υπήρχαν στα αρχικά υλικά [216].

Από την θερμική συμπεριφορά τέτοιων συστημάτων, επιβεβαιώνεται ότι η ειδική θερμότητα, όπως και η θερμική αγωγιμότητα αυξάνονται έως και 40% με τη χρήση των αμινο-τροποποιημένων MWCNTs. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης φαίνεται να μειώνεται μέχρι και 30% όταν οι νανοσωλήνες δεν ήταν αμινο-τροποποιημένοι, γεγονός που δικαιολογείται και από την παρατήρηση ότι τα μόρια της εποξειδικής ρητίνης είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τους CNTs και επομένως οι μη τροποποιημένοι CNTs μπορούν να δράσουν ως πλαστικοποιητές του πολυμερούς [223].

Η επίδραση των MWCNTs στην θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) και στη συμπεριφορά χαλάρωσης της πολυμερούς μήτρας έχει αναφερθεί για διαφορετικά σύνθετα συστήματα. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρήθηκε αύξηση της T_g [132, 218, 224], όμως σε άλλες περιπτώσεις έχει αναφερθεί μείωση για παρόμοιο σύστημα [217, 219]. Αρχική μείωση της T_g που ακολουθείται από αντίστοιχη αύξηση της T_g για

υψηλότερες περιεκτικότητες πληρωτικού, παρατηρήθηκε σε νανოსύνθετα εποξυ-νανοσωλήνων άνθρακα από τον Berriot κ.α. [225]. Σε πολλές εργασίες, η ποσότητα, η διασπορά και οι επιφανειακή κατάσταση των MWCNTs φαίνεται να παίζουν σημαντικό ρόλο, τόσο στις μεταβολές της T_g , όσο και τις μηχανικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων [211, 217].

Σε αρκετές μελέτες σημαντικό τμήμα αφιερώνεται και στην διερεύνηση της β-χαλάρωσης (T_β), η οποία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες αρκετά κάτω από το μηδέν, η συμπεριφορά αυτή στις χαμηλές θερμοκρασίες αποκτά ενδιαφέρον, επειδή είναι κρίσιμη σε εφαρμογές αεροδιαστημικής και μπορεί να οδηγήσει σε αποτυχία του συστήματος, λόγω διαφορών στους συντελεστές θερμικής διαστολής των συστατικών [218].

2.2.2. 2D: Οξείδιο του γραφενίου (Graphene oxide – GO)

Μεταξύ των νανοϋλικών άνθρακα που χρησιμοποιούνται σήμερα ως ενισχυτικά υλικά πληρώσεως είναι το γραφένιο και τα παράγωγά του, όπως οξείδιο του γραφενίου (Graphene Oxide, GO) ή λειτουργοποιημένο GO, νανοπλάκες (nanoplatelets) γραφενίου κ.α., και βρίσκονται στο προσκήνιο κατά την τελευταία δεκαετία από την ανακάλυψή του GO το 2004 [67]. Το γραφένιο είναι, από φυσική άποψη φύλλο (sheet) ατομικού πάχους $\sim 0,335\text{nm}$ ενός στρώματος (layer), θεωρητικός άπειρων αρωματικών δομών, με sp^2 υβριδοποιημένους άνθρακες με μήκος δεσμού περίπου $\sim 1,42\text{\AA}$ που διευθετούνται σε εξαγωνικό δισδιάστατο κυψελοειδές πλέγμα (honeycomb) προς σχηματισμό της γραφιτικής του δομής. Σε γενικές γραμμές, γραφίτης με λιγότερο από 10 στρώματα μπορεί να ονομάζεται γραφένιο. Η προτίμηση του γραφενίου όπως και των παραγώγων του ως υλικά πληρώσεως έναντι άλλων οφείλεται στις εξαιρετικές μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές του ιδιότητες, τη χημική του σταθερότητα, την εξαιρετικά μεγάλη ειδική επιφάνεια, και το σταδιακά μειούμενο κόστος [226, 227]. Ως παράδειγμα, στις αξιοσημείωτες ιδιότητες μονοστρωματικής στιβάδας γραφενίου χωρίς ατέλειες περιλαμβάνονται υψηλές τιμές συντελεστού ελαστικότητας ($\sim 1\text{TPa}$), εγγενούς αντοχής ($\sim 130\text{GPa}$), θερμικής αγωγιμότητας ($\sim 5000\text{W/mK}$) και ειδικής επιφάνειας ($2630\text{m}^2/\text{g}$) [122, 228].

Το GO, συνήθως πρόδρομη ένωση του γραφενίου, είναι υδρόφιλο και έτσι ασύμβατο με το μεγαλύτερο μέρος των οργανικών πολυμερών που χρησιμοποιούνται ως μήτρες. Επιπλέον, οι ισχυρές δυνάμεις συνοχής μεταξύ των γραφενικών φύλλων εμποδίζουν τη διασπορά των μεμονωμένων μονοστρωματικών φύλλων του στην μήτρα υποδοχής. Διαφέρει από το γραφένιο λόγω των δραστικών ομάδων οξυγόνου που βρίσκονται συνδεδεμένες στον γραφιτικό σκελετό, αλλά και λόγω της παρουσίας ρυτίδων/πτυχών, παρουσιάζοντας έτσι υψηλότερη επιφανειακή τραχύτητα σε σύγκριση με το καθαρό γραφένιο [229].

Η ομογενής διασπορά και η αποφυλλοποίηση των φυλλόμορφων πληρωτών σε πολυμερική μήτρα είναι ενισχυτική των μηχανικών, θερμικών και άλλων δραστικών ιδιοτήτων των νανοσύνθετων υλικών. Η ενσωμάτωση των εγγενών ιδιοτήτων του GO και εντός της μήτρας υποδοχής απαιτεί καλή μηχανική της διεπαφής GO-πολυμερικής μήτρας όπως και μέγιστη διασπορά. Σε αυτό βοηθούν αρχικά οι επιφανειακές αυτές πτυχώσεις που αλληλοσυνδέονται καλύτερα με το περιβάλλον πολυμερικό υλικό, βοηθώντας έτσι την ενδοεπιφανειακή μεταβίβαση του εφαρμοζόμενου φορτίου, μεταξύ φύλλων GO και πολυμερικής μήτρας καθιστώντας τα νανοφύλλα πιο συμβατά και καλύτερα διασπειρόμενα. Επίσης, η παρουσία διαφόρων χημικών ευαίσθητων ομάδων όπως υδροξύλια και εποξειδικά που βρίσκονται επί του βασικού επιπέδου, αλλά και καρβονυλ- ή καρβοξυλ- ομάδων ευρισκόμενων κυρίως στην

άκρη του επιπέδου, διευκολύνουν την επιφανειακή τροποποίηση του GO, εισάγοντας κατάλληλες λειτουργικές ομάδες, τόσο με ομοιοπολικές, όσο και μη ομοιοπολικές τεχνικές ενεργοποίησης. Με τον τρόπο αυτό το GO μπορεί να καταστεί εξαιρετικά πιο συμβατό με την πολυμερική μήτρα, αναστέλλοντας το στίβιγμα των στρωμάτων και ενισχύοντας την διεπιφανειακή αλληλεπίδραση/προσκόλληση με την μήτρα [230]. Τα χαρακτηριστικά αυτά δίνουν στο GO ικανοποιητική ικανότητα βελτίωσης της διασποράς σε μήτρα εποξειδικής ρητίνης [231, 232] και σε συνδυασμό με την αρκετά υψηλή αντοχή των φύλλων GO (μέτρο ελαστικότητας του Young 207.6 ± 23.4 GPa) [233] το καθιστούν πολλά υποσχόμενο υποψήφιο νανοϋλικό για τα σύνθετα πολυμερή [234, 235].

Βελτίωση των ιδιοτήτων διαφόρων πολυμερικών σύνθετων με βάση το GO αναφέρονται σε αρκετές μελέτες που εμφανίζονται στη βιβλιογραφία [236, 237]. Ο Wang κ.α. αναφέρουν ενσωμάτωση 0,3%κ.β. GO σε πολυβενζοιμιδαζόλης (PBBI) με αποτέλεσμα την ενίσχυση του μέτρου ελαστικότητας του Young κατά 17%, την αντοχή εφελκυσμού κατά 33% και την σκληρότητα κατά 88%. Σημαντικές βελτιώσεις στην ανθεκτικότητα και τη διάρκεια ζωής σε κόπωση έχουν διαπιστωθεί μέσω της προσθήκης φύλλων GO και σε θερμοσκληρυνόμενο εποξειδικό σύστημα. Λόγω των δραστικών ομάδων οξυγόνου, το GO μπορεί να ενεργοποιηθεί περαιτέρω αυξάνοντας αποτελεσματικά τα ενεργά σημεία της επιφάνειάς του, επιφέροντας επιπλέον πλεονεκτήματα στη βελτίωση της διασποράς και τις αλληλεπιδράσεις του GO με πολυμερικές μήτρες. Αρκετές μελέτες αναφέρουν επίσης σημαντική βελτίωση στις ιδιότητες του καθαρού πολυμερούς με την ενσωμάτωση του ενεργοποιημένου GO [230, 238].

Ειδικότερα, το ενδιαφέρον για τα εποξειδικής μήτρας/GO συστήματα είναι η ικανότητά τους να παράγουν ελαφρά και ανθεκτικά υλικά με αρκετά χαρακτηριστικά σημαντικού βιομηχανικού ενδιαφέροντος. Η επίδραση του GO σε ελαστική εποξειδική μήτρα μελετήθηκε από τον Allaoui κ.α., ο οποίος παρατήρησε ότι η προσθήκη 6%κ.ο. GO ενίσχυσε σημαντικά την αντοχή σε κρούση, το μέτρο ελαστικότητας του Young και την μικρο-σκληρότητα. Ωστόσο, η μέθοδος που προτείνεται για την προετοιμασία και την ανάμιξη του διαλύματος δεν διέσπειρε επαρκώς το GO στην εποξειδική μήτρα. Η μικροσκοπική εξέταση έδειξε μεγάλα συσσωματώματα, πολλών δεκάδων μικρομέτρων, μετά την ανάμιξη [239]. Εποξειδικής βάσης νανوسύνθετα παρασκευάστηκαν και από τον Liao κ.α. που μελέτησαν τις θερμο-μηχανικές ιδιότητες μετά από διασπορά GO χρησιμοποιώντας επιφανειοδραστικά και κατεργασία με υπερήχους [240]. Σύμφωνα με τον Miyagawa κ.α. το μέτρο ελαστικότητας των εποξειδικής βάσης σύνθετων αυξάνει όταν χρησιμοποιείται φθοριωμένο-GO [241].

Ομοιοπολική τροποποίηση του GO με αμινομάδες, όπως φαίνεται από τις σχετικές αναφορές στη βιβλιογραφία, είναι ένας από τους σημαντικότερους τρόπους ενίσχυσης των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μήτρας-GO. Δημιουργείται έτσι ισχυρή διεπαφή με την πολυμερική μήτρα και καθίσταται δυνατή η διασπορά σημαντικών ποσοτήτων του επιφανειακώς τροποποιημένου GO. Οργανικά τμήματα με παρουσία ανθρακικής αλυσίδας όπως π.χ. δωδεκυλαμίνη (DA) έχουν χρησιμοποιηθεί ως τροποποιητές για να προσδώσουν υδροφοβικότητα στο GO ώστε να ενισχυθεί η διασπορά του τροποποιημένου GO στη μήτρα του πολυμερούς [242]. Ο Kuila κ.α. τροποποιώντας επιφανειακά το γραφένιο με δωδεκυλαμίνη (DA) παρασκεύασαν, με ανάμιξη σε διάλυμα, σύνθετο DA-τροποποιημένου γραφενίου σε γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE), αναφέροντας ενίσχυση κατά 46% σε αντοχή στον εφελκυσμό με περιεκτικότητα 3%κ.β. DA-GO [243]. Επίσης ο Fang κ.α. παρασκεύασαν νανوسύνθετα αμινο-τροποποιημένου GO/εποξειδικής ρητίνης, που παρουσίασαν βελτίωση κάμψεως και αυξημένη δυσθραυστότητα [244]. Ενώ, ο Li κ.α.

συνέθεσαν δεκαοκτυλάμινο τροποποιημένο GO και ανέφεραν την παρασκευή νανοσύνθετων πολυστυρενίου (PS) με βελτιωμένη ηλεκτρική αγωγιμότητα [242]. Από τις παραπάνω αναφορές της βιβλιογραφίας γίνεται αντιληπτό ότι μακράς αλυσίδας αλκυλ-αμίνες προσδίδουν την απαιτούμενη υδροφοβικότητα στο GO, με αποτέλεσμα τον περιορισμό του φαινομένου της συσσωμάτωσης των μονοστρωματικών φύλλων [242], τελικά τροποποίηση του GO με αλυσίδες DA βελτιώνει αισθητά τη διασπορά του στην πολυμερική μήτρα μεταβάλλοντας τις τελικές ιδιότητες των νανοσύνθετων. Όπως αναμένεται το DA-GO δεν επηρεάζει την στοιχειομετρία της διαδικασίας σκλήρυνσης σημαντικά, επειδή η $-NH_2$ ομάδα της DA συμμετέχει σε πυρηνόφιλη αντίδραση με ενεργές εποξειδικές ομάδες του GO. Στο φάσμα υπέρυθρου (FT-IR), απουσιάζουν οι ελεύθερες δραστικές αμινομάδες $-NH_2$ του τροποποιημένου GO. Είναι λιγότερο πιθανό οι αμινομάδες του DA να μπορούν να συμμετέχουν στην αντίδραση σταυροδεσίματος με την εποξειδική μήτρα. Χωρίς να μπορεί να αποκλειστεί η πιθανότητα συμμετοχής της δευτεροταγούς αμίνης (που παραμένει στο τροποποιημένο GO) στην αντίδραση διασταυρωτής σύνδεσης/σταυροδεσίματος (crosslinking) με την εποξειδική ρητίνη. Οι φυσικές αγκυλώσεις/εμπλοκές (entanglements) μεταξύ DA-GO και εποξειδικής μήτρας ενδεχομένως να είναι υπεύθυνες για την εν μέρει αύξηση της διεπιφανειακής αντοχής [245, 246]. Ο Bortz κ.α. παρασκεύασαν νανοσύνθετο υλικό με διασπορά τροποποιημένου GO στην εποξειδική ρητίνη και οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού βελτιώθηκαν σημαντικά λόγω καλύτερης συμβατότητας του GO με την μήτρα και αποτέλεσμα αυξημένη σκληρότητα [236].

Τελικώς, η προσθήκη αλκυλαμινο-τροποποιημένων GO σε εποξειδικές μήτρες αποφέρει τελικά νανοσύνθετα με καλύτερα μέτρα ελαστικότητας Young και υψηλότερη αντοχή. Η πολικότητα αυξάνεται με την τροποποίηση και έτσι το GO συμμετέχει άμεσα ως μέρος του εποξυ-δικτύου της εποξειδικής μήτρας. Παλαιότερες έρευνες στις οποίες χρησιμοποιήθηκε GO για την ενίσχυση σύνθετων εποξειδικής βάσης γενικά δείχνουν ότι μόνο όταν περιέχεται στη μήτρα περιορισμένη κ.β. περιεκτικότητα GO επιτυγχάνεται ομογενής διασπορά. Ωστόσο, η χρονική διάρκεια της συνθετικής διαδικασίας είναι μεγάλη εξαιτίας της παρουσίας διαλύτη. Σχετικά πρόσφατα εμφανίζονται εργασίες με την πρόθεση εξάλειψης της χρήσης διαλύτη ενώ ταυτόχρονα αυξάνονται η κ.β. περιεκτικότητα σε GO και η ομοιογένεια της διασποράς του πληρωτή. Αν και τα παραγόμενα νανοσύνθετα εποξειδικής μήτρας/GO εμφανίζονται πιο εύθραυστα, εξ' αιτίας της σχετικής μείωσης στην αντοχή σε κρούση [247], εν' τούτοις, αποδεικνύεται ότι οι μηχανικές ιδιότητες, όπως σκληρότητα και αντοχή σε εφελκυσμό, εμφανίζονται σημαντικά βελτιωμένες, με την αύξηση της περιεκτικότητας του εγκλείσματος (GO) εντός της εποξειδικής μήτρας.

2.2.3. 3D: Νανοσωματίδια άνθρακα (Carbon Black – CB)

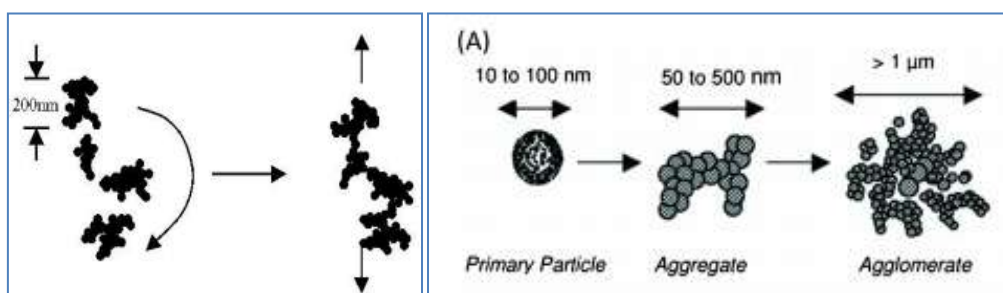
Τα νανοσωματίδια άνθρακα (Carbon-Black, CB) είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη γραφική δομή άνθρακα για την τροποποίηση μηχανικών, ηλεκτρικών και οπτικών ιδιοτήτων του μέσου στο οποίο διασκορπίζονται, και το οποίο συνήθως είναι διάφορες πολυμερικές μήτρες όπως καουτσούκ και πλαστικά [248-253]. Το CB είναι μορφή άμορφου άνθρακα, με εξαιρετικά υψηλό λόγο επιφάνειας προς όγκο και από τα πρώτα νανοϋλικά με κοινές βιομηχανικές χρήσεις, ως χρωστική σε μελάνια εκτύπωσης, φάση ενίσχυσης σε ελαστικά αυτοκινήτων και σχετικά πρόσφατα χρησιμοποιείται ως αντιστατική ή ηλεκτρικά αγωγιμη τροποποίηση πολυμερών συστημάτων. Η ενσωμάτωση του άμορφου άνθρακα (CB) ως

ενισχυτικό υλικό στα ελαστικά, κατά τον 20^ο αιώνα, προκάλεσε σχεδόν 10πλάσια αύξηση της διάρκειας ζωής τους, και έκτοτε ο άμορφος άνθρακας έχει παραμείνει ως το κυρίαρχο ενισχυτικό υλικό στα ελαστικά, καθώς και άλλα βιομηχανικά προϊόντα με βάση το καουτσούκ. Άμορφο άνθρακα περιλαμβάνουν ~30% των περισσοτέρων ενώσεων καουτσούκ.

Οι διάφοροι τύποι CB που συνήθως κατασκευάζονται είναι κλιβάνου, θερμικοί και ακετυλο-CB. Οι κλιβάνου CB παρασκευάζονται με ατελή καύση υδρογονανθράκων σε κατάλληλο φούρνο. Οι θερμικοί CB παρασκευάζονται με θερμική αποσύνθεση φυσικού αερίου, ενώ η εξώθερμη αποσύνθεση του ακετυλενίου αποδίδει ακετυλο-CB. Το ASTM D3053-04 ορίζει τον CB ως, μηχανικό υλικό, αποτελούμενο κυρίως από στοιχειακό άνθρακα, παραγόμενο από μερική καύση ή θερμική αποσύνθεση υδρογονανθράκων.

Τα νανοσωματίδια CB αποτελούνται από μικρούς κρυσταλλίτες οι οποίοι περιλαμβάνουν παράλληλα γραφίτικα στρώματα με απόσταση περίπου 0,35 έως 0,38nm σε αντίθεση με τον γραφίτη (0,35nm). Αντιπροσωπεύουν μια ενδιάμεση δομική μορφή μεταξύ γραφίτη και πραγματικά άμορφου υλικού. Αυτή η δομή ποικίλει ανάλογα με τη διαδικασία παραγωγής και τις διαφορές στο μέγεθος των σωματιδίων [248].

Τα νανοσωματίδια άνθρακα (CB) παρουσιάζονται σε συσσωματώματα σφαιροειδών ομοιόμορφων πρωτογενών σωματιδίων (σχ. 2.7), συγκεντρωμένα με μια λοβοειδή μορφολογία (σύμπλεγμα σταφυλιών), με δεδομένη συσσώρευση και διαταραγμένη διαστρωμάτωση όμοιων γραφίτικών επιπέδων. Τα πρωτογενή συσσωματώματα CB, αναφερόμενα ως «πρωτοταγής δομή», συνδυάζονται και σχηματίζουν χαλαρές «δευτεροταγείς δομές» ενώσεων/οικισμών μέσω δυνάμεων Van der Waals. Οι δευτερογενείς δομές (συσσωματώματα – agglomerates) είναι αδύναμες και συνήθως δεν παραμένουν όταν το πληρωτικό διασπείρεται, η δευτερογενής δομή διαταράσσεται ώστε να απελευθερώσουν τα επιμέρους συσσωματώματα εντός της μήτρας του πολυμερούς. Έτσι η μικρότερη διασπειρόμενη μονάδα του CB είναι το πρωτοταγές συσσωμάτωμα (aggregate) και όχι το σωματίδιο CB.



Σχήμα 2.7 Συσσωμάτωση νανοσωματιδίων άνθρακα [97]

Το μέγεθος των σωματιδίων, το μέγεθος της δομής και η χημεία της επιφάνειας είναι οι βασικές ιδιότητες των νανοσωματιδίων CB. Η διάμετρος των σφαιρικών σωματιδίων είναι η θεμελιώδης ιδιότητα που επηρεάζει και τη διασπορά του CB όταν αναμειγνύεται με ρητίνες. Γενικά, όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων CB, τόσο μεγαλύτερη είναι η δραστηριότητά του. Ωστόσο, η διασπορά γίνεται δύσκολη λόγω αύξησης της τάσης συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων. Όπως το μέγεθος των σωματιδίων, έτσι και το μέγεθος της δομής επηρεάζει επίσης τη συμπεριφορά και τη διασπορά του CB. Γενικά, η αύξηση του μεγέθους της δομής βελτιώνει τη δυνατότητα διασποράς και προσδίδει εξαιρετική αγωγή συμπεριφορά. Οι περισσότεροι CB για τη βιομηχανία των καουτσούκ περιέχουν (98+%)

στοιχειακό άνθρακα και οξυγόνο (0,2-0,5%), θείο (1-2%) και υδρογόνο (0.2-0.4%) αποτελούν την πλειονότητα των υπολοίπων συστατικών. Όσον αφορά την επιφανειακή χημεία, αρκετές μελέτες έχουν δείξει ύπαρξη διαφόρων λειτουργικών ομάδων, όπως καρβοξυλικές, φαινόλες, λακτόνες, αλδεΐδες, κετόνες, κινόνες, αιθέρες στην επιφάνεια του CB [247].

Οι δύο προσεγγίσεις που υιοθετούνται για την τροποποίηση του CB είναι: α) η τροποποίηση κατά τη διεργασία, όπου η προσθήκη των συστατικών για την *in situ* τροποποίηση CB πραγματοποιείται στον αντιδραστήρα και β) η τροποποίηση μετά τη διαδικασία, όπου η επιφάνεια του άνθρακα CB επεξεργάζεται για βελτίωση ιδιοτήτων [128].

2.2.4. 0D: Νανο-τελείες άνθρακα (Carbon quantum dots – C-dots)

Οι νανοτελείες άνθρακα (Carbon quantum Dots, CDs) βασίζονται στις προ κβαντικές τελείες (QDs), οι οποίες παρουσίαζαν ένα πολλά υποσχόμενο μέλλον, καθώς εμφανίζουν εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες. Ωστόσο, λόγω των βαρέων μετάλλων που συμμετέχουν στη δομή των QDs, όπως π.χ. του Cd [254], η προσοχή έχει στραφεί σε πράσινα υποκατάστατά τους. Οι CDs ανακαλύφθηκαν στην προσπάθεια καθαρισμού των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος με προπαρασκευαστική ηλεκτροφόρηση το 2004 [86]. Έκτοτε, πολυάριθμες μέθοδοι αναπτύχθηκαν για τη σύνθεση των CDs όπως, χημική απόσπαση [255], ηλεκτροχημική απανθράκωση [256], εκτομή με λέιζερ [257], ακτινοβολήση με μικροκύματα [258] και υδροθερμική/διαλυματοθερμική επεξεργασία [259, 260].

Διάφορες μέθοδοι χαρακτηρισμού, όπως UV/ορατού, φθορισμού, FT-IR, SEM, XPS κ.α. έχουν χρησιμοποιηθεί για η ανάλυση των CDs. Γενικό συμπέρασμα είναι ότι τα CDs είναι ένας νέος τύπος φθοριζόντων νανοσωματιδίων με βάση τον άνθρακα (μεγέθους 1 ~ 10nm) με τα εξής φασματοσκοπικά χαρακτηριστικά:

- παρουσιάζουν δύο χαρακτηριστικές κορυφές που αντιστοιχούν σε αρωματική (-C=C-) π - π^* μετάβαση (~263 nm) [261] και (-C = O) n - π^* μετάβαση (~332 nm) [262, 263].
- είναι φωτοφωταυγείς, με απορρόφηση φωτονίων δημιουργούν εξιτόνια που γρήγορα ανασυνδυάζονται και απελευθερώνουν ενέργεια εκπέμποντας φώς. Συνήθως εξαρτώνται από το μήκος κύματος διέγερσης που εμφανίζεται στα φάσματα φθορισμού [264, 265].
- περιλαμβάνουν λειτουργικές ομάδες, όπως -OH, -COOH, -C=C- [266, 267], καθώς και -NH₂ και -CONH-, ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής και τις πρώτες ύλες [268, 269].
- αποτελούνται κυρίως από C, O [270] και άλλα στοιχεία ανάλογα με τις πρώτες ύλες [271].

Η σημαντικότερη ιδιότητα των CDs είναι η φωταύγεια (PL) και καθορίζεται από την εγγενή νανοδομή τους. Επομένως, για να ενισχυθούν οι ιδιότητες PL των CDs, πρέπει να στραφεί η προσοχή στην αρχική σύνθεση για τον έλεγχο της δομής τους. Για το σκοπό αυτό, τα πολυμερή έχουν γίνει προτιμώμενοι πρόδρομοι άνθρακα [272, 273] για την παρασκευή των CDs, λόγω της γνωστής μακρομοριακής δομής τους, η οποία μπορεί να παρέχει πρότυπα για τη σύνθεση CDs με σαφή δομή. Στη βιβλιογραφία εμφανίζονται πολλές ερευνητικές εργασίες για πολυμερή και CDs, αλλά ελάχιστες για την ενσωμάτωση των CDs σε πολυμερή. Στις πρόσφατες εξελίξεις για CDs που είναι ενσωματωμένα σε πολυμερείς μήτρες περιλαμβάνονται νανოსύνθετα σε πολυμερικό πήγμα/πηκτή (gel) [274, 275], σε πολυμερή μοριακής εκτύπωσης [276, 277] και σε σύνθετες μεμβράνες πολυμερούς [278, 279], συγκρίνοντας προσπάθειες βελτίωσης του PL φαινομένου. Τα παραγόμενα νανოსύνθετα

πολυμερή παρουσιάζουν τις ιδιαίτερες PL ιδιότητες των CDs, καθιστώντας τα εφαρμόσιμα σε πεδία όπως τη βιοαποτύπωση, βιοαισθητήρες και παράδοση φαρμάκων. Επομένως, τα πολυμερή έχουν σταδιακά διεισδύσει ευρέως σε όλες τις πτυχές των CDs [280].

Λόγω της υψηλής δυνατότητας εφαρμογής τους σε διόδους εκπομπής φωτός (LED) για τη δημιουργία οθονών και άλλων φωτεινών πηγών [281-283], η υψηλή διαφάνεια και η φωταύγεια των νανοσύνθετων κβαντικών τελειών (QDs) σε πολυμερικές μήτρες [284-287] έχουν προσελκύσει τεράστια προσοχή από μηχανικούς και επιστήμονες την τελευταία δεκαετία. Ιδιαίτερα, με τα πλεονεκτήματα της σταθερότητας στο φως και της χαμηλής τοξικότητας, οι κβαντικές τελείες άνθρακα (CDs) [288-290] ανέρχονται στους σημαντικότερους υποψήφιους έναντι οποιουδήποτε άλλου ημιαγωγού QDs [291-294]. Η μεγάλη πρόκληση της βελτιωμένης απόδοσης των σύνθετων CDs/πολυμερούς επικεντρώνεται στην αναστολή του σκεδαζόμενου φωτός [295, 296]. Η αδρανής επιφάνεια των αρχικών σωματιδίων CDs δεν βοηθάει στη δημιουργία διεπαφής με συμβατή δομή [297, 298]. Αποτέλεσμα αυτού είναι τα CDs να συσσωματώνονται εντός της μήτρας υποδοχής και η σκέδαση του φωτός να μειώνεται ελάχιστα [299]. Για το λόγο αυτό, η ενίσχυση της διεπαφής μεταξύ CDs και μήτρας υποδοχής είναι προϋπόθεση παρασκευής νανοσύνθετων CDs/πολυμερούς με υψηλότερη διαφάνεια και φωταύγεια [300, 301].

Η πλέον υποσχόμενη μέθοδος ενίσχυσης της διεπαφής μεταξύ CDs και πολυμερικής μήτρας φαίνεται να είναι η ενεργοποίηση της επιφάνειας των CDs [302-307], αγκιστρώνεται στην επιφάνεια των CDs και δημιουργεί γέφυρα εντός της διεπαφής, σχηματίζοντας έτσι συμβατή διεπαφή που βελτιώνει τη διασπορά των CDs [308, 309]. Με τον τρόπο αυτό η σκέδαση του φωτός μειώνεται και τα νανοσύνθετα CDs/πολυμερούς παρουσιάζουν αυξημένη διαφάνεια και φωταύγεια.

Ο Chen κ.α. έχουν επίσης συνθέσει νανοσύνθετα με εποξυ-ενεργοποιημένα CdSe [310], η εποξειδική ομάδα δρώντας ως ένας μοριακός σύνδεσμος ενισχύει σημαντικά τη διεπαφή. Τα CdSe-εποξυ/εποξειδικά νανοσύνθετα παρουσίασαν αξιοσημείωτη αύξηση στις οπτικές ιδιότητες. Ο Yu κ.α. [311] ενεργοποίησε την επιφάνεια των CDs με ομάδες οργανοσιλάνιου, επιτυγχάνοντας αποδοτική εκπομπή υψηλής φωτοφωταύγειας για διέγερση κάτω των 450nm μήκη κύματος. Η κβαντική απόδοση της λειτουργοποιημένης επιφάνειας των CDs που διασπείρεται σε εποξειδική μήτρα μπορεί να ενισχυθεί έως 68%. Ο Karak κ.α. [312] κατασκεύασε υπερδιακλαδισμένα νανοσύνθετα εποξειδικής ρητίνης/CDs. Αμιδικοί δεσμοί σχηματίστηκαν από την αντίδραση καρβοξυλικού οξέος και εστερομάδων από τις CDs με αμινομάδες του σκληρυντή. Ελήφθη λεπτή διασπορά των CDs, λόγω χημικής σύνδεσης με την πολυμερική μήτρα, μέσω του μεγάλου αριθμού των δραστικών επιφανειακών ομάδων. Τα νανοσύνθετα παρουσίαζαν άριστη διαφάνεια και φωταύγεια.

Επίσης, ο Chen κ.α. επιλέγοντας ως λειτουργική, αμιδομάδα ομοιοπολικά συνδεδεμένη επί της επιφάνειας των CDs (CDs-NH₂), διερεύνησαν τις οπτικές ιδιότητες των CDs-NH₂ σε αμινο-σκληρυνόμενη εποξειδική μήτρα. Επειδή η λειτουργική ομάδα θα μπορούσε να συμμετέχει στην αντίδραση της σκλήρυνσης, σχηματίστηκε ομοιοπολική σύνδεση και γεφυρώθηκε σταθερά στην διεπαφή. Με τη δομή αυτή επετεύχθη σημαντική ομογενής διασπορά, με αποτέλεσμα τη μείωση της σκέδασης του φωτός και την ιδιαιτέρως βελτιωμένες τις διαφάνεια και φωταύγεια του νανοσύνθετου [313].

2.3. ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΦΥΛΛΟΠΥΡΙΤΙΚΑ (Clays – Cloisite 30B)

Οι εποξειδικές ρητίνες, όπως έχει ήδη αναφερθεί, συγκαταλέγονται στα σημαντικότερα θερμοσκληρυνόμενα μηχανικά πολυμερή και χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία. Σημαντικές προσπάθειες επικεντρώνονται στα εποξειδικά πολυμερικά συστήματα, με πλήθος ερευνών κατά την τελευταία 15ετία, να διαπραγματεύονται βελτίωση της δυσθραυστότητας των εποξειδικών ρητινών με χρήση ανόργανων σωματιδίων ως ενισχυτικά. Αυτό ωστόσο, προκαλεί παράπλευρες απώλειες σε άλλες επιθυμητές ιδιότητες και πλεονεκτήματα της πολυμερικής μήτρας [314].

Οι φυλλοπυριτικοί άργιλοι (Clays, CL), έχουν παρουσιάσει τεράστια επίδραση σε ποικίλες ιδιότητες, χωρίς ταυτόχρονα να υποβαθμίζονται πλεονεκτήματα της εποξειδικής μήτρας, όπως η αύξηση των μέτρων αντοχής, σκληρότητας, δυσθραυστότητας και φραγής αερίων, και τη μείωση της ευφλεκτότητας. Οι βελτιώσεις αυτές, οφείλονται στη μεγάλη ειδική επιφάνεια των φυλλοπυριτικών και μπορούν να ενισχυθούν περαιτέρω, αν τα φύλλα της αργίλου διασπείρονται χωριστά εντός της πολυμερούς μήτρας και ενισχυθεί η αντοχή της διεπαφής. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο, φυλλοπυριτικά νανοσύνθετα με τροποποιημένη διεπαφή προτιμώνται πάντα ως εναλλακτική λύση για να υπερκεραστούν οι συμβατικές ατέλειες των νανοσύνθετων στις διάφορες εφαρμογές τους.

Νανοσύνθετα ενισχυμένα με επιφανειακά επεξεργασμένους νανοπηλούς έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον, λόγω σημαντικών βελτιώσεων που επιφέρουν στις μηχανικές, θερμικές, ιδιότητες φράγματος και αντοχή στη θραύση συγκρινόμενα με καθαρό πολυμερές [315-318]. Προσφάτως, πολυμερή με πληρωτές φυλλόμορφης δομής, όπως φυλλοπυριτικό μοντοριλλονίτη παρουσίασαν δυναμική βελτίωση της μηχανικής αντοχής και της σκληρότητας, λόγω της λειτουργικότητας και οικονομικά αποδοτικής σύνθεσής τους [319-321]. Η μεγάλη επιφάνεια και η διασπορά θεωρούνται κυρίως υπεύθυνες για τις βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες και την αντοχή στη θραύση [322, 323].

Ωστόσο, η ευθραυστότητα αποτελεί το εγγενές πρόβλημα για αυτές τις εποξειδικές ρητίνες υψηλού σταυροδεσίματος, και η δυνατότητα περαιτέρω σκλήρυνσής τους προσελκύει μεγάλο ενδιαφέρον. Τα χαρακτηριστικά των φυλλοπυριτικών πηλών, όπως το χαμηλό κόστος, η υψηλή αντοχή (0,2 TPa ακαμψία και 1GPa αντοχή στη θραύση) και η πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια [324, 325], συντελούν στο να εμφανίζονται ως πιθανοί υποψήφιοι για ανάπτυξη υψηλής απόδοσης εποξειδικών ρητινών. Σε γενικές γραμμές, μπορούν να ληφθούν δύο τύποι νανοσύνθετων πολυμερικής μήτρας/αργιλοπυριτικού:

- Εμφωλιασμού (**intercalation**): όπου τα στρώματα της αργίλου απομακρύνονται μεταξύ τους και ακολουθεί η εισαγωγή του πολυμερούς μεταξύ αυτών και
- Αποφυλλοποίησης (**exfoliation**): όπου τα στρώματα της αργίλου αποχωρίζονται εντελώς μεταξύ τους με σχηματισμό ξεχωριστών νανοφύλλων αργίλου εντός της μήτρας.

Σε πολλές όμως περιπτώσεις η παραγόμενη δομή είναι ένα μίγμα των δύο:

- **Μικτή** δομή (αποφυλλοποιημένη/εμφωλιασμένη): όπου τα στρώματα της αργίλου σε κάποιες περιοχές αποχωρίζονται εντελώς μεταξύ τους και σε άλλες απλώς απομακρύνονται με την εισαγωγή ποσότητας προπολυμερούς μεταξύ των φυλλιδίων.

Οι Messersmith και Giannelis [326] πρώτοι ανέφεραν την παρασκευή νανοσύνθετων με βάση την εποξειδική ρητίνη και οργανικό αργιλικό πηλό (organo-clay). Διαπίστωσαν ότι, η τροποποιημένη άργιλος διασκορπίστηκε εύκολα σε DGEBA όταν υπεβλήθη σε υπερήχηση για μικρό χρονικό διάστημα, γεγονός που προσδιορίζεται από αύξηση ιξώδους σε σχετικά χαμηλές ταχύτητες διάτμησης και διαύγεια του εναιωρήματος που από αδιαφανές μεταβάλλεται σε ημιδιαφανές. Σε επόμενη εργασία, οι Wang και Pinnavaia [327] ανέφεραν την παρασκευή νανοσύνθετων υλικών με τη χρήση εποξειδικής DGEBA και την ταυτόχρονη αποκόλληση των στρωμάτων όξινου-MMT, σε υψηλές θερμοκρασίες με αυτοπολυμερισμό. Η διασπορά του πηλού δεν ήταν ομοιόμορφη, ενώ η μορφολογία του πλησίαζε περισσότερο σε εμφωλιασμένη παρά αποφυλλοποιημένη δομή.

Πρώιμη απόπειρα πραγματοποίησαν και οι Lan και Pinnavaia [328] με σημαντική ανακάλυψη την αποφυλλοποίηση του αργιλικού πηλού, χρησιμοποιώντας άλατα αλκυλαμμωνίου ως επιφανειοδραστικά, με αποτέλεσμα λεπτά στρώματα αργίλου πάχους $\sim 10\text{\AA}$ διασκορπίστηκαν στο εσωτερικό της εποξειδικής πολυμερικής μήτρας. Εκτεταμένες μελέτες έχουν διεξαχθεί από τότε σχετικά με την αποφυλλοποίηση των νανοσύνθετων συστημάτων εποξειδικής ρητίνης/φυλλόμορφου πηλού.

Ο Becker κ.α. [111] ανέφεραν τη μορφολογία, τη θερμική χαλάρωση και τις μηχανικές ιδιότητες φυλλοπυριτικών νανοσύνθετων με εποξειδικές ρητίνες υψηλής λειτουργικότητας και τις μεθόδους παρασκευής. Τροποποιημένος MMT με κατιόν οκταδεκυλαμμωνίου χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή εποξειδικών νανοσύνθετων υψηλής απόδοσης με τη μέθοδο του διασταυρούμενου επί τόπου (in situ) πολυμερισμού. Η μορφολογία των δοκιμών έδειξε κυρίως αποφωλιδωμένη δομή για χαμηλές περιεκτικότητες πηλού. Αντιθέτως, για υψηλές περιεκτικότητες (5%κ.β.) εμφάνιζαν εμφωλιασμένη δομή.

Οι Park και Jana [329] μελέτησαν τον μηχανισμό της αποφυλλοποίησης του νανοπηλού σε εποξυ/αργιλοπυριτικά νανοσύνθετα και πρότειναν το ρόλο της ελαστικής δύναμης ως κύρια δύναμη για την αποφυλλοποίηση των στιβάδων της αργίλου στα συστήματα εποξυ/νανοπηλού. Η ελαστική αυτή δύναμη που ασκείται από τα διασταυρούμενα εποξειδικά μόρια, εντός των φύλλων, εξωθεί τα εξωτερικά στρώματα της αργίλου από τα τακτοειδή, αντιτιθέμενη στις δυνάμεις που προκύπτουν από ηλεκτροστατικές και Van der Waals έλξεις, καθώς η δύναμη διάτμησης ωθεί την κίνηση του φύλλου της αργίλου κατά την αποφυλλοποίηση. Η αποφυλλοποίηση συνεχίζεται έως ότου το εποξειδικό πολυμερές μετατραπεί σε πήγμα/πηκτή (gel). Ο σχηματισμός πηκτωμάτων, από την άλλη πλευρά, επιταχύνεται με αύξηση της θερμοκρασίας σκλήρυνσης και την παρουσία στρωμάτων της αργίλου. Αποφυλλοποιημένες δομές παρήχθησαν ακόμη και όταν οι ρυθμοί των αντιδράσεων σκλήρυνσης εντός και εκτός των αργιλικών στρωμάτων ήταν συγκρίσιμοι, γεγονός που εξαλείφει την ανάγκη ταχύτερου πολυμερισμού εντός των ενδιάμεσων στρωμάτων αυτής.

Η εποξειδική ρητίνη δεν είναι εύκολο να σχηματίσει αποφωλιδωμένα φυλλόμορφα πυριτικά νανοσύνθετα, γεγονός που ενδεχομένως οφείλεται στο υψηλό ιξώδες της ρητίνης και στην έντονη τάση των νανοσωματιδίων αργίλου να συσσωματώνονται [330]. Αναφέρεται ότι ο βαθμός αποφυλλοποίησης εξαρτάται από τη δομή της αργίλου, τη θερμοκρασία σκλήρυνσης και του παράγοντα σκλήρυνσης [331]. Συνήθεις τεχνικές παραγωγής νανοσύνθετων εποξειδικών αργίλων είναι η απευθείας ανάμιξη και η ανάμιξη διαλύματος. Οι τεχνικές παράγουν σύνθετα εμφωλιασμένης ή μικτής δομής (αποφυλλοποιημένη /εμφωλιασμένη), αντί για πλήρως αποφυλλοποιημένα. Ο Vaia κ.α. [332] πρότειναν το βαθμό αποφυλλοποίησης

να μπορεί να βελτιωθεί με τη βοήθεια συμβατικών διατάξεων διάτμησης όπως είναι οι εξωθητήρες (extruders), οι αναμικτήρες (mixers), οι υπερηχητές (ultrasonicators) κ.α.

Αυτή η ιδέα εφαρμόστηκε από τους Yasmin κ.α. [324] που χρησιμοποίησαν μύλο τριών κυλίνδρων ως μέσο εφαρμογής εξωτερικών δυνάμεων διάτμησης για τη διασπορά και αποφυλλοποίηση των στρωμάτων της πυριτικής αργίλου στην εποξειδική μήτρα. Η εποξειδική ρητίνη (DGEBA) τοποθετήθηκε στο κέντρο των κυλίνδρων τροφοδοσίας και μόλις άρχισαν να κινούνται, τα σωματίδια αργίλου διασκορπίστηκαν βαθμιαία εντός της ρητίνης για ν' αποκτήσουν άμεση και μέγιστη επαφή με τους κυλίνδρους. Η διασπορά επιτυγχάνεται με τις δυνάμεις διάτμησης που δημιουργούνται μεταξύ των γειτονικών κυλίνδρων, ενώ το διάλυμα είναι ιξώδες και αδιαφανές καθώς τα πυριτικά φύλλα διασκορπίζονται και επεκτείνονται με το χρόνο. Τελικά, η ολοκλήρωση της διασποράς, παράγει ένα καθαρό και διαφανές μίγμα, το οποίο αναμίχθηκε με τον σκληρυντή. Τα νανοσύνθετα με 1,5 και 10%κ.β. περιεκτικότητες αργίλου εμφάνισαν ομοιογενή διασπορά των νανοσωματιδίων. Η μορφολογία παρουσιάζει διαταραγμένες δομές εμφωλιασμού, αντί για πλήρη αποφυλλοποίηση σε όλες τις περιεκτικότητες της αργίλου. Η σύνθεση νανοσύνθετων εποξειδικής μήτρας/αργίλου με μύλο τριών κυλίνδρων αποτελεί ελκυστική τεχνική, όμως η επεξεργασία με ανάμιξη διάτμησης παράγει αφρώδες και παχύρρευστο μίγμα που καθιστά αρκετά δύσκολη την απαέρωση με αποτέλεσμα την παρουσία νανο-φυσαλίδων στη μάζα των παραγόμενων νανοσύνθετων.

Άλλη μέθοδος προτάθηκε από τον Ma κ.α. [333] για τυχαία αποφυλλοποίηση νανοσύνθετων, με σκληρυντή διαμίνη και τροποποίηση της αργίλου που ακολουθείται από ενοφθαλμισμό με εποξειδικά μόρια και προκάλεσε μεγάλο ενδιαφέρον για την επίδρασή στα νανοσύνθετα.

Τα αποφωλιδομένης δομής νανοσύνθετα ER/πηλού προτιμώνται, λόγω της σημαντικής αύξησης της μηχανικής επίδοσης, συγκρινόμενα με τα αντίστοιχα εμφωλιασμένης δομής και τα συμβατικά σύνθετα υλικά [334, 335]. Ωστόσο, οι μηχανισμοί των διεπαφών αργίλου-εποξειδικής μήτρας δεν είναι πλήρως κατανοητοί, σχετικά με την επίδραση της διεπαφής στις ιδιότητες των νανοσύνθετων πολυμερών. Η επίδραση της διεπαφής στη σχέση δομής-ιδιοτήτων, όπως η μορφολογία, οι μηχανικές και δυναμικές ιδιότητες, παραμένει μέχρι και σήμερα ασαφής. Αρχικά, ο Brown κ.α. [336] ανέφερε τη χρήση υδροξυ-υποκατεστημένων επιφανειοδραστικών τεταρτοταγούς αμμωνίου για το σχηματισμό ισχυρής αλληλεπίδρασης με δεσμούς υδρογόνου στην εποξειδική ρητίνη, χωρίς όμως πραγματοποίηση παράλληλων μετρήσεων δυσθραυστότητας. Παρόμοια μελέτη του Wang κ.α. [337] έδειξε την επίδραση των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων στις ιδιότητες νανοσύνθετων εποξυ/πηλού χρησιμοποιώντας παράγοντα σύζευξης σιλανίου και βρωμιούχο εξυλο-τριφαινυλ-φωσφώνιο. Καμία από αυτές τις μελέτες, δεν παρέχει επαρκείς πληροφορίες σχετικά με την επίδραση των διαφορετικής ισχύος διεπαφών στη σχέση δομής-ιδιοτήτων των εποξυ/πηλού νανοσύνθετων. Στην κατεύθυνση αυτή ο Zaman κ.α. [314] ανέπτυξαν σειρά εποξυ-νανοσύνθετων με ενίσχυση πηλού για διαφορετικά επίπεδα ισχύος διεπαφής, υιοθετώντας τρεις τύπους τροποποιητών. Η επίδραση της διεπαφής στη μορφολογία της δομής (με XRD και SEM) έδειξε ότι η αντίδραση των αμινο-ομάδων του τροποποιημένου πηλού με εποξειδική ρητίνη δημιούργησε καλύτερη διασύνδεση, οδηγώντας σε σημαντική βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων [318].

Πολλά κρίσιμα ερωτήματα δεν έχουν ακόμη απαντηθεί, ειδικά σε σχέση με τη διεπαφή των νανοσύνθετων πολυμερών. Όπως η ανάπτυξη διεπαφής μεταξύ νανοσωματιδίων και πολυμερούς πλέγματος και πως η διεπαφή μπορεί να επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα στη μορφολογία και τις ιδιότητες των νανοσύνθετων. Κύριος λόγος είναι η έλλειψη πειραματικών δεδομένων και σειρές νανοσύνθετων διαβαθμισμένης ισχύος της διεπαφής [314].

2.4. ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ (Fly Ash – FA)

Ορυκτά πληρωτικά υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιομηχανικά προϊόντα για βελτίωση της απόδοσης και μείωση του κόστους. Στα ορυκτά που χρησιμοποιούνται συνήθως ως εγκλείσματα πολυμερών περιλαμβάνονται: ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3), καολίνη, υδροξείδιο του αργιλίου (ATH), τάλκης, διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) κ.α. Ωστόσο, το ανθρακικό ασβέστιο αντιπροσωπεύει περίπου το 70% των χρησιμοποιούμενων πληρωτικών υλικών. Η ιπτάμενη τέφρα (Fly Ash, FA) μπορεί να θεωρηθεί ορυκτό με βάση τη χημεία και τις φυσικές της ιδιότητες, ενώ τα χαρακτηριστικά της είναι πολύ κοντά σε μια σειρά εμπορικών ενισχυτικών. Η ιπτάμενη τέφρα (FA) είναι βιομηχανικό απόβλητο/παραπροϊόν που μπορεί να χρησιμοποιηθεί, εκτός από υποκατάστατο του τσιμέντου, ως πληρωτικό υλικό σε πολυμερείς και μη μήτρες σύνθετων υλικών επειδή αποτελεί μίγμα κεραμικών οξειδίων [338-344].

Εποξειδικά σύνθετα σε μακρο-, μικρο- και νανο- κλίμακα, με υλικό πλήρωσης ιπτάμενη τέφρα έχουν προσελκύσει, τόσο βιομηχανικό όσο ακαδημαϊκό ενδιαφέρον [345, 346]. Κυρίως έχει χρησιμοποιηθεί σε σύνθετα θερμοπλαστικής μήτρας [347-352] και καουτσούκ [353], ενώ πολύ λιγότερο ενδιαφέρον έχει αποδοθεί σε σύνθετα με θερμοσκληρυνόμενες μήτρες. Ο R.Raja κ.α. [351] ανέφερε ότι μειωμένα μεγέθη σωματιδίων FA ενίσχυσαν τις μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων με διάφορες εμπορικά διαθέσιμες εποξειδικές ρητίνες. Ο X.Huang υπέδειξε ότι η ιπτάμενη τέφρα ως πληρωτικό πολυμερούς παρουσιάζει ελπιδοφόρα συμπεριφορά [340]. Το μέγεθος, η ευρεία κατανομή μεγεθών και η τάση συσσωμάτωσης των σωματιδίων την καθιστούν λιγότερο επιθυμητή ως προς τα τυπικά εμπορικά ενισχυτικά.

Η προσκόλληση των σωματιδίων προκαλείται από επιφανειακές δυνάμεις και δυνάμεις πεδίου (Van der Waals, ηλεκτροστατικές και μαγνητικές) σε άμεση επαφή, γέφυρες υλικών μεταξύ επιφανειών σωματιδίου (υγρές και στερεές γέφυρες, κροκκιδωτικά) και διασύνδεσης (με μακρομοριακές και σωματιδιακές επιδράσεις) [354, 355]. Μόλις δημιουργηθούν οι συστάδες (συσσωματώματα/**aggregates** και αποικίες συσσωματωμάτων/**agglomerates**), είναι πολύ δύσκολο να διασπαστούν σε πρωταρχικά σωματίδια. Τα συσσωματώματα ορίζονται ως συμπυκνωμένες δομές πρωτογενών σωματιδίων που συγκρατούνται με στέρεες γέφυρες σε διεργασίες όπως: κρυστάλλωση, πυροσυσσωμάτωση, ξήρανση και υγρή κοκκοποίηση [356]. Ο όρος **agglomerates** (αποικιοποίηση συσσωματωμάτων) σχετίζεται με χαλαρότερες και πιο ανοικτές δομές που μπορούν να διαχωριστούν σε πρότερα συστατικά. Η χρήση υπερήχων αποτελεί αποτελεσματικό τρόπο ομοιογενούς διασποράς σε εναιωρήματα, ως προς τεχνικές: άλεση με σφαιρίδια [357], συστήματα ρότορα/στάτορα και ακροφύσιο υψηλής πίεσης [358].

Έρευνες επικεντρωμένες στην ανάμιξη πληρωτών με βάση τον άνθρακα σε πολυμερή μήτρα έχουν διεξαχθεί [359, 360], όμως σχετικά λίγες μελέτες διερευνούν συστηματικά τις διαφορετικές μεθόδους διασποράς ιπτάμενης τέφρας στην εποξειδική ρητίνη ερευνώντας τις ιδιότητες των σύνθετων. Οι T. Tuziuti [361] και K. Sato [356] έχουν αναφερθεί στις επιπτώσεις της κατεργασίας με υπέρηχους στη διασπορά διοξειδίου του τιτανίου σε ακρυλική ρητίνη.

Σε μικρή κλίμακα υπάρχουν επιπλέον ιδιαιτερότητες που σχετίζονται με το μεγαλύτερο μέγεθος των σωματιδίων. Η μεγάλη διάμετρος των μη επεξεργασμένων σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας δημιουργεί ορισμένα προβλήματα όσον αφορά τη διασπορά τους σε πολυμερείς μήτρες. Η υαλώδης επιφάνεια των σφαιρικών σωματιδίων επιτρέπει στα μακρομόρια της μήτρας να πλησιάσουν ελεύθερα οπότε η διεπαφή είναι μάλλον πολύ λεπτή. Αυτό θα μπορούσε πιθανότατα να διαδραματίσει ρόλο στις διαδικασίες διασποράς και αποσυσσωμάτωσης/αποαποικιοποιήσεως συσσωματωμάτων [362].

2.5. ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΣΥΝΘΕΤΑ & ΣΥΝΕΡΓΕΙΕΣ (Hybrid composites – Synergy effect)

Η ελληνική λέξη «υβρίδιο» παραπέμπει σε κάποιο προϊόν μεικτής προέλευσης ή σύνθεσης. Ο όρος απαντάται σε πολλά επιστημονικά πεδία, όπως βιολογία, φυσική, τεχνολογία κ.α., αλλά σε πολλές περιπτώσεις έχει χρησιμοποιηθεί χωρίς σαφή ορισμό. Η διαφορά μεταξύ υβριδικών και σύνθετων υλικών δεν έχει ακόμη πλήρως διευκρινιστεί. Ο Asby [363] παρουσίασε τον ορισμό ενός υβριδικού υλικού ως «έναν συνδυασμό δύο ή περισσότερων υλικών με μια προκαθορισμένη γεωμετρία και κλίμακα, για βέλτιστη εξυπηρέτηση συγκεκριμένου τεχνικού σκοπού». Στην περίπτωση πολυμερών συστημάτων, υβριδικά σύνθετα θεωρούνται τα συστήματα στα οποία:

- ένας τύπος ενισχυτικού εισάγεται σε μίγμα διαφορετικών πολυμερών ως μήτρα [364],
- δύο ή και περισσότερα ενισχυτικά υλικά εισάγονται σε μία μοναδική μήτρα [365, 366] ή
- συνδυασμός και των δύο προηγούμενων προσεγγίσεων.

Τα υβριδικά υλικά προκύπτουν ως ένας σκόπιμος συνδυασμός δύο ή περισσότερων συστατικών υλικών σε νανομετρικό ή μοριακό επίπεδο όταν λαμβάνει χώρα αλληλεπίδραση τροχιακών. Αυτό οδηγεί σε ένα νέο υλικό το οποίο μπορεί να εμφανίσει νέες ιδιότητες που δεν έχουν κατ' ανάγκη βρεθεί στα επιμέρους συστατικά. Υπάρχει ομαλή μετάβαση μεταξύ μοριακών υλικών και νανοσωματιδίων, όμως στο νανομετρικό επίπεδο εμφανίζονται ιδιαιτερότητες με διαφορετικούς κανόνες, όπως επί παραδείγματι οι απαραίτητοι κανόνες στις μεθόδους παρασκευής ως αποτέλεσμα των υψηλών επιφανειακών ενεργειών τους.

Τα κριτήρια αυτά δείχνουν ότι οι διαφορές μεταξύ υβριδικών και σύνθετων υλικών συνίστανται στις λειτουργίες και/ή τις ιδιότητές τους. Τα υβριδικά υλικά πρέπει να έχουν ανώτερες λειτουργίες ή ιδιότητες σε σύγκριση με αντίστοιχες των παραδοσιακών σύνθετων. Τα νανοςύνθετα μπορούν να θεωρηθούν υβριδικά υλικά με τα νανοσωματίδια ομοιογενώς διεσπαρμένα εντός της πολυμερικής μήτρας. Στα υβριδικά υλικά πρέπει να περιλαμβάνονται μόνο σύνθετα με προφανή χημική αλληλεπίδραση μεταξύ των συστατικών [97].

Στη βιβλιογραφία δεν παρέχεται σαφής διαχωριστική γραμμή μεταξύ υβριδικών υλικών και νανοςύνθετων, διότι τόσο τα νανοςύνθετα, όσο και τα υβριδικά παρουσιάζουν κάποια ιδιότητα που δεν υπάρχει σε κανένα από τα μητρικά συστατικά. Οι ιδιότητες των υλικών αυτών μπορούν να κατανοηθούν ως ένας συνδυασμός ιδιοτήτων των συστατικών υλικών, π.χ. ο κανόνας των μιγμάτων. Οι πρώτες θεωρητικές εφαρμογές της υβριδικής επίπτωσης έδειξαν ότι υπολογισμοί βασιζόμενοι στον απλό κανόνα των μιγμάτων (rule of mixtures - ROM) έρχονται σε αντίθεση με τα πειραματικά αποτελέσματα, υποδηλώνοντας την πολυπλοκότητα της «υβριδοποίησης» [367]. Οι κανόνες των μιγμάτων είναι μαθηματικές εκφράσεις που παρέχουν την ομοιογενή ιδιότητα ενός ετερογενούς σύνθετου από την άποψη των ιδιοτήτων, ποσότητας και διαρρύθμισης των συστατικών του [368]. Είναι ένα λειτουργικό εργαλείο που χρησιμοποιεί τον σταθμισμένο μέσο όγκο των ιδιοτήτων των συστατικών μεμονωμένα για να αποκτήσει το μέγεθος της ιδιότητας για τα ετερογενή υλικά. Ένας απλός ROM, βασισμένος σε αρκετές απλουστευτικές υποθέσεις, δίνεται από την μαθηματική έκφραση:

$$\bar{\rho} = \frac{1}{(\sum_{i=0}^n V_i)} \cdot \sum_{i=0}^n (\rho_i) \cdot (V_i)$$

Εξίσωση 2.1

όπου: ρ = η ομογενοποιημένη ιδιότητα που ενδιαφέρει και

V_i = ο αντίστοιχος όγκος του τμήματος που έχει την συγκεκριμένη ιδιότητα ρ_i .

Ο απλός κανόνας των μειγμάτων (ROM) δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην πρόβλεψη των ιδιοτήτων υβριδικών σύνθετων υλικών επειδή δεν λαμβάνει υπόψη τη δύναμη της επιφανειακής πρόσφυσης μεταξύ πληρωτικού και μήτρας ή της αλληλεπίδρασης μεταξύ των πληρωτών στο υβριδικό σύστημα. Για ένα υβριδικό σύνθετο, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα πειραματικά αποτελέσματα. Ο Marom κ.α. [369] ορίζει το υβριδικό αποτέλεσμα ως απόκλιση της συμπεριφοράς μιας υβριδικής δομής από τον κανόνα των μειγμάτων. Ένα θετικό υβριδικό αποτέλεσμα συμβαίνει όταν οι ιδιότητες του σύνθετου είναι καλύτερες από τις τιμές που υπολογίζονται από το ROM, ενώ ένα αρνητικό υβριδικό αποτέλεσμα εμφανίζεται όταν ο υπολογισμός με τον κανόνα των μειγμάτων έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερη τιμή από την πραγματική. Ερευνητές έχουν παρατηρήσει τόσο θετικές, όσο και αρνητικές επιδράσεις στην δυσθραυστότητα, την αντοχή εφελκυσμού και το μέτρο ελαστικότητας σε υβριδικά σύνθετα υλικά με διαφορετικά πληρωτικά υλικά και μήτρες [369, 370]. Ωστόσο, μπορεί να εφαρμοστεί ένας κανόνας ανάμειξης για χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων υβριδικών σύνθετων υλικών και την προκαταρκτική αξιολόγηση της συνέργειας. Τα μέγιστα υβριδικά αποτελέσματα λαμβάνονται όταν υπάρχει υψηλή συμβατότητα μεταξύ στελεχών του πληρωτικού και στελέχους της πολυμερούς μήτρας [371].

Η «συνέργεια» αναφέρεται στην αλληλεπίδραση στοιχείων των οποίων ο συνδυασμός παράγει ένα συνολικό αποτέλεσμα που είναι μεγαλύτερο από το άθροισμα των επιδράσεων των μεμονωμένων στοιχείων. Με άλλα λόγια, η συνέργεια είναι η κοινή δράση παραγόντων που μπορούν να αυξήσουν την αποτελεσματικότητα του άλλου όταν συνδυάζονται. Στην περίπτωση σύνθετων υλικών με υβριδικά πληρωτικά, η παρατήρηση βελτιωμένων ιδιοτήτων σε σύγκριση με εκείνες της απλής ανάμειξης των συστατικών υποδεικνύει ένα θετικό συνεργιστικό αποτέλεσμα. Οι περισσότερες μελέτες που διεξάγονται σε αυτόν τον τομέα εξετάζουν την εμφάνιση του λεγόμενου υβριδικού αποτελέσματος και χαρακτηρίζουν τη συνέργεια των ενισχυτικών υλικών [97].

2.5.1. Υβριδικά συστήματα με CB με συνδυασμούς CNTs και GNPs

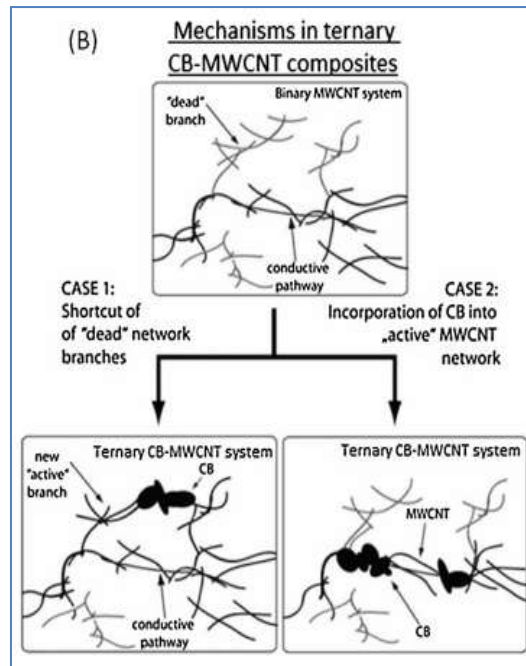
Παραδοσιακά, η αιθάλη (CB) αποτελούσε το επιλεγόμενο πληρωτικό, λόγω της απλότητας των μεθόδων παρασκευής, που οδηγούν σε χαμηλές τιμές, σε συνδυασμό με τις καλές συνολικές επιδόσεις [372]. Οι υψηλές όμως τιμές αναλογίας διαστάσεων (aspect ratio) που εμφανίζουν οι αλλοτροπικές μορφές άνθρακα, όπως του γραφενίου (GO) και των νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs), προσφέρουν ευδιάκριτα πλεονεκτήματα σε σύγκριση με πιο παραδοσιακούς πληρωτές, όπως ο άμορφος άνθρακας (CB), και τα οποία προέρχονται κυρίως από το τεράστιο μέγεθος των συσσωματωμάτων τους [373]. Από τις πρώτες παρατηρήσεις για το γραφένιο το 2004 [67], που προκάλεσαν σημαντικό ενδιαφέρον ήταν τα νανοςύνθετα πολυμερών που περιέχουν γραφένιο. Μεγάλος αριθμός ερευνητικών ομάδων έχει δημοσιεύσει ποικίλα αποτελέσματα με ανώτερη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, μηχανικές και ρεολογικές ιδιότητες, ιδιότητες φραγμού αερίων και συμπεριφορά κρυστάλλωσης των νανοςύνθετων με βάση αλλοτροπικές μορφές άνθρακα υψηλής αναλογίας διαστάσεων [109, 374-375], όπως έχει αναλυτικά αναφερθεί (§2.2.2).

Τα διακριτά γεωμετρικά σχήματα και οι λόγοι διαστάσεων, αναφερόμενα ως νανοδιάσταση, καθώς και τα διαφορετικά χαρακτηριστικά διασποράς των δύο αγωγίμων υλικών προσφέρουν μια μοναδική συνέργεια που δημιουργεί την ενισχυμένη ηλεκτρική αγωγιμότητα των

παραγόμενων νανοσύνθετων υλικών. Η εισαγωγή μικρής ποσότητας νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) ή νανοφυλλιδίων γραφενίου (GNPs) σε σύνθετα CB/πολυμερούς μπορεί να ενισχύσει σημαντικά τις ιδιότητές τους. Είναι δυνατόν να σχεδιαστούν και να παρασκευαστούν σύνθετα πολυμερή χαμηλού κόστους με νέα, επιθυμητή μορφολογία και ιδιότητες. Άλλος λόγος για τη χρήση μικτών αγώγιμων πληρωτών είναι η δυνατότητα να αντικατασταθεί εν μέρει ένα πιο ακριβό ή ένα δυσκολότερα λαμβανόμενο πληρωτικό από τα πιο δημοφιλή. Για παράδειγμα, μια σημαντική ποσότητα CNTs μπορεί να αντικατασταθεί από CB χωρίς επιδείνωση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων σε νανοσύνθετα πολυμερούς. Λόγω της δυναμικής επίδρασης της συνέργειας στη μεταφορά φορτίου, η συμμετοχή των CNTs ή των GNPs και του CB μαζί σε ένα πολυφασικό σύστημα πολυμερούς οδηγεί ουσιαστικά στην ίδια ηλεκτρική συμπεριφορά σε σύγκριση με εκείνη του δυαδικού σύνθετου CNT/πολυμερούς ή ενός GNP/πολυμερούς νανοσύνθετου.

Οι Sumfleth κ.α. [376] αναφέρθηκαν στο δυναμικό του συστήματος CB/MWCNTs ως υβριδικό πληρωτικό σε εποξυ-νανοσύνθετα. Η συγκέντρωση του πληρωτικού κυμάνθηκε με μικρά βήματα από πολύ χαμηλή (0,0025%κ.β.) έως υψηλή (0,6%κ.β.) περιεκτικότητα. Στα τριμερή συστήματα, ο λόγος μεταξύ CB και MWCNTs ρυθμίστηκε σε 1: 1, π.χ., 0,2%κ.β. CB συν 0,2%κ.β. MWCNTs. Λόγω των συνεργιστικών επιδράσεων στο σχηματισμό δικτύου και στη μεταφορά φορτίου, η συμβολή τόσο των MWCNTs όσο και του CB στην εποξειδική μήτρα οδήγησε σε ίδια ηλεκτρική συμπεριφορά αυτού του τριμερούς νανοσύνθετου συστήματος σε σύγκριση με εκείνη του δυαδικού συστήματος MWCNTs/εποξειδίου. Για τα εποξειδικά νανοσύνθετα που περιέχουν MWCNTs, παρατηρήθηκαν κατώτατα όρια διαφυγής περίπου 0,025%κ.β. για το τριμερές CB/MWCNTs/εποξυ και 0,03%κ.β. για το MWCNTs/εποξυ. Αντιστρόφως, τα δυαδικά νανοσύνθετα CB παρουσίασαν τριπλάσιο κατώτατο όριο διήθησης περίπου 0.085%κ.β.

Για την κατανόηση των συνεργικών επιδράσεων σε τριμερή σύνθετα, λαμβάνονται υπόψη δύο θεωρητικές καταστάσεις, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.8. Η περίπτωση 1, θεωρεί το CB ως πληρωτή που μεταβάλλει τη δομή του δικτύου των MWCNTs. Οι MWCNTs σχηματίζουν μία δομή (fractal-like) που περιλαμβάνει πολλούς πλεονάζοντες ώμους στο δίκτυο που δεν συμβάλλουν σε αποτελεσματική αγωγή διαδρομή, τα λεγόμενα “νεκρά” παρακλάδια. Επομένως, μόνο μια ορισμένη ποσότητα MWCNTs εμπλέκεται στη μεταφορά φορτίου. Η προσθήκη συσσωματωμάτων CB οδηγεί στο σχηματισμό νέων αγώγιμων μονοπατιών μεταξύ των «νεκρών» κλάδων MWCNTs. Λαμβάνοντας υπόψη την εργασία του Li κ.α. [377], διαπιστώνεται ότι η απόσταση σήραγγας μεταξύ CNTs καθορίζει τη συνολική αγωγιμότητα σε σύνθετα υλικά CNTs/πολυμερές. Ο Sumfleth [376] συμπέρανε ότι η αύξηση στην αγωγιμότητα των υβριδικών CB/MWCNTs συνθέτων μπορεί να προκύψει απευθείας από την μείωση των αποστάσεων σήραγγας που εμφανίζεται όταν σωματίδια CB τοποθετούνται μεταξύ νανοσωλήνων άνθρακα. Τελικά, η ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός τριμερούς συστήματος CB/MWCNTs μπορεί να είναι υψηλότερη από αυτή ενός δυαδικού συστήματος MWCNTs. Η περίπτωση 2, εμφανίζεται (σχ. 2.8) όταν το CB ενσωματώνεται στις αγωγικές «ενεργές» διαδρομές MWCNTs και αναμένεται η τελική αγωγιμότητα να διατηρηθεί. Κατ' αρχάς, η αντικατάσταση ενός MWCNT από διάφορα σφαιρικά σωματίδια CB ή συσσωματώματα CB θα πρέπει να αυξήσει την αντίσταση σε ένα ορισμένο μήκος, με αποτέλεσμα να έχει ως αποτέλεσμα σημαντικά χαμηλότερη χωρική αγωγιμότητα (bulk conductivity).



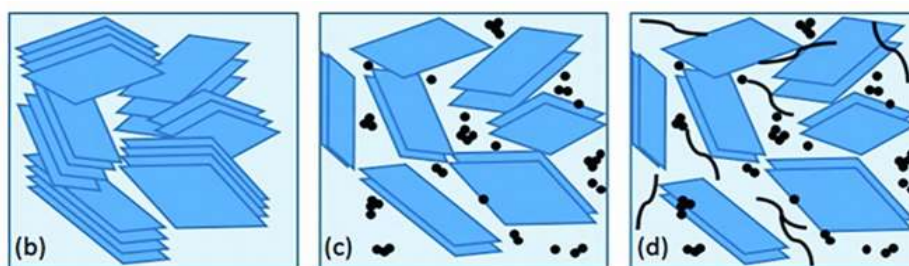
Σχ. 2.8 Αρχές σχηματισμού αγώγιμων μονοπατιών στα τριαδικά συστήματα εποξυ/CB-MWCNTs [376]

Λαμβάνοντας υπόψη τις μελέτες αυτές συμπεράνουμε ότι σημαντικό μέρος των νανοσωλήνων άνθρακα μπορεί να αντικατασταθεί από εναλλακτικά αγώγιμα νανοσωματίδια, όπως π.χ. CB, αν η διασπορά είναι επαρκής και εάν αυτά τα δευτερεύοντα νανοσωματίδια έχουν παρόμοιες τάσεις επαν-αποικιοποίησης των συσσωματωμάτων.

Ο Ma κ.α. [378] μελέτησαν τις ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες των υβριδικών εποξειδικών νανοςύνθετων ενισχυμένων με ποικίλους συνδυασμούς MWCNTs και CB. Τα κενά μεταξύ των νανοσωλήνων άνθρακα στα νανοςύνθετα που περιείχαν επίσης CB νανοσωματίδια συμπληρώθηκαν αποτελεσματικά. Οι CNTs συνδέθηκαν μεταξύ τους, δημιουργώντας αγώγιμα δίκτυα. Τα νανοςύνθετα παρασκευάστηκαν προσθέτοντας διάφορες περιεκτικότητες CB στα σύνθετα υλικά με σταθερή περιεκτικότητα CNTs 0,2 και 0,4%κ.β., που αντιστοιχούν σε περιεκτικότητες κάτω και πάνω από το κατώφλι αγωγιμότητας αντίστοιχα. Παρατηρήθηκε αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας κατά περίπου 6 τάξεις μεγέθους (από $9,42 \cdot 10^{-13}$ έως $2,75 \cdot 10^{-7} S/cm$) όταν 0,2%κ.β. CB σωματίδια προστέθηκαν στο νανοςύνθετο με 0,2%κ.β. CNTs. Επιπρόσθετη αύξηση της περιεκτικότητας του CB έως 2%κ.β. βελτίωσε την αγωγιμότητα των υβριδικών CB/MWCNTs/εποξυ σύνθετων σε μεγαλύτερο βαθμό από τα σύνθετα εποξυ/CB.

Εκτός από τη βελτίωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των σύνθετων με χαμηλή συνολική περιεκτικότητα πληρωτή, η προσθήκη των σωματιδίων CB ως δεύτερο πληρωτικό επίσης ενίσχυσε σημαντικά πλαστικότητα και αντοχή στη θραύση (fracture strength) των CNTs/CB υβριδικών νανοςύνθετων, διατηρώντας παράλληλα το ίδιο υψηλό μέτρο ελαστικότητας και συντελεστή αντοχής (flexural modulus and strength), επιδεικνύοντας την συνεργική επίδραση του CB. Το νανοςύνθετο με υβριδικά πληρωτικά υλικά (0,2%κ.β. MWCNTs και 0,2%κ.β. CB) χαρακτηρίστηκε από σημαντική βελτίωση της αντοχής στην κρούση από 4,82 σε 7,57kJ/m², η οποία ήταν η υψηλότερη τιμή μεταξύ των νανοςύνθετων με συνολική περιεκτικότητα σε πληρωτές 0,4%κ.β. Το αποτέλεσμα αυτό παρέχει απόδειξη της συνεργικής επίδρασης των υβριδικών πληρωτών στη βελτίωση αντοχής σε θραύση των CNT/CB/εποξυ νανοςύνθετων.

Οι Wei κ.α. [379] ανέφεραν αποτελέσματα για εποξυ σύνθετα ενισχυόμενα με πληρωτές με βάση τον άνθρακα, όπως νανοπλακών από γραφίτη, άμορφου άνθρακα και νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος, σε διάφορες αναλογίες μάζας. Τα πολυφασικά σύνθετα παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας τη μέθοδο ανάμιξης υγρού σε ακετόνη. Αν και το κατώφλι αγωγιμότητας ήταν 1%κ.β. και 0,5%κ.β. για τα σύνθετα με καθαρά GNPs και GNPs/CB (9: 1), αντίστοιχα, το κατώφλι ήταν μόνο 0,2%κ.β. για τα νανοςύνθετα με GNPs/CB/MWCNTs (7: 1: 2). Όταν εισήχθησαν σφαιρικά σωματίδια CB σε ελασματοειδείς (laminar) GNPs, βελτιώθηκαν τόσο ο βαθμός διασποράς του CB όσο και η αποφυλλοποίηση των GNPs, και η διασπορά των σωματιδίων CB επί της επιφανείας των GNPs ήταν ομογενής. Τα κενά μεταξύ των φύλλων GNPs πληρώθηκαν από το CB, περιορίζοντας έτσι την συσσωμάτωση των GNPs. Όταν προστέθηκαν CNTs στο σύνθετο υλικό, όχι μόνο ήταν καλά διασκορπισμένα αλλά επίσης δημιούργησαν μια αγωγίμη γέφυρα για τη διασύνδεση των απομακρυσμένων GNPs. Η συνεργική δράση μεταξύ των τριών τύπων άνθρακα αγωγίμα πληρωτικά εξηγείται σχηματικά στο σχήμα 2.9.



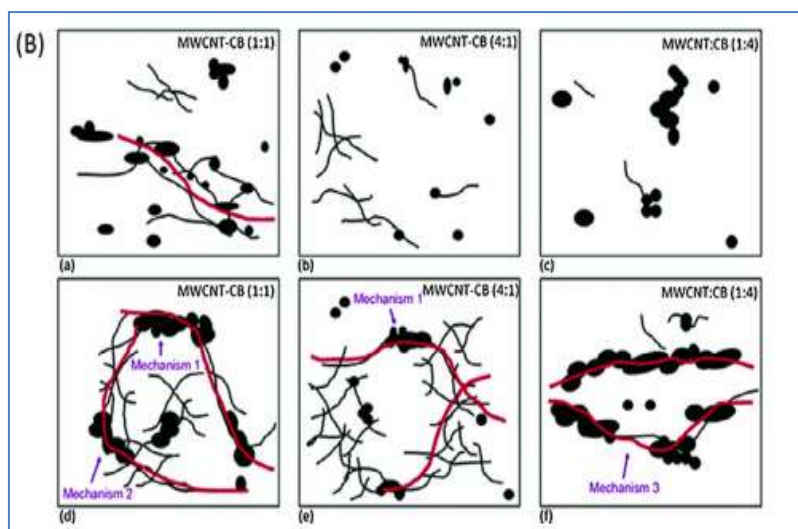
Σχήμα 2.9 Σχηματική απεικόνιση συνεργικού αποτελέσματος μεταξύ GNPs, CB και CNTs [379]

Σωματίδια CB που δρουν ως «διαχωριστές» περιορίζουν την υπερ-συσσωμάτωση των GNPs και προκαλούν σχηματισμό περισσότερων αγωγίμων διαδρομών. Οι μακρές σε μήκος CNTs εισήχθησαν εντός του GNP/CB γεφυρώνοντας τα μεγάλα κενά μεταξύ φύλλων γραφίτη. Η συνέργεια προκύπτει από την αποτελεσματική σύνδεση των στενών και ευρέων διάκενων μεταξύ των γραφιτικών φύλλων από το σφαιρικό CB και τους μακρούς εύκαμπτους CNTs.

Ο Fan κ.α. [380] σημείωσαν μείωση στο κατώφλι αγωγιμότητας και υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα, συνδυάζοντας CB με νανοφυλλίδια γραφίτη (GNPs). Παρόμοια θετικά αποτελέσματα έχουν παρατηρηθεί σε υβρίδια νανοσωλήνων CNTs/γραφίτη [381-383] και υβρίδια CNTs/GNPs/CB [379]. Επιπλέον, συνδυάζοντας CNTs με CB ή GNPs, το ιξώδες του σύνθετου τήγματος μειώνεται σε σύγκριση με αυτό ενός πληρωτή με το ίδιο φορτίο πληρώσεως [384]. Αυτή η επίδραση παρατηρήθηκε και σε περιεκτικότητα 1%κ.β. CNTs [385].

Οι περισσότερες από τις μελέτες που αφορούν τη χρήση υβριδικών συστημάτων πληρωτών διεξήχθησαν σε εποξειδική (θερμοσκληρυνόμενη) μήτρα. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται και νανοςύνθετα θερμοπλαστικής μήτρας που περιέχουν δύο πληρωτές άνθρακα. Το σύστημα που αποτελείται από MWCNTs και CB χρησιμοποιήθηκε επίσης ως αγωγίμο πληρωτικό σε μήτρα πολυπροπυλενίου (PP) από τον Zhang κ.α. [386]. Σε τέτοια υβριδικά σύνθετα, τα MWCNTs και CB σχημάτισαν ισότροπο αγωγίμο δίκτυο με σύνθετη νανοδομή πολλαπλών MWCNTs γεφύρωσης γειτονικών σωματιδίων CB. Σε αντίθεση με τα εποξειδικά νανοςύνθετα με MWCNTs και CB [376], τα σύνθετα πολυπροπυλενίου έδειξαν συνεργική επίδραση μεταξύ αυτών των δύο νανοπληρωτών (nanofillers) άνθρακα. Η επίδραση των υβριδικών νανοπληρωτών και η αναλογία τους στην ηλεκτρική αγωγή

συμπεριφορά μελετήθηκε με ενίσχυση της πολυμερικής μήτρας με λόγους MWCNTs (MWCNTs/PP), CB (CB/PP) και MWCNTs και CB μαζί σε 1: 1 (MWCNTs₁-CB₁/PP) 1:4 (MWCNTs₁-CB₄/PP) και 1:4 (MWCNTs₄-CB₁/PP). Μετρήσιμη ηλεκτρική αντίσταση ελήφθη για τα σύνθετα του συστήματος υβριδικού πληρωτικού από 0,25%κ.β. MWCNTs και 0,25%κ.β. CB, ενώ τα σύνθετα με πληρωτή μόνο MWCNTs γίνονται αγωγίμα για περιεκτικότητες άνω των 2%κ.β. Το χαμηλότερο κατώφλι αγωγιμότητας παρατηρήθηκε όταν μισοί απ' τους MWCNTs αντικαταστάθηκαν από σωματίδια CB (αναλογία πληρωτών 1:1). Στο ίδιο συνολικό περιεχόμενο, η αγωγιμότητα του σύνθετου υλικού MWCNTs₁-CB₁/PP ήταν υψηλότερη από αυτή του MWCNTs₁-CB₄/PP και κοντά στην MWCNTs₄-CB₁/PP και MWCNTs₁-CB₁/PP. Σύμφωνα με τον σχηματισμό αλληλο-υποστηριζόμενων δικτύων δύο τύπων πληρωτών σε τριμερή σύνθετα MWCNTs/CB/PP, προτείνεται ο μηχανισμός που παρουσιάζεται στο σχήμα 2.10, για εξήγηση της συμπεριφοράς ως προς την ηλεκτρική αγωγιμότητα.



Σχήμα 2.10 Μηχανισμός σχηματισμού αγωγίμων μονοπατιών με MWCNTs και CB σε τριμερή συστήματα: (a, b, c) είναι σύνθετα με ανεπαρκή περιεκτικότητα πληρωτών. (d, e, f) είναι σύνθετα με επαρκή περιεκτικότητα σε πληρωτές [386]

Για τα τριμερή σύνθετα που περιέχουν χαμηλή περιεκτικότητα πληρωτών (0,5%κ.β.), όπως φαίνεται στο σχήμα 2.10 (a,b,c), αγωγίμα δίκτυα σχηματίσθηκαν μόνο σε MWCNTs₁-CB₁/PP μέσω των γεφυρών που δημιουργήθηκαν από το CB στα τοπικά δίκτυα MWCNTs. Ενώ, διαφορετική κατάσταση παρατηρήθηκε όταν το περιεχόμενο των πληρωτών ήταν υψηλότερο. Ο μηχανισμός 1 (σχ. 4.10e) βασίζεται στην παραδοχή που παρουσιάστηκε από Sumfleth [376] ότι τα «νεκρά» παρακλάδια δικτύου συντομεύθηκαν με νέες δραστικές διακλαδώσεις των δικτύων συν-σχηματιζόμενων με CB. Ο μηχανισμός 2 (σχ. 4.10d) περιλαμβάνει ενσωμάτωση του CB σε «ενεργά MWCNTs» δίκτυα, γεφυρώνοντας τα τοπικά δίκτυα των MWCNTs με CB [376]. Ο μηχανισμός 3 (σχ. 4.10f) περιγράφει το φαινόμενο της γεφύρωσης τοπικών επαφών μεταξύ συμπλεγμάτων CB από MWCNTs.

2.5.2. Υβριδικά συστήματα με συνδυασμούς CNTs και GNPs

Το γραφένιο (graphene) και το λειτουργικοποιημένο γραφένιο (functionalized graphene), όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο (§2.5.1), χρησιμοποιήθηκαν σε σύνθετα υλικά με πολλαπλούς πληρωτές, και ο συνδυασμός με CNTs ή αιθάλη (CB) έδειξε συνέργεια ως προς την αντοχή σε εφελκυσμό, θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, και την υπερχωρητικότητα (supercapacitance) [387]. Η γεφύρωση μεταξύ δύο νανοπληρωτών, όπως CNTs και παράγωγα γραφενίου, παράγει ένα αλληλο-υποστηριζόμενο δίκτυο των δύο πληρωτών [387, 388]. Ο συνδυασμός του δισδιάστατου (2D) γραφενίου, με τα αναμφισβήτητα πλεονεκτήματά του, με τον υψηλό λόγο διατομής (aspect ratio) των μονοδιάστατων (1D) νανοσωλήνων άνθρακα, μαζί με τη δυνατότητα επιφανειακής τροποποίησης CNTs και GNPs δημιουργεί ένα μεγάλο φάσμα υποσχόμενων υβριδικών γραφιτικών νανοπληρωτών.

Στο συνδυασμό των νανοσωλήνων άνθρακα και του γραφενίου ανασταλτικός παράγοντας είναι η τάση και των δύο πληρωτών να συσσωματώνονται. Το στοίβαγμα μεμονωμένων φύλλων στην πολυμερή μήτρα προκαλεί υπερ-συσσωμάτωση, πράγμα που καθιστά ακόμα πιο δύσκολη την επεξεργασία σύνθετων υλικών. Οι μεταλλικοί δεσμοί και οι Van der Waals αλληλεπιδράσεις, μεταξύ των νανοφυλλιδίων γραφενίου και μεγάλες επιφάνειες, αυξάνουν τη δυσκολία διασποράς των νανοφυλλιδίων στην πολυμερική μήτρα, σε σύγκριση με τους MWCNTs, όπου η περιοχή επαφής μεταξύ δύο σωλήνων είναι πολύ μικρότερη [388, 389]. Σημαντικός αριθμός μελετών σχετίζεται με το πρόβλημα της συσσωμάτωσης των πληρωτών [387, 390, 391]. Ο Chatterjee κ.α. [388] μελέτησαν την επίδραση των μέσου μεγέθους GNPs στη βελτίωση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των υβριδικών σύνθετων υλικών που περιέχουν MWCNTs. Ο Das κ.α. διερεύνησαν τον τρόπο με τον οποίο οι διαστάσεις και τα σχήματα των πληρωτών GNPs, EG και MWCNTs σε μήτρα ελαστικού στυρενίου-βουταδιενίου επηρέασαν τη διασπορά του πληρωτή [392]. Σημαντική ενίσχυση της διασποράς του πληρωτή άνθρακα παρατηρήθηκε μαζί με βελτιωμένες ηλεκτρικές ιδιότητες των πολυφασικών σύνθετων υλικών.

Η αποφυγή της υπερ-συσσωμάτωσης των νανοπληρωτών οδηγεί σε συνεργική επίδραση στις ιδιότητες των σύνθετων πολυμερών και στην επανασυσσωμάτωση κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού βοηθώντας στην επίτευξη ενός χαμηλότερου ορίου αγωγιμότητας στο σύνθετο υλικό. Η βιβλιογραφία περιέχει αρκετές μελέτες όπου πληρωτές με βάση το γραφένιο ή γραφίτη και νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιήθηκαν σε διαφορετικές πολυμερείς μήτρες με διάφορες τεχνικές διασποράς των πληρωτών. Η παρασκευή σύνθετων πολυμερών με πιο ομοιόμορφα διεσπαρμένους πληρωτές προσδίδει βελτιωμένες μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες και μπορεί να συμβάλλει στην περεταίρω ανάπτυξη προηγμένων σύνθετων. Εντατικές μελέτες διεξάγονται σχετικά με τη δυνατότητα χρησιμοποίησης υβριδικών σύνθετων υλικών με πληρωτές CNTs και GNPs, ενώ εργαστηριακές δοκιμές υποδεικνύουν πιθανές εφαρμογές των σύνθετων υλικών:

- ως υβριδικά πορώδη ηλεκτρόδια για πρακτική χρήση στη νέα γενιά υπερπυκνωτών ενεργειακής πυκνότητας (energy density supercapacitors) [393, 394],
- ως θωράκιση συσκευών έναντι της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας [382],
- σε συσκευές ενίσχυσης της προσρόφησης χρωστικών, στη διαδικασία ανασυνδυασμού φόρτισης σε ηλιακά κύτταρα ευαισθητοποιημένα σε βαφές [395] και
- στη νέα γενιά μεμβρανών υπερδιήθησης [396].

Η εποξειδική ρητίνη είναι η πλέον χρησιμοποιούμενη θερμοσκληρυνόμενη πολυμερική μήτρα για την παρασκευή υβριδικών σύνθετων GNP/CNT ή GNP/CNT [202, 382, 387, 388, 397-400]. Θερμοπλαστικά πολυμερή χρησιμοποιούμενα ως μήτρες είναι το συμπολυμερές στυρενίου-βουταδιενίου [389], η πολυ(αιθερο-σουλφόνη) [401] και το φθοριούχο πολυβινυλιδένιο [396].

2.5.2.1. Υβριδικά συστήματα CNTs/GNPs σε θερμοσκληρυνόμενες μήτρες

Εποξειδικά σύνθετα υβριδικά υλικά με δύο τύπους πληρωτών, νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) και νανοφυλλίδια (nanoplatelets) γραφίτη (GNPs), παρουσιάζουν βελτίωση στις μηχανικές ιδιότητες και τη θερμική αγωγιμότητα. Η πρώτη έρευνα για υβριδικά νανوسύνθετα που περιείχαν νανοσωλήνες και νανοσωματίδια δημοσιεύθηκε το 2008. Οι Li κ.α. [382] ανέφεραν τις επιδράσεις των MWCNTs και των GNPs στις μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των υβριδικών εποξειδικών νανوسύνθετων υλικών. Τα δυαδικά σύνθετα εποξειδικής ρητίνης είχαν περιεκτικότητα MWCNTs κυμαινόμενη από 0,1-1%κ.β. και GNPs μέχρι 2%κ.β. Αμφότεροι οι νανοπληρωτές άνθρακα, εκτέθηκαν σε υπεριώδες ακτίνες και όζον για την εισαγωγή επιφανειακών ομάδων με οξυγόνο ώστε να διευκολυνθεί η ομοιόμορφη διασπορά τους και η βελτίωση της πρόσφυσης με την εποξειδική ρητίνη. Διάφορες ποσότητες υβριδικού πληρωτή MWCNTs/GNPs εισήχθησαν σε εποξειδική μήτρα, ενώ η συνολική περιεκτικότητα σε πληρωτή διατηρήθηκε 2%κ.β. Προσδιορίστηκαν οι ηλεκτρικές, μηχανικές και ιδιότητες θραύσης (μέτρο ελαστικότητας και δυσθραυστότητα) των λαμβανόμενων σύνθετων υλικών και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τις ιδιότητες σύνθετων που περιέχουν μόνο GNPs (2%κ.β.).

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξήθηκε σταθερά με την περιεκτικότητα MWCNTs και εμφάνισε την υψηλότερη τιμή στο $4,7 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ για τα υβριδικά νανوسύνθετα που περιέχουν 1%κ.β. MWCNTs και 1%κ.β. GNPs, αυτή η τιμή είναι πάνω από δύο τάξεις μεγέθους υψηλότερη από αυτή των νανوسύνθετων που περιέχουν 2%κ.β. GNPs μόνο. Η αύξηση οφείλεται στο σχηματισμό ηλεκτρικών αγώγιμων δικτύων από τους δύο τύπους πληρωτών. Οι μεταβολές των μηχανικών ιδιοτήτων, μέτρων κάμψης (flexural strengths) και ελαστικότητας (moduli) δεν ήταν σημαντικές επειδή οι τιμές αυτών των ιδιοτήτων είναι παρόμοιες για τα δύο συστατικά του υβριδικού συστήματος πλήρωσης. Η αντοχή σε θραύση για σύνθετα υλικά που περιέχουν 1%κ.β. MWCNTs αυξάνεται κατά 21% σε σύγκριση με εκείνη των νανوسύνθετων που περιείχαν μόνο GNPs ή κατά 57% σε σύγκριση με της καθαρής εποξειδικής ρητίνης.

Ο Yu κ.α. [202] μελέτησαν τις θερμικές και ηλεκτρικές αγωγιμότητες εποξειδικών σύνθετων με απλού τοιχώματος νανοσωλήνες άνθρακα (SWCNTs) και νανοφυλλίδια (nanoplatelets) γραφενίου (GNPs) συνολικής περιεκτικότητας πληρωτών μεταξύ 5% και 40%. Η αναλογία των SWCNTs και των GNPs άλλαξε για να προσδιοριστεί η αποτελεσματική βελτίωση της θερμικής αγωγιμότητας των υβριδικών σύνθετων υλικών. Αναφέρονται συνεργικά αποτελέσματα του υβριδίου (GNP/SWCNT) στη θερμική αγωγιμότητα των εποξειδικών νανوسύνθετων, χωρίς συνεργική ενίσχυση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Η θερμική αγωγιμότητα με υβριδικό πληρωτή συνολικής ποσότητας μικρότερης από 20%κ.β., είναι καλύτερη από αυτή των δυαδικών σύνθετων υλικών μόνο με GNPs ή SWCNTs.

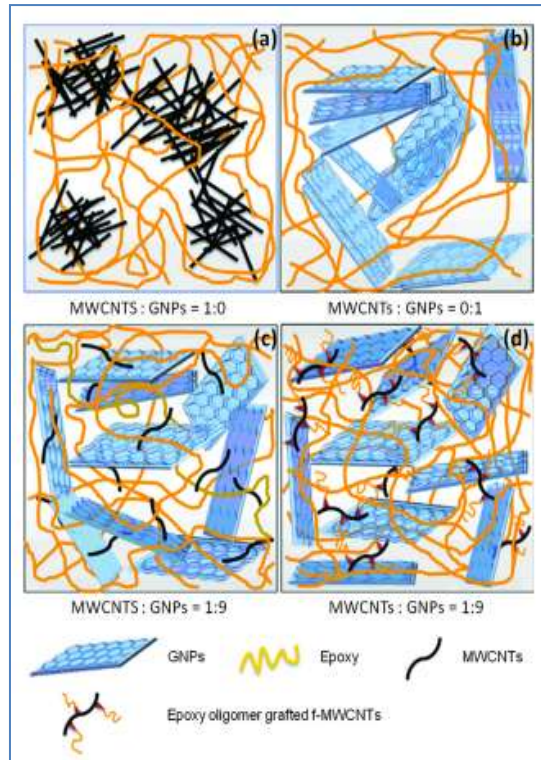
Το υβριδικό σύνθετο περιλαμβάνει την πολυμερή μήτρα με τυχαία προσανατολισμένα GNPs και SWCNTs, και η θερμική ενίσχυση είναι ισότροπη. Για περιεκτικότητες μεγαλύτερες από 20%κ.β., η απόδοση του υβριδικού πληρωτή άρχισε να μειώνεται, ενώ για περιεκτικότητες

μεγαλύτερες από 30%κ.β. η θερμική αγωγιμότητα είναι χαμηλότερη από εκείνη του δείγματος αναφοράς. Για υψηλή περιεκτικότητα πληρωτή, παρατηρήθηκε ανομοιογένεια στην κατανομή πλήρωσης, η οποία πιθανότατα οδήγησε στην καταστολή του συνεργικού αποτελέσματος. Η θερμική αγωγιμότητα ήταν η υψηλότερη για τα σύνθετα με συνολική ποσότητα πληρωτών 10%κ.β. Για τα σύνθετα με πληρωτές 10%κ.β. αλλά διαφορετικές αναλογίες GNP:SWNT, η υψηλότερη αγωγιμότητα ήταν για τον λόγο GNP: SWNT 3: 1. Η θερμική αγωγιμότητα των δυαδικών σύνθετων υλικών που περιέχουν μόνο GNP, SWCNTs ή CB είναι μικρότερη από αυτή των υβριδικών σύνθετων.

Η νέα γενιά υβριδικών σύνθετων υλικών με γραφένιο αντί γραφίτη μελετάται εντατικά. Οι ηλεκτρικές, θερμικές και μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών με διαφορετικές περιεκτικότητες πληρωτή έχουν μελετηθεί και συγκρίνονται με τα αποτελέσματα για δυαδικά σύνθετα. Από τον Yang κ.α. διερευνήθηκαν υβριδικά εποξειδικά σύνθετα [387] με διαφορετικές αναλογίες πολλαπλού τοιχώματος νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs) και νανοφυλλίδια (nanoplatelets) γραφενίου (GNPs), όπως και λειτουργοποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα (fMWCNTs) ως πληρωτές. Τα σύνθετα συστήματα παρασκευάστηκαν με ανάμιξη, εντός διαλύματος τετραϋδροφουρανίου, των πληρωτών άνθρακα με το εποξυ-ολιγομερές και τον παράγοντα σκλήρυνσης, χρήση υπερήχων, ακολουθούμενη από ανάμιξη σε αναμικτήρα διάτμησης υψηλής ταχύτητας. Σε όλες τις περιπτώσεις, ο συνολικός όγκος των πληρωτών ήταν 1%κ.β. Για τα ληφθέντα υλικά μετρήθηκαν μέτρο εφελκυσμού, αντοχή σε εφελκυσμό (tensile strength) και θερμική αγωγιμότητα. Τα καλύτερα αποτελέσματα ελήφθησαν για το υβριδικό σύνθετο με αναλογία 1:9 τροποποιημένων νανοσωλήνων σε γραφένιο. Αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας κατά 146% παρατηρήθηκε σε σύγκριση με της καθαρής ρητίνης. Για τα υπόλοιπα σύνθετα, η αύξηση δεν ξεπέρασε το 63%. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε στις μηχανικές ιδιότητες. Για το σύνθετο με fMWCNTs, το μέτρο εφελκυσμού αυξήθηκε κατά 27%, ενώ η αντοχή σε εφελκυσμό αυξήθηκε κατά 35%. Η βελτίωση των θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων των τριαδικών σύνθετων με νανοπλάκες γραφενίου και τροποποιημένους νανοσωλήνες προκαλείται από την μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής μεταξύ του υβριδικού πληρωτικού υλικού (fMWCNTs με GNPs) και του πολυμερούς πλέγματος. Η επαφή οφείλεται στους εκτεταμένους βραχίονες που δημιουργούνται κατά την τροποποίηση επειδή οι βραχίονες εμπλέκονται με τις αλυσίδες του πολυμερούς.

Η προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα ως δεύτερο πληρωτή βελτιώνει τη διασπορά του πληρωτή επειδή τα μακριά μονοδιάστατα σωματίδια των νανοσωλήνων άνθρακα δημιουργούν γέφυρες ανάμεσα σε ξεχωριστά φύλλα γραφενίου. Συνεπώς, οι νανοσωλήνες άνθρακα και τα πληρωτικά που προέρχονται από το γραφένιο σχηματίζουν ένα δίκτυο συν-υποστήριξης (co-supporting) και των δύο πληρωτών στο σύνθετο υλικό.

Ο Yang πρότεινε το σχήμα 2.11 που παρουσιάζει την μικροδομή του δικτύου των εποξειδικών σύνθετων με διαφορετικούς νανοπληρωτές. Σε δυαδικά σύνθετα, οι CNTs δημιουργήσαν οικισμούς (create agglomerations) (σχ. 2.11a), ενώ τα φύλλα γραφενίου διατάσσονται σε στοίβες (σχ. 2.11b). Στα υβριδικά σύνθετα (σχ. 2.11c και d) που περιέχουν δύο τύπους πληρωτών, ο βαθμός διασποράς είναι υψηλότερος, και ούτε CNTs ούτε GNPs συσσωματώνονται (agglomerate).



Σχήμα 2.11 Μικροδομή του δικτύου σε εποξειδικά σύνθετα με τις διάφορες αναλογίες κ.β. MWCNTs και GNPs [387].

Ο Α. Moosa κ.α. [402] παρασκεύασαν τα CNTs/GNPs/εποξυ υβριδικά σύνθετα με διατημητική ανάμιξη που ακολουθήθηκε από κατεργασία με υπερήχους. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών βελτιώθηκαν σημαντικά. Φαίνεται ότι η προσθήκη CNTs επηρεάζει σημαντικά την διασπορά των GNPs στο πλέγμα. Η επιφάνεια θραύσης των σύνθετων CNT/GNP/εποξυ υβριδίων υποδεικνύει ότι οι CNTs με GNPs σχηματίζουν 3D υβριδική δομή η οποία αναστέλλει τη συσσωμάτωση πρόσωπο με πρόσωπο των GNPs. Αυτό αυξάνει την επιφάνεια επαφής μεταξύ των δομών CNT/GNP και της εποξειδικής μήτρας που είναι ευεργετική για τις μηχανικές τους ιδιότητες. Η γωνία επαφής του CNTs/GNPs/εποξυ είναι μικρότερη από αυτή των CNTs/εποξειδικής ρητίνης. Αυτό συμβαίνει επειδή οι CNTs εμφωλιάζονται από τις συζευγμένες περιοχές στο φύλλο γραφενίου μέσω αλληλεπιδράσεων π-π στοίβαξης, ως αποτέλεσμα της διατημητικής ανάμιξης και υπερήχησης. Η υψηλή επιφάνεια των GNPs αυξάνει την περιοχή επαφής με τη πολυμερική μήτρα μεγιστοποιώντας τη μεταφορά τάσης από το πολυμερές στα νανοσωματίδια. Ωστόσο, όπως και στους CNTs, το πρόβλημα της διασποράς είναι έντονο και για τα νανοφυλλίδια γραφενίου (graphene nanoplatelets – GNPs) καθώς οφείλεται στις ισχυρές δυνάμεις Van der Waals και την π-π οριζόντια στοίβαξη μεταξύ των στρωμάτων.

Τα υβριδικά σύνθετα έχουν πρόσφατα προσελκύσει την προσοχή των ερευνητών με δοκιμές διαφορετικών μειγμάτων π.χ. πολλαπλού τοιχώματος CNTs με άμορφο άνθρακα (CB) [376], φυλλόμορφου γραφενίου με μονού τοιχώματος CNTs και νανο-διαμάντια [403] και MWCNTs με GNPs [387]. Παραμένει ανοιχτό το ερώτημα πλήρους κατανόησης της συνεργικής επίδρασης που προκαλούν οι συνδυασμοί. Η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων και της θερμικής αγωγιμότητας έχουν αναφερθεί και στην προηγούμενη παράγραφο, αλλά και ο λόγος του μείγματος των νανοπληρωτών είναι σημαντικός παράγοντας που διέπει τις

ενισχυτικές δυνατότητες των σύνθετων υλικών [387, 403]. Ο Kumar κ.α. [383] πρότειναν ότι με παρουσία δύο πληρωτών όπως CNTs και GNPs σχηματίζεται ένα δίκτυο συν-υποστήριξης και των δύο πληρωτών, όπως μια υβριδική δομή δικτύου στην οποία η γεωμετρία των φύλλων προστατεύει τους σωλήνες πληρωτών από θραύση και καταστροφή κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας ενώ ταυτόχρονα επιτρέπει πλήρη διασπορά και των δύο κατά τη διάρκεια της κατεργασίας με υπερήχους, προκαλώντας έτσι βελτιωμένες ιδιότητες. Ο Shin κ.α. ανέφεραν εξαιρετικά σκληρές ίνες που περιέχουν μείγματα CNTs και φυλλίδια (flakes) οξειδίου του γραφενίου. Γεγονός που οφείλεται στο σχηματισμό ενός διασυνδεδεμένου δικτύου μερικών ευθυγραμμισμένων νανοπληρωτών κατά τη διάρκεια περιστροφής του διαλύματος [404].

Από τον Yang κ.α. [387] διερευνήθηκε η διαδικασία βελτίωσης των μηχανικών ιδιοτήτων και της θερμικής αγωγιμότητας εποξειδικών σύνθετων υλικών, οι ινώδεις μονοδιάστατοι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (**1D**, MWCNTs) και οι επίπεδοι (**2D**, GPs) συνδυάστηκαν για την επίτευξη **3D** αρχιτεκτονικών δομών με βάση το γραφένιο. Υγρό εναιώρημα νανοπληρωτών σε THF σταθεροποίησε ένα μίγμα MWCNTs και MGPs (αναλογία 1:9) έναντι της συσσωμάτωσης και διευκόλυσε την καλύτερη διασπορά μέσα σε μια πολυμερή μήτρα. Αξιοσημείωτη συνεργική επίδραση παρατηρήθηκε μεταξύ των MGPs και MWCNTs πληρωτών στα εποξειδικά σύνθετα. Η στοιβαξη μεμονωμένων δισδιάστατων MGPs αναστέλλεται αποτελεσματικά με την εισαγωγή των μονοδιάστατων MWCNTs. Τα μακριά και ελικοειδή MWCNTs μπορούν να γεφυρώσουν γειτονικές MGPs και να εμποδίσουν τη συσσωμάτωσή τους, με αποτέλεσμα την υψηλή επιφάνεια επαφής μεταξύ των δομών MGP/MWCNT και του πολυμερούς πλέγματος. Εικόνες SEM των επιφανειών θραύσης της εποξειδικής μήτρας έδειξαν ότι τα υβριδικά νανοπληρωτικά MWCNT/MGP επέδειξαν υψηλότερη διαλυτότητα και καλύτερη συμβατότητα από ότι τα μεμονωμένα MWCNTs και MGPs. Η αντοχή εφελκυσμού των GD400-MWCNTs/MGPs/εποξυ σύνθετων ήταν 35,4% υψηλότερη από εκείνη της καθαρής εποξειδικής ρητίνης, σε σύγκριση με μόλις 0,9% αύξηση της αντοχής εφελκυσμού για MGPs/εποξειδικά σύνθετα πάνω από της καθαρής πολυμερικής μήτρας. Η θερμική αγωγιμότητα αυξήθηκε κατά 146,9% χρησιμοποιώντας υβριδικά πληρωτικά GD400-MWCNT/MGP και μόνο 23,9% για πληρωτικά MGPs, σε σύγκριση με μη ενισχυμένο εποξειδικό πολυμερές .

2.6. ΣΚΟΠΟΣ

Structure properties relations (Σχέσεις ιδιοτήτων – νανοδιάστασης)

Πρωταρχικός στόχος της διατριβής είναι η διερεύνηση της επίδρασης των διαφορετικής νανοδιάστασης/στερεοδομής εγκλεισμάτων, στις τελικές ιδιότητες του παραγόμενου νανοσύνθετου. Για τον σκοπό αυτό μελετάται η μοριακή δυναμική συμπεριφορά, νανοσύνθετων και υβριδικών προηγμένων υλικών εποξειδικής πολυμερικής μήτρας, στη σύνθεση των οποίων χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις νανοπληρωτές άνθρακα διαφορετικής νανοδιάστασης: νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος (**MWCNTs**, δομής-**1D**), οξείδιο του γραφενίου (**GO**, δομής-**2D**), νανοσωματίδια άνθρακα (**CB**, δομής-**3D**) και νανοτελείες άνθρακα (**C-dots**, δομής-**0D**). Οι πληρωτές αυτοί έχοντας ως βάση τον άνθρακα παρουσιάζουν, σε γενικές γραμμές, παραπλήσια χημική συμπεριφορά με το πλέγμα της εποξειδικής πολυμερικής μήτρας. Η διαφορετική νανοδιάσταση όμως, καθοδηγεί τον κάθε πληρωτή να συμμετέχει στο σταυροδέσιμο (cross-linking) του πλέγματος της πολυμερούς μήτρας με διαφορετικό τρόπο. Επίσης, σημαντικός είναι και ο ρόλος της ενδιάμεσης φάσης, όπου εμφανίζονται διαφορετικές απολήξεις και άρα διαφορετικές διασυνδέσεις μεταξύ αλυσίδας της εποξειδικής μήτρας και νανοσωματιδίων του πληρωτή. Έμμεση απόδειξη του γεγονότος αυτού αποτελεί η διαφοροποίηση της συμπεριφοράς των συστημάτων στις δυναμομηχανικές ή/και θερμικές τεχνικές.

Επιμέρους στόχοι της διατριβής αποτελούν:

- η σύνθεση υβριδικών προηγμένων υλικών, με τη διερεύνηση της συνέργειας που ενδεχομένως εμφανίζεται μεταξύ δύο πληρωτών και επίδρασής της στη γενικότερη συμπεριφορά του τελικού σύνθετου. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι συνδυασμοί πληρωτών ως εγκλείσματα εντός της εποξειδικής μήτρας. Η επιλογή των συνδυασμών έγινε με σκοπό την ταυτόχρονη παρουσία ενός φυλλόμορφου πληρωτή (**GO** ή **Cloisite30B**, δομής-**2D**), με έναν πληρωτή διαφορετικής στερεοδομής (**mMWCNTs**, δομής-**1D**) ή (**CB**, δομής-**3D**). Και η μελέτη της γενικότερης συμπεριφοράς των παραγόμενων υβριδικών συστημάτων με πληρωτές διαφορετικής νανοδιάστασης.
- η διερεύνηση της σχέσης μεταξύ ιδιοτήτων του τελικού σύνθετου και της στερεοδομής του σχηματιζόμενου πλέγματος. Το σταυροδέσιμο (cross-linking) της καθαρής εποξειδικής ρητίνης, ακόμα και χωρίς την παρουσία πληρωτή είναι αρκετά περίπλοκο και δύσκολα προβλέψιμο. Στη διαδικασία σταυροδεσίματος κατά προτεραιότητα πραγματοποιούνται οι χημικοί δεσμοί γύρω από τα μόρια του σκληρυντή (ΤΕΤΑ), με αποτέλεσμα το πλέγμα να γίνεται δύσκαμπτο εμποδίζοντας περαιτέρω σταυροδέσιμο, εμφανίζοντας στην περιοχή μικρότερη πυκνότητα σταυροδεσμών. Σε σύγκριση με άλλες περιοχές, όπου η διαδικασία σταυροδεσίματος ακολουθεί πιο αργό ρυθμό, δίνεται η ευκαιρία δημιουργίας υψηλότερης πυκνότητας σταυροδεσμών. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η ανομοιογενής δομή του πλέγματος της καθαρής εποξειδικής μήτρας. Οπότε, η προσθήκη ακόμα ενός πληρωτή, διαφορετικής δομής και συμπεριφοράς, εισάγει και άλλες παραμέτρους στην ήδη πολύπλοκη διαδικασία του σταυροδεσίματος, με αποτέλεσμα το τελικό διαμορφούμενο πλέγμα να είναι εξαιρετικά περίπλοκο και απρόβλεπτο.

- η επιτυχής παραγωγή σύνθετων δοκιμών με την διαδικασία του επί τόπου (in-situ) πολυμερισμού, και η ικανοποιητική διασπορά των πληρωτών εντός της εποξειδικής μήτρας με μηχανική ανάδευση αρχικά και στη συνέχεια εφαρμογή υπερήχων. Διαδικασία η οποία δεν είναι τόσο διαδεδομένη στη βιβλιογραφία, ιδιαιτέρως για τους φυλλόμορφους πληρωτές. Η πλέον συνηθισμένη διαδικασία περιλαμβάνει την διάλυση πληρωτή/ών σε κατάλληλο διαλύτη, για αρχική αποσυσσωμάτωση/αποφυλλοποίηση των νανοπληρωτών, και στη συνέχεια διασπορά τους εντός του προ-πολυμερούς. Η απομάκρυνση του διαλύτη πραγματοποιείται στη συνέχεια συνήθως με θέρμανση. Αν και αυτή η διαδικασία προφανώς είναι υποβοηθητική της διασποράς των νανοπληρωτών στην πολυμερική μήτρα, εντούτοις η παρουσία των διαλυτών παρεμβαίνει στην αντίδραση ανάπτυξης των μακρομορίων και την διαδικασία σταυροδεσίματος, τροποποιώντας σε κάποιο βαθμό τη νανοδιάσταση του τελικώς παραγόμενου πλέγματος. Το γεγονός αυτό αποτελεί επιπλέον επιβαρυντικό παράγοντα, στα όσα προαναφέρθηκαν για τη δημιουργία του πλέγματος της καθαρής ρητίνης, και γι' αυτό δεν είναι ακόμα πλήρως αποδεκτή.
- η διερεύνηση της επίδρασης της τροποποίησης στην διασπορά των εγκλεισμάτων, τη συμβατότητάς τους με την πολυμερική μήτρα και τη διαφορές στην συμπεριφορά των παραγόμενων σύνθετων υλικών. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν πληρωτές μικρο- και νανο- διαστάσεων, τροποποιημένοι και μη.

Σημαντικός στόχος επίσης, ήταν η επιτυχής ενσωμάτωση της ιπτάμενης τέφρας (**FA**), ενός βιομηχανικού παραπροϊόντος των ατμοηλεκτρικών σταθμών της Δυτ. Μακεδονίας, στο πλέγμα της εποξειδικής μήτρας. Η μελέτη των επιπτώσεων της αποσυσσωμάτωσης των σωματιδίων εντός της μήτρας και η επίδραση της επιφανειακής οργανο-τροποποίησης της ιπτάμενης τέφρας, προκειμένου να βελτιωθούν οι φυσικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε τροποποιημένη και μη ιπτάμενη τέφρα με μικρο- και νανο- σωματίδια και πραγματοποιείται ο χαρακτηρισμός των σύνθετων που προέκυψαν. Πρόκειται για υλικά ελάχιστα μελετημένα διεθνώς με σημαντικές δυνατότητες εφαρμογών σε τομείς συσκευασίας και κατασκευών με αντοχή, σκληρότητα, εξαιρετική χημική και θερμική αντίσταση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό περιλαμβάνονται, το σύνολο των διαδικασιών και συνθηκών που ακολουθήθηκαν για την πραγματοποίηση και την ολοκλήρωση του πειραματικού μέρους της διατριβής. Περιγράφονται τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δοκιμών και οι συνθετικές διαδικασίες, με τις τροποποιήσεις που απαιτήθηκαν, για την επιτυχή παρασκευή των σύνθετων υλικών. Όπως επίσης και οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στον χαρακτηρισμό των δοκιμών.

Η πολυμερική μήτρα που επελέγη για την παρασκευή όλων των νανοσύνθετων υλικών είναι η εποξειδική ρητίνη, λόγω του γενικότερου βιομηχανικού ενδιαφέροντος που παρουσιάζουν σήμερα τέτοια σύνθετα υλικά θερμοσκληρυνόμενης πολυμερικής μήτρας, όπως αναφέρθηκε αναλυτικά και στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Ειδικότερα, χρησιμοποιείται το μονομερές του διγλυκιδυλικού αιθέρα της διφαινόλης-A, του οποίου η μοναδικότητα βρίσκεται στο μέγιστο ισοδύναμο βάρος, το οποίο φτάνει την τιμή ~178. Επίσης, λόγω υψηλής καθαρότητας εξασφαλίζεται ομοιόμορφη απόδοση της αντίδρασης και εξαιρετικά χαμηλό ιξώδες. Κρυσταλλώνεται πολύ αργά σε θερμοκρασία δωματίου και τήκεται εύκολα με θέρμανση στους ~53^oC. Όλα αυτά τα χαρακτηριστικά, δίνουν βελτιωμένες θερμικές ιδιότητες στο τελικό προϊόν και κάνουν την εποξειδική ρητίνη ένα πολύ ευέλικτο πολυμερές, ως μήτρα νανοσύνθετων πολυμερών, με πολλές πιθανές τεχνολογικές εφαρμογές.

3.1. ΧΗΜΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Οι χημικές ενώσεις και τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, εκτός της εποξειδικής ρητίνης (πολυμερική μήτρα), ήταν: η τριαιθυλενοτετραμίνη ως σκληρυντής, ενώ τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος, τροποποιημένο και μη οξειδίο του γραφενίου, νανοσωματίδια άμορφου άνθρακα, νανοτελείες άνθρακα, τροποποιημένος φυλλόμορφος μοντμοριλλονίτης και ιπτάμενη τέφρα τροποποιημένη και μη, χρησιμοποιήθηκαν ως πληρωτές. Ορισμένοι από τους πληρωτές των συστημάτων που παρασκευάστηκαν ήταν εμπορικά προϊόντα αναλυτικής ποιότητας και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω καθαρισμό [405, 406]. Εξάιρεση αποτελούν, η ιπτάμενη τέφρα που προέρχεται από τον ΑΗΣ Αγίου Δημητρίου στην περιοχή της Κοζάνης και τα: τροποποιημένο και μη οξειδίο του γραφενίου, νανοτελείες άνθρακα και τροποποιημένη ιπτάμενη τέφρα, που παρασκευάστηκαν από την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου **Νανοπορώδων και Φυλλόμορφων Υλικών** του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

3.1.1. Διγλυκιδυλαιθέρας διφαινόλης – Α (DGEBA)

Ως προ-πολυμερές για τις συνθέσεις με επί τόπου (in situ) πολυμερισμό, χρησιμοποιήθηκε ο διγλυκιδυλαιθέρας της διφαινόλης-Α (DGEBA) προερχόμενος από την Sigma-Aldrich, USA και την Fluka SA, USA, με την εμπορική ονομασία D.E.R.332. Πρόκειται για την ένωση που προκύπτει από αντίδραση της διφαινόλης-Α με επιχλωρυδρίνη παρουσία NaOH (§2.1.2). Ο εμπειρικός τύπος της DGEBA ή BADGA είναι: $C_{21}H_{24}O_4$ (συμβολισμός Hill), παρουσιάζει εποξυ-ισοδύναμο βάρος (E.E.W.) ≈ 178 και αντίστοιχο μοριακό βάρος $M_w \approx 340$, ενώ ο πλήρης συντακτικός της τύπος φαίνεται στο προηγούμενο κεφάλαιο (σχ. 2.1). Το σύνθετο όνομα είναι: 2,2-Bis[4-(2,3-εποχγοπροoxy)phenyl]propane, ενώ το κατά IUPAC: 2-(4-{2-[4-(oxiran-2-ylmethoxy)phenyl]propan-2-yl}phenoxy)methyl)oxirane. Στον πίνακα 3.1, συνοψίζονται οι κυριότερες φυσικές ιδιότητες της εποξειδικής ρητίνης DGEBA (propolymer D.E.R.332). Το αντιδραστήριο ήταν αναλυτικής ποιότητας και για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε χωρίς περαιτέρω επεξεργασία.

Πίνακας 3.1 Φυσικές ιδιότητες DGEBA

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	Τιμή	Μονάδες
Χρώμα	κιτρινωπό καφέ	–
Μορφή	κολλώδες, παχύρευστο υγρό	–
Μέσο Μοριακό Βάρος	340,41	g/mol
Διαλυτότητα σε H ₂ O (25°C)	0,7	mg/mL
Πυκνότητα (20°C)	1,16	g/ml
Ιξώδες (25°C)	$4 \cdot 10^3 - 6 \cdot 10^3$	cps
Σημείο βρασμού	Αποσυντίθεται	–
Σημείο τήξης	8 - 12	°C
Σημείο Ανάφλεξης	>79	°C
Πολική επιφάνεια	43.52	Å ²

3.1.2. Τριαιθυλενοτετραμίνη (ΤΕΤΑ)

Βασική ιδιότητα των εποξειδικών ρητινών είναι η ικανότητα μετατροπής τους από την υγρή (θερμοπλαστική) κατάσταση σε στερεά σκληρά υλικά, χωρίς την παραγωγή παραπροϊόντων. Η μετατροπή λαμβάνει χώρα παρουσία μιας χημικά ενεργής ένωσης, η οποία καλείται σκληρυντής και δρα ως ενεργοποιητής ή καταλύτης της αντίδρασης (§2.1.2). Στην αντίδραση σκλήρυνσης κατά τον πολυμερισμό της DGEBA, χρησιμοποιήθηκε τριαιθυλενοτετραμίνη (ΤΕΤΑ) ως σκληρυντής, προερχόμενη από την Sigma-Aldrich, USA. Ο εμπειρικός τύπος της ΤΕΤΑ είναι: $C_6H_{18}O_4$, το σύνθηρες όνομά της: triethylenetetramine και το όνομα κατά IUPAC: N'-[2-(2-aminoethylamino)ethyl]ethane-1,2-diamine.

Ο μοριακός τύπος της ΤΕΤΑ φαίνεται στο προηγούμενο κεφάλαιο (σχ. 2.2), παρουσιάζει μοριακό βάρος $M_w \approx 146.2 \text{ g/mol}$ και στον πίνακα 3.2 περιλαμβάνονται οι κυριότερες φυσικές ιδιότητες, ενώ το αντιδραστήριο χρησιμοποιήθηκε όπως ελήφθη.

Πίνακας 3.2 Φυσικές ιδιότητες ΤΕΤΑ

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	Περιγραφή/Τιμή	Μονάδες
Χρώμα	κιτρινωπό	–
Μορφή	μέτρια ιξώδες, πτητικό υγρό	–
Μέσο Μοριακό Βάρος	146.238	g/mol
Διαλυτότητα σε H_2O (20°C)	≥ 100	mg/mL
Πυκνότητα (20°C)	0,98	g/ml
Ιξώδες (20°C)	27,24	mm^2/s
Σημείο βρασμού	277	°C
Σημείο τήξης	-35	°C
Σημείο Ανάφλεξης	135	°C

3.1.3. Νανοσωματίδια άνθρακα (CB)

Τα αγωγά νανοσωματίδια άνθρακα γνωστά ως Carbon Black (CB) που χρησιμοποιήθηκαν, με μέγεθος από 25 έως 75nm, ελήφθησαν από την εταιρεία Degussa, Germany. Το αντιδραστήριο ήταν αναλυτικής ποιότητας και χρησιμοποιήθηκε όπως ελήφθη, με τυπικές τιμές των φυσικών ιδιοτήτων που δείχνονται στον πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3 Τυπικά φυσικά χαρακτηριστικά νανοσωματιδίων άνθρακα (CB)

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	Περιγραφή/Τιμή	Μονάδες	ASTM
Απορρόφηση ιωδίου	1075	mg/g	D1510
CTAB επιφάνεια	600	m^2/g	D3765
OAN	380	ml/100g	D2414
COAN	370	ml/100g	D3493
Περιεκτικότητα τέφρας	0,3	%	D1506
Θερμική απώλεια συσκευασίας	0,2	%	D1509
Υπόλειμμα κοσκίνισης (325 mesh)	20	ppm	D1514
Πυκνότητα ροής	130	g/dm^3	D1513

3.1.4. Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (mMWCNTs)

Οι αμινο-τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (mMWCNTs) που χρησιμοποιήθηκαν ως πληρωτές, ήταν μέσης διαμέτρου ~9,5nm (5-50nm) και μέσου μήκους <1μm, σειράς NC3150 της Nanocyl SA, Βέλγιο. Το αντιδραστήριο χρησιμοποιήθηκε όπως παρελήφθη και οι φυσικές χαρακτηριστικές ιδιότητες παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα 3.4.

Πίνακας 3.4 Τυπικά φυσικά χαρακτηριστικά mMWCNTs

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	Περιγραφή/Τιμή	Μονάδες	Μέθοδος
Μέση διάμετρος	9,5	nm	TEM
Μέσο μήκος	<1	μm	TEM
Καθαρότητα άνθρακα	>95	%	TGA
Οξείδια μετάλλων	<5	%	TGA
Τροποποίηση -NH ₂ (A9NC3152)	<0,5	%	XPS

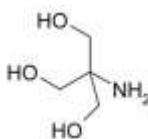
3.1.5. Οξείδιο του γραφενίου (GO)

Το οξείδιο του γραφενίου (GO) παρασκευάστηκε από γραφίτη. Για την Παρασκευή έγινε αρχικά προσθήκη γραφίτη σε μίγμα (H₂SO₄ και HNO₃), ανάδευση σε χαμηλή θερμοκρασία (0°C) και κατόπιν σταδιακή προσθήκη KClO₃ (18h). Στη συνέχεια το μίγμα αραιώνεται (H₂O) και φυγοκεντρείται. Στο στερεό που προκύπτει γίνονται διαδοχικές εκπλύσεις και αφήνεται ικανό χρόνο σε γυάλινη πλάκα να στεγνώσει (25°C) [72]. Στο σχήμα 3.1 φαίνεται σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης του λαμβανόμενου στερεού (GO).



Σχήμα 3.1 Σχηματική αναπαράσταση παρασκευής GO

Από το οξείδιο του γραφενίου (GO) παρασκευάστηκε και το τροποποιημένο, με την οργανική ένωση 2-υδρόξυ-1,1-δι(υδροξυμεθυλ)αμίνη (2-hydroxy-1,1-bis(hydroxymethyl)amine), οξείδιο του γραφενίου (omGO), της οποίας ο συντακτικός τύπος παρουσιάζεται στο σχήμα 3.2. Όπως φαίνεται διαθέτει μια πρωτοταγή αμινομάδα (-NH₂) και τρεις λειτουργικές ομάδες (υδροξυλομάδες, OH⁻).



Σχήμα 3.2 Συντακτικός τύπος της οργανικής ένωσης 2-υδρόξυ-1,1-δι(υδροξυμεθυλ)αμίνη με την οποία τροποποιήθηκε το GO

3.1.6. Νανοτελείες άνθρακα (C-dots)

Οι νανοτελείες άνθρακα (C-dots) που χρησιμοποιήθηκαν ως πληρωτές στα νανοσύνθετα ER/C-dots, παράχθηκαν με την εξής συνθετική διαδικασία: αρχικά πραγματοποιείται πλήρης διάλυση κιτρικού οξέος και ουρίας σε H₂O με συνεχή ανάδευση. Ακτινοβολήση του υδατικού διαλύματος σε φούρνο μικροκυμάτων (5min, 800W) και το διάλυμα από διαυγές μετατρέπεται σε καφέ. Το ανθρακοποιημένο στερεό λαμβάνεται μετά από ξήρανση στο πυριαντήριο (12h, 65°C). Για την εκχύλιση των διαλυτών προστίθενται σε H₂O και φιλτράρεται με διηθητικό χαρτί για την απομάκρυνση μεγαλομορίων. Από το καφέ διάλυμα που προκύπτει, με ξήρανση παράγονται οι νανοτελείες άνθρακα (C-dots). Έχουν σχεδόν σφαιρικό σχήμα, το μέγεθος τους είναι μικρότερο των 10nm και εμφανίζουν φθορισμό στο ορατό με διέγερση στο υπεριώδες φως (UV). Η τροποποίηση της επιφάνειας πραγματοποιήθηκε με την υδρόφιλη ομάδα (R-) για καλύτερη πρόσφυση με την εποξειδική μήτρα, κατά την σύνθεση των νανοσύνθετων υλικών ER/C-dots.



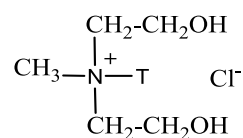
Σχήμα 3.3 Σχηματική αναπαράσταση νανοτελείας άνθρακα (C-dot)

3.1.7. Φυλλόμορφη άργιλος (Cloisite 30B)

Η φυλλόμορφη άργιλος (Cloisite 30B) που χρησιμοποιήθηκε, είναι ένας φυσικός μοντμοριλλονίτης (MMT), τροποποιημένος με οργανικό τροποποιητή που ονομάζεται δι(2-υδροξυ-αιθύλιο)-μεθυλο-ταλλοϋλο-τεταρτοταγές αμμώνιο (methyl, hydrogenated tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium chloride, MT₂EtOH), της εταιρείας Southern Clay Products Company, Gonzales, USA. Ο συντακτικός τύπος του οργανικού τροποποιητή αλκυλαμμωνίου φαίνεται στο σχήμα 3.4. Επίσης, το Cloisite 30B χρησιμοποιήθηκε χωρίς περαιτέρω επεξεργασία, πλην της ξήρανσης πριν τη χρήση, όπως περιγράφεται και στην μεθοδολογία σύνθεσης των αντίστοιχων νανοσύνθετων. Στον πίνακα 3.5 παρουσιάζονται τυπικές τιμές των φυσικών ιδιοτήτων του φυλλόμορφου μοντμοριλλονίτη.

Πίνακας 3.5 Φυσικοχημικές ιδιότητες της φυλλόμορφης αργίλου (Cloisite 30B)

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	Περιγραφή/Τιμή	Μονάδες
Χρώμα	υπόλευκο	–
Μορφή	στερεό, πούδρα	–
Διαλυτότητα σε H ₂ O (20°C)	αδιάλυτο	–
Πυκνότητα (ελεύθερο-συσκευ/μένο)	0.228 - 0.364	g/cm ³
Ειδικό βάρος	1,98	g/cm ³
Μέγεθος ξηρών σωματιδίων (50%)	≤ 6,0	μm
Περιεκτικότητα υγρασίας	≤ 2,0	%
Ισαπόσταση d ₀₀₁ (μέτρηση XRD-X)	18,5	Å (Angstrom)
Οργανική τροποποίηση	MT ₂ EtOH	–
Συγκέντρωση τροποποιητή	90	meq/10g αργίλου



Σχήμα 3.4 Συντακτικός τύπος του δι(2-υδροξυ-αιθύλιο)-μεθυλο-ταλλούλο-τεταρτοταγούς αμμωνίου

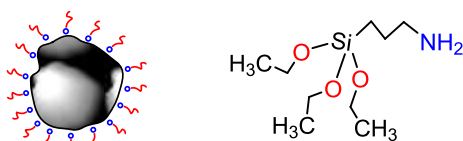
3.1.8. Ιπτάμενη τέφρα (FA)

Η ιπτάμενη τέφρα (FA) συλλέχθηκε από τους σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής (ΑΗΣ) της βορείου Ελλάδος, ειδικότερα στην περιοχή της Δυτικής Μακεδονίας (Κοζάνη), και είναι πλούσια σε CaO, λόγω της προέλευσης του καιόμενου λιγνίτη. Οι ελάχιστες και μέγιστες τιμές των κυριότερων συστατικών της παρουσιάζονται στον πίνακα 3.6. Γενικά, η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα βιομηχανικό απόβλητο, που περιέχει διάφορα οξειδία όπως CaO, SiO₂, Al₂O₃ και Fe₂O₃ και το οποίο έχει παρουσιάσει κάποιες ενδιαφέρουσες ιδιότητες ως πληρωτικό σε σύνθετα πολυμερή [345, 351, 407]. Για την διερεύνηση αντίστοιχης συμπεριφοράς σε εποξειδική ρητίνη παρασκευάστηκαν σύνθετα συστήματα ER/FA.

Πίνακας 3.6 Χημική σύνθεση ιπτάμενης τέφρας (FA) [408]

ΧΗΜΙΚΗ ΕΝΩΣΗ	Περιεκτικότητα (%)	
	Ελάχιστη	Μέγιστη
Al ₂ O ₃	11,3	12,4
Fe ₂ O ₃	5,4	5,6
SiO ₂	25,1	27,4
CaO	38,7	40,3
MgO	5,4	5,9
SO ₃	4,2	5,0
C	1,1	1,5

Από την ίδια ιπτάμενη τέφρα (FA) παρασκευάστηκε και αντίστοιχα η τροποποιημένη (omFA), με την οργανική ένωση (APTEOS) της οποίας ο συντακτικός τύπος φαίνεται στο σχήμα 3.5(β). Η διαδικασία περιελάμβανε: απομάκρυνση της υγρασίας στο πυριαντήριο (10min) και διάλυση της ιπτάμενης τέφρας σε τολουόλιο με συνεχή ανάδευση έως ομοιογενές αιώρημα. Προσθήκη στη συνέχεια, διαλύματος 3-άμινοπροπυλο-τριαιθόξυ-πυριτίου (C₉H₂₃NO₃Si, κωδικός: FA-APTEOS) σε CHCl₃ και το τελικό αιώρημα θερμαίνεται υπό αναρροή και ανάδευση (reflux, 100°C, 72h). Μετά από διαδοχικές εκπλήξεις και φυγοκεντρήσεις (σε CHCl₃) λαμβάνεται η omFA, ξηραίνεται (25°C) και συλλέγεται υπό μορφή σκόνης. Σχηματική απεικόνιση τροποποιημένου σωματιδίου τέφρας (omFA) παρουσιάζεται στο σχήμα 3.5(α).



Σχήμα 3.5 α) Τροποποιημένο σωματίδιο τέφρας (omFA) και β) συντακτικός τύπος οργανικής τροποποίησης (C₉H₂₃NO₃Si)

3.2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ

Οι εξαιρετικές ιδιότητες των νανοδομημένων υλικών για να είναι πλήρως εκμεταλλεύσιμες, πρέπει αυτά όταν χρησιμοποιούνται ως πληρωτικά μέσα να διασπαρούν κατά το δυνατόν ομογενώς, εντός της πολυμερικής μήτρας (§1.4.1). Με τον τρόπο αυτό μπορεί να αξιοποιηθεί η τεράστια επιφάνειά τους και τα νανοσωματίδια να συνδεθούν ισχυρά με το πλέγμα των μακρομορίων της μήτρας, μετέχοντας στη δημιουργία διεπαφής πολυμερούς – εγκλείσματος. Στον αντίποδα, η μεγάλη επιφάνεια επαφής νανοσωματιδίων και η υψηλή τιμή του λόγου μήκος/διάμετρος ή μήκος/πλάτος, δημιουργούν κατάλληλες συνθήκες σχηματισμού συσσωματωμάτων, που δρουν ανασταλτικά στην εμφάνιση αυτών των πλεονεκτημάτων τους. Αυτός είναι και ο βασικός λόγος εμφάνισης αρκετών μεθόδων παρασκευής νανოსύνθετων στη βιβλιογραφία, με θέμα τη βελτίωση της διασποράς και την ισχυροποίηση της διασύνδεσης των νανοπληρωτών με την πολυμερική μήτρα. Μεταξύ των κυριότερων είναι οι: ανάμιξη τήγματος (melt mixing), επί τόπου πολυμερισμός (in situ polymerization), ανάμιξη πολυμερούς από διάλυμα (solution mixing), ζελατινοποίηση διαλύματος (sol-gel) και ξηρή ανάμιξη (bulk mixing). Όλες οι μέθοδοι παρουσιάζουν μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα (§1.3.3) και γι' αυτό μέχρι στιγμής δοκιμάζονται περισσότερες της μιας σε κάθε περίπτωση. Η μεθοδολογία παρασκευής των δοκιμών που επιλέχθηκε για τη συνέχεια είναι ο επί τόπου πολυμερισμός (in situ polymerization), που εμφανίζει αρκετά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις άλλες τεχνικές σύνθεσης και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην παρασκευή νανοςύνθετων με οποιασδήποτε πολυμερική μήτρα, δίνοντας δυνατότητα πρόσδεσης ομοιοπολικών και μη σωματιδίων στο πολυμερές [133, 409]. Η επιλογή της οφείλεται αρχικά στην θερμοσκληρυνόμενη μήτρα της εποξειδικής ρητίνης, η οποία αποκλείει την τεχνική της ανάμιξης από τήγμα που θα ήταν πρακτική, φθηνή και βιομηχανικά εύκολα εφαρμόσιμη. Επίσης, όπως εξηγήθηκε και στους στόχους της διατριβής (§2.6), η αποφυγή της περεταίρω χρήσης διαλυτών για λόγους οικονομίας και προστασίας του περιβάλλοντος στην βιομηχανική εφαρμογή της. Κυρίως όμως, για την διατήρηση του εποξειδικού πλέγματος της μήτρας ανεπηρέαστου από την παρουσία διαλυτών στην προσπάθεια, δημιουργίας ισχυρής διεπαφής και διερεύνησης της επίδρασης των εγκλεισμάτων διαφορετικής νανοδιάστασης στην τελική συμπεριφορά των νανοςύνθετων. Το γεγονός αυτό αποκλείει τεχνικές με χρήση διαλυτών στη διαδικασία παρασκευής δοκιμών.

Μεταξύ των πλεονεκτημάτων του πολυμερισμού in-situ, είναι η παρουσία αρχικά μορίων προπολυμερούς με σχετικά μικρό μοριακό βάρος που εγκλωβίζουν ή εμφωλιάζονται στα σωματίδια του πληρωτή, οπότε με την έναρξη του πολυμερισμού αυτά προσδένονται στο σχηματιζόμενο πλέγμα της πολυμερικής μήτρας, αναπτύσσοντας ισχυρότερη αλληλεπίδραση στην διεπιφάνεια μήτρας – πληρωτή, με τα υψηλού μοριακού βάρους μακρομόρια. Στις συνηθέστερες μεθόδους επί τόπου πολυμερισμού που συμμετέχουν εποξειδικές ρητίνες, η διαδικασία περιλαμβάνει αρχικά ανάμιξη των ολιγομερών με τα σωματίδια του πληρωτή και στη συνέχεια την προσθήκη του σκληρυντή για την επιτάχυνση του πολυμερισμού [410]. Η επιλογή των νανοπληρωτών άνθρακα, όπως εξηγήθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, έγινε με κριτήριο την διαφορετική νανοδιάστασή τους, ώστε να είναι δυνατή η μελέτη των διαφόρων μεγεθών και γεωμετριών τους. Έτσι, για την παρασκευή των νανοςύνθετων χρησιμοποιήθηκαν: τροποποιημένοι νανοςωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (mMWCNTs – δομής 1D), τροποποιημένο και μη οξειδίο του γραφενίου (GO και omGO – δομής 2D), νανοσωματίδια άνθρακα (CB – δομής 3D) και νανοτελείες άνθρακα (C-dots –

δομής **0D**). Επίσης, και ανόργανοι πληρωτές: τροποποιημένος φυλλόμορφος μοντμοριλονίτης Cloisite 30B (**CL30B** – δομής **2D**) και τροποποιημένα με ανθρακική αλυσίδα και μη τροποποιημένα σωματίδια ιπτάμενης τέφρας (**FA** και **omFA** – δομής **3D**) ως μίγμα μικρο- και νανο-διαστάσεων. Ο συνδυασμός δύο πληρωτών χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση υβριδικών σύνθετων εποξειδικής μήτρας, ώστε να διερευνηθεί η αλληλεπίδρασή τους και οι επιπτώσεις στην τελική συμπεριφορά του δοκιμίου.

3.2.1. Σύνθεση εποξειδικής πολυμερικής μήτρας

Πραγματοποιήθηκε αρχικά λεπτομερής μελέτη του πολύπλοκου συστήματος της εποξειδικής ρητίνης DGEBA με σκληρυντή TETA και προσδιορίστηκαν οι βασικές παράμετροι, απαραίτητες για την μελέτη των νανοσύνθετων με πληρωτές άνθρακα και ανόργανους πληρωτές που ακολουθούν στα επόμενα κεφάλαια.

Για όλες τις σειρές δοκιμών που παράχθηκαν και μελετώνται στο πειραματικό μέρος, παρασκευάστηκαν ταυτόχρονα και αντίστοιχα δοκίμια καθαρής εποξειδικής ρητίνης, με την ίδια ακριβώς διαδικασία σύνθεσης και εξετάζονται παράλληλα ως δοκίμια αναφοράς για τη σύγκριση με τη συμπεριφορά των νανοσύνθετων. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η ελαχιστοποίηση επιπτώσεων στην τελική συμπεριφορά των νανοσύνθετων, λόγω διαφορετικού χρόνου γήρανσης ή διαφοροποίησης των συνθηκών κατά την συνθετική διαδικασία των δοκιμών [411]. Επίσης ελήφθη υπ' όψιν και η προμήθεια τεσσάρων διαφορετικών παρτίδων προπολυμερούς της εποξειδικής μήτρας (D.E.R. 332) κατά την μακρόχρονη διάρκεια των πειραμάτων.

Αρχικά, παρασκευάστηκαν έξι διαφορετικά δείγματα καθαρής εποξειδικής ρητίνης με διαφορετικές αναλογίες σκληρυντή, από 10%κ.β. έως και 18%κ.β περιεκτικότητα, με βηματική αύξηση της % περιεκτικότητας του σκληρυντή (TETA) κατά 2 εκατοστιαίες μονάδες. Αυτό πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια επιβεβαίωσης [188] ότι, όταν η εποξειδική ρητίνη (DGEBA) αντιδρά παρουσία σκληρυντή (TETA) βρίσκεται σε στοιχειομετρική αναλογία με 14%κ.β. περιεκτικότητα TETA. Στο δοκίμιο με την αναλογία αυτή παρατηρήθηκαν: η μεγαλύτερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης με DMA και DSC μετρήσεις, το υψηλότερο μέτρο αποθήκευσης και η μεγαλύτερη πυκνότητα σταυροδεσμών με DMA μετρήσεις. Από το εμβαδό των DSC γραφημάτων αποδεικνύεται ότι η μέγιστη μεταβολή της ενθαλπίας, που αντιστοιχεί στην μεγαλύτερη εσωτερική ενέργεια, παρουσιάστηκε στο δείγμα ER με σκληρυντή 14%κ.β. TETA. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η καταλληλότερη αναλογία εποξειδικής ρητίνης DGEBA/σκληρυντή TETA είναι 14%κ.β. σε TETA. Η αναλογία αυτή χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια για την παραγωγή όλων των νανοσύνθετων υλικών.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε κατά την παρασκευή των δοκιμών καθαρής εποξειδικής ρητίνης περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια και ενέργειες:

- Ζύγιση σε ηλεκτρονικό ζυγό, ~18gr προπολυμερούς D.E.R. 332 και αντίστοιχης ποσότητας ~2,52gr σκληρυντή TETA (14%κ.β.),
- προθέρμανση προπολυμερούς στους ~50°C, για τη μείωση του ιξώδους της παχύρευστης ρητίνης και αργή ψύξη
- ακολούθως μηχανική ανάδευση της ποσότητας του προπολυμερούς για 30min, πριν από οποιαδήποτε άλλη προσθήκη,
- στη συνέχεια το προπολυμερές υποβάλλεται σε υπερήχηση για 30min,

- προσθήκη της ποσότητας του σκληρυντή TETA (~2,52gr) και ανάδευση ξανά για 30min, ώστε να ομογενοποιηθεί κατά το δυνατόν το μίγμα,
- το μείγμα ακολούθως τοποθετείται σε κενό αέρος για 30min σε θερμοκρασία δωματίου (~25°C), για την απομάκρυνση φυσαλίδων που δημιουργήθηκαν στο εσωτερικό του σχετικά παχύρευστου δείγματος κατά την διάρκεια της ανάδευσης.
- το μίγμα εγχύεται σε ελαφρώς προθερμασμένα καλούπια από Teflon, διαφόρων σχημάτων και διαστάσεων: ορθογώνια (3,0cm x 1,0cm, πάχους: 2,0mm), στρόγγυλα (διαμέτρου 2,0cm, πάχους: 2,0mm ή 1,0mm) και τετράγωνα (3,0cm x 3,0cm, πάχους: 2,0mm ή 1,0mm), για όλων των ειδών τις μετρήσεις χαρακτηρισμού των υλικών.

Τελικά, ακολούθησε η διαδικασία σκλήρυνσης στον φούρνο με:

- θέρμανση (curing) των δειγμάτων για 2 ώρες στους 60°C, για τη δημιουργία των σταυροδεσμών και τη σκλήρυνση της ρητίνης και
- τέλος, πραγματοποίηση επαναθέρμανσης (post curing) για άλλες 2 ώρες στους 160°C, έτσι ώστε να διασφαλιστεί πλήρως η δημιουργία όλων των πιθανών σταυροδεσμών.

Εδώ πρέπει να τονισθεί ότι, η απόφαση να πραγματοποιηθεί ανάδευση (30min) του προπολυμερούς και στη συνέχεια υποβολή σε υπερήχους (30min), χωρίς την προσθήκη πληρωτή, θεωρήθηκε απαραίτητη. Ο λόγος είναι η αντίστοιχη καταπόνηση του καθαρού προπολυμερούς, με την ίδια διαδικασία και διάρκεια, όπως λαμβάνει χώρα και κατά την σύνθεση των νανοσύνθετων, έτσι ώστε να υφίστανται ταυτόσημες συνθήκες παραγωγής.

Η μηχανική ανάδευση της εποξειδικής ρητίνης με αναδευτήρα υψηλών στροφών (dissolver), παράγει εντός του συστήματος ER-πληρωτή διατμητικές δυνάμεις που εκτός της διασποράς, διασπών και τα συσσωματώματα, Η δυνατότητα των διατμητικών τάσεων στη διάσπαση συσσωματωμάτων εξαρτάται από την ταχύτητα περιστροφής σε συνδυασμό με το ιξώδες του μίγματος και την θερμοκρασία. Η διάρκεια της ανάδευσης αποτελεί κρίσιμη παράμετρο επίτευξης της ομογενοποίησης και πρέπει να επιλέγεται κατάλληλα σε συνδυασμό με τις υπόλοιπες παραμέτρους.

Σε πολλές εργασίες απαντάται και η ανάδευση με τη χρήση υπερήχων για την ομογενοποίηση του συστήματος ER-πληρωτή [402], η οποία μπορεί να επιτευχθεί τόσο με συσκευή σημειακής υπερήχησης (sonicator) όσο και με συσκευή υπερήχησης χώρου, μπάνιο υπερήχων (sonication bath). Με αυτή την τεχνική ανάδευσης, λόγω της μεταβαλλόμενης πίεσης εντός του μίγματος και της ταλάντωσης των μορίων του συστήματος ER-πληρωτή, παράγονται στροβιλισμοί που συμβάλλουν στην διάσπαση των συσσωματωμάτων και την ομογενοποίηση του μίγματος. Η ενέργεια των υπερήχων, σε συνδυασμό με την συχνότητα και τον χρόνο εφαρμογής, αποτελούν τις σημαντικότερες παραμέτρους βελτίωσης της διασποράς.

Στην διαδικασία σύνθεσης των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε συνδυασμός μηχανικής ανάδευσης (2000rpm, PTBM500B2) και εφαρμογής υπερήχων (cycle 0.35, amplitude 35-40%, sonotrode ultrasonic prosessor, UP200S), που όπως διαπιστώθηκε οδηγεί σε ικανοποιητική διασπορά και πληρέστερη ομοιογένεια το σύστημα ER-πληρωτή. Τεχνική η οποία τελευταία κερδίζει έδαφος και απαντάται σε αρκετές εργασίες [412].

Η απομάκρυνση των φυσαλίδων κρίνεται απαραίτητη, γιατί αποτελούν ατέλειες και σημεία προδιάθεσης ρήξης. Αυτό επιτυγχάνεται με την απαέρωση, παραμονή του μίγματος σε κενό αέρος για κάποια χρονική διάρκεια, η οποία δεν μπορεί να είναι μεγάλη εξ' αιτίας της σταδιακής σκλήρυνσης του υλικού που εμποδίζει στη συνέχεια την ομαλή έγχυσή του στα

καλούπια. Το γεγονός αυτό γίνεται ακόμα πιο δύσκολο λόγω αύξησης της θερμοκρασίας του μίγματος, από τη μηχανική ανάδευση, την υπερήχηση και την απαέρωση, για τον λόγο αυτό υπήρχε έλεγχος της θερμοκρασίας (~25°C) στο στάδιο της υπερήχησης με παγόλουτρο. Η ψύξη κρίνεται απαραίτητη γιατί η αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει τον πολυμερισμό. Η διαδικασία μεταφοράς του μίγματος στα καλούπια απαιτεί προσεκτική διαχείριση με γυάλινη ράβδο για την πλήρωση όλου του χώρου, με ιδιαίτερη επιμέλεια και ταχύτητα για την αποφυγή συμπακνωμάτων του μείγματος.

3.2.2. Διαδικασία παρασκευής νανοσύνθετων δοκιμών

Η συμπεριφορά νανοσύνθετων εποξειδικής μήτρας ερευνάται, ως προς την επίδραση της νανοδιάστασης των συμμετεχόντων πληρωτών και της διαφοροποίησης που η τροποποίηση ορισμένων πληρωτών επιφέρει στο τελικό νανοσύνθετο υλικό.

Στην κατεύθυνση αυτή παρασκευάστηκαν σειρές νανοσύνθετων εποξειδικής μήτρας με σκληρυντή ΤΕΤΑ (14%κ.β.) και την παρουσία πληρωτών διαφορετικής νανοδιάστασης. Οι περιεκτικότητες των πληρωτών επιλέχθηκαν με κριτήριο τη σύγκριση μεταξύ τους αλλά και την περαιτέρω σύγκρισή τους με τα υβριδικά σύνθετα. Παρασκευάστηκαν νανοσύνθετα εποξειδικής ρητίνης (ER) με πληρωτές άνθρακα: ER/mMWCNTs περιεκτικότητας από 0,01% έως 0,5%κ.β., ER/GO περιεκτικότητας από 0,05% έως 0,5%κ.β., ER/omGO περιεκτικότητας από 0,05% έως 0,5%κ.β., ER/CB με περιεκτικότητα από 0,1% έως 2%κ.β., ER/C-dots με περιεκτικότητες από 0,05% έως 0,5%κ.β. και με ανόργανους πληρωτές: ER/CL30B περιεκτικότητας από 1% έως 5%κ.β., ER/FA και ER/omFA με περιεκτικότητες 1% έως 15%κ.β.

Στη συνέχεια, αναφέρονται δύο παρασκευές νανοσύνθετων δοκιμών που είναι ενδεικτικές όλων των αντίστοιχων συνθετικών διαδικασιών: του νανοσύνθετου με πληρωτή άνθρακα DGEBA/TETA/CB 0,1%κ.β. και του σύνθετου DGEBA/TETA/FA 5%κ.β., με την περιγραφή της μεθοδολογίας παρασκευής του καθενός όπως ακολούθηθηκε κατά τον επί τόπου (in situ) πολυμερισμό αυτών.

3.2.2.1. Παρασκευή νανοσύνθετου ER/CB 0,1%κ.β.

Το νανοσύνθετο ER/CB παρασκευάστηκε με την διασπορά της καθορισμένης ποσότητας νανοσωματιδίων άνθρακα εντός του προπολυμερούς σε γυάλινο δοχείο. Πριν από αυτή τη διαδικασία, το προ-πολυμερές θερμάνθηκε στους ~50°C για την μείωση του ιξώδους και αφέθηκε σε αργή ψύξη. Η μεθοδολογία που ακολούθηθηκε κατά την διάρκεια της παρασκευής περιελάμβανε τα παρακάτω βήματα:

- Αρχικά ζύγιση της ποσότητας προπολυμερούς ~18gr D.E.R. 332 και της στοιχειομετρικής ποσότητας ~2,52gr ΤΕΤΑ (14phr), απαραίτητης για πλήρη σκλήρυνση της ρητίνης,
- η αντίστοιχη ποσότητα των 0,018gr (0,1%κ.β.) νανοσωματιδίων άνθρακα (CB) προστίθεται στο προπολυμερές και αναδύεται μηχανικά για 30min στις 2000rpm,
- στη συνέχεια το μίγμα προπολυμερούς/CB υποβάλλεται σε υπερήχηση για 30min (cycle 0.35, amplitude 35-40%), για περαιτέρω διάσπαση των συσσωματωμάτων, ενώ η θερμοκρασία διατηρείται χαμηλή (~25°C) καθ' όλη τη διάρκεια με παγόλουτρο,
- προσθήκη της ποσότητας του σκληρυντή ΤΕΤΑ (~2,52gr) και στη συνέχεια μηχανική ανάδευση για ακόμη 30min, για ομογενή διασπορά και του σκληρυντή στο μίγμα,

- το μίγμα στη συνέχεια απαερώνεται τοποθετούμενο σε κενό αέρος για 20min σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (~25°C), για την απομάκρυνση φυσαλίδων που δημιουργεί η μηχανική ανάδευση και η εφαρμογή των υπερήχων,
- το μίγμα μεταφέρεται προσεκτικά σε προθερμασμένα καλούπια Teflon, διαφόρων σχημάτων (ορθογώνια, στρόγγυλα και τετράγωνα), για όλων των ειδών τις μετρήσεις.

Η σκλήρυνση των δοκιμών πραγματοποιείται στον φούρνο με:

- θέρμανση (curing) για 2 ώρες στους 60°C, για την σταδιακή σκλήρυνση της ρητίνης με την ανάπτυξη σταυροδεσμών στο πολυμερικό πλέγμα και
- αύξηση στη συνέχεια της θερμοκρασίας των δοκιμών στους 160°C και παραμονή για άλλες 2 ώρες (post curing), για το πλήρες σταυροδέσιμο.

Ακολουθεί αργή απόψυξη και τα δοκίμια εξάγονται από τα καλούπια.

Αντίστοιχη μεθοδολογία ακολουθήθηκε για τη σύνθεση όλων των δοκιμών των νανοσύνθετων, όπως και της καθαρής εποξειδικής ρητίνης, που υπεβλήθησαν σε αντίστοιχους χρόνους μηχανικής ανάδευσης, υπερήχησης, απαέρωσης και θερμικής κατεργασίας για λόγους σύγκρισης μεταξύ τους.

3.2.2.2. Παρασκευή σύνθετου ER/FA 5%κ.β.

Παρασκευάστηκαν τρεις ομάδες δοκιμών εποξειδικής ρητίνης με ιπτάμενη τέφρα (ER/FA). Σε όλα τα δοκίμια χρησιμοποιήθηκε σκληρυντής TETA και αναλογία 14%κ.β. Η πρώτη ομάδα δοκιμών αποτελείται από τρία δοκίμια περιεκτικότητας 1%κ.β. σε ιπτάμενη τέφρα (ER/FA 1%κ.β.) και διαφορετικό χρόνο επίδρασης υπέρηχων, 5min, 30min και 120 min στο καθένα. Η δεύτερη ομάδα τριών δοκιμών ER/FA 5%κ.β. περιεκτικότητας σε ιπτάμενη τέφρα και αντίστοιχους χρόνους επίδρασης υπέρηχων. Η τρίτη ομάδα απαρτίζονταν επίσης από τρία δοκίμια ER/FA 15%κ.β. περιεκτικότητας ιπτάμενης τέφρας, για παρόμοιους χρόνους επίδρασης υπέρηχων όπως και οι άλλες δύο ομάδες.

Πριν την χρησιμοποίηση της ιπτάμενης τέφρας πραγματοποιήθηκε ξήρανσή της στο φούρνο στους ~110°C για 24 ώρες. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά την παρασκευή του δοκιμίου εποξειδικής ρητίνης με ιπτάμενη τέφρα ER/FA 5%κ.β., περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

- Ζύγιση ~18gr προπολυμερούς D.E.R. 332 και της αντίστοιχης ποσότητας ~2,52gr σκληρυντή TETA (14%κ.β.),
- προθέρμανση της ποσότητας του προπολυμερούς στους ~50°C, για μείωση του ιξώδους και στη συνέχεια αργή ψύξη,
- προσθήκη της αντίστοιχης ποσότητας 0,9gr (5%κ.β.) ιπτάμενης τέφρας (FA) και ακολούθως μηχανική ανάδευση του μίγματος προπολυμερούς/FA για 30min,
- στη συνέχεια το μίγμα προπολυμερούς/FA υποβάλλεται σε υπερήχηση για 30min, σε παγόλουτρο για έλεγχο της θερμοκρασίας (~25°C),
- προσθήκη της αντίστοιχης ποσότητας σκληρυντή TETA (~2,52gr) και ανάδευση επίσης για 30min, για ομογενοποίηση του μίγματος,
- ακολούθως το μίγμα τοποθετείται σε κενό αέρος για 20min σε θερμοκρασία δωματίου (~25°C), για την απομάκρυνση φυσαλίδων που δημιουργούνται στη διάρκεια των διαδοχικών αναδεύσεων,
- τελικά το μίγμα εγχύεται στα ελαφρά προθερμασμένα καλούπια από Teflon.

Η ολοκλήρωση της σύνθεσης πραγματοποιείται με την διαδικασία σκλήρυνση:

- Θέρμανση των δοκιμών για 2 ώρες στους 60°C (curing), για τη δημιουργία των σταυροδεσμών του πλέγματος και την σκλήρυνση της εποξειδικής ρητίνης και
- παραμονή για άλλες 2 ώρες σε θερμοκρασία 160°C (post curing), έτσι ώστε να ολοκληρωθεί η διαδικασία σταυροδεσίματος.

Τα δοκίμια παρέμεναν για αργή απόψυξη εντός του φούρνου και εξαγωγή από τα καλούπια μετά την πάροδο ικανοποιητικού χρόνου.

3.2.3. Διαδικασία παρασκευής υβριδικών σύνθετων

Στο πειραματικό μέρος διερευνάται επίσης, ως προς την συνέργεια μεταξύ των πληρωτών, η συμπεριφορά υβριδικών σύνθετων υλικών που προκύπτουν από τον συνδυασμό δύο πληρωτών διαφορετικής νανοδιάστασης. Ενός φυλλόμορφου (**2D** δομής – **omGO** ή **CL30B**) και ενός πληρωτή άνθρακα, όπως **mMWCNTs** (**1D** δομής) ή **CB** (**3D** δομής), των οποίων η παρουσία εντός του πλέγματος της μήτρας καθορίζει σε μεγάλο βαθμό και την συμπεριφορά του νανოსύνθετου.

Παρασκευάστηκαν δύο διαφορετικές σειρές δοκιμών: ER/omGO/mMWCNTs, ER/omGO/CB και ER/CL30B/mMWCNTs, ER/CL30B/CB.

Η πρώτη, με μήτρα εποξειδικής ρητίνης και 14%κ.β. TETA προκύπτει με τους πληρωτές άνθρακα σε συνδυασμούς περιεκτικότητας: από 0,1% έως 0,5%κ.β. για τους mMWCNTs, από 0,5% έως 2%κ.β για τα νανοσωματίδια CB και από 0,1% έως 0,5%κ.β. για το ογανωτροποποιημένο οξείδιο του γραφενίου.

Η δεύτερη σειρά δοκιμών προέκυψε με συνδυασμούς πληρωτών άνθρακα: για τροποποιημένους νανωσλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος περιεκτικότητας από 0,01% έως 0,5%κ.β. και τα νανοσωματίδια CB από 0,5% έως 2%κ.β. Ενώ, οι περιεκτικότητες του φυλλόμορφου Cloisite 30B κυμαίνονται από 1% έως 5%κ.β.

3.2.3.1. Παρασκευή σύνθετου ER/omGO 0,5%/mMWCNTs 0,1%

Στη συνέχεια αναφέρεται ενδεικτικά η σύνθεση υβριδικού σύνθετου συστήματος με την προσθήκη mMWCNTs 0,1% και omGO 0,5% στην εποξειδική μήτρα:

- Ζύγιση προπολυμερούς D.E.R. 332 ~18gr και αντίστοιχης ποσότητας σκληρυντή TETA ~2,52gr (14%κ.β.),
- η ποσότητα του προπολυμερούς προθερμαίνεται, για τη μείωση του ιξώδους, στους ~50°C και σταδιακά ψύχεται στη συνέχεια σε θερμοκρασία περιβάλλοντος
- η αντίστοιχη ποσότητα 0,09gr (0,5%κ.β.) τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου (omGO) προστίθεται και το μίγμα αναδεύεται μηχανικά για 30min,
- στη συνέχεια στο μίγμα προπολυμερούς/omGO προστίθεται η ποσότητα 0,018gr (0,5%κ.β.) τροποποιημένων νανωσλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (mMWCNTs) και το μίγμα προπολυμερούς/omGO/mMWCNTs αναδεύεται μηχανικά για ακόμα 30min,
- στη συνέχεια το μίγμα υποβάλλεται σε υπερήχηση για 20min, στη διάρκεια της οποίας η θερμοκρασία διατηρείται χαμηλά (~25°C) με παγόλουτρο,
- προσθήκη της ποσότητας του σκληρυντή TETA (~2,52gr) και ανάδευση για ακόμη 20min, για την ομογενή διασπορά του σκληρυντή στο μίγμα,

- το μίγμα στη συνέχεια τοποθετείται σε κενό αέρος για 20min σε θερμοκρασία ~25°C, για την απομάκρυνση φυσαλίδων από την ανάδευση και τους υπέρηχους,
- τελικά το μίγμα εγχύεται προσεκτικά στα προθερμασμένα καλούπια Teflon,

Η σύνθεσης ολοκληρώνεται με την διαδικασία σκλήρυνσης που πραγματοποιείται με:

- θέρμανση για 2 ώρες στους 60°C (curing), για την ανάπτυξη των σταυροδεσμών στο πολυμερικό πλέγμα και την σταδιακή σκλήρυνση της ρητίνης και
- αμέσως μετά αύξηση της θερμοκρασίας των δοκιμών στους 160°C και παραμονή για άλλες 2 ώρες (post curing), για την ολοκλήρωση του σταυροδεσίματος.

Τα δοκίμια εξάγονται από τα καλούπια μετά την αργή απόψυξη.

Το αντίστοιχο δοκίμιο καθαρής εποξειδικής ρητίνης επεβλήθη σε αντίστοιχους χρόνους μηχανικής ανάδευσης και υπερήχησης, για προφανείς λόγους σύγκρισης, ως δοκίμιο αναφοράς.

3.3. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ – ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ

Ο χαρακτηρισμός όλων των σύνθετων υλικών πραγματοποιήθηκε με τις βασικές πειραματικές τεχνικές χαρακτηρισμού των πολυμερών. Ειδικότερα, μελετήθηκαν οι μηχανικές και θερμικές ιδιότητες ως συνάρτηση της μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας και η δομή των νανοσύνθετων μέσω τεχνικών φασματοσκοπίας. Οι κυρίες τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν είναι: η δυναμική θερμομηχανική ανάλυση (**DMA**, Dynamic Thermomechanical Analysis), η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (**DSC**, Different Scanning Calorimetry), η θερμοβαρυτική ανάλυση (**TGA**, Thermogravimetry), η περίθλαση ακτίνων-X (**XRD**, X-Ray Diffraction), η φασματοσκοπία μέσου υπέρυθρου (**FTIR**, InfraRed), η ηλεκτρονική φασματοσκοπία σάρωσης (**SEM**, Scanning Electron Microscopy) σε συνδυασμό με τη φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας (**EDS**, Energy Dispersive Spectroscopy) και η ηλεκτρομαγνητική θωράκιση (**EMI**, Shielding/Suppression).

3.3.1. Δυναμική Θερμομηχανική Ανάλυση (DMA)

Η ιξωδοελαστική συμπεριφορά των σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας μελετάται με την τεχνική της δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (DMA, Dynamic Mechanical Analysis), στην οποία μετράται η τάση και η παραμόρφωση ενός δοκιμίου, στο οποίο εφαρμόζεται περιοδικά μεταβαλλόμενη μηχανική φόρτιση. Όταν η μέτρηση πραγματοποιείται με ταυτόχρονη μεταβολή θερμοκρασίας, η τεχνική χαρακτηρίζεται ως δυναμική μηχανική θερμική ανάλυση ή δυναμική θερμομηχανική ανάλυση (DMTA, Dynamic Mechanical Thermal Analysis), παρ' ότι δεν γίνεται η διάκριση αυτή και χρησιμοποιείται πάλι ο όρος DMA [413]. Η μέθοδος παρουσιάζει υψηλή ευαισθησία στην ανίχνευση μεταβολών της κινητικότητας εσωτερικών μορίων και δίνει τη δυνατότητα εξέτασης της δομής και της μορφολογίας του δοκιμίου. Η σημαντικότερη μεταβολή παρατηρείται την περιοχή της υαλώδους μετάβασης, η οποία μπορεί εύκολα να μελετηθεί με υπολογισμό και της αντίστοιχης θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g). Δευτερεύουσες χαλαρώσεις παρουσιάζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, αποδιδόμενες σε δευτερεύοντες, τοπικούς μηχανισμούς χαλάρωσης, που δεν ανιχνεύονται με τις τεχνικές DTA και DSC μιας και δεν αντιστοιχούν σε αλλαγές φάσης. Ελαστική συμπεριφορά εμφανίζει ένα υλικό όταν, η επιβαλλόμενη εξωτερική παραμόρφωση αίρεται πλήρως μετά

την αποφόρτιση, ανακτώντας έτσι αρχικό σχήμα και διαστάσεις. Ειδικότερα, γραμμικώς ελαστική συμπεριφορά παρουσιάζεται όταν, εξωτερικά επιβαλλόμενο φορτίο και ελαστική παραμόρφωση έχουν σχέση γραμμική. Έτσι, οι παραμορφώσεις των δοκιμών είναι απαραίτητο να παραμένουν μικρές (τάξη μεγέθους <0,5%), ώστε να αποφεύγονται μη γραμμικά φαινόμενα. Για ένα ελαστικό υλικό, η τάση (σ) είναι γραμμική συνάρτηση της παραμόρφωσης (ε) και δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (\text{σχέση 3.1})$$

όπου E : το μέτρο του Young.

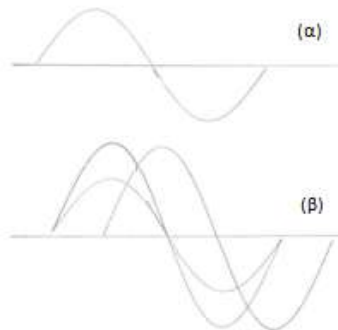
Η μεταβολή της τάσης (σ), που συνήθως επιλέγεται σε ημιτονοειδή σχέση με το χρόνο, δίνεται από τη σχέση:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin \omega t \quad (\text{σχέση 3.2})$$

όπου: σ_0 : η μέγιστη τάση,
 ω : η κυκλική συχνότητα και
 t : ο χρόνος.

Η παραμόρφωση $\varepsilon(t)$ καθυστερεί σε σχέση με την τάση $\sigma(t)$ κατά γωνία δ . Η υστέρηση αυτή παρουσιάζεται σε ένα ιξωδοελαστικό υλικό για γωνία $\delta < 90^\circ$ (σχ. 3.6(β)) και δίνεται από τη σχέση:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta) \quad (\text{σχέση 3.3})$$



Σχήμα 3.6 Σχηματική αναπαράσταση: (α) απόκρισης ιξωδοελαστικού υλικού σε ημιτονοειδή εφαρμοζόμενη τάση, (β) ανάλυση των συνιστωσών της τάσης εντός και εκτός φάσης

Για πείραμα εφελκυσμού-θλίψης, η τάση και η παραμόρφωση συνδέονται μεταξύ τους σύμφωνα με τη σχέση:

$$\sigma(t) = E^*(\omega)\varepsilon(t) \quad (\text{σχέση 3.4})$$

Το E^* είναι το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας, το οποίο είναι μιγαδικό και δίνεται από τη σχέση:

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) \quad (\text{σχέση 3.5})$$

όπου $E'(\omega)$: το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης (storage modulus) και
 $E''(\omega)$ το δυναμικό μέτρο απωλειών (loss modulus).

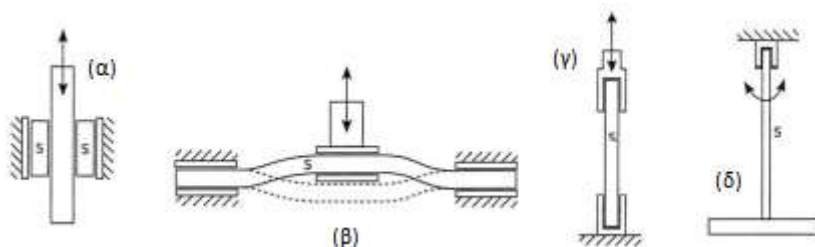
Το πραγματικό μέρος E' (ή μέτρο αποθήκευσης) του μέτρου ελαστικότητας, αποτελεί μέτρο της ενέργειας που αποθηκεύεται ελαστικά στο δοκίμιο λόγω παραμόρφωσης και μπορεί να ανακτηθεί, δηλώνοντας την ελαστική συμπεριφορά του υλικού. Ενώ το φανταστικό μέρος E'' (ή μέτρο απωλειών) του μέτρου ελαστικότητας, καθορίζει την απώλεια μηχανικής ενέργειας, η οποία απορροφάται και μετατρέπεται σε μορφή θερμότητας.

Για τη γωνία φάσης δ ισχύει η σχέση:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (\text{σχέση 3.6})$$

Ο τύπος αυτός δηλώνει ότι η $\tan \delta$, αναφερόμενη ως εφαπτομένη των απωλειών (loss tangent) ή σταθερά απόσβεσης (damping constant), είναι το πηλίκο της καταναλισκόμενης ενέργειας ανά περίοδο προς την αντίστοιχα αποθηκευόμενη ενέργεια και συνδέεται με την ικανότητα απορρόφησης δονήσεων από το υλικό. Αντίστοιχες με τις παραπάνω σχέσεις ισχύουν και για το μέτρο διάτμησης $G^*(\omega)$. Ενώ στη διεθνή βιβλιογραφία τα μεγέθη E^* , E' και E'' αναφέρονται αντίστοιχα και ως G^* , G' και G'' .

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε στα πειράματα δυναμικής μηχανικής ανάλυσης ήταν η συνήθης, με σάρωση μιας ορισμένης περιοχής θερμοκρασιών με σταθερό ρυθμό και σε σταθερή συχνότητα μέτρησης, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις η μέτρηση επαναλαμβάνεται και σε άλλες συχνότητες (όπως 0,1, 1, 10, 30 και 100Hz). Στα διαγράμματα των μέτρων ελαστικότητας (E') και απωλειών (E'') και της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan \delta$) συναρτήσει της θερμοκρασίας καταγράφονται οι αλλαγές φάσης (π.χ. υαλώδης μετάβαση) λόγω διαφοράς των μηχανικών ιδιοτήτων στις διαφορετικές φάσεις του υλικού, όπως μείωση του E' κατά 2-3 τάξεις μεγέθους στην ελαστική φάση σε σύγκριση με την υαλώδη. Επίσης με την DMA τεχνική μελετώνται και οι δευτερεύοντες, τοπικοί μηχανισμοί μοριακής κινητικότητας, πλευρικών ομάδων ή μικρών τμημάτων της κύριας πολυμερικής αλυσίδας.



Σχήμα 3.7 Βασικοί τύποι μηχανικής δόνησης σε μετρήσεις DMA: (α) διάτμηση, (β) κάμψη με αναστροφή, (γ) μονοαξονική τάση και (δ) εκκρεμές στρέψης, όπου s το υπό εξέταση δοκίμιο

Για τις DMA μετρήσεις των δοκιμών που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκε ένας δυναμομηχανικός θερμικός αναλυτής εργαστηρίου PL-MK II της εταιρίας Polymer Laboratories, και οι μετρήσεις ήταν του τύπου κάμψης με αναστροφή ή διπλής προεξοχής (dual cantilever), όπως φαίνεται στο σχήμα 3.7(β), στη θερμοκρασιακή περιοχή από 173 μέχρι 500K, με ρυθμό θέρμανσης $2^\circ\text{C}/\text{min}$ και για συχνότητα 10Hz. Η μορφή των δοκιμών ήταν ορθογωνίου παραλληλογράμμου, διαστάσεων: μήκους $\sim 3\text{cm}$, πλάτους $\sim 1\text{cm}$ και πάχους $\leq 2\text{mm}$ όπως καθορίζονται για DMA μετρήσεις αυτού του είδους.

3.3.2. Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA)

Στην τεχνική της θερμικής σταθμικής ανάλυσης ή θερμοστάθμισης (TG, Thermogravimetry), όπως είναι ο πιο δόκιμος όρος για την περιγραφή της και σύμφωνα με την ονοματολογία κατά IUPAC [414], η μετρούμενη φυσική ιδιότητα της ουσίας που καταγράφεται συνεχώς είναι το βάρος του δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας, όταν αυτή μεταβάλλεται κατά ένα προγραμματισμένο τρόπο. Χρησιμοποιείται ευρύτατα τόσο στο ποιοτικό και ποσοτικό έλεγχο βιομηχανικών προϊόντων, όσο και στην ερευνητική διαδικασία. Αποτελεί βασική τεχνική χαρακτηρισμού και των πολυμερών, η οποία αν και καταστροφική, δίνει σημαντικές πληροφορίες για την φύση τους, και τη θερμική τους σταθερότητα.

Το βασικό όργανο για την τεχνική της θερμοστάθμισης είναι ο θερμοζυγός, συνήθως τύπου μηδενικού σημείου (null-point) ή απόκλισης (deflection balance). Μοιάζει με τους κοινούς αναλυτικούς ζυγούς, είναι όμως εφοδιασμένος με ηλεκτρομαγνητική επανόρθωση του βάρους (weight compensation) για συνεχή ανάγνωση των αποτελεσμάτων. Περιλαμβάνεται ηλεκτρικός φούρνος, με σύστημα ανίχνευσης της θερμοκρασίας, εντός του οποίου αιωρείται το δοκίμιο, συνήθως στερεό, τοποθετημένο σε κατάλληλο υποδοχέα χωνευτήρι (crucible holder). Οι αλλαγές του βάρους καταγράφονται με τη μορφή θερμοσταθμικών καμπυλών (thermogravimetric curves), οι οποίες αποτελούν γραφική παράσταση της μεταβολής του βάρους (ή της μάζας) ως προς τη θερμοκρασία. Στα διαγράμματα αυτά, ονομαζόμενα και θερμογραφήματα ή καμπύλες θερμικής διάσπασης, μπορούν οι μεταβολές βάρους να εκφράζονται στον κάθετο άξονα X σε: κλίμακα βάρους $W(\text{mg})$, ποσοστό της ολικής απώλειας βάρους (%) ή έκφραση βαθμού μετατροπής του βάρους, $\alpha = W_t/W_s$ (α : κλάσμα του υλικού που αντιδρά σε χρόνο t) [414].

Από τις θερμοσταθμικές καμπύλες πολυμερών υλικών μπορούν να προσδιοριστούν:

- η θερμοκρασία έναρξης της διάσπασης,
- η πορεία της διάσπασης,
- ο σχηματισμός ενδιάμεσων προϊόντων και η θερμοκρασία εμφάνισής τους,
- η θερμοκρασιακή περιοχή διατήρησης σταθερού βάρους των ενδιάμεσων,
- η θερμοκρασία στο τέλος της διεργασίας,
- το υπολειμματικό βάρος και
- η ενδεχόμενη ύπαρξη πτητικών συστατικών.

Πρόσθετες πληροφορίες μπορούν να ληφθούν από τις παραγοντικές θερμοσταθμικές καμπύλες DTG (derivative thermogravimetric curves), που αποτελούν διαγράμματα της ταχύτητας μεταβολής του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας dW/dt (mg/min), ενώ όλα τα σύγχρονα συστήματα θερμοζυγών παρέχουν αυτόματα και τις δύο θερμοσταθμικές καμπύλες TG/DTG.

Οι θερμοσταθμικές αναλύσεις των δοκιμίων πραγματοποιήθηκαν σε θερμοζυγό Q500 της εταιρείας TA Instruments. Σε χωνευτήρι πλατίνης τοποθετήθηκαν ποσότητες ~10mg σύνθετου υλικού και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ελεγχόμενη άνοδος της θερμοκρασίας του δοκιμίου. Το θερμικό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε στις θερμοσταθμικές αναλύσεις της εποξειδική ρητίνης, ως υλικό αναφοράς, και των νανοσύνθετων περιελάμβανε:

- α) αρχικά αύξηση από θερμοκρασία περιβάλλοντος (25-30°C) στους 40°C,
- β) παραμονή στη θερμοκρασία για 20min, για επίτευξη θερμοδυναμικής ισορροπίας στο δοκίμιο και στη συνέχεια

γ) θέρμανση έως τους 800°C, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και συνεχή ροή αδρανούς αερίου N₂ με σταθερό ρυθμό 50ml/min.

Τα αποτελέσματα της TG ανάλυσης καταγράφηκαν με μορφή θερμοσταθμικών καμπυλών της % ολικής απώλειας βάρους, ενώ παράλληλα πραγματοποιήθηκε και η επεξεργασία των παραγοντικών θερμοσταθμικών καμπυλών (DTG), όπου κρίθηκε αναγκαία, για την παροχή επιπρόσθετων πληροφοριών ως προς το θερμικό περιεχόμενο των υλικών.

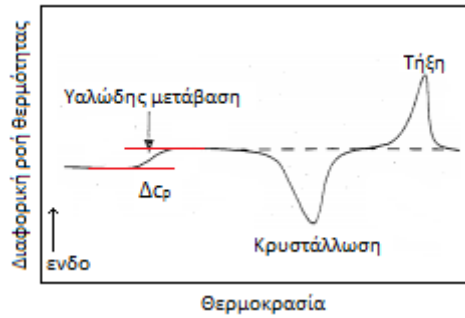
3.3.3. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Οι τεχνικές της διαφορικής θερμικής ανάλυσης (DTA, Differential Thermal Analysis) και της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC, Differential Scanning Calorimetry) αποτελούν βασικές μεθόδους θερμικής ανάλυσης των πολυμερών, στις οποίες παρακολουθείται η μεταβολή μιας φυσικής ιδιότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, στην DTA τεχνική μετράται η διαφορά θερμοκρασίας (ΔT) μεταξύ δείγματος και υλικού αναφοράς, καθώς και τα δύο υπόκεινται σε προγραμματισμένη μεταβολή θερμοκρασίας από την ίδια πηγή θερμότητας. Η συνεχής έρευνα οδήγησε στην νεώτερη και πιο εξελιγμένη DSC τεχνική, στην οποία μετράται η διαφορά του ποσού θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται από το δοκίμιο, σε σχέση με το υλικό αναφοράς, ώστε να διατηρείται περίπου ίδια η θερμοκρασία ($\Delta T \approx 0$) και στα δύο, για ελεγχόμενο ρυθμό θέρμανσης ή ψύξης [413].

Στα συστήματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, ανάλογα με την μέθοδο ελέγχου της ροής θερμότητας σε δοκίμιο και υλικό αναφοράς, διακρίνονται δύο τύποι [414, 415]:

- **DSC ροής θερμότητας (heat-flux):** στις διατάξεις αυτής της αρχής οι κυψελίδες τόσο του δοκιμίου, όσο και του υλικού αναφοράς βρίσκονται και θερμαίνονται με ελεγχόμενο ρυθμό από το ίδιο θερμοστοιχείο σε ενιαίο χώρο (κοινός φούρνος). Οι μεταβολές ενθαλπίας και θερμοχωρητικότητας στο δοκίμιο μεταβάλουν την θερμοκρασία του, σε σχέση με του υλικού αναφοράς, αυτή η διαφορά θερμοκρασίας (ΔT) μετράται και μέσω της θερμικής αντίστασης συνδέεται με τη ροή θερμότητας στο σύστημα.
- **DSC αντιστάθμισης ισχύος (power-compensation):** οι θερμοκρασίες δοκιμίου και υλικού αναφοράς ελέγχονται ανεξάρτητα, χρησιμοποιώντας δύο ξεχωριστά θερμοστοιχεία (ανεξάρτητοι φούρνοι). Η εξισορρόπηση των θερμοκρασιών, δοκιμίου και υλικού αναφοράς, επιτυγχάνεται με κατάλληλη μεταβολή της παρεχόμενης ισχύος στους δύο φούρνους. Αυτή η διαφορά ισχύος (σε mW) μετράται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και αντιστοιχεί άμεσα στην ροή θερμότητας στο σύστημα.

Από DSC διάταξη, βασισμένη στην αντιστάθμιση ισχύος, λαμβάνεται τυπικό θερμόγραμμα, ροής θερμότητας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, όπως αυτό που φαίνεται στο σχήμα 3.8 για ημικρυσταλλικό πολυμερές. Στο διάγραμμα καταγράφονται: η τήξη του υλικού ως ενδόθερμη κορυφή, η κρυστάλλωσή του ως εξώθερμη κορυφή και η υαλώδης μετάβαση εμφανίζεται ως ένα βήμα/σκαλοπάτι αύξησης της θερμοχωρητικότητας του δοκιμίου, λόγω αύξησης της μοριακής κινητικότητας του πολυμερούς.



Σχήμα 3.8 Θερμόγραμμα DSC ημικρυσταλλικού πολυμερούς

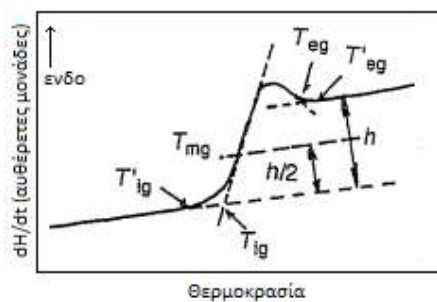
Από την κορυφή τήξης προσδιορίζονται η θερμοκρασία τήξης (T_m) και η ενθαλπία τήξης (ΔH_m), ως το εμβαδό της αντίστοιχης κορυφής. Αντίστοιχα, μέσω της κορυφής κρυστάλλωσης λαμβάνεται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c) και η ενθαλπία κρυστάλλωσης (ΔH_c), μέσω της οποίας υπολογίζεται και ο βαθμός κρυσταλλικότητας του ημικρυσταλλικού πολυμερούς (χ_c).

Η παρουσία όμως και άμορφου κλάσματος στο πολυμερές εμφανίζει την υαλώδη μετάβαση, όπου απαιτείται αυξημένη παροχή ισχύος στο δοκίμιο για διατήρηση ίδιας θερμοκρασίας με το υλικό αναφοράς. Η διαφορά μεταξύ των δύο οριζόντιων κόκκινων γραμμών πριν και μετά την υαλώδη μετάβαση είναι ανάλογη της διαφοράς ειδικής θερμότητας στην υαλώδη και ελαστική φάση (Δc_p).

Ο υπολογισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g) πραγματοποιείται με διάφορους τρόπους [416, 417] εκ των οποίων ο συνηθέστερος είναι να λαμβάνεται ως τιμή T_g , η θερμοκρασία T_{mg} που φαίνεται στο σχήμα 3.9, και στην οποία η μεταβολή της θερμοχωρητικότητας βρίσκεται στο ήμισυ της συνολικής μεταβολής Δc_p σύμφωνα με την σχέση:

$$c_p(T_{mg}) = c_p(T_{ig}) + \Delta c_p/2 \quad (\text{σχέση 3.7})$$

Για τον γραφικό υπολογισμό της T_g στο DSC διάγραμμα, αρχικά σχεδιάζονται οι δύο εφαπτόμενες, στις περιοχές της υαλώδους και ελαστικής φάσης, όπου η καμπύλη παρουσιάζεται περίπου γραμμική (σχ. 3.9). Το σημείο τομής, της ευθείας στην υαλώδη περιοχή ($T \ll T_g$) με την εφαπτομένη στο σημείο καμπής, δίνει την θερμοκρασία έναρξης (T_{ig}) της υαλώδους μετάβασης.



Σχήμα 3.9 Θερμόγραμμα DSC ημικρυσταλλικού πολυμερούς [417]

Η DSC τεχνική αποτελεί σημαντική μέθοδο χαρακτηρισμού των πολυμερών υλικών, παρέχοντας τη δυνατότητα προσδιορισμού αρκετών παραμέτρων του δοκιμίου όπως: της θερμοχωρητικότητας, της ειδικής θερμότητας, της θερμότητας μετάπτωσης, της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, κινητικών δεδομένων και άλλες πληροφορίες των θερμικών μεταβάσεων και φαινομένων που συντελούνται στα υλικά. Πλεονεκτεί έναντι άλλων στην ταχύτητα ολοκλήρωσης των πειραμάτων και για την ελάχιστη ποσότητα δείγματος που απαιτείται.

Οι μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, για την καθαρή ρητίνη και τα ναοσύνθετα δοκίμια, πραγματοποιήθηκαν στη συσκευή DSC302 της εταιρείας BÄHR Thermoanalyse GmbH, Germany. Το όργανο ήταν συνδεδεμένο με σύστημα ψύξης υγρού αζώτου και η βαθμονόμησή του πραγματοποιήθηκε με ίνδιο (In). Για την υλοποίηση των μετρήσεων, ποσότητα ~8-10mg στερεού πολυμερικού υλικού, τοποθετήθηκε σε κυψελίδες αλουμινίου και μετά τη ζύγιση σφραγίστηκε αεροστεγώς σε ειδική πρέσα, ενώ κενή κυψελίδα χρησιμοποιήθηκε ως κυψελίδα αναφοράς. Το θερμικό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε στις DSC μετρήσεις περιελάμβανε: α) αρχικά θέρμανση από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος στους ~40°C και παραμονή για 15min, β) στη συνέχεια θέρμανση μέχρι τους 220°C, με ρυθμό 10°C/min και παραμονή στη θερμοκρασία για 5min, για διαγραφεί της θερμοκρασιακής μνήμης, γ) ψύξη του δοκιμίου μέχρι τους 0°C και τέλος δ) θέρμανση στους ~220°C με ρυθμό 10°C/min. Τα αποτελέσματα των DSC μετρήσεων ελήφθησαν ως θερμογράμματα μεταβολής της ροής θερμότητας συναρτήσει της γραμμικά μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας, από τα οποία προσδιορίστηκαν οι αντίστοιχες τιμές θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g) των ναοσύνθετων και της καθαρής μήτρας.

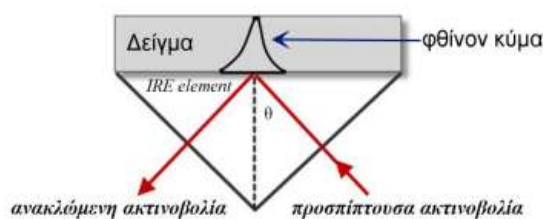
3.3.4. Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Αποσβένουσα Ολική Ανάκλαση (ATR-FTIR)

Μεταξύ των αποτελεσματικότερων τεχνικών, για ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό οποιασδήποτε ουσίας, είναι η φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR, Infrared Spectroscopy). Η περιοχή της υπέρυθρης ακτινοβολίας του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκτείνεται από το τέλος του ορατού φάσματος (700nm) έως την περιοχή των μικροκυμάτων (300μm) και διακρίνεται σε τρεις περιοχές: του εγγύς υπέρυθρου (NIR) μεταξύ 0,78-2,5μm που αντιστοιχεί σε κυματάρια από 14.000 έως 4.000cm⁻¹, του μέσου υπέρυθρου (MIR) μεταξύ 2,5-50μm και αντιστοιχεί σε κυματάρια από 4.000 έως 400cm⁻¹ και του άπω υπέρυθρου (FIR) μεταξύ 50-300μm αντίστοιχο σε κυματάρια από 400 έως 10cm⁻¹. Η περιοχή εγγύς υπέρυθρου (near-IR) επιτρέπει τη μελέτη των υπερτονικών (overtones) και των αρμονικών δονήσεων ή δονήσεων συνδυασμού (harmonic or combination vibrations). Στα φάσματα μέσου υπέρυθρου (mid-IR), που καταγράφονται στη πιο πολύ χρησιμοποιούμενη περιοχή, παρατηρούνται οι βασικές μεταβολές δόνησης μορίων λόγω απορρόφησης ακτινοβολίας, ενώ η περιοχή άπω υπέρυθρου (far-IR) προσφέρει πληροφορίες για μοριακές περιστροφές και δονήσεις βαρέων ατόμων και κρυσταλλικού πλέγματος (δονήσεις υποκαταστάτη-μετάλλου) [418].

Η αρχή της μεθόδου φασματοσκοπίας IR βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από μόρια ένωσης τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δονητικής ή περιστροφικής ενέργειας. Η προέλευση των απορροφήσεων στο φάσμα IR οφείλονται σε αλληλεπιδράσεις της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με μόρια που έχουν μόνιμη διπολική ροπή. Μία δονητική μετάπτωση είναι ενεργή, μόνον εφόσον η διπολική ροπή του μορίου μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δόνησης, ενώ μεγαλύτερη μεταβολή της διπολικής ροπής συνεπάγεται και ισχυρότερη απορρόφηση.

Συνήθως, στα μόρια συναντώνται δυο βασικοί τύποι δονήσεων που παρουσιάζονται στο σχήμα 3.10 [419, 420]: (α) δονήσεις τάσης (stretching vibrations) και (β) δονήσεις κάμψης (bending vibrations). Οι δονήσεις τάσης παράγονται με συνεχή μεταβολή της απόστασης μεταξύ των ατόμων κατά μήκος του άξονα δεσμού, είτε μεμονωμένες (δεσμός O-H), είτε

Η ανάλυση δοκιμίων, που δύσκολα μελετώνται με τις συμβατικές φασματοσκοπικές μεθόδους διαπερατότητας, πραγματοποιείται με διάφορες τεχνικές ανάκλασης στην IR φασματοσκοπία. Για τις επιφανειακές αναλύσεις στα φασματοφωτόμετρα FTIR, αναπτύχθηκε η τεχνική της **εξασθενούμενης/αποσβένουσας ολικής ανάκλασης** (ATR, Attenuated Total Reflectance), κατάλληλη για μελέτη δοκιμίων: μεγάλου πάχους, υψηλής απορροφητικότητας και αδιαφάνειας. Η αρχή της μεθόδου ATR βασίζεται στην ολική εσωτερική ανάκλαση (total internal reflection) που λαμβάνει χώρα όταν, δέσμη ακτινοβολίας από μέσο υψηλότερου δείκτη διάθλασης (n_1) εισάγεται σε άλλο μέσο χαμηλότερου δείκτη διάθλασης (n_2). Για γωνία πρόσπτωσης (θ) της ακτινοβολίας μεγαλύτερη ($\theta > \theta_c$) της κρίσιμης γωνίας (θ_c), που ορίζεται από $\theta_c = \sin^{-1}(n_2/n_1)$, ανακλώνται πλήρως όλες οι προσπίπτουσες ακτινοβολίες στη διεπιφάνεια των δύο μέσων, με αποτέλεσμα ολική εσωτερική ανάκλαση, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.11.



Σχήμα 3.11 Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου ATR-FTIR [421]

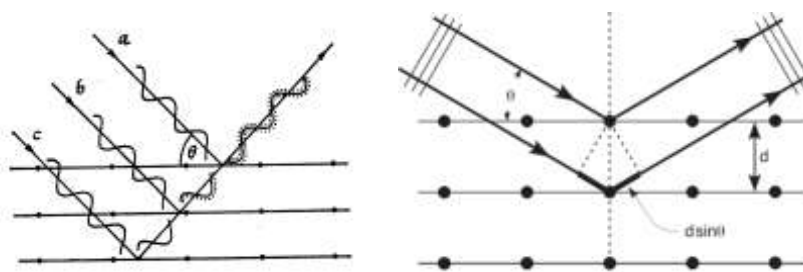
Στην τεχνική ATR ένας διαφανής κρύσταλλος (π.χ. διαμάντι, σεληνιούχος ψευδάργυρος (ZnSe), γερμάνιο (Ge) κ.α.) χρησιμοποιείται ως στοιχείο εσωτερικής ανάκλασης (IRE, Internal Reflection Element) της IR ακτινοβολίας, με υψηλό δείκτη διάθλασης, στον οποίο τοποθετείται το δοκίμιο. Η δέσμη προσπίπτει στον κρύσταλλο, συνήθως υπό γωνία 45° , και υφιστάμενη πολλαπλές ολικές ανακλάσεις στον κρύσταλλο, διέρχεται από το δοκίμιο πολλές φορές και απορροφάται. Η εσωτερική ολική ανάκλαση στην διεπιφάνεια των δύο μέσων ($n_1 > n_2$) δημιουργεί φθίνων κύμα (evanescent wave), που διεισδύει κι εκτείνεται στο μέσο χαμηλότερου δείκτη διάθλασης (n_2 , δείγμα) και εξασθενεί (attenuates) (σχ. 3.11). Η καταγραφή της προκύπτουσας εξασθενούμενης/αποσβένουσας ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος (λ) παράγει φάσμα IR παρόμοιο με το συμβατικό φάσμα απορρόφησης, διαφοροποιούμενο κυρίως ως προς την ένταση των ταινιών σε υψηλότερα μήκη κύματος. Η φασματοσκοπία ATR-FTIR είναι μία από τις σημαντικότερες μη καταστροφικές και ευέλικτες μεθόδους, παρέχει IR φάσματα πολύ υψηλής ποιότητας. Το βασικό πλεονέκτημά της οφείλεται στο γεγονός ότι δεν απαιτεί οποιαδήποτε ιδιαίτερη επεξεργασία. Μικρή ποσότητα του δοκιμίου τοποθετείται σε απόλυτη επαφή με τον κρύσταλλο, μέσω εξοπλισμού πίεσης, γεγονός κρίσιμο για την ακρίβεια των λαμβανόμενων IR φασμάτων.

Τα δοκίμια εποξειδικής μήτρας που παρασκευάστηκαν ήταν σκληρά και αδιαφανή πλακίδια, μελετήθηκαν με την τεχνική της Εξασθενημένης Ολικής Ανάκλασης (ATR, Attenuated Total Reflection). Η λήψη των φασμάτων FTIR έγινε στην περιοχή $4.000-400\text{cm}^{-1}$, με 32 σαρώσεις σε κάθε φάσμα και ικανότητα διαχωρισμού των φασματικών γραμμών 4cm^{-1} . Χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο της Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR, εφοδιασμένο με διαμαντένιο κρύσταλλο ολικής ανάκλασης ATR (σχ. 3.11) και σύστημα απομάκρυνσης CO_2 και υγρασίας με παροχή N_2 . Το όργανο διέθετε και ανιχνευτή ευρέος φάσματος MCT (Mercuric Cadmium Telluride), ψύξης με υγρό N_2 , με δυνατότητα τοποθέτησης και λειοτριβημένων δοκιμίων απευθείας στην διαμαντένια επιφάνεια χωρίς πρόσθετη επεξεργασία.

3.3.5. Περίθλαση Ακτίνων - X (XRD)

Παρά την εξέλιξη της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, η διακριτική ικανότητα ($\sim 2\text{\AA}$) δεν δίνει τη δυνατότητα διάκρισης των κρυσταλλογραφικών επιπέδων δομών όπως του γραφίτη κ.α. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται το φαινόμενο της περίθλασης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με μήκος κύματος ατομικής κλίμακας ($\sim 10^{-8}\text{cm}$) [413].

Η περίθλαση ακτίνων-X (XRD, X-Ray Diffraction) αποτελεί μη καταστροφική τεχνική κατάλληλη για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής ή άμορφης κατάστασης και της περιοδικότητας των δομών διαφόρων υλικών. Το φαινόμενο της περίθλασης σε κρυστάλλους ερμηνεύτηκε από τον Bragg [422]. Τα προσπίπτοντα κύματα μονοχρωματικής ακτινοβολίας ανακλώνται σε παράλληλα κρυσταλλογραφικά επίπεδα (γωνία πρόσπτωσης = γωνία ανάκλασης), με κάθε επίπεδο να ανακλά μικρό μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Περιθλώμενα κύματα εμφανίζονται μόνον στις διευθύνσεις όπου τα προερχόμενα από ανάκλαση κύματα στα κρυσταλλογραφικά επίπεδα βρίσκονται σε φάση και συμβάλλουν ενισχυτικά, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.12(α).



Σχήμα 3.12 Ανάκλαση Bragg (α) ενίσχυση με συμβολή από ανακλάσεις ευρισκόμενες σε φάση, (β) Σχηματική απεικόνιση νόμου του Bragg

Σύμφωνα με το νόμο του Bragg για ελαστική σκέδαση (σχ. 3.12β), μονοχρωματική ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία προσπίπτει υπό ορισμένη γωνία θ , σε πλέγμα κρυσταλλογραφικών επιπέδων (hkl) με απόσταση d μεταξύ τους. Η διαφορά της «οπτικής πορείας» μεταξύ ακτίνων που ανακλώνται από διαδοχικά επίπεδα (hkl) είναι: $2(d\sin\theta)$. Η εποικοδομητική/ενισχυτική συμβολή μεταξύ ανακλώμενων ακτίνων σε διπλανά επίπεδα παρατηρείται όταν η διαφορά της οπτικής πορείας είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ , οπότε πρέπει να ικανοποιείται η συνθήκη της εξίσωσης Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (\text{σχέση 3.8})$$

όπου: λ : το μήκος κύματος των ακτίνων-X,

θ : η γωνία προσπίπτουσας δέσμης και κρυσταλλογραφικών επιπέδων (rad),

d : η απόσταση μεταξύ των κρυσταλλογραφικών επιπέδων και

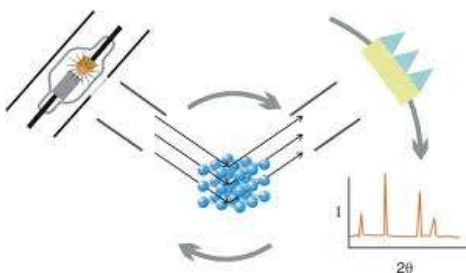
n : ακέραιος αριθμός που εκφράζει την τάξη της ανάκλασης.

Οι ανακλώμενες δέσμες ακτίνων-X στα διάφορα επίπεδα, έχουν την ίδια φάση μόνο για ορισμένες τιμές της θ γωνίας πρόσπτωσης, και μόνο τότε συμβάλλουν ενισχυτικά. Οπότε από την σχέση 3.8 είναι εμφανές ότι, η «διαφορά πορείας» ($2d\sin\theta$) μεταξύ των ακτίνων-X που ανακλώνται σε γειτονικά επίπεδα (hkl) πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο ($n=1,2,3\dots$) του μήκους κύματος λ της ακτινοβολίας. Για την παρατήρηση της ανάκλασης Bragg είναι απαραίτητη η συνεχής μεταβολή της γωνίας πρόσπτωσης (θ) για αρκετά μεγάλο εύρος τιμών. Τα κρυσταλλογραφικά επίπεδα, που βρίσκονται σε απόσταση d_{hkl} μεταξύ τους, όπως και οι ανακλάσεις προερχόμενες απ' αυτά χαρακτηρίζονται με τους δείκτες hkl (δείκτες Miller)[422].

Οι ακτίνες-Χ (ή ακτίνες Röntgen) παράγονται από ειδική λυχνία (X-ray tube), όπου θερμαινόμενο νήμα (κάθοδος) με τάση μερικών Volt στα άκρα του, προκαλεί θερμοϊονική εκπομπή ηλεκτρονίων με κατευθυνόμενη ροή (mA) προς τον μεταλλικό στόχο (άνοδος). Τα ταχέως κινούμενα υψηλής ενέργειας (keV) ηλεκτρόνια, λόγω της υψηλής τάσης ανόδου-καθόδου (kV), επιβραδύνονται απότομα κατά την πρόσπτωση τους στη μεταλλική άνοδο εκπέμποντας φωτόνια. Το φάσμα εκπομπής αποτελείται από δύο συνιστώσες διαφορετικής προέλευσης: α) την ακτινοβολία πέδησης των ηλεκτρονίων (Bremsstrahlung), όταν επιβραδύνονται σταδιακά εκπέμποντας συνεχές φάσμα με ενέργειες στην περιοχή των ακτίνων-Χ και β) τις χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ, που εκπέμπονται από τον ιοντισμό εσωτερικών ατομικών στοιβάδων του μεταλλικού στόχου και μετάπτωση e^- από ενεργειακά υψηλότερες στοιβάδες στις κενές εσωτερικές.

Οι λυχνίες ακτίνων-Χ λειτουργούν σε υψηλό κενό και υψηλή τάση επιτάχυνσης της τάξης των 10kV. Συνήθως διαθέτουν κάθοδο Βολφραμίου (W) και τα ρεύματα που διαρρέουν τον σωλήνα είναι έως 10mA. Επειδή ~1% της ενέργειας εκπέμπεται, ενώ το υπόλοιπο καταναλώνεται ως θερμότητα, είναι απαραίτητη η ψύξη της λυχνίας εκπομπής ακτίνων-Χ.

Τα φάσματα περίθλασης ακτίνων-Χ λαμβάνονται με κρυσταλλικό φασματοσκόπιο ακτίνων-Χ, τα σημαντικότερα μέρη του οποίου σχηματικά αναπαρίστανται στο σχήμα 3.13. Είναι η πηγή των ακτίνων-Χ (ηλεκτρονικός σωλήνας θερμοϊονικής εκπομπής), ο κρύσταλλος-στόχος, ο ανιχνευτής των φωτονίων ακτίνων-Χ (σπινθιριστής ή αναλογικός ανιχνευτής) και ο γωνιομετρικός κύκλος.



Σχήμα 3.13 Σχηματική αναπαράσταση διαδικασίας περίθλασης ακτίνων -Χ

Ο χαρακτηρισμός της δομής της εποξειδικής μήτρας και των νανοσύνθετων συστημάτων, πραγματοποιήθηκε σε περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ, D-500 της Siemens, με μονοχρωματική ακτινοβολία Cu $K\alpha_1$, μήκους κύματος 1.54\AA στα 40kV και 30mA. Διαγράμματα περίθλασης ελήφθησαν για εύρος γωνιών (2θ) από 2 έως 60° , με βήμα σάρωσης 0.02° και χρόνο/βήμα 2sec. Έτσι, πραγματοποιήθηκε η ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών κορυφών της κρυσταλλικής δομής των πληρωτών και ο υπολογισμός της απόστασης μεταξύ των αργιλοπυριτικών ή γραφιτικών επιπέδων (dsracing) που διασπείρονται στη μήτρα.

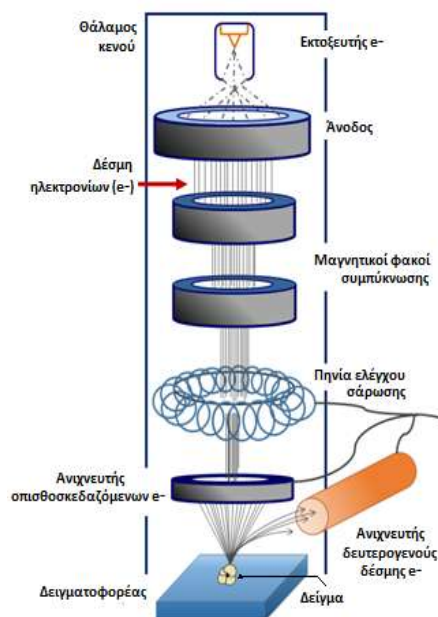
3.3.6. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscopy), αποτελεί βασική τεχνική χαρακτηρισμού και μελέτης της μικροδομής υλικών σε μεγέθη της τάξης του 1\AA . Εκτός από την επιφανειακή τοπογραφία των υλικών, με την χωρική διακριτική ικανότητα της SEM τεχνικής, είναι δυνατή η ανάλυση της χημικής σύστασης της επιφάνειας με ανίχνευση της ενεργειακής διασποράς ακτίνων-Χ [413].

Στο σχήμα 3.14 παριστάνεται σχηματικά η βασική λειτουργία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. Τα ηλεκτρόνια παράγονται συνήθως από πυρακτωμένο νήμα βολφραμίου (W) ή

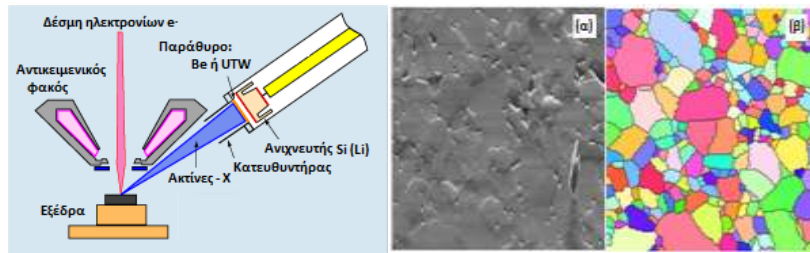
βοριούχου λανθανίου (LaB_6), το οποίο διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα (filament current) και λειτουργεί ως κάθοδος. Η αύξηση του ρεύματος εκπομπής (emission current) παράγει θερμιονικά e^- τα οποία, μέσω ενός εκτοξευτή ηλεκτρονίων, κατευθύνονται προς την άνοδο. Τα e^- επιταχύνονται από την θετική άνοδο, εφαρμόζοντας δυναμικό έως 30KV (accelerating voltage) και συγκεντρώνονται σε δέσμη με τη βοήθεια μαγνητικών φακών συμπύκνωσης (condenser lens), η ισχύς των οποίων καθορίζει την διάμετρο της δέσμης (spot size). Στη συνέχεια, μέσω δύο αλληπάλληλων μαγνητικών φακών εστιάζεται η δέσμη e^- στην επιφάνεια του δοκιμίου εμφανίζοντας ίχνος $\sim 10\text{\AA}$, σχεδόν 1000 φορές μικρότερο από την αρχική διάμετρό της, που καθορίζει και την χωρική διακριτική ικανότητα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Η επιφανειακή x - γ σάρωση κατευθύνεται από δύο κάθετους μεταξύ τους ηλεκτρομαγνήτες, οπότε η προσπίπτουσα δέσμη e^- διατρέχει σε ευθεία γραμμή και καλύπτει όλη την επιφάνεια του ίχνους, επαναλαμβάνοντας την διαδικασία με σταθερό ρυθμό. Η όλη διάταξη περικλείεται από θάλαμο κενού, τον οποίο διατρέχει η δέσμη διατηρούμενη σταθερή, χωρίς απορρόφηση των e^- συγκρουόμενα με μόρια αέρα.

Η ακτινοβολούμενη επιφάνεια του δοκιμίου με δέσμη e^- (ενέργειας E_0) εκπέμπει e^- διαφορετικής προέλευσης όπως: **δευτερογενή** (secondary) και **οπισθοσκεδαζόμενα** (backscattered) ηλεκτρόνια, σχετιζόμενα με την τοπογραφία του δείγματος, επίσης ηλεκτρόνια **Auger** και **ακτινοβολία-X** (X-ray) που παρέχουν πληροφορίες για την υφή και την σύσταση του υλικού.



Σχήμα 3.14 Σχηματική απεικόνιση λειτουργίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης [423]

Τα εκπεμπόμενα e^- ηλεκτρόνια καταγράφονται (σχ. 3.14) κατάλληλα με ανιχνευτές: **SE** (secondary electrons) για τη δέσμη των δευτερογενών e^- χαμηλής ενέργειας (περιοχή 0-50eV) και **BE** (backscattered electrons) για τα οπισθοσκεδαζόμενα e^- (περιοχή μη ελαστικής σκέδασης, έως $(E_0-50)eV$). Τα καταγραφόμενα e^- , μετατρέπονται σε σήματα εξόδου, ενισχύονται και αποστέλλονται σε οθόνη που σαρώνεται με ίδιο ρυθμό για παραγωγή εικόνας. Οι ανιχνευτές SE καταγράφουν εντελώς διαφορετική εικόνα της επιφάνειας, από την αντίστοιχη εξαιρετικά ευαίσθητη που αφορά την σύστασή της και μεταδίδουν ανιχνευτές BE.



Σχήμα 3.15 Σχηματική απεικόνιση φασματομέτρου ενεργειακής διασποράς (EDS):
(α) Εικόνα SEM, (β) αντίστοιχη εικόνα επιφανειακής χημικής σύστασης (EDS mapping) [424]

Η μορφολογία και η τοπογραφία επιφανειακών σωματιδίων στα δοκίμια διαπιστώνεται με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (σχ. 3.15, εικόνα (α)), δίνοντας πληροφορίες για τη υφή, το μέγεθος, το σχήμα κ.α. Ο συνδυασμός της τεχνικής SEM με την φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy), που σχηματικά παρουσιάζεται στο σχήμα 3.15, δίνει συμπληρωματικές τόσο ποιοτικές όσο και ημι-ποσοτικές πληροφορίες ως προς την σύσταση των δοκιμίων (σχ. 3.15, εικόνα (β)), όπου κάθε χρώμα αντιστοιχεί σε διαφορετικό στοιχείο (EDS mapping). Η ενεργειακή διασπορά πραγματοποιείται με κρυσταλλική δίοδο πυριτίου-λίθιου (Si(Li)) που ως ανιχνευτής καταγράφει την εκπεμπόμενη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία (X-ray) από μεταπτώσεις e^- στις στοιβάδες των ατόμων.

Για την ανάλυση της μορφολογίας των δοκιμίων, όπως το μέγεθος, τη διασπορά, τη συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων και τη διαπίστωση της ποιότητας των σύνθετων υλικών, χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης της JEOL 6610 LV, εξοπλισμένο με σύστημα ανίχνευσης X-Max50 EDS της εταιρείας Oxford Instruments. Ο χαρακτηρισμός της σύστασης των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε με AZtecEnergy EDS λογισμικό μικροανάλυσης. Και τα δείγματα πριν την ακτινοβολήση επικαλύφθηκαν με λεπτή στρώση χρυσού σε συσκευή επικάλυψης Quorum 150RS, για την αποφόρτιση της επιφάνειας από τη δέσμη ηλεκτρονίων.

3.3.7. Ηλεκτρομαγνητική Θωράκιση (EMI, Shielding/Suppression)

Ο έλεγχος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (EM) υψηλών συχνοτήτων μακρινού πεδίου (far field) είναι σημαντικός και συνεχώς αυξανόμενης σημασίας για τη διασφάλιση της δημόσιας υγείας και της απρόσκοπτης λειτουργίας EM ηλεκτρονικών συσκευών. Για την επίτευξη/υποστήριξη αυτών των αρχών, ως τελική δυνατότητα των σχεδιαστών στη βιομηχανική παραγωγή βρίσκεται η καταστολή των ανεπιθύμητων EM κυμάτων στην περιοχή του ενδιαφέροντος. Τα παράσιτα (spurious) κύματα αποτελούν είτε ανακλάσεις αντικειμένων παρεμπόδισης, είτε απευθείας μεταδόσεις/διαβιβάσεις από την πηγή. Η πλεονεκτική φύση των νανოსύνθετων πολυμερών για τέτοιες εφαρμογές οφείλεται, τόσο στην ηλεκτρική τους αγωγιμότητα, όσο και στην διηλεκτρική τους πόλωση, η οποίες ενισχύονται περαιτέρω από την υπάρχουσα δυνατότητα στην επεξεργασία, την ευελιξία στο σχεδιασμό, την υψηλή αντοχή σε πολλές περιπτώσεις και το χαμηλό κόστος ή/και βάρος των σύνθετων υλικών [425-428]. Υλικά παρόμοιας συμπεριφοράς αποτελούν συνήθως δομικά συστατικά ή εκτίθενται σε εξωτερικές συνθήκες, γεγονός που καθιστά και την υψηλή μηχανική αντοχή τους κρίσιμο στόχο. Πολυάριθμες ερευνητικές εργασίες προτείνουν ή/και αξιολογούν σύνθετα υλικά με διάφορους πληρωτές άνθρακα, όπως π.χ. γραφίτη, αιθάλη (CB), ύφασμα, ίνες, νανοσωλήνες (CNTs) και γραφένιο, για καταστολή EM παρεμβολών (EMI) [429-431].

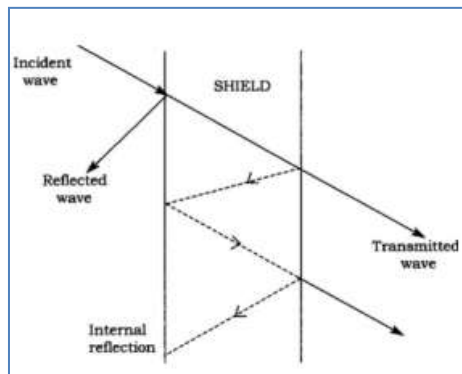
Η EMI θωράκιση καλύπτει δύο περιοχές, του εγγύς πεδίου (near field) θωράκισης και του μακρινού πεδίου (far field) θωράκισης. Για απόσταση πηγής προέλευσης της ακτινοβολίας και θωράκισης μεγαλύτερη του $\lambda/2\pi$, όπου λ μήκος κύματος της πηγής, πρόκειται για την περιοχή μακρινού πεδίου EMI θωράκισης, όπου εφαρμόζεται γενικά η θεωρία ηλεκτρομαγνητικού επιπέδου κύματος. Για απόσταση μικρότερη του $\lambda/2\pi$, βρίσκεται στο εγγύς πεδίο EMI θωράκισης και η θεωρία βασίζεται στην συμβολή ηλεκτρικών και μαγνητικών διπόλων [432]. Η αποτελεσματικότητα της θωράκισης (shielding effectiveness, SE) είναι ο λόγος του πεδίου πριν και μετά την εξασθένιση του ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου και μπορεί να εκφραστεί ως:

$$SE = 20 \cdot \log (E_r/E_i) \quad \text{και} \quad SE = 20 \cdot \log (H_r/H_i) \quad (\text{σχέση 3.9})$$

όπου: E και H είναι το ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο και οι δείκτες r και i αναφέρονται στο διαδιδόμενο και προσπίπτον κύματα. Το E μετράται σε volts/m και το H σε amps/m. Η SE είναι μια συνάρτηση της συχνότητας [433, 434].

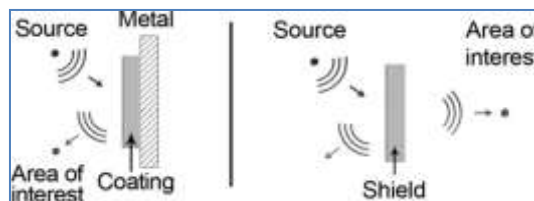
Η εξασθένιση ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος πραγματοποιείται με τρεις μηχανισμούς, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.16, με απορρόφηση (A), αντανάκλαση (R) και πολλαπλές/δευτερογενείς ανακλάσεις (B). Συνολικά, η αποτελεσματικότητα της θωράκισης υπολογίζεται ως το άθροισμα των τριών όρων:

$$SE = A + R + B \quad (\text{σχέση 3.10})$$



Σχήμα 3.16 Σχηματικό διάγραμμα εξασθένισης ηλεκτρομαγνητικού (EM) κύματος από θωράκιση [429]

Τα υλικά που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της διατριβής χρησιμοποιούνται σε δύο βασικές τοπολογίες, όπως φαίνεται στο σχηματικό διάγραμμα του σχήματος 3.17, για την πραγματοποίηση της καταστολής των ανακλάσεων (σχ. 3.17(α)) και την διερεύνηση της ηλεκτρομαγνητικής (EM) θωράκισης (σχ. 3.17(β)).



Σχήμα 3.17 Σχηματικό διάγραμμα θεμελιωδών τοπολογιών EMI προστασίας: (α) καταστολής ανακλάσεων και (β) ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης [435]

Εξαιτίας της εκτεταμένης έρευνας και του βιομηχανικού ενδιαφέροντος, αρκετές μελέτες έχουν επικεντρωθεί και σε υβριδικά/πολυφασικά νανοδιηλεκτρικά (nanodielectric) σύνθετα υλικά παρουσιάζοντας την συνέργεια μεταξύ νανοπηλών (nanoclays) και πληρωτών με βάση τον άνθρακα, από την άποψη της μορφολογίας, των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων και της τελικής φυσικής τους συμπεριφοράς (ηλεκτρικής, θερμικής και μηχανικής) [436-438].

Λιγοστές μόνο αναφορές εμφανίζονται για τα χαρακτηριστικά υβριδικά υλικά, στην αντιμετώπιση της υψηλής συχνότητας EM ακτινοβολία, όπως τα πολλαπλού τοιχώματος νανοσωληνές άνθρακα (MWCNTs)/υδροταλκίτη εποξειδικά σύνθετα υλικά [439].

Η διερεύνηση της συμπεριφοράς των υβριδικών σύνθετων ως νανοδιηλεκτρικά και η επίδραση στις μικροκυματικές ιδιότητές τους, πραγματοποιήθηκε με την EM αξιολόγηση των υλικών με πληρωτές άνθρακα και την παρουσία νανοπηλού με βάση τον μοντμοριλλονίτη. Οι S-παράμετροι ενός δοκιμίου, με φόρτιση N-τύπου αερογραμμή (N-type airline), μετρήθηκαν στη ζώνη των 2-18GHz με την τεχνική ομοαξονικής γραμμής, η θήκη της οποίας φαίνεται στο σχήμα 3.18, χρησιμοποιώντας έναν αναλυτή διανύσματος δικτύου (HP8720C). Οι δακτύλιοι (σχ. 3.18) κατασκευάστηκαν με επακριβώς επίπεδες και παράλληλες επιφάνειες και σφιχτή συναρμογή εντός της υποδοχής για την διασφάλιση της single-mode διάδοσης [440].



Σχήμα 3.18 Ομοαξονική θήκη χαρακτηρισμού με μικροκύματα και τρεις δακτύλιοι των σύνθετων δοκιμίων

Η σχετική αποτελεσματική διηλεκτρική σταθερά (complex effective permittivity: $\epsilon^*_{\text{eff}} = \epsilon' - j\epsilon''$) και διαπερατότητα (permeability: $\mu^*_{\text{eff}} = \mu' - j\mu''$) των υλικών υπολογίζονται από τον αλγόριθμο Nicolson-Ross-Weir [441, 442] και μέσω της εφαρμογής αεροδιάκενου (airgap) και διορθώσεις θέσης [440, 443]. Η ειδική (bulk) συνεχής (DC) αγωγιμότητα σ_{DC} , του δακτυλίου των δοκιμίων μετρήθηκε στα 500V με τη μέθοδο δύο-ανιχνευτών, στο όργανο Metriso C-GB (μόνωσης-αντίστασης δοκιμή) της εταιρείας Gossen Metrawatt. Για το σκοπό αυτό, τα αγώγιμα ηλεκτρόδια επαλείφθηκαν με πάστα αργύρου (silver paste) στις κυκλικές επιφάνειες επαφής των δοκιμίων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

“Νανοςύνθετα εποξειδικής μήτρας με έναν πληρωτή”

4.1. Νανοσύνθετα νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (ER/mMWCNTs Nanocomposites)

Οι εξαιρετικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα (carbon nanotubes, CNTs) προσφέρουν σημαντικές ευκαιρίες παραγωγής προηγμένων σύνθετων υλικών. Τα νανοσύνθετα πολυμερή με ενίσχυση CNTs έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον εξ' αιτίας των μοναδικών μηχανικών ιδιοτήτων τους, αποτέλεσμα ισχυρών αλληλεπιδράσεων με το πολυμερές πλέγμα, λόγω της νανοδομής τους και της εξαιρετικά μεγάλης επιφάνειας αλληλεπίδρασης με την μήτρα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα, απλού, διπλού ή πολλαπλού τοιχώματος, μελετώνται εκτεταμένα για ενεργειακές και ηλεκτρονικές εφαρμογές εξ' αιτίας και των ιδιαίτερων ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους. Η υψηλή ειδική επιφάνεια των CNTs είναι επίσης ιδιαίτερα χρήσιμη σε εφαρμογές υπερπυκνωτών. Ηλεκτρόδια, με νανοσύνθετα υλικά βασισμένα στους CNTs, μπορούν εύκολα να σμικρυνθούν αυξάνοντας την επαφή ηλεκτροδίων και ηλεκτρολυτών και μειώνοντας ταυτόχρονα το βάρος των συσκευών. Στην παράγραφο αυτή διερευνάται η επίδραση των τροποποιημένων νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος (mMWCNTs) ως εγκλείσματα σε μήτρα εποξειδικής ρητίνης (ER). Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης (DMA) για τις α - και β -χαλάρωση και προσδιορισμός των θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης (T_g) και δευτερεύουσας χαλάρωσης (T_β) των υλικών. Με μετρήσεις DMA σε διαφορετικές συχνότητες, προσδιορίζεται για κάθε δοκίμιο η αντίστοιχη ενέργεια ενεργοποίησης (E_a). Έλεγχος της θερμικής συμπεριφοράς πραγματοποιήθηκε με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), προσδιορίζοντας την αντίστοιχη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης των νανοσύνθετων και με τη θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA) εκτιμάται η θερμική σταθερότητα. Η μορφολογία των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs ελέγχθηκε με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και με μεθόδους περίθλασης ακτίνων - X (XRD) και φασματοσκοπία υπεριώδους ακτινοβολίας (FTIR).

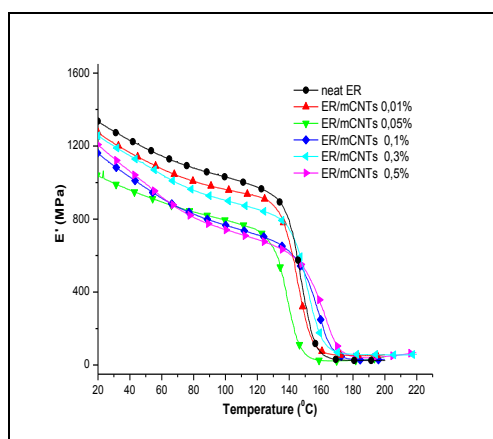
4.1.1. Δυναμική Μηχανική Ανάλυση

Το νανοσύνθετο σύστημα παρασκευάστηκε με προπολυμερές διγλυκιδυλικό αιθέρα της διφαινόλης-A (DGEBA), παράγοντα σκλήρυνσης τριαιθυλενοτετραμίνη (TETA) και εγκλείσματα αμινο-τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (mMWCNTs). Η στοιχειομετρία ρητίνης/σκληρυντή ήταν 14%κ.β. TETA και οι περιεκτικότητες των δοκιμίων κυμάνθηκαν από 0,01%κ.β. έως και 0,5%κ.β.

Με την βοήθεια της ανάλυσης DMA προσεγγίζεται η δυναμομηχανική συμπεριφορά των συστημάτων ER/mMWCNTs και παρουσιάζονται οι α - και β - χαλαρώσεις, με τις μεταβολές των μέτρων αποθήκευσης (E') και απωλειών (E''), όπως και της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$), τόσο στην υαλώδη όσο και στην ελαστομερή περιοχή. Τα E' και E'' στα ιξωδοελαστικά συστήματα αποτελούν παράγοντες υπολογισμού αντίστοιχα, της ελαστικής ενέργειας που μπορεί να αποθηκευτεί σε ένα υλικό και είναι ανακτήσιμη και της ενέργειας που διαχέεται ως θερμότητα λόγω τριβών και δεν ανακτάται μετά την αφαίρεση του εφαρμοζόμενου φορτίου. Ο συντελεστής των απωλειών $\tan\delta$ αποτελεί το τρίτο δυναμικό χαρακτηριστικό, άμεσα σχετιζόμενο με τα άλλα δύο, που εκφράζει τον λόγο της ενεργειακής απώλειας ως θερμότητα προς την αποθηκευόμενη ελαστική ενέργεια. Παρέχει δε τις πληροφορίες των ενεργειακών μεταβάσεων σχετιζόμενες με τις μοριακές κινήσεις στο εσωτερικό του υλικού [414].

4.1.1.1. Μεταβολή μέτρου αποθήκευσης (E')

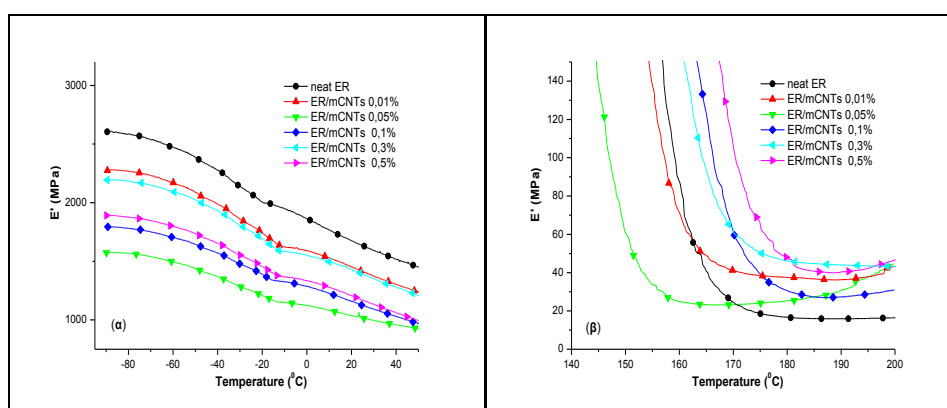
Οι μετρήσεις DMA του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης στα συστήματα ER/mMWCNTs και εποξειδικής ρητίνης, πραγματοποιήθηκαν σε εύρος θερμοκρασιών από -100°C έως και 220°C , στη συχνότητα των 10Hz και ρυθμό θέρμανσης $2^{\circ}\text{C}/\text{λεπτό}$. Στο σχήμα 4.1 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της μεταβολής του E' συναρτήσει της θερμοκρασίας από τους 25°C μέχρι και τους 220°C .



Σχήμα 4.1 Μεταβολή μέτρου αποθήκευσης (E') καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/mMWCNTs

Όπως φαίνεται από το σχήμα 4.1 το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs επηρεάζεται σημαντικά στην υαλώδη κατάσταση, ενώ αντίθετα η μεταβολή του στην ελαστομερή είναι αμελητέα. Ειδικότερα η παρουσία των τροποποιημένων νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος φαίνεται να ελαττώνει το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης στην υαλώδη περιοχή. Ενώ αντιθέτως αυξάνει στην ελαστομερή σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές του E' της καθαρής ER (σχ. 4.2).

Στο σχήμα 4.2, παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής του E' , για θερμοκρασίες κάτω του μηδενός (υαλώδη περιοχή, σχ. 4.2(α)) και για υψηλές θερμοκρασίες (ελαστομερή κατάσταση, σχ. 4.2(β)).



Σχήμα 4.2 Μεταβολή του E' της καθαρής ER και των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs: (α) στην υαλώδη και (β) την ελαστομερή περιοχή

Παρόμοια μεταβολή παρουσιάζει το E' με αύξηση της περιεκτικότητας των νανοσωλήνων και για τις χαμηλές θερμοκρασίες ($T < 0$) κατά τη δευτερογενή μετάβαση (β-χαλάρωση), όπως φαίνεται στο σχήμα 4.2(α). Σταδιακά το μέτρο αποθήκευσης μειώνεται μέχρι την

περιεκτικότητα 0,05% mMWCNTs, ενώ για μεγαλύτερες περιεκτικότητες από 0,05% παρουσιάζεται αύξηση, όπως και για τις υψηλότερες θερμοκρασίες (σχ. 4.1) στην υαλώδη κατάσταση.

Στη συνέχεια, επιλέγονται τρεις συγκεκριμένες θερμοκρασίες, από το συνολικό εύρος των θερμοκρασιών, ώστε να υπάρξει σαφέστερη εικόνα της επίδρασης των νανοεγκλεισμάτων mMWCNTs στο δυναμικό μέτρο αποθήκευσης και για τις διαφορετικές κ.β. περιεκτικότητες του συστήματος ρητίνης/νανοσωλήνων. Οι τιμές του E' που προέκυψαν παρουσιάζονται στον πίνακα 4.1, για τις θερμοκρασίες: χαμηλή θερμοκρασία=-80°C (υαλώδης περιοχή), υψηλή θερμοκρασία=180°C (ελαστομερής περιοχή) και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C).

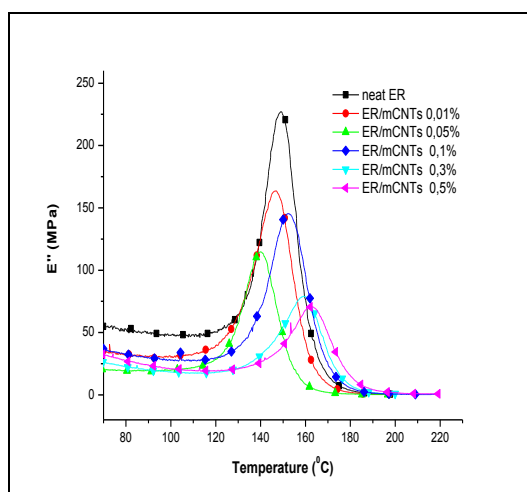
Πίνακας 4.1 Δυναμικό μέτρο αποθήκευσης καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/mMWCNTs σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες

MWCNTs (% κ.β.)	E' (MPa)		
	(-80°C)	(25°C)	(180°C)
0	2584,4	1272,7	16,2
0,01	2285,4	1248,5	37,4
0,05	1567,8	1016,1	25,3
0,1	1779,9	1124,3	30,6
0,3	2187,9	1222,9	46,1
0,5	1878,9	1167,6	47,7

Από τις τιμές του E' που εμφανίζονται στον πίνακα 4.1 παρατηρούμε ότι για υψηλές θερμοκρασίες το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας των τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα. Έτσι στους 180°C το μέτρο αποθήκευσης εμφανίζεται μεγαλύτερο για όλα τα συστήματα με τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα, σε σχέση με της καθαρής πολυμερικής μήτρας. Αντιθέτως, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και για χαμηλότερες θερμοκρασίες, το E' παρουσιάζεται μικρότερο για όλα τα νανοσύνθετα συστήματα σε σχέση με της καθαρής εποξειδικής μήτρας [444]. Πρέπει να σημειωθεί επίσης ότι η ελάχιστη τιμή του μέτρου αποθήκευσης εμφανίζεται στο νανοσύνθετο ER/mMWCNTs 0,05% για όλες τις θερμοκρασίες.

4.1.1.2. Μεταβολή μέτρου απωλειών (E'')

Η μεταβολή του δυναμικού μέτρου απωλειών (E'') παρουσιάζεται ως διάγραμμα $E''-T$ στο σχήμα 4.3, όπου περιλαμβάνονται συγκεντρωτικά η μεταβολή του E'' για την καθαρή εποξειδική μήτρα και τα νανοσύνθετα με διάφορες κ.β. περιεκτικότητες.



Σχήμα 4.3 Μεταβολή του E'' καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/mMWCNTs

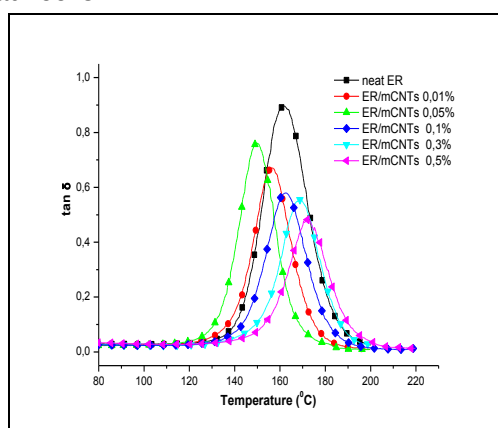
Στο σχήμα 4.3 φαίνεται η τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g) να μειώνεται για μικρές περιεκτικότητες, μέχρι 0,05%κ.β. mMWCNTs, ενώ όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα των mMWCNTs η T_g μετατοπίζεται σταδιακά σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, οι οποίες είναι μεγαλύτερες και από την αντίστοιχη τιμή της καθαρής πολυμερική μήτρας.

Από το διάγραμμα μεταβολής του μέτρου των απωλειών (E'') στο σχήμα 4.3 υπολογίζονται, μέσω της θέσης της κορυφής των καμπυλών, οι αντίστοιχες τιμές της T_g και από το ύψος της κάθε κορυφής, το μέτρο των απωλειών (E''), για κάθε νανοσύνθετο υλικό (πίνακας 4.2).

4.1.1.3. Μεταβολή θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g)

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) υπολογίζεται από τις εμφανιζόμενες κορυφές στα διαγράμματα $\tan\delta$ - T κάθε νανοσύνθετου ER/mMWCNTs, είναι δηλαδή τα σημεία που ο λόγος δυναμικού μέτρου απωλειών (E'') προς δυναμικό μέτρο αποθήκευσης (E') γίνεται μέγιστος.

Στο σχήμα 4.4 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα διαγράμματα της εφαιπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$) καθαρής πολυμερικής μήτρας και νανοσύνθετων στη θερμοκρασιακή περιοχή από 80°C μέχρι και 200°C.



Σχήμα 4.4 Μεταβολή της $\tan\delta$ των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs και ER

Από το σχήμα 4.4 γίνεται εμφανές ότι η μεταβολή της εφαιπτομένης των απωλειών των νανοσύνθετων δεν ακολουθεί μια αναλογική συμπεριφορά, ως προς την %κ.β. περιεκτικότητα σε mMWCNTs. Έτσι, η τιμή της T_g των νανοσύνθετων μετατοπίζεται σε θερμοκρασίες

χαμηλότερες της καθαρής ER, για μικρές περιεκτικότητες νανοσωλήνων, ενώ για μεγαλύτερες %κ.β. περιεκτικότητες, φαίνεται να μετατοπίζεται σταδιακά προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Η παρατηρούμενη στο σχήμα 4.4 μεταβολή του συντελεστή απωλειών ($\tan\delta$), είναι παρόμοια με την αντίστοιχη μεταβολή του δυναμικού μέτρου απωλειών (E'') (σχ. 4.3). Η ομοιότητα της μεταβολής των δύο δυναμικών ιδιοτήτων, μετατοπισμένη κατά $\sim 10^\circ\text{C}$ φαίνεται και από τις τιμές του πίνακα 4.2.

Όσον αφορά το ύψος της κορυφής στα διαγράμματα μεταβολής της $\tan\delta$, αυτό εμφανίζει σταδιακή μείωση με την αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητας mMWCNTs, παραμένοντας όμως μικρότερο του αντίστοιχου ύψους κορυφής της καθαρής εποξειδικής μήτρας για όλα τα νανوسύνθετα.

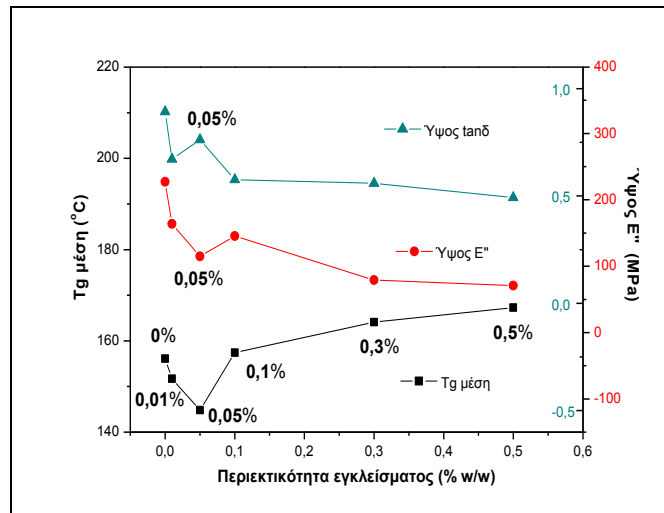
Οι τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης από τις αντίστοιχες κορυφές των διαγραμμάτων μεταβολής της $\tan\delta$ και E'' για κάθε νανوسύνθετο παρουσιάζονται στον πίνακα 4.2. Συμπεριλαμβάνονται και τα αντίστοιχα ύψη κορυφών, όλων των νανوسύνθετων ER/mMWCNTs και της καθαρής ER. Ενώ στην τελευταία γραμμή του πίνακα εμφανίζεται η μέση τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T_{g\text{μέση}}$) που προκύπτει από τις αντίστοιχες ($T_{g\tan\delta}$) και ($T_{gE''}$).

Πίνακας 4.2 Ύψος κορυφής και τιμές T_g καμπυλών μεταβολής $\tan\delta$ και E'' καθαρής ER και νανوسύνθετων ER/mMWCNTs

mMWCNTs (% κ.β.)	0	0,01	0,05	0,1	0,3	0,5
Ύψος $\tan\delta$	0,892	0,671	0,762	0,576	0,556	0,492
Ύψος E''	227,2	163,7	114,8	145,4	79,02	70,63
$T_{g\tan\delta}$ ($^\circ\text{C}$)	162,6	156,8	149,7	162,4	168,8	172,2
$T_{gE''}$ ($^\circ\text{C}$)	149,5	146,5	139,8	152,3	159,4	162,4
$T_{g\text{μέση}}$ ($^\circ\text{C}$)	156,1	151,7	144,8	157,4	164,1	167,3

Από τα δεδομένα της πρώτης γραμμής του πίνακα 4.2 γίνεται εμφανές ότι το ύψος κορυφής της καμπύλης $\tan\delta$ είναι μικρότερο για όλα τα νανوسύνθετα σε σύγκριση με το ύψος της καθαρής ρητίνης. Προκύπτει έτσι το συμπέρασμα ότι, η παρουσία των νανοσωματιδίων του πληρωτή (mMWCNTs) επιδρά στη μείωση της απορροφούμενης/καταναλισκόμενης ενέργειας (ενεργειακές απώλειες) με μορφή θερμότητας και ως αποτέλεσμα αντίστοιχη αύξηση της επιστρεφόμενης/αποδιδόμενης ενέργειας (αποθηκευόμενη ενέργεια - λόγω ελαστικής δράσης).

Με δεδομένα του πίνακα 4.2, την τιμή $T_{g\text{μέση}}$ και τα ύψη κορυφής των $\tan\delta$ και E'' καμπυλών, προκύπτει το διάγραμμα του σχήματος 4.5 στο οποίο περιλαμβάνονται οι μεταβολές αυτών των μεγεθών ως συνάρτηση της περιεκτικότητας. Οι μεταβολές του ύψους κορυφής ($\tan\delta$ και E'') εμφανίζονται παρόμοιες επιβεβαιώνοντας τα προηγούμενα σχόλια για τη συμπεριφορά των νανوسύνθετων.



Σχήμα 4.5 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής $T_{g\text{μέση}}$ και ύψους των καμπυλών E' και $\tan\delta$, συναρτήσει της περιεκτικότητας των mMWCNTs

Από το διάγραμμα του σχήματος 4.5 φαίνεται ότι, η μέση τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T_{g\text{μέση}}$) μειώνεται σταδιακά με παρουσία αμινο-τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα μέχρι περιεκτικότητα εγκλείσματος 0,05%κ.β.. Για μεγαλύτερες περιεκτικότητες η $T_{g\text{μέση}}$ αυξάνεται σταδιακά, ξεπερνώντας και την T_g της καθαρής πολυμερικής μήτρας. Συμπερασματικά μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι:

α) Το φαινόμενο της μείωσης της T_g την οποία προκαλεί η παρουσία μικρών σχετικά ποσοτήτων mMWCNTs, μπορεί να αποδοθεί στη αυξανόμενη ευκινησία τμημάτων της βασικής πολυμερικής αλυσίδας. Η ανάπτυξη ισχυρών διαμοριακών δυνάμεων (δεσμοί-H) μεταξύ υποστρώματος και εγκλείσματος έχει ως αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της δημιουργίας του συνόλου των σταυροδεσμών μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων [445, 446], με αποτέλεσμα αυξημένη κινητικότητα σημαντικών τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας, που οδηγεί στη μείωση της αντίστοιχης θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g). Στη σταδιακή μείωση της T_g μέχρι την περιεκτικότητα 0,05%κ.β. σε mMWCNTs, ενδεχομένως συνεισφέρει και το γεγονός ότι με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων εγκλείσματος, αμινο-τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα, αυξάνεται ο ελεύθερος όγκος με αποτέλεσμα την μείωση τόσο του μέτρου αποθήκευσης (E'), όσο και της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g).

β) Η αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητας των νανοσωλήνων έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία συσσωματωμάτων mMWCNTs, προκαλώντας επιπλέον αύξηση του ελεύθερου όγκου και ωθώντας σε παραιτέρω μείωση του μέτρου αποθήκευσης που έπρεπε να οδηγεί και σε αντίστοιχη μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g).

Η συμπεριφορά αυτή φαίνεται να αντισταθμίζεται από την ενισχυόμενη σε έκταση και δυναμική της δημιουργούμενης ενδιάμεσης φάσης (interphase) στις διεπαφές/διεπιφάνειες (interface), μεταξύ νανοσωματιδίων πληρωτή και πλέγματος εποξειδικής μήτρας, παρουσιάζοντας σταδιακή αύξηση της T_g με αύξηση της περιεκτικότητας των mMWCNTs. Γεγονός το οποίο επιβεβαιώνεται και από τις υπολογιζόμενες πυκνότητες των σταυροδεσμών (§4.1.3), πολλαπλά αυξημένη στα νανοσύνθετα μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε mMWCNTs, με αποτέλεσμα αυξημένη επίδραση και στην υαλώδη μετάβαση (α-χαλάρωση).

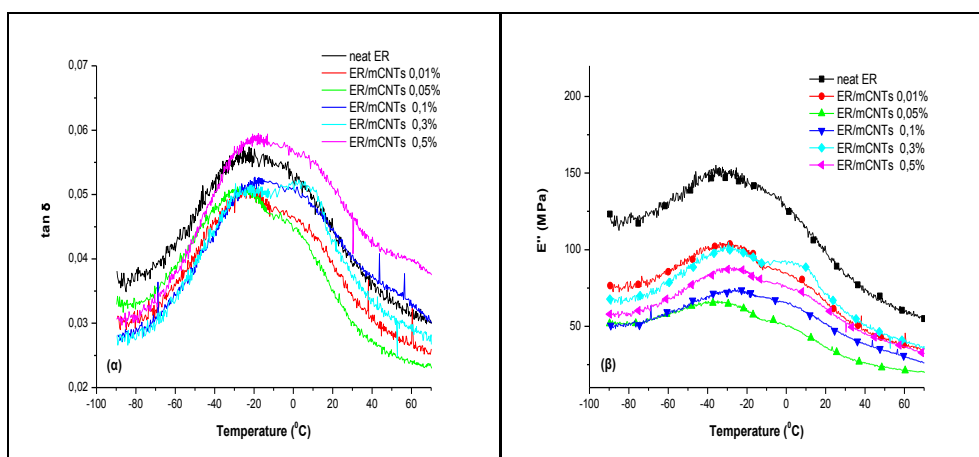
4.1.1.4. Μεταβολές β-χαλάρωσης

Στις θερμοσκληρυνόμενες εποξειδικές ρητίνες με σκληρυντή αλειφατική πολυαμίνη, αν και η μοριακή κινητικότητα περιορίζεται σημαντικά κάτω από τη θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης (T_g), η οποία αντιστοιχεί στην α-χαλάρωση, παρατηρείται και μια δεύτερη χαλάρωση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, η β-χαλάρωση. Αιτία της β-χαλάρωσης είναι ενεργειακές μεταβολές συναρτήσει της θερμοκρασίας και του χρόνου και η φύση της συνδέεται με ένα μηχανισμό κινήσεων μικρο-ομάδων των μακρομοριακών ανθρακικών αλυσίδων του πλέγματος της εποξειδικής πολυμερικής μήτρας.

Η β-χαλάρωση σε γραμμικά πολυμερή συσχετίζεται με κινήσεις πλευρικών αλυσίδων η/και άλλων μικρότερων τμημάτων της αλυσίδας των μακρομορίων της πολυμερικής μήτρας. Ειδικότερα, στις εποξειδικές ρητίνες η β-χαλάρωση οφείλεται, σύμφωνα με τον Lewis [447], σε κινήσεις μονομερών του προπολυμερούς που έχουν πραγματοποιήσει δεσμό μόνο από το ένα άκρο τους. Περεταίρω θέρμανση ευνοεί το σταυροδέσιμο των μονομερών αυτών και από τα δύο τους άκρα, με αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσης των μερικών αντιδρώντων μονομερών που έχει ως άμεση συνέπεια τη μείωση του εμβαδού της περιοχής που περικλείεται κάτω από την καμπύλη της β-χαλάρωσης στα διαγράμματα $\tan\delta - T$ και $E'' - T$.

Άλλοι τοπικοί μηχανισμοί υπεύθυνοι αυτής αποτελούν: η περιστροφή της ομάδας υδροξυαιθέρα $[-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-]$ που προκύπτει κατά την αντίδραση μεταξύ εποξυ- και αμινο-ομάδων, κινούμενες πλευρικές ομάδες, εσωτερικές δονήσεις στις ομάδες, κίνηση 1-2 μονομερών μονάδων, τμήματα βραχείας αλυσίδας, *trans-gauche* ισομερισμός μονάδων μεθυλενίου $[-CH_2-]$ και π-αναστροφή μονάδων φαινυλενίου. Η κατανόηση προέλευσης της β-μετάβασης στα πολυμερή δίνει την ευκαιρία διερεύνησης και πρόβλεψης των ιδιοτήτων τους [448].

Στο σχήμα 4.6 παρουσιάζονται διαγράμματα DMA στην περιοχή β-χαλάρωσης, των συντελεστή απωλειών ($\tan\delta$) και μέτρου απωλειών (E''), για τα νανοσύνθετα ER/mMWCNTs και την καθαρή εποξειδική μήτρα.

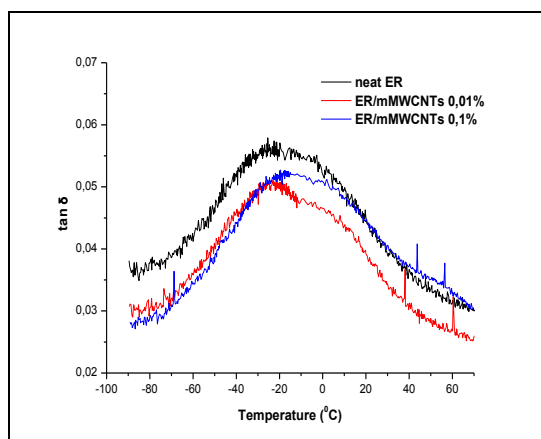


Σχήμα 4.6 Διαγράμματα μεταβολής της $\tan\delta$ (α) και του E'' (β) στην β-χαλάρωση των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs και της καθαρής ER

Η λεπτομερής εξέταση της μορφής των διαγραμμάτων της β-χαλάρωσης στο σχήμα 4.6 παραπέμπει στο συμπέρασμα ότι – ιδιαίτερα σε υψηλότερες περιεκτικότητες εγκλεισμάτων (π.χ. ER/mMWCNTs 0,3%) – αποτελεί άθροισμα τουλάχιστον δύο επί μέρους, πιθανώς β_1 - και β_2 - χαλαρώσεων. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι και η β-χαλάρωση οφείλεται σε περισσότερους

μηχανισμούς και επηρεάζεται τόσο από την πυκνότητα των σταυροδεσμών μεταξύ των μακρομοριακών ανθρακικών αλυσίδων της πολυμερικής μήτρας, όσο και από την περιεκτικότητα των διάφορων νανοσύνθετων υλικών σε αμινο-τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα. Από το σχήμα 4.6(β) επίσης φαίνεται ότι η αύξηση της περιεκτικότητας των νανοσωλήνων σε κάθε νανοσύνθετο προκαλεί αντίστοιχη μείωση έντασης της συνολικής κορυφής της β-χαλάρωσης σε σχέση με της καθαρής ρητίνης.

Ειδικότερα, η μεταβολή της $\tan\delta$ συναρτηθεί της θερμοκρασίας στην περιοχή της β-χαλάρωσης παρουσιάζεται στο σχήμα 4.7, για τα συστήματα εποξειδικής ρητίνης/mMWCNTs 0,01% και 0,1% σε σύγκριση με την καθαρή ER.



Σχήμα 4.7 Μεταβολή καμπύλης $\tan\delta$ στη β-χαλάρωση, καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/mMWCNTs 0,01% και 0,1%

Στο συγκριτικό διάγραμμα του σχήματος 4.7 γίνεται εμφανής η σχετική μετατόπιση της κορυφής της β-χαλάρωσης (T_β) σε υψηλότερες θερμοκρασίες για τα νανοσύνθετα σε σύγκριση με την αντίστοιχη τιμή $T_\beta = -25,2^\circ\text{C}$ της καθαρής εποξειδικής μήτρας. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποτελέσει απόδειξη ότι οι mMWCNTs δρουν ως παρεμποδιστές των συνδυαστικών κινήσεων μικρής εμβέλειας που ευθύνονται για την β-χαλάρωση. Παράλληλα η μεγάλη %κ.β. περιεκτικότητα σε mMWCNTs στα νανοσύνθετα φαίνεται να μετατοπίζει ελαφρώς τις τιμές της T_β προς υψηλότερες θερμοκρασίες. Έτσι, από $T_\beta = -21,4^\circ\text{C}$ που υπολογίζεται στο νανοσύνθετο ER/mMWCNTs 0,01% αυξάνεται σε $T_\beta = -15,3^\circ\text{C}$ για το νανοσύνθετο ER/mMWCNTs 0,1%.

4.1.2. Ενέργειες Ενεργοποίησης

Με τη σταδιακή θέρμανση των νανοσύνθετων ενεργοποιείται σταδιακά η διαδικασία κίνησης των πολυμερικών αλυσίδων της εποξειδικής μήτρας. Για τιμές μικρότερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης οι πολυμερικές αλυσίδες παραμένουν σχεδόν ακίνητες, ενώ η κινητικότητά τους αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Σημαντική παράμετρος για την προσέγγιση της κινητικής ενεργοποίησης των αλυσίδων ενός σύνθετου υλικού αποτελεί η ενέργεια ενεργοποίησης.

Στην παράγραφο αυτή πραγματοποιείται ο προσδιορισμός των ενεργειών ενεργοποίησης: E_α για την α-χαλάρωση και E_β της β-χαλάρωσης των νανοσύνθετων και της ER. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις DMA σε διαφορετικές συχνότητες, και χρησιμοποιήθηκαν οι αντίστοιχες τιμές της T_g των καμπυλών μεταβολής της εφασπτομένης των απωλειών $\tan\delta$.

Η E_a αποτελεί έκφραση της ελάχιστης ενέργειας που απαιτείται για τη μετάβαση των υλικών από την υαλώδη στην ιξωδοελαστική κατάσταση. Μέσω της εξίσωσης Arrhenius [449α], η ενέργεια ενεργοποίησης και η συχνότητα συνδέονται ως εξής:

$$f = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{Σχέση 4.1})$$

Όπου, f : η συχνότητα (Hz)

E_a : η ενέργεια ενεργοποίησης (J)

R : η παγκόσμια σταθερά αερίων (8,314 J/K·mol)

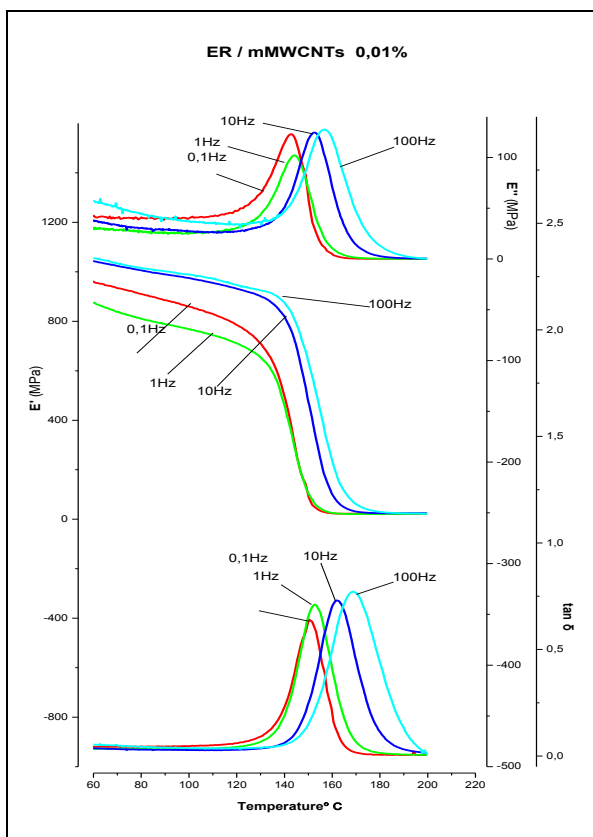
T : η απόλυτη θερμοκρασία (K)

A : σταθερά αποδιδόμενη στη συχνότητα

Με τη λογαρίθμηση της 4.1 σχέσης καταλήγουμε στην ισοδύναμη σχέση:

$$\ln f = \ln A - \frac{E_a}{RT} \rightarrow \log f = \log A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Σχέση 4.2})$$

Για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης, τόσο της καθαρής εποξειδικής μήτρας, όσο και των νανοσύνθετων πραγματοποιήθηκαν δυναμομηχανικές μετρήσεις στις συχνότητες: 0,1Hz, 1Hz, 10Hz και 100Hz και για θερμοκρασιακό εύρος από 30°C έως 200°C. Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα και για τις τρεις βασικές δυναμικές ιδιότητες (E' , E'' και $\tan\delta$) παρουσιάζονται στη συνέχεια συναρτήσει της θερμοκρασίας, και για όλες τις συχνότητες, ενδεικτικά για το νανοσύνθετο ER/mMWCNTs 0,01% στο σχήμα 4.8.



Σχήμα 4.8 Διάγραμμα DMA μεταβολής των δυναμικών παραμέτρων E' , E'' και $\tan\delta$ του νανοσύνθετου ER/mMWCNTs 0,01%, σε τέσσερις διαφορετικές συχνότητες [450]

Στα διαγράμματα μεταβολής του σχήματος 4.8 είναι εμφανής η αναμενόμενη μετατόπιση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g) σε υψηλότερες θερμοκρασίες με την αύξηση της συχνότητας διέγερσης, τόσο για τη μεταβολή του E'' , όσο και της $\tan\delta$. Επίσης, το E' παρουσιάζει αυξημένες τιμές για μεγαλύτερες συχνότητες στην υαλώδη κατάσταση, ενώ δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη μεταβολή στην ελαστική κατάσταση.

4.1.2.1. Η ενέργεια ενεργοποίησης στην α -χαλάρωση

Οι αναγκαίες παράμετροι για τον υπολογισμό στη συνέχεια της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) στην α -χαλάρωση, υπολογίζονται και παρουσιάζονται στον πίνακα 4.3. από δεδομένα των μετρήσεων DMA στις τέσσερις διαφορετικές συχνότητες, (σχ. 4.8).

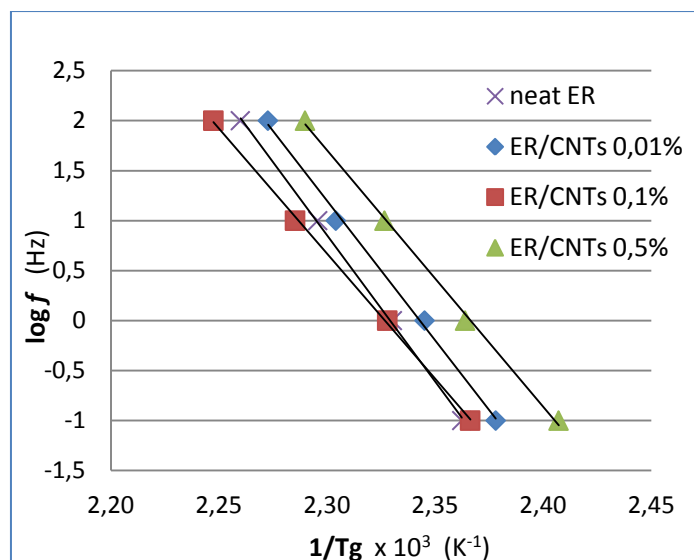
Πίνακας 4.3 Παράμετροι υπολογισμού της E_a

f (Hz)	log f	T_g (K)				$1/T_g \times 10^3$ (K^{-1})			
		ER	0,01%	0,1%	0,5%	ER	0,01%	0,1%	0,5%
0,1	-1	423,3	420,5	422,6	415,4	2,362	2,378	2,366	2,407
1	0	429,1	426,4	430,0	423,0	2,330	2,345	2,326	2,364
10	1	435,6	434,0	437,6	429,8	2,296	2,304	2,285	2,327
100	2	442,5	440,0	444,9	436,7	2,260	2,273	2,247	2,290

Η αναπαράσταση της εξίσωσης Arrhenius γίνεται γραφικά με την καλύτερη δυνατή ευθεία, η κλίση της οποίας ισούται με την ενέργεια ενεργοποίησης προς της παγκόσμια σταθερά των αερίων. Μέσω της σχέσης 4.3 υπολογίζεται η κλίση της καλύτερης δυνατής ευθείας:

$$\text{κλίση} = \frac{-E_a}{R} \quad (\text{Σχέση 4.3})$$

Το σχήμα 4.9 προέκυψε από τα αποτελέσματα υπολογισμών στα δοκίμια που πραγματοποιήθηκαν σχετικές μετρήσεις δυναμικής μηχανικής ανάλυσης στις τέσσερις συχνότητες. Τα αντίστοιχα σημεία που προσδιορίστηκαν, της καθαρής ER και των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs με περιεκτικότητες 0,01%, 0,1% και 0,5%κ.β., βρίσκονται σε ευθεία γραμμή όπως φαίνεται στο σχήμα 4.9. Το γεγονός πιστοποιεί κατά έναν τρόπο ότι η διαδικασία ενεργοποίησης οφείλεται σε ενδομοριακές κινήσεις της α -μετάβασης, δηλαδή κινήσεις της κύριας πολυμερικής αλυσίδας, χωρίς αυτές να επηρεάζονται από πλευρικές ή άλλες ομάδες.



Σχήμα 4.9 Διάγραμμα Arrhenius, ER και νανοσύνθετων ER/mMWCNTs, στην α-χαλάρωση

Στον πίνακα 4.4 που ακολουθεί, αναγράφονται οι υπολογιζόμενες τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης (E_a), από την κλίση των αντίστοιχων ευθειών. Επίσης, περιλαμβάνονται οι τιμές του μέτρου αποθήκευσης (E') και του αντίστοιχου ποσοστού (%) ελάττωσης του E' , τόσο της ER όσο και των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs.

Ο υπολογισμός του ποσοστού (%) ελάττωσης του μέτρου αποθήκευσης (E') προέκυψε από τη σχέση:

$$E'(\%) = \frac{E'_{ER} - E'_{nanocomposite}}{E'_{ER}} \times 100 \quad (\text{Σχέση 4.4})$$

Από τις προσδιοριζόμενες τιμές (πίνακας 4.4) φαίνεται ότι για περιεκτικότητα mMWCNTs 0,1% το ποσοστό της % ελάττωσης του μέτρου αποθήκευσης είναι το μεγαλύτερο (~12%). Ενώ για τα υπόλοιπα νανοσύνθετα υπολογίζονται μικρότερα ποσοστά.

Πίνακας 4.4 Ενέργειες ενεργοποίησης στην α-χαλάρωση

mMWCNTs (%κ.β.)	E_a (kJ/mol)	E' (MPa)	E' (%) παραμένον
0	243	1273	0,0
0,01	232	1248	2,0
0,1	208	1124	11,7
0,5	213	1168	8,2

Η ενέργεια ενεργοποίησης για την υαλώδη μετάβαση της καθαρής εποξειδικής ρητίνης υπολογίζεται ίση με $E_a=243\text{kJ/mol}$ και βρίσκεται εντός της περιοχής υπολογισμών για εποξειδικές ρητίνες, από 200–450kJ/mol που απαντάται και στη βιβλιογραφία [187, 449-451]. Όπως φαίνεται στον πίνακα 4.4 η ενέργεια ενεργοποίησης όλων των νανοσύνθετων με πληρωτή mMWCNTs υπολογίζεται χαμηλότερη της αντίστοιχης E_a της καθαρής εποξειδικής ρητίνης. Η συμπεριφορά αυτή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η παρουσία των νανοσωματιδίων του πληρωτή (mMWCNTs), που μάλλον συμπεριφέρονται ως πλαστικοποιητές, έχει ως αποτέλεσμα λιγότερη απαιτούμενη ενέργεια για τη μετάβαση των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs σε όλκιμη κατάσταση.

4.1.2.2. Η ενέργεια ενεργοποίησης στην β-χαλάρωση

Η μοριακή κινητικότητα περιορίζεται σημαντικά σε θερμοκρασίες μικρότερες της υαλώδους μετάβασης, όμως πλήθος φαινομένων χαλάρωσης μπορεί να λάβει χώρα και για θερμοκρασίες πολύ μικρότερες της T_g . Μοριακή κινητικότητα μπορεί να θεωρηθεί η διασύνδεση μοριακών μονάδων με ένα γειτονικό τους δίπολο οι οποίες τείνουν να περιστρέφονται μέσα στα όρια του συστήματος, τα οποία καθορίζονται από τα υπόλοιπα άτομα της πολυμερικής αλυσίδας υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου. Η πιθανότητα της θέσης εύρεσης των μορίων σε κάθε πλευρά του συστήματος προσδιορίζεται από την κατανομή Boltzmann. Η εφαρμογή ενός εξωτερικού π.χ. ηλεκτρικού πεδίου μεταβάλλει την κατανομή ισορροπίας, προκαλώντας ανακατανομή, ο ρυθμός της οποίας ελέγχεται από την ενέργεια ενεργοποίησης ή ενθαλπία ενεργοποίησης (E_a). Οι κινήσεις αυτές ονομάζονται δευτερεύοντες μηχανισμοί χαλάρωσης, β , γ , κ.α., οι οποίες αποκαλύπτουν διαφορετικούς τρόπους της κινητικότητας των μορίων. Η θερμοκρασία στην οποία μια ομάδα πολυμερούς υποβάλλεται σε κάποια χαλάρωση εξαρτάται συνήθως από δύο παράγοντες: την στερεοδομή του και το τοπικό μοριακό περιβάλλον.

Η χαλάρωση στην υαλώδη κατάσταση είναι ουσιαστικά ενδομοριακή διεργασία και είναι ευρέως αποδεκτό ότι μόνο η β-χαλάρωση, που αποτελεί την υψηλότερη από τις δευτερεύουσες θερμοκρασίες χαλάρωσης, σχετίζεται ενδεχομένως και με διαμοριακές αλληλεπιδράσεις. Ορισμένοι ερευνητές θεωρούν τη θερμοκρασία β-χαλάρωσης ως πρόδρομο των μεταβάσεων που λαμβάνουν χώρα στην υαλώδη περιοχή [452].

Σχετικά με την προέλευση της β-χαλάρωσης στα πολυμερή, διατυπώθηκαν δύο θεωρίες. Σύμφωνα με τους Goldstein και Johari, η εμφάνιση της β-κορυφής δεν απαιτεί ειδικές μοριακές κινήσεις αλλά οφείλεται στις λεγόμενες «ομάδες κινητικότητας» που αντιπροσωπεύουν τη σχηματιζόμενη άμορφη περιοχή του υλικού. Ενώ άλλη μία θεωρία ερμηνεύει την παρουσία όλων των δευτερευόντων μηχανισμών ως αποτέλεσμα συγκεκριμένης μοριακής κίνησης [453]. Περιπτώσεις στις οποίες οι μοριακές κινήσεις μπορούν να προκαλέσουν δευτερεύοντες μηχανισμούς χαλάρωσης ενδέχεται να είναι:

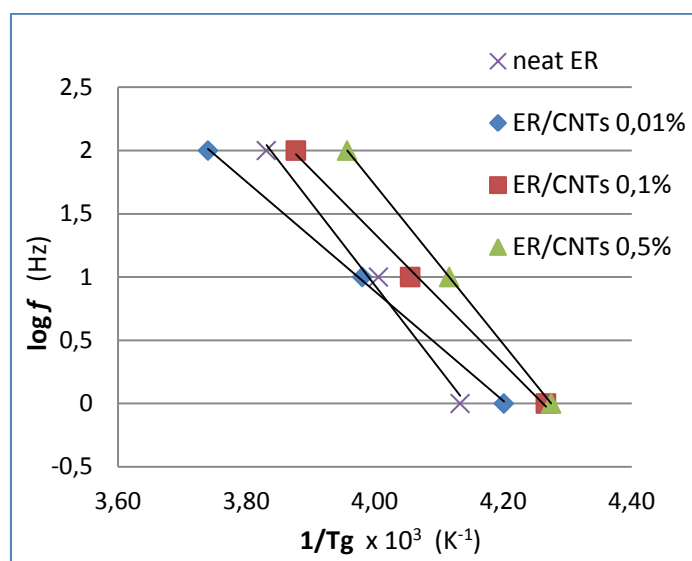
- τοπικές κινήσεις της κύριας αλυσίδας σε πολυμερή χωρίς πλευρικές αλυσίδες, όπως χλωριούχο πολυβινύλιο (PVC) ή πολυανθρακικά,
- κινήσεις πλευρικών ομάδων συνδεδεμένες στην κύρια αλυσίδα, π.χ. πολυ-n-αλκυλομεθακρυλικό, από τα πλέον μελετημένα με διπολικές ομάδες στις πλευρικές αλυσίδες.
- εσωτερικές κινήσεις των ομάδων της πλευρικής αλυσίδας χωρίς τη συνεργασία της κύριας που κατά βάση συναντούνται σε πολυμερή με εύκαμπτες ομάδες,
- κινήσεις μικρών μορίων (νερού κ.α.) ενσωματωμένων στην πολυμερική μήτρα,
- δευτερογενείς μηχανισμοί χαλάρωσης σε ημικρυσταλλικά πολυμερή,
- δευτεροβάθμια χαλάρωση σε υγρά κρυσταλλικά πολυμερή.

Η ενέργεια ενεργοποίησης και για τη β-χαλάρωση υπολογίζεται επίσης από τα διαγράμματα μεταβολής της $\tan\delta$, ενώ είναι δυνατός ο υπολογισμός της και από τα αντίστοιχα μέτρα απωλειών E'' [454]. Οι αναγκαίες παράμετροι για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης στη β-χαλάρωση παρουσιάζονται στον πίνακα 4.5 και προέκυψαν από τις σχετικές μετρήσεις δυναμικής μηχανικής ανάλυσης, στα νανοσύνθετα για τις τρεις διαφορετικές συχνότητες στα 1Hz, 10Hz και 100Hz.

Πίνακας 4.5 Παράμετροι υπολογισμού της E_{β}

f (Hz)	log(f)	T _g (K)				1/T _g x 10 ³ (K ⁻¹)			
		ER	0,01%	0,1%	0,5%	ER	0,01%	0,1%	0,5%
1	0	242,0	238,0	234,4	233,9	4,133	4,201	4,267	4,275
10	1	249,6	251,2	246,6	243,0	4,006	3,981	4,055	4,116
100	2	261,0	267,4	257,9	252,7	3,831	3,740	3,877	3,957

Το σχήμα 4.10 περιλαμβάνει το διάγραμμα Arrhenius με τα αντίστοιχα σημεία που προσδιορίστηκαν, τόσο για την καθαρή ER, όσο και για τα νανοσύνθετα ER/mMWCNTs με περιεκτικότητες 0,01%, 0,1% και 0,5%κ.β.



Σχήμα 4.10 Διάγραμμα Arrhenius, ER και νανοσύνθετων ER/mMWCNTs στην β-χαλάρωση

Στον πίνακα 4.6 που ακολουθεί, περιλαμβάνονται οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης της β-χαλάρωσης (E_{β}) που προέκυψαν από τους σχετικούς υπολογισμούς, τόσο για την καθαρή ER, όσο και για τα νανοσύνθετα ER/mMWCNTs. Περιλαμβάνονται επίσης οι θερμοκρασίες, της κύριας κορυφής β-χαλάρωσης ($T_{\beta 1}$) και της δευτερεύουσας κορυφής που εμφανίζεται ως ώμος ($T_{\beta 2}$), όπως προέκυψαν από τα διαγράμματα μεταβολής της tanδ.

Πίνακας 4.6 Ενέργειες ενεργοποίησης στην β-χαλάρωση

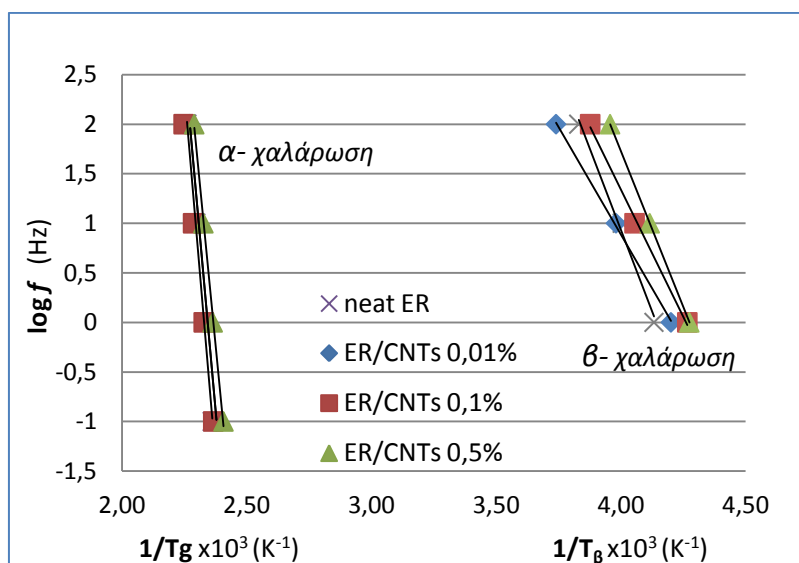
mMWCNTs (%κ.β.)	T _{β1} (°C) (στα 10Hz)	T _{β2} (°C) (στα 10Hz)	E _β (kJ/mol)
0	-25,4	0,8	54,6
0,0	-23,2	0,1	36,1
0,1	-22,2	-0,4	42,6
0,5	-17,6	-0,7	52,3

Η ενέργεια ενεργοποίησης της καθαρής εποξειδικής ρητίνης υπολογίζεται ίση με $E_{\beta}=54,6\text{kJ/mol}$, κοντά στις αντίστοιχες $\sim 70\text{kJ/mol}$ της βιβλιογραφίας [455]. Όπως φαίνεται από τις τιμές των E_{β} που εμφανίζονται στον πίνακα 4.6, η ενέργεια ενεργοποίησης στη β-χαλάρωση των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs υπολογίζεται χαμηλότερη από την αντίστοιχη της καθαρής εποξειδικής μήτρας. Το γεγονός αυτό είναι σύμφωνο με την αντίστοιχη παρατήρηση και για την α-χαλάρωση (πίνακας 4.5) και έτσι μπορούμε να συμπεράνουμε ότι μάλλον η παρουσία

των mMWCNTs λειτουργεί επίσης ως πλαστικοποιητής και στις χαμηλές θερμοκρασίες. Η ελάχιστη τιμή $E_{\beta}=36,1\text{kJ/mol}$ παρουσιάζεται στο νανοσύνθετο ER/mMWCNTs 0,01%, ενώ αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας, ενδεχομένως λόγω του σχηματισμού μεγαλύτερων συσσωματωμάτων και μείωσης του βαθμού διασποράς.

Ενδιαφέρουσα είναι η παρατήρηση ότι οι δύο προσδιοριζόμενες θερμοκρασίες για την β-χαλάρωση, μετατοπίζονται αντίθετα με την αύξηση της περιεκτικότητας. Η $T_{\beta 1}$ μετατοπίζεται σταδιακά προς υψηλότερες, ενώ η $T_{\beta 2}$ προς ακόμα χαμηλότερες θερμοκρασίες, ως προς τις αντίστοιχες της καθαρής ER.

Η σύγκριση των διαγραμμάτων Arrhenius, μεταξύ των ευθειών υπολογισμού των ενεργειών ενεργοποίησης στην α- και β- χαλάρωση, καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/MWCNTs, εμφανίζεται στο συγκριτικό διάγραμμα του σχήματος 4.11.



Σχήμα 4.11 Συγκριτικό διάγραμμα υπολογισμού ενεργειών ενεργοποίησης E_{α} και E_{β} , στην α- και β-χαλάρωση της ER και των ER/mMWCNTs

Από το σχήμα 4.11 είναι εμφανής η διαφορετική κλίση που παρουσιάζουν οι ευθείες υπολογισμού των ενεργειών ενεργοποίησης, που αντιστοιχούν στις α- και β- χαλαρώσεις, και οφείλεται στις διαφορετικές τιμές των E_{α} και E_{β} που υπολογίσθηκαν σε κάθε μετάβαση[450].

4.1.3. Πυκνότητα σταυροδεσμών

Η επίδραση του πληρωτή στις δυναμομηχανικές ιδιότητες και ιδιαίτερα στην πυκνότητα των σταυροδεσμών του δικτυώματος της εποξειδικής ρητίνης μπορεί να διαπιστωθεί πιο καθαρά από τις μεταβολές στο μέτρο αποθήκευσης (E') στην ιξωδοελαστική κατάσταση (rubbery state) παρά στην υαλώδη (glassy state). Στην υαλώδη κατάσταση η παραμόρφωση σχετίζεται με μετακινήσεις μορίων ή/και ατόμων γύρω από τις θέσεις ισορροπίας. Επειδή οι συνεκτικές ενδομοριακές, ενδοατομικές ή/και μοριοατομικές δυνάμεις είναι ισχυρές, οι τιμές του μέτρου αποθήκευσης E' στην υαλώδη κατάσταση είναι αυξημένες. Αντιθέτως, στην ιξωδοελαστική κατάσταση κυριαρχούν εκτεταμένοι ομοιοπολικοί δεσμοί με δυνατότητα περιστροφής γύρω από τους απλούς δεσμούς, επιτρέποντας στα μακρομόρια του πολυμερικού πλέγματος να επιδέχονται μεγαλύτερες παραμορφώσεις. Αποτέλεσμα αυτού είναι, οι τιμές του E' στην ελαστική κατάσταση να είναι, κατά πολύ μικρότερες σε σχέση με

αυτές που αντιστοιχούν στην υαλώδη κατάσταση και να συσχετίζονται σε μεγαλύτερο βαθμό με την δομή του πλέγματος της μήτρας άρα και την πυκνότητα των σταυροδεσμών.

Σύμφωνα με την θεωρία της ιξωδοελαστικότητας των ελαστομερών, όπως τροποποιήθηκε απ' τον Nielsen [456], η πυκνότητα σταυροδεσμών προσδιορίζεται από την σχέση:

$$E = 3nRT \quad (\text{Σχέση 4.5})$$

όπου: E : το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης (E')

n : η πυκνότητα των σταυροδεσμών (mol/cm^3)

R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων ($8,32\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$) ή ($\text{cm}^3\cdot\text{MPa}/\text{K}\cdot\text{mol}$)

T : η απόλυτη θερμοκρασία (Kelvin) [156, 171, 172].

Λεπτομερέστερη προσέγγιση [457] μέσω της θεωρίας των ελαστομερών, για τον προσδιορισμό της πυκνότητας σταυροδεσμών ενός δικτυωμένου πολυμερούς, δίνεται από τη σχέση:

$$n = \frac{E}{3gdRT} \quad (\text{Σχέση 4.6})$$

όπου: E : το μέτρο αποθήκευσης (E') στην ελαστική περιοχή

g : παράγοντας ομαλοποίησης [457-460] (συνήθως $g \approx 1$ για $E' < 10^7 \text{Pa}$)

d : η πυκνότητα του πολυμερούς.

Οι χρησιμοποιούμενες τιμές του E' (MPa) αντιστοιχούν σε θερμοκρασία $T_g + 30^\circ\text{C}$ και επιλέγονται ως οι καταλληλότερες των νανοσύνθετων για τη μελέτη στην ελαστομερή περιοχή:

$$E_{(T_g + 30)} = 3nRT_{(T_g + 30)} \quad (\text{Σχέση 4.7})$$

όπου: $E_{(T_g + 30)}$: το μέτρο αποθήκευσης (E') στη θερμοκρασία των $T_g + 30^\circ\text{C}$.

Τελικώς, ο υπολογισμός της πυκνότητας των σταυροδεσμών (n) σε κάθε νανοσύνθετο υπολογίστηκε από τη σχέση 4.7. Από τις αντίστοιχες καμπύλες μεταβολής του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης, που περιλαμβάνονται στο σχήμα 4.2(β), προσδιορίζονται οι τιμές του E' στην ελαστομερή περιοχή και σε θερμοκρασία $T_g + 30^\circ\text{C}$ για το σύνολο των δοκιμών.

Στον πίνακα 4.7 παρουσιάζονται συγκεντρωμένες οι αναγκαίες παράμετροι για τον υπολογισμό της πυκνότητας σταυροδεσμών καθώς και του πλήθους των σταυροδεσμών (n).

Πίνακας 4.7 Παράμετροι υπολογισμού της πυκνότητας σταυροδεσμών

ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ <i>ER/mMWCNTs (%)</i>	E' (MPa)	$T_g + 30$ ($^\circ\text{C}$)	$T_g + 30$ (K)	n ($\times 10^{-3}$)
	σε ($T_g + 30^\circ\text{C}$)	(DMA)	(DMA)	(mole/cm^3)
0	15,7	191	464	1,35
0,01	36,1	187	460	3,14
0,05	25,4	180	453	2,25
0,1	30,3	199	472	2,57
0,3	43,7	192	465	3,77
0,5	46,8	202	475	3,95

Το πλήθος των σταυροδεσμών υπολογίζεται ως το ήμισυ του αριθμού των παραγόμενων τμημάτων πολυμερικής αλυσίδας (N) μεταξύ δύο σταυροδεσμών [461] από τη σχέση:

$$N = 2nN_A \quad (\text{Σχέση 4.8})$$

όπου: n: η πυκνότητα των σταυροδεσμών (mol/cm^3)

N: ο αριθμός τμημάτων πολυμερικής αλυσίδας $\{(\text{cm}^3)^{-1}\}$

N_A : ο αριθμός του Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$).

Πίνακας 4.8 Πυκνότητες σταυροδεσίματος και πλήθος σταυροδεσμών

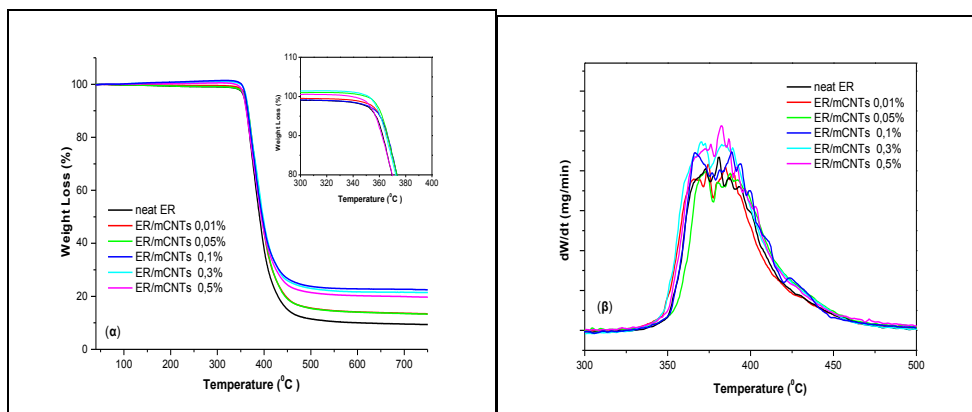
NANOΣΥΝΘΕΤΑ <i>ER/mMWCNTs (%)</i>	n ($\times 10^{-3}$) (mol/cm^3)	N/2 ($\times 10^{20}$) (πλήθος σταυροδεσμών/ cm^3)
0	1,35	8,13
0,01	3,14	18,91
0,05	2,25	13,55
0,1	2,57	15,48
0,3	3,77	22,71
0,5	3,95	23,79

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα 4.8 για το σύνολο των νανოსύνθετων ER/mMWCNTs οι υπολογιζόμενες πυκνότητες σταυροδεσίματος παρουσιάζουν τιμές υψηλότερες σε σχέση με την πυκνότητα σταυροδεσμών της καθαρής εποξειδικής μήτρας (ER). Η μικρότερη πυκνότητα σταυροδεσίματος παρουσιάζεται στο νανοςύνθετο ER/mMWCNTs 0,05% όπως και το μικρότερο πλήθος σταυροδεσμών. Πρέπει στο σημείο αυτό να σημειωθεί ότι, εντός της καθαρής ER εμφανίζονται ανισότροπες περιοχές με μεγαλύτερη πυκνότητα σταυροδεσμών, οι οποίες λόγω της παρουσίας και της συμμετοχής των σωματιδίων του πληρωτή μειώνονται ή σμικρύνονται [186, 462], όπως ήδη έχει αναφερθεί (§2.1.2).

4.1.4. Θερμοσταθμική Ανάλυση

Η θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) παρακολουθεί μεταβολές μάζας που πραγματοποιούνται στα δοκίμια συναρτήσει της προγραμματισμένα μεταβαλλόμενης θερμοκρασίας. Με την τεχνική αυτή διαπιστώνεται κατά πόσο η παρουσία των τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (mMWCNTs) επηρεάζει τη διαδικασία διάσπασης/αποσύνθεσης της καθαρής πολυμερικής μήτρας και των νανοςύνθετων [455]. Τα νανοςύνθετα ER/mMWCNTs και η καθαρή ER υπεβλήθησαν σε θερμοσταθμική ανάλυση σε θερμοκρασιακό εύρος από 30°C έως 800°C και αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου.

Στο σχήμα 4.12 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης, ως εκατοστιαία απώλεια βάρους, όλων των νανοςύνθετων ER/νανοσωλήνων διαφορετικής περιεκτικότητας, σε σύγκριση με την καθαρή εποξειδική μήτρα.



Σχήμα 4.12 Θερμοσταθμικές καμπύλες των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs και της ER

Από τις καμπύλες TGA παρατηρείται μικρή μεταβολή στην θερμοκρασία έναρξης της διάσπασης ($T_{5\%}$), η οποία υπολογίζεται στην εκκίνηση πτώσης της καμπύλης, μετά από την απώλεια ~5% του αρχικού βάρους του δοκιμίου. Τα αποτελέσματα εμφανίζονται στον πίνακα 4.9 και τα νανοσύνθετα παρουσιάζουν καλή θερμική σταθερότητα για θερμοκρασίες μέχρι και τους 350°C, με μέγιστη θερμοκρασία αποσύνθεσης πάνω από 370°C. Η θερμική διάσπαση της πολυμερικής μήτρας και των νανοσύνθετων είναι παρόμοια και συνεχίζεται σχεδόν με τον ίδιο ρυθμό μέχρι τους 400°C.

Στο θερμοκρασιακό διάστημα από 400°C έως 550°C, η παρουσία των τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα στο πολυμερές πλέγμα, επηρεάζει την θερμική σταθερότητα των νανοσύνθετων. Η απώλεια βάρους της εποξειδικής ρητίνης γίνεται πιο απότομα απ' ό,τι στα υπόλοιπα νανοσύνθετα ER/mMWCNTs, στα οποία η σταδιακή αύξηση της περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες φαίνεται να την καθυστερεί. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί σε αλληλεπίδραση των τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα και του πλέγματος της πολυμερικής μήτρας, βελτιώνοντας τις θερμικές ιδιότητες του τελικού νανοσύνθετου. Η % απώλεια της συνολικής μάζας του κάθε νανοσύνθετου ρητίνης/νανοσωλήνων που υπολογίζεται στην θερμοκρασία των 600°C παρουσιάζεται στον πίνακα 4.9, ως παραμένον υπόλειμμα (%).

Το διάγραμμα με τις διαφορικές θερμοσταθμικές καμπύλες (DTG) του σχήματος 4.12(δεξιά) δείχνει τις θερμοκρασίες αποδόμησης, τόσο των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs μεταξύ τους, όσο και της καθαρής ER, παρόμοιες και δεν επηρεάζονται ιδιαιτέρως από την παρουσία των νανοσωματιδίων του πληρωτή.

Πίνακας 4.9 Παράμετροι TGA και DTG ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε mMWCNTs

mMWCNTs (% κ.β.)	0	0,01	0,05	0,1	0,3	0,5
$T_{5\%}$ (°C)	357,1	359,2	362,3	360,5	359,7	356,3
% βάρος υπολείμματος (στους 600°C)	10,2	14,3	14,7	22,9	21,3	20,5
ρυθμός απώλειας βάρους (mg/min)	4,35	4,17	3,94	4,67	4,95	5,31

Η θερμοκρασία έναρξης διάσπασης ($T_{5\%}$) των νανοσύνθετων κυμαίνεται σε πολύ μικρό εύρος θερμοκρασιών, από τους 356°C μέχρι τους 363°C, αποτέλεσμα κατά πάσα πιθανότητα της ασθενούς επίδρασης του πληρωτή στη θερμική σταθερότητα των νανοσύνθετων

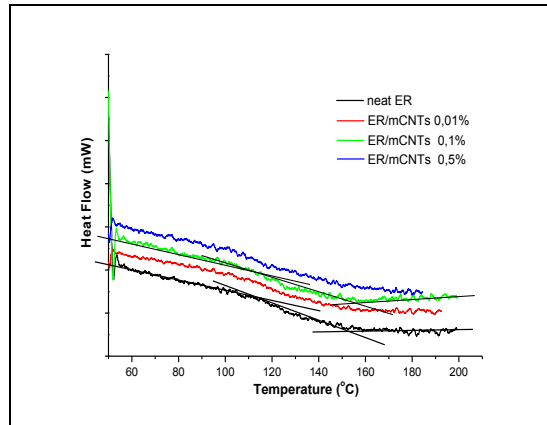
ER/mMWCNTs στις περιεκτικότητες αυτές. Στον πίνακα 4.9 φαίνεται, να αυξάνεται η $T_{5\%}$ για χαμηλή περιεκτικότητα mMWCNTs μέχρις 0.05%, όπου παρατηρείται και η μεγαλύτερή της τιμή. Ενδεχομένως λόγω καλύτερης διασποράς και ισχυρής διεπιφανειακής (interfacial) προσκόλλησης, μεταξύ αυξημένης επιφάνειας του πληρωτή (mMWCNTs) και πολυμερικού πλέγματος της μήτρας [463], όπως διαπιστώνεται και από μορφολογικά δεδομένα στη συνέχεια. Μεγαλύτερη περιεκτικότητα, μειώνει σταδιακά την $T_{5\%}$, σε τιμές μικρότερες και της αντίστοιχης τιμή της καθαρής πολυμερικής μήτρας, η οποία παρουσιάζεται με σχετικά καλύτερη θερμική σταθερότητα από τα νανοσύνθετα [464]. Το γεγονός ενδεχομένως οφείλεται στο αυξημένο ιξώδες στα νανοσύνθετα αυξημένης περιεκτικότητας, με αποτέλεσμα δημιουργία φυσαλίδων και συσσωματωμάτων στη μάζα των νανοσύνθετων κατά τη σύνθεση και άμεση επίπτωση την ανομοιόμορφη διασπορά των εγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα με την σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσής τους.

Η καθαρή πολυμερική μήτρα εμφανίζει χαμηλότερο υπολειμματικό βάρος (%) στους 600°C σε σχέση με τα νανοσύνθετα ER/mMWCNTs. Επίσης, η αυξημένη παρουσία των τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα στο πλέγμα της εποξειδικής μήτρας αρχικά αυξάνει το υπολειμματικό βάρος, μειώνει δηλαδή την απώλεια βάρους κατά τη διάσπαση του νανοϋλικού. Εφ' όσον οι νανοσωλήνες άνθρακα παραμένουν στο σύστημα με την αύξηση της περιεκτικότητάς τους, το βάρος του υπολείμματος μειώνεται. Η μείωση αυτή ενδεχομένως αποτελεί ενδεικτικό του επιπέδου αποδόμησης και της αντίστασης στην ευφλεκτότητα των παραγόμενων νανοσύνθετων. Στα οποία φαίνεται να παρεμποδίζεται ο μηχανισμός του σχηματισμού απανθρακώματος με την αυξημένη περιεκτικότητα πληρωτή [465, 464].

Ο ρυθμός απώλειας βάρους για χαμηλή περιεκτικότητα mMWCNTs παρουσιάζεται ελαφρά μειωμένος σε σχέση με την καθαρή ER, με τον μικρότερο να εμφανίζεται στο νανοσύνθετο ER/mMWCNTs 0,05%. Για μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε mMWCNTs ο ρυθμός απώλειας βάρους παρουσιάζει γρήγορη αύξηση με την περιεκτικότητα. Η μείωση στα νανοσύνθετα μικρότερης περιεκτικότητας, οφείλεται πιθανότατα στις ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ πλέγματος της μήτρας και νανοσωματιδίων πληρωτή, γεγονός το οποίο παρεμποδίζει τη διαδικασία αποδόμησης των νανοσύνθετων. Τα αποτελέσματα βρίσκονται σε συμφωνία και με τις μετρήσεις DMA και τις αντίστοιχες τιμές της T_g [186, 405].

4.1.5. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T_g) για κάθε νανοσύνθετο ER/mMWCNTs υπολογίζονται και μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Ο θερμικός χαρακτηρισμός όλων των νανοσύνθετων πραγματοποιήθηκε με την ίδια θερμική κατεργασία που περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο (§3.3.3) και σε θερμοκρασιακή περιοχή από 40°C μέχρι 200°C . Στο σχήμα 4.13 παρουσιάζονται ενδεικτικά θερμογραφήματα DSC των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs περιεκτικότητας 0,01%, 0,1% και 0,5% σε mMWCNTs.



Σχήμα 4.13 Θερμογραφήματα DSC νανοσύνθετων ER/mMWCNTs και ER

Από τα θερμογράμματα DSC προσδιορίζονται οι αντίστοιχες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης $T_{g(DSC)}$ μέσω του σημείου καμψής της μετάβασης όπως ενδεικτικά φαίνεται στο σχήμα 4.13. Τα αποτελέσματα, τόσο για την ER όσο και για τα νανοσύνθετα ER/mMWCNTs, περιλαμβάνονται στον πίνακα 4.10. Για την σχετική σύγκριση μεταξύ τους περιλαμβάνονται και οι τιμές της $T_{g(μέση)}$, από την μεταβολή της εφαπτομένης απωλειών ($\tan\delta$) του πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.10 Θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης των DSC και DMA(μέση τιμή) τεχνικών

MWCNTs (%)	0	0,01	0,05	0,1	0,3	0,5
T_g (°C) (DSC)	134,6	132,8	131,5	138,1	142,7	144,2
$T_{g(μέση)}$ (°C) (DMA)	156,1	151,7	144,8	157,4	164,1	167,3
ΔT_g (°C)	21,5	18,9	13,3	19,3	21,4	23,1

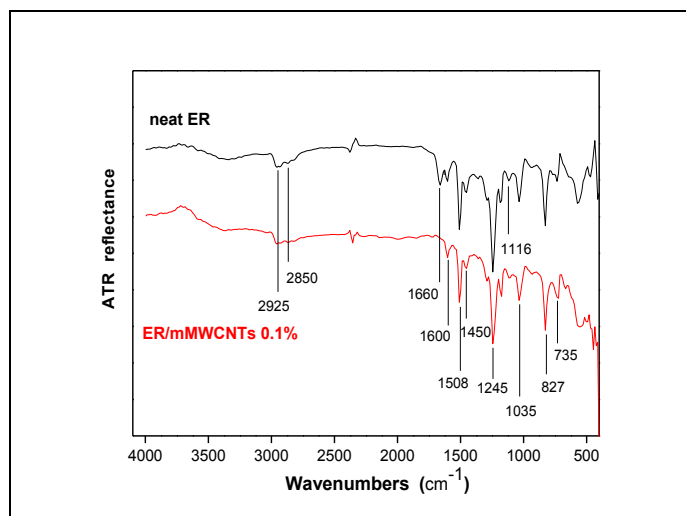
Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης από τις μετρήσεις DSC κυμαίνονται από 130°C μέχρι 145°C, όπως φαίνεται στον πίνακα 4.10, ενώ η παρουσία των νανοσωλήνων άνθρακα φαίνεται να μετατοπίζει την τιμή της T_g σε χαμηλότερες αρχικά θερμοκρασίες, για μικρές περιεκτικότητες mMWCNTs, δρώντας ως πλαστικοποιητής στα υλικά. Για μεγαλύτερες περιεκτικότητες η α-χαλάρωση (T_g) παρουσιάζει μετατόπιση προς αρκετά υψηλότερες θερμοκρασίες, μεγαλύτερες και από της καθαρής εποξειδικής μήτρας. Η συμπεριφορά αυτή ενδεχομένως οφείλεται στην αυξημένη δυναμική της δημιουργούμενης διεπιφάνειας σε υψηλές περιεκτικότητες πληρωτή, που φαίνεται να παρουσιάζει αντίθετη δράση (αντιπλαστικοποιητή), αντισταθμίζοντας την παρουσία των συσσωματωμάτων.

Αντίστοιχη φαίνεται και η συμπεριφορά της α-χαλάρωσης, μέσω των τιμών T_g από τις μετρήσεις DMA, σε αρκετά υψηλότερες θερμοκρασίες όπως ήταν αναμενόμενο, οι οποίες κυμαίνονται από τους 145°C με 170°C. Οι T_g που υπολογίζονται από τις τεχνικές χαρακτηρισμού DSC και DMA, συγκρινόμενες παρουσιάζουν μία μέση διαφορά η οποία κυμαίνεται περίπου $\Delta T_g \approx 15-20^\circ\text{C}$ και η οποία βαίνει αυξανόμενη με αύξηση της περιεκτικότητας σε mMWCNTs, όπως φαίνεται από την τελευταία γραμμή του πίνακα 4.10. Ειδικότερα, στο νανοσύνθετο δοκίμιο ER/mMWCNTs 0,05% η διαφορά εμφανίζεται ελάχιστη $\Delta T_g = 13,3^\circ\text{C}$, όπως ελάχιστες είναι και οι προσδιοριζόμενες τιμές των θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης για το ίδιο δοκίμιο, $T_{g(DSC)} = 131,5^\circ\text{C}$ και $T_{g(μέση)} = 144,8^\circ\text{C}$. Πρέπει να παρατηρήσουμε εδώ ότι πρόκειται για το νανοσύνθετο που, σύμφωνα με τους προηγούμενους υπολογισμούς, παρουσίασε τη μικρότερη πυκνότητα σταυροδεσίματος και πλήθος σταυροδεσμών.

4.1.6. Φασματοσκοπία Υπερύθρου

Η φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR) χρησιμοποιήθηκε για την κατανόηση της φύσης των αλληλεπιδράσεων μεταξύ λειτουργικών ομάδων που περιέχονται στα συστατικά των νανოსύνθετων που παρασκευάστηκαν, όπως της εποξειδικής μήτρας (ER) και των αμινοτροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (mMWCNTs). Το σχήμα 4.14 παρουσιάζει τα φάσματα ATR-FTIR του νανοσύνθετου ER/mMWCNTs 0,1% και της καθαρής εποξειδικής ρητίνης ως μέτρο σύγκρισης του σύνθετου υλικού.

Όπως φαίνεται τα δύο φάσματα υπερύθρου (ATR-FTIR) του σχήματος 4.14 είναι παρόμοια. Το γεγονός αυτό δικαιολογείται επειδή σε αυτά παρατηρούνται οι δονήσεις αποκλειστικά της μήτρας DGEBA (προ-πολυμερές) και του σκληρυντή (TETA). Οι δονήσεις των ενεργών ομάδων των mMWCNTs ή/και του νανοσωλήνα άνθρακα MWCNTs δεν παρατηρούνται γενικά λόγω ασθενούς απορρόφησης, επικάλυψης και της ισχυρής απορρόφησης της πολυμερικής μήτρας και του μικρού ποσοστού (0,1%κ.β.) των mMWCNTs στο τελικό νανοσύνθετο. Συγκεκριμένα οι ταινίες μεταξύ 2800cm^{-1} και 3000cm^{-1} οφείλονται δε δονήσεις έκτασης των μονάδων $-\text{CH}_2-$ και $-\text{CH}_3$, και των δύο ενώσεων, όπως και κοντά στους 1540cm^{-1} και 735cm^{-1} . Ταινίες που οφείλονται σε δονήσεις των δεσμών C-C σε αρωματικούς δακτυλίους του προ-πολυμερούς DGEBA παρατηρούνται στους 827cm^{-1} , 1035cm^{-1} , 1116cm^{-1} , 1508cm^{-1} και 1600cm^{-1} [466]. Παράλληλα δονήσεις που οφείλονται σε αιθερικές ομάδες παρατηρούνται κοντά στους 1035cm^{-1} (αλειφατικού τύπου) και 1245cm^{-1} σε αρωματικούς δακτυλίους. Ταινίες που οφείλονται σε αμιδικές ομάδες παρατηρούνται στους 1508cm^{-1} και 1660cm^{-1} [462, 467].



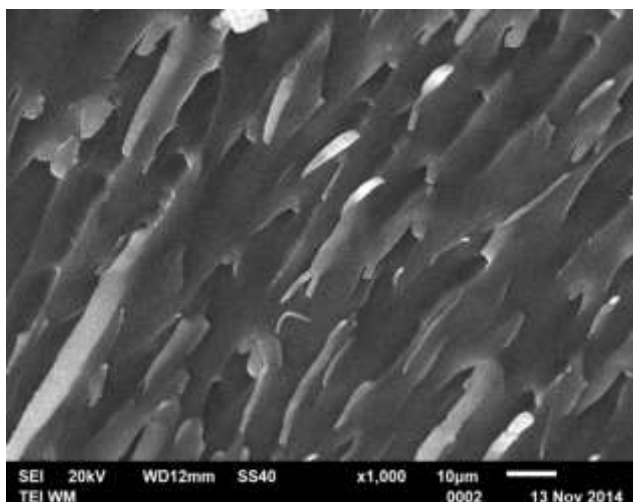
Σχήμα 4.14 Φάσματα ATR-FTIR καθαρής ER και νανοσύνθετου ER/mMWCNTs 0,1%

Συγκρίνοντας τα φάσματα της καθαρής ER και του νανοσύνθετου ER/mMWCNTs 0,1% συμπεραίνουμε ότι η παρουσία των νανοσωλήνων άνθρακα γίνεται αισθητή μόνο από την εξαφάνιση της ταινίας στους 1660cm^{-1} που όπως αναφέρθηκε αποδίδεται στην παρουσία αμιδικών ομάδων. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στον σχηματισμό ιοντικών δεσμών μεταξύ των αμιδικών ομάδων και των οξυγόνων καρβοξυλικών ομάδων των νανοσωλήνων κατά την οξείδωσή τους προς την τροποποίηση με αμινομάδες. Πιθανά αίτια είναι και η δημιουργία δεσμών γέφυρας υδρογόνου μεταξύ αζώτου των αμιδίων και των ομάδων υδροξυλίου ($-\text{OH}$) στην επιφάνεια των νανοσωλήνων (mMWCNTs).

4.1.7. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

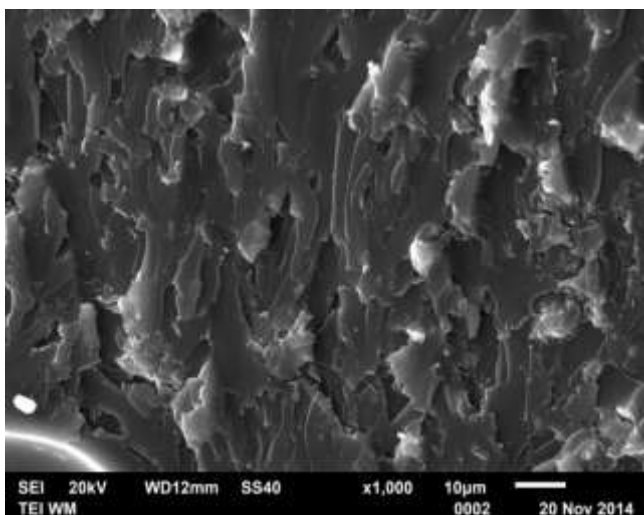
Η κατάσταση της επιφάνειας των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs ελέγχθηκε ως προς τη μορφολογία τους και με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Εξετάζεται η επιτυχής παρασκευή των υλικών και η ποιότητα της διασποράς των τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα εντός της εποξειδικής μήτρας.

Στην απεικόνιση SEM του σχήματος 4.15 φαίνεται η επιφάνεια θραύσης του δοκιμίου καθαρής εποξειδικής μήτρας, για την σύγκριση εν συνεχεία με την μορφολογία των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs. Όπως παρατηρείται εμφανίζονται χαρακτηριστικές ραβδώσεις επί της επιφάνειας θραύσης, λόγω της ψαθυρότητας του υλικού στην θερμοκρασία περιβάλλοντος (~25°C) όπου πραγματοποιήθηκε η θραύση της ER.



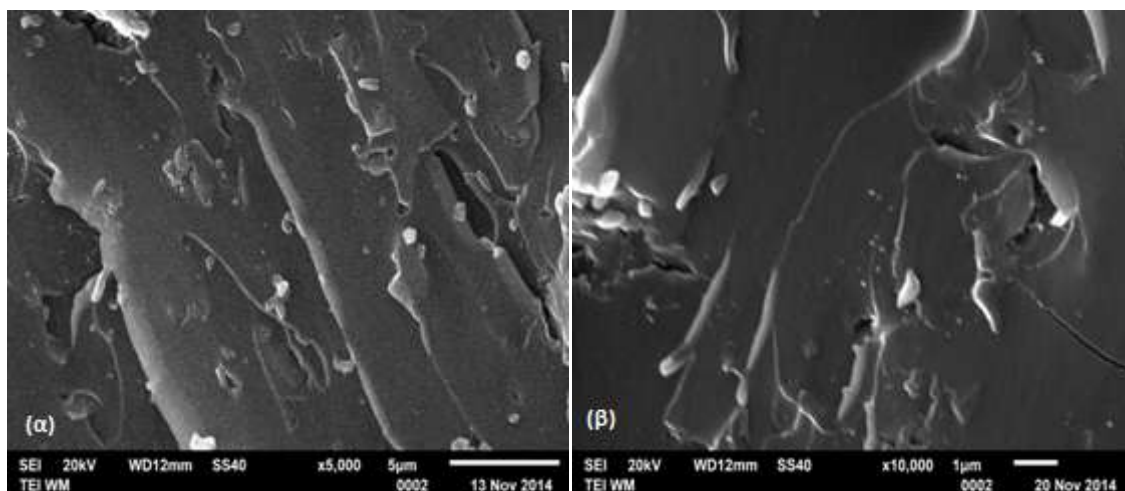
Σχήμα 4.15 Απεικόνιση SEM καθαρής πολυμερικής μήτρας

Στα σχήματα 4.16 και 4.17 περιλαμβάνονται ενδεικτικές απεικονίσεις SEM θραυσμάτων των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs με περιεκτικότητες 0,05%, 0,3% και 0,5%κ.β. Η σύνθεση των νανοσύνθετων, όπως προκύπτει και από τις απεικονίσεις SEM, ήταν επιτυχής και είναι εμφανής η ικανοποιητική διασπορά των νανოსωματιδίων mMWCNTs στο εσωτερικό της πολυμερικής μήτρας.



Σχήμα 4.16 Απεικόνιση SEM νανοσύνθετου ER/mMWCNTs 0,05%

Ειδικότερα στο σχήμα 4.16, η απεικόνιση SEM θραύσματος του νανοσύνθετου ER/mMWCNTs 0,05% εμφανίζει μία αρκετά ομοιόμορφη διασπορά του ενισχυτικού μέσου εντός της εποξειδικής μήτρας. Η επιφάνεια του θραύσματος παρουσιάζει μια τυπική εύθραυστη αστοχία μεταξύ των νανοσωλήνων και της εποξειδικής ρητίνης. Αυτό δείχνει ότι, λαμβάνει χώρα ισχυρή προσκόλληση μεταξύ εποξειδικής ρητίνης-mMWCNTs και θραύεται σε διαφορετικά επίπεδα [468, 469], όπως φαίνεται και από το σχήμα 4.17(α).



Σχήμα 4.17 Απεικονίσεις SEM νανοσύνθετων ER/mMWCNTs 0,3% και ER/mMWCNTs 0,5%

Στις απεικονίσεις SEM του σχήματος 4.17 είναι φανερό ότι όσο περιεκτικότητα σε mMWCNTs αυξάνεται, τόσο η παρουσία συσσωματωμάτων γίνεται συχνότερη [470], όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.17(β) όπου παρουσιάζεται το νανοσύνθετο ER/mMWCNTs 0,5% με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα.

4.1.8. Σχόλια - συμπεράσματα μελέτης νανοσύνθετου ER/mMWCNTs

Σ' αυτή την ενότητα πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός νανοσύνθετων εποξειδικής ρητίνης (ER) με εγκλείσματα αμινο-τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα (mMWCNTs) που παρασκευάστηκαν με διάφορες %κ.β. περιεκτικότητες. Χρησιμοποιήθηκαν μετρήσεις δυναμομηχανικής ανάλυσης και θερμικές μετρήσεις, για την διερεύνηση της θερμικής σταθερότητας και της διαδικασίας αποσύνθεσης. Επίσης, πραγματοποιήθηκε επιφανειακός έλεγχος της μορφολογίας των δοκιμών και την διαπίστωση του βαθμού διασποράς. Στα νανοσύνθετα μελετάται ακόμη, η επίδραση της περιεκτικότητας του πληρωτή και η αποτελεσματικότητα των αμινο-τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα (mMWCNTs) στην διαφοροποίηση συμπεριφοράς της πολυμερικής μήτρας.

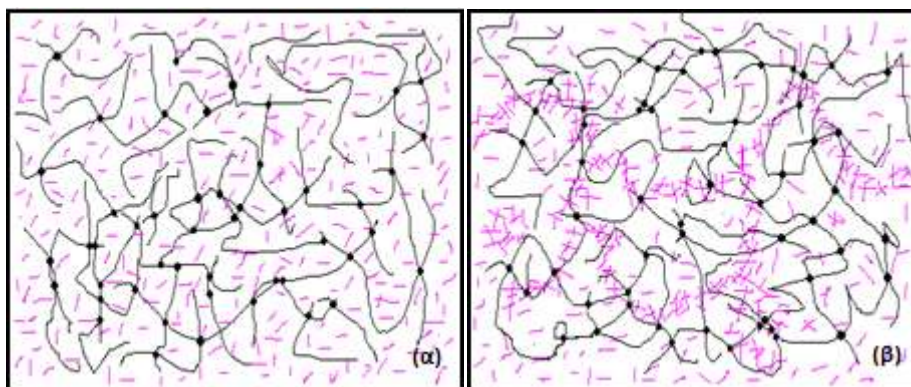
- Από την μορφολογία των δοκιμών, όπως αυτά εμφανίζονται στις απεικονίσεις **SEM** που ελήφθησαν, η διασπορά των νανοσωματιδίων του πληρωτή είναι αρκετά καλή και με σχετικά ομοιόμορφη κατανομή ιδιαίτερα για μικρή περιεκτικότητα (ER/mMWCNTs 0,05%). Στα νανοσύνθετα με υψηλή περιεκτικότητα σε ενισχυτική φάση (ER/mMWCNTs 0,5%) εμφανίζονται συσσωματώματα, λόγω της τάσης που παρουσιάζουν τα νανοσωματίδια του πληρωτή mMWCNTs προς συσσωμάτωση.

- Από τις μετρήσεις **DMA α-χαλάρωσης**, διαπιστώνεται ότι η παρουσία των νανοσωλήνων άνθρακα επηρεάζει σημαντικά την υαλώδη κατάσταση των νανოსύνθετων, ελαττώνοντας το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης (E'), κυρίως στις μικρότερες περιεκτικότητες mMWCNTs. Ενώ αντιθέτως, στην ελαστική κατάσταση το E' εμφανίζεται μεγαλύτερο της καθαρής εποξειδικής μήτρας (ER), αυξανόμενο για μεγαλύτερες περιεκτικότητες πληρωτή.

Η εφαπτομένη ($\tan\delta$) και το μέτρο των απωλειών (E'') παρουσιάζουν σταδιακή μείωση (ύψος κορυφής), με αύξηση της περιεκτικότητας mMWCNTs. Το γεγονός αποδεικνύει **ελαττωμένες** ενεργειακές/θερμικές **απώλειες**, με άμεσο αποτέλεσμα **αύξηση** της **αποθηκευόμενης** ενέργειας των νανოსύνθετων ER/mMWCNTs. Λόγω ελαστικής δράσης, η επιστρεφόμενη/αποδιδόμενη ενέργεια μετά την μηχανική φόρτιση, αποτελεί **σημαντικό πλεονέκτημα** των νανοςύνθετων σε πρακτικές κυρίως μηχανικές εφαρμογές (π.χ. αθλητικά παπούτσια κ.α.).

Οι υπολογιζόμενες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T_g), στις καμπύλες μεταβολής των E'' και $\tan\delta$, μετατοπίζονται προς υψηλότερες θερμοκρασίες αυξανόμενης της παρουσίας των mMWCNTs, συμπεριφορά που αποδίδεται και στην αυξημένη πυκνότητα των σταυροδεσμών (n) που παρατηρείται, παρά την **αύξηση** του **ελεύθερου όγκου** που προκύπτει από την δημιουργία **συσσωματωμάτων**. Οι μειωμένες τιμές της T_g , ως προς την καθαρή ER, για μικρές ποσότητες πληρωτή (0,01-0,05%κ.β. mMWCNTs), αποδίδονται σε **αυξημένη κινητικότητα** τμημάτων της βασικής πολυμερικής αλυσίδας, που λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασης μήτρας/τροποποιημένου πληρωτή μειώνει το πλήθος των σταυροδεσμών στο πολυμερικό πλέγμα της εποξειδικής μήτρας. Το γεγονός αυτό **επιβεβαιώνεται** και από αντίστοιχους υπολογισμούς για τα νανοςύνθετα, τόσο του πλήθους των σταυροδεσμών, όσο και της ενέργειας ενεργοποίησης, όπου το νανοςύνθετο ER/mMWCNTs 0,05% εμφανίζει ελάχιστες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) και πυκνότητας σταυροδεσμών (n).

Η σταδιακή **αύξηση** της T_g με την αύξηση της περιεκτικότητας των mMWCNTs, ενδεχομένως ενισχύεται και από την αυξημένη έκταση και δυναμική της **ενδιάμεσης φάσης** (διεπιφάνειας–**interface**) στις δημιουργούμενες διεπαφές μεταξύ των αμινο-τροποποιημένων νανოსωματιδίων πληρωτή και πλέγματος εποξειδικής μήτρας, με αποτέλεσμα την σημαντικότερη επίδραση στην υαλώδη μετάβαση (α-χαλάρωση). Επίσης, η αυξημένη περιεκτικότητα πληρωτή οδηγεί παράλληλα σε σχηματισμό ενός **δευτερεύοντος δικτύου** τροποποιημένων νανოსωλήνων (mMWCNTs), όπως παρουσιάζεται σχηματικά στο σχήμα 4.18, το οποίο **επηρεάζει** τις κινήσεις μακράς κλίμακας του δικτυώματος της εποξειδικής μήτρας (ER). Φαινόμενο το οποίο ενδεχομένως λαμβάνει χώρα με την αύξηση του ελεύθερου όγκου, δίνοντας έτσι ικανοποιητικό χώρο στις αλυσίδες της ρητίνης για μετακίνηση.



Σχήμα 4.18 Σχηματική παρουσίαση μορφολογίας νανοςύνθετων ER/mMWCNTs: (α) ομοιόμορφη κατανομή και (β) συνυπάρχοντα δίκτυα ER(---) και mMWCNTs (- -)[462]

Από τις μετρήσεις **DMA** στην **β-χαλάρωση**, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι αποτελεί **άθροισμα** τουλάχιστον **δύο** επί μέρους χαλαρώσεων (β_1 - και β_2 -), εμφανίζοντας σχεδόν διπλή κορυφή στο δοκίμιο ER/mMWCNTs 0,3%. Οι προσδιοριζόμενες T_g επηρεάζονται από την αυξημένη **περιεκτικότητα** του πληρωτή, άρα και από την **πυκνότητα** των **σταυροδεσμών** στα νανοσύνθετα ER/mMWCNTs. Μετατοπίζονται δε προς **υψηλότερες** θερμοκρασίες ως προς την T_g της καθαρής ER. Το γεγονός αυτό αποτελεί απόδειξη ότι τα νανοσωματίδια mMWCNTs **παρεμποδίζουν** τις υπεύθυνες για την β-χαλάρωση συνδυαστικές **κινήσεις μικρής εμβέλειας** των πλευρικών αλυσίδων, η οποία ενισχύεται λόγω αυξημένης συμβατότητας μήτρας/τροποποιημένου πληρωτή (mMWCNTs).

- Από την γραφική αναπαράσταση της εξίσωσης **Arrhenius**, για την α - και την β -χαλάρωση, προκύπτουν διαφορετικής κλίσης ευθείες (σχ. 4.11). Το γεγονός ύπαρξης **ευθείας** μεταξύ των σημείων, πιστοποιεί κατά κάποιον τρόπο ότι η διαδικασία ενεργοποίησης οφείλεται σε **ενδομοριακές κινήσεις της κύριας** πολυμερικής **αλυσίδας** (α -μετάβασης), χωρίς να επηρεάζονται από πλευρικές ή άλλες ομάδες. Από τις αντίστοιχες κλίσεις των ευθειών στα διαγράμματα Arrhenius υπολογίσθηκαν και οι ενέργειες ενεργοποίησης (E_α και E_β), οι οποίες εμφανίζονται **μικρότερες** των αντίστοιχων της καθαρής ER. Από την συμπεριφορά αυτή συμπεραίνουμε ότι, ο πληρωτής (mMWCNTs) συμπεριφέρεται ως **πλαστικοποιητής**, με αποτέλεσμα λιγότερη απαιτούμενη ενέργεια για την μετάβαση των νανοϋλικών ER/mMWCNTs σε όγκιμη κατάσταση. Οι τιμές των E_α και E_β **αυξάνονται** με την αύξηση της περιεκτικότητας ενδεχομένως λόγω του σχηματισμού μεγαλύτερων **συσσωματωμάτων** και μείωσης του βαθμού διασποράς.

Η ενσωμάτωση των αμινο-τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα **αυξάνει** τον **ελεύθερο όγκο**, εμποδίζοντας την μεταφορά δυναμικών φορτίων (load transfer) από το πολυμερικό πλέγμα της μήτρας προς τα νανοσωματίδια, με αποτέλεσμα την παρατηρούμενη **μείωση** του E' στην **υαλώδη** κατάσταση (glassy state). Αντίθετα, στην **ελαστομερή κατάσταση** (rubbery state) παρατηρείται ελαφρά **αύξηση** του E' , ως προς της καθαρής ER, επειδή στην **ιξοδοελαστική** κατάσταση ($T > T_g$) **κυρίαρχο ρόλο** παίζει το πολυμερές **πλέγμα/δίκτυο** της εποξειδικής μήτρας και η **πυκνότητα σταυροδεσμών** από την διαδικασία σκλήρυνσης των νανοσύνθετων, ενισχύοντας την πιθανότητα αυξημένης αλληλεπίδρασης πολυμερούς-επιφανείας πληρωτή [212]. Οι σχετικοί υπολογισμοί όλων των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs έδειξαν, **πλήθος σταυροδεσμών** ($N/2$) και **πυκνότητες σταυροδεσίματος** (n), με σημαντικά υψηλότερες τιμές, σχεδόν διπλάσια ($n=2,57\text{mol/cm}^3$) στο νανοσύνθετο ER/mMWCNTs 0,1% και έως τριπλάσια ($n=3,95\text{mol/cm}^3$) για το νανοσύνθετο ER/mMWCNTs 0,5%, σε σχέση με την αντίστοιχη της καθαρής ER ($n=1,35\text{mol/cm}^3$). Αυτό το γεγονός μπορεί να εξηγήσει την **αύξηση** του E' των νανοσύνθετων στην **ελαστομερή κατάσταση**, ως αποτέλεσμα **αυξημένης** διασταυρούμενης σύνδεσης (**cross-linking**) που μπορεί να αποδοθεί στην αλληλεπίδραση εποξειδικής μήτρας - νανοσωλήνων.

- Από τις μετρήσεις **TGA** των νανοσύνθετων φαίνεται ότι η διαδικασία αποδόμησης των νανοσύνθετων δεν επηρεάστηκε σημαντικά από την παρουσία των νανοσωλήνων άνθρακα ως πληρωτή. Τα αποτελέσματα δείχνουν την ενσωμάτωση των εγκλεισμάτων mMWCNTs να ενισχύει γενικά την θερμική σταθερότητα των νανοσύνθετων, σε σύγκριση με την καθαρή ER. Ενδεχομένως, λόγω της ισχυρότερης διασύνδεσης μέσω των αλληλεπιδράσεων στην

σχηματιζόμενη διεπαφή, μεταξύ εποξειδικών πολυμερικών αλυσίδων και αυξημένης επιφάνειας των τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα (mMWCNTs).

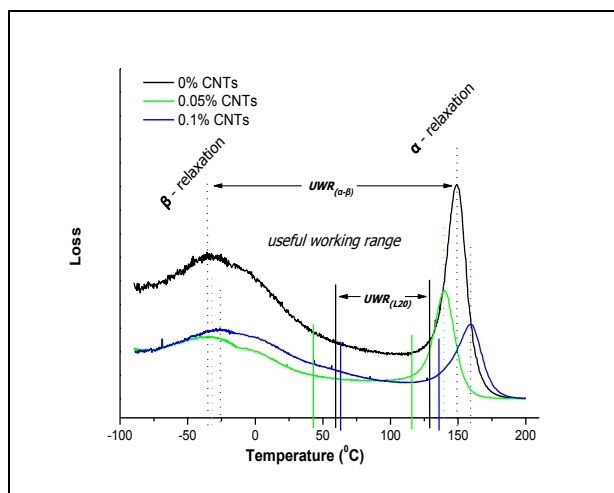
Παρατηρήθηκε αύξηση του υπολειμματικού βάρους, με την αύξηση της περιεκτικότητας των mMWCNTs, σε ποσοστό ~10% στα υψηλής περιεκτικότητας mMWCNTs 0,1%, 0,3% και 0,5%κ.β., ενδεικτική του επιπέδου αποδόμησης και της αντίστασης στην ευφλεκτότητα των νανოსύνθετων. Τα νανοςύνθετα χαμηλής περιεκτικότητας mMWCNTs 0,01% και 0,05%κ.β. παρουσιάζουν μικρότερο ρυθμό απώλειας μάζας, ως προς την καθαρή ER, εμφανίζοντας έτσι σχετική αντίσταση στην καύση η οποία μπορεί να αποδοθεί σε καλύτερη διασπορά και ισχυρότερη αλληλεπίδραση λόγω αυξημένης επιφάνειας διεπαφής μήτρας/πληρωτή. Τα συμπεράσματα αυτά επιβεβαιώνονται και μέσω των DMA αποτελεσμάτων για τις αντίστοιχες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης.

- Οι μετρήσεις **DSC**, δείχνουν μια σημαντική επίδραση της παρουσίας των mMWCNTs στη θερμική συμπεριφορά των νανοςύνθετων, σε σύγκριση με της καθαρής εποξειδικής μήτρας. Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης υπολογίζονται από 132°C έως 145°C αντίστοιχα και ενώ αρχικά οι T_g μετατοπίζονται σε ελαφρώς χαμηλότερες θερμοκρασίες, για μικρές περιεκτικότητες mMWCNTs με αποτέλεσμα την πλαστικοποίηση του πολυμερούς, με αύξηση της περιεκτικότητας του πληρωτή παρατηρείται σημαντική αύξηση της T_g , η οποία υπερβαίνει της καθαρής εποξειδικής μήτρας, κατά ~10°C. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται σε αύξηση του ελεύθερου όγκου, λόγω συσσωμάτωσης των εγκλεισμάτων, που παρουσιάζουν αντίθετη δράση αντι-πλαστικοποιητή.

Οι προσδιοριζόμενες T_g μέσω των μετρήσεων DSC, είναι σημαντικά μικρότερες των αντίστοιχων μετρήσεων DMA ($T_{g\text{μέση}}$), η διαφορά υπολογίζεται $\Delta T_g = \sim 20\text{-}22^\circ\text{C}$, με εξαίρεση το νανοςύνθετο ER/mMWCNTs 0,05% ($\Delta T_g = 13,3^\circ\text{C}$). Αυτό οφείλεται βασικά στην συμμετοχή διαφορετικών μηχανισμών που κυριαρχούν σε κάθε τεχνική, όπως επίσης και στους διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης των δοκιμών στις δύο τεχνικές.

- Μεταξύ των δύο βασικών χαλαρώσεων (relaxations), κύριας σε υψηλές θερμοκρασίες (α-χαλάρωση) και δευτερεύουσας (β-χαλάρωση) σε χαμηλότερη θερμοκρασία, εμφανίζεται μια ενδιάμεση περιοχή σταθερής συμπεριφοράς, που παρουσιάζεται σε όλες τις καμπύλες απωλειών ($\tan\delta$ και E''), όπου τα υλικά παρουσιάζουν σημαντική ακαμψία και δυσθραυστότητα απαραίτητη σε πολλές πρακτικές εφαρμογές.

Η περιοχή αυτή θερμοκρασίας, αναφερόμενη ως «**χρήσιμο εύρος εργασίας**» (useful working range, **UWR**), μπορεί να οριστεί στις καμπύλες των απωλειών του σχήματος 4.19, με δύο τρόπους: είτε από το πλατό που οριοθετείται από τα δύο ευθύγραμμα τμήματα και περιέχει θερμοκρασιακή περιοχή με λιγότερες των 20% απωλειών (**UWR_(L20)**), είτε από όλη την θερμοκρασιακή περιοχή μεταξύ των δύο κορυφών α- και β- χαλάρωσης (**UWR_(α-β)**) και εμφανίζεται μεταξύ των δύο διακεκομμένων ευθύγραμμων τμημάτων κάθε καμπύλης.



Σχήμα 4.19 Συγκριτικό διάγραμμα χρήσιμου εύρους εργασίας (*UWR*), καθαρής *ER* και νανοσύνθετων *ER/mMWCNTs 0,05%* και *ER/mMWCNTs 0,1%*

Από τα διαγράμματα του σχήματος 4.19, με τις καμπύλες απωλειών *ER* και νανοσύνθετων *ER/mMWCNTs 0,05%* και *ER/mMWCNTs 0,1%*, προσδιορίζεται το $UWR_{(\alpha-\beta)}$, ως η περιοχή μεταξύ των δύο μεταβάσεων (α - και β -), για το νανοσύνθετο *ER/mMWCNTs 0,1%* ($\Delta T_{(\alpha-\beta)}=185^{\circ}\text{C}$). Η περιοχή αυτή φαίνεται να παραμένει περίπου ίδιου μεγέθους με της καθαρής *ER* ($\Delta T_{(\alpha-\beta)}=183^{\circ}\text{C}$). Επίσης, ακριβώς ίδιου μεγέθους ($\Delta T_{(L20)}=72^{\circ}\text{C}$) με της *ER* υπολογίζεται και το πλατό σταθερότητας έως 20% απωλειών ($UWR_{(L20)}$). Στα αποτελέσματα αυτά που παρουσιάζουν περίπου ίδιο το θερμοκρασιακό εύρος των *UWR* περιοχών νανοσύνθετου και *ER*, υπάρχει σημαντική μετατόπιση του διαστήματος θερμοκρασιών ως προς τα αντίστοιχα της καθαρής εποξειδικής μήτρας (*ER*). Έτσι, η $UWR_{(\alpha-\beta)}$ του νανοσύνθετου *ER/mMWCNTs 0,1%* μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες κατά $\sim 10^{\circ}\text{C}$ και εμφανίζεται από -25°C μέχρι 160°C ($\Delta T_{(\alpha-\beta)}=185^{\circ}\text{C}$), σε σχέση με της καθαρής *ER* που εμφανίζεται από -34°C έως 149°C ($\Delta T_{(\alpha-\beta)}=183^{\circ}\text{C}$). Επίσης, το πλατό σταθερότητας ($UWR_{(L20)}$) του νανοσύνθετου *ER/mMWCNTs 0,05%* μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες κατά $\sim 15^{\circ}\text{C}$, στο διάστημα θερμοκρασιών μεταξύ $43^{\circ}\text{C} < T < 115^{\circ}\text{C}$ ($\Delta T_{(L20)}=72^{\circ}\text{C}$), σε σύγκριση με το αντίστοιχο θερμοκρασιακό διάστημα $58^{\circ}\text{C} < T < 130^{\circ}\text{C}$ ($\Delta T_{(L20)}=72^{\circ}\text{C}$) της καθαρής *ER* (σχ. 4.19).

4.2. Νανοσύνθετα οξειδίου του γραφενίου (ER/Graphene Oxide Nanocomposites)

Στην παράγραφο που ακολουθεί εξετάζεται η συμπεριφορά των νανοσύνθετων που παρασκευάστηκαν με επί τόπου πολυμερισμό εποξειδικής ρητίνης (ER) με τη διασπορά νανοσωματιδίων, μη τροποποιημένου (umGO) και τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου (omGO) εντός του προπολυμερούς (DER 332). Στη συνέχεια παρουσιάζονται συγκριτικά πειραματικά αποτελέσματα της θερμικής και της δυναμομηχανικής συμπεριφοράς δύο διαφορετικών σειρών νανοσύνθετων, ER/umGO και ER/omGO. Δίνεται έτσι η δυνατότητα της εξαγωγής συμπερασμάτων για την επίδραση της τροποποίησης του GO στη γενικότερη συμπεριφορά των νανοσύνθετων.

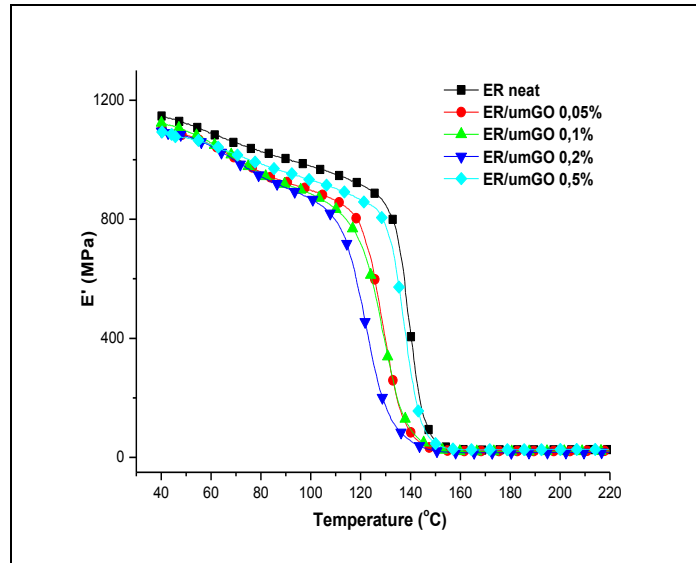
Τα πειραματικά αποτελέσματα ελήφθησαν μέσω των τεχνικών SEM, XRD, DSC και DMA όπως περιγράφηκαν στο 3^ο κεφάλαιο. Όπως προκύπτει από τις εικόνες SEM η διασπορά των εγκλεισμάτων είναι ικανοποιητική και δεν εμφανίζονται μεγάλα συσσωματώματα, ενώ η μορφολογική εξέταση των νανοσύνθετων ολοκληρώθηκε με φάσματα περίθλασης ακτίνων-X που παρουσιάζονται στη συνέχεια.

4.2.1. Δυναμική Μηχανική Ανάλυση νανοσύνθετων ER/Unmodified Graphene Oxide

Παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της επίδρασης των νανοσωματιδίων umGO στις θερμομηχανικές ιδιότητες, θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) και μέτρα ελαστικότητας (E' και E''), στα νανοσύνθετα (ER/umGO). Τα υλικά προκύπτουν από εποξειδική ρητίνη βασισμένη στο προπολυμερές διγλυκιδυλικό αιθέρα διφαινόλης-A (DGEBA), σκληρυντή τριαιθυλενοτετραμίνη (TETA) και νανοεγκλείσματα μη τροποποιημένα φυλλόμορφα σωματίδια οξειδίου του γραφενίου (Unmodified Graphene Oxide – **umGO**). Τα νανοσύνθετα που εξετάζονται υπέστησαν curing για 2 ώρες στους 60°C και post curing για 2 ώρες στους 160°C. Η στοιχειομετρία ER/TETA ήταν 14% ενώ τα ποσοστά της περιεκτικότητας των νανοσωματιδίων umGO κυμάνθηκαν από 0,05% έως και 0,5%κ.β.

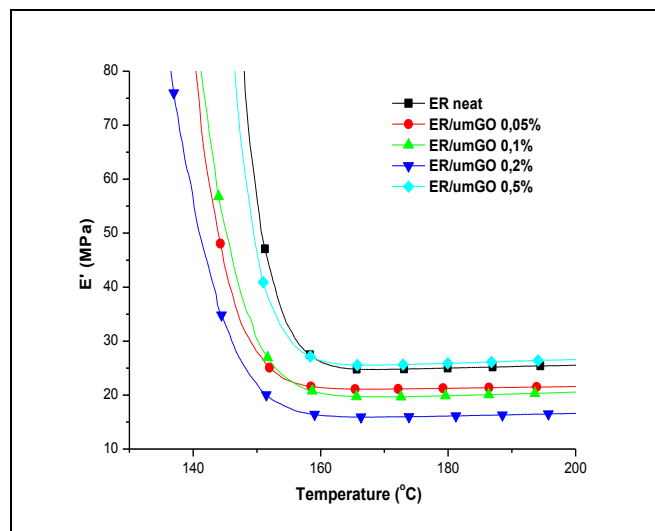
4.2.1.1. Μεταβολή μέτρου αποθήκευσης (E')

Τα αποτελέσματα DMA όπως της μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης (E') των νανοσύνθετων ρητίνης/umGO, συναρτήσει της θερμοκρασίας, εμφανίζονται συγκεντρωτικά στο σχήμα 4.20 μαζί με το E' της καθαρής εποξειδικής μήτρας. Οι διαφορετικές αναλογίες των νανοσύνθετων που παρασκευάστηκαν είναι: 0,05, 0,1, 0,2 και 0,5%κ.β. και μετρήθηκαν για ένα εύρος θερμοκρασιών από 25°C έως 220°C σε σταθερή συχνότητα $f=10\text{Hz}$.



Σχήμα 4.20 Καμπύλες μεταβολής E' καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/umGO συναρτήσει της θερμοκρασίας

Από το σχήμα 4.20, είναι εμφανές ότι το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης, επηρεάζεται ασθενώς στην υαλώδη περιοχή (κυρίως μετά από $T > 60^\circ\text{C}$) και ελάχιστα στην ελαστομερή περιοχή, από την παρουσία των μη τροποποιημένων νανοσωματιδίων ενίσχυσης umGO. Η παρουσία του umGO σε όλες τις περιεκτικότητες, μειώνει την τιμή του E' σε σχέση με τη αντίστοιχη της καθαρής πολυμερικής μήτρας.



Σχήμα 4.21 Διάγραμμα μεταβολής του E' στην ελαστομερή περιοχή για ER και ER/umGO

Οι τιμές του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης (E') στην ελαστομερή περιοχή, όπως εμφανίζεται στα διαγράμματα μεταβολής του σχήματος 4.20, είναι μικρότερες για όλα τα νανοσύνθετα σε σχέση με της καθαρής πολυμερικής μήτρας. Εμφανίζεται δε ελαττούμενη μέχρι την περιεκτικότητα 0,2% σε umGO.

Στη συνέχεια υπολογίζονται οι τιμές του E' για κάθε περιεκτικότητα ενισχυτικού σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, στην ελαστομερή περιοχή σε υψηλή θερμοκρασία (180°C), σε χαμηλότερη θερμοκρασία (40°C) και σε πολύ χαμηλή θερμοκρασία (-180°C) στην υαλώδη κατάσταση, οι οποίες παρουσιάζονται στον πίνακα 4.11.

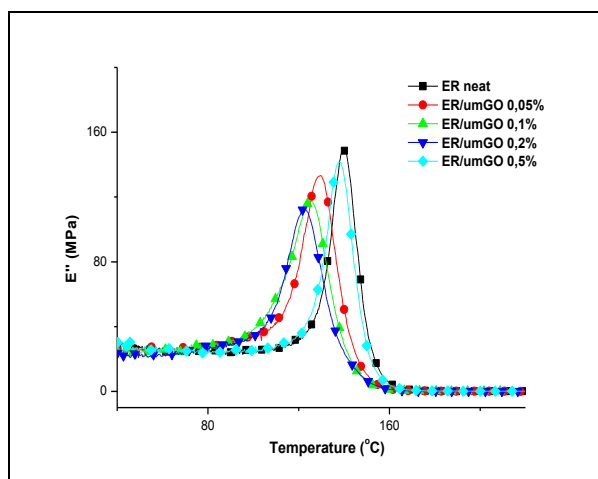
Πίνακας 4.11 Δυναμικά μέτρα αποθήκευσης νανოსύνθετων ER/umGO

umGO (% κ.β.)	E' (MPa)		
	(-80°C)	(40°C)	(180°C)
0	1923,5	1146,6	25,0
0,05	–	1103,1	21,3
0,1	2161,3	1123,6	19,9
0,2	–	1139,7	16,1
0,5	1501,2	1095,3	25,9

Από τις τιμές του πίνακα 4.11 φαίνεται ότι, σε υψηλές θερμοκρασίες ($T > T_g$) το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης παρουσιάζεται ελαττούμενο με την αύξηση της περιεκτικότητας των umGO μέχρι και την περιεκτικότητα 0,2%κ.β. Για μεγαλύτερη περιεκτικότητα (0,5% umGO) αυξάνεται και εμφανίζεται ίδια περίπου με της καθαρής πολυμερικής μήτρας. Αντιθέτως, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες το E' παρουσιάζεται μικρότερο ως προς την αντίστοιχη τιμή της καθαρής ER, για όλες τις περιεκτικότητες πληρωτή. Με την αύξηση της περιεκτικότητας του umGO εμφανίζεται σταδιακή αύξηση του E' μέχρι περιεκτικότητα 0,2%κ.β. umGO, ενώ για μεγαλύτερη (0,5%) παρατηρείται σχετική αύξηση της τιμής του E' η οποία ξεπερνά και την αντίστοιχη της καθαρής πολυμερικής μήτρας. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρείται και για τις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες στην υαλώδη κατάσταση των νανოსύνθετων.

4.2.1.2. Μεταβολή μέτρου απωλειών (E'')

Η μεταβολή του δυναμικού μέτρου απωλειών (E''), ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, παρουσιάζεται στο σχήμα 4.22 για τα νανοςύνθετα ER/umGO με διάφορες περιεκτικότητες και σε σύγκριση με την αντίστοιχη μεταβολή του δυναμικού μέτρου απωλειών της καθαρής εποξειδικής μήτρας.



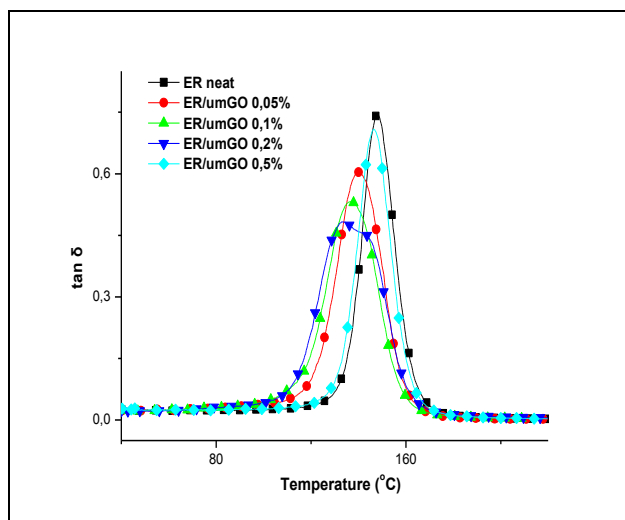
Σχήμα 4.22 Διάγραμμα μεταβολής του E'' καθαρής ER και νανοςύνθετων ER/umGO

Από το σχήμα 4.22 γίνεται εμφανές ότι το δυναμικό μέτρο απωλειών εμφανίζει αντίστοιχη συμπεριφορά με την μεταβολή της εφαιπτομένης των απωλειών (σχ. 4.23). Όλες οι κορυφές της καμπύλης μεταβολής του E'' εμφανίζονται σε μικρότερες θερμοκρασίες για όλα τα νανοςύνθετα, ως προς την αντίστοιχη της καθαρής εποξειδικής ρητίνης. Η μικρότερη θερμοκρασία εμφανίζεται για 0,2%κ.β. umGO περιεκτικότητα, ενώ είναι αυξημένη για

μεγαλύτερη περιεκτικότητα (0,5% μmGO). Οι υπολογιζόμενες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης ($T_{gE''}$) απ' τις αντίστοιχες κορυφές των καμπυλών του E'' και του μέγιστου ύψους κορυφής (ύψος E'') παρουσιάζονται στον πίνακα 4.12 για κάθε νανοσύνθετο ER/ μmGO .

4.2.1.3. Μεταβολή θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g)

Στο σχήμα 4.23 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι καμπύλες μεταβολής της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$), της καθαρής εποξειδικής ρητίνης (ER) και των νανοσύνθετων ER/ μmGO .



Σχήμα 4.23 Μεταβολή της $\tan\delta$ καθαρής ER και ER/ μmGO νανοσύνθετων συναρτήσει της θερμοκρασίας

Από το μέγιστο της καμπύλης μεταβολής της $\tan\delta$ σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (σχ. 4.23), υπολογίζεται για τα νανοσύνθετα ER/ μmGO η αντίστοιχη τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g). Είναι εμφανής η παρόμοια συμπεριφορά με την μεταβολή του E'' (σχ. 4.22), όπου με την αύξηση της περιεκτικότητας σε μmGO , μετατοπίζεται σταδιακά η τιμή της T_g σε μικρότερες θερμοκρασίες, με ελάχιστη για 0,2%κ.β. μmGO . Για υψηλότερη περιεκτικότητα (0,5% μmGO) εμφανίζεται σε αυξημένη θερμοκρασία. Οι υπολογιζόμενες τιμές της T_g , για το σύνολο των ER/ μmGO , εμφανίζονται μικρότερες από της καθαρής ER.

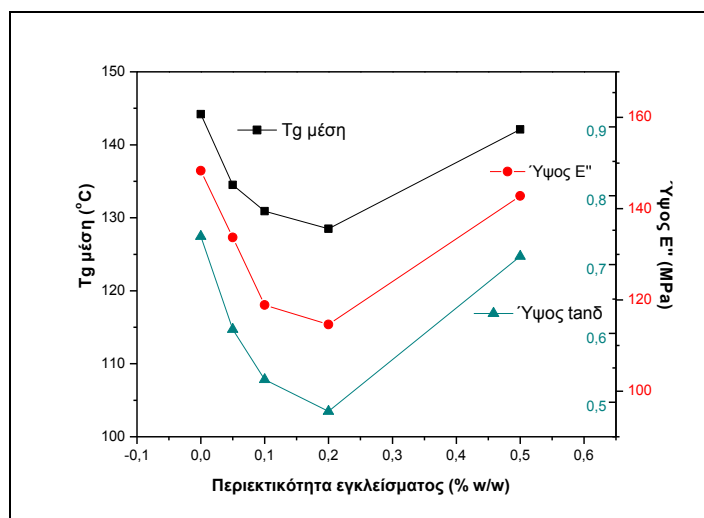
Στον πίνακα 4.12 παρουσιάζονται, οι τιμές των θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης ($T_{gE''}$ και $T_{g\tan\delta}$) που αντιστοίχως υπολογίζονται από τις κορυφές των $\tan\delta$ και E'' των διαγραμμάτων μεταβολής (σχ. 4.22 και 4.23). Επίσης, για κάθε νανοσύνθετο ER/ μmGO υπολογίζεται, από τις αντίστοιχες $T_{gE''}$ και $T_{g\tan\delta}$, η μέση τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T_{g\text{μέση}}$) ως μέσος όρος των δύο.

Πίνακας 4.12 Ύψος κορυφής και τιμές T_g καμπυλών μεταβολής $\tan\delta$ και E'' καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/ μmGO

μmGO (%κ.β.)	0	0,05	0,1	0,2	0,5
Ύψος $\tan\delta$	0,741	0,606	0,533	0,487	0,712
Ύψος E''	148,3	133,7	118,9	114,6	142,8
$T_{g\tan\delta}$ ($^{\circ}\text{C}$)	148,1	139,9	136,9	134,5	146,3
$T_{gE''}$ ($^{\circ}\text{C}$)	140,2	129,1	124,9	122,5	137,9
$T_{g\text{μέση}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	144,2	134,5	130,9	128,5	142,1

Από τον πίνακα 4.12 συμπεραίνουμε ότι, η αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητας του μη τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου (umGO) στα νανοσύνθετα μειώνει σταδιακά και την μέση τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T_{g\text{μέση}}$). Αυτό λαμβάνει χώρα έως 0.2%κ.β. περιεκτικότητα, ενώ για μεγαλύτερη περιεκτικότητα (0,5%κ.β. umGO) η υπολογιζόμενη τιμή της T_g είναι μεγαλύτερη, πλησιάζοντας, χωρίς να ξεπερνάει, την μέση τιμή ($T_{g\text{μέση}}$) της καθαρής εποξειδικής ρητίνης για όλα τα νανοσύνθετα ER/umGO.

Οι μεταβολές που εμφανίζουν τα τρία μεγέθη, $T_{g\text{μέση}}$, ύψος κορυφής των καμπυλών $\tan\delta$ και E'' , που παρατηρούνται στον πίνακα 4.12, παρουσιάζονται στη συνέχεια στο σχήμα 4.24 ως διαγράμματα μεταβολής συναρτήσει της %κ.β. περιεκτικότητας.

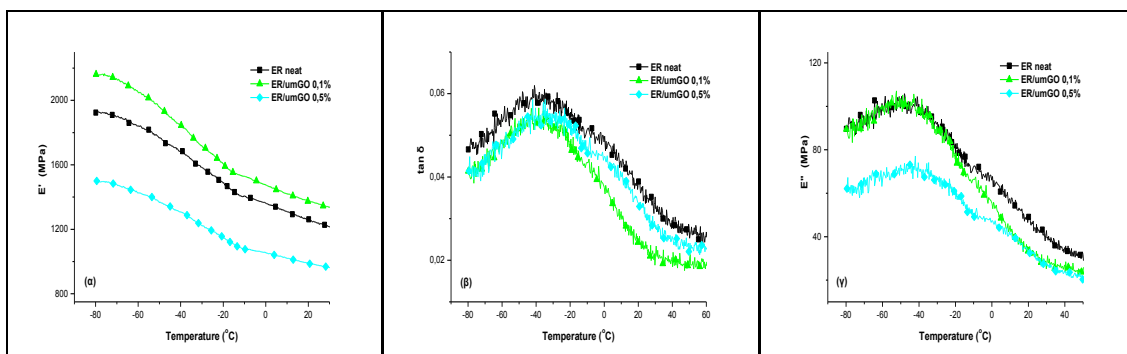


Σχήμα 4.24 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής $T_{g\text{μέση}}$ και ύψους των καμπυλών E'' και $\tan\delta$, συναρτήσει της περιεκτικότητας του umGO

Από τις καμπύλες μεταβολής που παρουσιάζονται στο συγκριτικό διάγραμμα του σχήματος 4.24 είναι προφανές ότι η ελάχιστη τιμή και για τα τρία μεγέθη, $T_{g\text{μέση}}$ και ύψος αντίστοιχων κορυφών E'' και $\tan\delta$, επιτυγχάνεται για το νανοσύνθετο ER /umGO 0,2%.

4.2.1.4. Μεταβολή β - χαλάρωσης

Στο σχήμα 4.25 παρουσιάζονται διαγράμματα DMA της περιοχής β -χαλάρωσης, του συντελεστή απωλειών ($\tan\delta$) και των μέτρων αποθήκευσης (E') και απωλειών (E''), για τα διαφορετικά νανοσύνθετα ER/umGO και την καθαρή εποξειδική πολυμερική μήτρα.

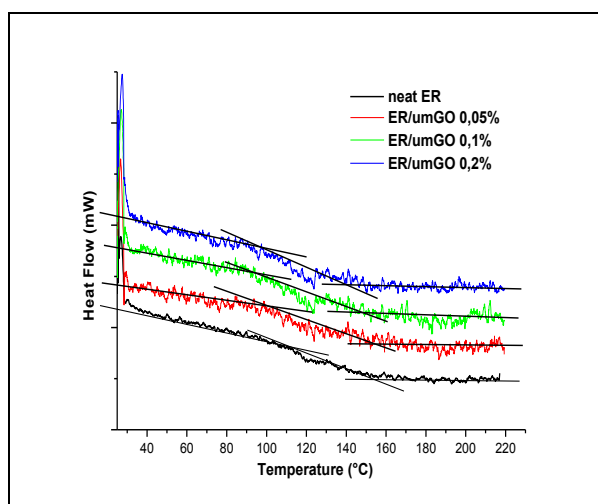


Σχήμα 4.25 Διαγράμματα των E' (α), $\tan\delta$ (β) και E'' (γ) στη β -χαλάρωση της καθαρής ER και των νανοσύνθετων ER/umGO για διάφορες περιεκτικότητες

Από τη μορφή των διαγραμμάτων της β-χαλάρωσης στο σχήμα 4.25 φαίνεται ότι η κάθε καμπύλη αποτελεί άθροισμα δυο τουλάχιστον επί μέρους καμπυλών χαλαρώσεως β_1 - και β_2 -. Από την καμπύλη μεταβολής της $\tan\delta$ (σχ. 4.25(β)) φαίνεται ότι η τιμή της T_β δεν επηρεάζεται σημαντικά από την μεταβολή της %κ.β. περιεκτικότητας των διάφορων υβριδικών συστημάτων σε umGO μεταξύ των μακρομοριακών ανθρακικών αλυσίδων της πολυμερικής μήτρας. Η μεταβολή του E' (σχ. 4.25(α)) δείχνει ότι το χαμηλής περιεκτικότητας νανοσύνθετο ER/umGO 0,1% εμφανίζει υψηλότερες τιμές E' , ως προς της καθαρής ER. Ενώ, για υψηλότερη περιεκτικότητα 0,5% umGO εμφανίζεται μείωση το δυναμικού μέτρου αποθήκευσης (E''). Το γεγονός αυτό δείχνει ότι και η β-χαλάρωση επηρεάζεται από την περιεκτικότητα σε σωματίδια μη τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου (umGO).

4.2.2. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Ο χαρακτηρισμός των νανοσύνθετων ER/umGO που παρασκευάστηκαν, συνεχίστηκε με την μελέτη της διεργασίας μετάβασης από την υαλώδη στην ελαστομερή φάση μέσω της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC). Η θερμική κατεργασία των νανοσύνθετων έλαβε χώρα στην θερμοκρασιακή περιοχή από 20°C ως και 220°C, με τον σταθερό ρυθμό θέρμανσης 10°C/min. Τα ληφθέντα θερμογραφήματα DSC των τριών νανοσύνθετων ER/umGO παρουσιάζονται στο σχήμα 4.26, σε σύγκριση με το θερμογράφημα της καθαρής ρητίνης.



Σχήμα 4.26 Θερμογραφήματα DSC των νανοσύνθετων ER/umGO και καθαρής ER

Οι αντίστοιχες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T_g) προσδιορίστηκαν από το σημείο καμπής της μετάβασης για την α-χαλάρωση και φαίνονται μετατοπιζόμενες προς χαμηλότερες θερμοκρασίες με την παρουσία των μη τροποποιημένων σωματιδίων umGO. Έτσι, για την καθαρή εποξειδική ρητίνη και τα νανοσύνθετα ER/umGO, οι υπολογιζόμενες τιμές της T_g μέσω της τεχνικής DSC παρουσιάζονται στον πίνακα 4.13, μαζί με τις προσδιοριζόμενες τιμές ($T_{g\mu\epsilon\sigma\eta}$) από την τεχνική DMA του πίνακα 4.12.

Πίνακας 4.13 Θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T_g) όπως προκύπτουν με χρήση των τεχνικών DSC και DMA

<i>umGO</i> (%κ.β.)	0	0,05	0,1	0,2
T_g ($^{\circ}\text{C}$) (DSC)	134,0	128,1	125,1	123,1
$T_{g\text{μέση}}$ ($^{\circ}\text{C}$) (DMA)	144,2	134,5	130,9	128,5
ΔT_g ($^{\circ}\text{C}$)	10,2	6,4	5,8	5,4

Όπως φαίνεται από τις δύο πρώτες στήλες του πίνακα 4.13, η συμπεριφορά των νανοσύνθετων εμφανίζεται παρόμοια και για τις δύο τεχνικές (DSC και DMA). Παρατηρείται έτσι μείωση των υπολογιζόμενων τιμών T_g με την αύξηση της περιεκτικότητας σε *umGO*. Ενώ, συνολικά οι τιμές της T_g που προσδιορίζονται από τις μετρήσεις DSC παρουσιάζονται μικρότερες των αντίστοιχων από τις DMA μετρήσεις, όπως ήταν αναμενόμενο. Η διαφορά (ΔT_g) μεταξύ των προσδιοριζόμενων τιμών υαλώδους μετάβασης T_g (DSC) και $T_{g\text{μέση}}$ (DMA) υπολογίζεται απ' τη σχέση:
$$\Delta T_g = T_{g\text{μέση(DMA)}} - T_{g\text{(DSC)}}$$

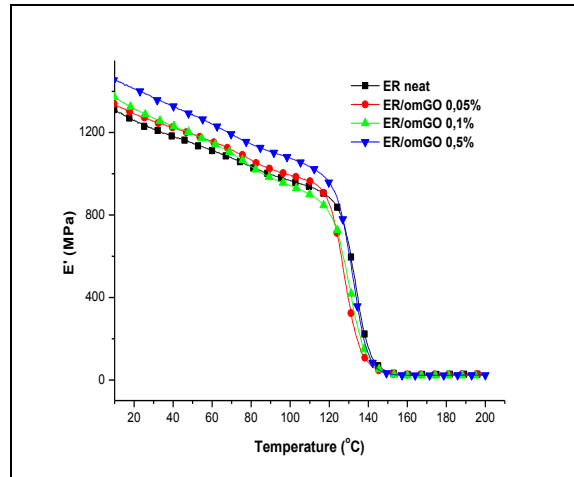
Οι τελικές υπολογιζόμενες διαφορές (ΔT_g), που περιλαμβάνονται στην τελευταία στήλη του πίνακα 4.13, δείχνουν μικρή μείωση της διαφοράς με την αύξηση της κ.β. περιεκτικότητας του *umGO* ως πληρωτικό μέσο, ενώ η τιμή της ΔT_g είναι σχεδόν μισή της αντίστοιχης για την καθαρή ER.

4.2.3. Δυναμική Μηχανική Ανάλυση νανοσύνθετων ER/Organo Modified Graphene Oxide

Για την διερεύνηση της επίδρασης στην συνολική συμπεριφορά των νανοσύνθετων, της παρουσίας νανοσωματιδίων τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου (*omGO*) ως πληρωτή, παράχθηκε σειρά δοκιμών με περιεκτικότητες 0,05%, 0,1% και 0,5%κ.β. *omGO* σε εποξειδική μήτρα και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στη συνέχεια. Οι συγκεκριμένες περιεκτικότητες επιλέχθηκαν για την πληρέστερη σύγκριση, αντίστοιχες με της σειράς των νανοσύνθετων εποξειδικής μήτρας με μη τροποποιημένο *umGO* που παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των νανοσύνθετων ER/*omGO* είναι αντίστοιχες με αυτές της προηγούμενης παραγράφου και συμπεριλαμβάνουν μετρήσεις δυναμομηχανικής και θερμικής συμπεριφοράς, έλεγχο της μορφολογίας και της διασποράς των εγκλεισμάτων του τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου στα νανοσύνθετα ER/*omGO*.

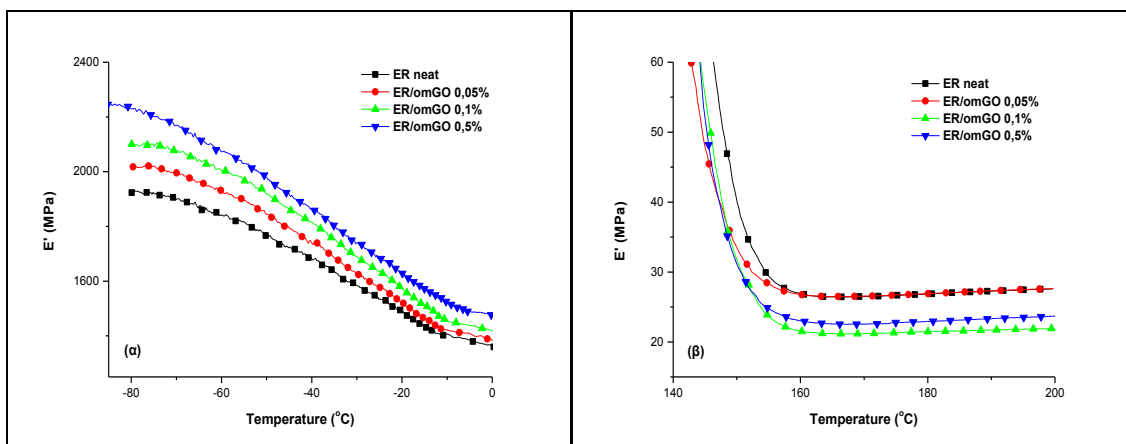
4.2.3.1. Μεταβολή μέτρου αποθήκευσης (E')

Η επίδραση της περιεκτικότητας του τροποποιημένου φυλλόμορφου εγκλείσματος (*omGO*) στην συμπεριφορά των νανοσύνθετων ER/*omGO* εξετάζεται μέσω της μεταβολής των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων τους σε σύγκριση με την καθαρή εποξειδική μήτρα. Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης (E'), ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για σταθερή συχνότητα διέγερσης $f=10\text{Hz}$ και διάφορες αναλογίες στα νανοσύνθετα ER/*omGO* παρουσιάζονται στο σχήμα 4.27, σε σύγκριση με το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης της καθαρής εποξειδικής ρητίνης.



Σχήμα 4.27 Καμπύλες μεταβολής του E' καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/omGO

Από το σχήμα 4.27 φαίνεται ότι το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης όλων των νανοσύνθετων επηρεάζεται αρκετά, από την παρουσία των φυλλόμορφων νανοσωματιδίων του τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου (omGO), στην υαλώδη περιοχή, ενώ επηρεάζεται ελάχιστα στην ελαστομερή. Σημαντική είναι η παρατήρηση ότι με την αύξηση της περιεκτικότητας των νανοσωματιδίων ενίσχυσης omGO αυξάνεται ανάλογα και η τιμή του E' όλων των νανοσύνθετων σε σχέση με το E' της καθαρής εποξειδικής ρητίνης. Η τιμή του E' παραμένει υψηλότερη της καθαρής ρητίνης για όλες τις περιεκτικότητες στις χαμηλότερες θερμοκρασίες (μέχρι $\sim 80^\circ\text{C}$), πριν την υαλώδη μετάβαση (σχ. 4.27 και 4.28(α)). Για υψηλότερες θερμοκρασίες ($T > 150^\circ\text{C}$), στην ελαστομερή περιοχή, παρουσιάζεται μικρότερη της καθαρής ER όπως φαίνεται και από το σχήμα 4.28(β).



Σχήμα 4.28 Διάγραμμα καμπυλών του E' των νανοσύνθετων ER/omGO και της καθαρής ER: (α) σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T < 0^\circ\text{C}$) και (β) στην ελαστομερή περιοχή

Η μεταβολή του μέτρου αποθήκευσης των νανοσύνθετων σε σύγκριση με την καθαρή πολυμερική μήτρα εμφανίζεται στον πίνακα 4.14, με τις τιμές του E' που υπολογίζονται από τα σχήματα 4.27 και 4.28 για κάθε περιεκτικότητα του πληρωτή, σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Παρουσιάζονται έτσι στον πίνακα που ακολουθεί, οι προσδιοριζόμενες τιμές E' σε χαμηλή θερμοκρασία (-80°C) στην υαλώδη κατάσταση, στη θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C) και στην ελαστική κατάσταση σε υψηλή θερμοκρασία (180°C).

Πίνακας 4.14 Δυναμικά μέτρα αποθήκευσης καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/omGO σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες

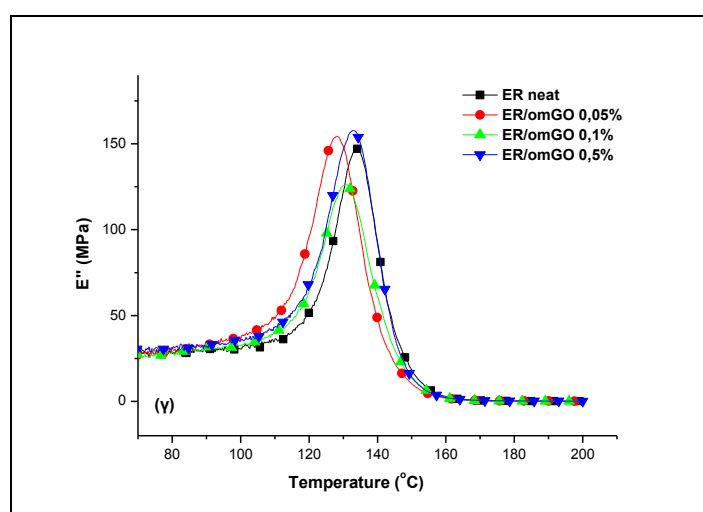
omGO (%κ.β.)	E' (MPa)		
	(-80°C)	(25°C)	(180°C)
0	1923,5	1230,6	27,1
0,05	2017,4	1266,5	26,9
0,1	2100,4	1296,7	21,5
0,5	2230,5	1393,2	22,9

Από τις τιμές του E' στον πίνακα 4.14 παρατηρούμε ότι στην υψηλή θερμοκρασία των 180°C (ελαστομερή περιοχή), το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας του τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου, ενώ παραμένει μικρότερο της καθαρής ER. Στους -80°C το μέτρο αποθήκευσης υπολογίζεται μεγαλύτερο για τα νανοσύνθετα ER/omGO, απ' της καθαρής ρητίνης, για όλες τις περιεκτικότητες πληρωτή. Αντίστοιχη είναι η παρατηρούμενη συμπεριφορά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C), επίσης για το σύνολο των περιεκτικότητων, γεγονός που ανατρέπεται για θερμοκρασίες άνω των ~80°C, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως (σχ. 4.28). Το νανοσύνθετο ER/omGO 0,5%, εμφανίζει την υψηλότερη τιμή E', απ' όλα τα δοκίμια ER/omGO και την εποξειδικής μήτρα, στην υαλώδη κατάσταση. πριν την υαλώδη μετάβαση ($T < T_g$).

Η συνολική συμπεριφορά των νανοσύνθετων ER/omGO, στην υαλώδη κατάσταση και πριν την υαλώδη μετάβαση ($T < T_g$), παρουσιάζεται αντίθετη της αντίστοιχης των νανοσύνθετων ER/umGO, όπως περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Ως συμπέρασμα μπορούμε να υποθέσουμε ότι, η τροποποίηση των φυλλόμορφων νανοσωματιδίων του οξειδίου του γραφενίου προσδίδει διαφορετική συμπεριφορά στο τελικό νανοσύνθετο.

4.2.3.2. Μεταβολή μέτρου απωλειών (E'')

Το δυναμικό μέτρο των απωλειών (E'') για το σύνολο των νανοσύνθετων ER/omGO με διάφορες περιεκτικότητες, όπως και η μεταβολή του δυναμικού μέτρου απωλειών της καθαρής ρητίνης, παρουσιάζονται στο σχήμα 4.28(γ) ως συνάρτηση της μεταβολής της θερμοκρασίας.

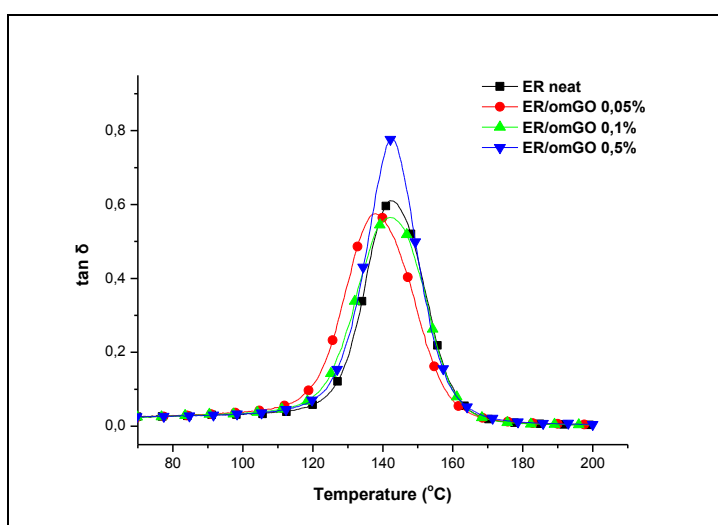


Σχήμα 4.28 (γ) Μεταβολή του E'' των νανοσύνθετων ER/omGO και της καθαρής ER

Στο σχήμα 4.28(γ) φαίνεται το δυναμικό μέτρο απωλειών των νανοσύνθετων ER/omGO να είναι ελάχιστα μειωμένο, σε σχέση με το E' της καθαρής εποξειδικής ρητίνης, για όλες τις περιεκτικότητες του τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου, ενώ η ελάχιστη τιμή του E'' εμφανίζεται για 0,05%κ.β. περιεκτικότητα. Οι διάφορες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης υπολογιζόμενες από τις κορυφές των E'' διαγραμμάτων ($T_{g(E'')}$) παρουσιάζονται στον πίνακα 4.15 για όλα τα νανοσύνθετα ER/omGO.

4.2.3.3. Μεταβολή θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g)

Οι συγκριτικές καμπύλες της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$), για την καθαρή εποξειδική ρητίνη και των νανοσύνθετων με τροποποιημένο οξύδιο του γραφενίου παρουσιάζονται στο σχήμα 4.29. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή συχνότητα $f=10\text{Hz}$ σε ένα θερμοκρασιακό εύρος από -90°C μέχρι 200°C .



Σχήμα 4.29 Καμπύλες μεταβολής της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$) καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/omGO συναρτήσει της θερμοκρασίας

Στο σχήμα 4.29 εμφανίζονται οι καμπύλες μεταβολής της εφαπτομένης των απωλειών όλων των νανοσύνθετων ER/omGO συναρτήσει της θερμοκρασίας. Από το μέγιστο της κάθε καμπύλης $\tan\delta$ υπολογίζεται η αντίστοιχη τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης των νανοσύνθετων. Οι τιμές αυτές εμφανίζουν ελάχιστη διαφορά από την αντίστοιχη τιμή T_g της καθαρής εποξειδικής μήτρας. Για το νανοσύνθετο ER/omGO 0,5% η κορυφή εμφανίζεται υψηλότερη και ταυτόχρονα οξύτερη, υποδεικνύοντας ότι τμήματα της πολυμερικής μήτρας μεταξύ των σταυροδεσμών περιορίζονται ή/και ακινητοποιούνται στην επιφάνεια των τροποποιημένων νανοφυλλιδίων αυξάνοντας το βαθμό ομοιογένειας. Έτσι, η κατανομή της θερμικής/κινητικής ενέργειας και του διαθέσιμου ελευθέρου όγκου είναι στενότερη [471].

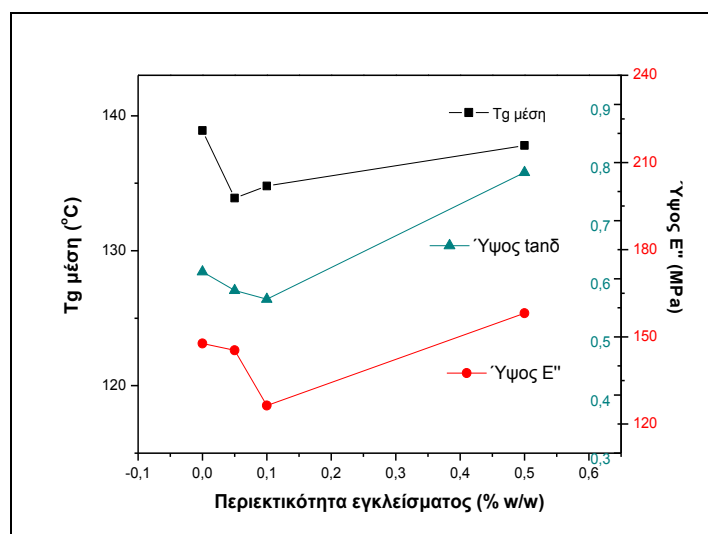
Οι τιμές των θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης που υπολογίζονται από τις κορυφές των διαγραμμάτων $\tan\delta$ και E'' (σχ. 4.28 και σχ. 4.29) εμφανίζονται συγκεντρωμένες στον παρακάτω πίνακα 4.15. Περιλαμβάνονται και τα αντίστοιχα προσδιοριζόμενα ύψη των κορυφών τα οποία είναι ενδεικτικά της απώλειας ενέργειας. Επίσης στον πίνακα εμφανίζεται για κάθε σύστημα και η μέση τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$, ως ο μέσος όρος των δύο τιμών $T_{g(E'')}$ και $T_{g(\tan\delta)}$.

Πίνακας 4.15 Ύψος κορυφής και τιμές T_g καμπυλών μεταβολής $\tan\delta$ και E'' καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/omGO

omGO (% κ.β.)	0	0,05	0,1	0,5
Ύψος $\tan\delta$	0,612	0,580	0,565	0,783
Ύψος E''	147,7	155,4	126,4	158,1
$T_{g_{\tan\delta}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	143,3	138,2	141,6	142,6
$T_{g_{E''}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	134,4	128,5	130,8	133,1
$T_{g_{\mu\epsilon\sigma\eta}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	138,9	133,3	136,2	137,8

Από τα δεδομένα του πίνακα 4.15 είναι φανερό ότι η παρουσία του τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου στα νανοσύνθετα ως ενισχυτική φάση επιδρά στην θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και την μετατοπίζει προς ελαφρά χαμηλότερες θερμοκρασίες από την αντίστοιχη T_g της καθαρής ER. Ειδικότερα, η αύξηση της περιεκτικότητας του omGO φαίνεται να περιορίζει την απόκλιση της T_g των νανοσύνθετων από της καθαρής εποξειδικής ρητίνης. Αυτό παρατηρείται, τόσο για τις τιμές $T_{g(E'')}$, όσο και στις $T_{g(\tan\delta)}$ τιμές και όπως είναι αναμενόμενο και στη μέση θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ($T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$).

Από τα μεγέθη του πίνακα 4.15, τα ύψη των καμπυλών $\tan\delta$ και E'' , όπως και η μέση υπολογιζόμενη τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης παρουσιάζονται στο σχήμα 4.30 συναρτήσει της %κ.β. περιεκτικότητας σε omGO των νανοσύνθετων.



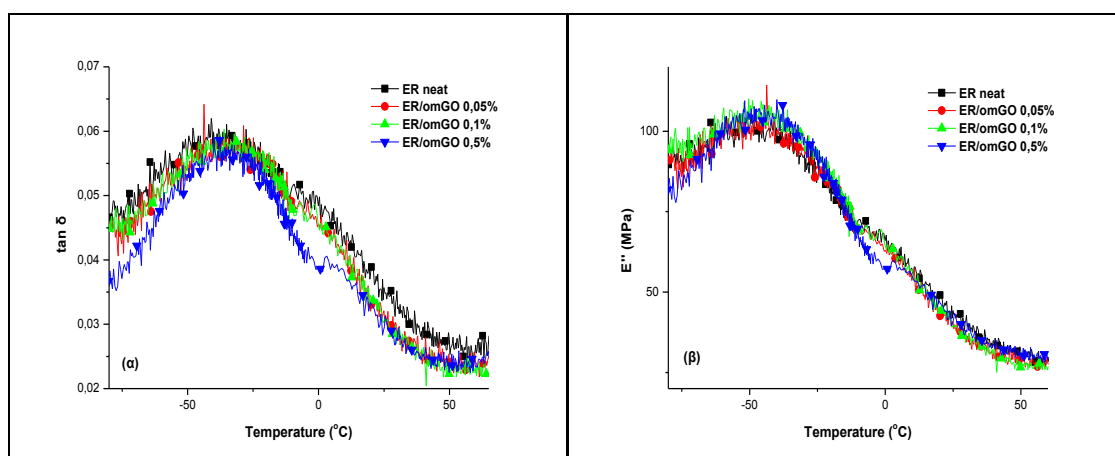
Σχήμα 4.30 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής $T_{g_{\mu\epsilon\sigma\eta}}$ και ύψους των καμπυλών E' και $\tan\delta$, συναρτήσει της περιεκτικότητας του omGO

Ως προς το ύψος του μεγίστου των καμπυλών της εφαπτομένης και του μέτρου των απωλειών, όπως φαίνεται από το σχήμα 4.30 το μικρότερο παρουσιάζεται για το νανοσύνθετο ER/omGO 0,1%. Ενώ για μεγαλύτερη περιεκτικότητα omGO (0,5%) το ύψος της καμπύλης αυξάνεται και ξεπερνά ακόμη και αυτό της καθαρής εποξειδικής μήτρας. Επίσης, η μικρότερη τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης παρουσιάζεται για το νανοσύνθετο μικρότερης περιεκτικότητας ER/omGO 0,05%, μετατοπιζόμενη σε υψηλότερες θερμοκρασίες με αύξηση της περιεκτικότητας σε omGO, και παραμένοντας πάντα μικρότερη της T_g της καθαρής πολυμερικής μήτρας.

4.2.3.4. Μεταβολές β-χαλάρωσης

Τα συγκριτικά διαγράμματα στην περιοχή της β-χαλάρωσης που παρουσιάζονται στη συνέχεια για θερμοκρασίες από -100°C μέχρι περίπου $\sim 50^{\circ}\text{C}$, περιλαμβάνουν τις καμπύλες μεταβολής του συντελεστή απωλειών ($\tan\delta$) και του μέτρου των απωλειών (E''), για τα συστήματα ER/omGO και της αντίστοιχη καθαρής εποξειδικής ρητίνης.

Οι καμπύλες μεταβολής του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης (E') στη β-χαλάρωση περιλαμβάνονται στο σχήμα 4.28(α) προηγούμενης παραγράφου και εμφανίζουν σταδιακή αύξηση της τιμής του E' με την αντίστοιχη αύξηση της περιεκτικότητας του νανο-εγκλείσματος (omGO) στην εποξειδική μήτρα, για όλα τα νανοσύνθετα και σε όλη τη θερμοκρασιακή περιοχή των πειραματικών μετρήσεων.



Σχήμα 4.31 Διαγράμματα μεταβολής της $\tan\delta$ (α) και του E'' (β) καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/omGO στην β-χαλάρωση

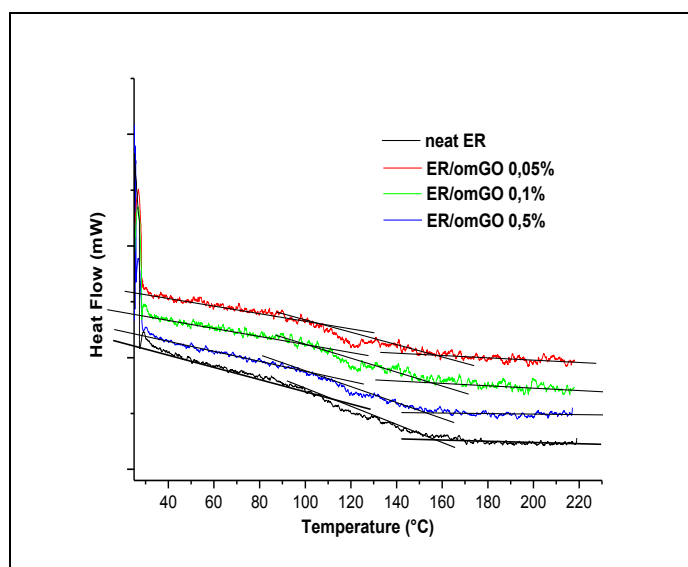
Στο σχήμα 4.31(α) οι καμπύλες μεταβολής του συντελεστή απωλειών $\tan\delta$ δείχνουν ότι αυξημένη περιεκτικότητα του εγκλείσματος (omGO) στα νανοσύνθετα μετατοπίζει ελαφρά προς υψηλότερες θερμοκρασίες την τιμή της αντίστοιχης θερμοκρασίας μετάβασης κατά τη β-χαλάρωση (T_{β}). Επίσης η αύξηση της περιεκτικότητας του τροποποιημένου φυλλόμορφου πληρωτή μειώνει ελάχιστα την ένταση της κορυφής της β-χαλάρωσης, ως προς την κορυφή της καθαρής εποξειδικής μήτρας.

Οι υπολογιζόμενες θερμοκρασίες μετάβασης των νανοσύνθετων ER/omGO εμφανίζονται μετατοπιζόμενες προς υψηλότερες θερμοκρασίες, ως προς την T_{β} της καθαρής ER, τόσο από τη μεταβολή του συντελεστή απωλειών (σχ. 4.31(α)), όσο και από το μέτρο των απωλειών (σχ. 4.31(β)). Και η παρατηρούμενη μικρή αύξηση της T_{β} φαίνεται να είναι ανάλογη της %κ.β. σε τροποποιημένο φυλλόμορφο πληρωτή (omGO).

Επίσης στα διαγράμματα του σχήματος 4.31 η β-χαλάρωση εμφανίζει τη μορφή αθροίσματος δύο τουλάχιστον επί μέρους χαλαρώσεων (β_1 - και β_2 -) για όλα τα δοκίμια των νανοσύνθετων, όπως και της καθαρής ρητίνης. Η ύπαρξη των δύο κορυφών είναι εμφανέστερη στο νανοσύνθετο με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα ER/omGO 0,5% και γίνεται αμέσως αντιληπτή η μετατόπισή τους προς υψηλότερες θερμοκρασίες με την αύξηση της ενισχυτικής φάσης στην πολυμερική μήτρα. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την άποψη ότι και η β-χαλάρωση επηρεάζεται από την κ.β. περιεκτικότητα των νανοσύνθετων σε τροποποιημένο οξείδιο του γραφενίου, λόγω μεταβολής του δυναμικού περιβάλλοντος του πολυμερικού πλέγματος, το οποίο επιδρά και στην κινητικότητα των πλευρικών ομάδων.

4.2.4. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Στα νανοσύνθετα με τροποποιημένο οξείδιο του γραφενίου ως πληρωτή (ER/umGO), πραγματοποιήθηκε θερμικός χαρακτηρισμός με την τεχνική της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC). Η θερμική επεξεργασία των νανοσύνθετων έλαβε χώρα σε θερμοκρασιακή περιοχή από 20°C ως και 220°C και σταθερό ρυθμό θέρμανσης 10°C/min. Τα ληφθέντα θερμογραφήματα DSC των τριών νανοσύνθετων ER/omGO παρουσιάζονται στο σχήμα 4.32, μαζί με το θερμογράφημα της καθαρής ρητίνης για σύγκριση.



Σχήμα 4.32 Θερμογραφήματα DSC των νανοσύνθετων ER/omGO και της καθαρής ER

Κατά τη θέρμανση των νανοσύνθετων ER/umGO, λαμβάνει χώρα η μετάβαση (α-χαλάρωση) των νανοσύνθετων και από το εμφανιζόμενο σημείο καμπής της καμπύλης προσδιορίστηκαν οι αντίστοιχες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T_g). Οι τιμές T_g των νανοσύνθετων μετατοπίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ως προς της καθαρής ρητίνης, με την παρουσία των τροποποιημένων σωματιδίων umGO (σχ. 4.32). Οι υπολογιζόμενες τιμές της T_g μέσω της τεχνικής DSC, για την καθαρή εποξειδική μήτρα και τα νανοσύνθετα ER/omGO, παρουσιάζονται στον πίνακα 4.16, όπου συμπεριλαμβάνονται και οι προσδιοριζόμενες τιμές ($T_{g\text{μέση}}$) από την τεχνική DMA του πίνακα 4.15.

Πίνακας 4.16 Θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T_g) όπως προκύπτουν με χρήση των τεχνικών DSC και DMA

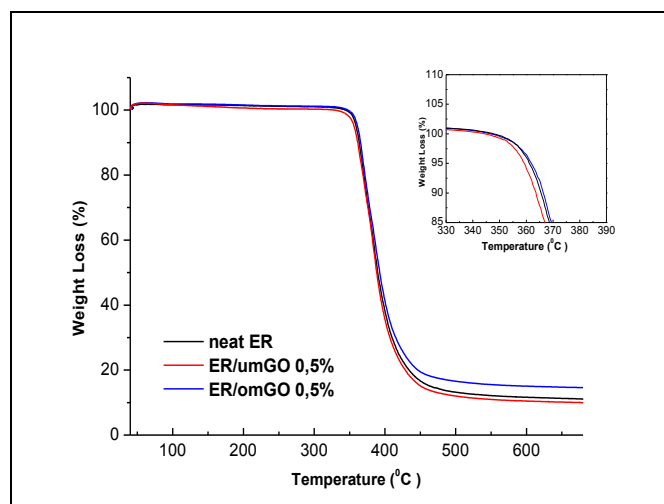
omGO (%κ.β.)	0	0,05	0,1	0,5
T_g (°C) (DSC)	131,7	125,2	128,7	130,7
$T_{g\text{μέση}}$ (°C) (DMA)	138,9	133,3	136,2	137,8
ΔT_g (°C)	7,2	8,1	7,5	7,1

Όπως φαίνεται από τις δύο πρώτες στήλες του πίνακα 4.16, η συμπεριφορά των νανοσύνθετων εμφανίζεται παρόμοια και για τις δύο τεχνικές (DSC και DMA). Παρατηρείται αρχικά μείωση και εν συνεχεία αύξηση των υπολογιζόμενων τιμών της T_g με την αύξηση της κ.β. περιεκτικότητας σε omGO. Επίσης οι τιμές της T_g που προσδιορίζονται από τις μετρήσεις

DSC παρουσιάζονται συνολικά μικρότερες των αντίστοιχων της τεχνικής DMA. Η διαφορά (ΔT_g) μεταξύ των προσδιοριζόμενων τιμών υαλώδους μετάβασης T_g (DSC) και $T_{g\text{μέση}}$ (DMA) υπολογίζεται απ' την αφαίρεση, $T_{g\text{μέση(DMA)}} - T_{g\text{(DSC)}}$. Τελικά οι υπολογιζόμενες διαφορές (ΔT_g) περιλαμβάνονται στην τελευταία γραμμή του πίνακα και παρουσιάζουν μικρή μείωση της διαφοράς με την αύξηση της περιεκτικότητας σε πληρωτή (omGO) και τελικά προσεγγίζει αυτή της καθαρής ER.

4.2.5. Θερμοσταθμική Ανάλυση νανოსύνθετων ER/GO

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις TGA για να εκτιμηθεί η συμπεριφορά της θερμικής αποδόμησης των παρασκευασθέντων σύνθετων δοκιμών εποξειδικής ρητίνης με πληρωτή φυλλόμορφο οξείδιο του γραφενίου (GO), τροποποιημένο και μη. Οι μετρήσεις ελήφθησαν σε θερμοκρασιακό εύρος από θερμοκρασία περιβάλλοντος ($\sim 25^\circ\text{C}$) έως 800°C , ρυθμό θέρμανσης $10^\circ\text{C}/\text{min}$ και αδρανή ατμόσφαιρα N_2 . Στο σχήμα 4.33 παρουσιάζονται ενδεικτικά τα θερμογράμματα των νανოსύνθετων ER/umGO και ER/omGO περιεκτικότητας 0,5%. Οι καμπύλες TGA δείχνουν ένα μηχανισμό αποδόμησης ενός βήματος για την καθαρή εποξειδική ρητίνη και τα νανοσύνθετα, υποδεικνύοντας ότι η παρουσία του GO δεν μεταβάλλει σημαντικά τον μηχανισμό αποδόμησης του εποξειδικού πλέγματος.



Σχήμα 4.33 Θερμοσταθμικές καμπύλες σύγκρισης νανοσύνθετων ER/umGO 0,5% και ER/omGO 0,5%

Από τα θερμογράμματα TGA του σχήματος 4.33 προκύπτει ότι η παρουσία των σωματιδίων του πληρωτή (umGO και omGO) ελαφρώς επηρεάζει την θερμοκρασία έναρξης της διάσπασης ($T_{5\%}$), που εκφράζει την θερμική σταθερότητα των συστημάτων. Επίσης, τα νανοσύνθετα παρουσιάζουν καλή θερμική σταθερότητα μέχρι και τους 350°C , και μέγιστη θερμοκρασία αποσύνθεσης πάνω από 370°C

Η θερμική αποδόμηση συνεχίζεται με τον ίδιο ρυθμό σχεδόν μέχρι τους 400°C , για την καθαρή μήτρα και τα νανοσύνθετα. Στο διάστημα από 400°C έως 550°C η παρουσία των φυλλόμορφων νανοσωματιδίων άνθρακα επηρεάζει διαφορετικά την θερμική σταθερότητα των νανοσύνθετων ως προς την απώλεια βάρους της καθαρής ER.

Η αρχική θερμοκρασία αποδόμησης ($T_{5\%}$), η % απώλεια βάρους σε θερμοκρασία 600°C και ο ρυθμός απώλειας βάρους, της καθαρής εποξειδικής μήτρας και των σύνθετων με περιεκτικότητα 0,5%κ.β. GO υπολογίσθηκαν και περιλαμβάνονται στον πίνακα 4.17.

Πίνακας 4.17 Παράμετροι TGA των νανοσύνθετων ER/umGO και ER/omGO της ίδιας %κ.β. περιεκτικότητας

GO (% κ.β.)	0	umGO 0,5	omGO 0,5
$T_{5\%}$ ($^{\circ}C$)	358,7	357,8	361,6
% βάρος υπολείμματος (στους 600 $^{\circ}C$)	14,3	12,5	16,3
ρυθμός απώλειας βάρους (mg/min)	4,14	4,73	3,71

Από τα δεδομένα του πίνακα 4.17 φαίνεται ότι η θερμοκρασία έναρξης απώλειας βάρους ($T_{5\%}$) κυμαίνεται σε μικρό εύρος, από 355 $^{\circ}C$ μέχρι 365 $^{\circ}C$. Η $T_{5\%}$ της καθαρής ER είναι χαμηλότερη από το νανοσύνθετο ER/omGO 0,5% και υψηλότερη του ER/umGO 0,5%, το οποίο εμφανίζει μικρότερη θερμική σταθερότητα.

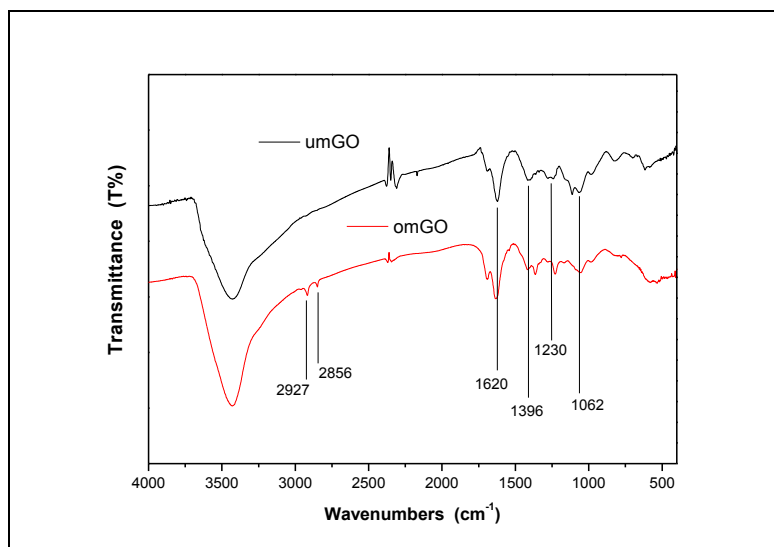
Το υπολείμματικό βάρος του νανοσύνθετου με τον τροποποιημένο πληρωτή (omGO) παρουσιάζεται αυξημένο σε σχέση με αυτό της καθαρής ER και σε αντίθεση αυτό του δοκιμίου του μη τροποποιημένου πληρωτή (umGO) το οποίο εμφανίζεται μειωμένο. Επίσης, ο ρυθμός απώλειας βάρους της καθαρής ER είναι μεγαλύτερος του ER/omGO και αντιθέτως του ER/umGO. Η διαφορετική συμπεριφορά των δύο νανοσύνθετων υλικών, ως προς αυτή της καθαρής πολυμερικής μήτρας, είναι ενδεικτική της επίδρασης των τροποποιημένης επιφάνειας φυλλόμορφων σωματιδίων του GO στο επίπεδο αποδόμησης της πολυμερικής μήτρας των νανοσύνθετων.

Η βελτίωση της θερμοκρασίας αποδόμησης μπορεί να αποδοθεί στην ομοιόμορφη διασπορά του τροποποιημένου πληρωτή (omGO) σε συνδυασμό με τη φυλλόμορφη δομή του που μπορεί να εμποδίζει την διάχυση μικρών αερίων μορίων τα οποία παράγονται από τη θερμική αποικοδόμηση [245]. Η ισχυρή διεπιφανειακή αλληλεπίδραση μεταξύ τροποποιητή και εποξειδικής μήτρας μπορεί επίσης να επηρεάζει θετικά την θερμική συμπεριφορά των νανοσύνθετων. Αντίθετα η παρουσία του μη τροποποιημένου πληρωτή (umGO), φαίνεται να μειώνει τη θερμική σταθερότητα των δοκιμίων, όπως αναφέρεται και σε προηγούμενες μελέτες (μείωση της θερμοκρασίας αποδόμησης εποξειδικών σύνθετων οξειδίου του γραφενίου) [472].

4.2.6. Φασματοσκοπία Υπερύθρου νανοσύνθετων ER/GO

Τα φάσματα υπερύθρου (FT-IR) των δειγμάτων, μη τροποποιημένου (umGO) και οργανο-τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου (omGO), παρατίθενται στο σχήμα 4.34. Ο καθαρός γραφίτης είναι ένα στερεό που δεν εμφανίζει ισχυρές ταινίες απορρόφησης στην περιοχή συχνοτήτων (4000-400 cm^{-1}). Αντίθετα το οξείδιο του γραφενίου (GO) παρουσιάζει χαρακτηριστικές απορροφήσεις. Έτσι, το φάσμα απορρόφησης του μη τροποποιημένου umGO εμφανίζει: μία οξεία ταινία στους 1620 cm^{-1} που οφείλεται σε δονήσεις τάσης C=O των καρβοξυλικών ομάδων (-COOH), μία ασθενή ταινία στους 1396 cm^{-1} που αποδίδεται σε παραμορφώσεις O-H των ομάδων C-OH, την ισχυρή ταινία απορρόφησης στους 1062 cm^{-1} που αποδίδεται σε δονήσεις τάσης των δεσμών C-O, και μία ασθενή ταινία στους 1230 cm^{-1} που αποδίδεται στην ασύμμετρη τάση της γέφυρας O-C-O των εποξειδικών ομάδων ή/και σε δονήσεις παραμόρφωσης O-H των καρβοξυλικών ομάδων [82, 473]. Η παρουσία όλων αυτών

των χαρακτηριστικών δονήσεων επιβεβαιώνει την επιτυχή οξείδωση του καθαρού γραφίτη προς οξείδιο του γραφενίου GO.

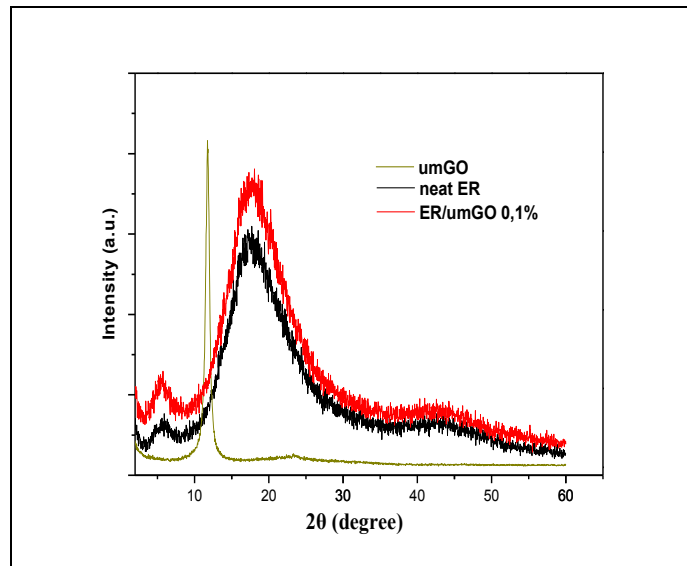


Σχήμα 4.34 Φάσματα FT-IR τροποποιημένου (omGO) και μη (umGO) οξειδίου του γραφενίου

Στο φάσμα του οργανο-τροποποιημένου GO παρατηρούνται οι ίδιες ταινίες που αναφέρονται προηγουμένα (σχ. 4.34) για το omGO. Παράλληλα η απορρόφηση στους 1230cm^{-1} μειώνεται δραστικά γεγονός που αποδίδεται στις αντιδράσεις πυρηνόφιλης υποκατάστασης μεταξύ των τελικών ομάδων αμίνης των οργανικών μορίων και των εποξειδικών ομάδων του GO, και είναι ενδεικτικές της επιτυχούς τροποποίησης του GO. Επιπλέον, σε υψηλές συχνότητες το φάσμα του omGO εμφανίζει δύο επιπλέον ταινίες στους 2927cm^{-1} και 2856cm^{-1} οι οποίες αποδίδονται στις ασύμμετρες και συμμετρικές τάσεις των ομάδων $-\text{CH}_2-$ αντίστοιχα, αποδεικνύοντας έτσι την παρουσία αμινο-παραγώγων στον νανοπληρωτή (omGO) [474].

4.2.7. Περίθλαση ακτίνων - X νανოსύνθετων ER/GO

Η αξιολόγηση του τύπου των σύνθετων υλικών που παρασκευάστηκαν με την ενσωμάτωση των φυλλόμορφων νανοπληρωτών, μη τροποποιημένου (umGO) και τροποποιημένου (omGO) σε μήτρα εποξειδικής ρητίνης πραγματοποιείται με μετρήσεις XRD. Στο σχήμα 4.35 παρουσιάζονται ενδεικτικά τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων -X (XRD) του μη τροποποιημένου πληρωτή umGO, της καθαρής εποξειδικής μήτρας απαλλαγμένης από πληρωτή (ER) και του νανοςύνθετου ER/umGO 0,1%.



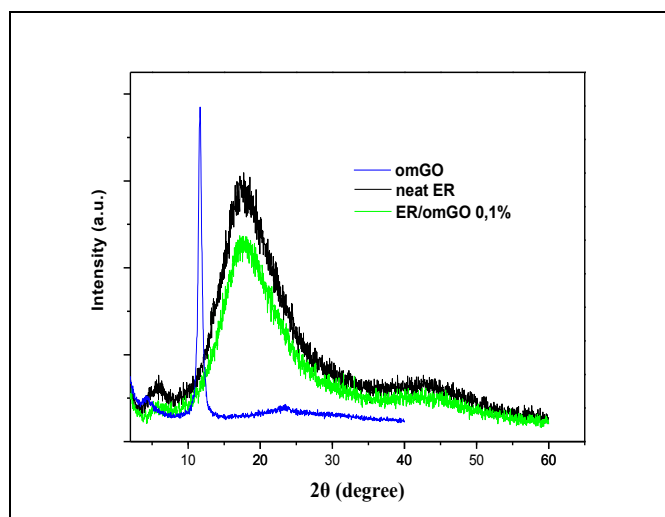
Σχήμα 4.35 Περιθλασίγραμμα ακτίνων-Χ μη τροποποιημένου GO, ER και νανοσύνθετου ER/umGO 0,1%

Το περιθλασίγραμμα της καθαρής εποξειδικής ρητίνης εμφανίζει δύο ευρείες κορυφές ανάκλασης, μία που εκτείνεται στην περιοχή των 2θ από 10° έως 30° και με μέγιστο σε γωνία $2\theta \approx 18,0^\circ$ και μία σε γωνία $2\theta \approx 42,5^\circ$. Οι ευρείες αυτές ανακλάσεις αποδίδονται στην άμορφη διάταξη των σκληρυνθέντων εποξειδικών αλυσίδων, γεγονός που αποκαλύπτει και την άμορφη φύση της εποξειδικής μήτρας [245]. Η ανάκλαση των επιπέδων (002) του GO δεν παρατηρείται με ανάλυση XRD. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι οι εποξειδικές αλυσίδες του πολυμερούς καλύπτουν τα φύλλα του GO [475].

Στο σχήμα 4.35 παρουσιάζονται τα περιθλασιγράμματα ακτίνων-Χ: τροποποιημένου πληρωτή (omGO), καθαρής εποξειδικής μήτρας (ER) και νανοσύνθετου ER/omGO 0,1%.

Η βασική κορυφή ανάκλασης (001), του τροποποιημένου με τέσσερα αμινο-παράγωγα πληρωτή (omGO), εμφανίζεται σε γωνία $2\theta \approx 11,0^\circ$ με μια ενδοστρωματική απόσταση $d_{001} = 8,1\text{\AA}$. Παρουσιάζεται έτσι, μετατοπισμένη ως προς την αντίστοιχη του μη τροποποιημένου umGO, το οποίο παρουσιάζει την κορυφή ανάκλασης (001) σε γωνία $2\theta \approx 12,0^\circ$ με αντίστοιχη $d_{001} = 7,3\text{\AA}$. Διαπιστώνεται ότι η τροποποίηση του GO αυξάνει την απόσταση d_{001} του GO λόγω της επιτυχούς εισαγωγής των μορίων του τροποποιητή στον ενδιάμεσο χώρο μεταξύ των φύλλων του GO [474]. Ειδικότερα, στο omGO η d_{001} γίνεται $8,1\text{\AA}$, ενώ στο umGO η d_{001} είναι $7,3\text{\AA}$ και αντιστοιχεί σε ενδοστρωματική απόσταση $\Delta = 8,1 - 6,1 = 2,0\text{\AA}$ ($6,1\text{\AA}$ είναι το πάχος του μονού στρώματος GO) [82, 83, 231]. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνουν την επιτυχή ένδεση των μορίων TES στον ενδοστρωματικό χώρο του GO.

Αξίζει να σημειωθεί ότι, η απουσία της χαρακτηριστικής κορυφής του omGO, υποδηλώνει είτε την αποφυλλοποίηση των φύλλων omGO παρουσία της εποξειδικής μήτρας ή την διείσδυση των εποξειδικών αλυσίδων στον ενδιάμεσο χώρο μεταξύ των φύλλων του omGO. Σε κάθε περίπτωση τα δεδομένα XRD υποδηλώνουν την ομογενή διασπορά του omGO εντός της πολυμερικής μήτρας. Ωστόσο, τα περιθλασιγράμματα XRD δεν αποτελούν το καλύτερο εργαλείο προσδιορισμού της αποφυλλοποίησης του GO ή της ομοιογενούς διασποράς. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία υψηλής μεγέθυνσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να επιβεβαιώσει την ομοιογένεια των σύνθετων υλικών [247].



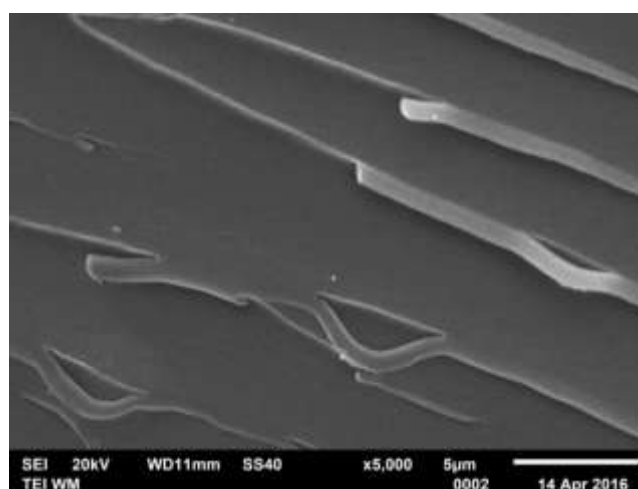
Σχήμα 4.36 Περιθλασίγραμμα ακτίνων-Χ τροποποιημένου GO, ER και νανοσύνθετου ER/omGO 0,1%

Η διασπορά των νανοφυλλιδίων omGO στην εποξειδική μήτρα παρατηρήθηκε και με τη λήψη μικρο-απεικονίσεων SEM επιφανειακών θραυσμάτων των νανοσύνθετων ER/GO. Οι απεικονίσεις SEM των νανοσύνθετων ER/GO δείχνουν τις συστοιχίες νανοφυλλιδίων omGO ομογενώς καταναμημένες εντός της εποξειδικής μήτρας (σχ. 4.39), οι οποίες δηλώνουν ότι η οργανο-τροποποίηση του GO ενισχύει τις ιδιότητες διασποράς του πληρωτή και τη συμβατότητά του με την εποξειδική μήτρα (ER).

4.2.8. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης νανοσύνθετων ER/GO

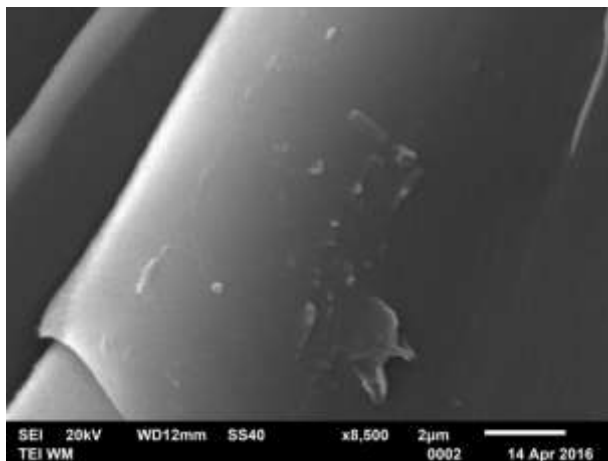
Η μορφολογία των νανοσύνθετων ER/GO που παράχθηκαν ελέγχεται με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM). Με την τεχνική αυτή εξετάζεται η επιφανειακή κατάσταση και η ποιότητα της διασποράς των τροποποιημένων (omGO) και μη τροποποιημένων (umGO) σωματιδίων οξειδίου του γραφενίου εντός της εποξειδικής μήτρας.

Στο σχήμα 4.37 παρουσιάζεται η απεικόνιση SEM της επιφάνειας θραύσης καθαρής εποξειδικής ρητίνης, ως δοκίμιο αναφοράς στη σύγκριση της μορφολογίας των νανοσύνθετων δοκιμών με την καθαρή ER.



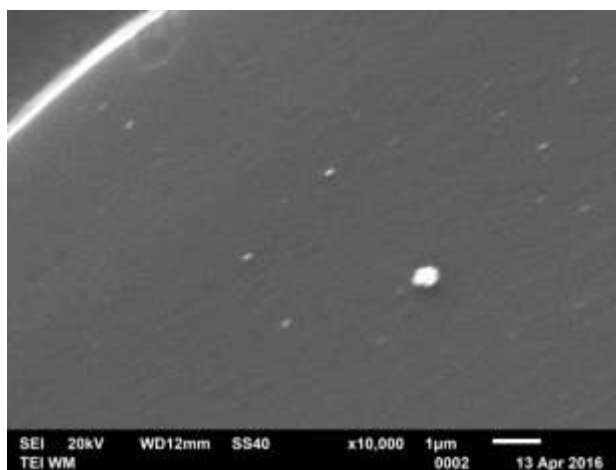
Σχήμα 4.37 Απεικόνιση SEM καθαρής εποξειδικής μήτρας

Στα δύο επόμενα σχήματα 4.38 και 4.39 παρουσιάζονται ενδεικτικές απεικονίσεις SEM, θραυσμάτων των νανοσύνθετων ER/GO με τροποποιημένο και μη οξειδίο του γραφενίου ως πληρωτή αντίστοιχα. Ειδικότερα, στο νανοσύνθετο ER/umGO 0.2% (σχ. 4.38) παρατηρούνται νανοδιασπορές που συνυπάρχουν με μικρά συσσωματώματα εγκλεισμάτων, τα οποία αυξάνονται με την αύξηση της περιεκτικότητας των νανοσωματιδίων umGO.



Σχήμα 4.38 Απεικόνιση SEM νανοσύνθετου ER/umGO 0,2%

Τελικά, η διασπορά των νανοσωματιδίων μη τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου (umGO) στο εσωτερικό της εποξειδικής μήτρας εμφανίζει σχετική ανομοιομορφία, με την παρουσία περιοχών διαφορετικής πυκνότητας σε μη τροποποιημένα νανοσωματίδια umGO. Η μορφολογία των δοκιμίων ER/umGO συγκρίνεται με αυτή των συστημάτων ER/omGO. Στην απεικόνιση SEM του δοκιμίου ER/omGO 0,5%κ.β. (σχ. 4.39) εμφανίζονται νανοδιασπορές που αποτελούν στοιβάξεις/σφραγιές μερικών GO επιπέδων. Ενώ, μεμονωμένα και πλήρως αποφυλλοποιημένα GO επίπεδα δεν είναι εύκολο να ανιχνευθούν μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.



Σχήμα 4.39 Απεικόνιση SEM νανοσύνθετου ER/omGO 0,5%

Η περιοχή που μεγεθύνεται στην απεικόνιση του σχήματος 4.39, παρουσιάζει έναν αριθμό λευκών κουκκίδων, οι οποίες δεν εμφανίζονται στο δοκίμιο της καθαρής εποξειδικής ρητίνης (σχ. 4.37). Με δεδομένο αυτό, οι κουκκίδες είναι κατά πάσα πιθανότητα νανοσωματίδια τροποποιημένου GO που, όπως φαίνεται, διασπείρονται ομοιόμορφα εντός της εποξειδικής μήτρας. Ενδεχομένως, λόγω της καλύτερης συμβατότητας που εμφανίζουν τα φυλλόμορφα

σωματίδια omGO με το πολυμερικό πλέγμα, εξ' αιτίας της οργανικής τροποποίησής τους, είναι εμφανής η ικανοποιητική διασπορά των νανοσωματιδίων omGO στο εσωτερικό της εποξειδικής μήτρας. Το γεγονός αυτό ερμηνεύει και την συμπεριφορά των νανوسύνθετων ER/omGO που εντοπίζεται στις προηγούμενες παραγράφους από τις DMA μετρήσεις.

4.2.9. Σχόλια - συμπεράσματα μελέτης νανوسύνθετων ER/GO

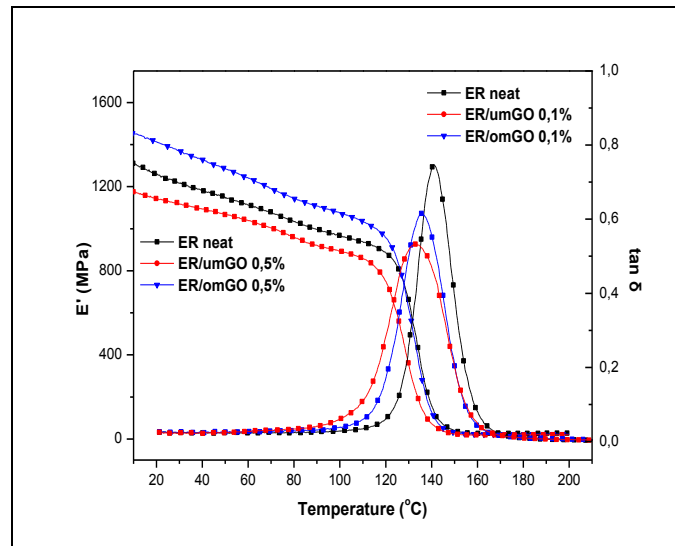
Σ' αυτή την ενότητα μελετήθηκαν, η δυναμομηχανική και η θερμική συμπεριφορά, όπως και ο επιφανειακός έλεγχος της μορφολογίας των νανوسύνθετων οξειδίου του γραφενίου σε μήτρα εποξειδικής ρητίνης. Στα νανوسύνθετα που παρασκευάστηκαν διερευνάται η επίδραση της κ.β. περιεκτικότητας σε νανοσωματίδια πληρωτή στις ιδιότητες των νανوسύνθετων και ο βαθμός διασποράς των νανοσωματιδίων εντός της πολυμερικής μήτρας. Επίσης, αξιολογείται η διαφορετική συμπεριφορά των μη τροποποιημένων (umGO) και των επιφανειακά οργανο-τροποποιημένων (omGO) νανοσωματιδίων του ενισχυτικού.

- Οι απεικονίσεις **SEM** που ελήφθησαν δείχνουν για τα νανوسύνθετα ER/umGO μικρή διασπορά με σχετική ανομοιομορφία στην κατανομή των μη τροποποιημένων νανοσωματιδίων (umGO). Τα σωματίδια με αύξηση της περιεκτικότητάς τους (π.χ. 0,5%κ.β.) παρουσιάζουν τάσεις συσσωμάτωσης. Αντίθετα, τα νανوسύνθετα ER/omGO εμφανίζουν αρκετά καλή διασπορά των νανοσωματιδίων και ομοιομορφία κατανομής. Η διαφοροποίηση στη συμπεριφορά των δύο συστημάτων, μπορεί ν' αποδοθεί στην οργανική τροποποίηση του πληρωτή για τα νανوسύνθετα ER/omGO, η οποία προσδίδει μεγαλύτερη συμβατότητα στα νανοσωματίδια omGO (δημιουργία διεπαφής) με τα μακρομόρια της εποξειδικής ρητίνης (ER) που δημιουργούν το πολυμερικό πλέγμα της μήτρας. Η αποτελεσματικότητα των νανοσωματιδίων omGO, επιβεβαιώνεται και από δεδομένα περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD) που υποδηλώνουν την αποφυλλοποίηση των φυλλιδίων του πληρωτή omGO.

- Από τις μετρήσεις **DMA** στην α-χαλάρωση διαπιστώθηκε ότι, η προσθήκη μη τροποποιημένων νανοσωματιδίων umGO ελαττώνει σταδιακά τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) καθώς η %κ.β. περιεκτικότητα αυξάνει μέχρι 0,2%κ.β. umGO, ως προς της καθαρής ER. Αντίστοιχη μείωση παρατηρείται και στο ύψος κορυφής των καμπυλών μεταβολής $\tan\delta$ και E'' . Το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης (E') υπολογίζεται συνολικά μικρότερο αυτού της καθαρής ER σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών, τόσο στην υαλώδη, όσο και την ελαστική περιοχή. Οι παρατηρήσεις αυτές οδηγούν στο συμπέρασμα της πιθανής αύξησης του ελεύθερου όγκου, λόγω της ενσωμάτωσης νανοφυλλιδίων του πληρωτή (umGO) στο πολυμερικό πλέγμα με συνέπεια την παρεμπόδιση μεταφοράς δυναμικών φορτίων (load transfer) από το πλέγμα της εποξειδικής μήτρας προς τα σωματίδια. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του E' στην υαλώδη κατάσταση (glassy state) των νανوسύνθετων. Συνολικά συμπεραίνεται πιο χαλαρή διασύνδεση του πολυμερικού πλέγματος της εποξειδικής μήτρας με τα νανοσωματίδια του μη τροποποιημένου πληρωτή umGO.

- Στα νανوسύνθετα με τροποποιημένα νανοσωματίδια omGO, παρατηρείται μικρή ελάττωση της T_g , ως προς της καθαρής ER, η οποία με την αύξηση της περιεκτικότητας του πληρωτή περιορίζεται πλησιάζοντας την τιμή της καθαρής ER. Αντίστοιχη είναι και η συμπεριφορά του ύψους κορυφής των καμπυλών μεταβολής $\tan\delta$ και E'' . Το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης (E') υπολογίζεται υψηλότερο της καθαρής ER στην υαλώδη κατάσταση, με την αύξηση της περιεκτικότητας omGO, ενώ στην ελαστική κατάσταση αντιθέτως παρουσιάζεται σταδιακά ελαττούμενο ως προς της καθαρής ρητίνης.

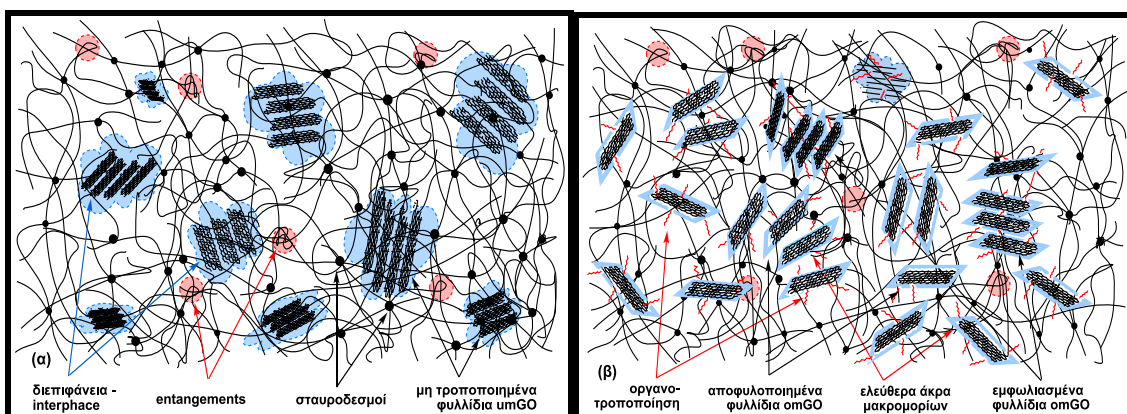
Η αντίθετη συμπεριφορά, του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης στην υαλώδη κατάσταση των νανοσύνθετων ER/omGO και ER/umGO, παρουσιάζεται στο συγκριτικό διάγραμμα του σχήματος 4.40 για περιεκτικότητες 0,1% και 0,5% και μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία των οργανοτροποποιημένων νανοσωματιδίων omGO.



Σχήμα 4.40 Συγκριτικό διάγραμμα DMA της καθαρής ER με τα σύνθετα υλικά ER/umGO και ER/omGO περιεκτικότητας 0,5% και 0,1%κ.β.

Τα μακρομόρια της ER μπορούν να διεισδύουν στον ενδιάμεσο χώρο μεταξύ των φυλλιδίων του τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου στο στάδιο της μηχανικής ανάδευσης και υπερήχησης κατά την σύνθεση των δοκιμών, γεγονός που οφείλεται στην παρουσία των ενεργών ομάδων των νανοσωματιδίων. Ως αποτέλεσμα δημιουργείται μία ενδιάμεση φάση, όπως φαίνεται σχηματικά στο σχήμα 4.41 (μπλε περιοχή), η οποία διευκολύνει την μεταφορά δυναμικών φορτίων από το πλέγμα της πολυμερικής μήτρας προς τα σωματίδια και αντιστρόφως, αυξάνοντας ως αποτέλεσμα το E' .

Επίσης, το γεγονός ότι οι τιμές της T_g δεν αυξάνονται/μεταβάλλονται σημαντικά με την αύξηση της περιεκτικότητας του πληρωτή, μπορεί ν' αποδοθεί σε σημαντική αύξηση της απόστασης μεταξύ των φυλλιδίων του omGO κατά την αποφυλλοποίηση, με αποτέλεσμα την αύξηση του διαθέσιμου ελεύθερου όγκου και μείωση του περιορισμού κίνησης τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας.



Σχήμα 4.41 Σχηματική αναπαράσταση ενδιάμεσης (interphase) φάσης μεταξύ πλέγματος εποξειδικής μήτρας και σωματιδίων οξειδίου του γραφενίου: (α) umGO και (β) omGO

Όπως αναφέρθηκε, από τις μετρήσεις DMA προκύπτει ότι η β-χαλάρωση είναι άθροισμα δυο τουλάχιστον επί μέρους, β_1 - και β_2 - χαλαρώσεων. Η υπολογιζόμενη τιμή της T_β δεν επηρεάζεται από την μεταβολή της %κ.β. περιεκτικότητας του umGO, άρα και από την πυκνότητα των σταυροδεσμών στα νανοσύνθετα ER/umGO. Αντιθέτως, η T_β στα νανοσύνθετα ER/omGO μετατοπίζεται ελαφρώς προς υψηλότερες θερμοκρασίες ως προς την T_β της καθαρής ER. Η αλληλεπίδραση μεταξύ νανοσωματιδίων πληρωτή και εποξειδικής μήτρας είναι εμφανής, όπως και η έντονη παρουσία και δεύτερης κορυφής (ώμος), η οποία δείχνει τουλάχιστον δύο διαφορετικές β_1 - και β_2 -χαλαρώσεις ($T_{\beta 1}$ και $T_{\beta 2}$) που μετατοπίζονται αμφότερες προς υψηλότερες θερμοκρασίες, εξαρτώμενες από την αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητας. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η β-χαλάρωση, που σχετίζεται με κινήσεις πλευρικών αλυσίδων, ταλαντώσεις ή περιστροφές μικρού μεγέθους υποκαταστατών κ.α. επηρεάζεται από την περιεκτικότητα σε πληρωτή στα νανοσύνθετα ER/omGO, ενδεχομένως λόγω αυξημένης συμβατότητας μήτρας/τροποποιημένου πληρωτή.

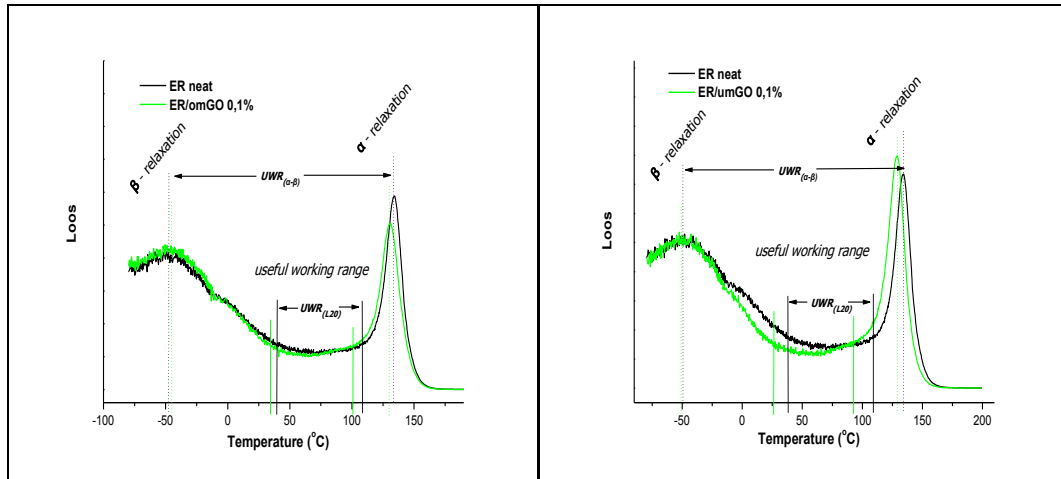
- Από τις **TGA** μετρήσεις προκύπτει ότι, η ενσωμάτωση τροποποιημένων εγκλεισμάτων omGO ενισχύει την θερμική σταθερότητα των συστημάτων ER/omGO, σε σύγκριση με την καθαρή εποξειδική μήτρα, σε αντίθεση με τη θερμική αποδόμηση των νανοσύνθετων ER/umGO. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στην ισχυρότερη αλληλεπίδραση μήτρας-πληρωτή, λόγω της επιφανειακής τροποποίησης του omGO, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενδιάμεσης φάσης (διεπιφάνειας) με μεγαλύτερη συμβατότητα μεταξύ εποξειδικών αλυσίδων του πλέγματος ER και των νανοσωματιδίων omGO, όπως σχηματικά αποδίδεται στο σχήμα 4.41 και διαπιστώνεται και από μετρήσεις DMA.

- Τα αποτελέσματα των μετρήσεων **DSC**, εμφανίζουν την ενσωμάτωση των εγκλεισμάτων του οξειδίου του γραφενίου να επηρεάζει με παρόμοιο τρόπο την τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g), όπως προσδιορίζεται και από τις μετρήσεις DMA. Για τα νανοσύνθετα ER/umGO η T_g μειώνεται σταδιακά με την αύξηση της περιεκτικότητας του πληρωτή, ενώ αντιθέτως στα νανοσύνθετα ER/omGO η T_g αυξάνεται σταδιακά παραμένοντας μικρότερη της αντίστοιχης T_g της καθαρής ER.

Επίσης, οι προσδιοριζόμενες T_g από μετρήσεις DSC, εμφανίζονται μικρότερες των αντίστοιχων από μετρήσεις DMA ($T_{g\text{μέση}}$). Η εμφανιζόμενη διαφορά $\Delta T_g \sim 6-8^\circ\text{C}$ μπορεί να αποδοθεί, τόσο στον διαφορετικό ρυθμό θέρμανσης κατά τη λήψης των μετρήσεων στις δύο τεχνικές, όσο κυρίως στη συμμετοχή διαφορετικών μηχανισμών που κυριαρχούν σε κάθε μία απ' αυτές.

- Υπάρχει μια ενδιάμεση περιοχή σταθερότητας, γνωστή ως «*χρήσιμο εύρος εργασίας*» (useful working range, UWR), όπου τα σύνθετα παρουσιάζουν αρκετά σταθερή συμπεριφορά και παρουσιάζεται στα διαγράμματα του σχήματος 4.42, με τις καμπύλες των απωλειών, καθαρής ER και νανοσυστημάτων ER/umGO 0,1% και ER/umGO 0,1%.

Η **UWR** της καθαρής ER υπολογίζεται με τους εξής δύο τρόπους: α) από τη θερμοκρασιακή περιοχή μεταξύ α - και β -χαλάρωσης, με εύρος $\Delta T_{(\alpha-\beta)}=183^\circ\text{C}$ (μεταξύ διακεκομμένων γραμμών, **UWR**_(α - β)) και β) από το πλατό σταθερότητας με απώλειες μέχρι 20%, μεγέθους $\Delta T_{(L20)}=72^\circ\text{C}$ (μεταξύ ευθύγραμμων τμημάτων, **UWR**_(L20)).



Σχήμα 4.42 Συγκριτικό διάγραμμα χρήσιμου εύρους εργασίας (UWR), καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/omGO 0,1% και ER/umGO 0,1%

Οι αντίστοιχες UWR περιοχές των νανοσύνθετων που υπολογίζονται από τα διαγράμματα του σχήματος 4.42 φαίνεται να συρρικνώνουν το εύρος τους κατά $\sim 6^\circ\text{C}$, ως προς της καθαρής ER και για τις δύο εκφράσεις ($UWR_{(\alpha-\beta)}$ και $UWR_{(L20)}$). Ενώ, προσδιορίζονται με ακριβώς το ίδιο μέγεθος και για τα δύο νανοσύνθετα με τροποποιημένο και μη πληρωτή GO, ως εξής: α) η θερμοκρασιακή περιοχή μεταξύ α - και β -χαλάρωσης, $\Delta T_{(\alpha-\beta)}=177^\circ\text{C}$ και β) το πλατό σταθερότητας με λιγότερες των 20% απωλειών, $\Delta T_{(L20)}=67^\circ\text{C}$. Παρά το γεγονός ότι, η προσθήκη τροποποιημένου πληρωτή (umGO) δεν φαίνεται να μεταβάλλει το συνολικό εύρος της UWR περιοχής των νανοσύνθετων. Εμφανίζεται σαφής μετατόπιση της $UWR_{(\alpha-\beta)}$ περιοχής του νανοσύνθετων ER/omGO 0,1%, προς υψηλότερες θερμοκρασίες κατά $\sim 4^\circ\text{C}$ (μεταξύ $-50^\circ\text{C}<T<127^\circ\text{C}$ από $-46^\circ\text{C}<T<131^\circ\text{C}$) και της $UWR_{(L20)}$ κατά $\sim 10^\circ\text{C}$ (μεταξύ $64^\circ\text{C}<T<136^\circ\text{C}$ από $35^\circ\text{C}<T<102^\circ\text{C}$), ως προς το νανοσύνθετο ER/umGO 0,1%. Η παρατήρηση αυτή ενισχύει την σημασία της τροποποίησης του οξειδίου του γραφενίου και των επιπτώσεών της στη γενικότερη συμπεριφορά των νανοσύνθετων, όπως έχει διαπιστωθεί και από μετρήσεις DMA.

4.3. Νανοσύνθετα νανοσωματιδίων άνθρακα (ER/Carbon Black Nanocomposites)

Η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων αιθάλης (CB) ως νανοεγκλεισμάτων σε πολυμερικές μήτρες, θερμοσκληρυνόμενες ή θερμοπλαστικές, βελτιώνει θεαματικά πολλές από τις ιδιότητες της καθαρής μήτρας [213]. Αυτό είναι αποτέλεσμα του μεγέθους των νανοσωματιδίων CB και της τεράστιας επιφάνειας που διαθέτουν. Παράγοντες που επηρεάζουν και έχουν σημαντικό ρόλο στη μεταβολή των ιδιοτήτων, εξ' αιτίας της παρουσίας σωματιδίων CB, εκτός από το μέγεθος και την κατανομή των σωματιδίων, είναι το γεωμετρικό σχήμα, οι επιφανειακές ιδιότητες καθώς και η ομοιόμορφη κατανομή των νανοσωματιδίων εντός της πολυμερικής μήτρας.

Τα σωματίδια CB χρησιμοποιούνται ευρέως ως ενισχυτικός παράγοντας και ειδικότερα σε προϊόντα εποξειδικής ρητίνης (ER) για τη βελτίωση των μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων. Η προσθήκη CB μπορεί να αυξήσει τη σκληρότητα, την αντοχή εφελκυσμού, το μέτρο ελαστικότητας και την αγωγιμότητα [476]. Άμορφος άνθρακας χρησιμοποιείται επίσης σε σύνθετα υλικά για ενίσχυση της αντοχής στην υπεριώδη ακτινοβολία, επειδή απορροφά UV ακτινοβολία. Λόγω εξαιρετικών ιδιοτήτων, τα νανοσύνθετα ER/CB χρησιμοποιούνται εκτεταμένα σε παραγωγή ποικιλίας προϊόντων.

Παρά του τεράστιου όγκου ερευνητικής εργασίας που ήδη υπάρχει για εποξειδικά σύνθετα με εγκλείσματα CB, εξακολουθούν να υπάρχουν σημεία, σχετικά με τις ιδιότητες και τη συμπεριφορά τους, που απαιτούν περαιτέρω διερεύνηση.

Στην παράγραφο αυτή, εκτός από τη μελέτη του σχηματιζόμενου δικτύου σωματιδίων CB εντός της πολυμερικής μήτρας, γίνεται αναφορά στο σχηματισμό της διεπιφάνειας μήτρας/πληρωτή.

Παρουσιάζεται επίσης η επίδραση των νανοσωματιδίων CB στις θερμομηχανικές ιδιότητες, θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) και μέτρα ελαστικότητας (E' και E''), σε νανοσύνθετα (ER/CB) που προκύπτουν από εποξειδική ρητίνη βασισμένη στο προπολυμερές διγλυκιδυλικός αιθέρας της διφαινόλης-A (DGEBA), σκληρυντή τριαιθυλενοτετραμίνη (TETA) και νανοεγκλείσματα υψηλής αγωγιμότητας σωματίδια CB. Χρησιμοποιήθηκαν οι κλασικές τεχνικές: δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA), διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και θερμοβαρυντική ανάλυση (TGA). Οι δομικές αλλαγές των υλικών εξετάζονται με περίθλαση ακτίνων-X (XRD) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Η σύγκριση των αποτελεσμάτων δείχνει ότι οι τεχνικές αυτές μπορούν να χρησιμοποιούνται συμπληρωματικά στη μελέτη τους [477].

4.3.1. Δυναμική Μηχανική Ανάλυση

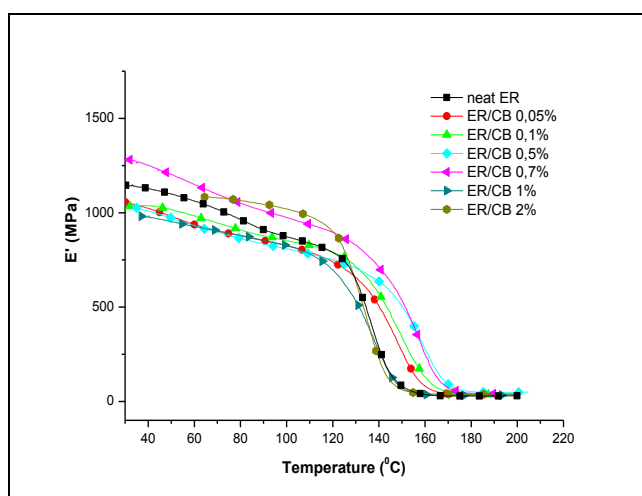
Η δυναμομηχανική συμπεριφορά νανოსύνθετων εποξειδικής ρητίνης με εγκλείσματα νανοσωματίδια αιθάλης (CB) μελετήθηκε με την τεχνική της δυναμικής μηχανικής ανάλυσης. Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζεται όλο το φάσμα των θερμομηχανικών ιδιοτήτων για τα νανοσύνθετα και περιλαμβάνει τα αποτελέσματα των διαδικασιών α- και β- χαλάρωσης, που παρουσιάζονται στα νανοσύνθετα υλικά. Παρατίθενται σε διαγράμματα οι μεταβολές των μέτρων αποθήκευσης (E') και απωλειών (E'') και της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$), τόσο στην υαλώδη όσο και στην ελαστική περιοχή.

Η σημασία προσδιορισμού των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών στα ιξωδοελαστικά αυτά υλικά οφείλεται στη δυνατότητα που προσφέρουν στην εκτίμηση του τμήματος της ενέργειας που είναι δυνατόν να αποθηκευτεί σε ένα σύνθετο υλικό και της υπόλοιπης ενέργειας που εκλύεται υπό μορφή θερμότητας στην ελαστική περιοχή.

4.3.1.1. Μεταβολή του μέτρου αποθήκευσης (E')

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης των νανοσύνθετων ρητίνης/νανοσωματιδίων άνθρακα (ER/CB) συναρτήσει της θερμοκρασίας, για ένα εύρος θερμοκρασιών από 25°C έως τους 200°C.

Στο σχήμα 4.43 περιλαμβάνονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα μεταβολής του E' όλων των νανοσύνθετων ER/CB με διαφορετικές αναλογίες, σε σύγκριση με το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης της καθαρής εποξειδικής μήτρας.

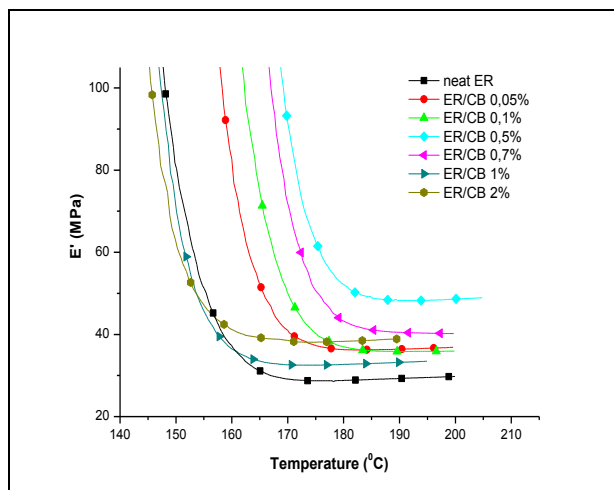


Σχήμα 4.43 Μεταβολή του E' της καθαρής ER και των νανοσύνθετων ER/CB

Το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης επηρεάζεται σημαντικά στην υαλώδη περιοχή και ελάχιστα στην ελαστομερή, όπως είναι εμφανές στο σχήμα 4.43. Η προσθήκη των νανοσωματιδίων CB φαίνεται να αυξάνει το πλατό της υαλώδους περιοχής σε σχέση με της καθαρής ER, παρουσιάζοντας υψηλότερες τιμές θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης (T_g) των νανοσύνθετων. Η συνολική επιφάνεια κάτω από την καμπύλη μεταβολής του E' μεγαλώνει σταδιακά μέχρι 0,7%κ.β. CB, ενώ για μεγαλύτερες περιεκτικότητες μειώνεται σημαντικά.

Στο νανοσύνθετο ER/CB 07% το E' παραμένει σε αρκετά υψηλότερες τιμές, ως προς της καθαρής ρητίνης, σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών. Για τα υπόλοιπα νανοσύνθετα οι τιμές του E' παραμένουν αρκετά μικρότερες της ER για θερμοκρασίες πριν την υαλώδη μετάβαση.

Και εμφανίζονται ελάχιστα υψηλότερες μετά την μετάβαση στην ελαστική περιοχή, όπως είναι εμφανές και από το σχήμα 4.44, το οποίο περιλαμβάνει λεπτομερέστερη προσέγγιση της μεταβολής του E' στην ελαστομερή περιοχή. Οι αυξομειώσεις του E' και ιδιαιτέρως η ελάττωση του μέτρου αποθήκευσης δηλώνει την ενεργοποίηση επιπρόσθετων μηχανισμών στην ελαστομερή περιοχή.



Σχήμα 4.44 Μεταβολή του E' καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/CB στην ελαστομερή περιοχή

Η τιμή του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης (E') στην ελαστομερή περιοχή είναι μεγαλύτερη για όλα τα νανοσύνθετα συστήματα σε σχέση με την καθαρή πολυμερική μήτρα, εμφανίζεται δε αυξανόμενη μέχρι την περιεκτικότητα 0,5%κ.β. σε CB, ενώ στη συνέχεια μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας των νανοσωματιδίων του πληρωτή.

Στον πίνακα 4.18 παρουσιάζονται οι τιμές των δυναμικών μέτρων αποθήκευσης για όλα τα νανοσύνθετα ER/CB σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, 80°C και 190°C. Η επιλογή από το συνολικό εύρος των δύο συγκεκριμένων θερμοκρασιών έγινε ώστε να δίνεται πληρέστερη εικόνα της συμπεριφοράς του E' , τόσο στην υαλώδη όσο και στην ελαστική περιοχή για κάθε νανοσύνθετο ER/CB.

Πίνακας 4.18 Δυναμικά μέτρα αποθήκευσης καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/CB σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες

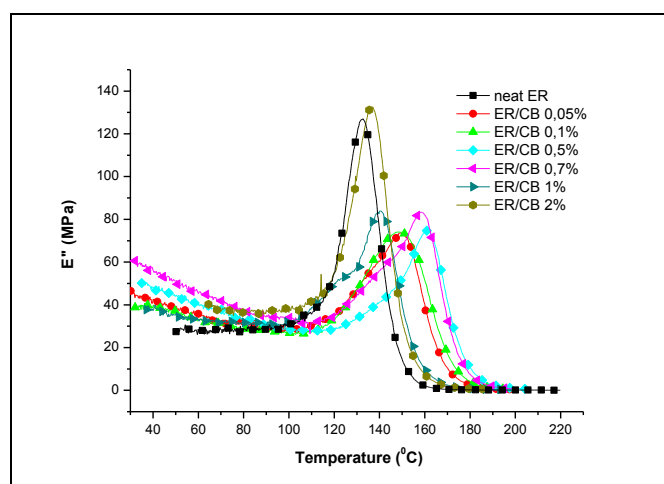
CB (% κ.β.)	E' (MPa)	
	(80°C)	(190°C)
0	965,0	29,3
0,05	880,4	36,6
0,1	910,6	35,7
0,5	868,4	48,3
0,7	1049,5	40,5
1,0	874,4	33,2
2,0	1167,6	38,7

Από τον πίνακα 4.18 παρατηρούμε ότι στους 80°C (υαλώδη περιοχή, $T=80^{\circ}\text{C} < T_g$) το μέτρο αποθήκευσης δεν μεταβάλλεται με αντίστοιχο τρόπο όπως στην ελαστομερή περιοχή ($T=190^{\circ}\text{C} > T_g$). Συμπερασματικά, φαίνεται ότι η προσθήκη των νανοσωματιδίων CB επηρεάζει θετικά τα νανοσύνθετα ER/CB, κυρίως στην ελαστομερή περιοχή και για ορισμένες

περιεκτικότητες CB (0,7% και 2%κ.β.) και στην υαλώδη, βελτιώνοντας έτσι το μέτρο αποθήκευσης σε σχέση με της καθαρής ER. Η παρατηρούμενη αύξηση του μέτρου αποθήκευσης για όλα τα νανοσύνθετα στην ελαστομερή περιοχή, οδηγεί στο συμπέρασμα της πιθανής εμφάνισης μηχανισμών απορρόφησης/αποθήκευσης ενέργειας λόγω της παρουσίας των σωματιδίων του πληρωτή και της δημιουργίας διεπιφάνειας. Μεγαλύτερο E' εμφανίζει το νανοσύνθετο ER/CB 0,5%.

4.3.1.2. Μεταβολή του μέτρου απωλειών (E'')

Στο σχήμα 4.45 παρουσιάζονται οι καμπύλες μεταβολής του μέτρου των απωλειών για όλα τα νανοσύνθετα ρητίνης/νανοσωματιδίων CB διαφορετικής αναλογίας σε πληρωτή (CB) καθώς και της καθαρής πολυμερική μήτρας (ER).



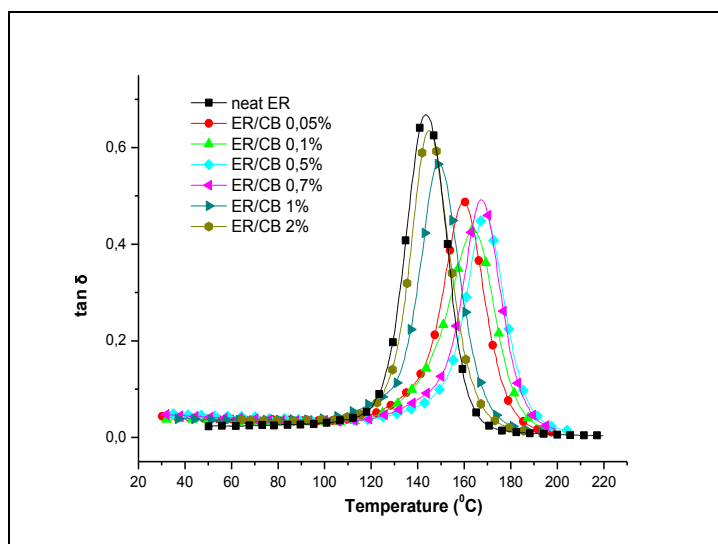
Σχήμα 4.45 Καμπύλες μεταβολής του E'' καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/CB

Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε από το σχήμα 4.45 η προσθήκη CB στο σύστημα της εποξειδικής ρητίνης ελαττώνει σημαντικά το μέτρο απωλειών για μικρές περιεκτικότητες πληρωτή, μέχρι και 0,1%κ.β. CB. Παράλληλα για μεγαλύτερες περιεκτικότητες παρουσιάζεται σταδιακή και απότομη αύξηση της τιμής του E'' , ακόμα και μεγαλύτερη της καθαρής ER, όπως φαίνεται για το νανοσύνθετο ER/CB 2%.

Από το εμφανιζόμενο μέγιστο στις κορυφές των καμπυλών μεταβολής του E'' υπολογίζονται οι τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T_{gE''}$) και το μέγιστο ύψος κορυφής (ύψος E''), οι οποίες συμπεριλαμβάνονται στον πίνακα 4.19, σε παράθεση με τις υπολογιζόμενες τιμές από τις καμπύλες μεταβολής $\tan\delta$.

4.3.1.3. Μεταβολή θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g)

Τα διαγράμματα μεταβολής της εφασπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$) παρουσιάζονται συγκεντρωμένα στο σχήμα 4.46 σε σύγκριση με την καθαρή εποξειδική ρητίνη. Από την θέση της κορυφής της καμπύλης υπολογίζεται και η αντίστοιχη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, όλων των νανοσύνθετων ρητίνης/νανοσωματιδίων αιθάλης (CB).



Σχήμα 4.46 Μεταβολή της $\tan\delta$ καθαρής ER και των νανοσύνθετων ER/CB

Στο σχήμα 4.46 είναι εμφανές ότι η προσθήκη νανοσωματιδίων CB μέχρι 0,5%κ.β. περιεκτικότητα οδηγεί σε αύξηση της T_g , ενώ για μεγαλύτερες περιεκτικότητες πληρωτή παρατηρείται σχετική μείωση. Αντίστοιχη συμπεριφορά εμφανίζεται και για το μέγιστο ύψος της κορυφής στην $\tan\delta$ καμπύλη, το οποίο μικραίνει έως 0,1%κ.β. CB και κατόπιν σταδιακά μεγαλώνει σημαντικά με την αύξηση της περιεκτικότητας των νανοσωματιδίων άνθρακα στο νανοσύνθετο υλικό.

Από τις καμπύλες του σχήματος 4.46 υπολογίζονται επίσης η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ($T_{g\tan\delta}$) και το μέγιστο ύψος κορυφής (ύψος $\tan\delta$), και παρουσιάζονται στον πίνακα 4.19, για το σύνολο των νανοσύνθετων ρητίνης/νανοσωματιδίων CB.

Πίνακας 4.19 Ύψος κορυφής και τιμές T_g καμπυλών μεταβολής $\tan\delta$ και E'' καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/CB

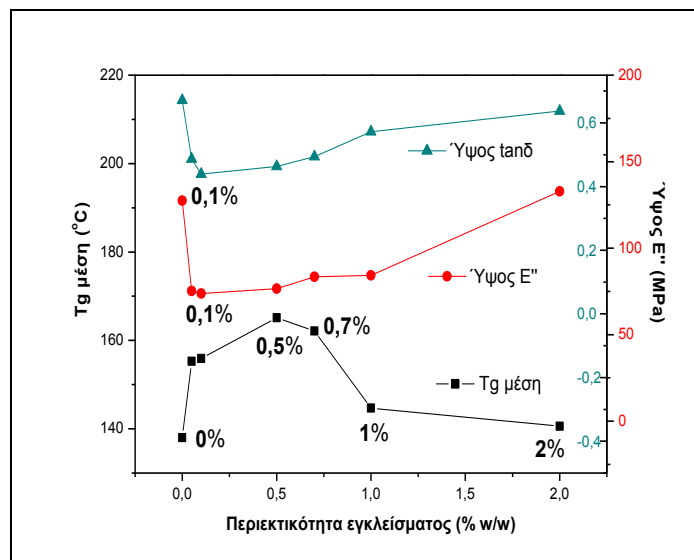
CB (% κ.β.)	0	0,05	0,1	0,5	0,7	1,0	2,0
Ύψος $\tan\delta$	0,671	0,487	0,439	0,463	0,494	0,572	0,637
Ύψος E''	127,5	75,19	73,74	76,57	83,45	84,28	132,9
$T_{g\tan\delta}$ (°C)	143,7	160,4	163,5	168,9	167,1	149,2	144,7
$T_{gE''}$ (°C)	132,3	150,2	148,2	161,2	158,6	140,3	136,5
$T_{g\mu\epsilon\sigma\eta}$ (°C)	138,0	155,3	155,9	165,1	162,8	144,7	140,6

Από τον πίνακα 4.19 φαίνεται ότι η προσθήκη των νανοσωματιδίων CB επιφέρει παράλληλη αύξηση στην τιμή, τόσο στην $T_{g\tan\delta}$ όσο και στην $T_{gE''}$ των νανοσύνθετων συγκριτικά με την αντίστοιχη T_g της καθαρής μήτρα. Το ίδιο ισχύει και για την υπολογιζόμενη $T_{g\mu\epsilon\sigma\eta}$, (ως η μέση τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης από τις αντίστοιχες $T_{gE''}$ και $T_{g\tan\delta}$). Η μεγαλύτερη τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης εμφανίζεται για το δοκίμιο ER/CB 0,5%. Για μεγαλύτερες περιεκτικότητες η διασπορά των νανοσωματιδίων παρεμποδίζεται από την τάση των σωματιδίων CB να παράγουν ευμεγέθη συσσωματώματα, γεγονός που πιστοποιείται και στις απεικονίσεις SEM που έχουν ληφθεί.

Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζουν και οι τιμές του μέτρου των απωλειών (μέγιστο ύψος κορυφής) που υπολογίσθηκαν από τις καμπύλες μεταβολής $\tan\delta$ και E'' . Αρχικά το

ύψος παρουσιάζεται μειωμένο, μέχρι 0,1%κ.β. σε πληρωτή και αυξάνει στη συνέχεια με την σταδιακή αύξηση της περιεκτικότητας του CB.

Τα δεδομένα του πίνακα 4.19 χρησιμοποιούνται στο διάγραμμα του σχήματος 4.47 στο οποίο δείχνονται οι μεταβολές των μεγεθών της $T_{g\text{μέση}}$ και του ύψους κορυφής των $\tan\delta$ και E'' , ως συνάρτηση της περιεκτικότητας.



Σχήμα 4.47 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής $T_{g\text{μέση}}$ και ύψους των καμπυλών E' και $\tan\delta$, συναρτήσει της περιεκτικότητας του CB

Η μέγιστη τιμή της T_g μεταξύ των νανοσύνθετων ER/CB στο σχήμα 4.47 εμφανίζεται σε περιεκτικότητα 0,5%κ.β., ενώ τόσο για μικρότερες, όσο και για μεγαλύτερες περιεκτικότητες οι τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης εμφανίζονται μικρότερες, φτάνοντας στο επίπεδο της καθαρής ER για το δοκίμιο με 2%κ.β. CB.

Το ελάχιστο ύψος κορυφής εμφανίζεται για το νανοσύνθετο ER/CB 0,1%, τόσο της $\tan\delta$, όσο και της E'' καμπύλης μεταβολής. Από την παρατήρηση αυτή ενδεχομένως μπορούμε να συμπεράνουμε ότι, για μικρές σχετικά περιεκτικότητες CB το νανοσύνθετο εμφανίζει μικρότερες ενεργειακές απώλειες σε εσωτερικούς μηχανισμούς απορρόφησης.

4.3.1.4. Ανάλυση κορυφής της α-χαλάρωσης

Το πλήρες πλάτος στο μισό του μέγιστου ύψους (FWHM) της κορυφής της α-χαλάρωσης μπορεί να συσχετιστεί με τον βαθμό προσανατολισμού των πολυμερικών αλυσίδων. Έτσι, το μέγεθος των περιοχών προσανατολισμού (L) μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση 4.9 γνωστή ως σχέση του Scherrer [478]:

$$L = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\cos \theta \cdot FWHM} \quad \text{Εξίσωση 4.9}$$

όπου λ : το μήκος κύματος ($\lambda=1,54\text{\AA}$)

θ : η θέση της κορυφής και

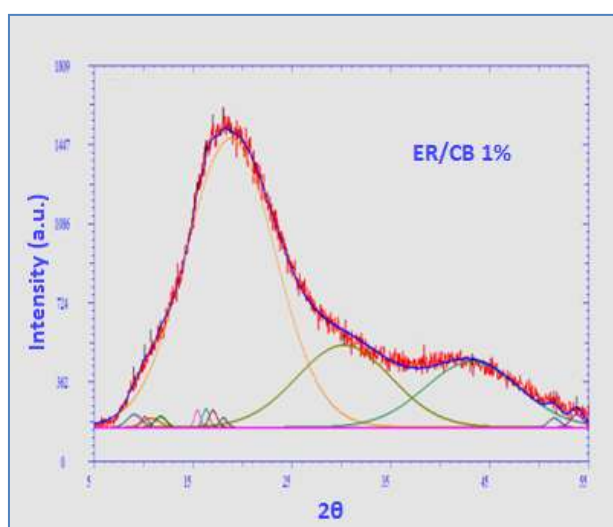
FWHM: το ήμισυ πλάτους κορυφής (rad).

Σύμφωνα με την εξίσωση 4.9, για μεγάλες ή μικρές τιμές του ημίσεως πλάτους κορυφής (FWHM), λαμβάνονται αντίστοιχα μικρές ή μεγάλες τιμές του L. Το άθροισμα των

ολοκληρωμένων εντάσεων των κρυσταλλικών ανακλάσεων, που οφείλονται στη διάθλαση των ακτίνων-Χ, είναι ευθέως ανάλογο της κρυσταλλικής μάζας του πολυμερούς [479]. Ομοίως, οι ολοκληρωμένες εντάσεις των ψευδοκρυσταλλικών κατανομών (halos) θα είναι ανάλογες με την άμορφη μάζα του πολυμερούς που συνίσταται από τις συστάδες με τοπικό προσανατολισμό. Για το λόγο αυτό, η πειραματική καμπύλη των εντάσεων, που λαμβάνεται από ένα δείγμα νανοσύνθετου υλικού, μπορεί να αναλυθεί σε μεμονωμένες καμπύλες (λειτουργία ψευδο-Voigt) που αντιστοιχεί σε κρυσταλλικές και ψευδοκρυσταλλικές περιοχές, ο αριθμός των οποίων εξαρτάται από τις κορυφές του φάσματος των ακτίνων-Χ. Η περιοχή κάτω από αυτές τις καμπύλες (μετά την αφαίρεση του υπόβαθρου) είναι ανάλογη με την κρυσταλλική και ψευδοκρυσταλλική μάζα, αντίστοιχα. Μετά από ορισμένους βασικούς υπολογισμούς, οι παράμετροι θ , I_{max} και FWHM για κάθε κορυφή μπορούν να εκτιμηθούν, ενώ η διαδικασία αυτής της μεθόδου πραγματοποιείται ημιαυτόματα από το κατάλληλο λογισμικό «CRYSTWIN» [480].

Τα εποξειδικά νανοσύνθετα που παρασκευάστηκαν ήταν εντελώς άμορφα και παρουσίασαν άμορφο halo (φωτοστέφανο) στις 19° των 2θ , το οποίο είναι ανεξάρτητο ως προς τη θέση και το μέγεθος από την %κ.β. περιεκτικότητα του νανοπληρωτή CB. Αυτή η ευρεία κορυφή πιθανότατα οφείλεται στον σχηματισμό αυτών των μικρών συστάδων με ορισμένο μοριακό προσανατολισμό [478], το μέγεθος των οποίων υπολογίζεται από την εξίσωση 4.9 ίσο περίπου με 8Å. Αυτές οι περιοχές μοριακής τάξης είναι συνεπείς με την στενή ευθυγράμμιση των εποξυ-τμημάτων μακρομορίων της πολυμερικής μήτρας, που συμβαίνει όταν οι ομάδες διφαινόλης είναι σε θέση να δημιουργήσουν κλειστές αλυσίδες.

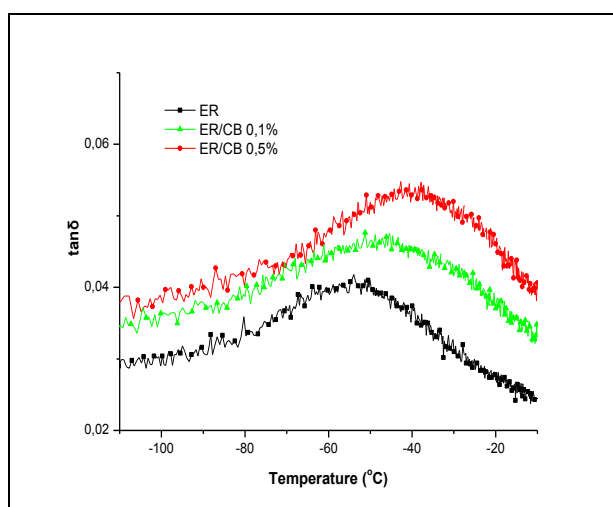
Χρησιμοποιώντας το λογισμικό «CRYSTWIN», τα πειραματικά δεδομένα αναλύθηκαν επιτυχώς και τα σχετικά αποτελέσματα του νανοσύνθετου ER/CB 1% φαίνονται στο σχήμα 4.48. Από την ανάλυση αυτή μπορούμε να συμπεράνουμε ότι οι ευρείες ανακλάσεις στα περιθλασιγράμματα ακτίνων-Χ μπορούν να προκύψουν κατά βάση με την υπέρθεση τριών κορυφών που εμφανίζονται, η μία σε γωνία $2\theta=18,86^\circ$ και δύο μικρότερες σε γωνίες $2\theta=30,37^\circ$ και $2\theta=42,55^\circ$ αντίστοιχα. Το ποσοστιαίο τμήμα της τοπικώς προσανατολισμένης μάζας της πολυμερικής μήτρας ανέρχεται περίπου στο 2,3% της συνολικής μάζας.



Σχήμα 4.48 Ενδεικτικό περιθλασίγραμμα αναλυμένο σε 3 συνιστώσες κορυφές/ανακλάσεις μέσω XRPD Profile Analysis στο νανοσύνθετο ER/CB 1% [481]

4.3.1.5. Μεταβολές β-χαλάρωσης

Παρ' ότι η κινητικότητα των μακρομορίων της πολυμερικής αλυσίδας περιορίζεται σημαντικά για θερμοκρασίες μικρότερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, φαινόμενα χαλάρωσης μπορούν να παρατηρηθούν και σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες. Για την διερεύνηση της επίδρασης που μπορεί να παρουσιάζουν τα νανοσύνθετα, λόγω της παρουσίας των νανοσωματιδίων CB, πραγματοποιήθηκαν σχετικές μετρήσεις DMA και σε χαμηλές θερμοκρασίες, στην υαλώδη περιοχή. Ενδεικτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 4.49. Δείχνονται τα συγκριτικά διαγράμματα μεταβολής της $\tan\delta$, για θερμοκρασίες από -100°C μέχρι και την θερμοκρασία περιβάλλοντος ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), καθαρής εποξειδικής ρητίνης και του νανοσύνθετων ER/CB 0,1% και ER/CB 0,5% με την υψηλότερη τιμή της T_g .



Σχήμα 4.49 Διάγραμμα β-χαλάρωσης καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/CB 0,1% και 0,5% κ.β.

Από το μέγιστο της κορυφής του διαγράμματος μεταβολής της $\tan\delta$ στην υαλώδη περιοχή υπολογίζεται η τιμή της θερμοκρασίας T_{β} , η οποία σχετίζεται με τοπικές κινήσεις τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας και αντιστοιχεί στη δευτερογενή β-χαλάρωση [482-484].

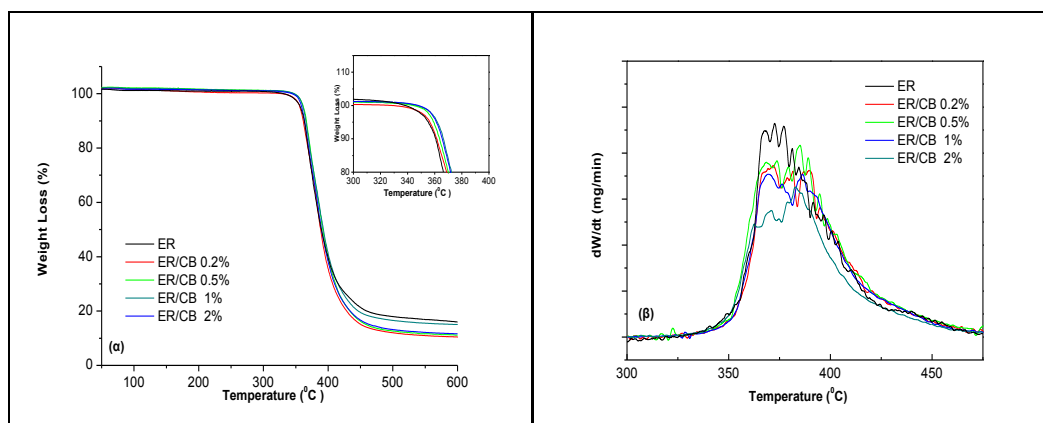
Η μετατόπιση της κορυφής σε υψηλότερη θερμοκρασία είναι προφανής, λόγω της παρουσίας των σωματιδίων του πληρωτή CB. Αυτή η συμπεριφορά συμφωνεί και με αποτελέσματα φασματοσκοπίας διηλεκτρικής χαλάρωσης (DRS) αποτελώντας ενδεχομένως ένδειξη διαφορετικής διαδικασίας σκλήρυνσης στα σύνθετα και την καθαρή εποξειδική μήτρα [421].

Από το σχήμα 4.49, η θερμοκρασία της β-χαλάρωσης για την καθαρή εποξειδική ρητίνη υπολογίσθηκε στους $T_{\beta} = -54^{\circ}\text{C}$ και για το νανοσύνθετο ER/CB 0,5% στους $T_{\beta} = -38^{\circ}\text{C}$. Η μετατόπιση της T_{β} των νανοσύνθετων ER/CB σε υψηλότερες τιμές μπορεί να αποτελεί απόδειξη της δράσης των νανοσωματιδίων άνθρακα ως αντι-πλαστικοποιητές σε συνδυαστικές κινήσεις μικρής εμβέλειας και τοπικού χαρακτήρα που είναι υπεύθυνες για την β-χαλάρωση, την υψηλότερη/σημαντικότερη από τις δευτερεύουσες χαλαρώσεις.

Η β-χαλάρωση μπορεί να αποδοθεί και σε περιστροφή της υδροξυ-αιθερομάδας $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-]$ που σχηματίζεται από την αντίδραση μεταξύ εποξειδικών και αμινικών ομάδων [213]. Μεταξύ των κινητικών διεργασιών της β-χαλάρωσης συμπεριλαμβάνονται και τοπικές κινήσεις, όπως ο ισομερισμός μεθυλενομάδων (trans-gauche) και π-περιστροφή (π-flips) φαινυλενομάδων [485].

4.3.2. Θερμοσταθμική Ανάλυση

Κάθε σύστημα εποξειδικής ρητίνης με νανοσωματίδια άνθρακα υποβλήθηκε σε ανάλυση ως προς τη θερμική του σταθερότητα με την τεχνική TGA. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα εύρος από την θερμοκρασία περιβάλλοντος (~25°C) έως και 800°C, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου. Με την τεχνική αυτή παρατηρήθηκε η % απώλεια μάζας των δειγμάτων, η οποία προέρχεται από την διάσπαση της πολυμερικής αλυσίδας και της οποίας ο μηχανισμός θερμικής αποδόμησης για όλα τα νανοςύνθετα φαίνεται να πραγματοποιείται σε ένα στάδιο. Τα θερμογραφήματα που προέκυψαν παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο σχήμα 4.50 και είναι ενδεικτικά της επιρροής των νανοςωματιδίων του πληρωτή στη διαδικασία διάσπασης της πολυμερικής αλυσίδας.



Σχήμα 4.50 Θερμοσταθμικές (α) και διαφορικές (β) καμπύλες των νανοςύνθετων ER/CB και της ER

Όπως παρατηρούμε από τις καμπύλες TGA του σχήματος 4.50(α) η παρουσία των νανοςωματιδίων άνθρακα επηρεάζει ελαφρώς την θερμοκρασία έναρξης της διάσπασης [464]. Απώλεια του 5% από το αρχικό βάρος ($T_{5\%}$) της πολυμερικής μήτρας, εκφράζει την θερμική σταθερότητα των νανοςύνθετων. Επίσης τα αποτελέσματα αποδεικνύουν/πιστοποιούν ότι τα νανοςύνθετα παρουσιάζουν καλή θερμική σταθερότητα για θερμοκρασίες μέχρι και τους 350°C, και μέγιστη θερμοκρασία αποσύνθεσης πάνω από 370°C.

Η θερμική αποδόμηση της καθαρής πολυμερικής μήτρας συνεχίζεται σχεδόν με τον ίδιο ρυθμό μέχρι και τους 400°C, ο οποίος είναι παρόμοιος με των νανοςύνθετων. Πάντως στο θερμοκρασιακό διάστημα από 400°C έως 550°C η παρουσία των νανοςωματιδίων άνθρακα φαίνεται να επηρεάζει την θερμική σταθερότητα των συστημάτων, εφόσον η απώλεια βάρους της εποξειδικής ρητίνης γίνεται λιγότερο απότομα απ' ότι στα νανοςύνθετα ER/CB.

Η θερμοκρασία αποδόμησης αντιστοιχεί στην μέγιστη τιμή της διαφορικής θερμοσταθμικής καμπύλης (DTG). Οι θερμοκρασίες αποδόμησης της καθαρής εποξειδικής ρητίνης και των νανοςύνθετων ER/CB είναι παρόμοιες, εμφανίζοντας μικρή μετατόπιση προς μεγαλύτερες τιμές με την αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητας σε CB, όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.50(β).

Από τα δεδομένα των διαγραμμάτων του σχήματος 4.50(α) προσδιορίστηκαν: η % απώλεια βάρους σε θερμοκρασία 600°C κάθε νανοςύνθετου και της καθαρής ER, καθώς και η θερμοκρασία έναρξης της διάσπασης ($T_{5\%}$) που αντιστοιχεί σε απώλεια βάρους κατά 5% (onset της TGA καμπύλης). Από το διάγραμμα του σχήματος 4.50(β) προσδιορίστηκε επίσης και ο ρυθμός απώλειας βάρους της καθαρής εποξειδικής ρητίνης και των συστημάτων ER/CB.

Οι υπολογιζόμενες τιμές των παραγόντων αυτών παρουσιάζονται στον πίνακα 4.20 συναρτήσει της περιεκτικότητας του πληρωτή (CB).

Πίνακας 4.20 Παράμετροι TGA και DTG ως συνάρτηση της περιεκτικότητας %κ.β. CB

CB (% κ.β.)	0	0,2	0,5	1,0	2,0
$T_{5\%}$ ($^{\circ}C$)	354,4	356,7	359,6	361,8	362,5
% βάρος υπολείμματος (στους 600$^{\circ}C$)	16,6	10,6	11,3	11,9	15,8
ρυθμός απώλειας βάρους (mg/min)	4,73	3,71	4,14	3,48	3,17

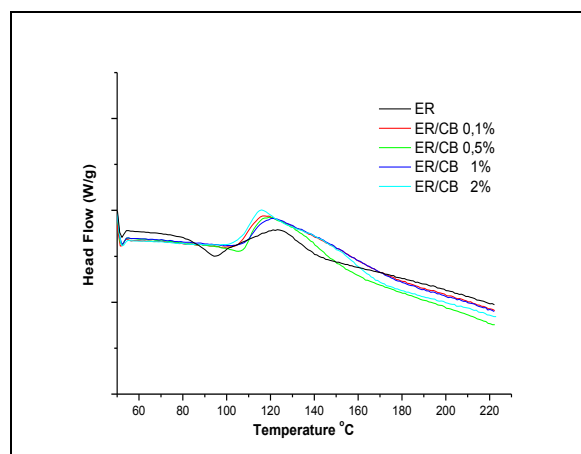
Από τα δεδομένα του πίνακα 4.20 φαίνεται ότι η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στην έναρξη απώλειας βάρους στο 5% ($T_{5\%}$) όλων των νανοσύνθετων κυμαίνεται σε μικρό εύρος, από 355 $^{\circ}C$ μέχρι 363 $^{\circ}C$. Η $T_{5\%}$ της καθαρής εποξειδικής μήτρας είναι χαμηλότερη απ' όλα τα νανοσύνθετα ER/CB, εμφανίζοντας τη μικρότερη θερμική σταθερότητα. Η διαδικασία αποδόμησης ξεκινά σε υψηλότερες θερμοκρασίες για τα νανοσύνθετα ER/CB, και η οποία ελαφρώς αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας των νανοσωματιδίων CB.

Η μεταβολή του υπολειμματικού βάρους παρουσιάζει αύξηση με την αύξηση του πληρωτή, που ως ενδεικτικό του επιπέδου αποδόμησης και της αντίστασης στην ευφλεκτότητα των νανοσύνθετων, φαίνεται να ενισχύει τον μηχανισμό σχηματισμού απανθρακώματος ως προς την περιεκτικότητα του πληρωτή [464]. Η καθαρή πολυμερική μήτρα εμφανίζει υψηλότερο % υπολειμματικό βάρος απ' όλα τα νανοσύνθετα ER/CB, στους 600 $^{\circ}C$, ενώ έχει διαπιστωθεί ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες αυτό μειώνεται σε τιμές μικρότερες από των νανοσύνθετων.

Ο ρυθμός απώλειας βάρους της καθαρής ER είναι υψηλότερος απ' όλα τα νανοσύνθετα με παρουσία πληρωτή CB, ενώ ο μεγαλύτερος ρυθμός απώλειας βάρους λαμβάνει χώρα για το νανοσύνθετο ER/CB 0,5%. Η μείωση που παρατηρείται στα δείγματα με υψηλότερη %κ.β. περιεκτικότητα σε CB οφείλεται κατά πάσα πιθανότητα στο γεγονός ότι, η διαδικασία αποδόμησης των νανοσύνθετων παρεμποδίζεται από την αυξημένη συγκέντρωση πληρωτικού, επειδή οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ της εποξειδικής μήτρας και των σωματιδίων του πληρωτή ίσως να είναι ισχυρότερες. Το νανοσύνθετο με 0,5%κ.β. CB παρουσιάζει αντίστροφη συμπεριφορά, δίνοντας στοιχεία για πιο ενισχυμένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ του πλέγματος της πολυμερική μήτρας και των σωματιδίων του CB [464]. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται και σε συμφωνία με τις μετρήσεις DMA και τις αντίστοιχες τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης.

4.3.3. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Θερμικός χαρακτηρισμός των νανοσύνθετων ER/CB πραγματοποιήθηκε και με την μέθοδο της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Ο προγραμματισμός της θερμικής κατεργασίας των δοκιμίων έγινε για ένα θερμοκρασιακό εύρος από 40 $^{\circ}C$ ως και 220 $^{\circ}C$, με ρυθμό θέρμανσης 10 $^{\circ}C$ /min. Στο σχήμα 4.51 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα DSC των νανοσύνθετων σε σύγκριση με την καθαρή εποξειδική ρητίνη, όπου καταγράφεται η διεργασία μετάβασης απ' την υαλώδη στην ελαστομερική φάση των υλικών.



Σχήμα 4.51 Καμπύλες DSC των νανοσύνθετων ER/CB και καθαρής ER

Η υαλώδης μετάβαση της ER εμφανίζεται στο σχήμα 4.51 να λαμβάνει χώρα σε μικρότερη θερμοκρασία απ’ τις αντίστοιχες των νανοσύνθετων ER/CB, οι οποίες φαίνονται μετατοπισμένες προς υψηλότερες τιμές με την παρουσία των νανοσωματιδίων άνθρακα. Οι υπολογιζόμενες τιμές της T_g από τις καμπύλες της τεχνικής DSC συναρτήσει της %κ.β. περιεκτικότητας CB, παρουσιάζονται στον πίνακα 4.21. Για σύγκριση και εξαγωγή των συμπερασμάτων περιλαμβάνονται στον πίνακα και οι προσδιορισθείσες τιμές της T_g μέσω των DMA διαγραμμάτων μεταβολής της $\tan\delta$ και E'' , ως μέση τιμή ($T_{g\text{μέση}}$). Επίσης, υπολογίζεται η διαφορά μεταξύ προσδιοριζόμενων τιμών T_g από τις τεχνικές DMA και DSC.

Πίνακας 4.21 Θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης νανοσύνθετων υλικών ER/CB και καθαρής ER υπολογισμένες με τις τεχνικές DMA (μέση τιμή) και DSC

CB (% κ.β.)	0	0,1	0,5	1,0	2,0
T_g (°C) (DSC)	122,2	133,8	137,4	132,4	128,4
$T_{g\text{μέση}}$ (°C) (DMA)	138,0	155,9	165,1	144,7	140,6
ΔT_g (°C)	15,8	22,1	27,7	12,3	12,2

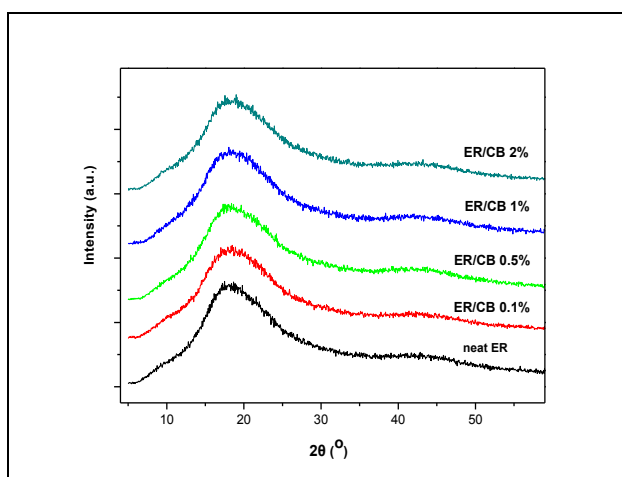
Όπως διαπιστώνεται από τον πίνακα 4.21, οι τιμές των T_g που προκύπτουν από τις μετρήσεις DSC είναι αρκετά χαμηλότερες από τις αντίστοιχες των μετρήσεων DMA, γεγονός που έχει παρατηρηθεί και σε άλλα νανοσύνθετα [212, 477, 486]. Το φαινόμενο επιβεβαιώνει τους διαφορετικούς υπεύθυνους μηχανισμούς καταγραφής της T_g για τις δυο τεχνικές, οι οποίες εδώ μπορούν να χρησιμοποιηθούν συμπληρωματικά, για την διερεύνηση της πολύπλοκης εξάρτησης της T_g από την περιεκτικότητα των νανοσωματιδίων CB. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι η διαφορά ΔT_g , ενώ είναι μεγάλη για μικρές περιεκτικότητες (έως 0,5%κ.β.), για μεγαλύτερες περιεκτικότητες περιορίζεται φτάνοντας στο επίπεδο της καθαρής ER.

Η εμφάνιση της μέγιστης T_g μπορεί να αποδοθεί στο μέγιστο βαθμό διασποράς πέρα από την οποία δημιουργούνται μεγάλα συσσωματώματα CB [487], γεγονός που πιστοποιείται και από απεικονίσεις SEM και έχει ως αποτέλεσμα ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μακρομορίων της πολυμερικής μήτρας και νανοσωματιδίων του πληρωτή. Οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις στην διεπιφάνεια μεταξύ μήτρας-πληρωτή δημιουργούν δυσκίνητο πλέγμα παρεμποδίζοντας τις κινήσεις των πολυμερικών αλυσίδων, με έμμεση επίπτωση την μετακίνηση της T_g σε υψηλότερες θερμοκρασίες, εφόσον η κίνηση μεγάλων τμημάτων της

πολυμερικής αλυσίδας απαιτεί αυξημένη θερμική ενέργεια. Ενώ αντιθέτως, για μεγαλύτερες %κ.β. περιεκτικότητες η παρουσία μεγάλων συσσωματωμάτων σωματιδίων CB ενδεχομένως οδηγεί σε ασθενέστερες αλληλεπιδράσεις στην διεπιφάνεια μήτρας/πληρωτή, οπότε και παρατηρείται μείωση της αντίστοιχης τιμής της T_g .

4.3.4. Περίθλαση ακτίνων - X

Για τον μορφολογικό χαρακτηρισμό των νανოსύνθετων ER/CB χρησιμοποιούνται διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X ευρείας γωνίας, τα οποία δείχνονται στο σχήμα 4.52. Από τα περαθλασιγράμματα προκύπτει η συνύπαρξη μικρών περιοχών με κατά κάποιο τρόπο τμηματικό προσανατολισμό των μακρομορίων της εποξειδικής μήτρας, χωρίς να αποτελούν κρυσταλλικές περιοχές με τη γνωστή αυστηρή αντίληψη περί κρυσταλλικότητας που έχει καταδειχθεί και μελετηθεί [405, 478] και των οποίων το μέγεθος φαίνεται να είναι ανεξάρτητο από την περιεκτικότητα των νανοσωματιδίων CB.



Σχήμα 4.52 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X ευρείας γωνίας των νανοςύνθετων ER/CB

Τα νανοςύνθετα ER/CB δείχνουν να είναι τελείως άμορφα υλικά, με τα διαγράμματα περίθλασης των ακτίνων-X όλων των δειγμάτων που παρουσιάζονται στο σχήμα 4.52, να εμφανίζουν μόνο ευρείες κορυφές. Συνήθως τα διαγράμματα XRD των πολυμερών εμφανίζουν ανακλάσεις με σχετικά οξείες κορυφές που επικαλύπτονται σε μία ή περισσότερες ευρείες κορυφές, χαρακτηριζόμενες ως άμορφη στεφάνη (amorphous halos). Η παρουσία αυτών των ευρέων κορυφών ως γενικό υπόβαθρο πιθανώς να οφείλεται σε κάποιο χαλαρό τοπικά εντοπισμένο προσανατολισμό των μακρομορίων και μπορεί να χαρακτηριστεί ως «ψευδοκρυσταλλικότητα».

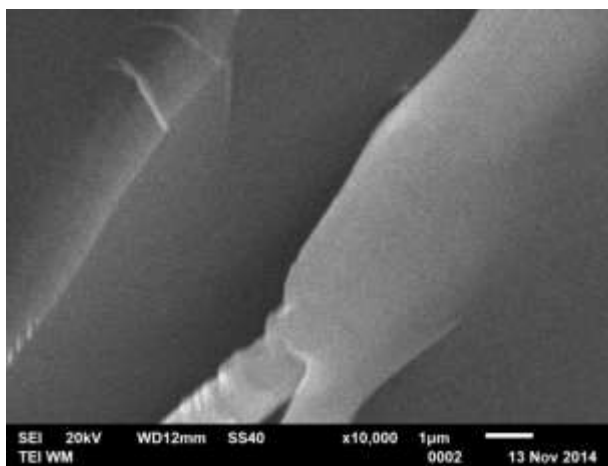
Ο σχηματισμός αυτών των μικρών συστάδων με τοπικό προσανατολισμό εντός της εποξειδικής μήτρας, οφείλεται ενδεχομένως στην επίδραση των δυνάμεων διάτμησης που αναπτύχθηκαν κατά τη διάρκεια της διαδικασίας παρασκευής των σύνθετων υλικών συμβάλλοντας με τον τρόπο αυτό στη σχετικά στενή ευθυγράμμιση των εποξειδικών στοιχείων της μήτρας που εμφανίζονται όταν οι ομάδες διφαινόλης είναι σε θέση να δημιουργήσουν κλειστές αλυσίδες. Το μέγεθος των συστάδων με τα προσανατολισμένα στοιχεία ($\sim 8\text{\AA}$) δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την %κ.β. περιεκτικότητα σε CB. Το γεγονός αυτό αποδίδεται προσωρινά στην φτωχή αλληλεπίδραση της διεπαφής (interface) μεταξύ σωματιδίων αιθάλης (CB) και των μακρομοριακών αλυσίδων της πολυμερικής μήτρας στο νανοςύνθετο, με αποτέλεσμα ελάχιστη συμβολή στον τοπικό προσανατολισμό [405].

4.3.5. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

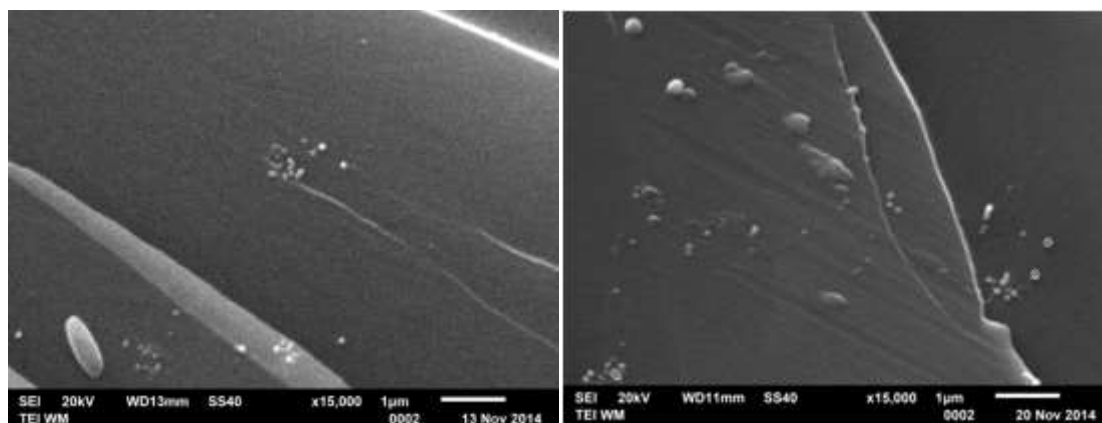
Η μορφολογία των νανოსύνθετων ER/CB ελέγχθηκε και με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), ως προς την επιτυχή παρασκευή και την ποιότητα της διασποράς των σωματιδίων εντός της πολυμερικής μήτρας.

Στα σχήματα 4.53, 4.54 και 4.55 παρουσιάζονται ενδεικτικές απεικονίσεις SEM της επιφάνειας θραύσης, δοκιμίων καθαρής εποξειδικής μήτρας και νανოსύνθετων ER/CB 0,5% και ER/CB 2% για την σύγκριση της μορφολογίας νανოსύνθετων και καθαρής ER.

Στο σχήμα 4.53 που ακολουθεί φαίνεται η μορφολογία της καθαρής εποξειδικής μήτρας χωρίς την παρουσία νανοσωματιδίων άνθρακα, όπου είναι εμφανείς οι ρηγματώσεις/πτυχές χαρακτηριστικό της ψαθυράς θραύσης.

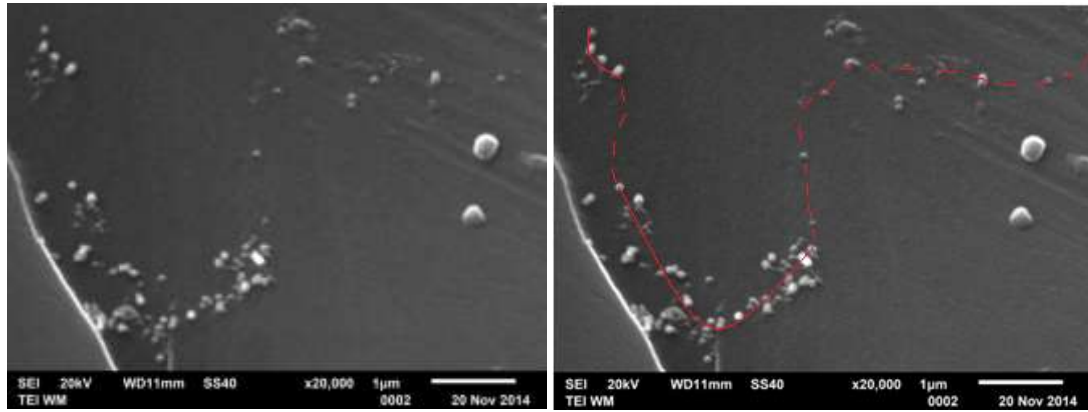


Σχήμα 4.53 Απεικόνιση SEM καθαρής εποξειδικής μήτρας (ER)



Σχήμα 4.54 Απεικονίσεις SEM νανοςύνθετων ER/CB 0,5% και ER/CB 0,7%

Στις απεικονίσεις SEM των σχημάτων 4.54 και 4.55 είναι εμφανής η παρουσία μεμονωμένων σωματιδίων και συσσωματωμάτων. Η διασπορά των νανοσωματιδίων εμφανίζεται αρκετά καλή, ιδίως για μικρότερες περιεκτικότητες πληρωτή. Παράλληλα όσο η περιεκτικότητα σε CB αυξάνεται εμφανίζονται και μεγαλύτερα συσσωματώματα νανοσωματιδίων άνθρακα, όπως φαίνεται και από το σχήμα 4.55(αριστερά) του δείγματος με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα 2%κ.β. CB.

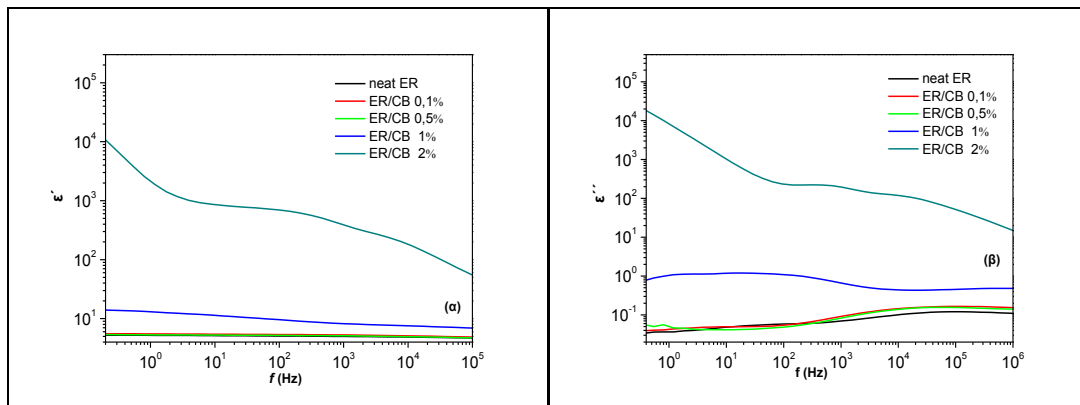


Σχήμα 4.55 Απεικόνιση SEM νανοσύνθετου ER/CB 2%

Η αυξημένη πάντως περιεκτικότητα σε νανοσωματίδια CB φαίνεται να παράγει επαπτόμενες αλυσίδες νανοσωματιδίων, οι οποίες δημιουργούν αγώγιμες διαδρομές (κόκκινη γραμμή, σχ. 4.55(δεξιά)) και ξεπερνώντας το κατώφλι αγωγιμότητας (percolation threshold) καθιστούν το νανοσύνθετο ER/CB 2% κ.β. αγώγιμο, γεγονός που παρατηρείται και από μετρήσεις αγωγιμότητας που παρουσιάζονται στη συνέχεια.

4.3.6. Διηλεκτρική Φασματοσκοπία

Η μεταβολή της αγωγιμότητας των νανοσύνθετων ER/CB μέσω διηλεκτρικής φασματοσκοπίας χαλάρωσης (Dielectric Relaxation Spectroscopy, DRS) δείχνονται στο σχήμα 4.56(α και β), όπου απεικονίζονται τα διαγράμματα μεταβολής του πραγματικού (ϵ') και του φανταστικού (ϵ'') μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της συχνότητας.

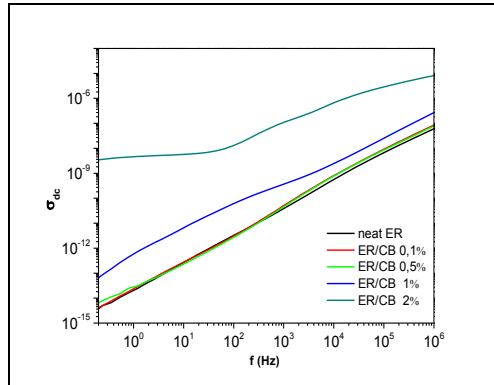


Σχήμα 4.56 (α) Πραγματικό (ϵ') και (β) φανταστικό (ϵ'') μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς καθαρής ER και νανοσύνθετων υλικών ER/CB

Από τα διαγράμματα του σχήματος 4.56(α) παρατηρείται αύξηση του ϵ' με την αύξηση της περιεκτικότητας CB των νανοσύνθετων. Αντίστοιχη είναι η συμπεριφορά που παρουσιάζεται και στη μεταβολή του ϵ'' , όπως φαίνεται και στα διαγράμματα του σχήματος 4.56(β).

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ένα από τα νανοσύνθετα (ER/CB 2%) διαφέρει από τα υπόλοιπα, καθώς καταγράφεται ως αγώγιμο, με πολύ υψηλή τιμή ϵ' και ταυτόχρονα υψηλή διηλεκτρική απώλεια (ϵ''). Για συχνότητες μικρότερες των 10^2 Hz η κλίση της καμπύλης του ϵ'' είναι αρνητική (~ -1), γεγονός που δηλώνει ύπαρξη συνεχούς (dc) αγωγιμότητας, η οποία παρατηρείται και στο σχήμα 4.57 ως πλατό που εκφράζει ανεξαρτησία της dc αγωγιμότητας

(σ_{dc}) από τη συχνότητα (f). Επίσης, η μεταβολή του νανοσύνθετου ER/CB 1% εμφανίζει ευρεία κορυφή ($f_{max} \sim 10\text{Hz}$) η οποία μπορεί να αποδοθεί στην ενδοεπιφανειακή πόλωση εγκλωβιζόμενων φορτίων επί της διεπιφάνειας μεταξύ πλέγματος της μήτρας και αγώγιμων συσσωματωμάτων CB. Σε συχνότητες ($\sim 10^5\text{-}10^6\text{Hz}$) η εμφανιζόμενη κορυφή αποδίδεται σε δευτερεύοντα μηχανισμό διηλεκτρικής αποκατάστασης της πολυμερικής μήτρας.

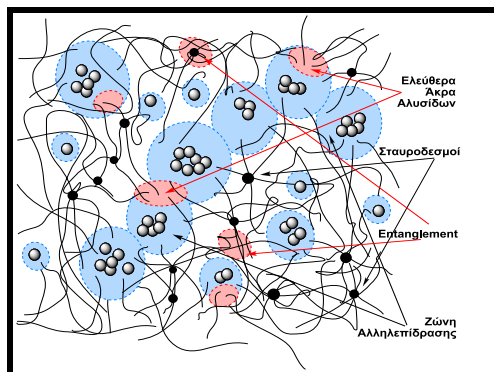


Σχήμα 4.57 Μεταβολή αγωγιμότητας (σ_{dc}) συναρτήσει της συχνότητας για ER και ER/CB

Στο σχήμα 4.57 παρουσιάζεται η εξάρτηση της αγωγιμότητας (σ_{dc}) από τη συχνότητα (f), της καθαρής ρητίνης και των νανοσύνθετων ER/CB. Από το διάγραμμα προκύπτει ότι το κατώφλι αγωγιμότητας βρίσκεται για περιεκτικότητες από 1% έως 2%κ.β. σε CB. Για το αγώγιμο νανοσύνθετο ER/CB 2%, η αγωγιμότητα υπολογίσθηκε $\sigma_{dc} \sim 4,7 \times 10^{-9} \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ περίπου, όπως και από άλλους ερευνητές [405, 488].

4.3.7. Σχόλια - συμπεράσματα μελέτης νανοσύνθετου ER/CB

- Η μορφολογία των νανοσύνθετων ER/CB, όπως προκύπτει από τις απεικονίσεις SEM, αποδεικνύει την ικανοποιητική διασπορά των εγκλεισμάτων CB εντός της εποξειδικής μήτρας. Ιδίως στις μικρές περιεκτικότητες CB ο συνδυασμός των συνθηκών παρασκευής (θερμοκρασία, μηχανική και υπερηχητική ανάδευση), συμβάλλει στην καλύτερη διασπορά, διάχυση και αποφυγή συσσωματωμάτων, ενώ η αύξηση της περιεκτικότητας του πληρωτή ($\text{CB} \geq 2\% \text{κ.β.}$) δημιουργεί συσσωματώματα. Επί πλέον, η αυξημένη περιεκτικότητα νανοσωματιδίων φαίνεται να δημιουργεί εφαπτόμενες αλυσίδες συσσωματωμάτων CB, δημιουργώντας αγώγιμες διαδρομές που καθιστούν το νανοσύνθετο ER/CB 2% αγώγιμο, όπως δείχνεται και στην σχεδιασμένη υποθετική δομή του σχήματος 4.58.



Σχήμα 4.58 Υποθετική νανοδομή των νανοσύνθετων ER/CB (Δείχνεται η ενδιάμεση φάση μεταξύ πλέγματος ER και νανοσωματιδίων CB όπως και η δημιουργία δικτύου αγωγιμότητας)

- Από τις μετρήσεις αγωγιμότητας (**DRS**) προκύπτει ότι το κατώφλι αγωγιμότητας των νανοσύνθετων βρίσκεται μεταξύ των περιεκτικοτήτων 1% και 2%κ.β. σε πληρωτή (CB). Ειδικότερα, για το αγωγίμο νανοσύνθετο ER/CB 2% η αγωγιμότητα υπολογίστηκε σε $\sigma_{dc} \approx 4,7 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, όπως και από άλλους ερευνητές [405].

- Η συμμετοχή των νανοσωματιδίων άνθρακα στην αντίδραση της δημιουργίας των σταυροδεσμών επηρεάζει τα χαρακτηριστικά της δυναμικής συμπεριφοράς των νανοσύνθετων, όπως προκύπτει από τις μετρήσεις **DMA**.

Από τα δεδομένα της **α-χαλάρωσης** προκύπτει αύξηση του θερμοκρασιακού εύρους της υαλώδους κατάστασης, η οποία μετατοπίζει την καμπύλη μεταβολής του E' των νανοσύνθετων προς μεγαλύτερες θερμοκρασίες, και ταυτόχρονα καταγράφεται το υψηλότερο μέτρο αποθήκευσης, τόσο στην υαλώδη, όσο και την ελαστική περιοχή θερμοκρασιών. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί σε εμφάνιση νέων μηχανισμών απορρόφησης ενέργειας λόγω της παρουσίας των σωματιδίων του πληρωτή CB και της δημιουργίας της διεπιφάνειας με το πολυμερικό πλέγμα της μήτρας, όπου τα ελεύθερα άκρα των μακρομορίων συμμετέχουν με διαφορετικό τρόπο στους μηχανισμούς χαλάρωσης.

Αύξηση επίσης παρατηρείται και για την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g), με την μέγιστη τιμή να εμφανίζεται για το νανοσύνθετο ER/CB 0,5%, ενώ για μεγαλύτερες περιεκτικότητες ($\text{CB} \geq 0,5\% \text{ κ.β.}$) παράγονται συσσωματώματα που παρεμποδίζουν τη διασπορά των νανοσωματιδίων, γεγονός που πιστοποιείται και από τις απεικονίσεις SEM που ελήφθησαν. Αντιθέτως, η μεταβολή του μέτρου των απωλειών (E'') παρουσιάζεται μειωμένη στα νανοσύνθετα σε σχέση με αυτή της καθαρής εποξειδικής μήτρας. Ιδιαίτερα σε μικρές περιεκτικότητες, που αποδίδεται στο μεγαλύτερο βαθμό διασποράς του πληρωτή με συνέπεια μεγαλύτερη δυνατότητα αποθήκευσης ενέργειας σε εσωτερικούς μηχανισμούς απορρόφησης.

Στην **β-χαλάρωση** οι προσδιοριζόμενες τιμές του T_g μετατοπίζονται σε σημαντικά υψηλότερες θερμοκρασίες ($\Delta T_g \approx 16^\circ \text{C}$) ως προς την καθαρή ER. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει την δράση των σωματιδίων άνθρακα (CB) ως αντι-πλαστικοποιητή, επηρεάζοντας τις τοπικές συνδυαστικές κινήσεις που είναι υπεύθυνες για την β-χαλάρωση.

- Από τα περιθλασιγράμματα των ακτίνων-Χ ευρείας γωνίας (**XRD**) προκύπτει η συνύπαρξη, μικρών περιοχών με τμηματικό προσανατολισμό των μακρομορίων της εποξειδικής μήτρας. Οι περιοχές αυτές δεν αποτελούν κρυσταλλικές περιοχές με την αυστηρή αντίληψη του όρου, στην κατά βάση άμορφη μορφή του πολυμερικού πλέγματος. Οι ευρείες εμφανιζόμενες κορυφές, είναι ανεξάρτητες της περιεκτικότητας σε πληρωτή (CB), και πιθανότατα οφείλονται στο σχηματισμό μικρών συστάδων με ορισμένο μοριακό προσανατολισμό που μπορεί να αναφερθεί ως «ψευδοκρυσταλλικότητα». Το μέγεθος αυτών των περιοχών μοριακής τάξης υπολογίζεται περίπου ίσο με 8Å και μπορούν να αποδοθούν στην στενή ευθυγράμμιση εποξυ-τμημάτων των μακρομορίων της πολυμερικής μήτρας, που λαμβάνει χώρα όταν ομάδες διφαινόλης καταφέρνουν να δημιουργήσουν κλειστή αλυσίδα.

- Η ενσωμάτωση των εγκλεισμάτων CB ενισχύει γενικά τη θερμική σταθερότητα των νανοσύνθετων σε σύγκριση με την καθαρή εποξειδική μήτρα. Όπως προκύπτει από τις **TGA** μετρήσεις, με την αύξηση της συγκέντρωσης του πληρωτή (CB) αυξάνεται το υπολειμματικό βάρος (περιεκτικότητα C), από το οποίο συμπεραίνεται η ενίσχυση του επιπέδου αποδόμησης και της αντοχής στην καύση των νανοσύνθετων. Επίσης, από την θερμοκρασία μέγιστου

ρυθμού απώλειας βάρους (T_{max}) συμπεραίνεται η αυξημένη θερμική σταθερότητα των νανოსύνθετων, ενδεχομένως λόγω της ισχυρότερης διασύνδεσης/αλληλεπίδρασης μήτρας/πληρωτή που οφείλεται στην δημιουργούμενη διεπιφάνεια μεταξύ των εποξειδικών αλυσίδων του πολυμερούς πλέγματος και των συσσωματωμένων σωματιδίων άνθρακα, όπως εμφανίζεται και στο σχηματικό διάγραμμα που παρουσιάζεται στο σχήμα 4.58.

- Από τις μετρήσεις **DSC**, διαπιστώνεται η αύξηση τη θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g), ως αποτέλεσμα ισχυρότερων αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μακρομορίων της εποξειδικής μήτρας και νανοσωματιδίων του πληρωτή (σχ. 4.58). Η μέγιστη T_g εμφανίζεται για το νανოსύνθετο ER/CB 0,5%, με τον υψηλότερο βαθμό διασποράς, όπως προέκυψε και από τις δυναμομηχανικές μετρήσεις (DMA). Τα αποτελέσματα των δύο τεχνικών βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία δίνοντας αντίστοιχα συμπεράσματα, αν και με σημαντική αναμενόμενη διαφορά στις τιμές θερμοκρασίας ($\Delta T_g \approx 10^\circ\text{C}-20^\circ\text{C}$), επιβεβαιώνοντας την δυνατότητα χρησιμοποίησής τους συμπληρωματικά και πιστοποιώντας την ίδια πολύπλοκη εξάρτηση της T_g από την περιεκτικότητα των νανοσωματιδίων του πληρωτή.

4.4. Νανοσύνθετα νανοτελειών άνθρακα (ER/C-dots Nanocomposites)

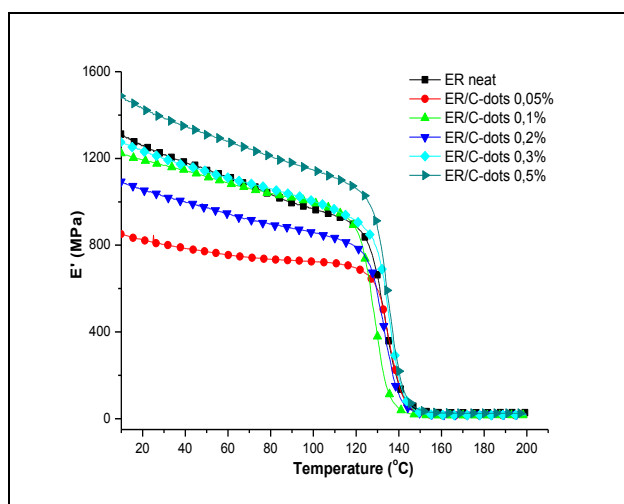
Το ενδιαφέρον για τις νανοτελείες άνθρακα (CDs) την τελευταία δεκαετία έχει αυξηθεί κατακόρυφα, κυρίως λόγω των εξαιρετικών οπτικών και διηλεκτρικών ιδιοτήτων τους που σε συνδυασμό με την χαμηλή τοξικότητα και την περιβαλλοντικά φιλικότερη συμπεριφορά τους, προδίδει σημαντικά πλεονεκτήματα σε αυτές όταν χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές [287]. Στις πιο πρόσφατες εξελίξεις περιλαμβάνεται η ενσωμάτωσή τους σε πολυμερικές μήτρες στις οποίες προσδίδουν ιδιαίτερες ιδιότητες [276]. Για τον χαρακτηρισμό των νανοσύνθετων δοκιμών χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές, της δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (DMA), της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) και η θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA). Οι δομικές αλλαγές των υλικών εξετάζονται με περίθλαση ακτίνων-X (XRD) και ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

4.4.1. Δυναμική Μηχανική Ανάλυση

Η δυναμομηχανική συμπεριφορά των νανοσύνθετων εποξειδικής μήτρας με εγκλείσματα νανοτελειών άνθρακα (C-dots) μελετήθηκε με την δυναμική μηχανική ανάλυση. Τα ποσοστά της περιεκτικότητας των νανοτελειών άνθρακα κυμάνθηκαν μεταξύ 0,05% και 0,5%κ.β. Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των διαδικασιών α - και β - χαλάρωσης. Παρατίθενται τα διαγράμματα μεταβολής των μέτρων αποθήκευσης (E') και απωλειών (E'') και της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$), που πραγματοποιήθηκαν για εύρος θερμοκρασιών από -80°C έως 200°C , τόσο στην υαλώδη όσο και στην ελαστική περιοχή.

4.4.1.1. Μεταβολή μέτρου αποθήκευσης (E')

Τα αποτελέσματα μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης (E'), παρουσιάζονται συναρτήσει της θερμοκρασίας, στην περιοχή θερμοκρασιών από 10°C έως 200°C στο σχήμα 4.59.

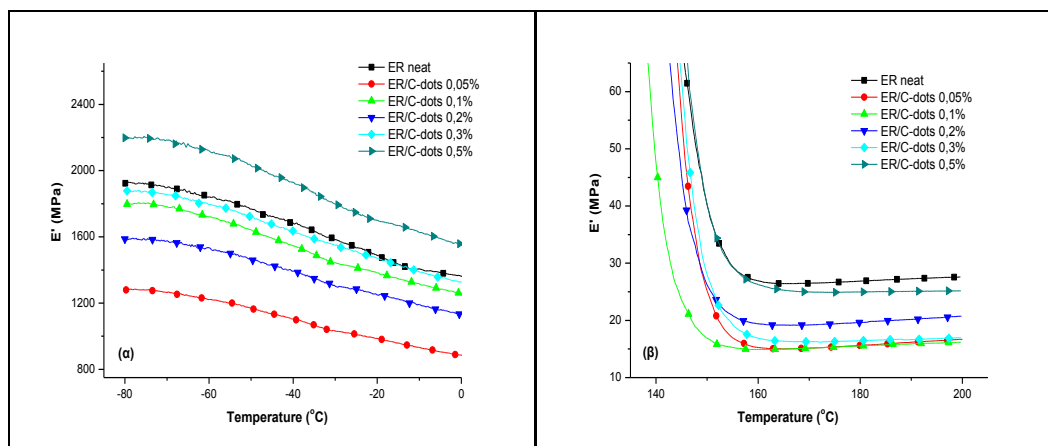


Σχήμα 4.59 Μεταβολή του E' της καθαρής ER και των νανοσύνθετων ER/C-dots

Το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης, όπως είναι εμφανές επηρεάζεται σημαντικότερα στην υαλώδη κατάσταση, από την προσθήκη των νανοτελειών άνθρακα. Η ενσωμάτωση των C-dots, φαίνεται να παρουσιάζει σχετική αύξηση του E' με την σταδιακή αύξηση της %κ.β.

περιεκτικότητας σε πληρωτή, η οποία για το νανοσύνθετο ER/C-dots 0,5% παραμένει σε υψηλότερες τιμές ως προς την καθαρή ρητίνη. Αντίθετα, στην ελαστομερή περιοχή η παρουσία των C-dots ελάχιστα επηρεάζει τις τιμές του E' των νανοσύνθετων.

Στο σχήμα 4.60 παρουσιάζονται τα διαγράμματα της μεταβολής του E' , για θερμοκρασίες κάτω του μηδενός ($T > 0^\circ\text{C}$) στην υαλώδη περιοχή (σχ.4.60(α)) και για υψηλές θερμοκρασίες ($T > T_g$) στην ελαστομερή κατάσταση (σχ. 4.60(β)).



Σχήμα 4.60 Μεταβολή του E' νανοσύνθετων ER/C-dots και ER στην ελαστομερή περιοχή

Η μεταβολή του E' και για πολύ χαμηλές θερμοκρασίες ($T < 0^\circ\text{C}$) είναι παρόμοια, ως προς την μεταβολή της περιεκτικότητας του πληρωτή, με την μεταβολή στην υαλώδη περιοχή θερμοκρασιών (σχ. 4.60(α)) και πριν την υαλώδη μετάβαση ($T < T_g$). Στην ελαστική κατάσταση ($T > T_g$) οι τιμές του E' εμφανίζονται μικρότερες της καθαρής ER, για όλα τα νανοσύνθετα (σχ. 4.60(β)), αυξανόμενες με την αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητας πληρωτή και την υψηλότερη να εμφανίζεται επίσης για το νανοσύνθετο ER/C-dots 0,5%.

Στον πίνακα 4.22 συμπεριλαμβάνονται οι τιμές των δυναμικών μέτρων αποθήκευσης για όλα τα νανοσύνθετα ER/C-dots σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, -60°C , 80°C και 180°C . Η επιλογή των συγκεκριμένων θερμοκρασιών έγινε έτσι ώστε να δίνεται μία πληρέστερη εικόνα της μεταβολής του E' , τόσο στην υαλώδη όσο και στην ελαστική κατάσταση για όλα τα νανοσύνθετα ER/C-dots.

Πίνακας 4.22 Δυναμικά μέτρα αποθήκευσης (E') νανοσύνθετων ER/C-dots

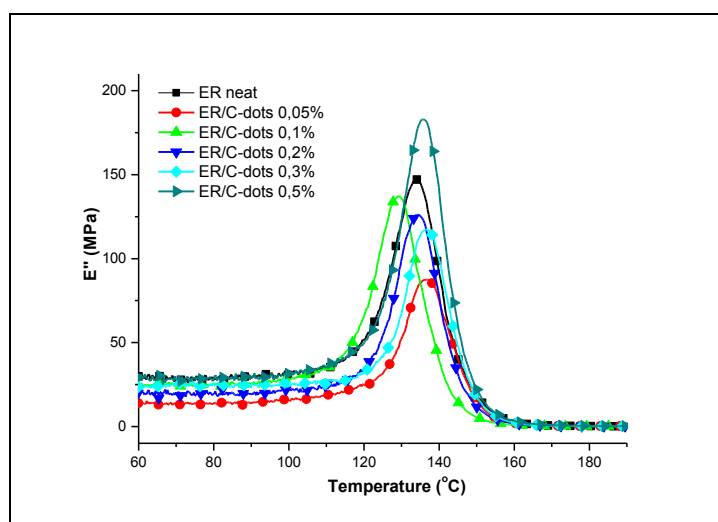
C-dots (% κ.β.)	E' (MPa)		
	(-60°C)	(80°C)	(180°C)
0	1844,2	1241,8	26,9
0,05	1222,1	809,1	15,3
0,1	1715,9	1183,3	15,5
0,2	1523,5	1043,1	19,5
0,3	1792,9	1212,6	16,6
0,5	2123,9	1411,4	24,8

Από τις τιμές του πίνακα 4.22 φαίνεται ότι σε υψηλές θερμοκρασίες ($T > T_g$) το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης μειώνεται γενικά με την προσθήκη των C-dots. Ειδικότερα, παρουσιάζεται αυξανόμενο με την αύξηση της περιεκτικότητας των C-dots, και για περιεκτικότητα 0,5%κ.β. πλησιάζει περίπου την τιμή της καθαρής εποξειδικής μήτρας. Σε θερμοκρασίες χαμηλότερες

της υαλώδους μετάβασης ($T < T_g$), το E' παρουσιάζεται μικρότερο ως προς την αντίστοιχη τιμή της καθαρής ER, για όλες σχεδόν τις περιεκτικότητες πληρωτή. Με την αύξηση της περιεκτικότητας των C-dots εμφανίζεται σταδιακή αύξηση του E' , όπου για περιεκτικότητα 0,5%κ.β. C-dots, ξεπερνάει την αντίστοιχη της καθαρής πολυμερικής μήτρας. Αντίστοιχη είναι η συμπεριφορά και για τις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες στην υαλώδη κατάσταση των νανოსύνθετων.

4.4.1.2. Μεταβολή μέτρου απωλειών (E'')

Η μεταβολή του δυναμικού μέτρου απωλειών (E''), παρουσιάζεται στο σχήμα 4.61 συναρτήσει της θερμοκρασίας, για τις διάφορες περιεκτικότητες (%κ.β.) σε σύγκριση με την αντίστοιχη μεταβολή του δυναμικού μέτρου απωλειών της καθαρής μήτρας.

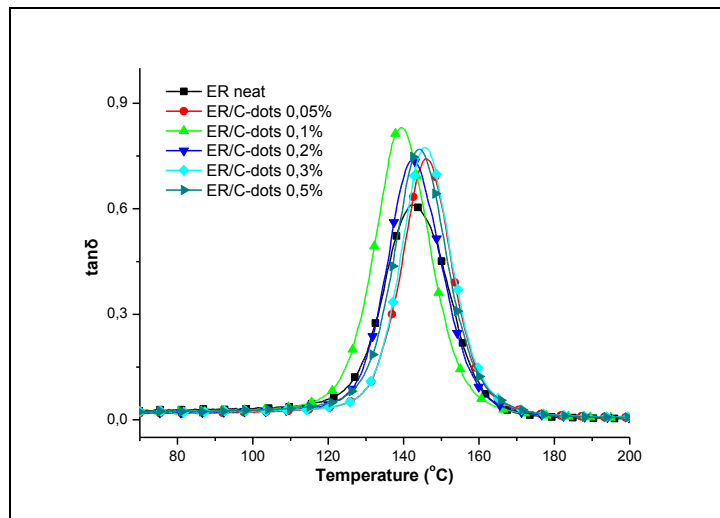


Σχήμα 4.61 Καμπύλες μεταβολής του E'' καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/C-dots

Στο σχήμα 4.61 είναι εμφανές ότι στο δυναμικό μέτρο απωλειών (E'') εμφανίζεται μικρή σχετικά επίπτωση από την παρουσία των νανοτελειών άνθρακα (C-dots). Οι κορυφές της καμπύλης μεταβολής του E'' εμφανίζονται, για όλα τα νανοσύνθετα, περίξ της αντίστοιχης της καθαρής εποξειδικής ρητίνης. Η μικρότερη εμφανίζεται για περιεκτικότητα 0,2%κ.β. C-dots, ενώ είναι αυξημένη για μεγαλύτερη περιεκτικότητα (0,5%κ.β. C-dots). Οι υπολογιζόμενες, από τις αντίστοιχες κορυφές των καμπυλών μεταβολής του E'' , θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης ($T_{gE''}$) και μέγιστο ύψος κορυφής (ύψος E''), περιλαμβάνονται στον πίνακα 4.61 για όλα τα νανοσύνθετα ER/C-dots.

4.4.1.3. Μεταβολή θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g)

Το σχήμα 4.62 παρουσιάζει ένα συγκεντρωτικό συγκριτικό διάγραμμα που περιλαμβάνει τις καμπύλες μεταβολής της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$), καθαρής εποξειδικής ρητίνης (ER) και νανοσύνθετων με παρουσία νανοτελειών άνθρακα σε εποξειδική ρητίνη (ER/C-dots).



Σχήμα 4.62 Μεταβολή της $\tan\delta$ καθαρής ER και των νανοσύνθετων ER/C-dots

Η τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g), υπολογίζεται από το μέγιστο της καμπύλης μεταβολής της $\tan\delta$ (σχ. 4.62) για τα νανοσύνθετα ER/C-dots. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε και από το σχήμα 4.61, η συμπεριφορά της $\tan\delta$ είναι παρόμοια με την μεταβολή του E'' , με την αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητας, η τιμή της T_g μετατοπίζεται σταδιακά σε ελαφρώς υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι υπολογιζόμενες τιμές της T_g των νανοσύνθετων ER/C-dots εμφανίζονται υψηλότερες της αντίστοιχης της καθαρής εποξειδικής ρητίνης.

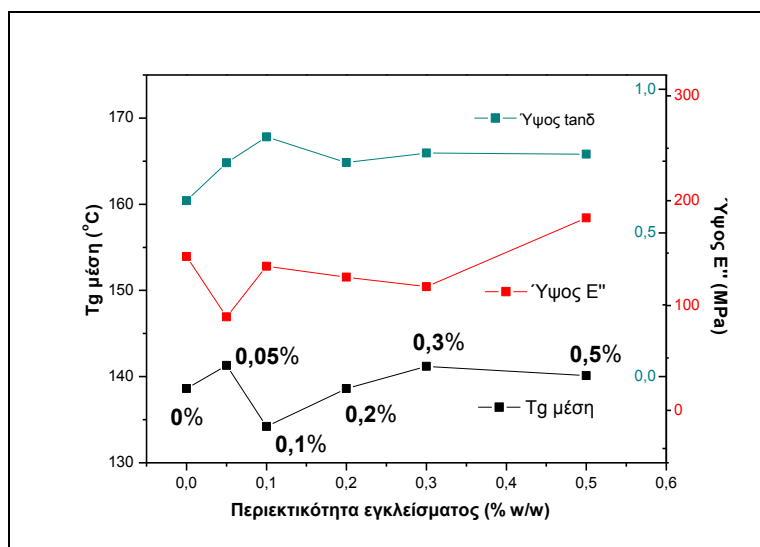
Στον πίνακα 4.23 αναγράφονται, οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης ($T_{gE''}$ και $T_{g\tan\delta}$) οι οποίες υπολογίζονται από τις αντίστοιχες κορυφές των $\tan\delta$ και E'' διαγραμμάτων μεταβολής (σχ. 4.61 και 4.62). Επίσης, για κάθε νανοσύνθετο ER/C-dots υπολογίζεται η μέση θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ($T_{g\mu\epsilon\sigma\eta}$), από τις αντίστοιχες $T_{gE''}$ και $T_{g\tan\delta}$, ως μέσος όρος των δύο.

Πίνακας 4.23 Ύψος κορυφής και τιμές T_g καμπυλών μεταβολής $\tan\delta$ και E'' καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/C-dots

C-dots (% κ.β.)	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5
Ύψος $\tan\delta$	0,612	0,744	0,834	0,745	0,778	0,774
Ύψος E''	146,7	89,2	137,4	127,1	118,0	183,5
$T_{g\tan\delta}$ (°C)	143,1	146,1	139,3	142,8	145,9	144,4
$T_{gE''}$ (°C)	134,1	136,6	129,2	134,4	136,4	135,8
$T_{g\mu\epsilon\sigma\eta}$ (°C)	138,6	141,3	134,2	138,6	141,2	140,1

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 4.23 η σταδιακή αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητας των νανοτελειών άνθρακα (C-dots) στα νανοσύνθετα που παρασκευάστηκαν, έχει μικρή επίπτωση, αυξάνοντας ελαφρώς την μέση τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T_{g\mu\epsilon\sigma\eta}$). Επίσης, το υπολογιζόμενο ύψος κορυφής της καμπύλης μεταβολής της $\tan\delta$ εμφανίζεται υψηλότερο για όλα τα νανοσύνθετα υλικά ER/C-dots, ως προς το αντίστοιχο ύψος της καθαρής εποξειδικής ρητίνης.

Η μεταβολή των τριών μεγεθών, $T_{g\text{μέση}}$, ύψος κορυφής των καμπυλών $\tan\delta$ και E'' , από τον πίνακα 4.23, παρουσιάζονται στο σχήμα 4.63 με μορφή διαγραμμάτων μεταβολής, συναρτήσει της %κ.β. περιεκτικότητας σε πληρωτή.



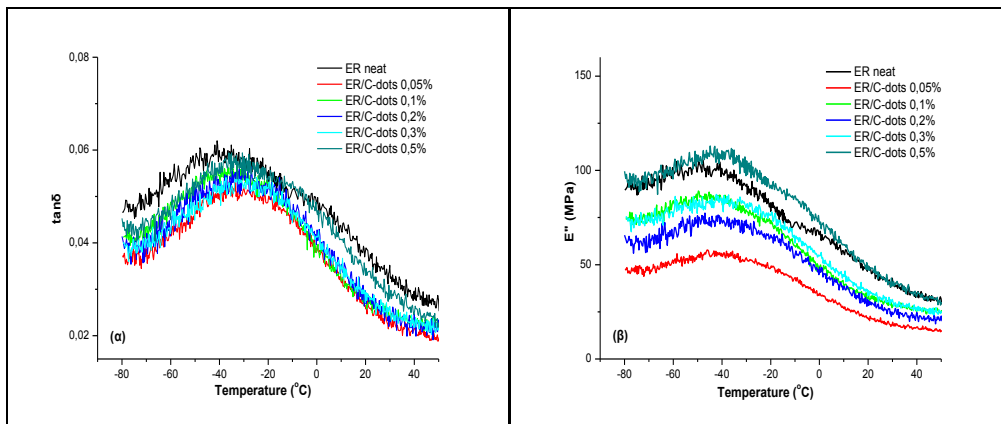
Σχήμα 4.63 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής $T_{g\text{μέση}}$ και ύψους των καμπυλών E' και $\tan\delta$, συναρτήσει της περιεκτικότητας των C-dots

Από τις καμπύλες μεταβολής που παρουσιάζονται στο συγκριτικό διάγραμμα του σχήματος 4.63 είναι προφανές ότι, η σταδιακή αύξηση της περιεκτικότητας του πληρωτή, παρουσιάζει ασθενή επίδραση στις τιμές της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g) οι οποίες παραμένουν μεγαλύτερες της καθαρής ρητίνης (ER), πλην του νανοσύνθετου ER/C-dots 0,1%. Το ύψος του μεγίστου της κορυφής στην καμπύλη της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$) παραμένει μεγαλύτερο, ως προς της καθαρής εποξειδικής μήτρας (ER), με την αύξηση της θερμοκρασίας για όλα τα νανοσύνθετα. Επίσης, το δυναμικό μέτρο απωλειών (E'') αυξάνει την τιμή του με την αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητας, με το νανοσύνθετο ER/C-dots 0,5% μεγαλύτερης περιεκτικότητας πληρωτή η τιμή ξεπερνάει την αντίστοιχη της καθαρής ER.

4.4.1.4. Μεταβολές β-χαλάρωσης

Η κίνηση πλευρικών αλυσίδων η/και άλλων μικρότερων τμημάτων (μικρο-ομάδων) των μακρομοριακών ανθρακικών αλυσίδων του πλέγματος της πολυμερικής μήτρας έχει άμεση σχέση με τον μηχανισμό της β-χαλάρωσης.

Στο σχήμα 4.64, παρουσιάζονται τα διαγράμματα DMA στην περιοχή της β-χαλάρωσης, του συντελεστή απωλειών ($\tan\delta$) και του μέτρου απωλειών (E''), για τα νανοσύνθετα ER/C-dots διαφορετικής περιεκτικότητας και της καθαρής πολυμερικής μήτρας.



Σχήμα 4.64 Διαγράμματα των $\tan\delta$ (α) και E'' (β) στη β-χαλάρωση, της καθαρής ER και των νανοσύνθετων ER/C-dots για διάφορες περιεκτικότητες

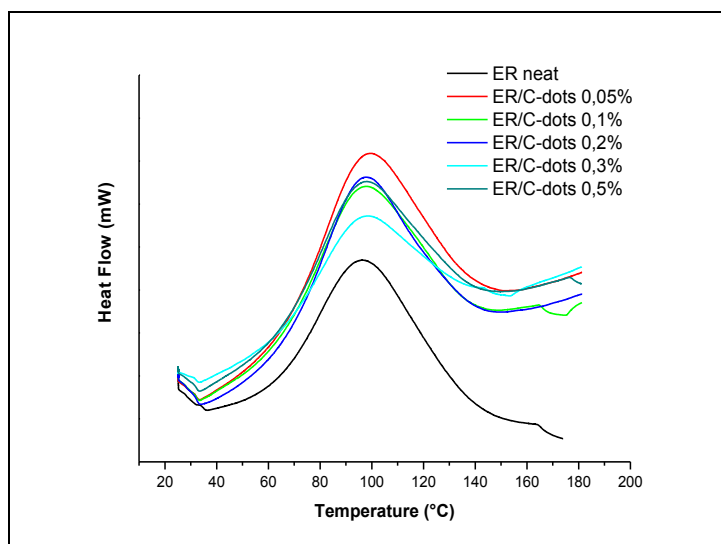
Οι καμπύλες της β-χαλάρωσης στο σχήμα 4.64 φαίνεται ότι αποτελούνται το άθροισμα δύο χαλαρώσεων (β_1 - και β_2 -). Από την καμπύλη μεταβολής της $\tan\delta$ (σχ. 4.64(α)) φαίνεται ότι η τιμή της T_β δεν επηρεάζεται σημαντικά από την μεταβολή της %κ.β. περιεκτικότητας των διάφορων νανοσύνθετων σε C-dots. Παράλληλα η παρουσία των νανοσωματιδίων του πληρωτή (C-dots), μετατοπίζει τις τιμές του T_β των νανοσύνθετων ER/C-dots σε υψηλότερες τιμές, από -33°C μέχρι -30°C , σε σχέση με της καθαρής εποξειδικής μήτρας ($T_\beta=-40^\circ\text{C}$). Αντίστοιχα συμπεράσματα εξάγονται και από το σχήμα 4.64(β), με τις καμπύλες μεταβολής του E'' . Το γεγονός αυτό δείχνει ότι και η β- χαλάρωση επηρεάζεται από την περιεκτικότητα σε σωματίδια νανοτελειών άνθρακα (C-dots).

4.4.2. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Ο θερμικός χαρακτηρισμός των νανοσύνθετων ER/C-dots που παρασκευάστηκαν πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Η καταγραφή της θερμικής απόκρισης των νανοσύνθετων πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασιακό εύρος από 25°C ως 200°C και με ρυθμό θέρμανσης $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Με την ίδια διαδικασία διερευνήθηκε η συμπεριφορά των νανοσύνθετων υλικών ER/C-dots, τόσο κατά την διαδικασία σκλήρυνσής (during curing), όσο και μετά την πλήρη σκλήρυνσή (post curing) και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στη συνέχεια.

4.4.2.1. Διαδικασία διασταύρωσης νανοσύνθετων ER/C-dots (Monitoring during curing process)

Η παρακολούθηση της διαδικασίας διασταύρωσης/σκλήρυνσης (during curing) πραγματοποιήθηκε εντός της συσκευής DSC. Μετά την ολοκλήρωση της συνθετικής διαδικασίας, τοποθετήθηκε σταγόνα ($\sim 8\text{mg}$) του δοκιμίου, σε ρευστή κατάσταση και πριν την διαδικασία σκλήρυνσης, εντός κυψελίδας αλουμινίου και τοποθετήθηκε στο DSC (φούρνο). Το ίδιο θερμοκρασιακό πρόγραμμα, όπως και στα πλήρως σκληρυμένα δοκίμια, εφαρμόστηκε με την παρουσία κενής κυψελίδας αναφοράς. Στο σχήμα 4.65 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα DSC της καθαρής εποξειδικής μήτρας και των νανοσύνθετων ER/C-dots που ελήφθησαν.



Σχήμα 4.65 Θερμογράμματα DSC καταγραφής της διαδικασίας διασταύρωσης: καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/C-dots

Οι καμπύλες καταγραφής της θερμικής απόκρισης των νανοσύνθετων ER/C-dots του σχήματος 4.65 παρουσιάζουν μια σημαντική/ισχυρή ενδόθερμη διαδικασία στην θερμοκρασιακή περιοχή περίξ περίπου των $\sim 100^{\circ}\text{C}$. Αυτό που είναι εμφανές στο διάγραμμα, είναι η αύξηση του ύψους της καμπύλης των νανοσύνθετων ER/C-dots, σε σχέση με την αντίστοιχη της καθαρής ER.

Στον παρακάτω πίνακα συμπεριλαμβάνονται οι υπολογιζόμενες τιμές, του ύψους των καμπυλών θερμικής μεταβολής και της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στο μέγιστο αυτής για κάθε δοκίμιο ER/C-dots και της καθαρής ER, όπως υπολογίσθηκαν απ' το σχήμα 4.65.

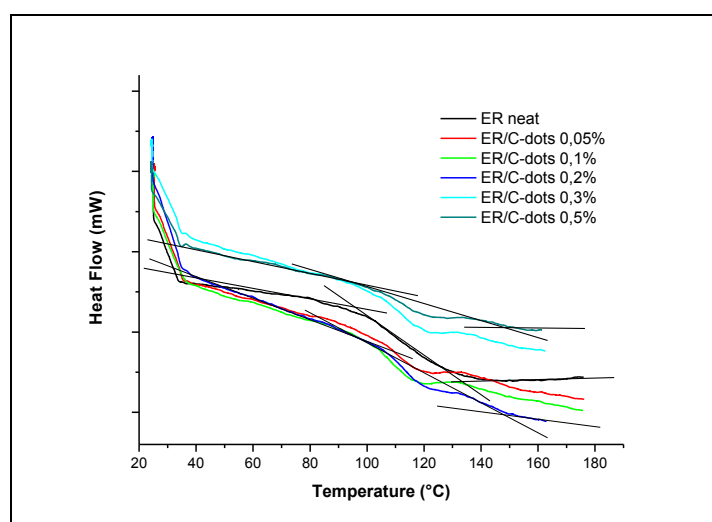
Πίνακας 4.24 Ύψος κορυφής και θερμοκρασία μεγίστου, καμπύλης DSC νανοσύνθετων ER/C-dots και καθαρής ER

C-dots (% κ.β.)	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5
Ύψος κορυφής (DSC)	2,71	5,22	4,44	4,65	3,77	4,54
T ($^{\circ}\text{C}$)	96,7	100,1	98,6	98,2	98,5	98,9

Από τις τιμές του πίνακα 4.24 φαίνεται ότι η παρουσία των νανοτελειών άνθρακα (C-dots) ως πληρωτή επηρεάζει την διαδικασία σταυροδεσίματος της εποξειδικής μήτρας, μετατοπίζοντας τη θερμοκρασία μέγιστης απορρόφησης ενέργειας σε υψηλότερες θερμοκρασίες ($\Delta\theta \sim 2^{\circ}\text{C}$). Ταυτοχρόνως αυξάνεται σημαντικά το ύψος κορυφής της αντίστοιχης καμπύλης που περιγράφει το ενδόθερμο φαινόμενο, άρα και της αντίστοιχης επιφανείας που περικλείεται κάτω από την καμπύλη, σε σχέση με την καθαρή ER. Έτσι μπορούμε να συμπεράνουμε ότι απαιτείται περισσότερη θερμική ενέργεια για την δημιουργία του πολυμερικού δικτύου της εποξειδικής μήτρας, γεγονός που αποτελεί ένδειξη ότι η παρουσία των νανοσωματιδίων του πληρωτή (C-dots) παρεμποδίζει/δυσκολεύει την δημιουργία του δικτύου της πολυμερικής μήτρας. Ενδεχομένως λόγω της δημιουργούμενης διεπιφάνειας μήτρας/πληρωτή προκαλείται και η ισχυρή διαφοροποίηση του μεγίστου των καμπυλών θερμικής παρακολούθησης του σταυροδεσίματος των νανοσύνθετων ER/C-dots.

4.4.2.2. Πλήρως σκληρυνόμενα νανοσύνθετα ER/C-dots (Post cured)

Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T_g) για κάθε νανοσύνθετο ER/C-dots υπολογίζονται και μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), από δοκίμια που έχουν υποστεί πλήρη σκλήρυνση (post curing). Ο θερμικός χαρακτηρισμός όλων των νανοσύνθετων πραγματοποιήθηκε με την ίδια θερμική διαδικασία. Στο σχήμα 4.66 παρουσιάζονται ενδεικτικά θερμογραφήματα DSC των νανοσύνθετων ER/C-dots με περιεκτικότητες 0,05% μέχρι και 0,5%κ.β. σε νανοτελείες άνθρακα.



Σχήμα 4.66 Θερμογραφήματα DSC νανοσύνθετων ER/C-dots και καθαρής ER

Από τα θερμογράμματα DSC προσδιορίζονται οι αντίστοιχες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης $T_{g(DSC)}$, με βάση το σημείο καμψής της μετάβασης στην ελαστική από την υαλώδη κατάσταση. Ενδεικτικά δείχνεται στο σχήμα 4.66 με χρήση τετμημένων ευθειών και τα αποτελέσματα παρατίθενται συνολικά για την εποξειδική ρητίνη και όλα τα νανοσύνθετα ER/C-dots στον πίνακα 4.25.

Στον πίνακα περιλαμβάνονται επίσης, για την σύγκριση μεταξύ τους, και οι υπολογισθείσες τιμές της $T_{g(μέση)}$, από την μεταβολή της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$) των DMA μετρήσεων του πίνακα 4.23.

Πίνακας 4.25 Θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης υπολογισμένες με DMA (μέση τιμή) και DSC

C-dots (% κ.β.)	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5
T_g (°C) (DSC)	121,6	128,8	123,2	127,3	128,4	127,9
$T_{g(μέση)}$ (°C) (DMA)	138,6	141,3	134,2	138,6	141,2	140,1
ΔT_g (°C)	17,0	12,5	11,0	11,3	12,8	12,2

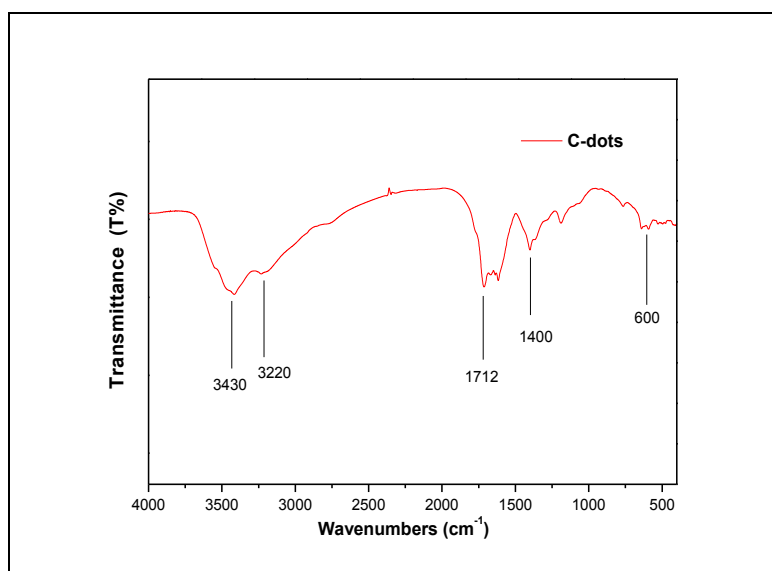
Οι τιμές της T_g των νανοσύνθετων, από τις μετρήσεις DSC, κυμαίνονται από 123°C μέχρι 129°C, όπως φαίνεται στον πίνακα 4.25, ενώ η παρουσία των νανοτελειών άνθρακα φαίνεται να μετατοπίζει την α-χαλάρωση (T_g). Η τάση είναι μετατόπιση προς αρκετά υψηλότερες θερμοκρασίες, μεγαλύτερες και από της καθαρής εποξειδικής μήτρας. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί ενδεχομένως να αποδοθεί στην ύπαρξη συσσωματωμάτων πληρωτή για τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε C-dots που παρουσιάζουν δράση αντι-πλαστικοποιητή.

Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζουν και οι τιμές T_g της α-χαλάρωσης που προσδιορίζονται από τις μετρήσεις DMA, σε υψηλότερες θερμοκρασίες (138°C με 142°C). Συγκρίνοντας τις τιμές της T_g DSC και DMA αυτές παρουσιάζουν μέση διαφορά η οποία κυμαίνεται περίπου $\Delta T_g \approx 12^\circ\text{C}$, η οποία είναι σταθερή με την αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητας των C-dots.

Ειδικότερα για το νανοσύνθετο ER/C-dots 0,1% η διαφορά μεταξύ των T_g τιμών εμφανίζεται ελάχιστη $\Delta T_g = 11^\circ\text{C}$, όπως ελάχιστες είναι και οι προσδιοριζόμενες τιμές των θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης για το ίδιο υλικό ($T_{g(\text{DSC})} = 123,2^\circ\text{C}$ και $T_{g(\text{μέση})} = 134,2^\circ\text{C}$).

4.4.3. Φασματοσκοπία FT-IR

Στο σχήμα 4.67 δείχνεται το φάσμα FT-IR των νανοτελειών άνθρακα (C-dots) που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των νανοσύνθετων ER/C-dots.



Σχήμα 4.67 Φάσμα FT-IR νανοτελειών άνθρακα (C-dots)

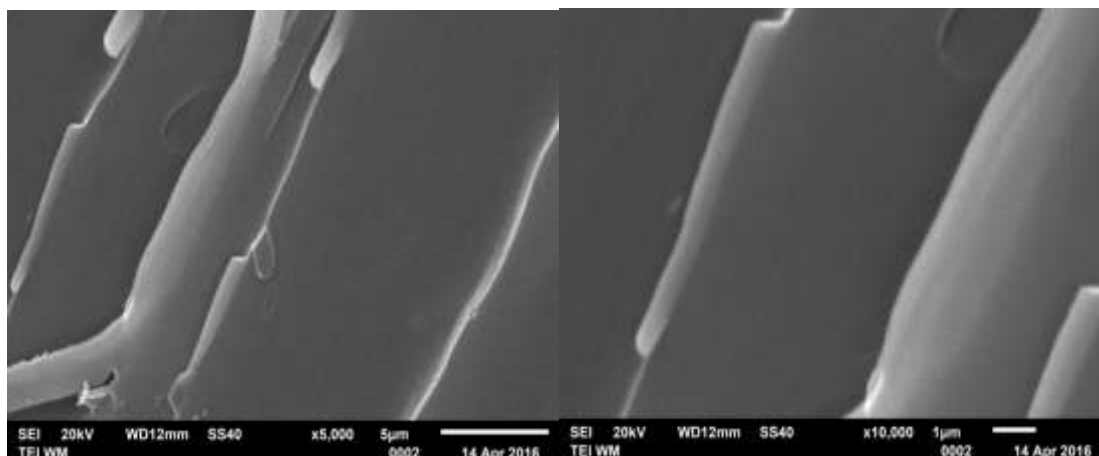
Όπως φαίνεται στο φάσμα οι νανοτελείες άνθρακα παρουσιάζουν ταινίες που αποδίδονται στις ενεργές λειτουργικές ομάδες των πρόδρομων ενώσεων, ουρίας και κιτρικού οξέος. Συγκεκριμένα στις υψηλές συχνότητες οι κύριες ταινίες που εμφανίζονται στους 3430cm^{-1} και 3220cm^{-1} συνδέονται με εκτάσεις δεσμού των O–H και N–H.

Οι ασθενείς ταινίες $\sim 2900\text{cm}^{-1}$ αποδίδονται σε δονήσεις του δεσμού C–H. Η ισχυρή ταινία στους 1712cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στις ασύμμετρες δονήσεις καρβοξυλίων (-COOH) και η ταινία στους 1670cm^{-1} στις δονήσεις των αμιδίων τύπου I. Δονήσεις κοντά στους 1450cm^{-1} μπορεί να αποδοθούν στις δονήσεις C–N της ουρίας και στους 1400cm^{-1} σε δονήσεις των δεσμών C–O και γύρω στους 600cm^{-1} σε γραφιτικές δομές.

4.4.4. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

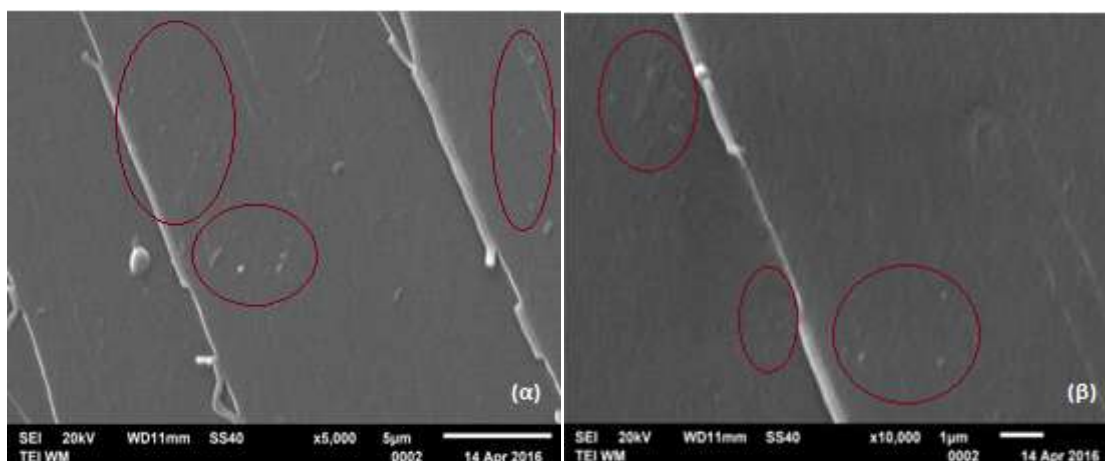
Τα νανοσύνθετα ER/C-dots που παρασκευάστηκαν ελέγχθηκαν και ως προς την μορφολογία τους με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Η επιφανειακή κατάσταση στην περιοχή του θραύσματος και η διασπορά των νανοσωματιδίων C-dots εντός της εποξειδικής μήτρας εξετάζονται στη συνέχεια.

Στο σχήμα 4.68 παρουσιάζονται απεικονίσεις SEM της επιφάνειας καθαρής εποξειδικής ρητίνης, για την σύγκριση της μορφολογίας των νανοσύνθετων και της καθαρής ER.



Σχήμα 4.68 Απεικονίσεις SEM καθαρής εποξειδικής μήτρας

Στο επόμενο σχήμα 4.69 παρουσιάζονται ενδεικτικές απεικονίσεις SEM, θραυσμάτων των νανοσύνθετων ER/C-dots 0,2% και ER/C-dots 0,5%. Παρατηρούνται νανοδιασπορές εγκλεισμάτων C-dots, οι οποίες περικλείονται κατάλληλα με κύκλο.



Σχήμα 4.69 Απεικονίσεις SEM των νανοσύνθετων: (α) ER/C-dots 0,2% και (β) ER/C-dots 0,5%

Οι περιοχές που μεγεθύνονται στις απεικονίσεις του σχήματος 4.69, παρουσιάζουν λευκές κουκκίδες, οι οποίες δεν υπάρχουν στο δοκίμιο της καθαρής εποξειδικής ρητίνης (σχ. 4.68). Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι, οι κουκκίδες κατά πάσα πιθανότητα οφείλονται σε συσσωματώματα νανοτελειών άνθρακα (C-dots) που όπως φαίνεται, διασπείρονται εντός της εποξειδικής μήτρας προσδίδοντας ικανοποιητική διασπορά των νανοεγκλεισμάτων. Το γεγονός αυτό μπορεί να ερμηνεύσει την παρατηρούμενη συμπεριφορά των συστημάτων ER/C-dots που εντοπίζεται σε προηγούμενες παραγράφους από τις μετρήσεις DMA.

4.4.5. Σχόλια - συμπεράσματα μελέτης νανοσύνθετου ER/C-dots

Σε αυτή την ενότητα πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός των νανοσύνθετων (ER/C-dots) που παρασκευάστηκαν, με δυναμική μηχανική ανάλυση και θερμοδομετρία σάρωσης, ενώ ελέγχθηκε και η επιφανειακή μορφολογία των δοκιμών εποξειδικής ρητίνης (ER) με εγκλείσματα νανοτελείες άνθρακα (C-dots).

- Οι απεικονίσεις **SEM** θραυσμάτων των νανοσύνθετων εμφανίζουν ικανοποιητική διασπορά κατανομής των νανοσωματιδίων του πληρωτή. Ενώ με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ενισχυτική φάση (0,5%κ.β. C-dots) εμφανίζει την ύπαρξη συσσωματωμάτων.

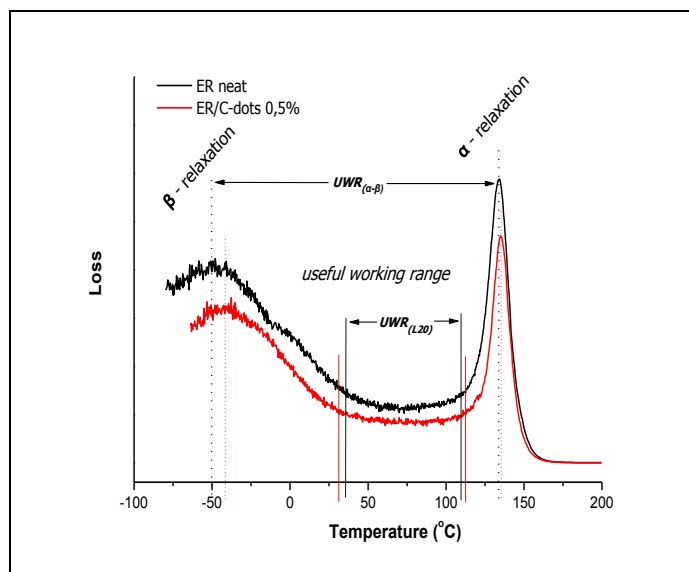
- Από τις **DMA** μετρήσεις στην **α-χαλάρωση**, φαίνεται ότι η παρουσία των νανοτελειών άνθρακα αυξάνει την τιμή του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης (E') με την αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητας, τόσο στην υαλώδη, όσο και την ελαστική περιοχή. Αντίστοιχη μεταβολή παρατηρείται και στο δυναμικό μέτρο απωλειών (ύψος E''). Για το νανοσύνθετο ER/C-dots 0,5% με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα οι τιμές αυξάνονται σημαντικά, ξεπερνώντας την αντίστοιχη της καθαρής ER, για το E' (υαλώδη περιοχή) και το E'' (ύψος κορυφής). Ο συντελεστής απωλειών $\tan\delta$ (ύψος κορυφής), δεν φαίνεται να μεταβάλλεται σημαντικά με αύξηση της περιεκτικότητας του πληρωτή (C-dots) και παραμένει μεγαλύτερος, ως προς της καθαρής εποξειδικής μήτρας (ER), για όλα τα νανοσύνθετα.

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) εμφανίζει μικρή εξάρτηση από την αύξηση της περιεκτικότητας του πληρωτή, μετατοπιζόμενες σταδιακά σε ελαφρώς υψηλότερες θερμοκρασίες. Η ελάχιστη εμφανίζεται για το νανοσύνθετο ER/C-dots 0,1%, ενώ για όλα τα υπόλοιπα νανοσύνθετα υπολογίζονται υψηλότερες της καθαρής ρητίνης (ER).

Οι μετρήσεις **DMA** για την **β-χαλάρωση**, εμφανίζουν την T_β των νανοσύνθετων ER/C-dots να μετατοπίζεται σε σημαντικά υψηλότερες τιμές, ως προς της καθαρής εποξειδικής μήτρας, σε ποσοστό ~20-25% ($\Delta T_\beta=7-10^\circ\text{C}$). Η αλληλεπίδραση μεταξύ νανοσωματιδίων πληρωτή και εποξειδικής μήτρας είναι εμφανής, ενδεχομένως λόγω της δημιουργούμενης διεπαφής, η οποία έχει σημαντική επίπτωση και οδηγεί σε διαφοροποίηση των ενδομοριακών και τοπικών κινήσεων πλευρικών αλυσίδων του πολυμερούς πλέγματος. Η παρουσία της δεύτερης κορυφής (ως ώμος), που μπορεί ν' αποδοθεί σε επιμέρους χαλάρωση, δεν είναι ιδιαίτερα εμφανής στα νανοσύνθετα ER/C-dots, με χαμηλή περιεκτικότητα πληρωτή (<0,3%κ.β. C-dots), ενώ είναι εμφανέστατη στις καμπύλες μεταβολής E'' της καθαρής ER και του δείγματος υψηλής περιεκτικότητας 0,5%κ.β. C-dots. Το γεγονός αυτό παραπέμπει στην επίδραση της μεταβαλλόμενης %κ.β. περιεκτικότητας των C-dots επί της β-χαλάρωσης, λόγω αντίστοιχης μεταβολής της πυκνότητας των σταυροδεσμών στα νανοσύνθετα ER/C-dots.

- Η θερμοκρασιακή περιοχή «χρήσιμου εύρους εργασίας» (**UWR**), δείχνεται στο σχήμα 4.70 ενδεικτικά για το νανοσύνθετο ER/C-dots 0,5% και την εποξειδική ρητίνη. Βρίσκεται μεταξύ των βασικών χαλαρώσεων (relaxations), της α- χαλάρωσης (κύρια) και της β-χαλάρωσης (δευτερεύουσα). Η ενδιάμεση αυτή περιοχή σταθερής συμπεριφοράς είναι απαραίτητη σε διάφορες πρακτικές εφαρμογές και υπολογίζεται από την καμπύλη απωλειών

με δύο τρόπους: είτε από το πλατό σταθερότητας απωλειών μέχρι 20% ($UWR_{(L20)}$), είτε από όλη την περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ α - και β - χαλάρωσης ($UWR_{(\alpha-\beta)}$).



Σχήμα 4.70 Συγκριτικό διάγραμμα «χρήσιμου εύρους εργασίας» (UWR) καθαρής ER και νανοσύνθετου ER/C-dots 0,5%

Από το διάγραμμα του σχήματος 4.70, η περιοχή UWR του νανοσύνθετου ER/C-dots 0,5% προσδιορίζεται: α) για την $UWR_{(\alpha-\beta)}$ με εύρος $\Delta T_{(\alpha-\beta)}=176^{\circ}\text{C}$ και β) για την $UWR_{(L20)}$ με εύρος $\Delta T_{(\alpha-\beta)}=82^{\circ}\text{C}$. Της καθαρής ER το UWR υπολογίστηκε: α) με μέγεθος $\Delta T_{(\alpha-\beta)}=183^{\circ}\text{C}$ της $UWR_{(\alpha-\beta)}$ και β) μέγεθος $\Delta T_{(\alpha-\beta)}=72^{\circ}\text{C}$ για την $UWR_{(L20)}$ περιοχή. Όπως είναι εμφανές, η περιοχή $UWR_{(\alpha-\beta)}$ υπολογίζεται μικρότερη κατά 7°C της καθαρής ER, παρουσιάζει όμως μετατόπιση προς υψηλότερες θερμοκρασίες από -41°C έως 135°C , ως προς της ER ($-49^{\circ}\text{C}<T<134^{\circ}\text{C}$). Όπως επίσης, μετατοπίζει προς υψηλότερες θερμοκρασίες και ταυτόχρονα διευρύνει κατά 10°C την περιοχή σταθερότητας $UWR_{(L20)}$ του νανοσύνθετου ER/C-dots 0,5%, σε θερμοκρασιακό διάστημα $31^{\circ}\text{C}<T<113^{\circ}\text{C}$ σε σύγκριση με της καθαρής μήτρας ($37^{\circ}\text{C}<T<109^{\circ}\text{C}$).

- Στα νανοσύνθετα ER/C-dots διερευνήθηκε, μέσω των μετρήσεων **DSC**, η θερμική τους απόκριση κατά την διαδικασία σκλήρυνσής (**during curing**). Η ενδόθερμη διεργασία που λαμβάνει χώρα φαίνεται ότι επηρεάζει την διαδικασία σταυροδεσίματος της εποξειδικής ρητίνης και μετατοπίζει το μέγιστο της απορρόφησης ενέργειας σε υψηλότερες θερμοκρασίες κατά $\sim 2^{\circ}\text{C}$ ενώ αυξάνει το ύψος της αντίστοιχης κορυφής. Το γεγονός μπορεί ν' αποδοθεί σε επίδραση επί της διαδικασίας σταυροδεσίματος, ώστε να απαιτείται περισσότερη θερμική ενέργεια για την δημιουργία του πολυμερικού δικτύου της εποξειδικής μήτρας. Εμμέσως αυτό αποτελεί ένδειξη ότι η παρουσία των νανοσωματιδίων του πληρωτή (C-dots) παρεμποδίζει/δυσκολεύει την δημιουργία του δικτύου της πολυμερικής μήτρας.

Από την συμπεριφορά των νανοσύνθετων μετά την πλήρη σκλήρυνσή (**post curing**), η παρουσία των νανοτελειών άνθρακα φαίνεται να μετατοπίζει την α -χαλάρωση (T_g) οδηγώντας τη σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ακόμη και από την καθαρή ER, για μεγαλύτερες περιεκτικότητες πληρωτή. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται σε παρουσία συσσωματωμάτων του πληρωτή που παρουσιάζουν δράση αντι-πλαστικοποιητή.

4.5. Νανοσύνθετα φυλλόμορφης αργίλου (ER/Cloisite 30B Nanocomposites)

Σε αυτή την παράγραφο μελετάται η επίδραση της προσθήκης τροποποιημένων αργιλοπυριτικών ορυκτών ως έγκλεισμα σε πολυμερική εποξειδική μήτρα (ER). Όπως έχει αναφερθεί (§3.1.7) ο πληρωτής είναι φυσικός μοντμοριλλονίτης με τροποποιητή τεταρτοταγές αλκυλαμμώνιο (Cloisite 30B).

Παρουσιάζονται επίσης τα αποτελέσματα δυναμομηχανικής ανάλυσης (DMA) της α - και β -χαλάρωσης. Οι μετρήσεις DMA πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές συχνότητες για κάθε νανοσύνθετο, που οδηγεί σε προσδιορισμό της αντίστοιχης ενέργειας ενεργοποίησης (E_a). Ο έλεγχος της θερμικής συμπεριφοράς των νανοσύνθετων έγινε παράλληλα με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA). Προσδιορίστηκαν η υαλώδης μετάβαση των νανοσύνθετων και μελετήθηκε η θερμική τους σταθερότητα.

Για τον έλεγχο της μορφολογίας των νανοσύνθετων (ER/CL30B) χρησιμοποιήθηκε η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και έγινε χρήση της φασματοσκοπίας υπεριώδους (FT-IR) όπως και της περίθλασης ακτίνων - X (XRD).

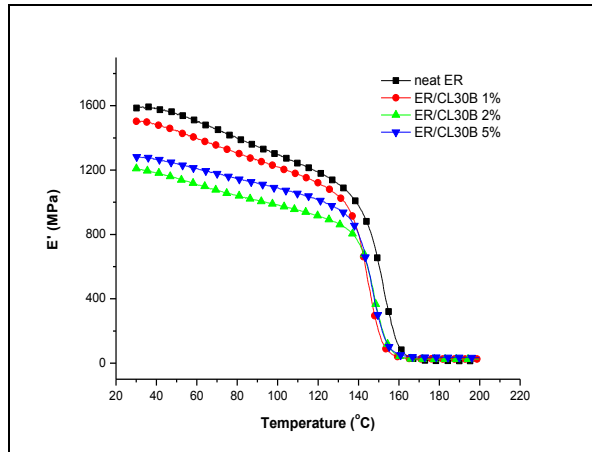
4.5.1. Δυναμική Μηχανική Ανάλυση

Με την τεχνική της δυναμομηχανικής ανάλυσης μελετάται η επίδραση της παρουσίας των φυλλόμορφων σωματιδίων του πληρωτή στις θερμομηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων ER/CL30B με περιεκτικότητες 1%, 2% και 5%κ.β. Η χαλάρωση ενός νανοσύνθετου, που υποβάλλεται σε ορισμένη εξωτερική διέγερση, επιτυγχάνεται με μοριακές κινήσεις.

Επίσης, στην παράγραφο αυτή διερευνάται το συνολικό φάσμα των θερμομηχανικών ιδιοτήτων, που περιλαμβάνει τις α - και β -χαλαρώσεις, όπου παρατηρούνται μεταβολές των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών (E' και E''), τόσο στην υαλώδη όσο και στην ελαστομερή περιοχή. Αντίστοιχη επίδραση παρατηρείται και στη μεταβολή της εφαιπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$).

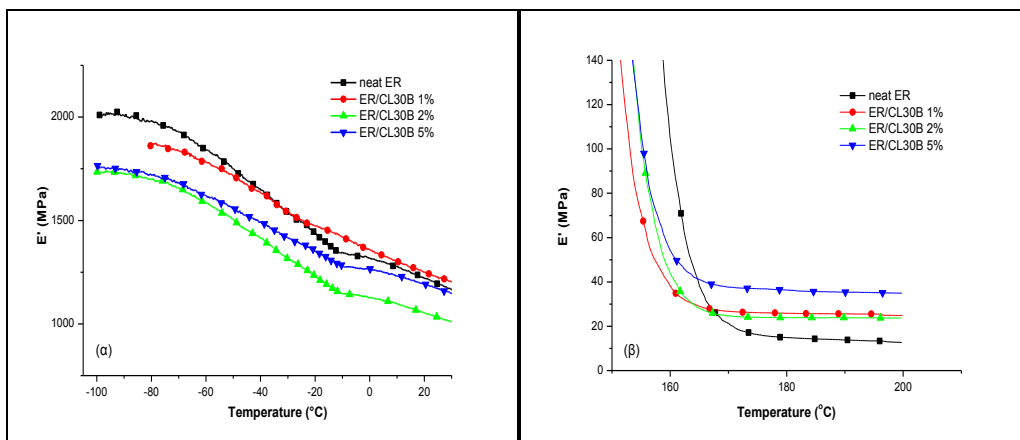
4.5.1.1. Μεταβολή μέτρου αποθήκευσης (E')

Από τις μετρήσεις δυναμομηχανικής ανάλυσης προέκυψαν οι καμπύλες μεταβολής του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης (E') που παρουσιάζονται στη συνέχεια. Οι μετρήσεις έγιναν για τα νανοσύνθετα ER/CL30B σε συνάρτηση με την θερμοκρασία, με συχνότητα διέγερσης 10Hz και ρυθμό θέρμανσης 2^oC/λεπτό. Το εύρος της περιοχής θερμοκρασιών που μετρήθηκε το κάθε δείγμα εκτείνεται από -100^oC έως και 200^oC. Στο σχήμα 4.71 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της μεταβολής του E' συναρτήσει της θερμοκρασίας από 30^oC μέχρι και 200^oC.



Σχήμα 4.71 Μεταβολή του μέτρου αποθήκευσης καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/CL30B

Το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης (E') αντιπροσωπεύει την ελαστική ενέργεια κατά την διάρκεια της παραμόρφωσης και όπως γίνεται αντιληπτό από το σχήμα 4.71 στην υαλώδη περιοχή εμφανίζεται σε χαμηλότερες τιμές σε σχέση με τις αντίστοιχες της καθαρής εποξειδικής μήτρας (ER) για την ίδια θερμοκρασία. Παράλληλα η αντίστοιχη επίδραση στην ελαστομερή περιοχή είναι πολύ ασθενής και παρουσιάζει αντίθετη συμπεριφορά, εμφανιζόμενη σε υψηλότερες τιμές ως προς της καθαρής εποξειδικής ρητίνης, γεγονός που είναι εμφανές και από το σχήμα 4.72, όπου παρουσιάζονται τα διαγράμματα της μεταβολής του E' σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T < 0^\circ\text{C}$) στην υαλώδη περιοχή (σχ.4.72(α)) και σε υψηλές θερμοκρασίες ($T > 160^\circ\text{C}$) στην ελαστομερή κατάσταση (σχ. 4.72(β)).



Σχήμα 4.72 Μεταβολή του E' της καθαρής ER και των νανοσύνθετων ER/CL30B σε (α) υαλώδη και (β) ελαστομερή περιοχή

Η μεταβολή του μέτρου αποθήκευσης (E') στη δευτερογενή μετάβαση (β-χαλάρωση), όπως φαίνεται από το διάγραμμα του σχήματος 4.72(α), παρουσιάζεται ελαττούμενη με την αύξηση της περιεκτικότητας σε CL30B και βρίσκεται σε συμφωνία με την παρατηρούμενη μεταβολή στην ελαστική περιοχή θερμοκρασιών (υψηλές θερμοκρασίες). Σταδιακά, για θερμοκρασίες μικρότερες του μηδενός ($T < 0^\circ\text{C}$), το μέτρο αποθήκευσης μειώνεται μέχρι 2%κ.β. CL30B, ενώ για μεγαλύτερη περιεκτικότητα παρουσιάζεται αύξηση του E' . Στην περιοχή θερμοκρασιών της ελαστομερούς κατάστασης η υψηλότερη τιμή του E' εμφανίζεται για την μεγαλύτερη περιεκτικότητα πληρωτή στο νανοσύνθετο ER/CL30B 5%. Για την

ενδιάμεση περιοχή θερμοκρασιών, πριν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, στην υαλώδη κατάσταση (σχ. 4.71), οι τιμές του E' παρουσιάζονται μικρότερες των αντίστοιχων της ER. Από τις καμπύλες μεταβολής του E' επιλέγονται τρεις συγκεκριμένες θερμοκρασίες, από το συνολικό εύρος, ώστε να δοθεί η δυνατότητα λεπτομερέστερης σύγκρισης των τιμών του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης, για διαφορετικές κ.β. περιεκτικότητες των νανοσύνθετων ρητίνης/πηλού. Οι τιμές του E' που προέκυψαν παρουσιάζονται στον πίνακα 4.26, για θερμοκρασίες: χαμηλή θερμοκρασία=-80°C (υαλώδης περιοχή), υψηλή θερμοκρασία=180°C (ελαστομερής περιοχή) και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (30°C).

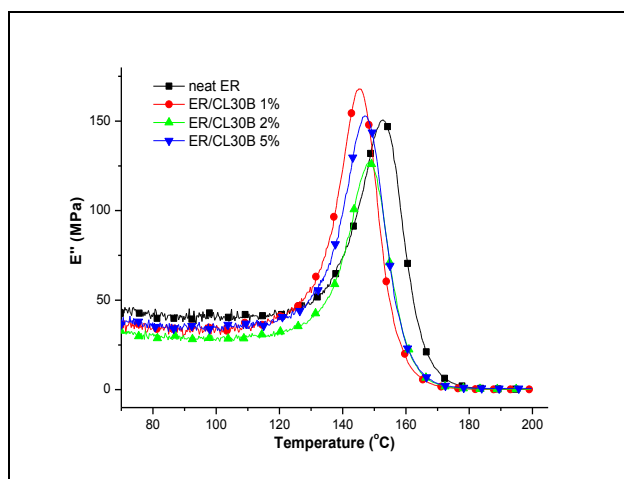
Πίνακας 4.26 Δυναμικά μέτρα αποθήκευσης καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/CL30B σε τρεις συγκεκριμένες θερμοκρασίες

Closite 30B (% κ.β.)	E' (MPa)		
	(-80°C)	(30°C)	(180°C)
0	1971,8	1593,7	14,9
1,0	1864,3	1502,5	25,9
2,0	1694,6	1208,9	23,9
5,0	1722,9	1282,6	36,3

Από τον πίνακα 4.26 που συγκεντρώνονται οι τιμές του E' , παρατηρούμε ότι για υψηλές θερμοκρασίες το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης αυξάνεται με την αύξηση την περιεκτικότητας των τροποποιημένων φυλλόμορφων αργίλων. Έτσι, στους 180°C το μέτρο αποθήκευσης εμφανίζεται μεγαλύτερο για όλα τα νανοσύνθετα ER/CL30B σε σχέση με της καθαρής εποξειδικής μήτρας. Αντιθέτως, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος το E' παρουσιάζεται μικρότερο για όλα τα νανοσύνθετα σε σχέση με το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης της καθαρής ER. Το ίδιο παρατηρείται και στις χαμηλές θερμοκρασίες, όπου η συμπεριφορά είναι παρόμοια με αυτή της περιοχής πριν την υαλώδη μετάβαση. Εδώ πρέπει να σημειώσουμε ότι το νανοσύνθετο ER/CL30B 2% παρουσιάζει ιδιαίτερη συμπεριφορά. Σε σχέση με τα υπόλοιπα νανοσύνθετα εμφανίζει την ελάχιστη τιμή μέτρου αποθήκευσης τόσο για υψηλές θερμοκρασίες (ελαστική περιοχή). όσο και για χαμηλές θερμοκρασίες (υαλώδη περιοχή). Μάλιστα εκεί το νανοσύνθετο εμφανίζει την χαμηλότερη E' , από όλα τα νανοσύνθετα αλλά και από την καθαρή εποξειδική ρητίνη. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί πιθανότατα στην ικανοποιητική διασπορά που επιτυγχάνεται στο νανοσύνθετο σε συνδυασμό με την βέλτιστη περιεκτικότητα σε άργιλο, ώστε να εμφανιστούν τα αποτελέσματα αυτά. Η συμπεριφορά αυτή του δοκιμίου ρητίνης/φυλλόμορφου αργίλου 2%κ.β. οδήγησε και στην επιλογή της συγκεκριμένης περιεκτικότητας για διερεύνηση και στα υβριδικά συστήματα που παρασκευάστηκαν και μελετώνται στο 5^ο κεφάλαιο.

4.5.1.2. Μεταβολή μέτρου αποθήκευσης (E'')

Οι μεταβολές του δυναμικού μέτρου απωλειών (E'') των νανοσύνθετων και της εποξειδικής μήτρας παρουσιάζονται στο σχήμα 4.73 ως το διάγραμμα του E'' με την μεταβολή της θερμοκρασίας (E'' -T).



Σχήμα 4.73 Καμπύλη μεταβολής του E' της καθαρής ER και των νανοσύνθετων ER/CL30B

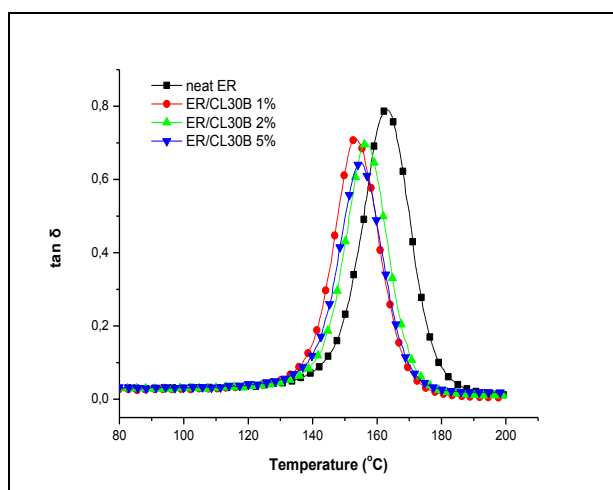
Από το σχήμα 4.73 φαίνεται ότι η τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g) μειώνεται με την παρουσία των σωματιδίων της φυλλόμορφης αργίλου, με την χαμηλότερη να εμφανίζεται στο νανοσύνθετο ER/CL30B 1%. Με την αύξηση της περιεκτικότητας μετατοπίζονται σταδιακά οι τιμές του E'' σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, χωρίς πάντως να ξεπερνούν την αντίστοιχη T_g της καθαρής πολυμερικής μήτρας.

Από το διάγραμμα της μεταβολής του δυναμικού μέτρου των απωλειών (σχ. 4.73) υπολογίζονται και παρουσιάζονται στον πίνακα 4.2, η τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g) και το ύψος της κορυφής για κάθε νανοσύνθετο με βάση τις αντίστοιχες κορυφές των E'' καμπυλών.

4.5.1.3. Μεταβολή θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g)

Στο σχήμα 4.74 παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$), συναρτήσει της θερμοκρασίας, για την καθαρή πολυμερική μήτρα (ER) και των νανοσύνθετων που παρασκευάστηκαν (ER/CL30B).

Από την μέγιστη τιμή των κορυφών, στα διαγράμματα μεταβολής της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta-T$) κάθε νανοσύνθετου ER/CL30B, υπολογίζεται η θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης (T_g) ως το σημείο που ο λόγος του δυναμικού μέτρου απωλειών (E'') προς το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης (E') γίνεται μέγιστος.



Σχήμα 4.74 Μεταβολή της $\tan\delta$ καθαρής ER και νανοσύνθετων ER /CL30B

Από τη μεταβολή της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$) που παρουσιάζεται στο σχήμα 4.74, για όλα τα νανοσύνθετα ER/CL30B και την καθαρή ER, υπολογίζεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) στο μέγιστο της καμπύλης $\tan\delta$. Οι τιμές της T_g εμφανίζονται για όλα τα νανοσύνθετα μικρότερες της καθαρής ER, ενώ την υψηλότερη T_g εμφανίζει το νανοσύνθετο ER/CL30B 2%.

Η καμπύλες μεταβολής του συντελεστή απωλειών ($\tan\delta$) που παρατηρούνται στο σχήμα 4.74, εμφανίζονται μετατοπισμένες σε υψηλότερες θερμοκρασίες ($\sim 10^\circ\text{C}$) ως προς τις αντίστοιχες της μεταβολής του δυναμικού μέτρου των απωλειών (E'') (σχ. 4.73). Η παρόμοια μεταβολή των δύο δυναμικών ιδιοτήτων ($\tan\delta$ και E'') της α -χαλάρωσης ήταν αναμενόμενη, αφού οι καμπύλες αυτές περιγράφουν την απόκριση των νανοσύνθετων πολυμερών σε εξαναγκασμένη ταλάντωση με μορφή καμπυλών συντονισμού.

Το ύψος των κορυφών στα διαγράμματα μεταβολής της $\tan\delta$, επίσης εμφανίζονται να μειώνονται σταδιακά με την αύξηση της περιεκτικότητας σε CL30B, παραμένοντας μικρότερα του αντίστοιχου ύψους της κορυφής της καθαρής εποξειδικής ρητίνης για όλα τα νανοσύνθετα ER/CL30B.

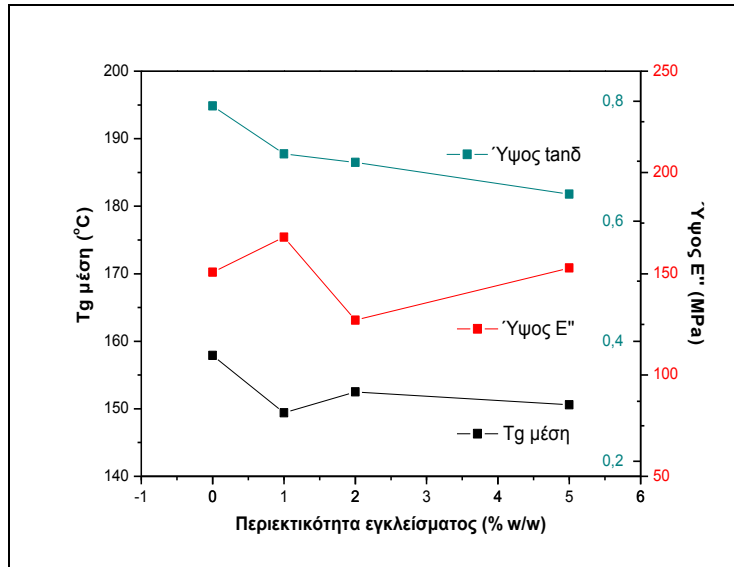
Οι αντίστοιχες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης που υπολογίζονται από τις κορυφές των διαγραμμάτων μεταβολής της $\tan\delta$ και του E'' για κάθε νανοσύνθετο παρουσιάζονται στον πίνακα 4.27, όπου συμπεριλαμβάνονται και οι αντίστοιχες τιμές της ER για πληρέστερη σύγκριση. Υπολογίζεται επίσης, η μέση τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T_{g\text{μέση}}$) από τις αντίστοιχες ($T_{g\tan\delta}$) και ($T_{gE''}$) και χρησιμοποιείται στη συνέχεια για την σύγκριση με την αντίστοιχα υπολογιζόμενη τιμή της T_{gDSC} με την τεχνική DSC.

Πίνακας 4.27 Ύψος κορυφής και τιμές T_g καμπυλών μεταβολής $\tan\delta$ και E'' καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/CL30B

Closite 30B (%κ.β.)	0%	1%	2%	5%
Ύψος $\tan\delta$	0,792	0,712	0,698	0,645
Ύψος E''	150,7	168,1	127,1	152,9
$T_{g\tan\delta}$ ($^\circ\text{C}$)	162,9	153,3	156,8	154,9
$T_{gE''}$ ($^\circ\text{C}$)	152,8	145,1	148,2	146,9
$T_{g\text{μέση}}$ ($^\circ\text{C}$)	157,9	149,2	152,5	150,9

Από τον πίνακα 4.27 φαίνεται ότι το ύψος κορυφής της $\tan\delta$ καμπύλης είναι μικρότερο για όλα τα νανοσύνθετα σε σύγκριση με το ύψος της καθαρής ρητίνης. Οπότε μπορούμε να υποθέσουμε ότι τα σωματίδια της φυλλόμορφης αργίλου (CL30B) επιδρούν στην συμπεριφορά των νανοσύνθετων αυξάνοντας την επιστρεφόμενη/αποδιδόμενη ενέργεια (αποθηκευμένη ενέργεια λόγω ελαστικής δράσης), με αντίστοιχη μείωση των ενεργειακών απωλειών με τη μορφή θερμότητας (απορροφούμενη/καταναλισκόμενη ενέργεια). Αυτή η σημαντική διαφοροποίηση στη συμπεριφορά δίνει τη δυνατότητα χρησιμοποίησης των νανοσύνθετων ER/CL30B σε διάφορες εφαρμογές.

Από τα δεδομένα του πίνακα 4.27 προκύπτει το διάγραμμα του σχήματος 4.75, στο οποίο περιλαμβάνονται οι μεταβολές των τιμών: της $T_{g\text{μέση}}$ και του ύψους κορυφής των $\tan\delta$ και E'' καμπυλών, ως συνάρτηση της %κ.β. περιεκτικότητας.

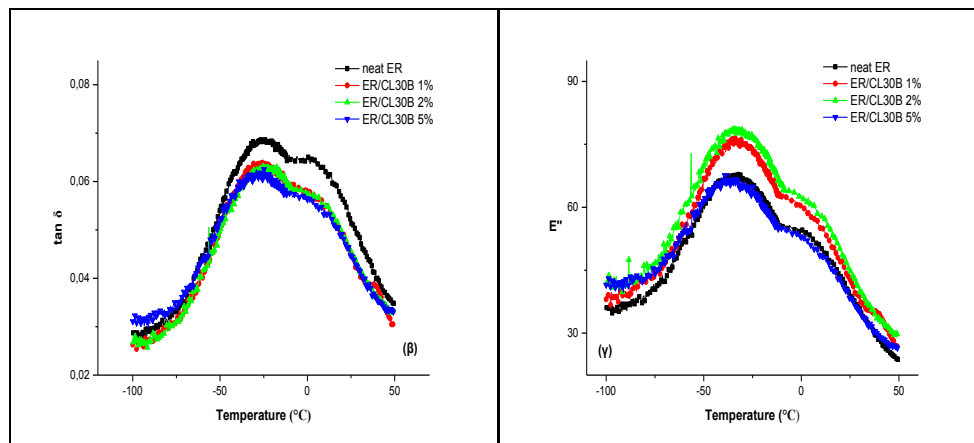


Σχήμα 4.75 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής $T_{g\text{μέση}}$ και ύψους των καμπυλών E'' και $\tan\delta$, συναρτήσει της περιεκτικότητας της CL30B

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα, η μέση τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T_{g\text{μέση}}$) μειώνεται με την παρουσία των σωματιδίων της φυλλόμορφης αργίλου, σε τιμές χαμηλότερες της καθαρής εποξειδικής μήτρας, με την μικρότερη τιμή να εμφανίζεται για το νανοσύνθετο ER/CL30B 1%.

4.5.1.4. Μεταβολές β-χαλάρωσης

Στο σχήμα 4.76 παρουσιάζονται συγκριτικά διαγράμματα της δευτερεύουσας χαλάρωσης (β-χαλάρωσης), του συντελεστή απωλειών ($\tan\delta$) και του μέτρου απωλειών (E''), για τα νανοσύνθετα ρητίνης/φυλλόμορφης αργίλου με την αντίστοιχη καμπύλη μεταβολής της καθαρής ρητίνης στα 10Hz.



Σχήμα 4.76 Διαγράμματα των (α) $\tan\delta$ και (β) E'' στη β-χαλάρωση για τα νανοσύνθετα ER/CL30B και την καθαρή ER

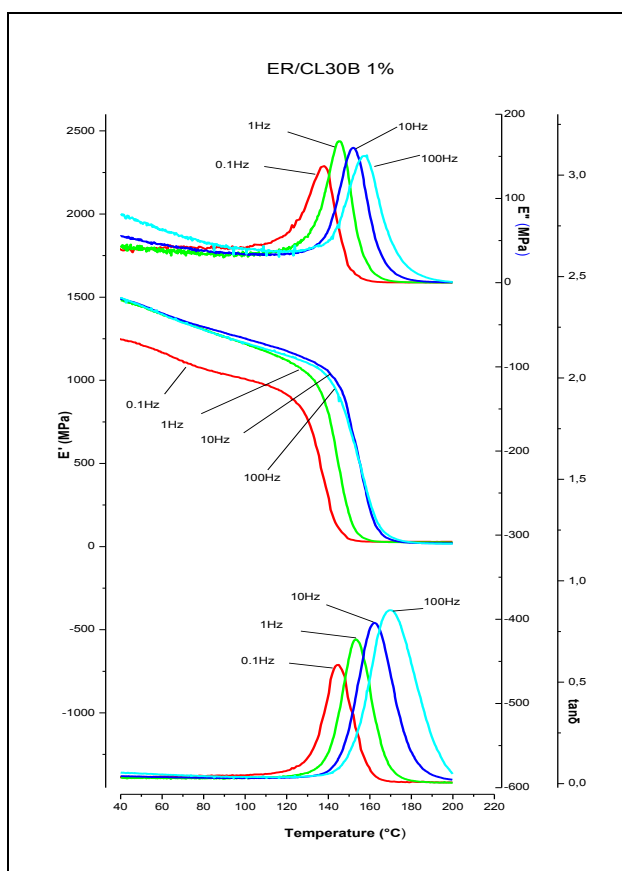
Η μορφή των διαγραμμάτων της β-χαλάρωσης, παραπέμπει πολύ καθαρά στην ύπαρξη τουλάχιστον δύο χαρακτηριστικών και διαφορετικών β_1 - και β_2 - χαλαρώσεων ή/και ταλαντώσεων, οι οποίες εμφανίζονται επικαλυπτόμενες. Οι δύο ευδιάκριτες κορυφές εμφανίζονται τόσο στην καμπύλη μεταβολής της $\tan\delta$ όσο και του E'' . Όσον αφορά τις

καμπύλες μεταβολής της εφαπτομένης των απωλειών των νανοσύνθετων (σχ. 4.76(α)) παρουσιάζουν χαμηλότερα ύψη σε σχέση με την καθαρή εποξειδική ρητίνη και διαπιστώνεται ότι η μεταβολή της περιεκτικότητας του πληρωτή (CL30B) δεν δείχνει να επηρεάζει την συμπεριφορά των νανοσύνθετων ER/CL30B στην περιοχή της β-χαλάρωσης. Επίσης δεν παρατηρείται εμφανής μετατόπιση της κορυφής της β-χαλάρωσης (T_{β}) των νανοσύνθετων σε υψηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με την αντίστοιχη τιμή T_{β} της καθαρής εποξειδικής μήτρας. Εξαιρέση αποτελεί το νανοσύνθετο ER/CL30B 2% που εμφανίζει μικρή μετατόπιση της T_{β} προς υψηλότερη θερμοκρασία (σχ. 4.76(β)).

4.5.2. Ενέργειες Ενεργοποίησης

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται οι ενέργειες ενεργοποίησης, E_{α} της α-χαλάρωσης και E_{β} για την β-χαλάρωση των νανοσύνθετων ER/CL30B και της εποξειδικής πολυμερικής μήτρας. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις DMA σε τέσσερις διαφορετικές συχνότητες και στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν οι αντίστοιχες τιμές της T_g από το μέγιστο των καμπυλών μεταβολής της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$).

Ο υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης, πραγματοποιήθηκε με δυναμομηχανικές μετρήσεις στις συχνότητες: 0,1Hz, 1Hz, 10Hz και 100Hz σε ένα θερμοκρασιακό εύρος από 30°C έως 200°C. Τα αποτελέσματα των τριών βασικών δυναμικών ιδιοτήτων ($\tan\delta$, E' και E'') παρουσιάζονται συγκεντρωτικά συναρτήσει της θερμοκρασίας και για όλες τις συχνότητες, ενδεικτικά για το νανοσύνθετο ER/CL30B 1% στο σχήμα 4.77.



Σχήμα 4.77 Διάγραμμα DMA μεταβολής των δυναμικών παραμέτρων E' , E'' και $\tan\delta$ του νανοσύνθετου ER/CL30B 1%, σε τέσσερις διαφορετικές συχνότητες [450]

Στα διαγράμματα μεταβολής του συντελεστή απωλειών ($\tan\delta$) και των δυναμικών μέτρων αποθήκευσης (E') και απωλειών (E'') που περιλαμβάνονται στο σχήμα 4.77 παρατηρείται μετατόπιση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης προς υψηλότερες θερμοκρασίες με την αύξηση της συχνότητας μέτρησης, τόσο για το E'' όσο και της $\tan\delta$. Επίσης, το E' καταγράφεται με αυξημένες τιμές για μεγαλύτερες συχνότητες στην υαλώδη κατάσταση, ενώ η τιμή του δεν μεταβάλλεται σημαντικά στην ελαστική περιοχή θερμοκρασιών.

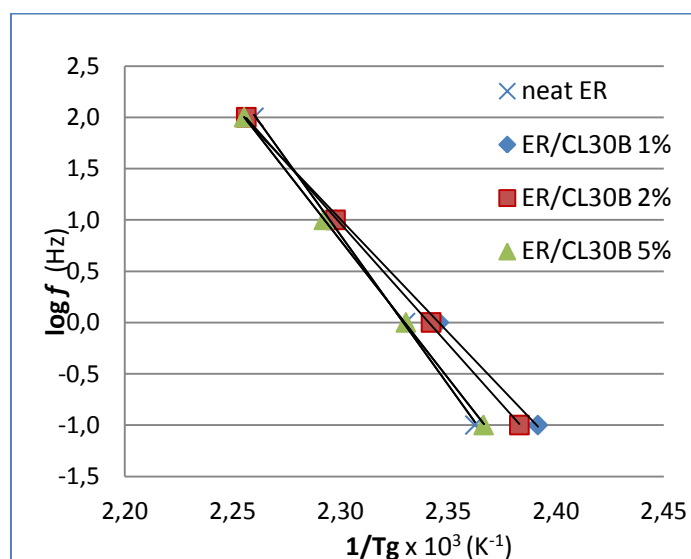
4.5.2.1. Η ενέργεια ενεργοποίησης στην α -χαλάρωση

Από τις σχετικές μετρήσεις DMA στις τέσσερις διαφορετικές συχνότητες, υπολογίζονται όπως έχει ήδη αναφερθεί (§4.1.2) οι αναγκαίες παράμετροι για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) του κάθε νανοσύνθετου (ER/CL30B) και παρουσιάζονται ως δεδομένα του πίνακα 4.28.

Πίνακας 4.28 Παράμετροι υπολογισμού της E_a

f (Hz)	log f	T _g (K)				1/T _g x10 ³ (K ⁻¹)			
		ER	1%	2%	5%	ER	1%	2%	5%
0,1	-1	422,6	418,1	419,6	422,6	2,366	2,392	2,383	2,367
1	0	429,1	426,3	427,0	429,1	2,330	2,346	2,342	2,330
10	1	435,6	435,2	435,2	436,2	2,296	2,298	2,298	2,292
100	2	442,5	443,1	443,2	443,4	2,260	2,257	2,256	2,255

Τα αποτελέσματα υπολογισμών στα νανοσύνθετα ER/CL30B που πραγματοποιήθηκαν σχετικές μετρήσεις δυναμομηχανικής ανάλυσης για τις τέσσερις συχνότητες (πίν. 4.28) δείχνονται σχηματικά στο διάγραμμα $\log f - 1/T_g$ (σχ. 4.78). Τα σημεία κάθε νανοσύνθετου δείχνουν γραμμική συμπεριφορά, γεγονός που αποτελεί ένδειξη ότι η διαδικασία ενεργοποίησης οφείλεται σε ενδομοριακές κινήσεις της κύριας πολυμερικής αλυσίδας και είναι ανεπηρέαστη από κινήσεις πλευρικές ή άλλων ομάδων (κινήσεις α -μετάβασης).



Σχήμα 4.78 Διάγραμμα Arrhenius ER και νανοσύνθετων ER/CL30B στην α -χαλάρωση

Η αναπαράσταση της εξίσωσης Arrhenius πραγματοποιείται γραφικά με την εφαρμογή της ευθείας μεταξύ των σημείων, της οποίας η κλίση είναι ανάλογη με την ενέργεια

ενεργοποίησης, όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενη παράγραφο (§4.1.2, σχέση 4.3). Από την αντίστοιχη κλίση της βέλτιστης ευθείας υπολογίζεται και η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a). Στον πίνακα 4.29 περιλαμβάνονται εκτός της E_a , οι τιμές των αντίστοιχων μέτρων αποθήκευσης (E') και του ποσοστού % ελάττωσης του E' που προσδιορίστηκε όπως σε προηγούμενη παράγραφο (§4.1.2, σχέση 4.4). Όλα τα νανοσύνθετα παρουσιάζουν ελάττωση του E' σε σχέση με την ER, ενώ μεγαλύτερη ποσοστιαία μείωση του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης (κατά ~24%) παρατηρείται στο νανοσύνθετο με περιεκτικότητα CL30B 2%κ.β.

Πίνακας 4.29 Ενέργειες ενεργοποίησης στην α -χαλάρωση

Cloisite 30B (%κ.β.)	E_a (kJ/mol)	E' (MPa)	E' (%) παραμένον
ER	243	1594	0
1	184	1503	5,7
2	196	1209	24,1
5	224	1283	19,5

Η ενέργεια ενεργοποίησης της υαλώδους μετάβασης της εποξειδικής ρητίνης υπολογίζεται εντός της περιοχής για τις εποξειδικές ρητίνες (200–450kJ/mol) που απαντάται στη βιβλιογραφία [187, 449-451]. Από τα δεδομένα του πίνακα 4.29 φαίνεται ότι η ενέργεια ενεργοποίησης όλων των νανοσύνθετων συστημάτων με πληρωτή CL30B υπολογίζεται χαμηλότερη από την αντίστοιχη E_a της καθαρής εποξειδικής ρητίνης. Η συμπεριφορά αυτή παραπέμπει στο συμπέρασμα ότι ο πληρωτής CL30B, συμπεριφέρεται ως πλαστικοποιητής που απαιτεί λιγότερη ενέργεια για μετάβαση των υλικών σε όγκιμη κατάσταση.

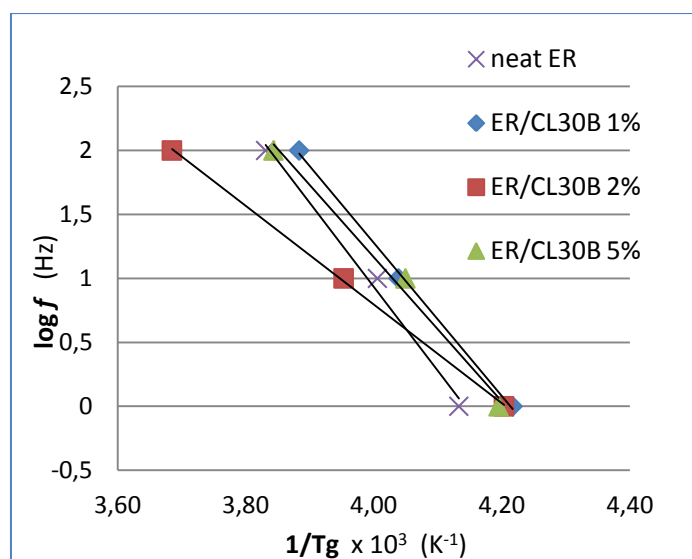
4.5.2.2. Η ενέργεια ενεργοποίησης στην β -χαλάρωση

Από τα διαγράμματα μεταβολής της $\tan\delta$ υπολογίζεται, στις χαμηλές θερμοκρασίες ($T < 0^\circ\text{C}$), με παρόμοιο τρόπο η ενέργεια ενεργοποίησης και για την β -χαλάρωση, ενώ μπορεί να υπολογιστεί και από τα αντίστοιχα διαγράμματα μεταβολής του μέτρου των απωλειών (E'') [454]. Στον πίνακα 4.30 παρουσιάζονται συγκεντρωμένες οι αναγκαίες παράμετροι για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης στη β -χαλάρωση, οι οποίες προέκυψαν από τις σχετικές μετρήσεις δυναμικής μηχανικής ανάλυσης στα νανοσύνθετα ER/CL30B, για τις τρεις διαφορετικές συχνότητες σε 1Hz, 10Hz και 100Hz.

Πίνακας 4.30 Παράμετροι υπολογισμού της E_b

f (Hz)	log(f)	T_g (K)				$1/T_g \times 10^3$ (K^{-1})			
		ER	1%	2%	5%	ER	1%	2%	5%
1	0	242,0	237,1	237,9	238,4	4,133	4,217	4,204	4,195
10	1	249,6	247,6	253,0	246,9	4,006	4,039	3,953	4,050
100	2	261,0	257,5	271,4	260,2	3,831	3,884	3,685	3,844

Τα διαγράμματα Arrhenius, με τα αντίστοιχα σημεία που προσδιορίστηκαν από τα δεδομένα του πίνακα 4.30, παρατίθενται στο σχήμα 4.79 για την καθαρή ER και τα νανοσύνθετα ER/CL30B με περιεκτικότητες 1%, 2% και 5%κ.β. Τα σημεία που προσδιορίζονται τελικά βρίσκονται και εδώ σε ευθεία γραμμή, συμπεριφορά η οποία παραπέμπει στο συμπέρασμα ότι ο πληρωτής (CL30B) λειτουργεί ως πλαστικοποιητής.



Σχήμα 4.79 Διάγραμμα Arrhenius ER και νανοσύνθετων ER/CL30B στην β-χαλάρωση

Από την κλίση των ευθειών στα διαγράμματα του σχήματος 4.79 υπολογίζονται οι τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης της β-χαλάρωσης (E_{β}), οι οποίες περιλαμβάνονται στον πίνακα 4.31. Περιλαμβάνονται ακόμη και οι θερμοκρασίες, της κύριας κορυφής της β-χαλάρωσης ($T_{\beta 1}$) και της δευτερεύουσας πλευρικής κορυφής (shoulder, $T_{\beta 2}$).

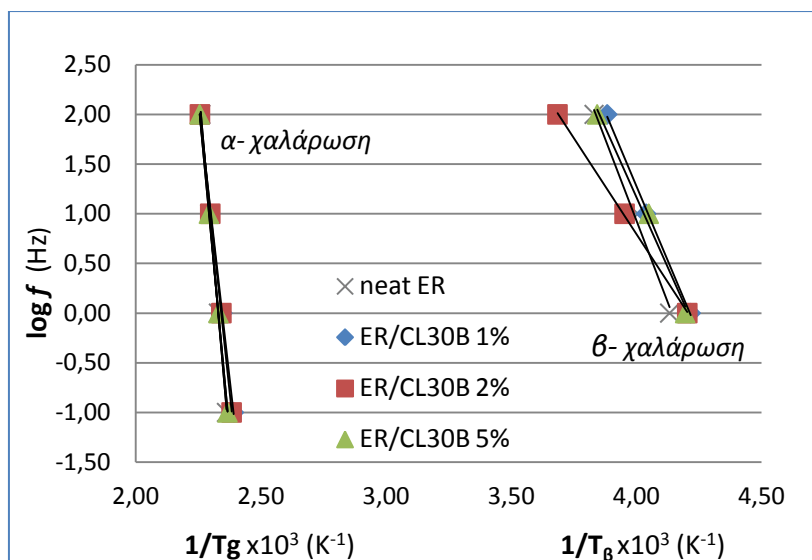
Πίνακας 4.31 Ενέργειες ενεργοποίησης στην β-χαλάρωση

Cloisite 30B (%κ.β.)	$T_{\beta 1}$ (°C) (στα 10Hz)	$T_{\beta 2}$ (°C) (στα 10Hz)	E_{β} (kJ/mol)
ER	-28,8	0,8	54,6
1	-24,7	-0,8	49,8
2	-24,2	-1,6	32,1
5	-24,5	-2,0	46,8

Όπως εμφανίζεται στον πίνακα 4.31, οι υπολογιζόμενες τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης (E_{β}) στη β-χαλάρωση των νανοσύνθετων ER/CL30B υπολογίζονται σε χαμηλότερες τιμές από την αντίστοιχη E_{β} της εποξειδικής μήτρας. Όπως παρόμοια συμβαίνει και για την E_{α} στην α-χαλάρωση (πίν. 4.29), οπότε μπορούμε να υποθέσουμε ότι η παρουσία των νανοσωματιδίων CL30B λειτουργεί επίσης ως πλαστικοποιητής και για τις χαμηλές θερμοκρασίες. Η ελάχιστη τιμή είναι $E_{\beta} = 32,1 \text{ kJ/mol}$ παρουσιάζεται στο νανοσύνθετο ER/CL30B 2%, ενώ η αυξημένη τιμή για μεγαλύτερη περιεκτικότητα, ενδεχομένως οφείλεται πιθανώς σε παρουσία συσσωματωμάτων και στο μειωμένο βαθμό διασποράς του CL30B.

Οι προσδιοριζόμενες θερμοκρασίες ($T_{\beta 1}$ και $T_{\beta 2}$) για την β-χαλάρωση, μεταβάλλονται διαφορετικά ως προς την αντίστοιχη τιμή της καθαρής ER, με την παρουσίας των σωματιδίων του πληρωτή. Ειδικότερα, η παρουσία της φυλλόμορφης αργίλου (CL30B) οδηγεί την $T_{\beta 1}$ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, ενώ η αύξηση της περιεκτικότητας των σωματιδίων του πληρωτή μετατοπίζει ελαφρώς τις τιμές της $T_{\beta 2}$ σταδιακά προς χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Το συγκριτικό διάγραμμα που εμφανίζεται στο σχήμα 4.80 περιλαμβάνει τα διαγράμματα Arrhenius, που προέκυψαν και εμφανίζονται στα σχήματα 4.78 και 4.79, για τον υπολογισμό των ενεργειών ενεργοποίησης καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/CL30B, σε α- και β- χαλάρωση (E_{α} και E_{β}).



Σχήμα 4.80 Συγκριτικό διάγραμμα υπολογισμού ενεργειών ενεργοποίησης E_α και E_β , σε α - και β - χαλάρωση της ER και των νανοσύνθετων ER/CL30B

Όπως φαίνεται από το σχήμα 4.80, οι τιμές της E_α για την εποξειδική ρητίνη είναι πολύ κοντά με αυτές των νανοσύνθετων στη α -χαλάρωση (κλίση $\sim 90^\circ$). Επίσης, είναι εμφανής η διαφορετική κλίση που παρουσιάζουν οι ευθείες υπολογισμού των ενεργειών ενεργοποίησης που αντιστοιχούν στην α -χαλάρωση με τις αντίστοιχες της β -χαλάρωσης [450], λόγω της διαφορετικής ενέργειας ενεργοποίησης (E_α και E_β) σε κάθε μετάβαση.

4.5.3. Πυκνότητα σταυροδεσμών

Ο υπολογισμός της πυκνότητας σταυροδεσμών (n) κάθε νανοσύνθετου εποξειδική ρητίνης/φυλλόμορφης αργίλου πραγματοποιήθηκε μέσω της σχέσης που αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο (§4.1.3, σχέση 4.7).

Από τις γραφικές παραστάσεις του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης E' του σχήματος 4.72(β), υπολογίστηκαν στην ελαστική περιοχή τα δυναμικά μέτρα αποθήκευσης για θερμοκρασίες κατά 30°C υψηλότερες της αντίστοιχης θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T_g+30\text{K}$) όλων των νανοσύνθετων υλικών. Στον πίνακα 4.32 περιλαμβάνονται οι αναγκαίες παράμετροι για τον υπολογισμό της πυκνότητας των σταυροδεσμών και η προκύπτουσα τιμή της πυκνότητας (n) κάθε νανοσύνθετου ER/CL30B.

Πίνακας 4.32 Παράμετροι υπολογισμού της πυκνότητας σταυροδεσμών

NANOΣΥΝΘΕΤΑ ER/CL30B (%κ.β.)	E' (MPa)	T_g+30 ($^\circ\text{C}$)	T_g+30 (K)	n ($\times 10^{-3}$)
	σε ($T_g+30^\circ\text{C}$)	(DMA)	(DMA)	(mole/cm ³)
0	13,4	192,9	465,9	1,15
1	25,9	183,3	456,3	2,28
2	24,0	186,8	459,8	2,09
5	35,4	184,9	457,9	3,10

Το πλήθος των σταυροδεσμών ($N/2$) υπολογίζεται ως το ήμισυ του αριθμού των παραγόμενων τμημάτων πολυμερικής αλυσίδας (N) μεταξύ δύο σταυροδεσμών από τη σχέση 4.8 ($N = 2nN_A$), όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο §4.1.3.

Οι υπολογιζόμενες, από την σχέση αυτή, τιμές του πλήθους των σταυροδεσμών εμφανίζονται στον πίνακα 4.33 για το σύνολο των νανοσύνθετων ER/CL30B, μαζί με τις υπολογισθείσες πυκνότητες σταυροδεσίματος (n) (πίν. 4.32).

Πίνακας 4.33 Πυκνότητες σταυροδεσίματος και πλήθος σταυροδεσμών

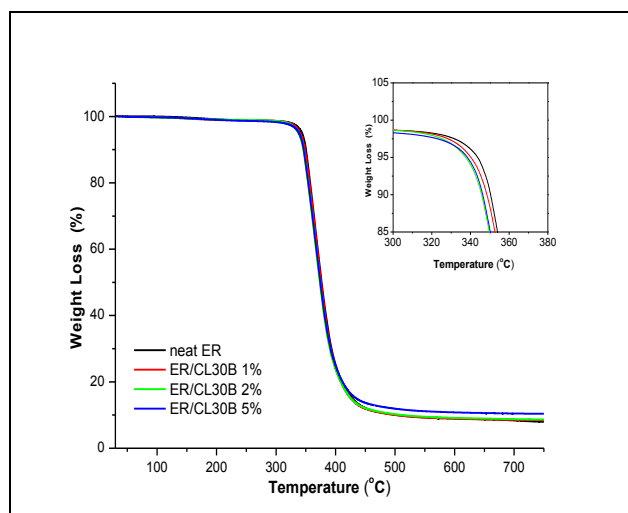
ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ER/CL30B (%κ.β.)	n ($\times 10^{-3}$) (mol/cm³)	$N/2$ ($\times 10^{20}$) (πλήθος σταυροδεσμών/cm³)
0	1,15	6,93
1	2,28	13,73
2	2,09	12,59
5	3,10	18,67

Η πυκνότητα των σταυροδεσμών (n), για όλα τα νανοσύνθετα υλικά ER/CL30B, εμφανίζεται σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με την πυκνότητα σταυροδεσμών της καθαρής εποξειδικής μήτρας. Εμφανίζεται έτσι, από διπλάσια ($n=2,28\text{mol/cm}^3$) στο νανοσύνθετο ER/CL30B 1% έως και σχεδόν τριπλάσια ($n=3,10\text{mol/cm}^3$) για το νανοσύνθετο ER/CL30B 5%, σε σχέση με την αντίστοιχη της καθαρής ER ($n=1,15\text{mol/cm}^3$). Επίσης,, η υψηλότερη πυκνότητα σταυροδεσμών παρατηρείται στο νανοσύνθετο με 5%κ.β. περιεκτικότητα σε CL30B, παραπέμποντας στο σχηματισμό ενός πυκνότερου δικτυώματος της πολυμερική μήτρας σε σχέση με τις μικρότερες περιεκτικότητες. Όπως παρατηρείται, από τον πίνακα 4.33 και οι τιμές του υπολογιζόμενου πλήθους σταυροδεσμών βρίσκονται σε συμφωνία και με την αντίστοιχη πυκνότητα των σταυροδεσμών (n). Επίσης, τόσο από τις τιμές των θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης (μέγιστη), όσο και από τις τιμές πυκνότητας σταυροδεσμών (ελάχιστη), συνάγεται ότι το νανοσύνθετο ER/CL30B 2% παρουσιάζει ιδιαίτερη συμπεριφορά και αποτελεί τον λόγο επιλογής της περιεκτικότητας αυτής (2%κ.β. CL30B) και για τα υβριδικά σύνθετα.

4.5.4. Θερμοσταθμική Ανάλυση

Τα νανοσύνθετα υλικά ER/CL30B και η καθαρή εποξειδική μήτρα (ER), μετρήθηκαν με θερμοσταθμική ανάλυση (TGA) για την περιοχή θερμοκρασιών από 30°C έως 800°C, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min και αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου (N₂).

Στο σχήμα 4.81 παρουσιάζονται, ως εκατοστιαία απώλεια βάρους, τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης όλων των νανοσύνθετων ρητίνης/φυλλόμορφης αργίλου και της καθαρής ER.



Σχήμα 4.81 Θερμοσταθμικές καμπύλες ER και νανοσύνθετων ER/CL30B

Από τις θερμοσταθμικές καμπύλες που παρατίθενται στο σχήμα 4.81 φαίνεται να είναι μικρή η μεταβολή της θερμοκρασίας έναρξης διάσπασης ($T_{5\%}$). Οι τιμές που καταγράφηκαν δείχνονται στον πίνακα 4.34. Τα νανοσύνθετα φαίνεται να παρουσιάζουν καλή θερμική σταθερότητα μέχρι και τους 340°C, με μέγιστη θερμοκρασία αποσύνθεσης πάνω από 360°C. Η θερμική διάσπαση της πολυμερικής μήτρας και των νανοσύνθετων εμφανίζεται παρόμοια και συνεχίζει σχεδόν με ίδιο ρυθμό μέχρι τους 430°C.

Στην περιοχή θερμοκρασιών από 430°C έως 550°C, η παρουσία των τροποποιημένων νανοσωματιδίων της φυλλόμορφης αργίλου στο πολυμερές πλέγμα της μήτρας, επηρεάζει ελαφρώς την θερμική σταθερότητα των νανοσύνθετων. Η παρατηρούμενη απώλεια βάρους της εποξειδικής ρητίνης γίνεται σχεδόν με τον ίδιο ρυθμό όπως και για τα νανοσύνθετα ER/CL30B με χαμηλές περιεκτικότητες (1% και 2%κ.β.), ενώ στο νανοσύνθετο ER/CL30B 5% φαίνεται λόγω αυξημένης περιεκτικότητας να παρουσιάζει μεγαλύτερο βάρος υπολείμματος. Η εκατοστιαία απώλεια της συνολικής μάζας των νανοσύνθετων ρητίνης/CL30B υπολογίσθηκε στους 600°C και καταγράφεται ως το παραμένον % υπόλειμμα στον πίνακα 4.34.

Πίνακας 4.34 Θερμοκρασία έναρξης διάσπασης και απώλεια μάζας (%) καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/CL30B συναρτήσει της περιεκτικότητας

Cloisite 30B (%κ.β.)	0	1,0	2,0	5,0
$T_{5\%}$ ($^{\circ}C$)	343,6	340,7	337,1	338,5
% βάρος υπολείμματος (στους 600°C)	8,3	8,7	9,5	11,2

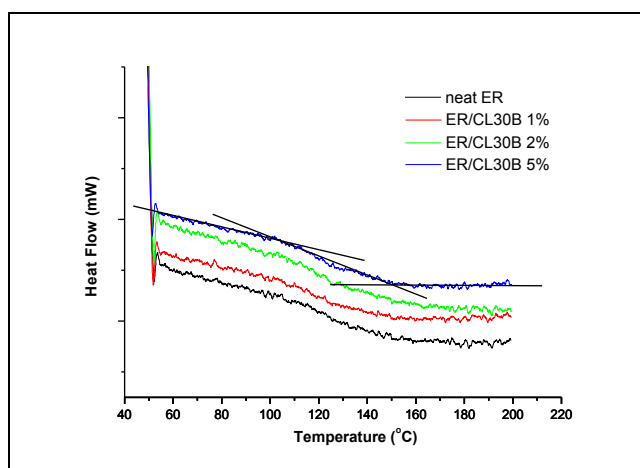
Η υπολογιζόμενη τιμή θερμοκρασίας έναρξης της διάσπασης ($T_{5\%}$) των νανοσύνθετων φαίνεται να κυμαίνεται σε πολύ στενή περιοχή θερμοκρασιών, από 337°C μέχρι 344°C, γεγονός που υποδηλώνει την αρκετά ασθενή επίδραση του φυλλόμορφου πληρωτή στη θερμική σταθερότητα των νανοσύνθετων ER/CL30B σε αυτές τις περιεκτικότητες. Παράλληλα για όλα τα νανοσύνθετα η θερμοκρασία έναρξης της διάσπασης παρουσιάζεται μικρότερη της καθαρής ρητίνης. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία των οργανικών μορίων που χρησιμοποιούνται για την τροποποίηση της αργίλου, τα οποία ενδεχομένως

παρουσιάζουν αποσταθεροποιητική επίδραση επί της εποξειδικής μήτρας, όπως έχει παρατηρηθεί και επισημανθεί και από άλλους ερευνητές [186, 489].

Στους 600°C, όπως φαίνεται από τον πίνακα 4.34, η καθαρή εποξειδική ρητίνη εμφανίζει χαμηλότερο υπολειμματικό βάρος (%) σε σχέση με όλα τα νανοσύνθετα ER/CL30B, ενώ η αύξηση της περιεκτικότητας σε πληρωτή CL30B φαίνεται να αυξάνει το υπολειμματικό βάρος των νανοσύνθετων, με το μεγαλύτερο να εμφανίζεται στο ER/CL30B 5% (11,2%).

4.5.5. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Θερμικός χαρακτηρισμός όλων των νανοσύνθετων ER/CL30B πραγματοποιήθηκε και με την τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Υπολογίσθηκαν οι αντίστοιχες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T_{gDSC}). Η θερμική κατεργασία διατηρήθηκε όπως έχει περιγραφεί σε προηγούμενο κεφάλαιο (§3.3.3), σε θερμοκρασιακή περιοχή από 50°C μέχρι 200°C και ρυθμό θέρμανσης 10°C/min. Στο σχήμα 4.82 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα DSC των νανοσύνθετων ER/CL30B περιεκτικότητας 1%, 2% και 5%κ.β. σε CL30B, σε σύγκριση με της καθαρής εποξειδικής ρητίνης (ER).



Σχήμα 4.82 Θερμογραφήματα DSC νανοσύνθετων ER/CL30B και καθαρής ER

Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T_{gDSC}) που προσδιορίστηκαν από τα αντίστοιχα θερμογράμματα DSC, από το σημείο καμπής της μετάβασης που ενδεικτικά παρουσιάζεται στο σχήμα 4.82, παρατίθενται συνολικά στον πίνακα 4.35 για όλα τα νανοσύνθετα ER/CL30B και την καθαρή ER. Στον πίνακα επίσης περιλαμβάνονται, για την σχετική σύγκριση μεταξύ τους, και οι υπολογισθείσες τιμές της $T_{g\mu\epsilon\sigma\eta}$ από τις μετρήσεις DMA στις καμπύλες μεταβολής της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$) και του δυναμικού μέτρου απωλειών (E'') που παρουσιάζονται στον πίνακα 4.27.

Πίνακας 4.35 Θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης νανοσύνθετων ER/CL30B και καθαρής ER υπολογισμένες από τις τεχνικές DSC και DMA (μέσες τιμές)

Cloisite 30B (%κ.β.)	0	1,0	2,0	5,0
T_g (°C) (DSC)	134,9	126,7	131,2	127,8
$T_{g\mu\epsilon\sigma\eta}$ (°C) (DMA)	157,7	149,2	152,5	150,9
ΔT_g (°C)	22,8	22,5	21,3	23,1

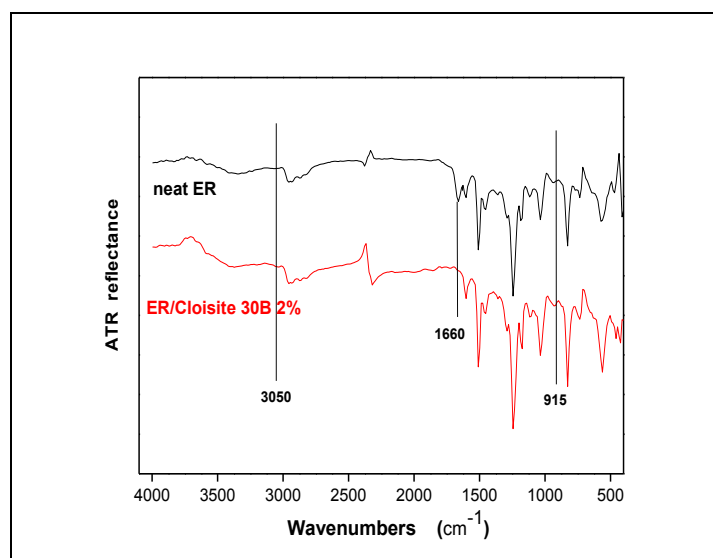
Από τις μετρήσεις DSC που περιλαμβάνονται στον πίνακα 4.35 φαίνεται ότι οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης κυμαίνονται σε πολύ στενό εύρος, από 126°C μέχρι 135°C. Επίσης, η παρουσία των νανοσωματιδίων της φυλλόμορφης αργίλου (CL30B) φαίνεται να μετατοπίζει την τιμή της T_{gDSC} σε χαμηλότερες της ER θερμοκρασίες δρώντας ως πλαστικοποιητής.

Αντίστοιχη συμπεριφορά των υλικών παρατηρείται στην α -χαλάρωση με βάση τις τιμές της T_g οι οποίες προσδιορίστηκαν από τις μετρήσεις DMA. Συγκρινόμενες οι T_g που υπολογίζονται από τις τεχνικές DSC και DMA, εμφανίζουν μέση διαφορά η οποία κυμαίνεται περίπου σε $\Delta T_g \approx 22^\circ\text{C}$, για όλες τις %κ.β. περιεκτικότητες σε CL30B των νανοςύνθετων και της καθαρής ER, όπως φαίνεται στην τελευταία γραμμή του πίνακα 4.35.

Το νανοςύνθετο ER/CL30B 2% παρουσιάζει, την μικρότερη διαφορά μεταξύ των τιμών T_g ($\Delta T_g = 21,3^\circ\text{C}$) και ταυτόχρονα προσδιορίστηκαν σ' αυτό οι μέγιστες τιμές των θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης, $T_{gDSC} = 131,2^\circ\text{C}$ και $T_{g\text{μέση}} = 152,5^\circ\text{C}$. Το υλικό αυτό είναι, σύμφωνα με προηγούμενους υπολογισμούς, εκείνο που παρουσίασε την μικρότερη πυκνότητα σταυροδεσίματος ($n = 2,09 \text{ mol/cm}^3$) και το μικρότερο πλήθος σταυροδεσμών ($N/2 = 12,59 \times 10^{20} / \text{cm}^3$).

4.5.6. Φασματοσκοπία Υπερύθρου

Στο σχήμα 4.83 δείχνονται τα φάσματα υπερύθρου (ATR-FTIR) της καθαρής εποξειδικής ρητίνης (ER) και του νανοςύνθετου ER/CL30B 2%. Όπως και στην περίπτωση των νανοςύνθετων ER/mMWCNTs 0,1% (σχ. 4.14) δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στα δύο φάσματα όπου κυριαρχούν οι ταινίες της πολυμερούς εποξειδικής μήτρας (ER). Η μόνη σημαντική διαφοροποίηση αφορά και εδώ την απουσία της ταινίας στους 1660 cm^{-1} στο φάσμα του νανοςύνθετου ER/CL30B 2% που οφείλεται στην ύπαρξη αμιδικών ομάδων. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί και στην περίπτωση αυτή να αποδοθεί στην δημιουργία "άλατος" δια ιοντικών δεσμών μεταξύ του αζώτου των αμιδικών ομάδων και του οξυγόνου της αργίλου CL30B 2% ή στο σχηματισμό γεφυρών υδρογόνου με τα υδρογόνα των υδροξυλίων (-OH) της αργίλου.



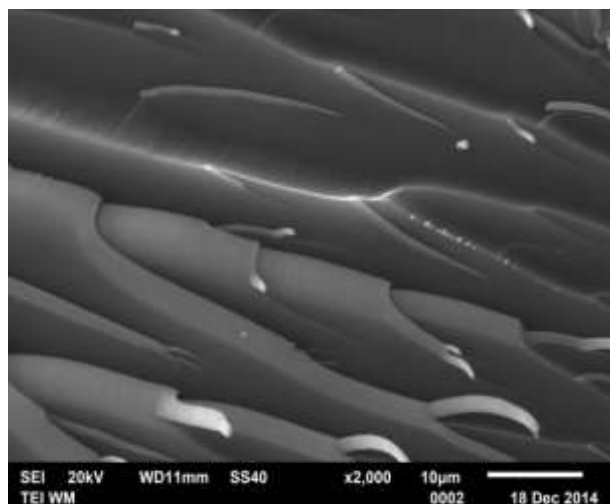
Σχήμα 4.83 Φάσματα ATR-FTIR καθαρής ER και νανοςύνθετου ER/CL30B 2%

Στα φάσματα ATR-FTIR τόσο της καθαρής εποξειδικής μήτρας (ER), όσο και του νανοςύνθετου (ER/CL30B 2%) απουσιάζουν οι χαρακτηριστικές δονήσεις στους 915 cm^{-1} και 3050 cm^{-1} . Από το

γεγονός αυτό μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η προσθήκη των νανοσωματιδίων της φυλλόμορφης αργίλου (CL30B) δεν εμποδίζει την ολοκλήρωση της αντίδρασης σκλήρυνσης της εποξειδικής μήτρας και την επέκταση της διασταυρούμενης σύνδεσης (crosslinking) που πραγματοποιείται [490].

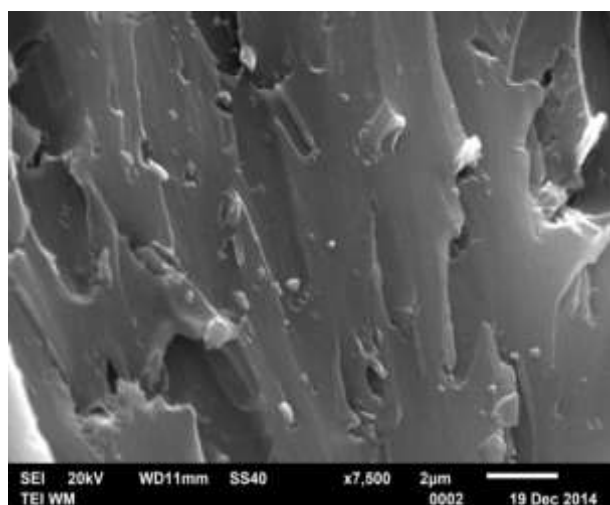
4.5.7. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Η μορφολογία της επιφάνειας των νανοςύνθετων ER/CL30B, ελέγχθηκε επίσης με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Στο σχήμα 4.84 παρουσιάζεται με απεικόνιση SEM η επιφάνεια θραύσης του δείγματος καθαρής εποξειδικής ρητίνης (ER).



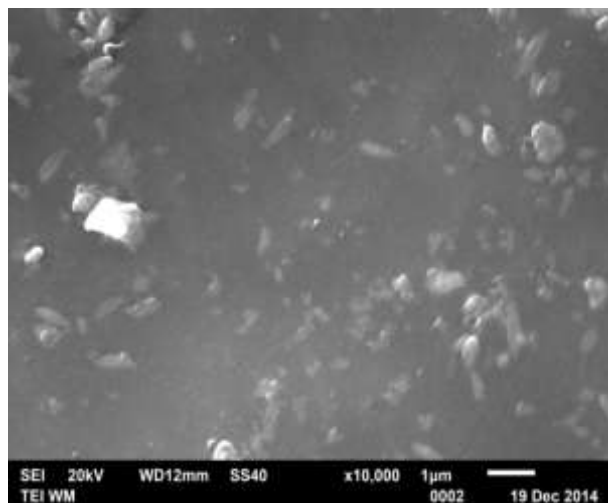
Σχήμα 4.84 Απεικόνιση SEM καθαρής εποξειδικής μήτρας

Στα σχήματα 4.85 και 4.86 περιλαμβάνονται ενδεικτικές απεικονίσεις SEM θραυσμάτων των νανοςύνθετων ER/CL30B με περιεκτικότητες 2%κ.β. και 5%κ.β. αντίστοιχα. Η σύνθεση των νανοςύνθετων, όπως προκύπτει και από τις απεικονίσεις SEM, ήταν επιτυχής καθώς είναι εμφανής η ικανοποιητική διασπορά των νανοσωματιδίων CL30B, ιδίως στο νανοςύνθετο περιεκτικότητας 2%κ.β. σε σωματίδια πληρωτή CL30B (σχ. 4.85).



Σχήμα 4.85 Απεικόνιση SEM νανοςύνθετου ER/CL30B 2%

Στο σχήμα 4.85, η απεικόνιση SEM του νανოსύνθετου ER/CL30B 2% εμφανίζει αρκετά ομοιόμορφη διασπορά του CL30B, ενώ στην απεικόνιση SEM του σχήματος 4.86 είναι φανερό ότι, λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε φυλλόμορφο πληρωτή (CL30B), η παρουσία συσσωματωμάτων γίνεται εμφανής όπως στο νανοςύνθετο ER/CL30B 5%.



Σχήμα 4.86 Απεικόνιση SEM νανοςύνθετου ER/CL30B 5%

Ως προς την υφή τους οι οργανόφυλλοι άργιλοι τύπου Cloisite, όπως και όλα τα οργανοτροποποιημένα αργιλικά νανοσωματίδια, αποτελούνται από συσσωματωμένα επίπεδα φύλλα και διακρίνονται από υψηλή ανομοιογένεια, ως προς την κατανομή μεγεθών των σωματιδίων τους. Στο γεγονός αυτό, μπορεί να συνεισφέρει και το μεγάλο μέγεθος των οργανικών τροποποιητών των αργίλων Cloisite, που λόγω της εκτεταμένης δομής και του αυξημένου μοριακού βάρους, ενδεχομένως λειτουργούν ως συγκολλητικός ιστός μεταξύ των πρωτογενών σωματιδίων, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μεγάλων συσσωματωμάτων.

4.5.8. Σχόλια - συμπεράσματα μελέτης νανοςύνθετου ER/Cloisite 30B

Στην ενότητα αυτή πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός με μετρήσεις θερμικής και δυναμομηχανικής ανάλυσης, με στόχο την διερεύνηση της θερμικής σταθερότητας και της διαδικασίας αποσύνθεσης των υλικών, αλλά και επιφανειακός έλεγχος της μορφολογίας των νανοςύνθετων, εποξειδικής ρητίνης (ER) με εγκλείσματα τροποποιημένα νανοσωματίδια φυλλόμορφης αργίλου (Cloisite 30B). Μελετάται επίσης η επίδραση της %κ.β. περιεκτικότητας του πληρωτή στον βαθμό διασποράς και η επίπτωση της τροποποιημένης επιφάνειας της αργίλου στην τελική συμπεριφορά των νανοςύνθετων. Η αλυσίδα του τροποποιητή προσφέρει τη δυνατότητα σταθεροποίησης της διασποράς των φυλλιδίων CL30B, ενώ δύο υδροξυαιθυλ-ομάδες τη στερεώνουν σταθερά στην επιφάνειά του.

- Οι απεικονίσεις SEM των νανοςύνθετων δείχνουν μία αρκετά καλή διασπορά και ομοιομορφία στην κατανομή των νανοσωματιδίων του CL30B στη μήτρα της εποξειδικής ρητίνης. Σε μεγάλες περιεκτικότητες ($\geq 5\%$ κ.β.) εμφανίζονται συσσωματώματα, των οποίων ο σχηματισμό μπορεί ν' αποδοθεί στη φύση των νανοσωματιδίων του πληρωτή Cloisite 30B.

- Από τις μετρήσεις **DMA** στην **α-χαλάρωση**, συμπεραίνεται ότι η παρουσία των νανοσωματιδίων της φυλλόμορφης αργίλου ελαττώνει την τιμή της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$) όπως και τα δυναμικά μέτρα αποθήκευσης (E') και απωλειών (E''). Οι τιμές αυτών εμφανίζουν μικρή εξάρτηση και από την %κ.β. περιεκτικότητα του πληρωτή και φαίνεται ότι επηρεάζονται θετικά από το βαθμό διασποράς των εγκλεισμάτων, όπως έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές [212].

Σε όλα τα νανوسύνθετα παρατηρήθηκε σημαντική **μείωση** της T_g (της τάξης ~5%) στην έναρξη της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς και αντίστοιχη μείωση του ύψους της κορυφής $\tan\delta$ (~10%), σε σχέση με την πολυμερική μήτρα (ER). Η συμπεριφορά αυτή παραπέμπει στο συμπέρασμα ότι ο πληρωτής δρα ως πλαστικοποιητής. Παράλληλα φαίνεται ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του πληρωτή (CL30B) επηρεάζει την τιμή της T_g , ενώ εμφανίζεται βαθμιαία μείωση του ύψους κορυφής της καμπύλης $\tan\delta$. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται για το μέτρο απωλειών (E''), που αντιπροσωπεύει την απαιτούμενη ενέργεια μετάβασης στην ελαστική περιοχή. Αυτό εμφανίζει μείωση της T_g (~4%) με ταυτόχρονη μικρή αύξηση του ύψους $\tan\delta$ κορυφής (~1,2%), η οποία φαίνεται να επηρεάζεται ασθενώς από την μεταβολή της περιεκτικότητας του πληρωτή.

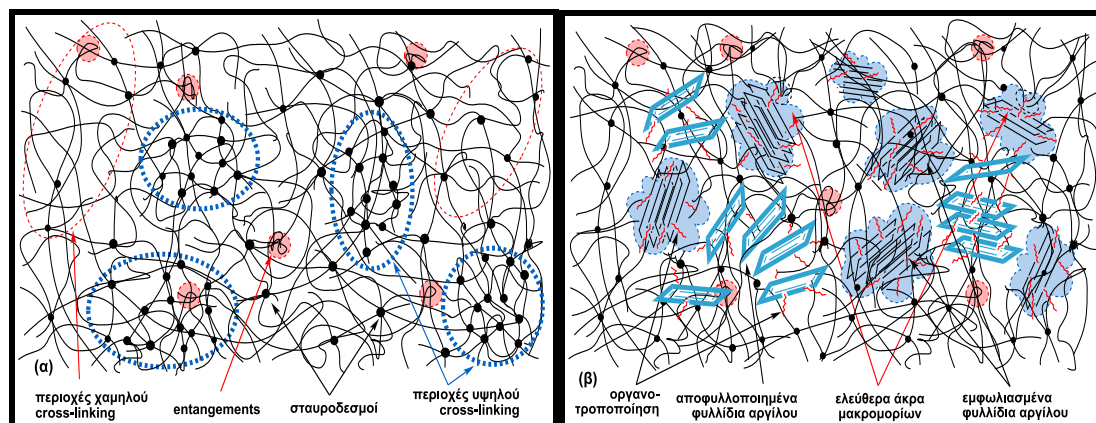
Το γεγονός ότι οι τιμές της T_g δεν αυξάνονται με την αύξηση της περιεκτικότητας του πληρωτή, μπορεί να αποδοθεί σε σημαντική αύξηση της απόστασης μεταξύ των φυλλιδίων της αργίλου κατά την **αποφυλλοποίηση**, με αποτέλεσμα περισσότερο διαθέσιμο ελεύθερο όγκο και μείωση του περιορισμού κίνησης τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας.

Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων του φυλλόμορφου πληρωτή επίσης, λόγω αύξησης του ελεύθερου όγκου, εμποδίζει τη μεταφορά των δυναμικών φορτίων (load transfer) από το πλέγμα της μήτρας προς τα σωματίδια με αποτέλεσμα την παρατηρούμενη **μείωση** του E' στην υαλώδη κατάσταση (glassy state). Αντίθετα, στην ελαστομερή κατάσταση (rubbery state) παρατηρείται σχετική **αύξηση** της τιμής του E' , ως προς τις αντίστοιχες τιμές της καθαρής ER, επειδή στην ιξωδοελαστική ($T > T_g$) κατάσταση κυρίαρχο ρόλο παίζει η πυκνότητα σταυροδεσμών του δικτύματος της μήτρας, ενισχύοντας την ιδέα μιας αυξημένης αλληλεπίδρασης πολυμερούς-επιφανείας πληρωτή [212].

Σύμφωνα με τους υπολογισμούς, στο σύνολο των παραγόμενων νανوسύνθετων ER/CL30B, για το **πλήθος σταυροδεσμών** και τις **πυκνότητες σταυροδεσίματος** υπολογίσθηκαν τιμές σημαντικά υψηλότερες, από διπλάσια ($n=3,10\text{mol}/\text{cm}^3$) για το νανوسύνθετο ER/CL30B 1% έως και σχεδόν τριπλάσια ($n=2,28\text{mol}/\text{cm}^3$) στο ER/CL30B 5%, σε σχέση με την αντίστοιχη της καθαρής ER ($n=1,15\text{mol}/\text{cm}^3$). Με βάση το γεγονός αυτό μπορούν να εξηγηθούν οι αυξανόμενες τιμές του E' των νανوسύνθετων, με την αύξηση της περιεκτικότητας του πληρωτή CL30B, στην ελαστομερή κατάσταση. Η παρατηρούμενη ελάττωση του μέτρου αποθήκευσης στην υαλώδη κατάσταση μπορεί ενδεχομένως να αποδοθεί στην οργανική τροποποίηση της αργίλου, η οποία πλαστικοποιεί το νανوسύνθετο, αλλά και στο γεγονός ότι επικρατούν κυρίως πολικές διαμοριακές δυνάμεις, Van der Waals κ.α., οι οποίες αντισταθμίζουν τα αποτελέσματα της αυξημένης εκτάσεως διασταυρώσεων (cross-linking) που αποδίδονται στην αλληλεπίδραση ρητίνης-σωματιδίων αργίλου.

Η εκκίνηση της διαδικασίας του σταυροδεσίματος της καθαρής εποξειδικής ρητίνης (ER), λαμβάνει χώρα με γρηγορότερο ρυθμό περίξ των μορίων του σκληρυντή (TETA), δημιουργώντας έτσι περιοχές με υψηλό βαθμό σταυροδεσίματος εντός του πολυμερικού πλέγματος που εμποδίζουν στη συνέχεια την ομοιόμορφη δικτύωση και των υπολοίπων μακρομορίων. Έτσι, εντός του πολυμερικού πλέγματος εμφανίζονται διαφοροποιήσεις στην

συγκέντρωση των σταυροδεσμών, με διαφορετικές νησίδες/περιοχές **υψηλού** και **χαμηλού cross-linking**. Η προσθήκη του πληρωτή παρεμποδίζει την διαδικασία του σταυροδεσίματος, λόγω νανοδιάστασης του CL30B (**2D**-δομής) και κατιόντων τεταρτοταγούς αλκυλαμμωνίου (επιφανειοδραστικό) που περιέχεται στον τροποποιημένο MMT (CL30B). Η διασταύρωση των πολυμερικών αλυσίδων πραγματοποιείται με χαμηλότερο ρυθμό, επιτυγχάνοντας βελτίωση της ανομοιόμορφης κατανομής του πλήθους των σταυροδεσμών και ταυτόχρονα υψηλότερες τιμές πυκνότητας σταυροδεσίματος, όπως φαίνεται σχηματικά στο σχήμα 4.87.



Σχήμα 4.87 Σχηματική παρουσίαση πλήθους σταυροδεσμών σε: (α) ανομοιόμορφη κατανομή στην καθαρή ER και (β) βελτίωση ανομοιόμορφης κατανομής στο νανοσύνθετο ER/CL30B

Από τις μετρήσεις **DMA** φαίνεται ότι η τελική επίπτωση του πληρωτή στη **β-χαλάρωση** είναι ασθενής. Η έντονη παρουσία και δεύτερης πλευρικής κορυφής, αποδιδόμενη σε επιμέρους χαλάρωση, παραπέμπει στην ύπαρξη τουλάχιστον δύο διαφορετικών β_1 - και β_2 -χαλαρώσεων στη υαλώδη περιοχή. Οι υπολογιζόμενες τιμές (T_{β_1} και T_{β_2}) μετατοπίζονται σε υψηλότερες (T_{β_1}) και ελάχιστα χαμηλότερες (T_{β_2}) θερμοκρασίες αντίστοιχα, ως προς της καθαρής ER. Είναι όμως ανεξάρτητες από την μεταβολή της περιεκτικότητας του πληρωτή CL30B, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η β-χαλάρωση δεν επηρεάζεται από την πυκνότητα των σταυροδεσμών στα νανοσύνθετα ER/CL30B. Στα γραμμικά πολυμερή, όπου η β-χαλάρωση σχετίζεται με κινήσεις των πλευρικών αλυσίδων, οι κινήσεις της πολυμερικής αλυσίδας φαίνεται να είναι ενδομοριακές και τοπικές. Στις εποξειδικές ρητίνες η β-χαλάρωση οφείλεται στην κίνηση των μονομερών του προπολυμερούς τα οποία έχουν πραγματοποιήσει δεσμό μόνο από το ένα άκρο τους [447].

- Οι **ενέργειες ενεργοποίησης** για τις α- και β- χαλάρωση της εποξειδικής ρητίνης υπολογίζονται εντός των πλαισίων της βιβλιογραφίας και σε υψηλότερη τιμή από αυτές των νανοσύνθετων ER/CL30B. Οι αντίστοιχες τιμές των ενεργειών ενεργοποίησης, E_α και E_β , ελαττώνονται σταδιακά με την αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητας σε CL30B. Αυτή η συμπεριφορά παραπέμπει στο συμπέρασμα ότι η παρουσία των νανοσωματιδίων του πληρωτή συμπεριφέρεται ως πλαστικοποιητής, γεγονός που επιφέρει ως αποτέλεσμα τη μικρότερη ενεργειακή απαίτηση για τις συγκεκριμένες χαλαρώσεις.

- Οι μετρήσεις **TGA** έδειξαν ότι τα χαρακτηριστικά της αποδόμησης των νανοσύνθετων υλικών δεν επηρεάστηκαν σημαντικά από την παρουσία της οργανικά τροποποιημένης αργίλου. Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν φαίνεται η ενσωμάτωση των εγκλεισμάτων της φυλλόμορφης αργίλου να ενισχύει γενικά τη θερμική σταθερότητα των νανοσύνθετων σε

σύγκριση με την καθαρή εποξειδική μήτρα. Ενδεχομένως, λόγω της ισχυρότερης διασύνδεσης των εποξειδικών αλυσίδων με τα σωματίδια του τροποποιημένου πληρωτή. Παρατηρήθηκε επίσης, αύξηση του υπολειμματικού βάρους, με την αύξηση της περιεκτικότητας της φυλλόμορφης αργίλου, σε ποσοστό ~35% για το νανοσύνθετο ER/CL30B 5%.

- Από τις μετρήσεις **DSC**, φαίνεται ότι η ενσωμάτωση των εγκλεισμάτων του πληρωτή (CL30B) επηρεάζει ελάχιστα την θερμική σταθερότητα των νανοσύνθετων σε σύγκριση με την καθαρή μήτρα (ER). Οι υπολογιζόμενες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T_g) κυμαίνονται από 126°C έως 131°C, ενώ η παρουσία των νανοσωματιδίων της φυλλόμορφης αργίλου μετατοπίζει σε ελαφρώς χαμηλότερες τιμές την T_g , με αποτέλεσμα την πλαστικοποίηση του πολυμερούς. Στην περίπτωση του νανοσύνθετου ER/CL30B 2% παρατηρήθηκε σχετική αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης χωρίς να υπερβαίνει την T_g της εποξειδικής μήτρας. Οι τιμές T_{gDSC} που προσδιορίζονται από μετρήσεις DSC, εμφανίζονται σημαντικά μικρότερες από τις αντίστοιχες των μετρήσεων DMA ($T_{gμέση}$). Η εμφανιζόμενη διαφορά $\Delta T_g \sim 22^\circ C$, οφείλεται εν μέρει στο διαφορετικό ρυθμό θέρμανσης κατά την λήψη των μετρήσεων στις δύο τεχνικές και κυρίως στη συμμετοχή διαφορετικών μηχανισμών που κυριαρχούν σ' αυτές.

4.6. Νανοσύνθετα ιπτάμενης τέφρας (ER/Fly Ash Nanocomposites)

Η χρησιμοποίηση ιπτάμενης τέφρας (fly ash, FA) ως πληρωτή σε νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας αποτελεί διαχρονική ερευνητική προσπάθεια, πολλών ερευνητικών ομάδων διεθνώς. Η αξιοποίησή της, στην κατεύθυνση της αντιρρυπαντικής τεχνολογίας, αποτελεί σημαντική περιβαλλοντική παρέμβαση. Στην συνέχεια εξετάζεται η συμπεριφορά νανοσύνθετων εποξειδικής πολυμερικής μήτρας που παρασκευάστηκαν με επί τόπου πολυμερισμό του προπολυμερούς (DER 332) μετά από τη διασπορά σωματιδίων, μη τροποποιημένης (umFA) και τροποποιημένης ιπτάμενης τέφρας (omFA). Παρουσιάζονται τα συγκριτικά πειραματικά αποτελέσματα δύο διαφορετικών σειρών νανοσύνθετων: ER/umFA και ER/omFA. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην επίδραση της τροποποίησης της FA στη γενικότερη συμπεριφορά των σύνθετων που παρασκευάστηκαν. Συμπεριλαμβάνονται τα πειραματικά αποτελέσματα των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό: SEM, EDS, FT-IR, XRD, DMA, DSC, TGA και περιγράφηκαν στο 3^ο Κεφάλαιο.

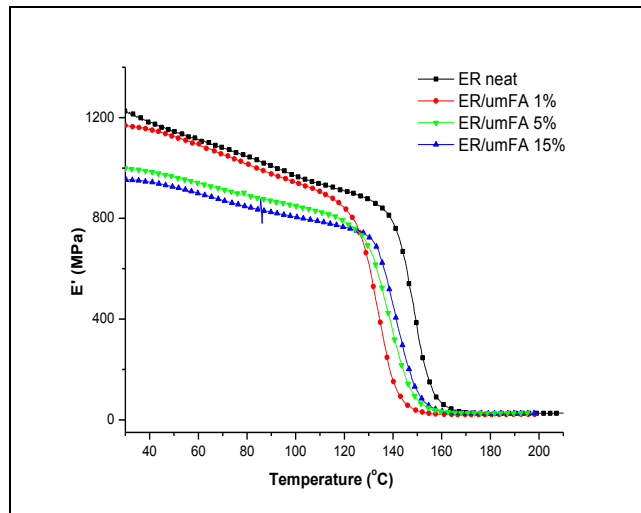
4.6.1. Δυναμική Μηχανική Ανάλυση νανοσύνθετων ER/Unmodified Fly Ash

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της δυναμομηχανικής συμπεριφοράς των σύνθετων εποξειδικής ρητίνης με εγκλείσματα μη τροποποιημένης ιπτάμενης τέφρας (unmodified Fly Ash, **umFA**). Παρασκευάστηκαν σύνθετα με στοιχειομετρία πολυμερικής μήτρας/σκληρυντή TETA 14%κ.β. και η περιεκτικότητά τους κυμάνθηκε από 1% έως και 15%κ.β. σε umFA.

Με τη δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA) μελετάται η θερμομηχανική συμπεριφορά των σύνθετων και παρουσιάζονται οι α - και β - χαλαρώσεις, με τις αντίστοιχες μεταβολές της εφασπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$) και των μέτρων αποθήκευσης (E') και απωλειών (E''), στην υαλώδη και την ελαστομερή περιοχή των σύνθετων ER/umFA.

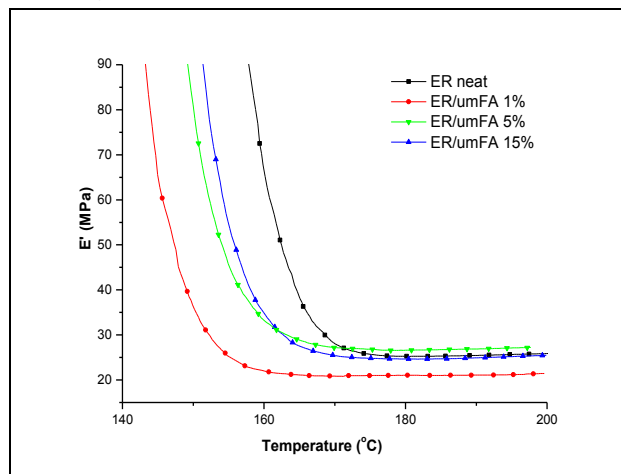
4.6.1.1. Μεταβολή μέτρου αποθήκευσης (E')

Στο σχήμα 4.88 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης συναρτήσει της θερμοκρασίας (E' -T).



Σχήμα 4.88 Καμπύλες DMA μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης (E') καθαρής ER και σύνθετων ER/umFA για 1%, 5% και 15%κ.β. περιεκτικότητα

Η επίδραση του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης των σύνθετων ER/umFA, όπως φαίνεται από στο σχήμα 4.88, είναι σημαντική στην υαλώδη κατάσταση, ενώ είναι πολύ ασθενής στην ελαστομερή. Ειδικότερα, η παρουσία των σωματιδίων της μη τροποποιημένης ιπτάμενης τέφρας (umFA) ελαττώνει το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης στην υαλώδη περιοχή. Επίσης, όπως φαίνεται από το σχήμα 4.89, η τιμή του E' στην ελαστομερή κατάσταση παρουσιάζεται χαμηλότερη της καθαρής εποξειδικής μήτρας (ER) για μικρή περιεκτικότητα umFA (1%κ.β.) και περίπου ίδια ή ελαφρώς υψηλότερη για μεγαλύτερες περιεκτικότητες. Στο σχήμα 4.89 παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής του E' , για υψηλές θερμοκρασίες στην ελαστομερή κατάσταση.



Σχήμα 4.89 Μεταβολή του E' της ER και των σύνθετων ER/umFA στην ελαστομερή περιοχή

Η μεταβολή του μέτρου αποθήκευσης, για θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T < T_g$), παρουσιάζεται μειούμενη με την αύξηση της περιεκτικότητας των σωματιδίων umFA (σχ. 4.88). Στον πίνακα 4.36 παρουσιάζονται οι τιμές του E' που ελήφθησαν σε δύο συγκεκριμένες θερμοκρασίες: υψηλή θερμοκρασία $\theta=180^\circ\text{C}$ (ελαστομερής περιοχή) και θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C), οι οποίες επιλέγονται από το συνολικό εύρος θερμοκρασιών, ώστε να υπάρξει σαφέστερη εικόνα της επίδρασης των μη τροποποιημένων εγκλεισμάτων (umFA) στο δυναμικό μέτρο αποθήκευσης, για διαφορετικές περιεκτικότητες των σύνθετων ER/umFA.

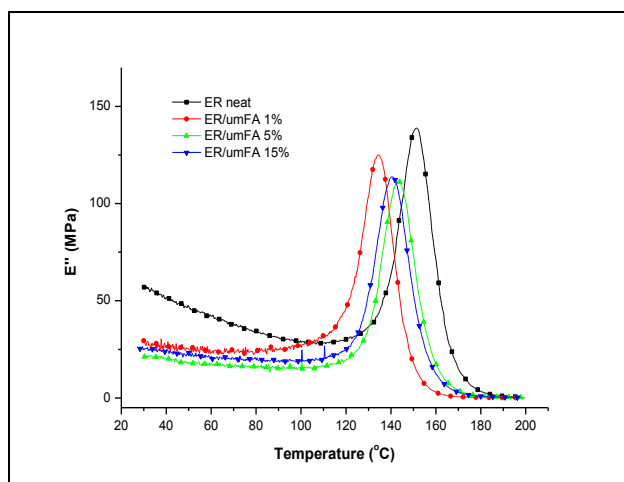
Πίνακας 4.36 Δυναμικά μέτρα αποθήκευσης ER και ER/umFA σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες

umFA (% κ.β.)	E' (MPa)	
	(25°C)	(180°C)
0	1230,3	25,1
1	1169,6	21,2
5	993,2	26,6
15	954,6	24,6

Από τον πίνακα 4.35 φαίνεται ότι σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η τιμή του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης εμφανίζεται μικρότερη, για όλα τα σύνθετα ER/umFA, σε σχέση με της καθαρής πολυμερικής μήτρας και ελαττώνεται με την αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητας. Επίσης, το σύνθετο ER/umFA 1% παρουσιάζει, σε σχέση με τα υπόλοιπα σύνθετα, το υψηλότερο E' στην υαλώδη και το χαμηλότερο E' στην ελαστομερή περιοχή. Τελικά, διαπιστώνεται ότι οι καμπύλες μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης (E') όλων των σύνθετων (ER/umFA) παραμένουν συνολικά σε χαμηλότερες τιμές E' για όλο το εύρος των θερμοκρασιών που πραγματοποιούνται οι μετρήσεις DMA.

4.6.1.2. Μεταβολή μέτρου απωλειών (E'')

Η μεταβολή του δυναμικού μέτρου απωλειών (E'') παρουσιάζεται ως διάγραμμα συναρτήσεως της θερμοκρασίας στο σχήμα 4.90 (E''-T), περιλαμβάνοντας συγκεντρωτικά την μεταβολή του E'' της καθαρής εποξειδικής μήτρας (ER) και των σύνθετων (ER/umFA).

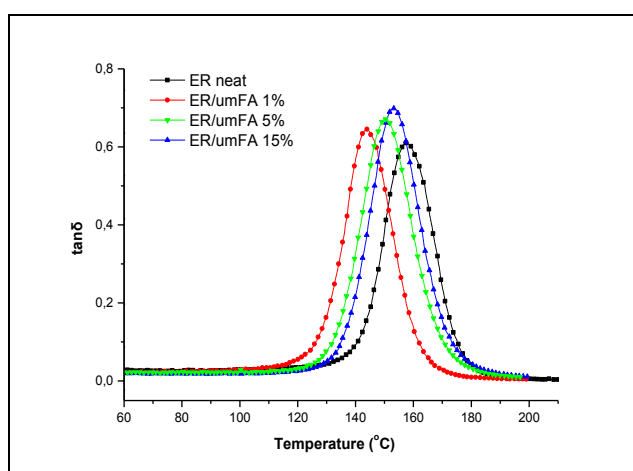


Σχήμα 4.90 Μεταβολή του E'' καθαρής ER και σύνθετων ER/umFA

Από το σχήμα 4.90 φαίνεται ότι, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) μειώνεται με την παρουσία των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας (umFA) εντός της πολυμερικής μήτρας. Η μικρότερη τιμή παρουσιάζεται για 1%κ.β. umFA, ενώ με αύξηση της περιεκτικότητας μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες τιμές, παραμένοντας πάντα μικρότερη από την αντίστοιχη T_g της καθαρής μήτρας (ER). Από το διάγραμμα μεταβολής του μέτρου απωλειών του σχήματος 4.90 υπολογίζονται, από τις αντίστοιχες κορυφές των E'' καμπυλών, η τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g) και το ύψος κορυφής για κάθε σύνθετο που συμπεριλαμβάνονται στον πίνακα 4.37 και παρουσιάζεται στην επόμενη παράγραφο.

4.6.1.3. Μεταβολή θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g)

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) υπολογίζεται επίσης και από το μέγιστο των καμπυλών στα διαγράμματα $\tan\delta$ - T κάθε σύνθετου ER/umFA. Αντιστοιχεί δηλαδή στα σημεία (θερμοκρασίες) όπου ο λόγος του δυναμικού μέτρου απωλειών (E'') προς το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης (E') γίνεται μέγιστος. Στο σχήμα 4.91 παρουσιάζονται τα διαγράμματα μεταβολής της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$), καθαρής πολυμερικής μήτρας (ER) και σύνθετων (ER/umFA) στην θερμοκρασιακή περιοχή από 60°C μέχρι 200°C.



Σχήμα 4.91 Μεταβολή της $\tan\delta$ των σύνθετων ER/umFA και της καθαρής ER

Στο σχήμα 4.91 οι κορυφές της καμπύλης μεταβολής της εφαπτομένης των απωλειών, συναρτήσει της %κ.β. περιεκτικότητας σε umFA, για κάθε σύνθετο παρουσιάζονται σε μικρότερες θερμοκρασίες ως προς της καθαρής ER. Έτσι, για μικρή περιεκτικότητα (1%κ.β.) η υπολογιζόμενη T_g είναι η χαμηλότερη, απ' όλα τα νανοσύνθετα και την καθαρή ER. Για μεγαλύτερες περιεκτικότητες umFA, η τιμή της T_g των σύνθετων μετατοπίζεται σταδιακά προς υψηλότερες θερμοκρασίες.

Οι κορυφές της καμπύλης μεταβολής του συντελεστή απωλειών ($\tan\delta$) στο σχήμα 4.91, αν και είναι κατά $\sim 10^\circ\text{C}$ μετατοπισμένες προς υψηλότερες θερμοκρασίες, συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες κορυφές της καμπύλης μεταβολής του μέτρου απωλειών (E'') του σχήματος 4.90, εμφανίζονται με παρόμοια συμπεριφορά. Η ομοιότητα αυτή στη συμπεριφορά των δύο δυναμικών ιδιοτήτων, όπως φαίνεται και από τις τιμές του πίνακα 4.37, είναι αναμενόμενη όπως προαναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο (§4.6.1.2).

Όσον αφορά το ύψος της εμφανιζόμενης κορυφής στα διαγράμματα μεταβολής της $\tan\delta$, αυτό μεγαλώνει με την αύξηση της %κ.β. umFA και παραμένει υψηλότερο σε σχέση με το αντίστοιχο ύψος κρυφής της καθαρής εποξειδικής μήτρας για όλα τα σύνθετα.

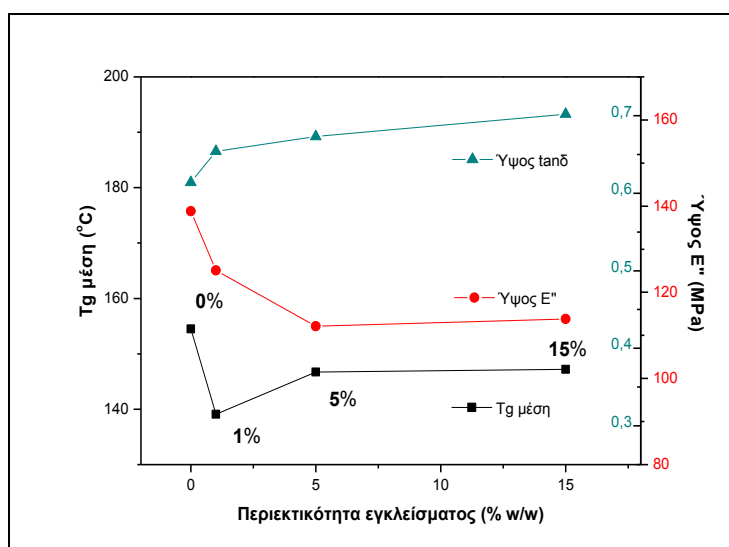
Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης που υπολογίζονται από τις αντίστοιχες κορυφές των διαγραμμάτων μεταβολής της $\tan\delta$ (σχ. 4.91) και του E'' (σχ. 4.90) κάθε νανοσύνθετου, συμπεριλαμβάνονται στον πίνακα 4.37, μαζί με τα αντίστοιχα ύψη κορυφών όλων των νανοσύνθετων και μήτρας ER. Στην τελευταία γραμμή είναι η μέση τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T_{g\text{μέση}}$) όπως προκύπτει από τις αντίστοιχες ($T_{g\tan\delta}$) και ($T_{gE''}$).

Πίνακας 4.37 Ύψος κορυφής και τιμές T_g καμπυλών μεταβολής $\tan\delta$ και E'' καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/umFA

umFA (% κ.β.)	0	1	5	15
Ύψος $\tan\delta$	0,614	0,654	0,673	0,702
Ύψος E''	138,8	125,1	112,1	113,8
$T_{g_{\tan\delta}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	157,6	143,6	150,5	153,5
$T_{g_{E''}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	151,4	134,5	142,8	140,8
$T_{g_{\mu\epsilon\sigma\eta}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	154,5	139,1	146,7	147,2

Από την πρώτη γραμμή του πίνακα 4.37 φαίνεται ότι το ύψος κορυφής της καμπύλης $\tan\delta$ είναι μεγαλύτερο για όλα τα νανοσύνθετα σε σύγκριση με το ύψος της καθαρής ρητίνης. Συμπεραίνουμε έτσι ότι, η παρουσία των σωματιδίων του πληρωτή (umFA) επιδρά στη αύξηση της απορροφούμενης/καταναλισκόμενης ενέργειας (ενεργειακές απώλειες) με μορφή θερμότητας και ως αποτέλεσμα μειώνεται αντίστοιχα η επιστρεφόμενη/αποδιδόμενη ενέργεια (αποθηκευόμενη ενέργεια - λόγω ελαστικής δράσης).

Από τις τιμές του πίνακα 4.37, της $T_{g_{\mu\epsilon\sigma\eta}}$ και του ύψος κορυφής των $\tan\delta$ και E'' καμπυλών, προκύπτει το διάγραμμα του σχήματος 4.92, το οποίο περιλαμβάνει τις μεταβολές των μεγεθών αυτών συναρτήσει της %κ.β. περιεκτικότητας.



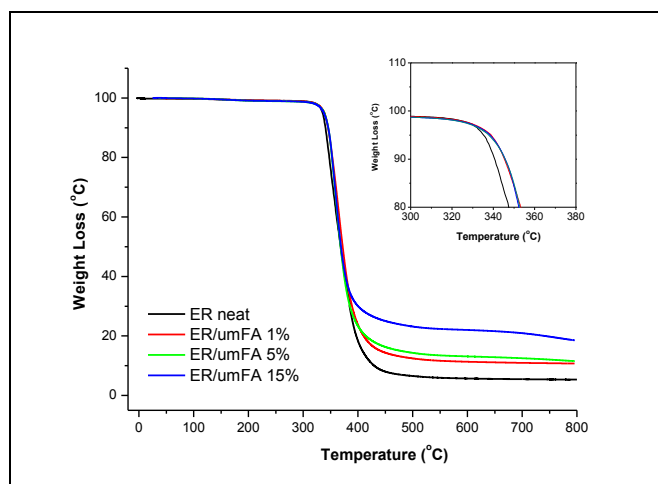
Σχήμα 4.92 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής $T_{g_{\mu\epsilon\sigma\eta}}$ και ύψους των καμπυλών E' και $\tan\delta$, συναρτήσει της περιεκτικότητας της umFA

Από το διάγραμμα του σχήματος 4.92 φαίνεται ότι, η μέση τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T_{g_{\mu\epsilon\sigma\eta}}$) γενικά μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας των σωματιδίων της υπτάμενης τέφρας (umFA) σε σχέση με την τιμή T_g της καθαρής πολυμερικής μήτρας.

Επίσης, η σταδιακή αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητας των umFA επιδρά με αντίθετο τρόπο στο ύψος των λαμβανόμενων κορυφών. Έτσι, το ύψος της $\tan\delta$ κορυφής που παρατηρείται, ενισχύεται από την αυξανόμενη περιεκτικότητα του εγκελίσματος (umFA), σε υψηλότερες τιμές της καθαρής ER. Παράλληλα το ύψος της παρατηρούμενης κορυφής E'' , μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε υπτάμενη τέφρα (umFA), σε χαμηλότερες τιμές της καθαρής εποξειδικής μήτρας (ER).

4.6.2. Θερμοσταθμική Ανάλυση

Όλα τα σύνθετα εποξειδικής ρητίνης με σωματίδια μη τροποποιημένης τέφρας υποβλήθηκαν σε ανάλυση με την τεχνική TGA για την διαπίστωση της θερμικής τους σταθερότητας. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου (N_2), σε θερμοκρασιακό εύρος από $25^\circ C$ έως και $800^\circ C$ με ρυθμό θέρμανσης $10^\circ C/min$. Ο μηχανισμός της θερμικής αποδόμησης, για όλα τα σύνθετα ER/umFA, πραγματοποιείται σε ένα στάδιο, όπως φαίνεται από τα θερμογράμματα που παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο σχήμα 4.93. Η παρατηρούμενη απώλεια μάζας (%) των σύνθετων οφείλεται στην διάσπαση της εποξειδικής μήτρας, η οποία φαίνεται να διαφοροποιείται από την παρουσία των σωματιδίων της τέφρας στη διαδικασία αποσύνθεσης της πολυμερικής μήτρας στα σύνθετα.



Σχήμα 4.93 Θερμοσταθμικές καμπύλες της ER και των σύνθετων ER/umFA

Από τις καμπύλες TGA του σχήματος 4.93 προκύπτει ότι, η παρουσία των σωματιδίων της τέφρας επηρεάζει την θερμοκρασία έναρξης της διάσπασης. Η απώλεια του 5% από το αρχικό βάρος του δείγματος πραγματοποιείται στη θερμοκρασία ($T_{5\%}$), η οποία εκφράζει την θερμική σταθερότητα των υλικών. Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι τα σύνθετα παρουσιάζουν καλή θερμική σταθερότητα μέχρι και τους $330^\circ C$ με μέγιστη θερμοκρασία αποσύνθεσης (T_{max}) υψηλότερη από $360^\circ C$.

Η διάσπαση/θερμική αποδόμηση των σύνθετων ER/umFA πραγματοποιείται με παρόμοιο ρυθμό, περίπου μέχρι τους $380^\circ C$, όπως της εποξειδικής μήτρας. Στο θερμοκρασιακό διάστημα από $380^\circ C$ έως $550^\circ C$ πραγματοποιείται η ολοκλήρωση της απώλειας βάρους για όλα τα σύνθετα ER/umFA, αλλά και της καθαρής ρητίνης.

Από τα δεδομένα του σχήματος 4.93 προσδιορίζονται: η % απώλεια βάρους στους $600^\circ C$ για κάθε σύνθετο ER/umFA και την καθαρή ER, καθώς και η αντίστοιχη θερμοκρασία έναρξης της διάσπασης ($T_{5\%}$) για απώλεια βάρους 5% (onset της καμπύλης TGA). Οι υπολογιζόμενες τιμές των παραγόντων αυτών παρουσιάζονται στον πίνακα 4.37 συναρτήσει της περιεκτικότητας.

Πίνακας 4.37 Παράμετροι TGA ως συνάρτηση της περιεκτικότητας %κ.β. umFA

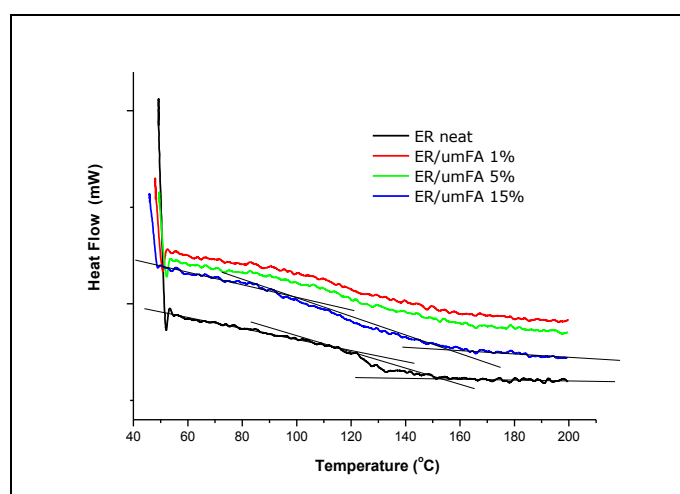
umFA (% κ.β.)	0	1	5	15
$T_{5\%}$ ($^{\circ}\text{C}$)	335,1	337,8	338,4	339,1
% βάρος υπολείμματος (στους 600 $^{\circ}\text{C}$)	6,4	11,3	13,2	22,3

Από τον πίνακα 4.37 φαίνεται ότι, η θερμοκρασία της έναρξης απώλειας βάρους στο 5% ($T_{5\%}$), κυμαίνεται σε μικρό εύρος από 337 $^{\circ}\text{C}$ με 340 $^{\circ}\text{C}$, ενώ η $T_{5\%}$ της καθαρής εποξειδικής μήτρας εμφανίζεται χαμηλότερη απ' όλα τα σύνθετα ER/umFA, εμφανίζοντας τη μικρότερη θερμική σταθερότητα. Η διαδικασία αποδόμησης ξεκινά σε ελαφρά υψηλότερες θερμοκρασίες για τα νανοσύνθετα ER/umFA και αυξάνεται ελαφρώς με την αύξηση της περιεκτικότητας των σωματιδίων μη τροποποιημένης ιπτάμενης τέφρας (umFA).

Το υπολειμματικό βάρος παρουσιάζεται αυξημένο με την αύξηση της περιεκτικότητας σε τέφρα. Το γεγονός αυτό αποτελεί ένδειξη του εύρους αποδόμησης και της αντίστασης στην ευφλεκτότητα των σύνθετων ER/umFA, που φαίνεται να ενισχύει τον μηχανισμό του σχηματισμού απανθρακώματος ως προς την περιεκτικότητα του πληρωτή [464]. Η καθαρή πολυμερική μήτρα εμφανίζει το χαμηλότερο % υπολειμματικό βάρος απ' όλα τα σύνθετα ER/umFA στους 600 $^{\circ}\text{C}$, το οποίο αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας, γεγονός αναμενόμενο λόγω της σημαντικά μεγαλύτερες ποσότητας σωματιδίων της τέφρας.

4.6.3. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Ο θερμικός χαρακτηρισμός των σύνθετων ER/umFA συμπληρώθηκε με την διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC). Η θερμική κατεργασία τους πραγματοποιήθηκε με δεύτερη θέρμανση, για θερμοκρασιακό εύρος από 45 $^{\circ}\text{C}$ ως και 200 $^{\circ}\text{C}$ και ρυθμό θέρμανσης 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Στο σχήμα 4.94 παρουσιάζονται τα θερμογραφήματα των σύνθετων με umFA, σε σύγκριση με την καθαρή εποξειδική ρητίνη, όπου καταγράφεται η διεργασία μετάβασης από την υαλώδη στην ελαστομερή φάση των σύνθετων υλικών.



Σχήμα 4.94 Καμπύλες DSC νανοσύνθετων ER/umFA και καθαρής ER

Η υαλώδης μετάβαση της ER φαίνεται να λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία **μεγαλύτερη** απ' τις αντίστοιχες των σύνθετων ER/umFA (σχήμα 4.94), οι οποίες φαίνονται μετατοπισμένες προς

χαμηλότερες τιμές με την παρουσία των σωματιδίων της μη τροποποιημένης τέφρας. Οι υπολογιζόμενες τιμές T_g από τις καμπύλες DSC, παρουσιάζονται στον πίνακα 4.38 συναρτήσει της %κ.β. περιεκτικότητας umFA, μαζί με τις προσδιορισθείσες μέσες τιμές ($T_{g\text{μέση}}$) από τα διαγράμματα DMA της μεταβολής των $\tan\delta$ και E'' , για την μεταξύ τους σύγκριση.

Πίνακας 4.38 Θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης των DMA (μέση τιμή) και DSC τεχνικών

umFA (% κ.β.)	0	1	5	15
T_g ($^{\circ}\text{C}$) (DSC)	138,0	131,0	130,0	122,0
$T_{g\text{μέση}}$ ($^{\circ}\text{C}$) (DMA)	154,5	139,1	146,7	147,2
ΔT_g ($^{\circ}\text{C}$)	16,5	8,1	16,7	25,2

Από τον πίνακα 4.38 διαπιστώνουμε ότι, οι τιμές των T_g που προκύπτουν από τις μετρήσεις DSC είναι αρκετά χαμηλότερες από τις αντίστοιχες των μετρήσεων DMA, όπως ήταν αναμενόμενο και έχει παρατηρηθεί και στα άλλα νανοσύνθετα [212, 477, 514]. Έτσι, οι τεχνικές DMA και DSC μπορούν να χρησιμοποιηθούν συμπληρωματικά, λόγω της διαφοροποίησης των μηχανισμών που είναι υπεύθυνοι για την α-χαλάρωση και παρουσιάζουν την πολύπλοκη εξάρτηση της T_g από την περιεκτικότητα των σωματιδίων umFA.

Όπως φαίνεται στην τελευταία στήλη του πίνακα 4.38, η διαφορά ΔT_g παρουσιάζεται μεγαλύτερη για τα νανοσύνθετα υψηλής περιεκτικότητας σε umFA, με την μέγιστη τιμή να εμφανίζεται για το νανοσύνθετο ER/umFA 15%.

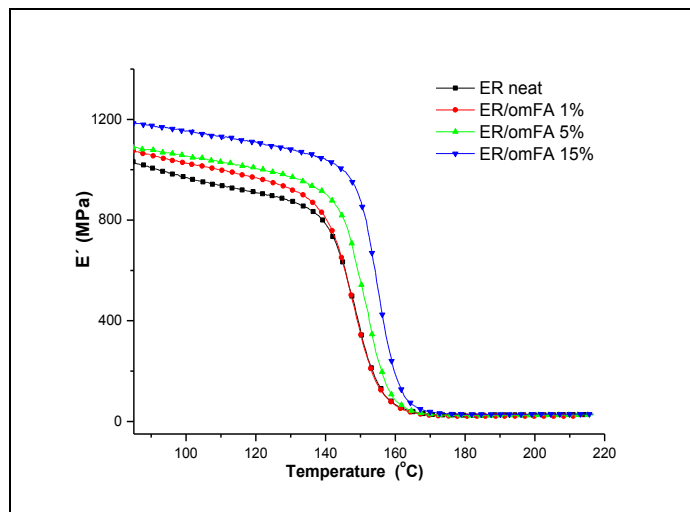
4.6.4. Δυναμική Μηχανική Ανάλυση νανοσύνθετων ER/Organo Modified FA

Η διαφοροποίηση της συνολικής συμπεριφοράς των σύνθετων εποξειδικής μήτρας με πληρωτή επιφανειακά τροποποιημένα σωματίδια ιπτάμενης τέφρας (omFA), όπως περιγράφεται στο 3^ο Κεφάλαιο (§3.2.2.2), διερευνήθηκε με την παρασκευή σειράς σύνθετων με περιεκτικότητες 1%, 5% και 15%κ.β. omFA. Στην παράγραφο που ακολουθεί παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα και συγκρίνονται με τα αντίστοιχα της σειράς των σύνθετων εποξειδικής μήτρας με πληρωτή μη τροποποιημένα σωματίδια ιπτάμενης τέφρας (umFA) που παρουσιάσθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης αντίστοιχες πειραματικές τεχνικές για τον χαρακτηρισμό και των σύνθετων ER/omFA: SEM, EDS, FT-IR, XRD, DMA, DSC, TGA. Στα αποτελέσματα συμπεριλαμβάνονται μετρήσεις δυναμομηχανικής και θερμικής συμπεριφοράς, ελέγχου της μορφολογίας και της διασποράς των εγκλεισμάτων omFA στα σύνθετα εποξειδικής μήτρας. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με σταθερή συχνότητα διέγερσης $f=10\text{Hz}$ σε ένα εύρος θερμοκρασιών από -65°C μέχρι 220°C .

4.6.4.1. Μεταβολή μέτρου αποθήκευσης (E')

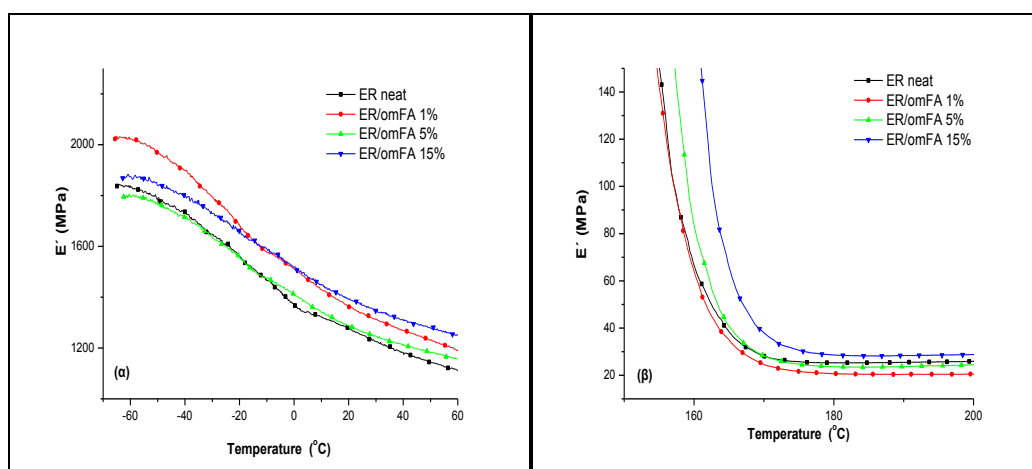
Η σύγκριση της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς μεταξύ σύνθετων ER/omFA και καθαρής εποξειδικής ρητίνης διερευνώνται με στόχο την διαπίστωση της επίδρασης της %κ.β. περιεκτικότητας των τροποποιημένων σωματιδίων του εγκλείσματος (omFA) στην συνολική συμπεριφορά των σύνθετων υλικών. Τα αποτελέσματα της μεταβολής του μέτρου

αποθήκευσης (E') των νανοσύνθετων ER/omFA με διάφορες περιεκτικότητες παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στο σχήμα 4.95, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ($E'-T$) για σταθερή συχνότητα διέγερσης $f=10\text{Hz}$, σε σύγκριση με το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης της καθαρής εποξειδικής ρητίνης.



Σχήμα 4.95 Μεταβολή του E' της καθαρής ER και των νανοσύνθετων ER/omFA

Από το σχήμα 4.95 φαίνεται ότι, το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης (E') όλων των σύνθετων επηρεάζεται σημαντικά στην υαλώδη περιοχή από την παρουσία των σωματιδίων της τροποποιημένης ιπτάμενης τέφρας (omFA), ενώ ελάχιστη είναι η επίδραση στην ελαστομερή περιοχή. Επίσης φαίνεται ότι αυξανόμενης της περιεκτικότητας των σωματιδίων του πληρωτή (omFA) αυξάνει ανάλογα και η τιμή του E' όλων των σύνθετων ως προς το E' της καθαρής εποξειδικής μήτρας. Οι τιμές του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης (E') παραμένουν, για όλες τις περιεκτικότητες, υψηλότερες των αντίστοιχων της καθαρής ER, από χαμηλές θερμοκρασίες (-80°C) μέχρι και μετά την υαλώδη μετάβαση. Μόνο για μικρές περιεκτικότητες omFA παρουσιάζονται χαμηλότερες της καθαρής ER στην ελαστομερή περιοχή, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.96. Ειδικότερα, για το σύνθετο υψηλής περιεκτικότητας ER/omFA 15%, η τιμή του E' παραμένει υψηλότερη της καθαρής εποξειδικής μήτρας για όλη την περιοχή θερμοκρασιών, τόσο στη υαλώδη ($T < T_g$), όσο και την ελαστική περιοχή ($T > T_g$).



Σχήμα 4.96 Μεταβολή του E' (α) στην υαλώδη και (β) την ελαστομερή περιοχή, της καθαρής ER και των νανοσύνθετων ER/omFA

Από τα διαγράμματα των σχημάτων 4.95 και 4.96 υπολογίζονται οι τιμές του E' σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες για κάθε περιεκτικότητα πληρωτή omFA. Παρουσιάζονται έτσι στον πίνακα 4.39, για την σύγκριση μεταξύ τους, οι υπολογιζόμενες τιμές του E' : σε χαμηλή θερμοκρασία (-60°C) στην υαλώδη περιοχή, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C) και σε υψηλή θερμοκρασία (180°C) στην ελαστομερή περιοχή.

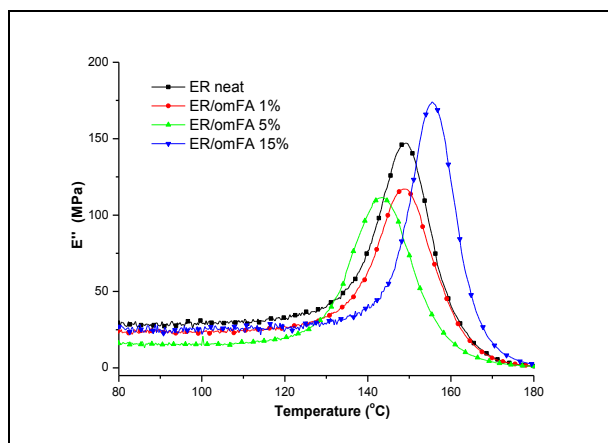
Πίνακας 4.39 Δυναμικά μέτρα αποθήκευσης ER και ER/omFA σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες

omFA (% κ.β.)	E' (MPa)		
	(-60°C)	(25°C)	(180°C)
0	1832,2	1251,6	25,3
1	2023,5	1334,9	20,6
5	1797,9	1266,3	23,8
15	1881,3	1369,3	28,6

Από τις τιμές του E' του πίνακα 4.39 φαίνεται ότι για υψηλές θερμοκρασίες το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης αυξάνεται με την αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητας του omFA. Στους -60°C (υαλώδη περιοχή), το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης (E') εμφανίζεται μεγαλύτερο για τα νανοσύνθετα ER/omFA απ' αυτό της καθαρής ER, ενώ αντίστοιχη είναι και η παρατηρούμενη συμπεριφορά στους 25°C , για το σύνολο των περιεκτικότητων. Στην υψηλή θερμοκρασία των 180°C (ελαστομερή περιοχή), το μέτρο αποθήκευσης παρουσιάζεται μικρότερο της καθαρής ρητίνης για τα νανοσύνθετα με τις χαμηλότερες περιεκτικότητες, ER/omFA 1% και 5%κ.β. Το νανοσύνθετο ER/omFA 15% εμφανίζει υψηλότερη τιμή E' απ' την καθαρή εποξειδική μήτρα. Αυτή η συμπεριφορά των σύνθετων οργανο-τροποποιημένης τέφρας (ER/omFA) είναι διαφορετική αυτής των αντίστοιχων νανοσύνθετων μη τροποποιημένης τέφρας (ER/umFA). Συμπερασματικά μπορεί να διατυπωθεί η άποψη ότι, η επιφανειακή τροποποίηση των σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας προσδίδει διαφορετική συμπεριφορά στα νανοσύνθετα.

4.6.4.2. Μεταβολή μέτρου απωλειών (E'')

Η μεταβολή του δυναμικού μέτρου των απωλειών (E''), για το σύνολο των νανοσύνθετων (ER/omFA), όπως και η μεταβολή του δυναμικού μέτρου απωλειών της καθαρής ρητίνης, παρουσιάζονται στο σχήμα 4.97 συνάρτηση της θερμοκρασίας ($E''-T$).

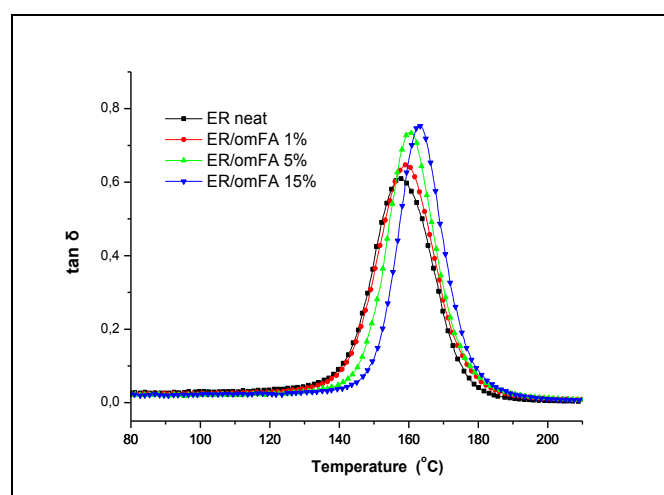


Σχήμα 4.97 Μεταβολή του E'' της καθαρής ER και των σύνθετων ER/omFA

Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.97, εμφανίζεται μείωση του δυναμικού μέτρου απωλειών (E'') των νανοσύνθετων υλικών επιφανειακά τροποποιημένων με 1% και 5%κ.β. σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας (omFA), με την ελάχιστη τιμή E'' να εμφανίζεται για περιεκτικότητα 5%κ.β. omFA, σε σχέση την καθαρή ER. Αντίθετα το E'' του ER/omFA 15%κ.β. είναι σημαντικά υψηλότερο της καθαρής ER. Οι διάφορες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T_g), υπολογιζόμενες από τις κορυφές των E'' διαγραμμάτων ($T_{g(E'')}$) παρουσιάζονται στον πίνακα 4.40 για όλα τα σύνθετα ER/omFA, συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες $T_{g(\tan\delta)}$ και προσδιορίζοντας την ($T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$) κάθε νανοσύνθετου.

4.6.4.3. Μεταβολή θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g)

Οι καμπύλες της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$), τόσο της καθαρής εποξειδικής ρητίνης, όσο και των σύνθετων με τροποποιημένα σωματίδια τέφρας (omFA), παρουσιάζονται στο σχήμα 4.98, για την θερμοκρασιακή περιοχή από 80°C μέχρι 220°C.



Σχήμα 4.98 Μεταβολή της $\tan\delta$ των σύνθετων ER/omFA και της καθαρής ER

Στο σχήμα 4.98 παρουσιάζονται οι καμπύλες μεταβολής της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$) για το σύνολο των σύνθετων ER/omFA, συναρτήσεως της θερμοκρασίας ($\tan\delta-T$). Από το μέγιστο της κάθε καμπύλης υπολογίζεται η αντίστοιχη τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g) των σύνθετων και οι οποίες εμφανίζουν μετατόπιση προς υψηλότερες θερμοκρασίες ως προς την αντίστοιχη T_g της καθαρής εποξειδικής μήτρας. Για περιεκτικότητα 15%κ.β. σε omFA η κορυφή εμφανίζεται υψηλότερη όλων και ταυτόχρονα οξύτερη πιστοποιώντας ότι, τμήματα της εποξειδικής μήτρας μεταξύ σταυροδεσμών περιορίζονται ή/και ακινητοποιούνται στην επιφάνεια τροποποιημένων σωματιδίων της τέφρας αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό τον βαθμό ομοιογένειας [491].

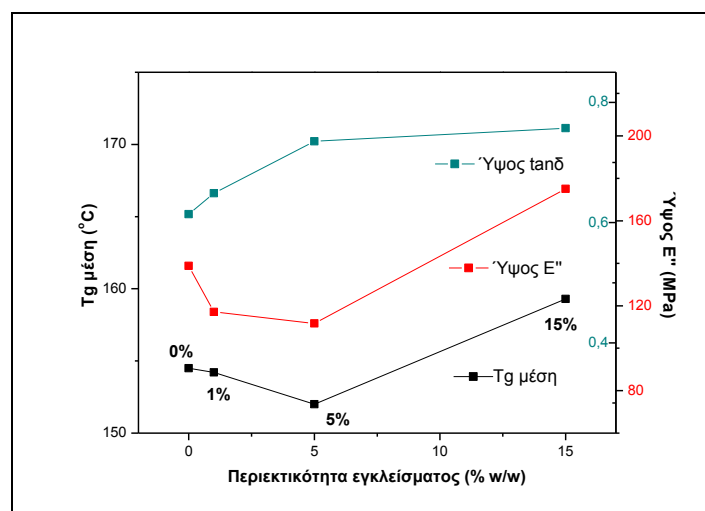
Οι υπολογιζόμενες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης, από τις κορυφές των καμπυλών στα διαγράμματα E'' και $\tan\delta$ (σχήματα 4.97 και 4.98), συγκεντρωτικά παρουσιάζονται στον πίνακα 4.40 όπου συμπεριλαμβάνονται επίσης και τα ύψη των αντίστοιχων κορυφών. Στην τελευταία γραμμή του πίνακα υπολογίζεται η μέση τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ κάθε σύνθετου, ως μέσος όρος των δύο αντίστοιχων $T_{g(E'')}$ και $T_{g(\tan\delta)}$ τιμών.

Πίνακας 4.40 Ύψος κορυφής και τιμές T_g καμπυλών μεταβολής $\tan\delta$ και E'' καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/omFA

omFA (% κ.β.)	0	1	5	15
Ύψος $\tan\delta$	0,614	0,649	0,735	0,757
Ύψος E''	138,8	117,1	111,7	175,1
$T_{g(\tan\delta)}$ ($^{\circ}\text{C}$)	157,6	159,2	160,6	163,2
$T_{gE''}$ ($^{\circ}\text{C}$)	151,4	149,1	150,4	155,4
$T_{g\text{μέση}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	154,5	154,2	155,5	159,3

Από τα δεδομένα του πίνακα 4.40 γίνεται φανερό ότι η παρουσία των οργανοτροποποιημένων σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας (omFA) στα σύνθετα ως ενισχυτική φάση, μετατοπίζει την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης προς υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση την καθαρή ER. Ειδικότερα, η αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητας του πληρωτή (omFA), αυξάνει την απόκλιση της T_g των νανοσύνθετων από την T_g της καθαρής ER, τόσο στις $T_{g(E'')}$ και $T_{g(\tan\delta)}$ τιμές, όσο και στην $T_{g(\text{μέση})}$, όπως είναι αναμενόμενο.

Με χρήση των βασικότερων μεγεθών που συμπεριλαμβάνονται στον πίνακα 4.40 (ύψη των καμπυλών $\tan\delta$ και E'' , μέση τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T_{g(\text{μέση})}$)) δημιουργήθηκε το διάγραμμα που δείχνεται στο σχήμα 4.99.



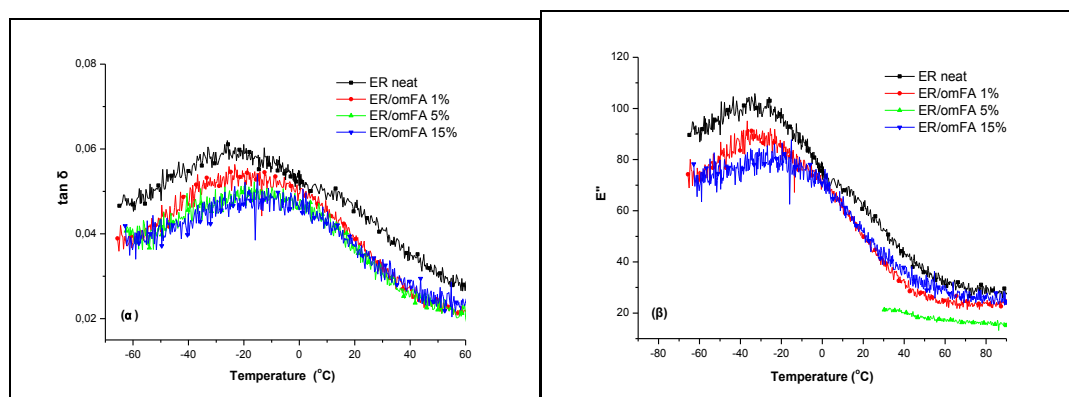
Σχήμα 4.99 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής $T_{g\text{μέση}}$ και ύψους των καμπυλών E' και $\tan\delta$, συναρτήσει της περιεκτικότητας της omFA

Όπως φαίνεται το ύψος του μεγίστου στην καμπύλη της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$) εμφανίζεται μεγαλύτερο της καθαρής ER για όλα τα νανοσύνθετα υλικά ER/omFA και αυξανόμενο με την περιεκτικότητα του πληρωτή (omFA). Το μέγιστο της καμπύλης του μέτρου απωλειών (E'') παρουσιάζεται ελάχιστο για το νανοσύνθετο ER/omFA 5%κ.β. Για μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε omFA (15%κ.β.) το ύψος E'' καταγράφεται μεγαλύτερο της καθαρής ER για 15%κ.β. omFA. Η υψηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) παρουσιάζει επίσης για το νανοσύνθετο μεγαλύτερης περιεκτικότητας (ER/omFA 15%κ.β.), ενώ για τις μικρότερες περιεκτικότητες omFA η T_g εμφανίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ακόμα και σε σχέση με αυτή της καθαρής εποξειδικής ρητίνης.

4.6.4.4. Μεταβολές β-χαλάρωσης

Διαγράμματα σύγκρισης στην περιοχή της β-χαλάρωσης, για θερμοκρασίες από -70°C μέχρι $\sim 60^{\circ}\text{C}$, παρουσιάζονται στην παράγραφο αυτή. Περιλαμβάνονται οι καμπύλες μεταβολής του συντελεστή απωλειών ($\tan \delta$) και του μέτρου των απωλειών (E'') για τα σύνθετα ER/omFA και της καθαρής εποξειδικής ρητίνης.

Οι καμπύλες μεταβολής της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$) στη β-χαλάρωση παρουσιάζονται στο σχήμα 4.100(α). Σ' αυτό φαίνεται καθαρά η σταδιακή αύξηση της υπολογιζόμενης τιμής της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_{β}) για όλα τα νανοσύνθετα υλικά (ER/omFA), σε σχέση με την T_{β} της καθαρής ER. Ταυτόχρονα παρατηρείται αντίστοιχη μείωση του ύψους της κορυφής β-χαλάρωσης, σε σχέση με το αντίστοιχο ύψος της κορυφής της καθαρής εποξειδικής μήτρας.



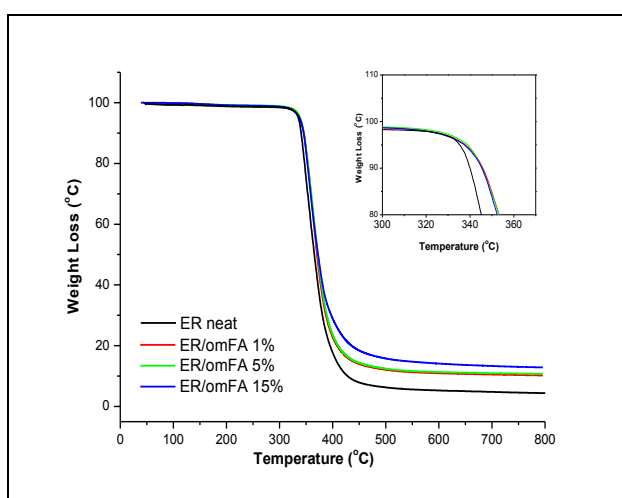
Σχήμα 4.100 Διαγράμματα μεταβολής στην β-χαλάρωση: (α) της $\tan\delta$ και (β) του E'' , καθαρής ER και των νανοσύνθετων ER/omFA

Αντίστοιχη μετατόπιση προς υψηλότερες θερμοκρασίες εμφανίζουν και οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T_{β}) στις καμπύλες του μέτρου απωλειών (E''), ως προς την αντίστοιχη T_{β} της καθαρής ER (σχ. 4.100(β)). Η παρατηρούμενη αύξηση της T_{β} είναι ανάλογη με την αύξηση της %κ.β. της περιεκτικότητας του εγκλείσματος (omFA). Έτσι, η θερμοκρασία β-μετάβασης (T_{β}) αυξάνεται σημαντικά με την περιεκτικότητα σε υπάμενη τέφρα και για περιεκτικότητες 0%, 1%, 5% και 15% σε omFA καταγράφεται -25°C , -19°C , -16°C και -11°C αντίστοιχα. Η επίδραση που έχει στη συμπεριφορά των νανοσύνθετων η περιεκτικότητά τους σε τέφρα, στις μετρήσεις στην περιοχή της β-χαλάρωσης, είναι σημαντική και μη αναμενόμενη ως προς το μέγεθός. Η επίδραση του τοπικού περιβάλλοντος παρατηρείται στο πλάτος της β-χαλάρωσης [492]. Φαίνεται ότι η παρουσία των σωματιδίων omFA δημιουργεί κατάλληλο περιβάλλον το οποίο επηρεάζει τις κινήσεις μικρών στοιχείων του ανθρακικού σκελετού και επομένως τη θερμοκρασία της β-χαλάρωσης. Επίσης, η β-χαλάρωση εμφανίζεται ως άθροισμα δυο τουλάχιστον επί μέρους χαλαρώσεων (β_1 - και β_2 -), όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα και είναι εμφανέστερη στο δείγμα της καθαρής εποξειδικής ρητίνης, ενώ η ύπαρξη δύο κορυφών δεν γίνεται τόσο σαφής στα δείγματα των σύνθετων υλικών ER/omFA.

4.6.5. Θερμοσταθμική Ανάλυση

Με την τεχνική TGA επιχειρείται να διαπιστωθεί κατά πόσο η παρουσία της τροποποίησης στα σωματίδια της τέφρας (omFA) επηρεάζει την διαδικασία διάσπασης/αποδόμησης της εποξειδικής ρητίνης των σύνθετων υλικών που παρασκευάστηκαν. Τα σύνθετα ER/omFA και η καθαρή εποξειδική μήτρα υπεβλήθησαν σε θερμοσταθμική ανάλυση με αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου (N_2), σε θερμοκρασιακό εύρος από $40^{\circ}C$ έως $800^{\circ}C$ και με ρυθμό θέρμανσης $10^{\circ}C/min$.

Στο σχήμα 4.101 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης ως θερμογράμματα της % απώλειας βάρους, για όλα τα διαφορετικής %κ.β. περιεκτικότητας σύνθετα εποξειδικής ρητίνης/omFA.



Σχήμα 4.101 Θερμοσταθμικές καμπύλες των σύνθετων ER/omFA και της ER

Από τις καμπύλες TGA του σχήματος 4.101 προκύπτει ότι, η παρουσία των τροποποιημένων σωματιδίων της τέφρας (omFA), επηρεάζει αρκετά την θερμοκρασία έναρξης διάσπασης ($T_{5\%}$) της πολυμερικής μήτρας. Επίσης, τα σύνθετα παρουσιάζουν καλή θερμική σταθερότητα, για θερμοκρασίες μέχρι και τους $340^{\circ}C$ και μέγιστη θερμοκρασία αποσύνθεσης πάνω από $370^{\circ}C$.

Η % απώλεια μάζας των νανοσύνθετων οφείλεται στην διάσπαση της εποξειδικής μήτρας, η οποία διαφοροποιείται λόγω της αλληλεπίδρασης με τα σωματίδια της τροποποιημένης τέφρας (omFA) στην διαδικασία αποσύνθεσης της πολυμερικής αλυσίδας. Ο μηχανισμός θερμικής αποδόμησης όλων των σύνθετων ER/omFA, πραγματοποιείται σε ένα στάδιο όπως φαίνεται από τα θερμογράμματα (σχ. 4.101) και η διάσπαση/θερμική αποικοδόμηση της πολυμερικής μήτρας συνεχίζεται σχεδόν με παρόμοιο ρυθμό μέχρι και τους $380^{\circ}C$, τόσο για την καθαρή ER όσο και στα σύνθετα. Στο θερμοκρασιακό διάστημα από $380^{\circ}C$ έως $500^{\circ}C$ η παρουσία των σωματιδίων της τέφρας (omFA) επηρεάζει την θερμική σταθερότητα των σύνθετων υλικών, εφόσον η απώλεια βάρους της εποξειδικής ρητίνης γίνεται πιο απότομα απ' ό,τι στα σύνθετα ER/omFA.

Από τα δεδομένα των διαγραμμάτων του σχήματος 4.101 προσδιορίστηκαν: η % απώλεια βάρους στους $600^{\circ}C$, κάθε σύνθετου και της ER, καθώς και η θερμοκρασία έναρξης διάσπασης ($T_{5\%}$), απώλεια βάρους κατά 5% (onset της καμπύλης TGA). Οι υπολογιζόμενες τιμές των παραμέτρων παρουσιάζονται στον πίνακα 4.41 συναρτήσει της περιεκτικότητας.

Πίνακας 4.41 Παράμετροι TGA ως συνάρτηση της %κ.β. περιεκτικότητας σε omFA

omFA (% κ.β.)	0	1	5	15
$T_{5\%}$ ($^{\circ}C$)	335,1	337,4	338,6	339,2
% βάρος υπολείμματος (στους 600 $^{\circ}C$)	6,4	10,8	11,6	14,2

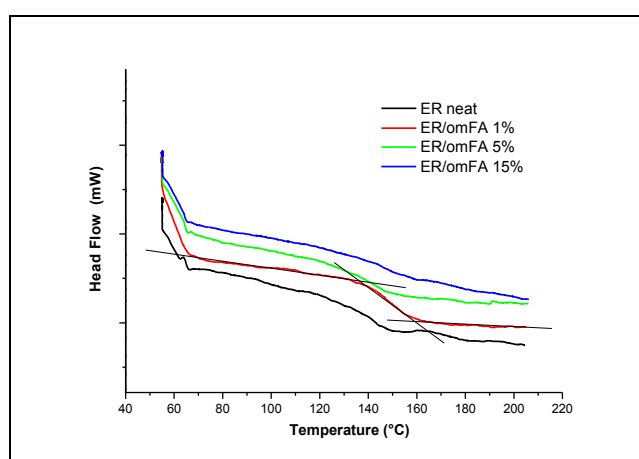
Η θερμοκρασία έναρξης της απώλειας βάρους ($T_{5\%}$) όλων των σύνθετων κυμαίνεται σε μικρό εύρος, από 337 $^{\circ}C$ μέχρι 340 $^{\circ}C$, όπως φαίνεται στον πίνακα 4.41. Η $T_{5\%}$ της καθαρής εποξειδικής μήτρας είναι χαμηλότερη απ' όλα τα σύνθετα ER/omFA, εμφανίζοντας τη μικρότερη θερμική σταθερότητα. Η διαδικασία αποδόμησης φαίνεται να ξεκινά σε υψηλότερες θερμοκρασίες για τα σύνθετα ER/omFA, παρουσιάζοντας ελαφρά αύξηση για αυξημένη περιεκτικότητα των σωματιδίων του πληρωτή (omFA).

Το υπολειμματικό βάρος παρουσιάζει αύξηση με την αύξηση της περιεκτικότητας του πληρωτή (omFA), γεγονός ενδεικτικό του επιπέδου αποδόμησης και της αντίστασης στην ευφλεκτότητα των σύνθετων. Η καθρή πολυμερική μήτρα εμφανίζει χαμηλότερο υπολειμματικό βάρος απ' όλα τα σύνθετα ER/omFA στους 600 $^{\circ}C$.

Η παρατηρούμενη μείωση του ρυθμού απώλειας βάρους για τα δείγματα μεγαλύτερης %κ.β. περιεκτικότητας σε σωματίδια οργανο-τροποποιημένης τέφρας (omFA), οφείλεται κατά πάσα πιθανότητα στο γεγονός ότι η διαδικασία αποδόμησης των σύνθετων (ER/omFA) παρεμποδίζεται από την αυξημένη συγκέντρωση πληρωτικού. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σύμφωνα και με τα αντίστοιχα συμπεράσματα των μετρήσεων DMA και των θερμοκρασιών υαλώδους μετάπτωσης (T_g) που υπολογίσθηκαν.

4.6.6. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Στο σχήμα 4.102 παρουσιάζονται θερμογραφήματα DSC των σύνθετων ER/omFA, σε σύγκριση με της καθαρής εποξειδικής μήτρας, σε θερμοκρασιακή περιοχή από 50 $^{\circ}$ έως 220 $^{\circ}C$.



Σχήμα 4.102 Θερμογραφήματα DSC της καθαρής ER και των σύνθετων ER/omFA

Όπως παρατηρείται η α-χαλάρωση της ER στο σχήμα 4.102 φαίνεται να λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερη θερμοκρασία από τις αντίστοιχες των νανοσύνθετων ER/omFA, οι οποίες παρουσιάζονται μετατοπισμένες προς υψηλότερες τιμές με την παρουσία των τροποποιημένων σωματιδίων της τέφρας (omFA). Οι υπολογιζόμενες τιμές της θερμοκρασίας

υαλώδους μετάβασης (T_g), από τις καμπύλες της τεχνικής DSC, ως συνάρτηση της %κ.β. περιεκτικότητας σε omFA, παρουσιάζονται στον πίνακα 4.41. Στον πίνακα περιλαμβάνονται και οι τιμές T_g που προσδιορίστηκαν μέσω των διαγραμμάτων DMA της μεταβολής $\tan\delta$ και E'' ως μέση τιμή ($T_{g\text{μέση}}$), αναγκαίες για την σχετική σύγκριση με τις T_g από τις καμπύλες DSC.

Πίνακας 4.41 Θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης υπολογισμένες με τις τεχνικές DSC και DMA (μέση τιμή)

omFA (% κ.β.)	0	1	5	15
T_g ($^{\circ}\text{C}$) (DSC)	138,0	145,5	143,8	142,7
$T_{g\text{μέση}}$ ($^{\circ}\text{C}$) (DMA)	154,5	154,2	155,5	159,3
ΔT_g ($^{\circ}\text{C}$)	16,5	8,7	11,7	16,6

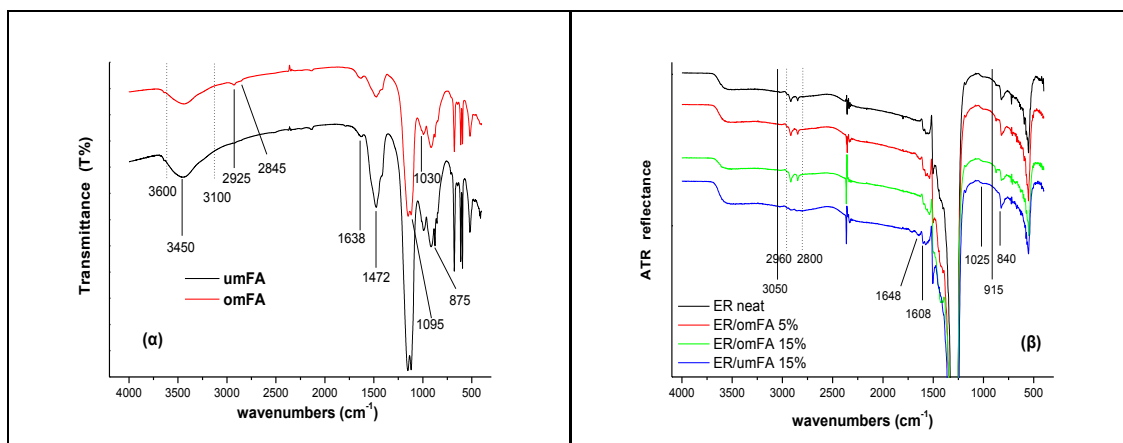
Όπως είναι εμφανές από τον πίνακα 4.41, οι τιμές των T_g όπως προκύπτουν από τις μετρήσεις DSC είναι αρκετά χαμηλότερες από τις αντίστοιχες των μετρήσεων DMA, όπως έχει παρατηρηθεί και για άλλα σύνθετα [212, 477, 486]. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την άποψη των διαφορετικών υπεύθυνων μηχανισμών για την εμφάνιση της α-χαλάρωσης (T_g) στις δυο τεχνικές. Η υπολογιζόμενη διαφορά στις θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (ΔT_g) είναι μικρή για χαμηλές %κ.β. περιεκτικότητες omFA, ενώ για μεγαλύτερες διευρύνεται φτάνοντας στο επίπεδο της καθαρής ER για το σύνθετο ER/ omFA 15%.

Η εμφάνιση της υψηλότερης T_g μπορεί να αποδοθεί εν μέρει στον μέγιστο βαθμό διασποράς, γεγονός που αποδεικνύεται και από τις σχετικές απεικονίσεις SEM, όπως επίσης και στις ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μακρομορίων της πολυμερικής μήτρας με τα σωματίδια της τροποποιημένης τέφρας ως πληρωτή. Ισχυρές αλληλεπιδράσεις στην διεπιφάνεια μεταξύ μήτρας-πληρωτή είναι δυνατόν να δημιουργήσουν δυσκίνητο πλέγμα, παρεμποδίζοντας την ελευθερία κινήσεων των πολυμερικών αλυσίδων. Έμμεση επίπτωση αυτού είναι η μετατόπιση της τιμής T_g σε υψηλότερες θερμοκρασίες, εφόσον η κίνηση μεγάλων τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας απαιτεί αυξημένη θερμική ενέργεια.

4.6.7. Φασματοσκοπία Υπερύθρου σύνθετων ER/FA

Τα φάσματα υπερύθρου (FT-IR) των σύνθετων, μη τροποποιημένης (umFA) και οργανο-τροποποιημένης ιπτάμενης τέφρας (omFA), παρατίθενται στο σχήμα 4.103. Τα δύο FT-IR φάσματα (σχ. 4.103(α)), με ταινίες σε παρόμοιες συχνότητες, φανερώνουν την παρουσία δονήσεων πυριτικών μονάδων Si-O-Si, δεσμών Si-OH (silanol) και Si-O. Μια ευρεία ταινία απορρόφησης που εμφανίζεται στην περιοχή των $3600\text{-}3100\text{cm}^{-1}$ είναι χαρακτηριστική των δονήσεων έκτασης (stretching) των O-H από προσροφημένο H_2O και επιφανειακών ομάδων σιλανόλης και υδροξυλομάδων (-OH) [343, 493]. Η κορυφή στους 1638cm^{-1} αποδίδεται στη δόνηση κάμψης των υδροξυλομάδων (-OH), οι οποίες επίσης έχουν αναφερθεί [493, 494]. Η ασύμμετρη τάση της σιλοξάνης (Si-O-Si) παρατηρήθηκε σε εύρος από 1200cm^{-1} έως 1000cm^{-1} και είναι εξ' ίσου σημαντική και στα δύο δείγματα ιπτάμενης τέφρας [343, 495]. Στους 1472cm^{-1} εμφανίζεται κορυφή που οφείλεται στις ασύμμετρες δονήσεις έκτασης των ομάδων C-O του ανθρακικού ιόντος (CO_3^{2-}), λόγω της ύπαρξης και ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3). Και στους 875cm^{-1} οι δονήσεις κάμψης (out of plane) των ομάδων C-O του ανθρακικού ιόντος (CO_3^{2-}) αποκαλύπτουν την φάση του υδροξειδίου του ασβεστίου (Ca(OH)_2) [496].

Για να καταστεί η επιφάνεια της ιπτάμενης τέφρας δραστική, χρειάζεται για να προσδεθούν οι λειτουργικές αμινομάδες οι οποίες δύναται να αντιδράσουν με τις οργανικές πολυμερείς αλυσίδες. Στα φάσματα FT-IR της οργανο-τροποποιημένης ιπτάμενης τέφρας (σχ. 4.103(α)), η κορυφή περί τους 3450cm^{-1} , η οποία αποδίδεται στο δεσμό O-H, είναι ασθενέστερη σε σύγκριση με την αρχική (pristine, umFA) ιπτάμενη τέφρα λόγω της αντίδρασης μεταξύ τροποποίησης και σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας. Οι κορυφές στους 2800cm^{-1} αποδίδονται στην δόνηση έκτασης του δεσμού C-H των αλκυλίων της ανθρακικής αλυσίδας και η κορυφή στους 1030cm^{-1} οφείλεται στους δεσμούς Si-O-Si [497, 498]. Επιπλέον η κορυφή στους 1638cm^{-1} της δόνησης κάμψης των δεσμευμένων μορίων του νερού ($\delta_{\text{O-H}}$) εμφανίζεται στο δεύτερο φάσμα της τροποποιημένης τέφρας (omFA) πιο έντονη, υποδηλώνοντας την ενδεχόμενη αύξηση των δεσμευμένων υδροξυλομάδων γεγονός που εμμέσως επιβεβαιώνει την αυξημένη υδροφιλικότητα του δείγματος. Η επιτυχής πρόσδεση του τροποποιητή στην επιφάνεια της τέφρας, αποδεικνύεται κυρίως με τις νέες κορυφές στους 2925cm^{-1} και 2848cm^{-1} που εμφανίζονται στο φάσμα της omFA και αντιστοιχούν στις δονήσεις απορρόφησης C-H των αλκυλομάδων ($-\text{CH}_2-$) του τροποποιητή. Η ασυμμετρία της ταινίας στους 1537cm^{-1} μπορεί να αποδοθεί στις απορροφήσεις των αμινομάδων ($-\text{NH}_2$) που αποτελούν τις τερματικές λειτουργικές ομάδες του τροποποιητή.



Σχήμα 4.103 Φάσματα: (α) FT-IR μη τροποποιημένης (umFA) και τροποποιημένης (omFA) ιπτάμενης τέφρας και (β) ATR-FTIR της εποξειδικής ρητίνης και των σύνθετων υλικών

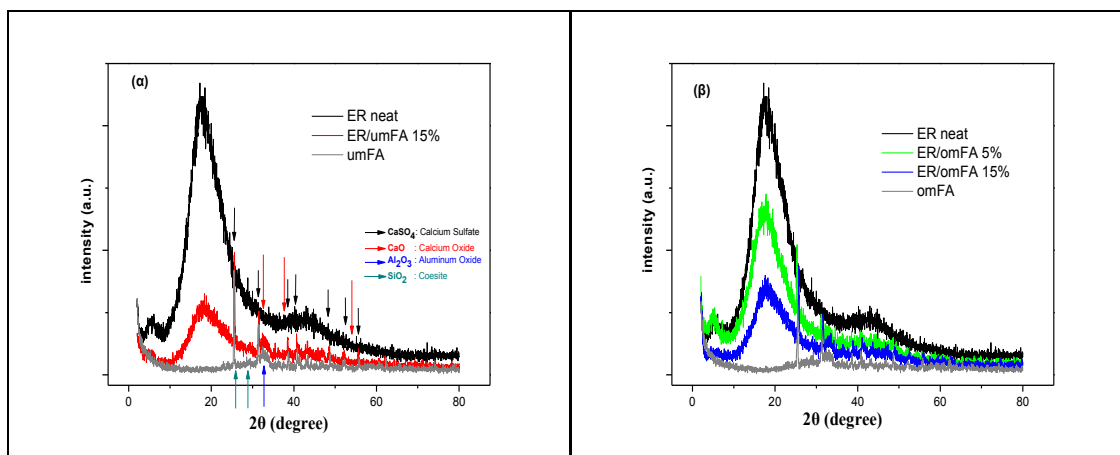
Τα φάσματα ATR-FTIR της καθαρής εποξειδικής μήτρας (ER) και όλων των σύνθετων ER/FA δείχνονται στο σχήμα 4.103(β). Όπως φαίνεται τα φάσματα είναι παρόμοια και πολύ δύσκολα παρατηρούνται οι ασθενείς δονήσεις των σωματιδίων της umFA ή των ενεργών ομάδων της τροποποιημένης τέφρας (omFA). Αυτό συμβαίνει κατά πάσα πιθανότητα λόγω ασθενούς απορρόφησης και επικάλυψης από την ισχυρή απορρόφησης της πολυμερικής μήτρας. Συγκεκριμένα παρατηρούνται ισχυρές δονήσεις της εποξειδικής ρητίνης, όπως οι δονήσεις τάσης C-H της αρωματικής και αλειφατικής ομάδος των μεθυλομάδων που παρατηρείται στην περιοχή $2960-2800\text{cm}^{-1}$. Η δόνηση στους 1608cm^{-1} οφείλεται στην τάση/έκταση του δεσμού $>\text{C}=\text{C}<$ (αρωματικού δακτυλίου) και στους 1030cm^{-1} αποδίδεται στην έκταση της C-O-C αιθερομάδας [499].

Παράλληλα οι χαρακτηριστικές δονήσεις: στους 3050cm^{-1} που οφείλονται σε δονήσεις τάσης εποξειδικών ομάδων και στους 915cm^{-1} που αντιπροσωπεύει την δόνηση τάσης του δεσμού C-O στην εποξυ-ομάδα του οξιράνιο (oxirane) δακτυλίου, απουσιάζουν από το φάσμα της σκληρυνόμενης εποξειδικής μήτρας (ER). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει την ολοκλήρωση της

αντίδρασης σκλήρυνσης της καθαρής εποξειδικής μήτρας και την επέκταση της διασταυρούμενης σύνδεσης (crosslinking) που λαμβάνει χώρα [598, 500]. Επίσης, στα φάσματα ATR-FTIR όλων των νανοσύνθετων (ER/FA) δεν παρατηρούνται οι δονήσεις στους 915cm^{-1} και 3050cm^{-1} , απ' αυτό μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η προσθήκη των σωματιδίων της FA δεν εμποδίζει την διασταυρούμενη σύνδεση του DGEBA [501]. Οι ασθενείς δονήσεις στους 1070cm^{-1} , 1025cm^{-1} , 842cm^{-1} και 465cm^{-1} που αποδίδονται, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, σε δονήσεις σιλανόλης (Si-OH) και πυριτικών μονάδων (Si-O-Si) είναι ενδεικτικές της παρουσίας σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας στα τελικά νανοσύνθετα [502, 503].

4.6.8. Περίθλαση ακτίνων-X σύνθετων ER/FA

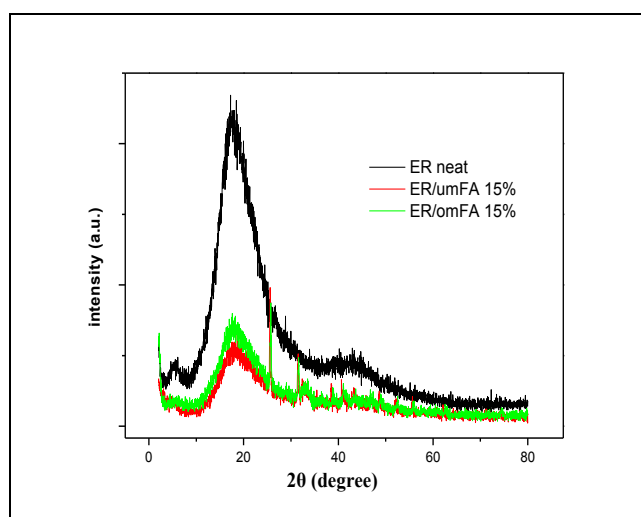
Τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων-X σε μεγάλες γωνίες ($2\theta=2^\circ-80^\circ$) για την αξιολόγηση των σύνθετων, μη τροποποιημένης (umFA) και οργανο-τροποποιημένης (omFA) τέφρας, που προέκυψαν από τις μετρήσεις XRD παρατίθενται στο σχήμα 4.104. Στο σχήμα 4.104(α) περιλαμβάνονται τα περιθλασιγράμματα της αρχικής μη τροποποιημένης (umFA) ιπτάμενης τέφρας και του σύνθετου ER/umFA 15% σε συνδυασμό με της καθαρής εποξειδικής μήτρας (ER) για λόγους σύγκρισης. Στο διάγραμμα σημειώνονται με διαφορετικά σύμβολα οι αντίστοιχες γωνίες της κάθε φάσης που εμφανίζεται στο περιθλασίγραμμα της τέφρας. Στο διάγραμμα του σχήματος 4.104(α) διακρίνονται καθαρά οι δύο ανακλάσεις, στις γωνίες $2\theta=25.46^\circ$ και 31.39° , που αντιστοιχούν στην φάση του θεικού ασβεστίου [calcium sulfate, CaSO_4]. Στην ίδια φάση αποδίδονται επίσης οι κορυφές που εμφανίζονται στις γωνίες $2\theta=38.65^\circ$, 40.86° , 48.58° και 52.24° (μαύρα βέλη). Η φάση του οξειδίου του ασβεστίου [calcium oxide, CaO] με κορυφές να παρουσιάζονται στις γωνίες $2\theta=32.4^\circ$, 37.5° και 54.0° (κόκκινα βέλη). Οι δυο αυτές φάσεις κατέχουν συνολικά και το μεγαλύτερο ποσοστό (~40%κ.β.), όπως φαίνεται και από τον πίνακα της στοιχειακής ανάλυσης (§3.1.8). Στη συνέχεια διακρίνεται η δεύτερη σε ποσοστό φάση, αυτή του οξειδίου του πυριτίου [Coesite, SiO_2], με τις κορυφές του να εμφανίζονται στις γωνίες $2\theta=26^\circ$ και 29° (πράσινα βέλη). Και η φάση της αλουμίνιας (aluminum oxide, Al_2O_3) φαίνεται σε γωνία $2\theta=33^\circ$ (μπλε βέλος).



Σχήμα 4.104 Περιθλασιγράμματα ακτίνων-X: (α) μη τροποποιημένης τέφρας (umFA), ER και σύνθετου ER/umFA 15% και (β) τροποποιημένης τέφρας (omFA), ER και νανοσύνθετων ER/omFA 5% και 15%κ.β.

Στα ακτινογραφήματα του σχήματος 4.104(β) περιλαμβάνονται, της τροποποιημένης (omFA) ιπτάμενης τέφρας, της καθαρής εποξειδικής μήτρας (ER) και των νανοσύνθετων ER/omFA 5% και ER/omFA 15%. Στα διαγράμματα 4.104(α και β) και ειδικότερα στο περιθλασίγραμμα της

καθαρής πολυμερικής μήτρας (ER) διακρίνεται μια ευρεία κορυφή σε γωνία $2\theta=17.4^\circ$, η οποία αντιστοιχεί στην άμορφη φάση του πολυμερούς [532]. Συγκρινόμενο με τα αντίστοιχα ακτινογραφήματα των σύνθετων υλικών παρατηρούμε ότι η γωνία αυτή στις 17.4° εμφανίζεται και σε όλα συστήματα (ER/FA) υποδηλώνοντας έτσι την επιτυχή ενσωμάτωση της ιπτάμενης τέφρας στην πολυμερική μήτρα της εποξειδικής ρητίνης [504]. Στο διάγραμμα XRD του σύνθετου περιεκτικότητας 15%κ.β. (σχ. 4.104(β)) παρατηρούμε ότι εμφανίζονται δύο κορυφές σε γωνίες $2\theta=25.46^\circ$ και 31.39° οι οποίες αντιστοιχούν στις φάσεις της χημικά τροποποιημένης ιπτάμενης τέφρας, υποδηλώνοντας μειωμένη ικανότητα διασποράς της τέφρας για υψηλή % περιεκτικότητα. Αντίθετα, στο σύνθετο μικρότερης περιεκτικότητας (5%κ.β. omFA) οι συγκεκριμένες φάσεις της τέφρας, επομένως και οι αντίστοιχες κορυφές της, εμφανίζονται εμφανώς μειωμένες σε ένταση υποδεικνύοντας έτσι την καλύτερη διασπορά της χημικά τροποποιημένης ιπτάμενης τέφρας μέσα στην πολυμερική μήτρα (ER) για μικρότερες αναλογίες. Συμπερασματικά και σύμφωνα με τα διαγράμματα XRD, στο σύνθετο περιεκτικότητας 1%κ.β. omFA έχει επιτευχθεί καλύτερη διασπορά της χημικά τροποποιημένης τέφρας εντός της πολυμερικής μήτρας με σχετικά μικρό ποσοστό συσσωματωμάτων [504].



Σχήμα 4.105 Συγκριτικό διάγραμμα ακτινογραφημάτων ακτίνων-X, καθαρής εποξειδικής ρητίνης (ER) και νανοσύνθετων ER/umFA 15% και ER/omFA 15%

Στο συγκριτικό διάγραμμα του σχήματος 4.105 περιλαμβάνονται τα περιθλασιγράμματα δύο σύνθετων με την ίδια περιεκτικότητα σε πληρωτή: μη τροποποιημένης τέφρας (ER/umFA 15%) και τροποποιημένης τέφρας (ER/omFA 15%), με την παρουσία και του ακτινογραφήματος της καθαρής εποξειδικής μήτρας για λόγους σύγκρισης.

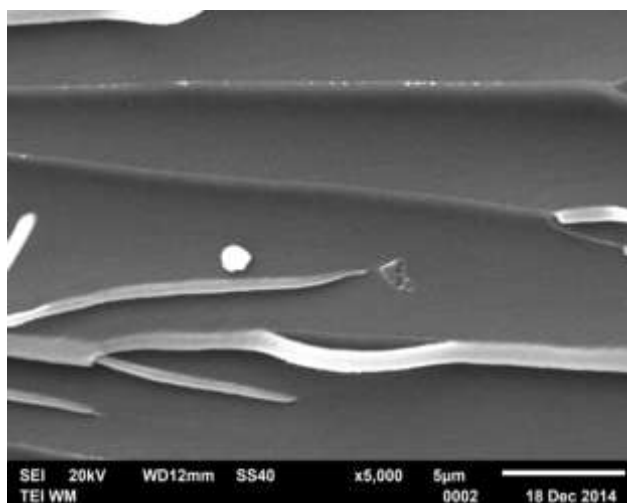
Στα σύνθετα περιεκτικότητας 15%κ.β. φαίνονται οι συγκεκριμένες φάσεις της τέφρας, γεγονός που επιβεβαιώνει την επιτυχή ενσωμάτωση της ιπτάμενης τέφρας εντός της πολυμερικής εποξειδικής μήτρας. Οι αντίστοιχες κορυφές της τέφρας εμφανίζονται με μειωμένη ένταση στο δοκίμιο ER/omFA, υποδεικνύοντας έτσι την καλύτερη διασπορά της επιφανειακά τροποποιημένης ιπτάμενης τέφρας (omFA) στην πολυμερική μήτρα (ER) σε σύγκριση με τα σύνθετα ER/umFA. Συνολικά μπορούμε να συμπεράνουμε από τα φάσματα περίθλασης ακτίνων-X (XRD), ότι η τροποποίηση της ιπτάμενης τέφρας επηρέασε ελαφρώς τα δομικά χαρακτηριστικά των σύνθετων υλικών ER/omFA που παρασκευάστηκαν.

4.6.9. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης σύνθετων ER/FA

Η ιπτάμενη τέφρα ως γνωστό αποτελείται από ανόργανη ύλη που υπάρχει στο άνθρακα, και έχει συντηχθεί κατά την καύση. Δεδομένου ότι τα σωματίδια τέφρας στερεοποιούνται ενώ είναι αιωρούμενα στα καυσαέρια όταν συλλέγονται, είναι γενικά υαλώδους φάσης υλικό και σφαιρικού σχήματος. Αυτός είναι και ο βασικός λόγος για τον οποίο τα καθαρά σωματίδια τέφρας ιπτάμενης τέφρας δείχνουν ανεπαρκή συμβατότητα με τα σύνθετα πολυμερή.

Ο έλεγχος της μορφολογίας και της επιφανειακής κατάστασης των σύνθετων ER/omFA που παράχθηκαν πραγματοποιήθηκε με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Με την τεχνική SEM εξετάζεται ο βαθμός της διασποράς των τροποποιημένων σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας (omFA) εντός της εποξειδικής μήτρας (ER).

Στην απεικόνιση SEM του σχήματος 4.106 παρουσιάζεται η επιφάνεια θραύσης της καθαρής εποξειδικής μήτρας (ER), ως δείγμα αναφοράς στη σύγκριση της μορφολογίας των σύνθετων υλικών με της καθαρής εποξειδικής ρητίνης.

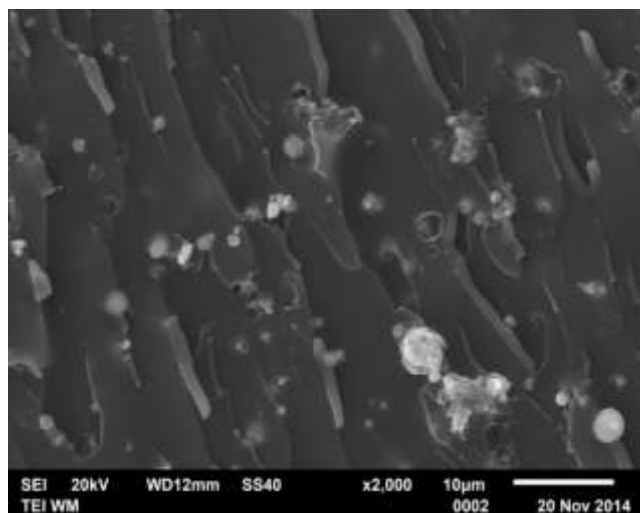


Σχήμα 4.106 Απεικόνιση SEM καθαρής εποξειδικής μήτρας (ER)

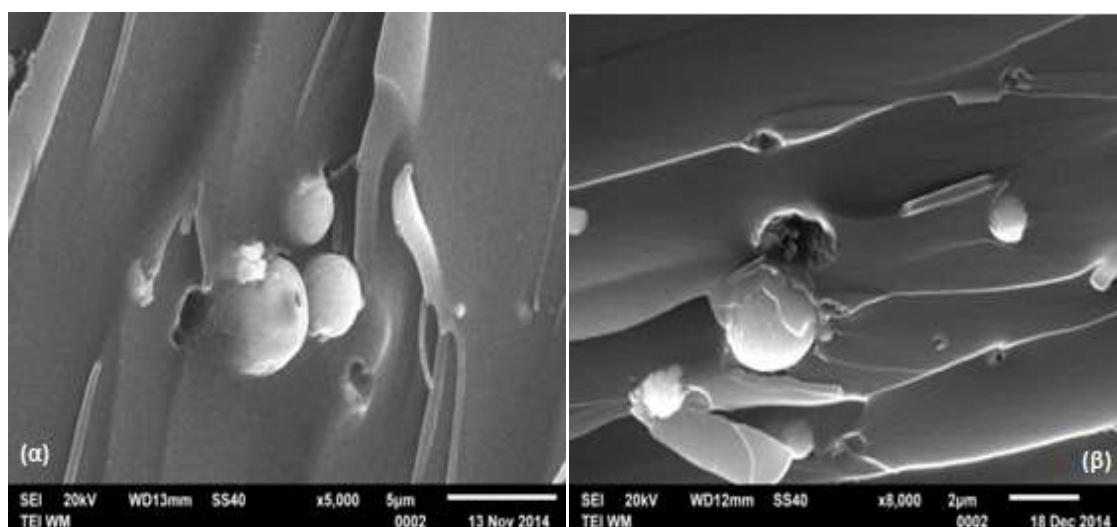
Στις δύο επόμενες παραγράφους περιλαμβάνονται ενδεικτικές απεικονίσεις SEM, θραυσμάτων των σύνθετων ER/FA με τροποποιημένη και μη τροποποιημένη ιπτάμενη τέφρα ως πληρωτή, για περιεκτικότητες από 1% έως και 15%κ.β., τόσο της σειράς των σύνθετων ER/umFA, όσο και των σύνθετων ER/omFA. Η σύγκριση μεταξύ των νανοσύνθετων που παρασκευάστηκαν, όπως προκύπτει από τις απεικονίσεις SEM, ήταν επιτυχής και η διασπορά των σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας (FA) στο εσωτερικό της εποξειδικής μήτρας εμφανίζεται ικανοποιητική. Τα αποτελέσματα κατά πάσα πιθανότητα οφείλονται στον κατάλληλο συνδυασμό μηχανικής ανάδευσης και υπερήχων κατά την προετοιμασία των σύνθετων.

4.6.9.1. Απεικονίσεις SEM σύνθετων με μη τροποποιημένη τέφρα ER/umFA

Στα σχήματα 4.107 και 4.108 περιλαμβάνονται οι απεικονίσεις SEM θραυσμάτων από τα συστήματα ER/umFA περιεκτικότητας 1%, 5% και 15%κ.β. σε μη τροποποιημένη ιπτάμενη τέφρα. Η σύνθεση αυτών των σύνθετων φαίνεται ότι ήταν επιτυχημένη από τις απεικονίσεις SEM που ακολουθούν, ενώ είναι εμφανής η ικανοποιητική διασπορά των σωματιδίων umFA στο εσωτερικό της εποξειδικής μήτρας (σχ. 4.107). Για υψηλή περιεκτικότητα πληρωτή (15%κ.β. umFA) εμφανίζεται μερική συσσωμάτωση των σωματιδίων της τέφρας.



Σχήμα 4.107 Απεικόνιση SEM νανοσύνθετου ER/umFA 5%



Σχήμα 4.108 Απεικονίσεις SEM νανοσύνθετων (α) ER/umFA 1% και (β) ER/umFA 15%

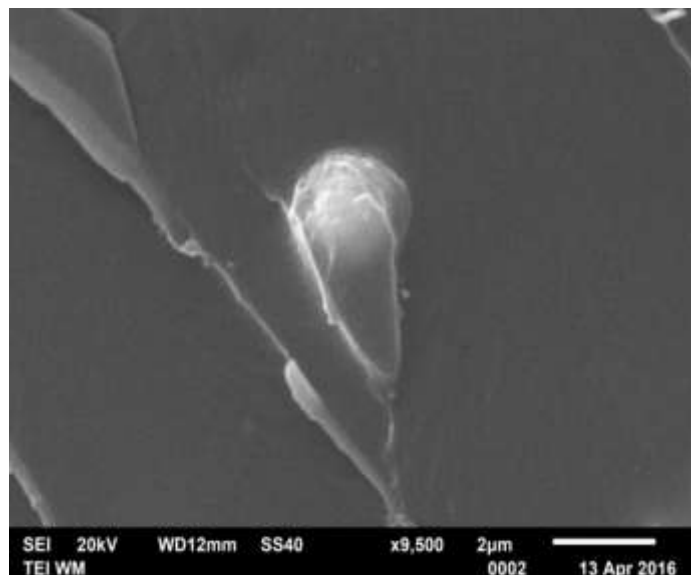
Ειδικότερα στο σχήμα 4.108, από τις απεικονίσεις SEM είναι φανερό ότι στην περίπτωση εποξειδικής ρητίνης με σωματίδια μη τροποποιημένης τέφρας (ER/umFA) παρατηρείται φτωχή προσκόλληση μήτρας-σωματιδίων. Τα διακριτά σωματίδια umFA που εμφανίζονται επί της επιφάνειας θραύσης, υποδεικνύουν έλλειψη κατάλληλης επιφανειακής πρόσφυσης μεταξύ των σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας και του πλέγματος της πολυμερούς μήτρας.

Αποτέλεσμα του γεγονότος αυτού είναι τα μη τροποποιημένα σωματίδια (umFA) να ξεκολλάνε και να αποκαλύπτονται πιο εύκολα, όπως φαίνεται και στην απεικόνιση του σχήματος 4.108(β). Όπως παρατηρείται δίπλα στο σωματίδιο της τέφρας εμφανίζεται κρατήρας στον οποίο πριν την θραύση υπήρχε σωματίδιο umFA και απομακρύνθηκε, ενώ το σωματίδιο που παρέμεινε εμφανίζεται ως αποκαλυπτόμενο με φλούδες ρητίνης πέριξ αυτού.

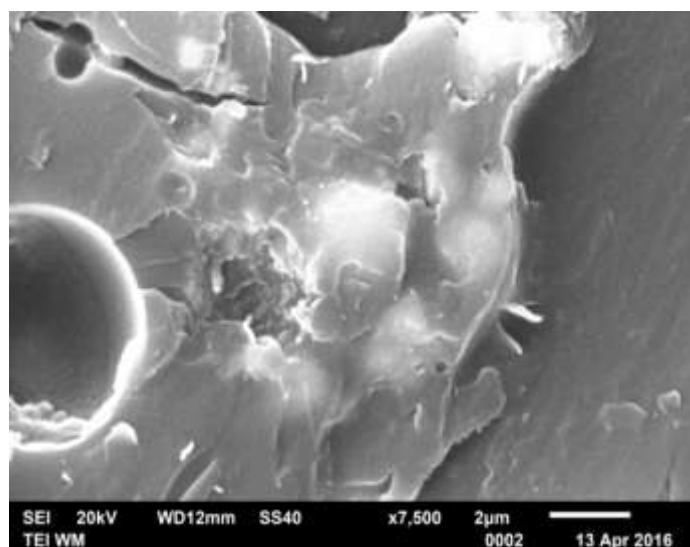
4.6.9.2. Απεικονίσεις SEM σύνθετων με τροποποιημένη τέφρα ER/omFA

Στα σχήματα 4.109 και 4.110 περιλαμβάνονται οι απεικονίσεις SEM θραυσμάτων των σύνθετων ER/omFA περιεκτικότητας 1%, 5% και 15%κ.β. σε τροποποιημένη ιπτάμενη τέφρα. Η επιτυχής σύνθεση αυτών των σύνθετων προκύπτει και από τις απεικονίσεις SEM που ακολουθούν. Η διασπορά των σωματιδίων omFA στο εσωτερικό της εποξειδικής μήτρας είναι

αρκετά ομοιόμορφη και μπορεί να χαρακτηριστεί πολύ καλή, αποφεύγοντας ευμεγέθη συσσωματώματα ακόμα και για την υψηλή περιεκτικότητα πληρωτή (15%κ.β. omFA). Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην επιφανειακή τροποποίηση των σωματιδίων της τέφρας η οποία καθιστά τα σωματίδια περισσότερο συμβατά με την πολυμερική μήτρα.



Σχήμα 4.109 Απεικόνιση SEM σύνθετου ER/omFA 5%



Σχήμα 4.110 Απεικόνιση SEM σύνθετου ER/omFA 15%

Οι μικροαπεικονίσεις SEM των σύνθετων ER/omFA που παρουσιάζονται στα σχήματα 4.109 και 4.110, εμφανίζουν καλή προσκόλληση μεταξύ των σωματιδίων του πληρωτή (omFA) και του πολυμερικού πλέγματος της εποξειδικής μήτρας (ER) στην ενδιάμεση φάση. Τα τραχιά ίχνη/υπολείμματα της πολυμερικής μήτρας στην επιφάνεια των τροποποιημένων σωματιδίων μετά την θραύση υποδεικνύουν ενδεχομένως την βελτιωμένη πρόσφυση μεταξύ σωματιδίων τροποποιημένης τέφρας και πολυμερούς μήτρας (σχήματα 4.109 και 4.110). Μπορούμε έτσι να καταλήξουμε στο συμπέρασμα ότι, κατά τη θραύση του υλικού τα τροποποιημένα σωματίδια ιπτάμενης τέφρας (omFA) δεν ξεκολλάνε εύκολα από το πολυμερές πλέγμα της μήτρας, ενώ αποσπούν ποσότητες ρητίνης κατά την αποκόλληση.

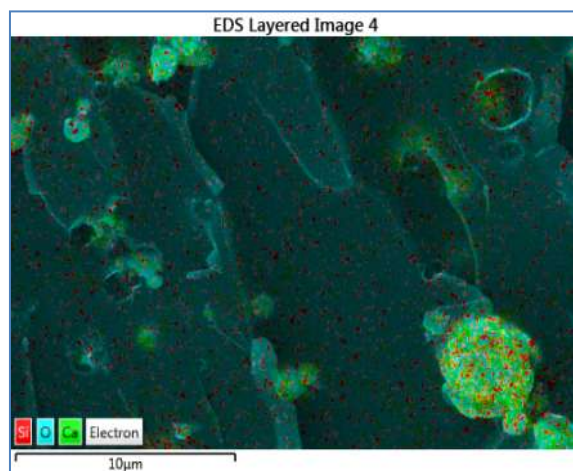
4.6.10. Φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας σύνθετων ER/FA

Οι μετρήσεις με την φασματοσκοπική τεχνική της διασποράς ενέργειας (EDS) έγιναν με σκοπό την χαρτογράφηση των επιφανειών θραύσης και την εξέταση της υφής των σύνθετων εποξειδικής μήτρας με πληρωτή σωματίδια ιπτάμενης τέφρας (ER/FA).

Στις επόμενες παραγράφους περιλαμβάνονται ενδεικτικές απεικονίσεις SEM θραυσμάτων των σύνθετων ER/FA με τροποποιημένη και μη ιπτάμενη τέφρα, περιεκτικότητας από 1% έως 15%κ.β. σε δύο σειρές σύνθετων ER/umFA και ER/omFA. Η σύγκριση μεταξύ των νανοσύνθετων υλικών που παρασκευάστηκαν, στοχεύει στην επιβεβαίωση της παρατήρησης, όπως προκύπτει και από την φασματοσκοπική ανάλυση SEM, ότι η επιφανειακή τροποποίηση καθιστά τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας (omFA) περισσότερο συμβατά με την εποξειδική μήτρα (ER).

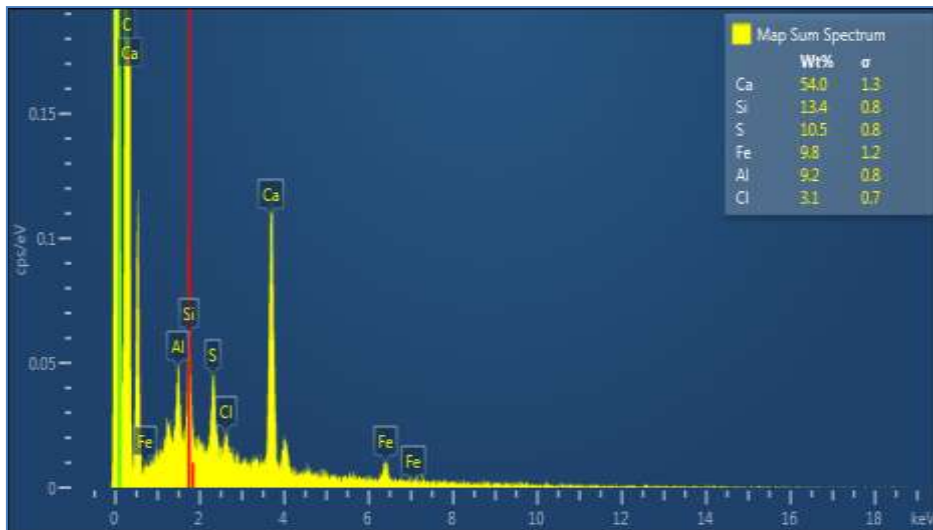
4.6.10.1. Φάσματα EDS σύνθετων με μη τροποποιημένη τέφρα (ER/umFA)

Αντιπροσωπευτικές απεικονίσεις SEM του κάθε σύνθετου, σε συνδυασμό με την αντίστοιχη επιφανειακή ανάλυση μέσω φασματοσκοπίας διασπειρόμενης ενέργειας (EDS), παρατίθενται στην συνέχεια με μορφή πολυεπίπεδης απεικόνισης. Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.111, στην απεικόνιση SEM καταγράφονται έγχρωμες κουκίδες, δηλωτικές του αντίστοιχου χημικού στοιχείου που προσδιορίζεται επί της επιφάνειας του θραύσματος, τα οποία καθορίζονται στο κάτω αριστερό τμήμα της εικόνας (σχ. 4.111).



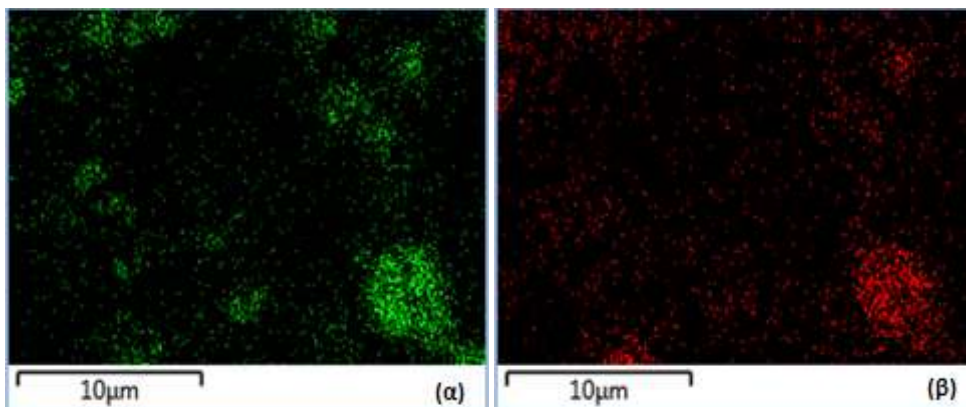
Σχήμα 4.111 Έγχρωμη χαρτογράφηση EDS του νανοσύνθετου ER/umFA 5%

Στη συνέχεια παρατίθεται το φάσμα διασπειρόμενης ενέργειας (EDS) για το σύνθετο ER/umFA 5% και στον ένθετο πίνακα του σχήματος 4.112 εμφανίζονται τα αποτελέσματα της επιφανειακής ημιποσοτικής ανάλυσης. Από τις υπολογιζόμενες % περιεκτικότητες επιβεβαιώνεται σε γενικές γραμμές η σειρά των χημικών στοιχείων, όπως αυτά υπολογίσθηκαν και από την στοιχειακή ανάλυση και παρουσιάστηκαν στην παράγραφο (§3.1.8, πίν. 3.6) του 3^{ου} κεφαλαίου. Έτσι, ως το στοιχείο με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα εμφανίζεται το Ca 54%κ.β. (CaO), δεύτερο στη σειρά βρίσκεται το Si 13,4%κ.β (SiO₂) και τα υπόλοιπα στοιχεία εμφανίζονται, χωρίς αυστηρά την ίδια σειρά, λόγω μικρότερων περιεκτικότητων οι οποίες επηρεάζονται σημαντικά από την τυχαία απεικόνιση SEM της επί της οποίας γίνεται ο επιφανειακός προσδιορισμός.



Σχήμα 4.112 Φάσμα EDS του νανοσύνθετου ER/umFA 5%

Στο σχήμα 4.113 παρουσιάζονται ενδεικτικά δύο μεμονωμένες έγχρωμες στοιχειακές χαρτογραφήσεις (EDS) του σύνθετου ER/umFA 5%. Στην απεικόνιση 4.113(α) αποτυπώνεται με πράσινες κουκίδες η παρουσία του χημικού στοιχείου ασβέστιο (Ca) και η πυκνότητά τους δηλώνει την παρουσία σωματιδίων μη τροποποιημένης τέφρας (umFA), σε διάφορα σημεία της απεικόνισης. Στην απεικόνιση 4.113(β) αποτυπώνεται με κόκκινες κουκίδες η παρουσία του χημικού στοιχείου πυρίτιο (Si), των οποίων η πυκνότητα εμφανίζεται μικρότερη (χαμηλότερη % περιεκτικότητα SiO₂, με σχέση 1:4 ως προς την αντίστοιχη % περιεκτικότητα του CaO, στα σωματίδια umFA). Μπορούμε να υποθέσουμε ότι αυτός είναι και ο λόγος που δεν είναι εμφανή όλα τα υπόλοιπα σωματίδια τέφρας στην απεικόνιση του 4.113(β), όπως π.χ. εμφανίζονται στην 4.113(α) απεικόνιση, αν και είναι ακριβώς ίδιος ο αριθμός των πραγματοποιούμενων σαρώσεων.



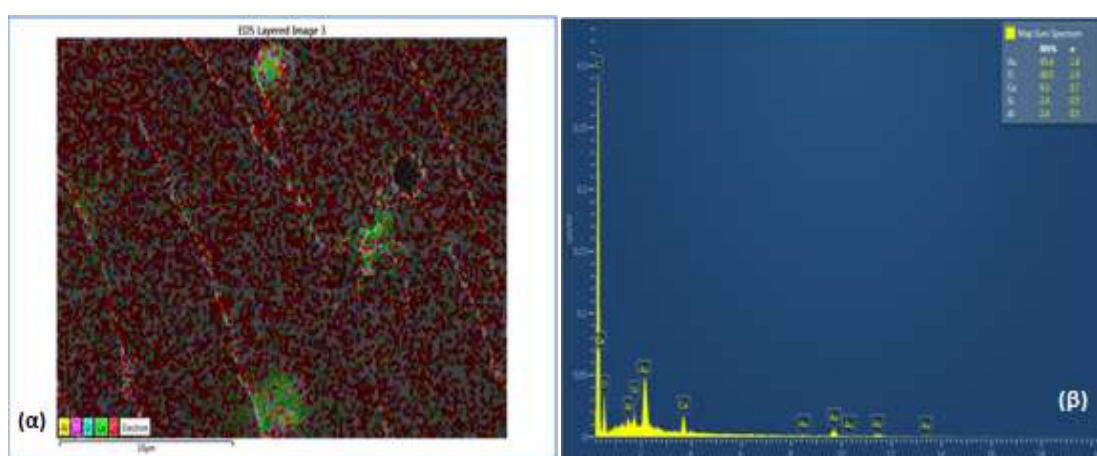
Σχήμα 4.113 Έγχρωμη χαρτογράφηση EDS του νανοσύνθετου ER/umFA 5%:
(α) ασβέστιο (Ca) και (β) πυρίτιο (Si)

Εδώ πρέπει να σημειώσουμε ότι, τα σωματίδια της μη τροποποιημένης τέφρας με την τεχνική της διασπειρόμενης ενέργειας (EDS) φαίνονται πολύ καθαρά, από το γεγονός ότι στην επιφάνεια του θραύσματος τα σωματίδια παρουσιάζονται σχεδόν ακάλυπτα από την εποξειδική μήτρα, όπως διαπιστώθηκε και από τις αντίστοιχες απεικονίσεις SEM της προηγούμενης παραγράφου.

4.6.10.2. Φάσματα EDS σύνθετων με τροποποιημένη τέφρα (ER/omFA)

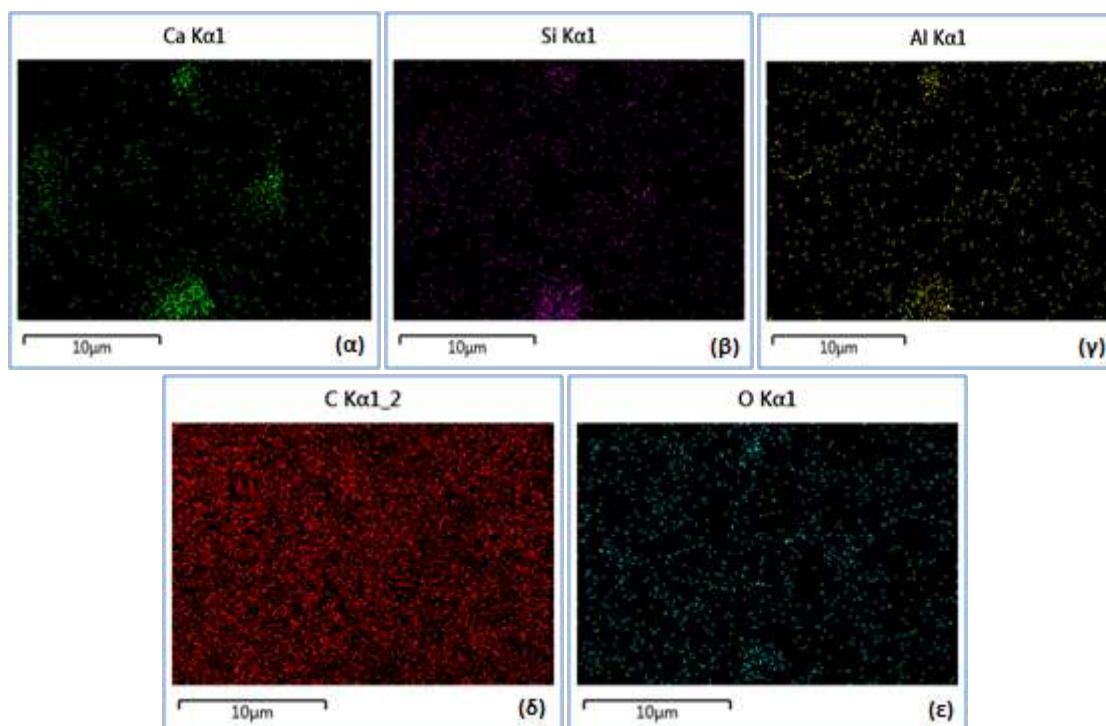
Επιφανειακή ανάλυση μέσω φασματοσκοπίας διασπειρόμενης ενέργειας (EDS) πραγματοποιήθηκε, σε συνδυασμό με τις αντίστοιχες απεικονίσεις SEM, και για τα σύνθετα εποξειδικής ρητίνης με σωματίδια οργανο-τροποποιημένης ιπτάμενης τέφρας (omFA). Παρατίθενται στην συνέχεια ενδεικτικές έγχρωμες EDS χαρτογραφήσεις των νανοσύνθετων ER/omFA για περιεκτικότητες 1%, 5% και 15%κ.β.

Στο σχήμα 4.114, επί της απεικόνισης SEM του νανοσύνθετου ER/omFA 5% αποτυπώνονται οι έγχρωμες κουκίδες των αντίστοιχων χημικών στοιχείων, όπως προσδιορίζονται επί της επιφάνειας του θραύσματος, και καθορίζονται αντίστοιχα στο κάτω αριστερό τμήμα της απεικόνισης (σχ. 4.114(α)). Επίσης, στο σχήμα 4.114(β) παρουσιάζεται το φάσμα EDS των στοιχείων που προσδιορίζονται στην επιφάνεια του θραύσματος με τις αντίστοιχες % περιεκτικότητες στον ένθετο πίνακα.



Σχήμα 4.114 Νανοσύνθετο ER/omFA 5%: (α) έγχρωμη EDS χαρτογράφηση και (β) φάσμα EDS

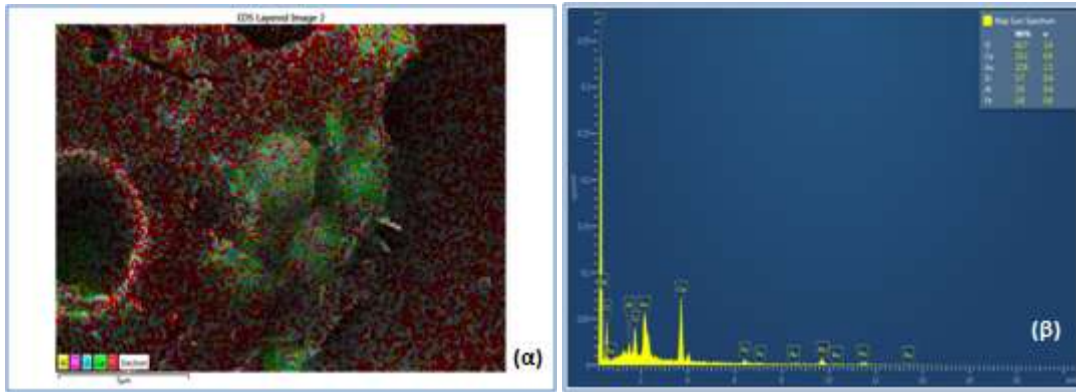
Στο σχήμα 4.115 παρουσιάζονται ενδεικτικές έγχρωμες στοιχειακές χαρτογραφήσεις (EDS) του νανοσύνθετου ER/omFA 5%. Στην απεικόνιση 4.115(α) αποτυπώνεται με πράσινες κουκίδες η παρουσία του ασβεστίου (Ca) και η πυκνότητά τους δηλώνει την παρουσία σωματιδίων τροποποιημένης τέφρας (omFA), σε διάφορα σημεία της απεικόνισης. Επίσης, στην απεικόνιση 4.115(β) αποτυπώνεται με μωβ κουκίδες η παρουσία του πυριτίου (Si) και στην απεικόνιση 4.115(γ) αποτυπώνεται με κίτρινες κουκίδες το αργίλιο (Al). Η πυκνότητα Si και Al εμφανίζεται μικρότερη, ως προς την αντίστοιχη του Ca, λόγω μικρότερης % περιεκτικότητας των SiO₂ και Al₂O₃, σε σχέση με το CaO στα σωματίδια της omFA. Αυτός είναι μάλλον και ο λόγος που δεν είναι εμφανή μικρότερα σωματίδια τέφρας στις 4.115(β και γ) απεικονίσεις, που εμφανίζονται έστω και αμυδρά στην 4.115(α) απεικόνιση, αν και ελήφθησαν με ακριβώς ίδιο αριθμό σαρώσεων.



Σχήμα 4.115 Έγχρωμη EDS χαρτογράφηση του νανοσύνθετου ER/omFA 5%:
 (α) ασβέστιο (Ca), (β) πυρίτιο (Si), (γ) αργίλιο (Al), (δ) άνθρακας (C) και (ε) οξυγόνο (O)

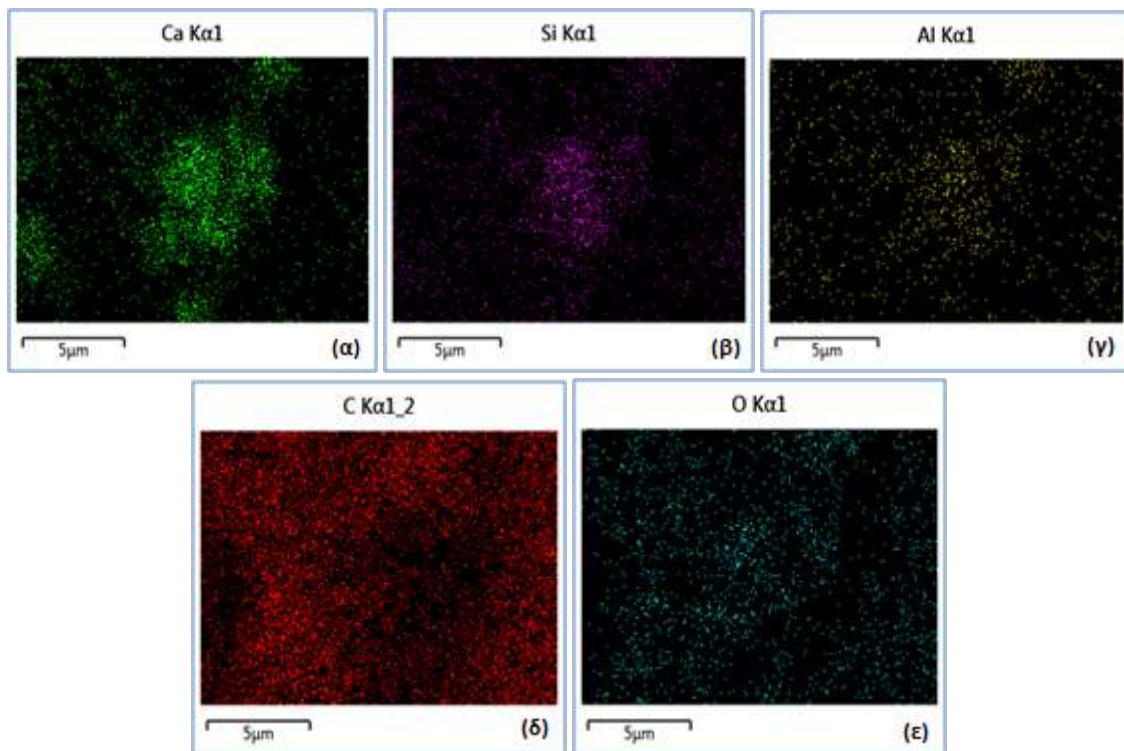
Στην απεικόνιση του σχήματος 4.115(δ) αποτυπώνεται με κόκκινες κουκίδες η παρουσία του άνθρακα (C). Όπως φαίνεται η πυκνότητά του εμφανίζεται ομοιόμορφη σε όλη την επιφάνεια του θραύσματος. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, λόγω της παρουσίας του πολυμερικού ανθρακικού πλέγματος της εποξειδικής μήτρας που αποτελείται κατά βάση από άτομα άνθρακα και βρίσκεται σε όλη την επιφάνεια. Ενδεχομένως, μπορούμε να εικάσουμε την παρουσία σωματιδίων τροποποιημένης τέφρας (omFA), σε διάφορα σημεία της εικόνας όπου απουσιάζουν οι κόκκινες κουκίδες (C) και άρα η περιοχή καταλαμβάνεται από σωματίδια τέφρας. Αντίστοιχα, στην απεικόνιση του 4.115(ε) αποτυπώνεται με μπλε κουκίδες η παρουσία του οξυγόνου (O) το οποίο εμφανίζεται ανομοιόμορφα διασπειρόμενο σε όλη την επιφάνεια του θραύσματος. Λόγω της συμμετοχής ατόμων οξυγόνου στο ανθρακικό πλέγμα της εποξειδικής μήτρας δικαιολογείται επίσης η ασθενέστερη παρουσία του, σε σχέση με τον άνθρακα στο σύνολο της επιφάνειας. Παράλληλα καθώς το οξυγόνο συμμετέχει, με μεγάλη περιεκτικότητα, και στα οξείδια από τα οποία αποτελούνται τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας, δικαιολογείται η αυξημένη παρουσία του οξυγόνου στα σημεία που υπάρχουν σωματίδια τέφρας (σχ. 4.115(ε)). Για τους λόγους αυτούς το οξυγόνο εμφανίζει την μεγαλύτερη περιεκτικότητα στον ένθετο πίνακα των σχημάτων 4.114(β) και 4.116(β), που περιλαμβάνονται τα αποτελέσματα της επιφανειακής ημιποσοτικής ανάλυσης.

Στο σχήμα 4.116(α) παρουσιάζεται η απεικόνιση SEM του νανοσύνθετου ER/omFA 15% σε συνδυασμό με την χαρτογράφηση (EDS) της επιφάνειάς του. Στην απεικόνιση αυτή αποτυπώνονται οι έγχρωμες κουκίδες, των αντίστοιχων χημικών στοιχείων που προσδιορίζονται στην επιφάνεια του θραύσματος, όπως καθορίζονται κάτω αριστερά στην απεικόνιση (σχ. 4.116(α)).



Σχήμα 4.116 Νανοςύνθετο ER/omFA 15%: (α) έγχρωμη EDS χαρτογράφηση και (β) φάσμα EDS

Στο σχήμα 4.116(β) δείχνεται το φάσμα (EDS) του νανοςύνθετου (ER/omFA 15%) και στον ένθετο πίνακα εμφανίζονται οι % περιεκτικότητες, όπως προκύπτουν από τις μετρήσεις επιφανειακής ημιποσοτικής ανάλυσης. Οι μετρήσεις επιβεβαιώνουν την ύπαρξη των χημικών στοιχείων σε αναλογίες, όπως υπολογίσθηκαν και από την στοιχειακή ανάλυση. Μεγαλύτερη περιεκτικότητα να αντιστοιχεί στο οξυγόνο (~42%) και η αμέσως επόμενη του ασβεστίου (~21%κ.β.).

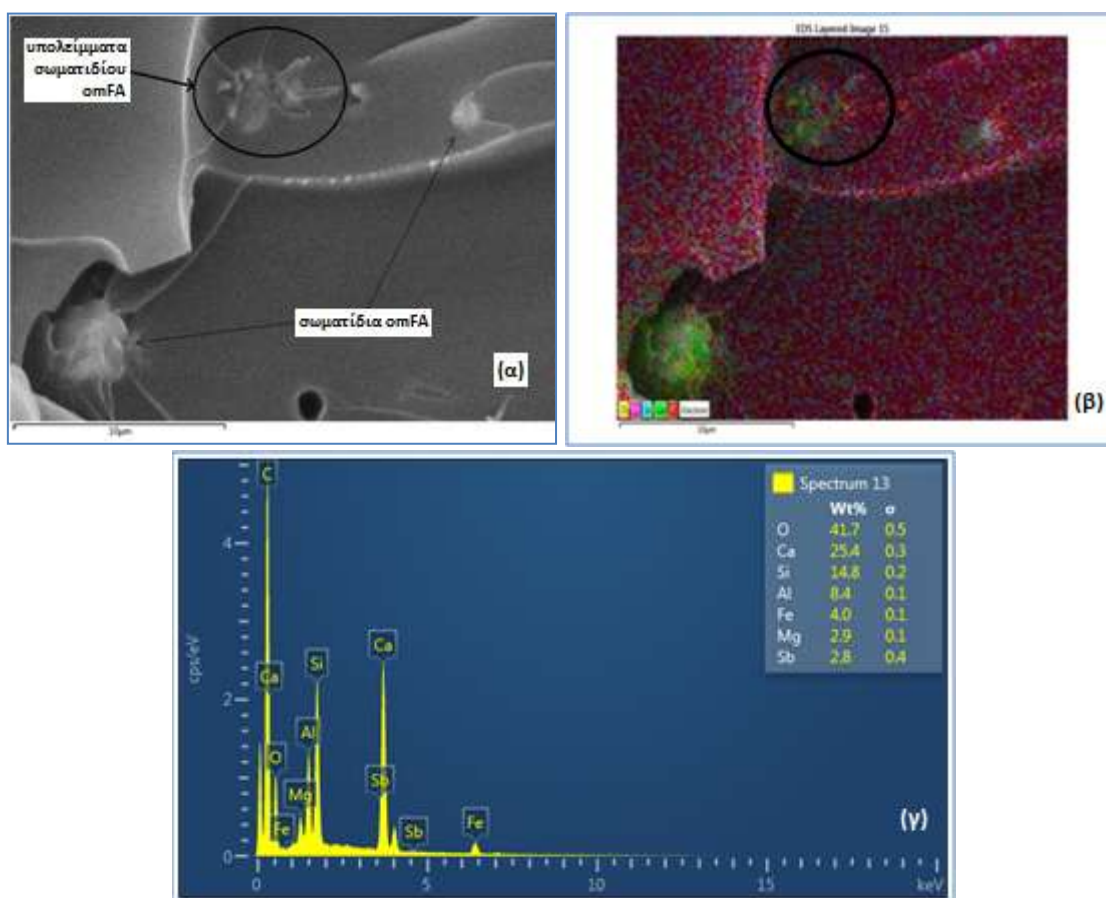


Σχήμα 4.117 Έγχρωμη EDS χαρτογράφηση του νανοςύνθετου ER/omFA 5%: (α) ασβέστιο (Ca), (β) πυρίτιο (Si), (γ) αργίλιο (Al), (δ) άνθρακας (C) και (ε) οξυγόνο (O)

Στο σχήμα 4.117 παρουσιάζονται μεμονωμένες έγχρωμες στοιχειακές χαρτογραφήσεις (EDS) του νανοςύνθετου ER/omFA 15% με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σωματιδίων omFA. Στις απεικονίσεις του παραπάνω σχήματος αποτυπώνονται: (α) με πράσινες κουκίδες η παρουσία του ασβεστίου (Ca), (β) με μωβ κουκίδες η παρουσία του πυριτίου (Si) και (γ) με κίτρινες κουκίδες το αργίλιο (Al), των οποίων η πυκνότητα σε διάφορα σημεία πιστοποιεί τη ύπαρξη των σωματιδίων omFA. Επίσης, για τις απεικονίσεις (δ) και (ε) όπου αποτυπώνεται η

παρουσία του άνθρακα (C) και του οξυγόνου (O), ισχύουν οι ίδιες παρατηρήσεις που έγιναν στην προηγούμενη παράγραφο για το αντίστοιχο σχήμα 4.115.

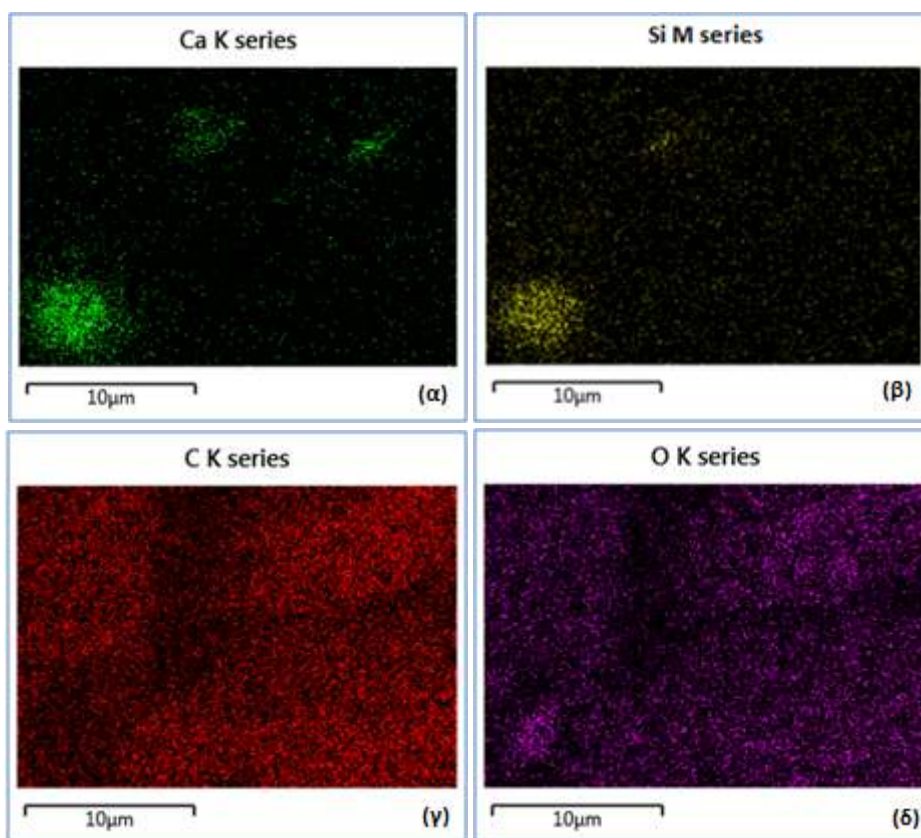
Αυτό που πρέπει να σημειώσουμε εδώ είναι ότι, στις στοιχειακές χαρτογραφήσεις EDS και απεικονίσεις SEM των σχημάτων 4.116(α) και 4.118(α και β), φαίνονται καθαρά τα σωματίδια της οργανο-τροποποιημένης τέφρας (omFA) να εμφανίζονται στην επιφάνεια του θραύσματος επικαλυπτόμενα με μεμβράνη εποξειδικής μήτρας. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την θολή εμφάνιση των σωματιδίων της τέφρας (omFA) στα φάσματα EDS των μεμονωμένων στοιχείων (σχήματα 4.117 και 4.119) λόγω της παρουσίας περισσότερης ρητίνης ως επικάλυψη. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποτελέσει έμμεση απόδειξη της καλύτερης πρόσφυσης των σωματιδίων της τέφρας, λόγω της παρουσίας της οργανικής επιφανειακής τροποποίησης.



Σχήμα 4.118 Νανούνθετο ER/omFA 1%: (α) απεικόνιση SEM, (β) έγχρωμη στοιχειακή χαρτογράφηση EDS και (γ) φάσμα EDS

Στο σχήμα 4.118(α) στη μικροαπεικόνιση SEM του σύνθετου ER/omFA 1% εμφανίζονται τα σωματίδια της υπτάμενης τέφρας επί της επιφάνειας θραύσης να εμφανίζουν καλή επιφανειακή πρόσφυση με την πολυμερική μήτρα. Τα τραχιά ίχνη που παρατηρούνται στην επιφάνεια των σωματιδίων omFA (σχ. 4.118(α)) υποδεικνύουν ενδεχομένως τη βελτιωμένη πρόσφυση μεταξύ των σωματιδίων της τροποποιημένης τέφρας και της εποξειδικής μήτρας. Σημαντική επίσης παρατήρηση, αποτελεί η παρουσία μικρής ποσότητας (ίχνη) ενός σωματιδίου τροποποιημένης υπτάμενης τέφρας που ξεκόλλησε κατά την θραύση και η περιοχή σημειώνεται με μαύρο κύκλο στο σχήμα 4.118(α). Η παρουσία του σωματιδίου στην

περιοχή πριν την θραύση πιστοποιείται και από την στοιχειακή χαρτογράφηση με EDS, που δείχνεται στην απεικόνιση του σχήματος 4.118(β). Όπως φαίνεται, η παρουσία υπολειμμάτων των αντίστοιχων χημικών στοιχείων του σωματιδίου τέφρας, αποτυπώνεται στην περιοχή από την οποία απομακρύνθηκε αυτό (μαύρος κύκλος).



Σχήμα 4.119 Στοιχειακή χαρτογράφηση EDS του νανοσύνθετου ER/omFA 1%: (α) ασβέστιο (Ca), (β) πυρίτιο (Si), (γ) άνθρακας (C) και (δ) οξυγόνο (O)

Η στοιχειακή χαρτογράφηση του νανοσύνθετου ER/omFA 1% εμφανίζεται στο σχήμα 4.119, όπου παρουσιάζονται τα δεδομένα για κάθε στοιχείο χωριστά. Στις απεικονίσεις του παραπάνω σχήματος αποτυπώνονται: (α) με πράσινες κουκίδες η παρουσία του ασβεστίου (Ca), (β) με κίτρινες κουκίδες η παρουσία του πυριτίου (Si), (γ) με κόκκινες κουκίδες ο άνθρακας (C) και (δ) με μωβ κουκίδες το στοιχείο οξυγόνο (O). Για όλα τα προσδιοριζόμενα στοιχεία ισχύουν οι αντίστοιχες παρατηρήσεις που έγιναν για προηγούμενα διαγράμματα (σχ. 4.115 και 4.117).

Αυτό που πρέπει να αναφερθεί εδώ είναι, η παρουσία στοιχείων των Ca και Si (σχ. 4.119(α και β)) στην περιοχή που στην αντίστοιχη απεικόνιση SEM (σχ. 4.118(α και β)) φαίνονται τα ίχνη (υπολείμματα) του σωματιδίου της τέφρας μέσα σε μαύρο κύκλο. Επίσης στην ίδια περιοχή παρουσιάζεται και μικρότερη πυκνότητα C (σχ. 119(γ)), ενδεχομένως λόγω της παρουσίας των υπολειμμάτων του σωματιδίου της τέφρας. Αυτό υποδεικνύει ότι το υπολειμματικό μέρος του σωματιδίου της οργανο-τροποποιημένης ιπτάμενης τέφρας παρέμεινε στην μήτρα και μετά την άσκηση της έντονης δύναμης θραύσης, γεγονός που πιστοποιεί την καλή πρόσφυση μεταξύ του τροποποιημένου πληρωτή και του πλέγματος της εποξειδικής μήτρας.

Η διασπορά και η κατανομή των σωματιδίων omFA ταυτοποιήθηκαν με την τεχνική στοιχειακής χαρτογράφησης EDS. Η ικανοποιητική διασπορά των σωματιδίων της

τροποποιημένης ιπτάμενης τέφρας είναι εμφανής και τα υπολειμματικά ίχνη του αφαιρεθέντος σωματιδίου ιπτάμενης τέφρας (στον μαύρο κύκλο) είναι επίσης ενισχυτικό της άποψης του σχηματισμού της διεπιφάνειας και της ισχυρής προσκόλλησης μεταξύ της μήτρας και του πληρωτικού υλικού [362]. Επίσης, η απουσία διακεκριμένων σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας, όπως στην περίπτωση των μη τροποποιημένων σωματιδίων umFA, επιβεβαιώνει περαιτέρω την συμβατότητα μεταξύ μήτρας και τροποποιημένων σωματιδίων τέφρας (omFA) ως πληρωτικού υλικού. Πρόσθετα στοιχεία για τη διεπαφή εμφανίζονται και στις μετρήσεις FT-IR της προηγούμενης παραγράφου.

4.6.11. Σχόλια - συμπεράσματα μελέτης σύνθετων ER/FA

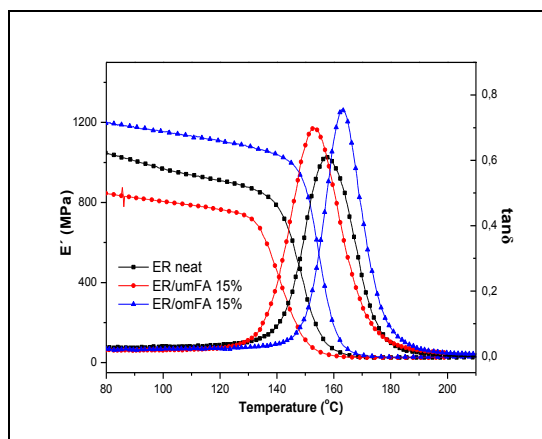
Στην ενότητα αυτή μελετήθηκαν ο βαθμός διασποράς, η δυναμομηχανική συμπεριφορά, οι θερμικές ιδιότητες, η διαδικασία αποσύνθεσης και η θερμική σταθερότητα νανοσύνθετων υλικών ιπτάμενης τέφρας (καθαρής και τροποποιημένης) σε πολυμερική μήτρα εποξειδικής ρητίνης. Από τις μετρήσεις των διαφόρων τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν προκύπτουν τα εξής σημαντικά συμπεράσματα:

- Οι απεικονίσεις **SEM** και η στοιχειακή χαρτογράφηση μέσω της τεχνικής EDS υποστηρίζουν την ικανοποιητική διασπορά και την ομοιόμορφη κατανομή των εγκλεισμάτων. Ο αυξημένος βαθμός αλληλεπίδρασης μεταξύ μήτρας και τροποποιημένου πληρωτή, επιβεβαιώνεται από τις απεικονίσεις του σχήματος 4.118(α και β), όπου εμφανίζεται ισχυρότερη προσκόλληση, λόγω αυξημένης συμβατότητας, των πολυμερικών αλυσίδων του πλέγματος της εποξειδικής μήτρας (ER) και των τροποποιημένων σωματιδίων της τέφρας (omFA) ως πληρωτικού υλικού.

- Τα φάσματα **FT-IR** και τα ακτινογραφήματα ακτίνων-Χ, υποδεικνύουν την ύπαρξη ενός διαφορετικού/επιπρόσθετου διεπιφανειακού στρώματος γύρω από τα σωματίδια του πληρωτή (FA). Ο σχηματισμός της διεπαφής εξαρτάται άμεσα από την τροποποίηση και την περιεκτικότητα σε πληρωτή και επηρεάζει τη δυναμική συμπεριφορά, τόσο της μακράς όσο και της βραχείας κλίμακας κινήσεις (α - και β - χαλαρώσεις) και τις θερμικές ιδιότητες του σύνθετου. Ακόμη από τα περιθλασιγράμματα **XRD** επιβεβαιώνεται η ενσωμάτωση της ιπτάμενης τέφρας εντός της πολυμερικής εποξειδικής μήτρας.

- Από τις μετρήσεις **DMA** διαπιστώνεται ότι, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g), η μεταβολή της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$) και τα δυναμικά μέτρα αποθήκευσης και απωλειών (E' και E''), εξαρτώνται από την περιεκτικότητα της ιπτάμενης τέφρας και την οργανο-τροποποίηση των σωματιδίων της.

Παρατηρήθηκε μείωση των τιμών της T_g και αντίστοιχη αύξηση του ύψους της κορυφής $\tan\delta$ με την αύξηση της περιεκτικότητας σε πληρωτή για τα νανοσύνθετα ER/umFA. Τα αντίθετα αποτελέσματα παρατηρήθηκαν στα νανοσύνθετα υλικά ER/omFA, με την αύξηση της T_g και ακόμη μεγαλύτερη αύξηση του ύψους της κορυφής $\tan\delta$. Η διαφορετική/αντίθετη συμπεριφορά παρουσιάζεται στο ενδεικτικό συγκριτικό διάγραμμα του σχήματος 4.120, για τα σύνθετα ER/umFA 15% και ER/omFA 15%. Το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης (E') στην υαλώδη κατάσταση ($T < T_g$), όπως επίσης διαπιστώνεται στο σχήμα 4.120, μειώνεται με την παρουσία μη τροποποιημένου πληρωτή (umFA) και αυξάνεται με οργανο-τροποποιημένα σωματίδια τέφρας (omFA) ως προς της καθαρής ER [505].



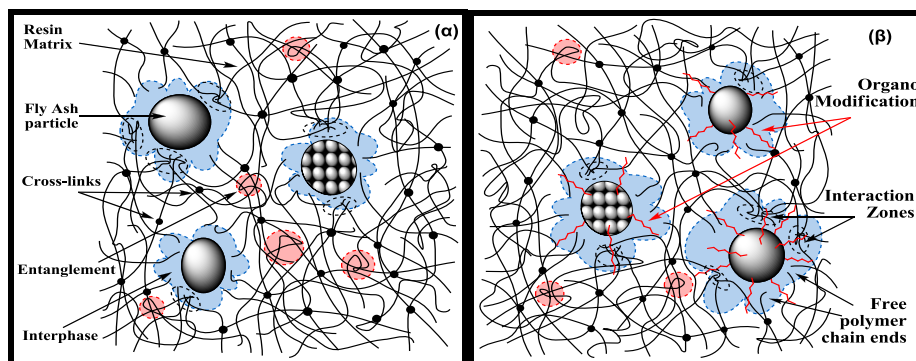
Σχήμα 4.120 Συγκριτικό διάγραμμα DMA μεταξύ καθαρής ER και σύνθετων ER/umFA 15% και ER/omFA 15%

Οι μεταβολές αυτές μπορούν να εξηγηθούν με βάση την αύξηση του ελεύθερου όγκου και τη δυναμική συμπεριφορά των αλυσίδων στη διεπαφή, λόγω παρουσίας και ελεύθερων άκρων των πολυμερικών αλυσίδων εντός της διεπιφάνειας.

Η ύπαρξη και η δυναμική συμπεριφορά των πολυμερικών αλυσίδων στην περιοχή της διεπαφής, αποτελεί τον πυρήνα της περαιτέρω εξήγησης των αποτελεσμάτων. Η μοριακή δυναμική σε μια διεπαφή κυριαρχείται από κινήσεις των άκρων της αλυσίδας, σε αντίθεση με την αυτο-κίνηση των πολυμερικών αλυσίδων στο δίκτυο, όπου τα αρχικά στάδια χαρακτηρίζονται από κίνηση (reptation-like motion) που προσομοιάζει αυτής σε περιοριστικό σωλήνα που σχηματίζεται από τα γειτονικά μόρια [492].

Γύρω από το σωματίδιο της ιπτάμενης τέφρας δημιουργείται ένας ελεύθερος όγκος όπου τα ελεύθερα άκρα των αλυσίδων δρουν ως πλαστικοποιητές και ως εκ τούτου βοηθούν την μεγάλης κλίμακας τμηματική κίνηση των πολυμερικών αλυσίδων, προκαλώντας έτσι την ελάττωση του μέτρου αποθήκευσης και της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης. Εφόσον, το μέγεθος του ελεύθερου όγκου αυξάνεται με την περιεκτικότητα του πληρωτή, το μέτρο αποθήκευσης μειώνεται με την αύξηση του πληρωτικού. Χωρίς την παρουσία των μορίων του πληρωτή, τα ελεύθερα αυτά άκρα ενσωματώνονται στο δίκτυο μέσω φυσικών δεσμών (entanglements).

Τα συνολικά αποτελέσματα παραπέμπουν/υποδεικνύουν την ύπαρξη ενός μοντέλου στο οποίο προτείνεται η δημιουργία ενδιάμεσης φάσης, εντός της οποίας αιωρούνται τα ελεύθερα άκρα των πολυμερικών αλυσίδων και συμπλέκονται με τον τροποποιητή, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.121(β) και παρουσιάζει σχηματικά την περιοχή της διεπαφής. Εάν υποθέσουμε ότι, η επίδραση της ιπτάμενης τέφρας στη δυναμική συμπεριφορά του σύνθετου συστήματος βρίσκεται στην ενδιάμεση φάση, μπορεί να ειπωθεί ότι το umFA και το omFA δρουν με αντίθετο τρόπο. Το δυναμικό μέτρο και η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης αλλάζουν κατά αντιθετικό τρόπο με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ιπτάμενη τέφρα. Οι δημιουργούμενες συνδέσεις μεταξύ μήτρας και μορίων του τροποποιητή σε σύνθετα omFA, περιορίζουν την κινητικότητα των ελεύθερων άκρων των πολυμερικών αλυσίδων που βρίσκονται εντός της διεπαφής (σχ. 4.121(α και β)).



Σχήμα 4.121 Σχηματική αναπαράσταση ενδιάμεσης (interphase) φάσης μεταξύ δικτυώματος εποξειδικής μήτρας και σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας: (α) umFA και (β) omFA

Το μέτρο αποθήκευσης (E') στην υαλώδη κατάσταση με την αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητας του πληρωτή, μειώνεται για τα umFA σωματίδια και αυξάνει για τα σύνθετα υλικά με omFA σωματίδια. Η αντίστοιχη μεταβολή του μέτρου αποθήκευσης ήταν μικρή στην ελαστική κατάσταση. Η προσθήκη έως 15%κ.β. ιπτάμενης τέφρας σε εποξειδική ρητίνη παράγει μια μείωση περίπου 19% στους 80°C στο μέτρο αποθήκευσης και $\sim 5^\circ\text{C}$ στην T_g για τα σύνθετα umFA. Αντίθετα, για τα σύνθετα omFA παρατηρείται αύξηση περίπου 15% στο μέτρο αποθήκευσης και 6°C στην T_g .

- Στην β-χαλάρωση σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T < 0^\circ\text{C}$, υαλώδη κατάσταση), η θέση της μετάβασης T_β (sub- T_g) φαίνεται να μετατοπίζεται σε σημαντικά υψηλότερες θερμοκρασίες με την αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητα σε ιπτάμενη τέφρα. Από το γεγονός αυτό, ως ένα βαθμό μη αναμενόμενο, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η παρουσία των omFA δημιουργεί κατάλληλο περιβάλλον που επηρεάζει κινήσεις μικρών στοιχείων του ανθρακικού σκελετού.

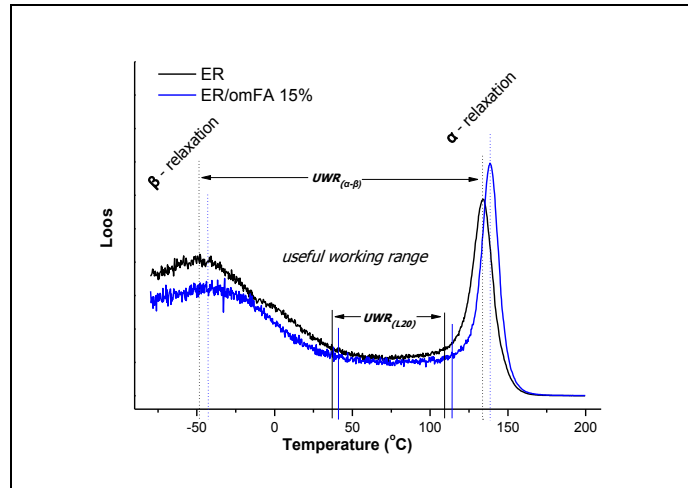
- Ενδιαφέροντα αποτελέσματα προκύπτουν και από τις μετρήσεις DSC και TGA.

Η ενσωμάτωση των εγκλεισμάτων ιπτάμενης τέφρας ενισχύει γενικά τη θερμική σταθερότητα των σύνθετων σε σύγκριση με την καθαρή εποξειδική μήτρα.

Παρατηρείται αύξηση του υπολειμματικού βάρους με αυξανόμενη περιεκτικότητα ιπτάμενης τέφρας. Οι τιμές εμφανίζονται υψηλότερες για νανοσύνθετα με umFA σωματίδια τέφρας, σε σύγκριση με εκείνες των σύνθετων με omFA.

Η θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού απώλειας βάρους (T_{max}) των σύνθετων υλικών παρουσιάζει αυξημένη θερμική σταθερότητα, λόγω της ισχυρότερης διασύνδεσης που δημιουργεί η αλληλεπίδραση μεταξύ των εποξειδικών αλυσίδων και των ενεργοποιημένων σωματιδίων της οργανο-τροποποιημένης ιπτάμενης τέφρας.

- Η θερμοκρασιακή απόσταση των δύο βασικών χαλαρώσεων, κύριας σε υψηλές (α-χαλάρωση) και δευτερεύουσας (β-χαλάρωση) σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, παρουσιάζεται για την εποξειδική ρητίνη και το νανοσύνθετο ER/omFA 15% στο σχήμα 4.122. Η ενδιάμεση περιοχή σταθερής συμπεριφοράς (χρήσιμο εύρος εργασίας, UWR) υπολογίζεται: είτε από το πλατό με απώλειες μικρότερες του 20% μεταξύ των δύο ευθύγραμμων τμημάτων ($UWR_{(L20)}$, $\Delta T_{(L20)}$), είτε από όλη την περιοχή μεταξύ των δύο κορυφών α- και β-χαλάρωσης της καμπύλης απωλειών ($UWR_{(\alpha-\beta)}$, $\Delta T_{(\alpha-\beta)}$).



Σχήμα 4.122 Συγκριτικό διάγραμμα «χρήσιμου εύρους εργασίας» (UWR) καθαρής ER και νανοσύνθετου $ER/omFA$ 15%

Όπως φαίνεται από το σχήμα 4.122, το νανοσύνθετο $ER/omFA$ 15% παρουσιάζει διευρυμένη UWR περιοχή, κατά $3^{\circ}C$ και $5^{\circ}C$ αντίστοιχα: α) μεταξύ α - και β - χαλάρωσης $\Delta T_{(\alpha-\beta)}=186^{\circ}C$ και β) πλατό σταθερότητας 20% απωλειών $\Delta T_{(L20)}=77^{\circ}C$, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες περιοχές της καθαρής ER , με $\Delta T_{(\alpha-\beta)}=183^{\circ}C$ και $\Delta T_{(\alpha-\beta)}=72^{\circ}C$. Ταυτοχρόνως εμφανίζεται μετατόπιση της UWR περιοχής του σύνθετου $ER/omFA$ 15% προς υψηλότερες θερμοκρασίες, με την $UWR_{(\alpha-\beta)}$ περιοχή να μετατοπίζεται κατά $\sim 7^{\circ}C$ (σε περιοχή $-45^{\circ}C < T < 141^{\circ}C$ αντί $-49^{\circ}C < T < 134^{\circ}C$ της ER) και την $UWR_{(L20)}$ κατά $\sim 6^{\circ}C$ (σε περιοχή $38^{\circ}C < T < 115^{\circ}C$ αντί $37^{\circ}C < T < 109^{\circ}C$ για την ER). Το γεγονός αυτό, επιβεβαιώνει την ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας των σύνθετων με την παρουσία οργανο-τροποποιημένης ιπτάμενης τέφρας ($omFA$), όπως προκύπτει και από τις μετρήσεις TGA.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

**“Υβριδικά συστήματα εποξειδικής μήτρας – Συνέργεια
πληρωτών”**

5.1. Υβριδικό σύστημα ER/Cloisite 30B/mMWCNTs

Στα υβριδικά συστήματα που παρουσιάζονται στο κεφάλαιο αυτό, επιλέχθηκε η προσθήκη εντός της εποξειδικής μήτρας συνδυασμού δύο τροποποιημένων πληρωτών διαφορετικής νανοδιάστασης, ένας εκ των οποίων με φυλλόμορφα (2D-δομής) σωματίδια. Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται υβριδικά συστήματα στα οποία ως πληρωτές χρησιμοποιήθηκαν: τροποποιημένη φυλλοπυριτική άργιλος (Cloisite 30B, 2D-δομής) και αμινο-τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (mMWCNTs, 1D-δομής). Ο συνδυασμός των συγκεκριμένων πληρωτών στοχεύει στην διερεύνηση της συνέργειας μεταξύ αυτών, τόσο στην βελτίωση της διασπορά των εγκλεισμάτων με αντίστοιχη βελτίωση του βαθμού ομογενοποίησης, όσο και στην ενδεχόμενη επίδραση επί της διεπιφάνειας πληρωτών-πολυμερικής μήτρας. Το προπολυμερές (DGEBΑ) αναμίχθηκε με στοιχειομετρία 14%κ.β. με τον παράγοντα σκλήρυνσης (ΤΕΤΑ) και οι περιεκτικότητες των πληρωτών επιλέχθηκαν: 0,01%, 0,1% και 0,5%κ.β. για τους mMWCNTs, σχετικά μεγαλύτερες 1%, 2% και 5%κ.β. για Cloisite 30B και σε όλους τους μεταξύ τους συνδυασμούς.

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), περίθλασης ακτίνων-Χ (XRD) και τεχνικές δυναμομηχανικής και θερμικής ανάλυσης (DMA και DSC).

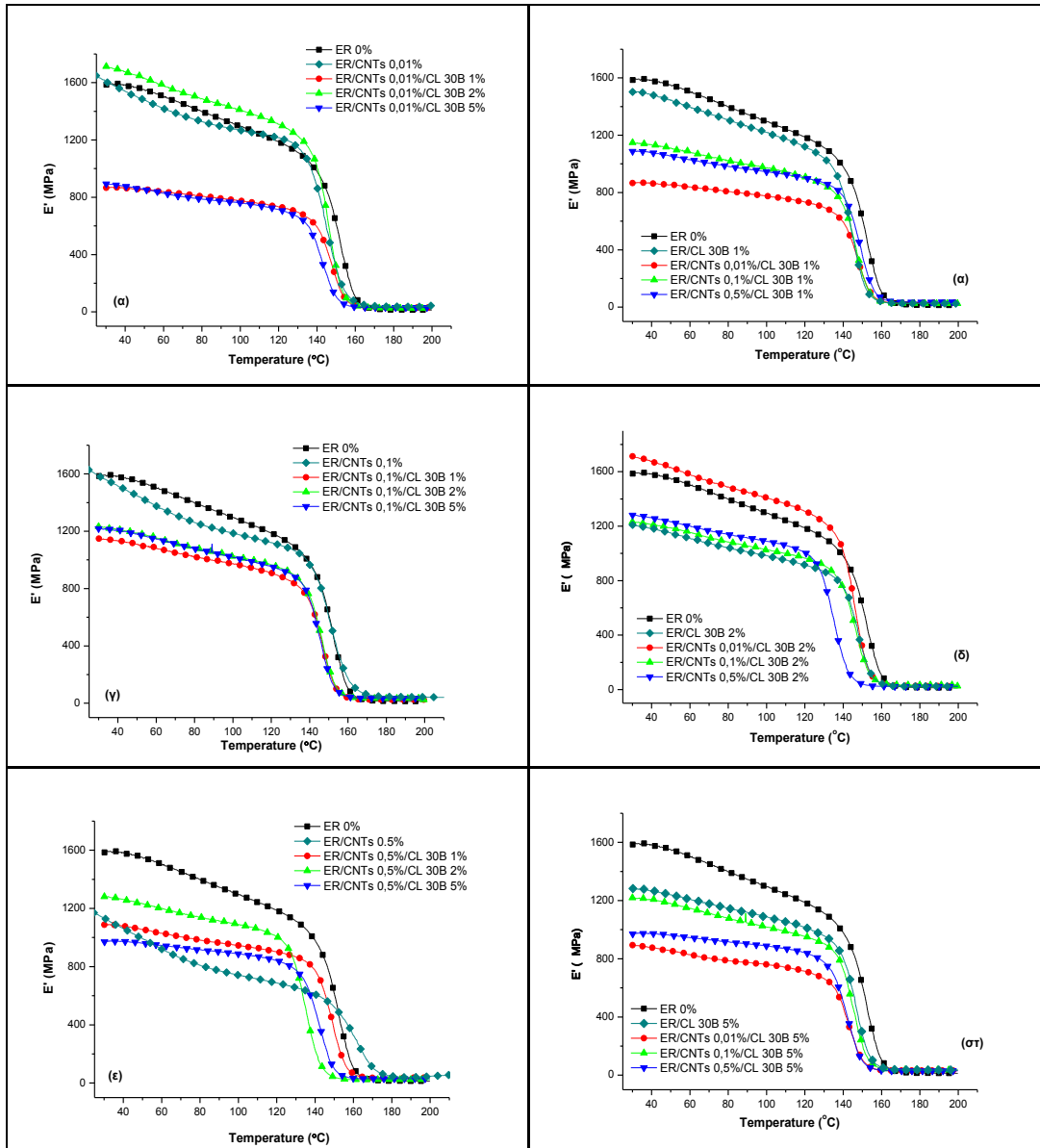
5.1.1. Δυναμική Μηχανική Ανάλυση

Η ταυτόχρονη παρουσία των δύο νανοπληρωτών (CL30B και mMWCNTs) διαφορετικής διάστασης (1D και 2D), επιδρά στις μηχανικές ιδιότητες της εποξειδικής ρητίνης και διερευνήθηκε με την τεχνική της δυναμικής θερμομηχανικής ανάλυσης (DMA). Τα υβριδικά συστήματα που μελετήθηκαν ήταν: ER/CL30B 1%/mMWCNTs με 0,01%, 0,1% και 0,5%κ.β., ER/CL30B 2%/mMWCNTs με αντίστοιχες %κ.β. περιεκτικότητες mMWCNTs και ER/CL30B 5%/mMWCNTs με αντίστοιχες περιεκτικότητες σε mMWCNTs. Περιλαμβάνονται επίσης μετρήσεις για τις α - και β - χαλαρώσεις, όπως και για τις μεταβολές της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$) και των μέτρων αποθήκευσης (E') και απωλειών (E''), σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις DMA κυμάνθηκε από -80°C έως 200°C , με σταθερή συχνότητα διέγερσης $f=1\text{Hz}$ και ρυθμό θέρμανσης $2^{\circ}\text{C}/\text{λεπτό}$.

5.1.1.1. Σύγκριση της μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης (E')

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων DMA για τα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs, πραγματοποιήθηκε μέσω των συγκριτικών διαγραμμάτων μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης (E'). Τα συγκριτικά διαγράμματα περιλαμβάνουν και τις αντίστοιχες καμπύλες μεταβολής του E' της καθαρής ER και των νανοςύνθετων ενός πληρωτή, ER/CL30B και ER/mMWCNTs, για την πληρέστερη σύγκριση και εξαγωγή συμπερασμάτων.

Στο σχήμα 5.1 παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs σε διάφορους συνδυασμούς. Ως παράδειγμα, δείχνονται τα διαγράμματα σταθερής %κ.β. περιεκτικότητας σε mMWCNTs για διαφορετικές περιεκτικότητες CL30B (1%, 2% και 5%κ.β.) στο σχήμα 5.1(α, γ και ε), όπως επίσης και τα διαγράμματα των υβριδικών συστημάτων σταθερής %κ.β. περιεκτικότητας σε CL30B για περιεκτικότητες mMWCNTs (0,01%, 0,1% και 0,5%κ.β.) στο σχήμα 5.1(β, δ και στ).



Σχήμα 5.1 Συγκριτικά διαγράμματα του E' υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs σταθερής περιεκτικότητας σε έναν πληρωτή και σταδιακή μεταβολή του δεύτερου

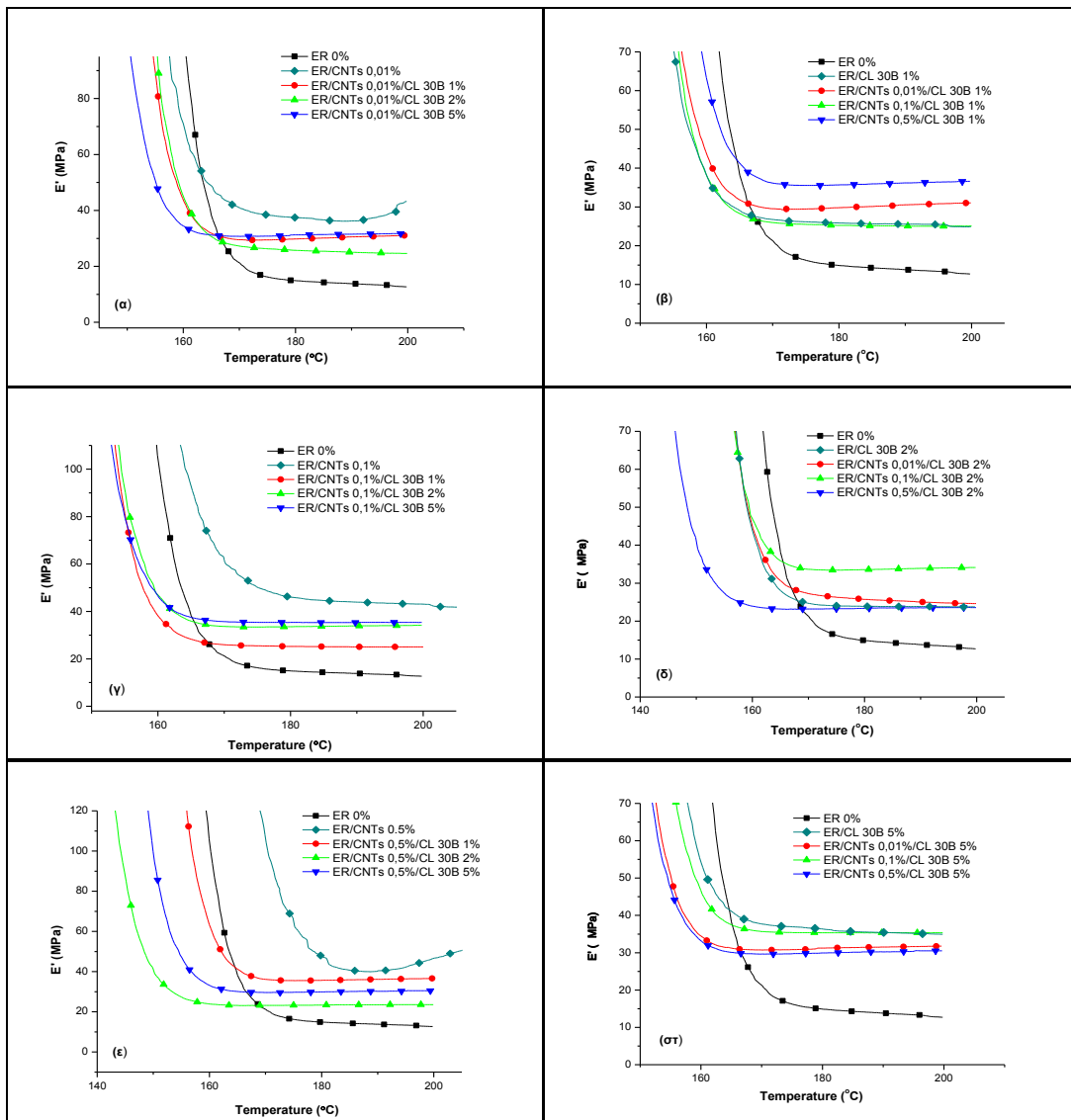
Στα υβριδικά συστήματα που περιέχουν οργανο-τροποποιημένη άργιλο (CL30B) και νανοσωλήνες άνθρακα (mMWCNTs) παρατηρείται μεταβολή της τιμής του μέτρου αποθήκευσης (E'), η οποία καθορίζεται από την διασπορά των εγκλεισμάτων εντός της πολυμερικής μήτρας, όπως έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές [506, 507].

Η συνέργεια όμως των δύο πληρωτών εντός της εποξειδικής μήτρας αποδεικνύεται από τις διαφορετικές τιμές του E' που παρουσιάζουν τα υβριδικά συστήματα στα αντίστοιχα συγκριτικά διαγράμματα του σχήματος 5.1. Σύμφωνα και με όσα προαναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, διαπιστώνουμε ότι οι κινήσεις σε όλα τα νανოსύνθετα είναι αυτές της κύριας αλυσίδας χωρίς να επηρεάζονται από επιμέρους κινήσεις πλευρικών ομάδων.

Στην υαλώδη περιοχή, τα νανοςύνθετα που περιέχουν εγκλείσματα μόνο νανοσωλήνων άνθρακα (§ 4.1.1.1) ή μόνο φυλλόμορφης άργιλου (§ 4.5.1.1), παρουσιάζουν μειωμένες τιμές του E' ως προς την καθαρή ER. Η συνεργιστική δράση των δύο πληρωτών εντός της εποξειδικής μήτρας γίνεται κυρίως εμφανής στα σύνθετα με περιεκτικότητα 2%κ.β. σε

φυλλόμορφο πληρωτή CL30B, στην οποία παρατηρείται αύξηση του E' στην υαλώδη περιοχή ($T < T_g$), τόσο ως προς τα υπόλοιπα υβριδικά συστήματα (σχ. 5.1(β) και (στ)), όσο ακόμη και ως προς το αντίστοιχο νανοσύνθετο ενός πληρωτή (σχ. 5.1(ε)). Ιδιαίτερη συμπεριφορά παρατηρείται στο υβριδικό σύστημα ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,01% η οποία επιβεβαιώνει τη συνέργεια μεταξύ πληρωτών και πολυμερικής μήτρας, με την ενίσχυση του μέτρου ελαστικότητας (E'), ακόμη και ως προς την καθαρή ER (σχ. 5.1(α και δ)). Επίσης, όταν οι περιεκτικότητες των δυο πληρωτών είναι αρκετά υψηλές, εκτός από την αύξηση του μέτρου αποθήκευσης παρατηρείται και ταυτόχρονη σημαντική μείωση της θερμοκρασίας κατά την μετάβαση στην ελαστική περιοχή, όπως αναφέρεται στην επόμενη παράγραφο. Σε όλα τα υβριδικά συστήματα οι σημαντικές μεταβολές του E' παρατηρούνται στην υαλώδη, παρά στην ελαστική περιοχή. Τέλος, γίνεται φανερό για τα περισσότερα υλικά ότι μετά την κύρια μετάβαση το μέτρο αποθήκευσης (E') μειώνεται σημαντικά.

Ειδικότερα, στο σχήμα 5.2, παρουσιάζονται τα αντίστοιχα συγκριτικά διαγράμματα των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs με τους ίδιους συνδυασμούς πληρωτών, στην ελαστομερή περιοχή θερμοκρασιών ($T > T_g$).



Σχήμα 5.2 Συγκριτικά διαγράμματα του E' στην ελαστομερή περιοχή, υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs σταθερής περιεκτικότητας ενός πληρωτή με μεταβολή του δεύτερου

Όπως φαίνεται από το σύνολο των διαγραμμάτων του σχήματος 5.2, η παρουσία ενός εκ των νανοπληρωτών (CL30B ή mMWCNTs) αυξάνει τις τιμές του E' στην ελαστική κατάσταση, σε σχέση με της ER, ανεξαρτήτως νανοδιάστασης του ενισχυτικού (§ 4.1.1.1 και § 4.5.1.1). Για το σύνολο των υβριδικών νανოსύνθετων παρατηρούνται υψηλότερες της καθαρής εποξειδικής μήτρας τιμές E' . Η παρουσία των δύο πληρωτών φαίνεται να οδηγεί σε συνεργιστική συμπεριφορά στην πλειονότητα των υβριδικών υλικών, με συνέπεια τη διαφοροποίηση των τιμών του E' . Πρέπει να σημειωθεί ότι και στην ελαστική κατάσταση, στα υβριδικά υλικά με περιεκτικότητα 2%κ.β. σε φυλλόμορφο πληρωτή CL30B, παρατηρείται ξεχωριστή συμπεριφορά σε σύγκριση με όλα τα υπόλοιπα υβριδικά συστήματα και νανοσύνθετα. Έτσι, εμφανίζει το μικρότερο μέτρο αποθήκευσης για ορισμένη περιεκτικότητα mMWCNTs (σχ. 5.2(α) και (ε)) και το υψηλότερο E' για 0,1%κ.β. περιεκτικότητα mMWCNTs (σχ. 5.2(δ)).

Από τις καμπύλες μεταβολής του E' επιλέγονται, από το συνολικό θερμοκρασιακό εύρος, τρεις συγκεκριμένες θερμοκρασίες, έτσι ώστε να δοθεί η δυνατότητα καλύτερης σύγκρισης μεταξύ των τιμών του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης (E'), για διαφορετικές περιεκτικότητες του υβριδικού συστήματος ρητίνης/αργίλου/νανοσωλήνων και των αντίστοιχων νανοσύνθετων ER/CL30B 1%, ER/CL30B 2% και ER/CL30B 5%. Οι τιμές του E' που προσδιορίστηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 5.1 για: χαμηλή θερμοκρασία = -80°C (υαλώδης περιοχή), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (30°C) και σε υψηλή θερμοκρασία = 180°C (ελαστομερής περιοχή).

Πίνακας 5.1 Δυναμικό μέτρο αποθήκευσης ER και ER/CL30B/mMWCNTs σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, για μεταβαλλόμενη %κ.β. περιεκτικότητα mMWCNTs

Cloisite 30B (% κ.β.)	mMWCNTs (% κ.β.)	E' (MPa)		
		(-80°C)	(30°C)	(180°C)
0%	0%	1971,8	1593,7	14,9
1%	0%	1864,3	1502,5	25,9
	0,01%	1389,4	865,4	30,0
	0,1%	1406,6	1144,4	25,1
	0,5%	1879,9	1095,9	35,7
2%	0%	1694,6	1208,9	23,9
	0,01%	2108,1	1712,3	25,8
	0,1%	1827,6	1230,4	33,5
	0,5%	2183,6	1275,1	23,6
5%	0%	1722,9	1282,6	36,3
	0,01%	1559,2	908,4	31,0
	0,1%	1786,9	1198,5	35,3
	0,5%	1596,1	974,1	30,1

Στον πίνακα 5.2 που ακολουθεί παρουσιάζονται επίσης οι τιμές του μέτρου αποθήκευσης, στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (-80°C , 30°C και 180°C), της καθαρής εποξειδικής ρητίνης και των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs και των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs 0,01%, ER/mMWCNTs 0,1% και ER/mMWCNTs 0,5%.

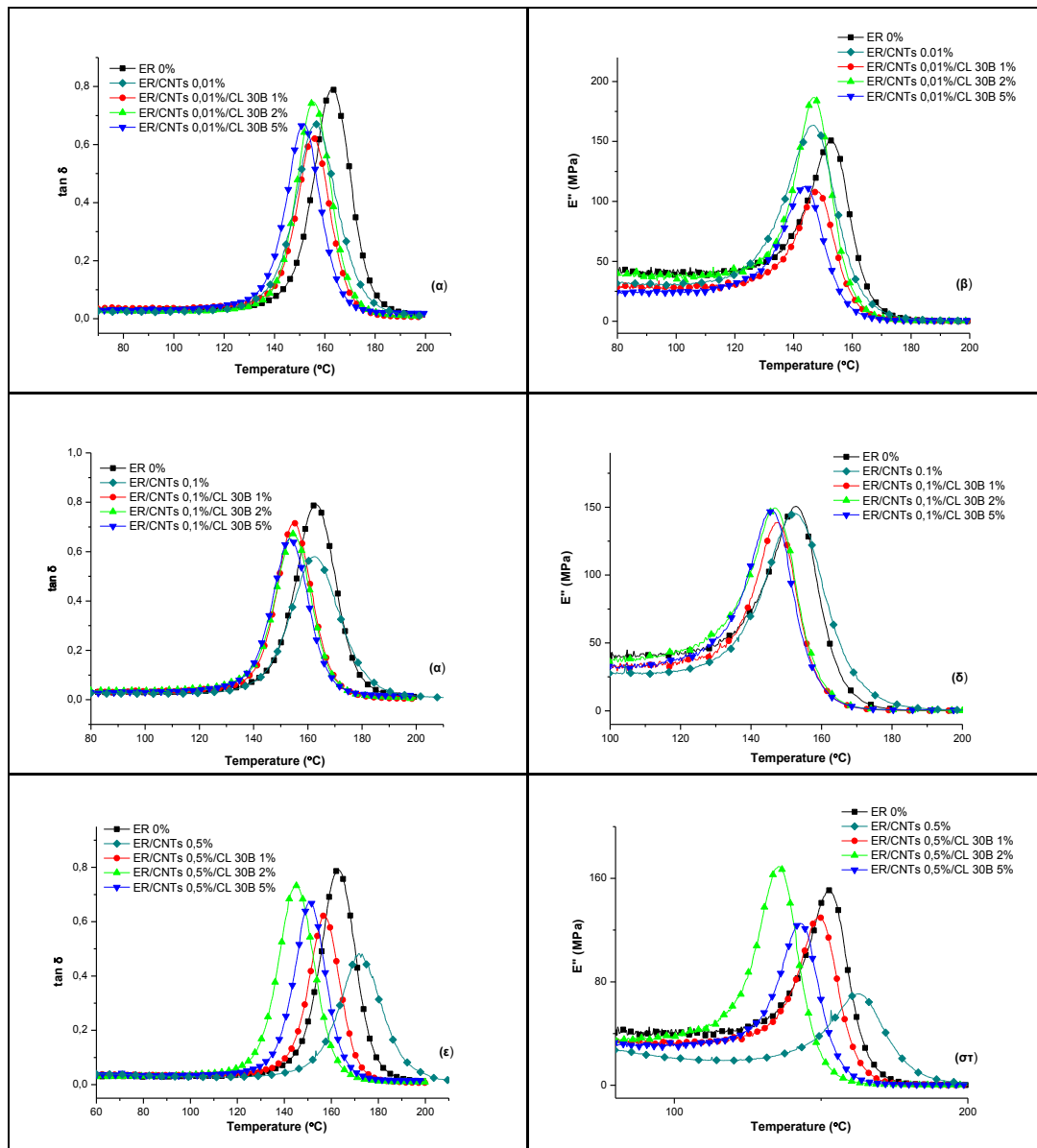
Πίνακας 5.2 Δυναμικό μέτρο αποθήκευσης ER και ER/CL30B/mMWCNTs σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, για μεταβαλλόμενη %κ.β. περιεκτικότητα CL30B

mMWCNTs (% κ.β.)	Cloisite 30B (% κ.β.)	E' (MPa)		
		(-80°C)	(30°C)	(180°C)
0%	0%	1971,8	1593,7	14,8
0,01%	0%	2478,1	1544,7	37,1
	1%	1389,4	865,4	30,0
	2%	2108,1	1712,3	25,8
	5%	1559,2	908,4	31,0
0,1%	0%	1782,6	1088,4	30,3
	1%	1406,6	1144,4	25,1
	2%	1827,6	1230,4	33,5
	5%	1786,9	1198,5	35,3
0,5%	0%	1882,9	1143,1	46,7
	1%	1879,9	1095,9	35,7
	2%	2183,6	1275,1	23,6
	5%	1596,1	974,1	30,1

Από τους πίνακες 5.1 και 5.2, στις χαμηλές και μεσαίες θερμοκρασίες (-80°C και 30°C), φαίνεται ότι ο συνδυασμός ορισμένης περιεκτικότητας νανοσωματιδίων φυλλόμορφης αργίλου CL30B (2%κ.β.) με μικρή ποσότητα νανοσωλήνων άνθρακα mMWCNTs (0,01%κ.β.) ενισχύει σημαντικά το δυναμικό μέτρο των υβριδικών συστημάτων, που παραμένει υψηλότερο της καθαρής εποξειδικής μήτρας (ER) (πίν. 5.1). Αντιθέτως, για υψηλή περιεκτικότητα mMWCNTs (0,5%κ.β.) οι τιμές του E' παρουσιάζονται σημαντικά μικρότερες της καθαρής εποξειδικής ρητίνης (ER), ιδιαίτερως για μεγάλη περιεκτικότητα φυλλόμορφου πληρωτή CL30B (πίν. 5.2). Σε υψηλές θερμοκρασίες (180°C) στην ελαστική περιοχή, η συμπεριφορά διαφοροποιείται και οι τιμές του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης (E') των υβριδικών συστημάτων υπολογίζονται σημαντικά υψηλότερες της καθαρής εποξειδικής ρητίνης. Τελικά η ιδιαίτερη συμπεριφορά του υβριδικού συστήματος ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,01% επιβεβαιώνει την παρατηρούμενη συνέργεια μεταξύ των δύο πληρωτών διαφορετικής νανοδιάστασης, εντός της εποξειδικής πολυμερικής μήτρας.

5.1.1.2. Σύγκριση μεταβολής $\tan\delta$ και E'' για μεταβαλλόμενο CL30B

Στα συγκριτικά διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται σε συνάρτηση της θερμοκρασίας οι καμπύλες μεταβολής της εφαπτομένης ($\tan\delta$) και του μέτρου των απωλειών (E'') για τα υβριδικά συστήματα εποξειδικής ρητίνης με πληρωτές CL30B και mMWCNTs. Από την θέση των κορυφών στα διαγράμματα μεταβολής $\tan\delta$ και E'' προσδιορίζονται και οι αντίστοιχες θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Στα συγκριτικά διαγράμματα περιλαμβάνονται εκτός των αντίστοιχων καμπυλών της καθαρής ER και κατά περίπτωση οι καμπύλες μεταβολής των νανოსύνθετων ER/mMWCNTs, για την εξαγωγή των σχετικών συμπερασμάτων. Η σύγκριση των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs στα διαγράμματα του σχήματος 5.3 πραγματοποιείται με σταδιακή αύξηση της περιεκτικότητας σε CL30B (1%, 2% και 5%κ.β.) για ορισμένη περιεκτικότητα mMWCNTs.



Σχήμα 5.3 Συγκριτικά διαγράμματα των $\tan \delta$ και E' , υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs σταθερής περιεκτικότητας mMWCNTs και μεταβαλλόμενης CL30B

Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.3, σε όλα τα υβριδικά συστήματα παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g), δηλαδή μετατόπιση έναρξης της ιξωδοελαστικής τους συμπεριφοράς σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, σε σχέση με την καθαρή πολυμερική μήτρα (ER). Η συμπεριφορά αυτή παραπέμπει στο συμπέρασμα ότι οι δύο πληρωτές δρουν μαζί ως πλαστικοποιητές και η συνέργεια μεταξύ πληρωτών-εποξειδικής μήτρας έχει επίδραση στη θερμομηχανική συμπεριφορά του υβριδικού συστήματος. Μπορούμε να υποθέσουμε ότι είναι αποτέλεσμα συνέργειας των πληρωτών διαφορετικής νανοδιάστασης με την ER, που σε συνδυασμό με την βελτιωμένη τους διασπορά παρουσιάζει διαφορετικά αποτελέσματα στα υβριδικά υλικά.

Στα νανοςύνθετα που περιέχουν μόνο νανοσωλήνες άνθρακα (ER/mMWCNTs) διαπιστώνεται μεταβολή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, όπως αναφέρθηκε στην αντίστοιχη παράγραφο (§ 4.1.1.3). Για μικρές %κ.β. περιεκτικότητες, που επιτρέπουν την καλύτερη διασπορά των εγκλεισμάτων, ευνοείται η ευκινησία τμημάτων της βασικής πολυμερικής

αλυσίδας λόγω αύξησης του ελεύθερου όγκου. Για μεγαλύτερες περιεκτικότητες mMWCNTs δημιουργούνται συσσωματώματα που δυσχεραίνουν την κίνηση της πολυμερικής αλυσίδας, μειώνοντας ταυτόχρονα τον ελεύθερο όγκο, με άμεση συνέπεια περαιτέρω αύξηση της T_g . Τα υβριδικά συστήματα που περιέχουν ταυτόχρονα δύο πληρωτές (CL30B και mMWCNTs) εμφανίζουν επίσης μεταβολή της T_g , η οποία παραπέμπει στο συμπέρασμα της συνέργειας με την πολυμερική μήτρα. Στα υβριδικά συστήματα με μικρές ποσότητες mMWCNTs (0,01%κ.β.) η σταδιακή αύξηση της φυλλόμορφης αργίλου διατηρεί την τιμή της T_g σχεδόν σταθερή, όπως του αρχικού νανοσύνθετου ER/mMWCNTs. Το γεγονός δικαιολογείται καθώς η άργιλος συμβάλλει στη βελτίωση διασποράς όπως έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές [508]. Περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας CL30B δεν επιτρέπει μεγάλη απομάκρυνση φυλλιδίων της αργίλου κατά τον διαχωρισμό με αποτέλεσμα σχετική μείωση της T_g (σχ. 5.3(α)).

Σημαντική μεταβολή παρατηρείται στη συμπεριφορά των υβριδικών συστημάτων τα οποία περιέχουν υψηλή περιεκτικότητα mMWCNTs (0,5%κ.β.) και αυξημένη περιεκτικότητα αργίλου CL30B (σχ. 5.3(ε)). Η μεγαλύτερη μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης παρατηρήθηκε στο υβριδικό σύστημα ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0.5%, γεγονός που οφείλεται ενδεχομένως στην καλή διασπορά εντός της εποξειδικής μήτρας. Η αύξηση της περιεκτικότητας της αργίλου σε 5%κ.β. στο ίδιο σύνθετο, αυξάνει την τιμή της T_g γεγονός που οφείλεται σε αύξηση των συσσωματωμάτων που δημιουργούν οι νανοσωλήνες, αλλά και σε διόγκωση των αργιλικών σωματιδίων τα οποία μειώνουν τον ελεύθερο όγκο των αλυσίδων.

Το ύψος κορυφής, στα διαγράμματα μεταβολής της $\tan\delta$ των υβριδικών συστημάτων, παραμένει μικρότερο της καθαρής ER, ενώ εμφανίζεται αυξημένο ως προς αυτό των αντίστοιχων νανοσύνθετων ER/mMWCNTs. Αυτό συμβαίνει για το σύνολο σχεδόν των υβριδικών συστημάτων, ιδιαιτέρως όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του φυλλόμορφου πληρωτή CL30B. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρείται και στα διαγράμματα μεταβολής του E'' , όπου το μέτρο απωλειών παρουσιάζεται αυξημένο, ως προς των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs. Παραμένοντας στο ίδιο ή μικρότερο του αντίστοιχου ύψους κορυφής της καθαρής ER, για όλα σχεδόν τα νανοσύνθετα (σχ. 5.3(δ)). Ιδιαίτερη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα υβριδικά συστήματα ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0.01% και 0,5%, στα οποία το μέτρο των απωλειών (E'') ξεπερνά ακόμη και αυτό της καθαρής ER (σχ. 5.3(β και στ)).

Οι αντίστοιχες τιμές των T_g που υπολογίζονται από τις κορυφές των διαγραμμάτων μεταβολής $\tan\delta$ και E'' παρουσιάζονται στον πίνακα 5.3, όπου συμπεριλαμβάνονται και τα ύψη των αντίστοιχων κορυφών όλων των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs και της καθαρής ER. Στην τελευταία γραμμή του πίνακα εμφανίζεται η $T_{g\mu\epsilon\sigma\eta}$ όπως προκύπτει απ' τις $T_{g\tan\delta}$ και $T_{gE''}$.

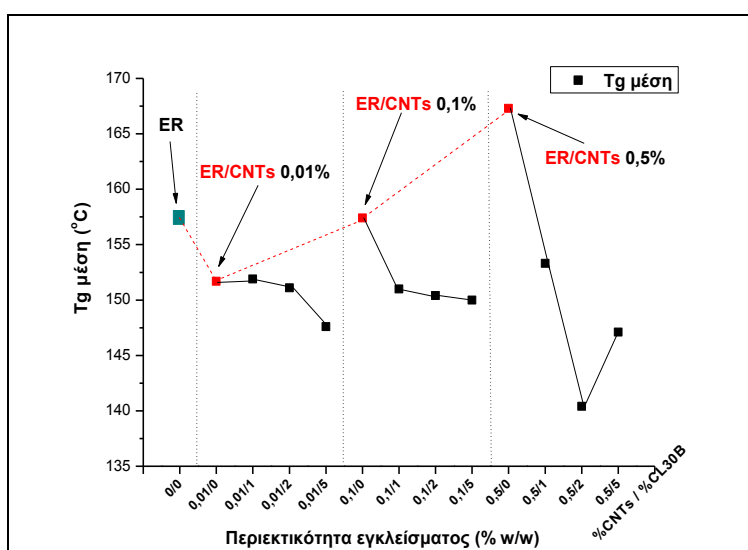
Πίνακας 5.3 Συγκριτικός πίνακας ύψους κορυφής και T_g των καμπυλών $\tan\delta$ και E'' υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs & νανοσύνθετων ER/mMWCNTs 0,01%, 0,1% και 0,5%κ.β.

mMWCNTs (%)	0%	0,01%				0,1%				0,5%			
Cloisite 30B (%)	0%	0%	1%	2%	5%	0%	1%	2%	5%	0%	1%	2%	5%
Ύψος $\tan\delta$	0,892	0,671	0,625	0,749	0,668	0,576	0,715	0,675	0,657	0,492	0,627	0,731	0,672
Ύψος E''	150,7	163,7	108,8	188,9	113,1	145,4	138,7	150,9	146,7	70,6	131,2	169,9	125,3
$T_{g\tan\delta}$ (°C)	162,6	156,8	155,5	155,5	151,4	162,4	154,8	154,6	153,6	172,2	157,2	145,2	150,8
$T_{gE''}$ (°C)	152,8	146,5	148,2	146,6	143,8	152,3	147,2	146,2	146,3	162,4	149,3	135,5	143,4
$T_{g\mu\epsilon\sigma\eta}$ (°C)	157,7	151,7	151,9	151,1	147,6	157,4	151,0	150,4	150,0	167,3	153,3	140,4	147,1

Σημαντικά αποτελέσματα προκύπτουν για τα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs. Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 5.3, τα νανοσύνθετα ενός πληρωτή (ER/mMWCNTs) με μεγάλη περιεκτικότητα mMWCNTs παρουσιάζουν σημαντική αύξηση της $T_{g\text{μέση}}$, μεγαλύτερη της καθαρής ER σε ποσοστό ~6%, όπως αναφέρθηκε στην αντίστοιχη παράγραφο (§ 4.1.1.3). Αύξηση της περιεκτικότητας της τροποποιημένης φυλλόμορφης αργίλου (CL30B), στα αντίστοιχης περιεκτικότητας σε mMWCNTs υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs (πίν. 5.3), οδηγεί σε σημαντική μείωση της T_g : της τάξης του ~12% ως προς το νανοσύνθετο ER/mMWCNTs 0,5% και αντίστοιχης μείωσης κατά ~6,7% ως προς την καθαρή εποξειδική μήτρα (ER). Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα συνεργιστικής δράσης των δύο πληρωτών διαφορετικής νανοδιάστασης, ως πλαστικοποιητών εντός της εποξειδικής μήτρας, που ενδεχομένως με την συνδυασμένη αλληλεπίδραση, φυλλόμορφης αργίλου CL30B (2D-δομής) με ραβδόμορφους νανοσωλήνες mMWCNTs (1D-δομής), επιτυγχάνεται σημαντική βελτίωση του βαθμού διασποράς επηρεάζοντας τελικά και την συνολική συμπεριφορά των υβριδικών συστημάτων.

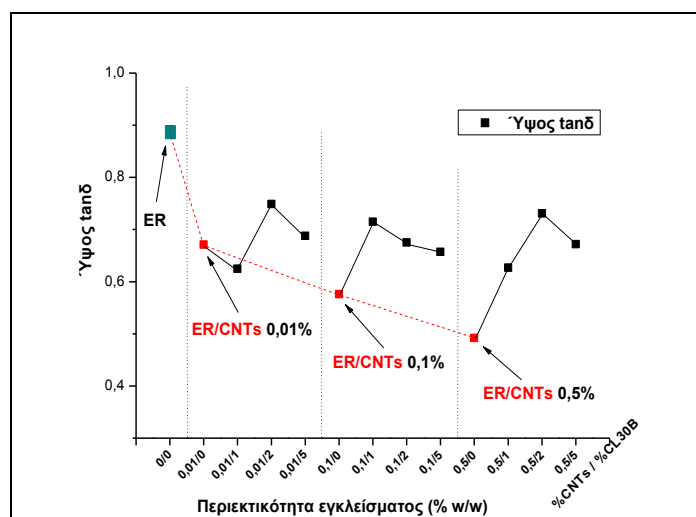
Στον πίνακα 5.3 επίσης, από τις γραμμές με τα ύψη κορυφής των E'' και $\tan\delta$, παρατηρείται σημαντική αύξηση του μέτρου αποθήκευσης των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs με την αύξηση της περιεκτικότητας του δεύτερου πληρωτή CL30B. Ειδικότερα, το υβριδικό σύστημα ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,5% εμφανίζει υπερδιπλάσια αύξηση του μέτρου απωλειών (E''), κατά 140% ως προς το νανοσύνθετο ER/mMWCNTs 0,5%κ.β. και μικρή αύξηση κατά ~12,8% ως προς την καθαρή ER. Το γεγονός αυτό ενδεχομένως οφείλεται στην καλή διασπορά των πληρωτών εντός της πολυμερικής μήτρας. Η χρήση φυλλόμορφης αργίλου περιεκτικότητας 2%κ.β. στο σύνθετο ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,01% αυξάνει επίσης το μέτρο των απωλειών αντίστοιχα κατά ~25% ως προς την καθαρή ER και κατά ~15% ως προς το νανοσύνθετο ER/mMWCNTs 0,01%.

Από τα μεγέθη του πίνακα 5.3, η μέση τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T_{g\text{μέση}}$) και το ύψος κορυφής της καμπύλης μεταβολής $\tan\delta$, παρουσιάζονται ως διαγράμματα στα σχήματα 5.4 και 5.5 που ακολουθούν, συναρτήσει της %κ.β. περιεκτικότητας σε πληρωτές στα ER/mMWCNTs νανοσύνθετα υλικά και στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs.



Σχήμα 5.4 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής της $T_{g\text{μέση}}$ στα νανοσύνθετα ER/mMWCNTs 0,01%, 0,1% και 0,5 %κ.β. και στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs

Από το συγκριτικό διάγραμμα του σχήματος 5.4 γίνεται φανερό ότι, αυξημένη παρουσία mMWCNTs αυξάνει την τιμή της $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ στα νανοσύνθετα ER/mMWCNTs όπως έχει αναφερθεί σχετικά (§ 4.1.1.3). Στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs, η παρουσία και του δεύτερου πληρωτή (CL30B) φαίνεται να ελαττώνει την $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$, ως προς την αντίστοιχη των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs. Στο διάγραμμα (σχ. 5.4), με την κόκκινη διακεκομμένη γραμμή, ορίζεται η συμπεριφορά των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs ενός πληρωτή. Τα μαύρα σημεία, αντιστοιχούν στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs και παρουσιάζουν μία σταθερά φθίνουσα τάση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$), όσο η περιεκτικότητα της φυλλόμορφης αργίλου (CL30B) μεγαλώνει, όπως ορίζεται από τις μαύρες συνεχείς γραμμές. Τα σημεία που αντιστοιχούν στα υβριδικά υλικά βρίσκονται όλα πιο κάτω από την κόκκινη γραμμή, δηλαδή σε χαμηλότερες τιμές από τα απλά νανοσύνθετα ενός πληρωτή. Το γεγονός αυτό ενδεχομένως αποτελεί ισχυρή ένδειξη συνέργειας μεταξύ των δύο πληρωτών διαφορετικής νανοδιάστασης, ερμηνεύοντας και την παρατηρούμενη μεταβολή στην ιξοδοελαστική τους συμπεριφορά. Επίσης, το σύνολο των υβριδικών συστημάτων παρουσιάζουν τιμές $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ μικρότερες της καθαρής εποξειδικής μήτρας.

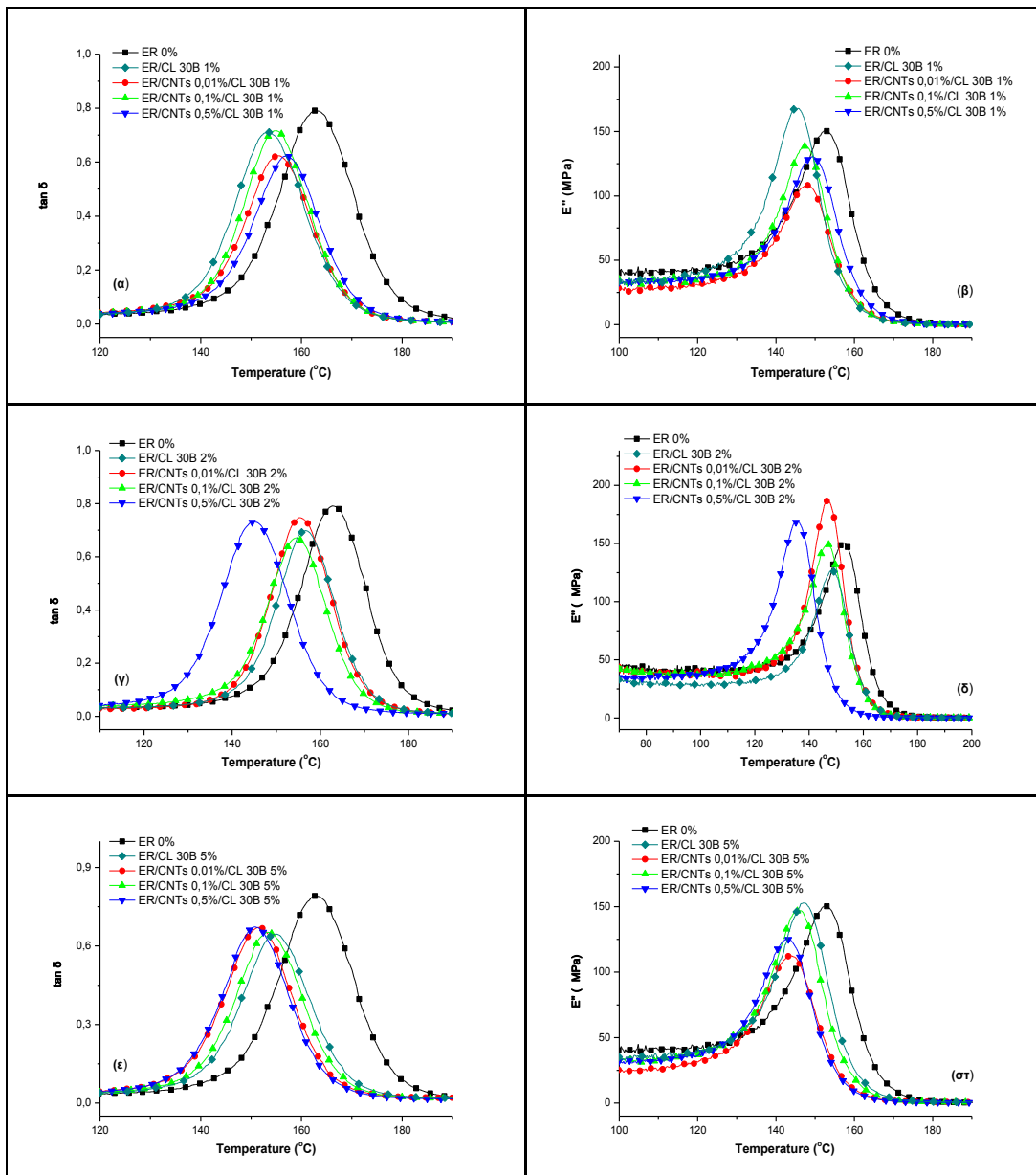


Σχήμα 5.5 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής του ύψους κορυφής της tanδ, στα νανοσύνθετα ER/mMWCNTs 0,01%, 0,1% και 0,5 %κ.β. και υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs

Στο σχήμα 5.5 εμφανίζονται τα ύψη των κορυφών της tanδ καμπύλης μεταβολής των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs και υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs. Για όλες τις περιεκτικότητες mMWCNTs, τα αντίστοιχα ύψη των νανοσύνθετων ενός πληρωτή (ER/mMWCNTs), εμφανίζονται χαμηλότερα σε σχέση με της καθαρής ER και μειώνονται με την αύξηση της περιεκτικότητας των mMWCNTs όπως έχει αναφερθεί και στην αντίστοιχη παράγραφο (§4.1.1.3). Στο διάγραμμα η κόκκινη διακεκομμένη γραμμή ορίζει την συμπεριφορά των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs. Με τα μαύρα σημεία παρουσιάζονται τα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs, που εμφανίζουν αυξημένο ύψους κορυφής της tanδ καμπύλης με αύξηση της περιεκτικότητας της αργίλου (CL30B), παραμένοντας σε υψηλότερες τιμές ως προς τα απλά νανοσύνθετα και χαμηλότερες της καθαρής ER, όπως προσδιορίζεται από τις μαύρες συνεχείς γραμμές. Τελικά, ο συντελεστής απωλειών (tanδ) στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs, παρουσιάζεται αυξημένος ως προς τα νανοσύνθετα ER/mMWCNTs, λόγω της παρουσίας φυλλόμορφων νανοσωματιδίων CL30B, πιστοποιώντας έτσι συνδυαστική δράση των δύο πληρωτών εντός της πολυμερικής μήτρας.

5.1.1.3. Σύγκριση μεταβολής $\tan\delta$ και E'' για μεταβαλλόμενο mMWCNTs

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται οι καμπύλες μεταβολής της εφασπτομένης ($\tan\delta$) και του μέτρου (E'') των απωλειών για τα υβριδικά συστήματα εποξειδικής ρητίνης με πληρωτές CL30B και mMWCNTs (σταθερής περιεκτικότητας CL30B και μεταβαλλόμενης για mMWCNTs: 0,01%, 0,1% και 0,5%κ.β.). Τα συγκριτικά διαγράμματα περιλαμβάνουν επίσης, τις καμπύλες μεταβολής της καθαρής ER μαζί με τις αντίστοιχες καμπύλες μεταβολής των νανοσύνθετων ER/CL30B, για την πληρέστερη σύγκριση. Από τις κορυφές των διαγραμμάτων μεταβολής $\tan\delta$ και E'' προσδιορίζονται και οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης ($T_{g\tan\delta}$ και $T_{gE''}$). Η σύγκριση των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs πραγματοποιείται στα διαγράμματα του σχήματος 5.6 στη συνέχεια.



Σχήμα 5.6 Συγκριτικά διαγράμματα των $\tan\delta$ και E'' , υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs σταθερής περιεκτικότητας CL30B και μεταβαλλόμενης mMWCNTs

Στο σχήμα 5.6 φαίνεται ότι, για όλα τα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ως προς της καθαρής ρητίνης (ER). Το γεγονός αυτό παραπέμπει σε πλαστικοποιητική δράση των πληρωτών εντός της εποξειδικής μήτρας, με αντίστοιχη επίπτωση στις θερμομηχανικές ιδιότητες των υβριδικών συστημάτων ως αποτέλεσμα βελτίωσης της διασποράς τους.

Στα νανοσύνθετα που περιέχουν ως ενισχυτικό μόνο σωματίδια φυλλόμορφης αργίλου (ER/CL30B) παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης. Θετικά αποτελέσματα ενίσχυσης εμφανίζονται για μικρές περιεκτικότητες μέχρι ~2%κ.β., ενώ μεγαλύτερη περιεκτικότητα οδηγεί σε μείωση της T_g , λόγω διόγκωσης των φύλλων του αργιλοπυριτικού πληρωτή (CL30B).

Τα υβριδικά συστήματα με δύο πληρωτές (CL30B και mMWCNTs) εμφανίζουν μικρή σχετικά μεταβολή της T_g , ως προς τα νανοσύνθετα ER/CL30B, με την παρουσία και του δεύτερου πληρωτή (mMWCNTs). Η μεγαλύτερη μείωση παρατηρείται στο υβριδικό σύστημα ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,5% και παραπέμπει στο συμπέρασμα της συνέργειας με την εποξειδική μήτρα. Στα υβριδικά συστήματα που περιέχουν ποσότητα CL30B 2%κ.β., η αυξημένη περιεκτικότητα mMWCNTs (0,5%κ.β.), οδηγεί σε αρκετά χαμηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g), ενδεχομένως διότι η σχετικά μικρή ποσότητα αργίλου συμβάλλει αποφασιστικά στη βελτίωση του βαθμού διασποράς (σχ. 5.6(γ)). Περαιτέρω αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητας του CL30B, ενδεχομένως δεν επιτρέπει τον διαχωρισμό των φυλλιδίων του πηλού, οπότε δεν αποφεύγονται αυξημένα συσσωματώματα νανοσωλήνων, με αποτέλεσμα την σχετικά μικρή μείωση της T_g (σχ. 5.6(ε)). Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρείται και στα διαγράμματα μεταβολής του μέτρου απωλειών (E'') των υβριδικών συστημάτων, στα οποία η μεταβολή της περιεκτικότητας των mMWCNTs ελάχιστα μεταβάλλει την τιμή της T_g , εκτός του υβριδικού συστήματος με περιεκτικότητα αργίλου CL30B 2%κ.β. και υψηλή περιεκτικότητα mMWCNTs (σχ. 5.3(ε)). Έτσι, η μεγαλύτερη μείωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης στις καμπύλες E'' παρατηρείται στο υβριδικό σύστημα ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0.5%.

Τα ύψη κορυφής των διαγραμμάτων μεταβολής της $\tan\delta$ είναι μικρότερα της καθαρής ER και παραμένουν περίπου ίδια με των αντίστοιχων νανοσύνθετων ER/CL30B, για το σύνολο σχεδόν των υβριδικών συστημάτων ανεξαρτήτως περιεκτικότητας σε φυλλόμορφο πληρωτή CL30B. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρείται και στα διαγράμματα μεταβολής του E'' των υβριδικών συστημάτων, όπου το μέτρο απωλειών παρουσιάζεται μικρότερο ως προς των νανοσύνθετων ER/CL30B, παραμένοντας ίδιο ή ελαφρώς μικρότερο του αντίστοιχου ύψους κορυφής της καθαρής ER (σχ. 5.6(β και στ)). Ιδιαίτερη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα συστήματα ER/CL30B 2%/mMWCNTs, στα οποία το μέτρο των απωλειών (E'') ξεπερνά το E'' των νανοσύνθετων (ER/CL30B) όπως και της καθαρής ER (σχ. 5.6(δ)).

Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T_g) που υπολογίζονται από τις κορυφές των διαγραμμάτων μεταβολής της $\tan\delta$ και του E'' περιέχονται στον πίνακα 5.4, με τα αντίστοιχα ύψη των κορυφών όλων των νανοσύνθετων ER/CL30B, της καθαρής ER και των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs. Στην τελευταία γραμμή του πίνακα παρουσιάζεται η μέση τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T_{g\text{μέση}}$), υπολογισμένη από τις αντίστοιχες ($T_{g\text{tan}\delta}$) και ($T_{gE''}$).

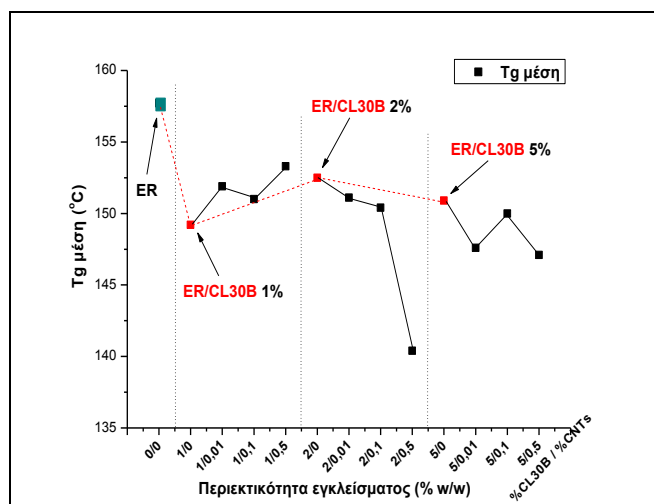
Πίνακας 5.4 Συγκριτικός πίνακας ύψους κορυφής και T_g των καμπυλών $\tan\delta$ και E'' , υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs και νανοσύνθετων ER/CL30B 1%, 2% και 5%κ.β.

Cloisite 30B (%)	0%					1%				2%				5%				
	0%	0%	0.01%	0.1%	0.5%	0%	0.01%	0.1%	0.5%	0%	0.01%	0.1%	0.5%	0%	0.01%	0.1%	0.5%	
Υψος $\tan\delta$	0,792	0,712	0,625	0,715	0,627	0,698	0,749	0,675	0,731	0,645	0,668	0,657	0,672					
Υψος E''	150,7	168,1	108,8	138,7	131,2	127,1	188,9	150,9	169,9	152,9	113,1	146,7	125,3					
$T_{g_{\tan\delta}}$ ($^{\circ}C$)	162,6	153,3	155,5	154,8	157,2	156,8	155,5	154,6	145,2	154,9	151,4	153,6	150,8					
$T_{g_{E''}}$ ($^{\circ}C$)	152,8	145,1	148,2	147,2	149,3	148,2	146,6	146,2	135,5	146,9	143,8	146,3	143,4					
$T_{g_{\mu\epsilon\sigma\eta}}$ ($^{\circ}C$)	157,7	149,2	151,9	151,0	153,3	152,5	151,1	150,4	140,4	150,9	147,6	150,0	147,1					

Όπως φαίνεται από τον πίνακα 5.4, στα νανοσύνθετα ενός πληρωτή (ER/CL30B) παρουσιάζουν αυξημένη $T_{g_{\mu\epsilon\sigma\eta}}$ για περιεκτικότητα CL30B 2%κ.β., η οποία είναι μικρότερη της καθαρής ER κατά ~3,5%, όπως αναφέρθηκε στην αντίστοιχη παράγραφο (§ 4.5.1.3). Η αύξηση της περιεκτικότητας νανοσωλήνων άνθρακα (mMWCNTs) στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs, δεν προκαλεί ιδιαίτερη μεταβολή της T_g (πίν. 5.4). Σχετική αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$), κατά ~3% σε σχέση με το νανοσύνθετο ER/CL30B 1% και μείωση ~3% ως προς της καθαρής ER, παρατηρήθηκε στο υβριδικό σύστημα ER/CL30B 1%/mMWCNTs 0,5%. Το γεγονός αποδίδεται στην βελτίωση της διασποράς των πρόσθετων στην πολυμερική μήτρα λόγω και της παρουσίας των νανοσωλήνων άνθρακα (mMWCNTs) ως δεύτερου πληρωτή. Η αυξημένη περιεκτικότητα αργίλου (2%κ.β.) στο ίδιο σύστημα, μειώνει την τιμή της $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ κατά ~8% ως προς αυτή του νανοσύνθετου ER/CL30B 2% και κατά ~11% ως προς την καθαρή ER. Το γεγονός αυτό οφείλεται ενδεχομένως, εν μέρει στα δημιουργούμενα συσσωματώματα των νανοσωλήνων άνθρακα και εν μέρει στην παρεμπόδιση της διόγκωσης των φυλλιδίων της αργίλου, με άμεση συνέπεια την αύξηση του ελεύθερου όγκου των πολυμερικών αλυσίδων του πλέγματος και αποτέλεσμα την ελάττωση της $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$.

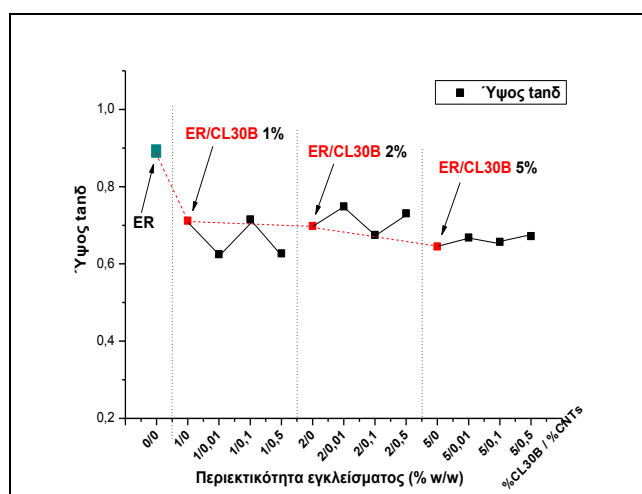
Στον πίνακα 5.4, από τα ύψη κορυφής των E'' και $\tan\delta$ των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs, παρατηρείται ελαφρά αύξηση του μέτρου απωλειών (E'') με την αύξηση της περιεκτικότητας του δεύτερου πληρωτή mMWCNTs. Ειδικότερα, το υβριδικό σύστημα ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,01% εμφανίζει αύξηση του μέτρου απωλειών (E'') κατά ~50% ως προς το νανοσύνθετο ER/CL30B 2%κ.β. και αύξηση κατά ~25% ως προς την καθαρή ER. Το γεγονός αυτό ενδεχομένως οφείλεται στην καλή διασπορά των πληρωτών εντός της μήτρας (ER). Η παρουσία της φυλλόμορφης αργίλου περιεκτικότητας 2%κ.β. στο σύστημα ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,5% αυξάνει επίσης το μέτρο των απωλειών αντίστοιχα κατά ~25% ως προς την καθαρή ER και κατά ~13% ως προς το νανοσύνθετο ER/CL30B 2% (πίν. 5.4).

Τα δεδομένα που αναγράφονται στον πίνακα 5.4 χρησιμοποιούνται για την κατασκευή των διαγραμμάτων στα σχήματα 5.7 και 5.8, όπου η μέση τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$) και το ύψος κορυφής της καμπύλης μεταβολής $\tan\delta$, παρουσιάζονται συναρτήσει της %κ.β. περιεκτικότητας σε πληρωτές για τα νανοσύνθετα ER/CL30B και τα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs.



Σχήμα 5.7 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής της $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ στα νανοσύνθετα ER/CL30B 1%, 2% και 5 %κ.β. και υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs

Από το συγκριτικό διάγραμμα του σχήματος 5.7 διαπιστώνουμε ότι, το σύνολο των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs και των νανοσύνθετων ER/CL30B (§4.5.1.3), παρουσιάζουν τιμές $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ μικρότερες της καθαρής ER. Επίσης, από το διάγραμμα (σχ. 5.7) γίνεται φανερό ότι, αυξημένη περιεκτικότητα mMWCNTs στα υβριδικά συστήματα μικρής περιεκτικότητας σε φυλλόμορφη άργιλο (ER/CL30B 1%/mMWCNTs), αυξάνει την τιμή της $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$, ως προς το αντίστοιχο νανοσύνθετο ER/CL30B 1%κ.β. Στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs μεγαλύτερης περιεκτικότητας αργιλοπυριτικού πληρωτή CL30B (2% και 5%κ.β.), η αύξηση της περιεκτικότητας των mMWCNTs, φαίνεται να μειώνει την $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ των υβριδικών συστημάτων ως προς το αντίστοιχης περιεκτικότητας νανοσύνθετο ER/CL30B. Ειδικότερα, το υβριδικό σύστημα ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,5% παρουσιάζει εξαιρετικά μειωμένη $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$, ενώ θα ήταν αναμενόμενη σχετική αύξηση λόγω σημαντικής ποσότητας mMWCNTs, που σε αντίστοιχες περιεκτικότητες αυξάνουν την T_g όπως έχει διαπιστωθεί (§4.1.1.3). Οι παρατηρήσεις αυτές ενισχύουν την άποψη της συνέργειας των δύο διαφορετικής νανοδιάστασης πληρωτών CL30B (2D) και mMWCNTs (1D), τόσο ως προς την μεταβολή του βαθμού διασποράς, όσο και ως προς την αλληλεπίδραση της δημιουργούμενης διεπιφάνειας με το πλέγμα της ER, που λόγω αύξησης του ελεύθερου όγκου μειώνει την $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$.



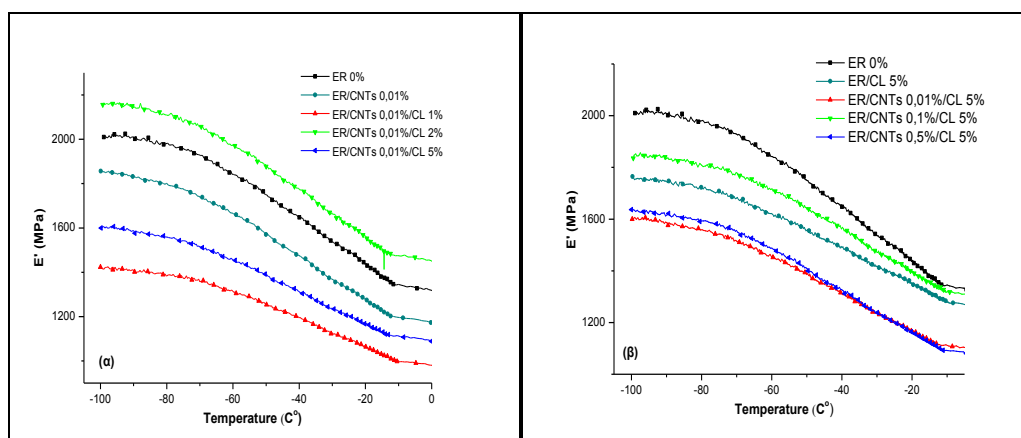
Σχήμα 5.8 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής του ύψους κορυφής της $\tan\delta$, στα νανοσύνθετα ER/CL30B 1%, 2% και 5 %κ.β. και υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs

Στο σχήμα 5.8 εμφανίζεται το ύψος κορυφής των καμπυλών μεταβολής της $\tan\delta$, συναρτήσει της %κ.β. περιεκτικότητας σε πληρωτές, των νανοςύνθετων ER/CL30B και των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs. Για όλα τα σύνθετα υλικά που παρασκευάστηκαν τα αντίστοιχα ύψη της $\tan\delta$ κορυφής εμφανίζονται χαμηλότερα ως προς της καθαρής ER.

Όπως έχει αναφερθεί και στην αντίστοιχη παράγραφο (§4.5.1.3), η αύξηση της περιεκτικότητας του CL30B στα νανοςύνθετα ενός πληρωτή (ER/CL30B) μειώνει το ύψος της κορυφής της $\tan\delta$. Επίσης, φαίνεται ότι η αύξηση της περιεκτικότητας των mMWCNTs στα υβριδικά συστήματα δεν επηρεάζει σημαντικά το ύψος της κορυφής, διατηρώντας το περίπου ίδιο ή αυξάνοντάς το ελαφρά, αντίθετα με το αναμενόμενο για περαιτέρω μείωση, όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο για τα νανοςύνθετα ER/mMWCNTs (§4.1.1.3). Τελικά, το ύψος των απωλειών για τα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs, παρουσιάζεται παρόμοιο με των νανοςύνθετων ER/CL30B, πιστοποιώντας έτσι την συνδυαστική δράση των δύο πληρωτών (CL30B και mMWCNTs) εντός της πολυμερικής μήτρας, η οποία αποτρέπει την περεταίρω μείωση του ύψους κορυφής λόγω της παρουσίας των νανοσωλήνων άνθρακα (mMWCNTs).

5.1.1.4. Σύγκριση μεταβολής β-χαλάρωσης

Η αξιολόγηση της συμπεριφοράς των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs στην περιοχή της β-χαλάρωσης, πραγματοποιείται μέσω συγκριτικών διαγραμμάτων στα οποία περιλαμβάνονται οι καμπύλες μεταβολής του συντελεστή απωλειών ($\tan\delta$) και των μέτρων αποθήκευσης (E') και απωλειών (E''), της καθαρής ER και των αντίστοιχων νανοςύνθετων ER/CL30B και ER/mMWCNTs. Η θερμοκρασιακή περιοχή των μετρήσεων κυμαίνεται από τους -100°C μέχρι -10°C , σε ρυθμό θέρμανσης $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Στο σχήμα 5.9 παρουσιάζονται ενδεικτικά συγκριτικά διαγράμματα ($E'-T$) των υβριδικών συστημάτων: ER/CL30B/mMWCNTs 0,01% με μεταβαλλόμενη περιεκτικότητα CL30B (σχ. 5.9(α)) και ER/CL30B 5%/mMWCNTs μεταβαλλόμενης περιεκτικότητας mMWCNTs (σχ. 5.9(β)), με τα αντίστοιχα νανοςύνθετα ER/mMWCNTs 0,01% και ER/CL30B 5%.

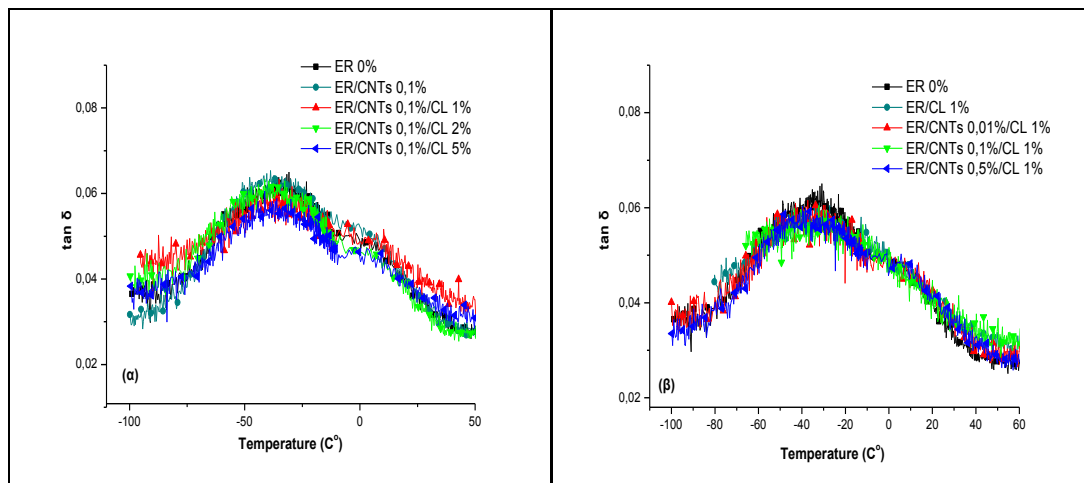


Σχήμα 5.9 Συγκριτικά διαγράμματα του E' στην περιοχή της β-χαλάρωσης, των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs και αντίστοιχων νανοςύνθετων ενός πληρωτή

Από το συγκριτικό διάγραμμα του σχήματος 5.9(α) φαίνεται ότι, η τιμή του E' των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs 0,01% είναι χαμηλότερο της καθαρής ER και του αντίστοιχου νανοςύνθετου, με εξαίρεση το ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,01% που παραμένει σε υψηλότερες τιμές μέχρι και $T < T_g$ (σχ. 5.1). Για περιεκτικότητα CL30B 5%κ.β., στο συγκριτικό διάγραμμα 5.9(β), όπου η παρουσία των νανοσωλήνων μειώνει την τιμή του E' όλων των

υβριδικών συστημάτων ER/CL30B 5%/mMWCNTs, ως προς της καθαρής μήτρας, το υβριδικό σύστημα ER/CL30B 5%/mMWCNTs 0,1%κ.β. παρουσιάζει το υψηλότερο E' ακόμα και από το αντίστοιχο νανοσύνθετο ER/CL30B 5%.

Οι παρατηρήσεις αυτές αποτελούν πρόσθετη επιβεβαίωση ότι στα υβριδικά συστήματα περιεκτικότητας CL30B 2%κ.β. επιτυγχάνεται μεγαλύτερος βαθμός διασποράς, ιδιαίτερα όσο μικρότερη είναι η περιεκτικότητα των mMWCNTs, με αποτέλεσμα σημαντική αύξηση του μέτρου αποθήκευσης. Επίσης, στα υβριδικά συστήματα περιεκτικότητας mMWCNTs 0,1%κ.β. η αύξηση της περιεκτικότητας του φυλλόμορφου πληρωτή CL30B, εμφανίζει σημαντικότερη επίπτωση, με αντίστοιχη αύξηση της τιμής του E' , ένδειξη υψηλότερου βαθμού διασποράς. Ενδεικτικά διαγράμματα μεταβολής της εφαπτομένης ($\tan\delta$) και του μέτρου των απωλειών (E'') στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών (από -100°C μέχρι 50°C), παρουσιάζονται στα σχήματα 5.10 και 5.11 που ακολουθούν. Εμφανίζουν την β-χαλάρωση των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs που αποτελεί άθροισμα δύο επί μέρους, β_1 - και β_2 -χαλαρώσεων, όπως και στα αντίστοιχα νανοσύνθετα (§ 4.1.1.4 και § 4.5.1.4). Από το μέγιστο της μεγαλύτερης κορυφής υπολογίζεται η αντίστοιχη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_{β}). Το διάγραμμα 5.10(α) περιλαμβάνει τις καμπύλες μεταβολής $\tan\delta$ υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs 0,1% για διαφορετικές περιεκτικότητες CL30B (1%, 2% και 5%κ.β.) και το διάγραμμα 5.10(β) καμπύλες μεταβολής των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B 1%/mMWCNTs περιεκτικότητας 0,01%, 0,1% και 0,5%κ.β. mMWCNTs. Συμπεριλαμβάνονται επίσης οι αντίστοιχες καμπύλες μεταβολής της $\tan\delta$ των νανοσύνθετων με έναν πληρωτή.

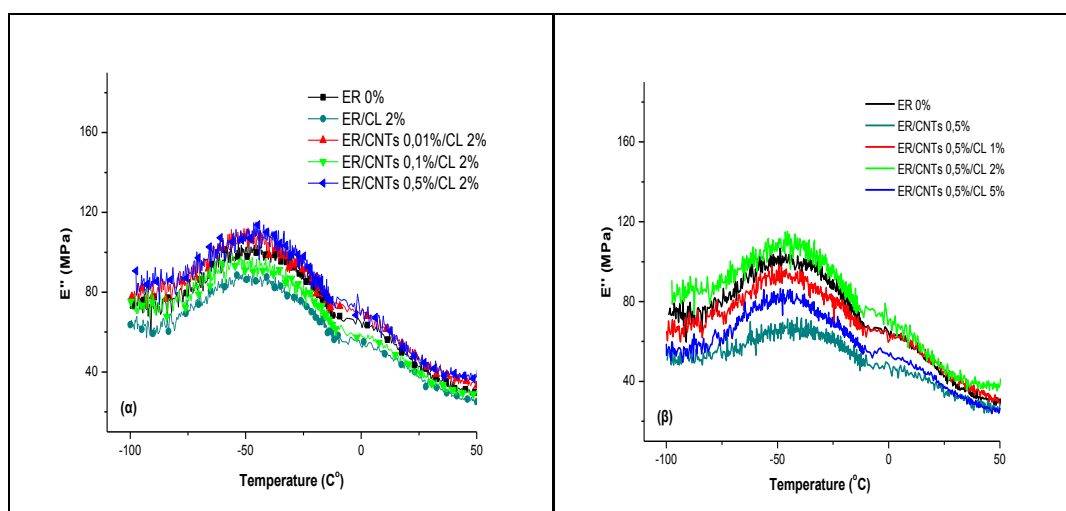


Σχήμα 5.10 Συγκριτικά διαγράμματα της $\tan\delta$ στην περιοχή της β-χαλάρωσης, των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs και αντίστοιχων νανοσύνθετων ενός πληρωτή

Από το σχήμα 5.10(α και β) φαίνεται ότι η παρουσία των πληρωτών (CL30B και mMWCNTs) και η μεταβολές της περιεκτικότητάς τους επιφέρουν ελάχιστη μεταβολή στην ένταση της συνολικής κορυφής β-χαλάρωσης σε σχέση με την καθαρή μήτρα.

Στο συγκριτικό διάγραμμα του σχήματος 5.10 παρατηρείται ελαφρά μετατόπιση της κορυφής της β-χαλάρωσης (T_{β}) σε χαμηλότερες θερμοκρασίες για τα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs σε σύγκριση με την αντίστοιχη τιμή $T_{\beta}=-29,2^{\circ}\text{C}$ της καθαρής ER. Το γεγονός αυτό αποτελεί έμμεση απόδειξη της συνεργιστικής δράσης των νανοσωματιδίων mMWCNTs, που με την ταυτόχρονη παρουσία του φυλλόμορφου αργιλοπυριτικού πληρωτή ως δεύτερη φάση, επιτρέπουν μεγαλύτερη ευχέρεια στις συνδιαστικές κινήσεις μικρής εμβέλειας που ευθύνονται για την β-χαλάρωση.

Η αυξημένη περιεκτικότητα σε CL30B φαίνεται να μετατοπίζει τις τιμές της T_{β} προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Έτσι, από $T_{\beta}=-34,4^{\circ}\text{C}$ που υπολογίζεται για το υβριδικό σύστημα ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,1% μετατοπίζεται σε $T_{\beta}=-38,3^{\circ}\text{C}$ για το υβριδικό σύστημα ER/CL30B 5%/mMWCNTs 0,1% (σχ. 5.10(α)). Η αυξημένη %κ.β. περιεκτικότητα των mMWCNTs μετατοπίζει επίσης τις T_{β} προς χαμηλότερες θερμοκρασίες, από $T_{\beta}=-33,8^{\circ}\text{C}$ που υπολογίζεται για το υβριδικό σύστημα ER/CL30B 1%/mMWCNTs 0,1% μετατοπίζεται σε $T_{\beta}=-36,3^{\circ}\text{C}$ για το σύνθετο ER/CL30B 1%/mMWCNTs 0,5% (σχ. 5.10(β)). Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία των σωματιδίων της φυλλόμορφης αργίλου CL30B (**2D**-δομής) που μειώνει την T_{β} των υβριδικών συστημάτων, ενώ στα νανοσύνθετα ER/mMWCNTs ενός πληρωτή η αύξηση της περιεκτικότητας των mMWCNTs (**1D**-δομής) αυξάνει την T_{β} (§ 4.1.1.4).



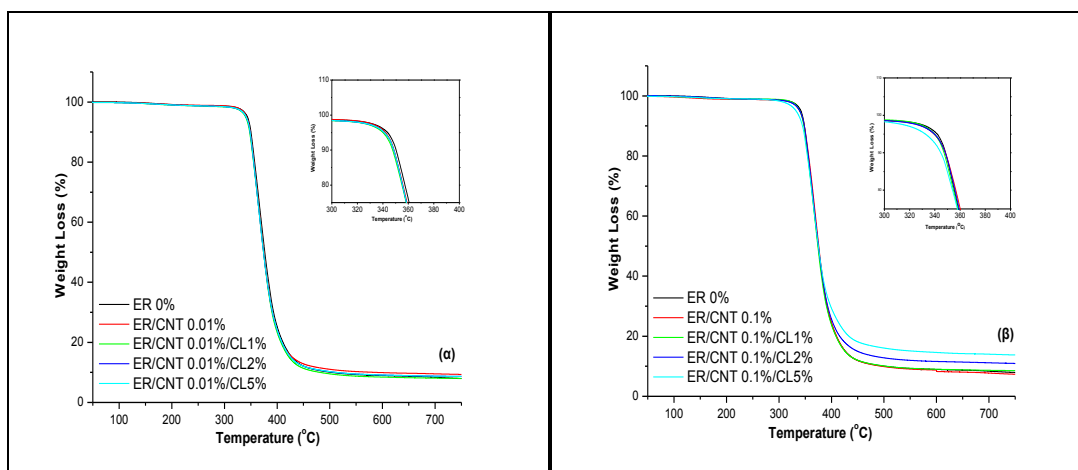
Σχήμα 5.11 Συγκριτικά διαγράμματα του E'' στην περιοχή της β-χαλάρωσης, των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs και αντίστοιχων νανοσύνθετων ενός πληρωτή

Το σχήμα 5.11 παρουσιάζει τις καμπύλες μεταβολής του E'' των υβριδικών συστημάτων: ER/CL30B 2%/mMWCNTs με περιεκτικότητα 0,01%, 0,1% και 0,5%κ.β. σε mMWCNTs (σχ. 5.11(α)) και ER/CL30B/mMWCNTs 0,5% για περιεκτικότητες CL30B 1%, 2% και 5%κ.β. (σχ. 5.11(β)), με τις αντίστοιχες των νανοσύνθετων ενός πληρωτή. Η ταυτόχρονη παρουσία των δύο πληρωτών (CL30B και mMWCNTs) στα υβριδικά συστήματα, επιφέρει μεταβολή του μέτρου των απωλειών στην β-χαλάρωση. Το μέτρο των απωλειών (E'') των υβριδικών συστημάτων εμφανίζεται υψηλότερο των αντίστοιχων νανοσύνθετων με έναν πληρωτή (ER/CL30B και ER/mMWCNTs), αυξανόμενο κυρίως με την περιεκτικότητα των CL30B αλλά και των mMWCNTs. Ειδικότερα, το υβριδικό σύστημα ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,5% ξεπερνά και το E'' της καθαρής εποξειδικής μήτρας. Οι υπολογιζόμενες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T_{β}) από τις καμπύλες μεταβολής E'' , παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με αυτή των προηγούμενων συγκριτικών διαγραμμάτων της μεταβολής της $\tan\delta$ (σχ. 5.10).

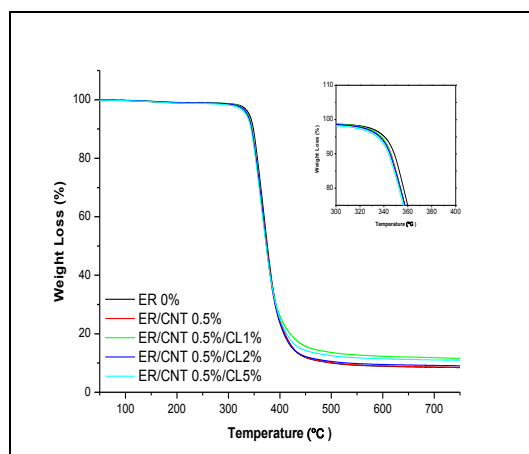
Η μη αναμενόμενη αυτή ισχυρή εξάρτηση της β-χαλάρωσης (short scale motions) μπορεί να αποτελεί έμμεση επιβεβαίωση της συνεργικής δράσης των δύο πληρωτών διαφορετικής νανοδιάστασης (1D και 2D) με την παρουσία τους στα υβριδικά υλικά.

5.1.2. Θερμοσταθμική Ανάλυση

Με την τεχνική της θερμοβαρυτικής ανάλυσης (TGA) πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μεταβολής βάρους (%) στα υβριδικά συστήματα (ER/CL30B/mMWCNTs) σε εύρος θερμοκρασιών από 40°C έως 750°C και ατμόσφαιρα αζώτου με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min. Η απώλεια μάζας των υβριδικών συστημάτων, προερχόμενη από τη διάσπαση της πολυμερικής αλυσίδας, καταγράφηκε και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα συγκεντρωτικά διαγράμματα σύγκρισης των σχημάτων 5.12 και 5.13. Σ' αυτά περιλαμβάνονται οι θερμοσταθμικές καμπύλες: της καθαρής ER, των νανოსύνθετων ER/mMWCNTs με 0,01%, 0,1% και 0,5%κ.β. περιεκτικότητες και των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs με αντίστοιχες περιεκτικότητες mMWCNTs και 1%, 2% και 5%κ.β. περιεκτικότητες CL30B. Από τα διαγράμματα σύγκρισης διαπιστώνεται η επίδραση της παρουσίας των δύο πληρωτών (CL30B και mMWCNTs) διαφορετικής νανοδιάστασης και η επίπτωσή τους στην διαδικασία αποδόμησης της πολυμερικής αλυσίδας.



Σχήμα 5.12 Θερμοσταθμικές καμπύλες: ER, νανοσύνθετου ER/mMWCNTs και υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs περιεκτικότητας mMWCNTs: (α) 0,01%κ.β. και (β) 0,1%κ.β.



Σχήμα 5.13 Θερμοσταθμικές καμπύλες: ER, νανοσύνθετου ER/mMWCNTs και υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs περιεκτικότητας 0,5%κ.β. mMWCNTs

Από τα συγκριτικά διαγράμματα των σχημάτων 5.12 και 5.13 μπορούμε να συμπεράνουμε ότι, η παρουσία των δύο πληρωτών (mMWCNTs και CL30B) επηρεάζει ελαφρώς την θερμοκρασία έναρξης της διάσπασης της εποξειδικής μήτρας ($T_{5\%}$). Η θερμική σταθερότητα

των υβριδικών συστημάτων παρουσιάζεται καλή μέχρι και τους 340°C, με μέγιστη θερμοκρασία αποσύνθεσης πάνω από 360°C.

Η θερμική διάσπαση των υβριδικών συστημάτων και της πολυμερικής μήτρας πραγματοποιείται με τον ίδιο ρυθμό μέχρι τους ~400°C. Στο θερμοκρασιακό διάστημα από 400°C έως 550°C η παρουσία των εγκλεισμάτων εντός της μήτρας φαίνεται να επηρεάζει την θερμική συμπεριφορά των συστημάτων, εφόσον η απώλεια βάρους της καθαρής ρητίνης (ER) πραγματοποιείται πιο απότομα απ' ότι στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs, ιδιαιτέρως για υψηλές συγκεντρώσεις και των δυο πληρωτών.

Μεγαλύτερη φαίνεται η επίπτωση στα υβριδικά συστήματα περιεκτικότητας 0,1%κ.β. mMWCNTs, ενδεχομένως λόγω της καλύτερης διασποράς των νανοσωλήνων, ενώ η παρουσία περισσότερων συσσωματωμάτων για μεγαλύτερη περιεκτικότητα mMWCNTs (0,5%κ.β.) οδηγεί σε περιορισμένη επίδραση.

Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα εμφανίζονται στον πίνακα 5.5., για την καθαρή ER, τα νανოსύνθετα ER/mMWCNTs με 0,01%, 0,1% και 0,5%κ.β. περιεκτικότητες και τα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs όλων των συνδυασμών περιεκτικότητας των πληρωτών.

Πίνακας 5.5 Παράμετροι TGA των νανοςύνθετων ER/mMWCNTs και των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs για μεταβαλλόμενη περιεκτικότητα CL30B

mMWCNTs (%)	0%	0,01%				0,1%				0,5%			
Cloisite 30B (%)	0%	0%	1%	2%	5%	0%	1%	2%	5%	0%	1%	2%	5%
$T_{5\%}$ ($^{\circ}C$)	348,3	349,8	344,9	345,7	343,4	351,6	345,4	346,2	338,3	347,3	341,6	342,8	336,5
% βάρους υπολείματος (στους 600 $^{\circ}C$)	10,7	12,4	10,7	11,2	12,2	13,1	10,9	13,8	14,7	12,8	14,6	13,3	15,1

Στον πίνακα 5.6 παρουσιάζονται επίσης οι τιμές της θερμοκρασίας έναρξης της διάσπασης ($T_{5\%}$) και το παραμένον % υπόλειμμα στους 600°C: της καθαρής εποξειδικής ρητίνης (ER), των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs και οι αντίστοιχες τιμές των νανοςύνθετων ER/CL30B με 1%, 2% και 5%κ.β. περιεκτικότητες.

Πίνακας 5.6 Παράμετροι TGA των νανοςύνθετων ER/CL30B και των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs για μεταβαλλόμενη περιεκτικότητα mMWCNTs

Cloisite 30B (%)	0%	1%				2%				5%			
mMWCNTs (%)	0%	0%	0.01%	0.1%	0.5%	0%	0.01%	0.1%	0.5%	0%	0.01%	0.1%	0.5%
$T_{5\%}$ ($^{\circ}C$)	348,3	347,1	344,9	345,4	341,6	344,8	345,7	346,2	342,8	345,8	343,4	338,3	336,5
% βάρους υπολείματος (στους 600 $^{\circ}C$)	10,7	11,1	10,7	10,9	14,6	11,8	11,2	13,8	13,3	12,6	12,2	14,7	15,1

Από τους πίνακες 5.5 και 5.6 φαίνεται ότι η θερμοκρασία έναρξης της απώλειας βάρους ($T_{5\%}$) όλων των υβριδικών συστημάτων κυμαίνεται σε μικρό εύρος (~10°C), από 336°C μέχρι 346°C. Η $T_{5\%}$ της καθαρής εποξειδικής μήτρας είναι υψηλότερη απ' όλα τα υβριδικά συστήματα, εμφανίζοντας την υψηλότερη θερμική σταθερότητα. Η διαδικασία αποδόμησης ξεκινά σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ως προς της καθαρής ER, για τα νανοςύνθετα ER/mMWCNTs, και παρατηρείται ελαφρά μείωση της $T_{5\%}$ με την αύξηση της περιεκτικότητας των φυλλόμορφων

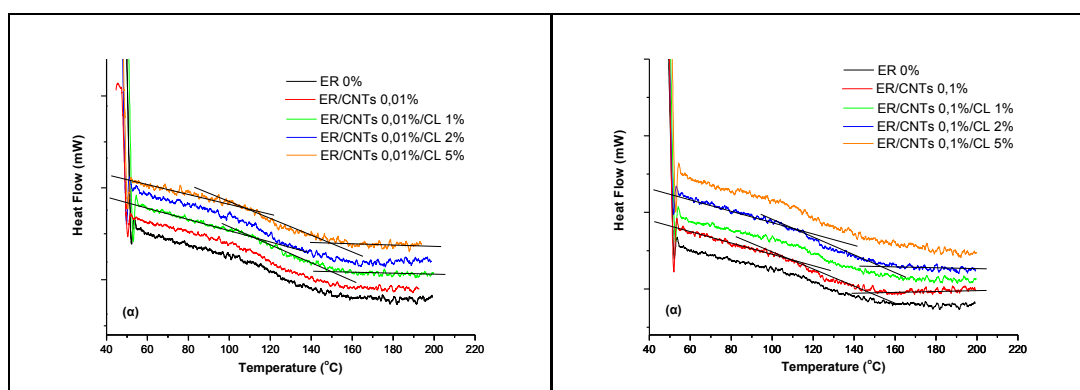
σωματιδίων της αργίλου (CL30B) ως δεύτερης ενισχυτικής φάσης (πίν. 5.5). Μείωση της $T_{5\%}$, ως προς της ER, παρατηρείται για τα νανοσύνθετα ER/CL30B, η οποία γίνεται ακόμα μικρότερη με την αυξημένη παρουσία και των mMWCNTs στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs.

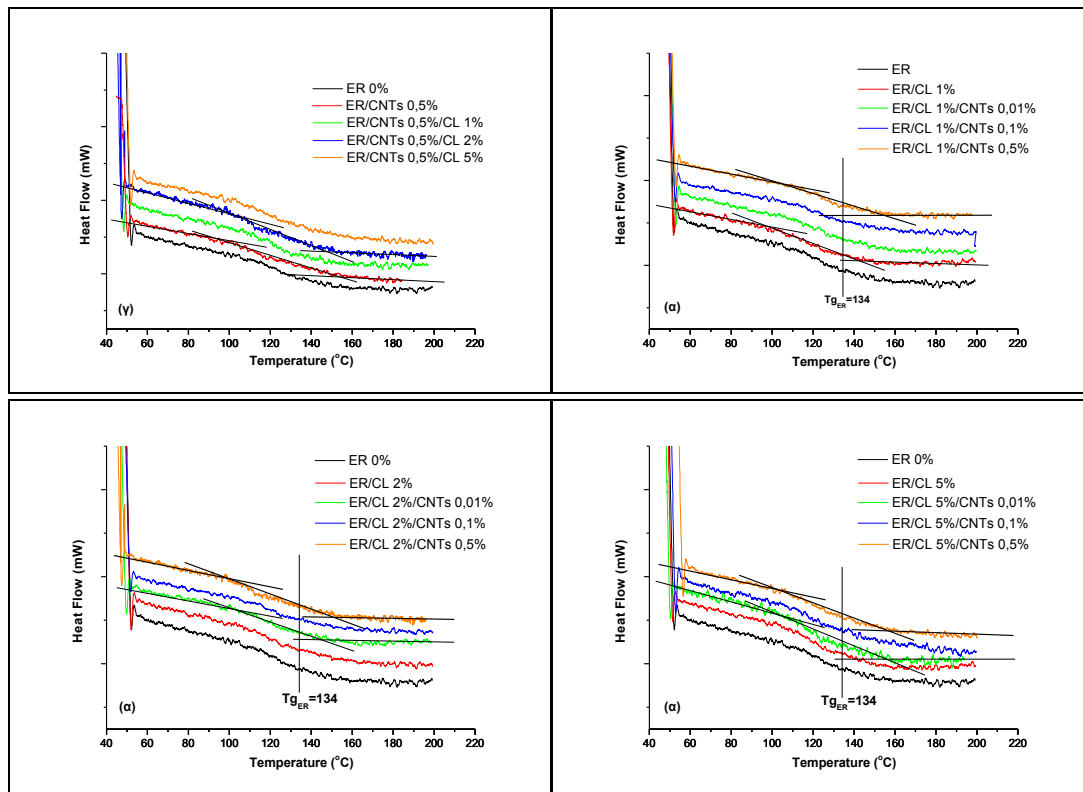
Μπορούμε να συμπεράνουμε ότι, για υψηλές περιεκτικότητες και των δυο πληρωτών (0,5%κ.β. mMWCNTs και 0,5%κ.β. CL30B), η θερμοκρασία έναρξης της διάσπασης ($T_{5\%}$) μειώνεται σημαντικά σε σχέση με της καθαρής εποξειδικής ρητίνης. Η παρατήρηση αυτή ενδεχομένως οφείλεται στο γεγονός ότι οι δύο πληρωτές παρουσιάζουν συνολικά μεγάλη επιφάνεια, που οδηγεί στην αύξηση του ιξώδους κατά την διαδικασία της σύνθεσης, με αποτέλεσμα την δημιουργία και τον εγκλωβισμό φυσαλίδων εντός της μάζας του υβριδικού υλικού. Η καλύτερη θερμική σταθερότητα παρουσιάζεται στα υβριδικά συστήματα που περιέχουν μικρές σχετικά περιεκτικότητες πληρωτών, mMWCNTs 0.01% και 0,1%κ.β. με CL30B 1% και 2%κ.β., με το υβριδικό σύστημα ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,1% να εμφανίζει την υψηλότερη τιμή $T_{5\%}=346,2^{\circ}\text{C}$.

Η καθαρή πολυμερική μήτρα εμφανίζει χαμηλότερο υπολειμματικό βάρος (%), απ' όλα τα νανοσύνθετα (ER/mMWCNTs και ER/CL30B) στους 600°C , όπως φαίνεται στους πίνακες 5.9 και 5.10. Επίσης, η υψηλή %κ.β. περιεκτικότητα σε φυλλόμορφη άργιλο (5%κ.β. CL30B) αυξάνει σημαντικά το αντίστοιχο % βάρος υπολείμματος του σύνθετου, μειώνοντας έτσι την απώλεια βάρους κατά την αποδόμηση του υβριδικού συστήματος, ενδεικτική της αντίστασης στην ευφλεκτότητα των παραγόμενων σύνθετων υλικών.

5.1.3. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) για το σύνολο των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs υπολογίσθηκαν οι αντίστοιχες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T_g) σε θερμοκρασιακή περιοχή από 50°C μέχρι 200°C και ρυθμό θέρμανσης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Στο σχήμα 5.14 παρουσιάζονται σε σύγκριση με θερμογραφήματα DSC των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs για διάφορες περιεκτικότητες πληρωτών. Στο κάθε διάγραμμα περιλαμβάνονται οι καμπύλες: της καθαρής ER, του αντίστοιχου νανοσύνθετου ER/mMWCNTs ορισμένης περιεκτικότητας (0,01%, 0,1% και 0,5%κ.β. mMWCNTs) και αντίστοιχης περιεκτικότητας mMWCNTs υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs με μεταβαλλόμενη περιεκτικότητα 1%, 2% και 5%κ.β. CL30B.





Σχήμα 5.14 Διαγράμματα σύγκρισης θερμογραφημάτων DSC: καθαρής ER, νανοσύνθετων ER/mMWCNTs και υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs

Από τα διαγράμματα του σχήματος 5.14 γίνεται εμφανές ότι, η ταυτόχρονη παρουσία των δύο πληρωτών διαφορετικής νανοδιάστασης (τροποποιημένης φυλλόμορφης αργίλου (CL30B) και τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα (mMWCNTs)), τείνει να μετατοπίσει σε χαμηλότερες τιμές την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) των υβριδικών συστημάτων με αποτέλεσμα την σχετικά πρόωρη πλαστικοποίηση του πολυμερούς.

Οι θερμοκρασίες $T_{g(DSC)}$ που προσδιορίζονται μέσω του σημείου καμπής της μετάβασης στα αντίστοιχα θερμογράμματα DSC (δείχνεται στα διαγράμματα του σχήματος 5.14) παρατίθενται στον πίνακα 5.7. Στον πίνακα συμπεριλαμβάνονται επίσης οι υπολογισθείσες τιμές της $T_{g(μέση)}$, από την μεταβολή της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$) των μετρήσεων DMA του πίνακα 5.3. Για πιο ολοκληρωμένη σύγκριση περιλαμβάνονται και οι T_g τιμές της καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/mMWCNTs με αντίστοιχες περιεκτικότητες (0,01%, 0,1% και 0,5%κ.β.).

Πίνακας 5.7 Θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης υπολογισμένες με τις τεχνικές DSC και DMA (μέση τιμή): ER, νανοσύνθετων ER/mMWCNTs και υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs

mMWCNTs (%)	0%	0,01%				0,1%				0,5%			
		0%	1%	2%	5%	0%	1%	2%	5%	0%	1%	2%	5%
T_g (°C) (DSC)	134,1	132,4	128,9	130,1	127,1	137,8	130,7	128,8	127,8	143,7	132,6	124,5	126,8
$T_{g(μέση)}$ (°C) (DMA)	157,7	151,7	151,9	151,1	147,6	157,4	151,0	150,4	150,0	167,3	153,3	140,4	147,1
ΔT_g (°C)	23,6	19,3	23,0	21,0	20,5	19,6	20,3	21,6	22,2	23,6	20,7	15,9	20,3

Στον πίνακα 5.8, συμπεριλαμβάνονται οι υπολογισθείσες τιμές της $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$, από την μεταβολή της εφαπτομένης ($\tan\delta$) και του μέτρου (E'') των απωλειών στις μετρήσεις DMA του πίνακα 5.4, μαζί με τις $T_{g(DSC)}$ των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs όπως προσδιορίστηκαν από τα αντίστοιχα θερμογράμματα DSC του σχήματος 5.14. Στον πίνακα παρουσιάζονται επίσης, οι τιμές T_g της καθαρής ER και των νανοσύνθετων ER/CL30B με περιεκτικότητες (1%, 2% και 5%κ.β.) για την εξαγωγή των συμπερασμάτων.

Πίνακας 5.8 Θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης υπολογισμένες με τις τεχνικές DSC και DMA (μέση τιμή): ER, νανοσύνθετων ER/CL30B και υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs

Cloisite 30B (%)	0%	1%				2%				5%			
		0%	0.01%	0.1%	0.5%	0%	0.01%	0.1%	0.5%	0%	0.01%	0.1%	0.5%
mMWCNTs (%)	0%	0%	0.01%	0.1%	0.5%	0%	0.01%	0.1%	0.5%	0%	0.01%	0.1%	0.5%
T_g (°C) (DSC)	134,1	126,1	128,9	130,7	132,6	131,4	130,1	128,8	124,5	128,1	127,1	127,8	126,8
$T_{g\mu\epsilon\sigma\eta}$ (°C) (DMA)	157,7	149,2	151,9	151,0	153,3	152,5	151,1	150,4	140,4	150,9	147,6	150,0	147,1
ΔT_g (°C)	23,6	23,1	23,0	20,3	20,7	21,1	21,0	21,6	15,9	22,8	20,5	22,2	20,3

Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης από τις μετρήσεις DSC ($T_{g(DSC)}$) κυμαίνονται από 124°C μέχρι 133°C, για όλα τα υβριδικά συστήματα όπως φαίνεται από τους πίνακες 5.7 και 5.8.

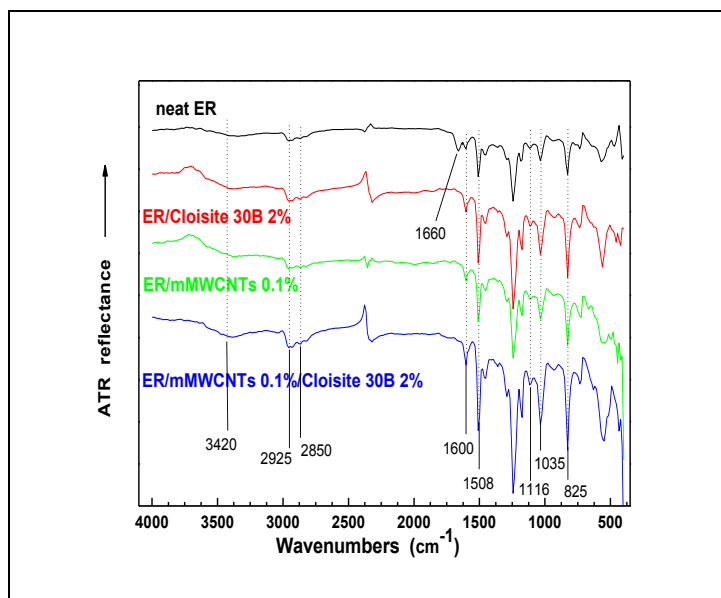
Η παρουσία των νανοσωλήνων άνθρακα στα νανοσύνθετα ER/mMWCNTs μετατοπίζει την T_g , όπως έχει ήδη διαπιστωθεί (§ 4.1.5), σε χαμηλότερες θερμοκρασίες καθώς για μικρές περιεκτικότητες οι mMWCNTs δρουν ως πλαστικοποιητές. Από την άλλη μεριά για μεγαλύτερες περιεκτικότητες mMWCNTs η α-χαλάρωση (T_g) μετατοπίζεται σε αρκετά υψηλότερες θερμοκρασίες, ως προς της καθαρής εποξειδικής μήτρας (πίν. 5.7), δηλαδή οι νανοσωλήνες παρουσιάζουν αντίθετη δράση ως αντι-πλαστικοποιητές λόγω της δημιουργίας συσσωματωμάτων. Η παρουσία και της δεύτερης ενισχυτικής φάσης, αυτής της φυλλόμορφης αργίλου (CL30B), μεταβάλλει τις τιμές της T_g των παραγόμενων υβριδικών συστημάτων προς σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες σταδιακά με αύξηση της περιεκτικότητας της αργίλου. Επίσης, όπως έχει επισημανθεί και στο προηγούμενο κεφάλαιο (§4.1.5), η παρουσία των νανοσωματιδίων της φυλλόμορφης αργίλου (CL30B) στα νανοσύνθετα ER/CL30B μετατοπίζει την T_g σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (πίν. 5.8), τα οποία δρουν ως πλαστικοποιητές των νανοσύνθετων. Η παρουσία των νανοσωλήνων άνθρακα (mMWCNTs) ως δεύτερης ενισχυτικής φάσης των παραγόμενων υβριδικών συστημάτων, μετατοπίζει επίσης τις T_g προς ακόμη χαμηλότερες θερμοκρασίες, ιδίως όσο αυξάνονται οι περιεκτικότητες και πληρωτών. Η παρατηρούμενη συμπεριφορά στις τιμές της T_g όπως παρατηρήθηκε από μετρήσεις DSC, είναι αντίστοιχη της α-χαλάρωσης μέσω των τιμών T_g που προσδιορίστηκαν από μετρήσεις DMA. Συγκρίνοντας τιμές T_g των δύο τεχνικών διαπιστώνεται μέση διαφορά πάνω από ~20°C, κυμαινόμενη περίπου $\Delta T_g \approx 20-23^\circ\text{C}$, για όλα τα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs (πίνακες 4.7 και 4.8). Το υβριδικό σύστημα ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,5% είναι το μόνο που παρουσιάζει μικρότερη διαφορά μεταξύ των T_g ($\Delta T_g = 15,9^\circ\text{C}$) και ταυτόχρονα ελάχιστες τιμές θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης, $T_{g(DSC)} = 128,8^\circ\text{C}$ και $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)} = 140,4^\circ\text{C}$.

Πρέπει στο σημείο αυτό να σημειώσουμε ότι τα νανοσύνθετα ER/CL30B 2% και ER/mMWCNTs 0,05%, σύμφωνα με προηγούμενους υπολογισμούς (§4.5.3 και §4.1.3), παρουσίασαν μικρότερη πυκνότητα σταυροδεσίματος και μικρότερο πλήθος σταυροδεσμών.

5.1.4. Φασματοσκοπία FT-IR

Στο σχήμα 5.15 παρουσιάζεται ενδεικτικό συγκριτικό διάγραμμα με τα φάσματα υπεράθρου ATR-FTIR: της καθαρής εποξειδικής ρητίνης (ER), των νανοσύνθετων ER/CL30B 2% και ER/mMWCNTs 0,1%, και του υβριδικού συστήματος ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,1%. Όπως φαίνεται από το σχήμα 5.15 τα φάσματα δεν παρουσιάζουν εμφανείς διαφορές, δεδομένου ότι κυριαρχούν οι ταινίες της πολυμερούς εποξειδικής μήτρας (ER), ενώ οι περιεκτικότητες των πληρωτών είναι σχετικά μικρές. Το γεγονός αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την ενδεχόμενη επικάλυψη των ασθενών δονήσεων των πληρωτών από τις ισχυρές ταινίες δόνησης της πολυμερικής μήτρας.

Στο φάσμα της καθαρής εποξειδικής ρητίνης (ER) ανιχνεύονται η εποξυ- και η αιθερ- ομάδες στην ταινία μεταξύ 1116 και 1140cm^{-1} [490]. Επίσης, οι εμφανιζόμενες ταινίες μεταξύ 2925cm^{-1} και 2850cm^{-1} οφείλονται σε δονήσεις έκτασης δεσμών C-H των μεθυλενο- ($-\text{CH}_2-$) και μεθυλο- ($-\text{CH}_3$) ομάδων. Ταινίες που παρατηρούνται στους 827cm^{-1} , 1035cm^{-1} , 1116cm^{-1} , 1508cm^{-1} και 1600cm^{-1} αποδίδονται σε δονήσεις των δεσμών C-C (αρωματικών δακτυλίων) της εποξειδικής ρητίνης, όπως έχει αναφερθεί (§ 4.1.6).

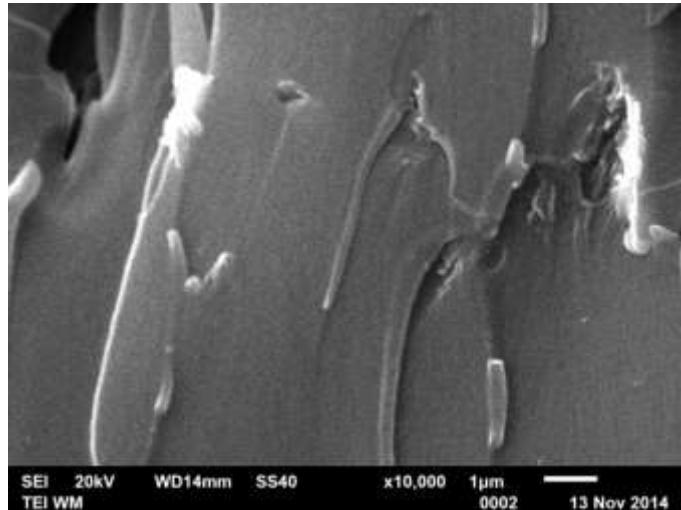


Σχήμα 5.15 Φάσματα FT-IR καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/CL30B 2%, ER/mMWCNTs 0,1% και του υβριδικού συστήματος ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,1%

Συγκρίνοντας τα φάσματα της καθαρής ER με αυτά των νανοσύνθετων (ER/CL30B 2%, ER/mMWCNTs 0,1%) και του υβριδικού συστήματος (ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,1%) παρατηρούμε ότι η παρουσία των πληρωτών (mMWCNTs και CL30B) διαπιστώνεται από την εξαφάνιση της ταινίας στους 1660cm^{-1} που όπως αναφέρθηκε στις αντίστοιχες παραγράφους (§4.1.6 και §4.5.6) αποδίδεται στην παρουσία αμιδικών ομάδων. Επίσης, η απουσία σημαντικής απορρόφησης στους 3420cm^{-1} στα φάσματα των νανοσύνθετων παραπέμπει στην απουσία αμινομάδων ($-\text{NH}_2$), γεγονός που σε συνδυασμό με την εμφάνιση δόνησης στους 1035cm^{-1} που αποδίδεται σε δόνηση έκτασης του δεσμού C-N⁺, επιβεβαιώνει την αντίδραση της αμινομάδας του σκληρυντή TETA με την εποξυ-ομάδα της πολυμερικής μήτρας [216, 462, 467].

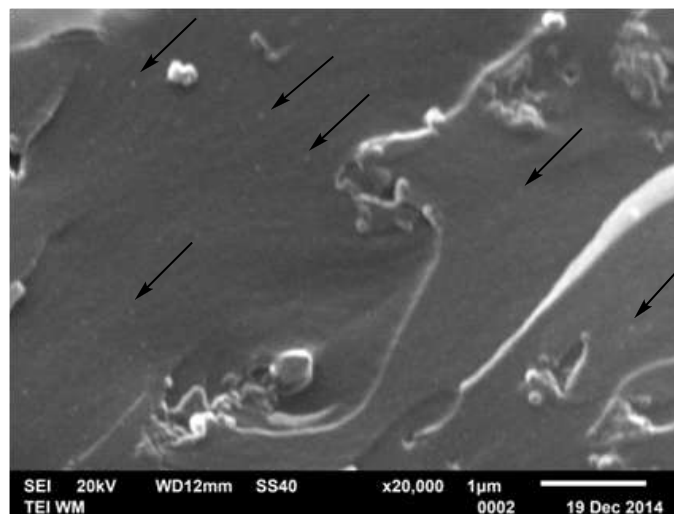
5.1.5. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης - SEM

Εξέταση της επιφανειακής κατάστασης και της μορφολογίας των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs που παρασκευάστηκαν πραγματοποιήθηκε με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Ελέγχεται ο βαθμός διασποράς των εγκλεισμάτων και εμμέσως η αποδοτικότητα της παρασκευής με επί τόπου (in-situ) πολυμερισμό των σύνθετων υλικών. Η απεικόνιση SEM του σχήματος 5.16 παρουσιάζει την επιφάνεια θραύσης δείγματος καθαρής εποξειδικής ρητίνης (ER) που παρασκευάστηκε με την ίδια ακριβώς διαδικασία σύνθεσης, όπως και τα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs.



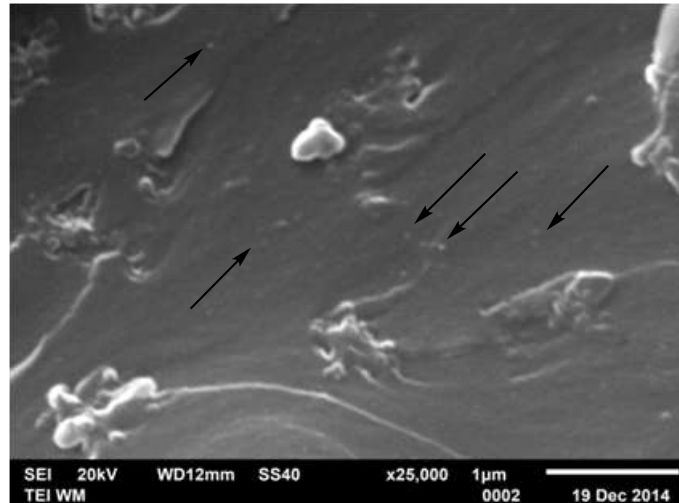
Σχήμα 5.16 Απεικόνιση SEM καθαρής εποξειδικής μήτρας

Στα σχήματα 5.17 και 5.18 παρουσιάζονται απεικονίσεις SEM θραυσμάτων των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B 2%/mMWCNTs με περιεκτικότητες 0,1% και 0,5%κ.β. σε mMWCNTs. Όπως προκύπτει και από τις απεικονίσεις SEM, η σύνθεση των υβριδικών συστημάτων ήταν επιτυχής, ενώ ο βαθμός διασποράς των εγκλεισμάτων παρουσιάζεται πολύ ικανοποιητικός, με εμφανή τη διασπορά των νανοσωματιδίων mMWCNTs στο εσωτερικό της πολυμερικής μήτρας που ενδεικτικά υποδεικνύονται από τα μαύρα βέλη.



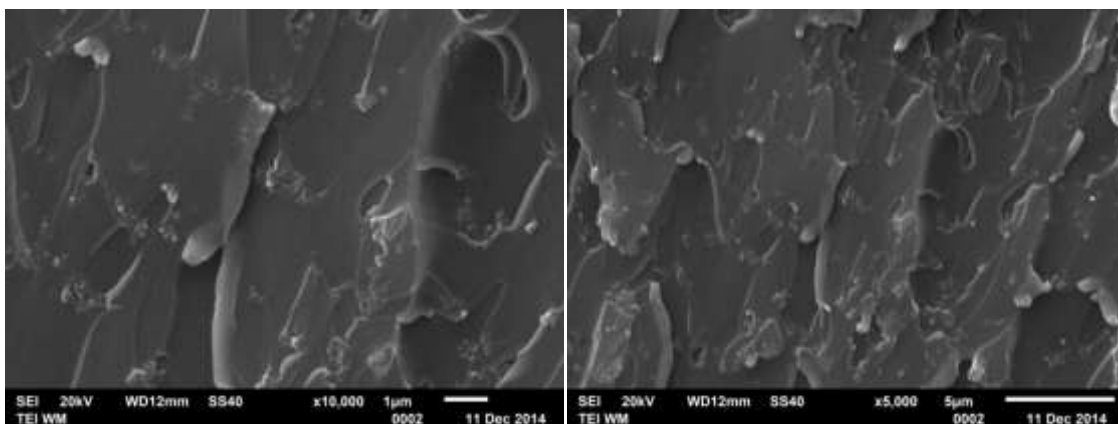
Σχήμα 5.17 Απεικόνιση SEM του υβριδικού συστήματος ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,1%

Η απεικόνιση SEM (σχ. 5.17) ενός θραύσματος του υβριδικού συστήματος ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,1%, δείχνει μία ικανοποιητική και αρκετά ομοιόμορφη διασπορά των πληρωτών. Εδώ, οι συστάδες-συσσωματώματα των νανοσωματιδίων mMWCNTs παρουσιάζονται εμφανώς μικρότερου μεγέθους απ' ό,τι στα αντίστοιχα νανοςύνθετα ER/mMWCNTs (§4.1.7), πιθανώς λόγω της ταυτόχρονης παρουσίας των νανοσωματιδίων της φυλλόμορφης αργίλου ως δεύτερης ενισχυτικής φάσης.



Σχήμα 5.18 Απεικόνιση SEM του υβριδικού συστήματος ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,5%

Ειδικότερα στο σχήμα 5.18, η απεικόνιση SEM θραύσματος του δείγματος ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,5% εμφανίζει σημαντικά ομοιόμορφη διασπορά της ενισχυτικής φάσης των mMWCNTs εντός της εποξειδικής μήτρας. Η σχετικά υψηλή περιεκτικότητα mMWCNTs (0,5%κ.β.) λογικά θα ενίσχυε την παρουσία συσσωματωμάτων, όπως άλλωστε έχει αναφερθεί ήδη για τα νανοςύνθετα ER/mMWCNTs ενός πληρωτή (§4.1.7). Παρόλα αυτά παρουσιάζεται σημαντικά καλύτερος βαθμός διασποράς των mMWCNTs, με την παρουσία και της δεύτερης ενισχυτικής φάσης της φυλλόμορφης αργίλου (CL30B). Το γεγονός αυτό αποτελεί ακόμη μία ένδειξη της συνέργειας των δύο πληρωτών διαφορετικής νανοδιάστασης (CL30B και mMWCNTs), επιβεβαιώνοντας αντίστοιχες παρατηρήσεις, με τις μετρήσεις DMA για το ίδιο υβριδικό σύστημα.



Σχήμα 5.19 Απεικονίσεις SEM του υβριδικού συστήματος ER/CL30B 5%/mMWCNTs 0,1%

Στο σχήμα 5.19 παρουσιάζονται απεικονίσεις SEM του υβριδικού συστήματος ER/CL30B 5%/mMWCNTs 0,1% με αυξημένη περιεκτικότητα σε άργιλο CL30B (5%κ.β.). Στην επιφάνεια των θραυσμάτων διαπιστώνονται τα συσσωματώματα πληρωτών, ακόμα και σε αρκετά μικρή μεγέθυνση (x5000). Το γεγονός μπορεί να αποδοθεί στην υψηλή περιεκτικότητα σε φυλλόμορφο πληρωτή (CL30B), όπως έχει παρατηρηθεί και στην αντίστοιχη παράγραφο (§4.5.6) για τα νανοσύνθετα ER/CL30B ενός πληρωτή.

5.2. Υβριδικό σύστημα ER/Cloisite 30B/Carbon Black

Στην παράγραφο αυτή μελετώνται τα υβριδικά συστήματα με δύο πληρωτές διαφορετικής νανοδιάστασης που συνδυαστικά προστέθηκαν εντός της εποξειδικής πολυμερικής μήτρας. Για την παρασκευή των υβριδικών συστημάτων χρησιμοποιήθηκαν ως εγκλείσματα: η τροποποιημένη άργιλος (μοντμοριλλονίτης - Cloisite 30B, 2D-δομής) και νανοσωματίδια άνθρακα (Carbon Black, 3D-δομής). Με τον χαρακτηρισμό των υβριδικών υλικών αυτών επιδιώκεται η διερεύνηση αλληλεπίδρασης και της συνέργειας μεταξύ των δύο νανοπληρωτών και της πολυμερικής μήτρας με στόχο τη βελτίωση της διασποράς των εγκλεισμάτων εντός της μήτρας, την αύξηση του βαθμού ομογενοποίησης, αλλά και την ενδεχόμενη επίδρασή τους στη δημιουργία της διεπιφάνειας πληρωτών-εποξειδικής μήτρας. Οι περιεκτικότητες των εγκλεισμάτων διατηρήθηκαν 2% και 5%κ.β. σε CL30B και αντίστοιχα 0,5% και 2%κ.β. σε CB.

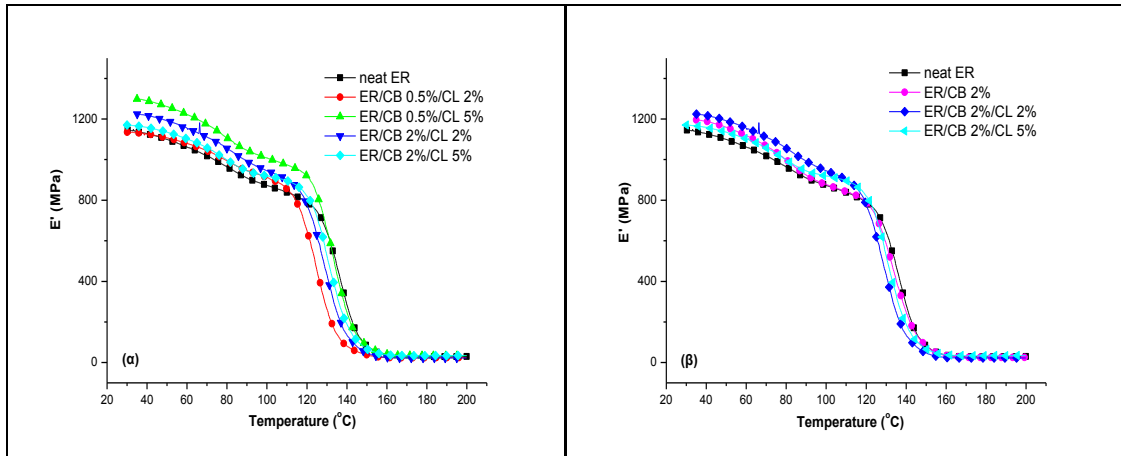
Η συμπεριφορά των υβριδικών συστημάτων προκύπτει με την ανάλυση των αποτελεσμάτων που ελήφθησαν μέσω των φασματοσκοπικών μεθόδων (SEM και EDS), περίθλασης ακτίνων-X (XRD) και των τεχνικών δυναμομηχανικής και θερμικής ανάλυσης (DMA και DSC) κατά τον χαρακτηρισμό των υλικών.

5.2.1. Δυναμική Μηχανική Ανάλυση

Ο συνδυασμός των δύο πληρωτών (CL30B και CB) διαφορετικής νανοδιάστασης, διερευνήθηκε ως προς την επίδραση επί της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς της εποξειδικής ρητίνης, με την τεχνική της δυναμικής θερμομηχανικής ανάλυσης (DMA). Τα αποτελέσματα της α-χαλάρωσης των υβριδικών συστημάτων: ER/CL30B 2%/CB με 0,5% και 2%κ.β. και ER/CL30B 5%/CB με 0,5% και 2%κ.β., παρουσιάζονται για θερμοκρασιακό εύρος από 30⁰C έως και 200⁰C.

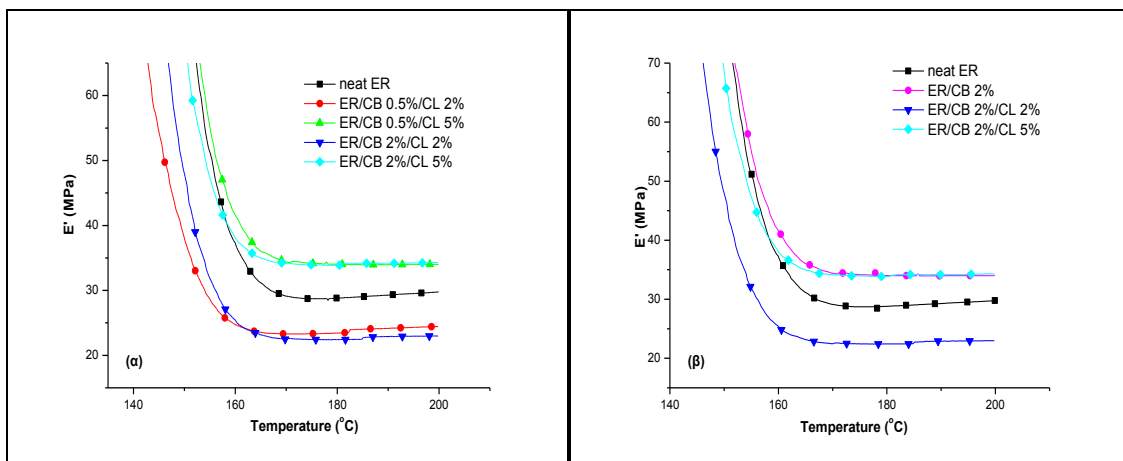
5.2.1.1. Σύγκριση της μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης (E')

Μέσω των διαγραμμάτων σύγκρισης των καμπυλών μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης (E') για τα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB αξιολογείται η ιξωδοελαστική συμπεριφορά των σύνθετων, σε σύγκριση με την καθαρή εποξειδική ρητίνη. Στο σχήμα 5.20 παρουσιάζονται ενδεικτικά διαγράμματα σύγκρισης μεταξύ: καθαρής ER και υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB με συνδυασμούς περιεκτικότητας 2%κ.β. και 5%κ.β. σε CL30B και διαφορετικές 0,5 και 2%κ.β. σε CB (σχ. 5.20(α)), όπως και της καθαρής ER, με το νανοσύνθετο ER/CB 2% και τα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB 2%. (σχ. 5.20(β)).



Σχήμα 5.20 Διαγράμματα σύγκρισης του E' συναρτήσει της θερμοκρασίας, καθαρής ER, υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB και νανοσύνθετου ER/CB 2%

Από τα διαγράμματα του σχήματος 5.20 γίνεται φανερό ότι το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης των υβριδικών συστημάτων επηρεάζεται κυρίως στην υαλώδη περιοχή, ενώ παρουσιάζει ελάχιστη επίδραση στην ελαστομερή. Είναι επίσης εμφανές ότι, για το σύνολο των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB σε όλους τους συνδυασμούς περιεκτικότητας σε πληρωτές, διατηρείται υψηλότερο το μέτρο αποθήκευσης (E'), για θερμοκρασίες μέχρι και πάνω από $\sim 120^\circ\text{C}$, σε σχέση με το E' της καθαρής ρητίνης, όπως έχει αναφερθεί (§4.3.1.1) και για τα αντίστοιχα νανοσύνθετα ER/CB (σχ. 5.20(β)). Σε υψηλότερες θερμοκρασίες των 120°C παρουσιάζονται, μικρότερες τιμές του E' της καθαρής ER, για τα υβριδικά συστήματα ιδίως με την χαμηλότερη περιεκτικότητα (2%κ.β.) σε φυλλόμορφη άργιλο CL30B (σχ. 5.21(α)). Ειδικότερα για το υβριδικό σύστημα ER/CL30B 5%/CB 0,5% το μέτρο αποθήκευσης εμφανίζεται υψηλότερο (σχ. 5.21(α)), τόσο της καθαρής ER, όσο και των υπολοίπων υβριδικών συστημάτων για όλο το φάσμα των θερμοκρασιών.



Σχήμα 5.21 Διαγράμματα σύγκρισης του E' στην ελαστομερή θερμοκρασιακή περιοχή, καθαρής ER, υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB και νανοσύνθετου ER/CB 2%

Επίσης, στο σχήμα 5.21 παρουσιάζονται οι καμπύλες μεταβολής του E' της καθαρής εποξειδικής μήτρας, των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB και του νανοσύνθετου ER/CB 2% στην ελαστομερή κατάσταση. Απ' το διάγραμμα 5.21(β), προκύπτει ότι τα υβριδικά συστήματα με την υψηλότερη περιεκτικότητα CL30B (5%κ.β.), εμφανίζουν μεγαλύτερο μέτρο αποθήκευσης (E'), σε σχέση με την εποξειδική μήτρα, για θερμοκρασίες υψηλότερες της

υαλώδους μετάβασης ($T > T_g$). Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι, η αύξηση της περιεκτικότητας του δεύτερου πληρωτή (CB) δεν φαίνεται να επηρεάζει την συμπεριφορά του σύνθετου στην ελαστική κατάσταση (σχ. 5.21(α)), ενώ αντιθέτως η αυξημένη περιεκτικότητα του φυλλόμορφου πληρωτή CL30B (5%κ.β.) αυξάνει σημαντικά, και ως προς την καθαρή ER, το μέτρο αποθήκευσης (E') του υβριδικού συστήματος.

Από τις καμπύλες μεταβολής του E' (σχ. 5.20) επιλέγονται δύο συγκεκριμένες θερμοκρασίες, από το συνολικό θερμοκρασιακό εύρος, για την σύγκριση μεταξύ των τιμών του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης (E') στις διαφορετικές περιεκτικότητες του συστήματος ρητίνης/πηλού/νανοσωματιδίων άνθρακα και των νανοσύνθετων ER/CB. Οι τιμές του E' που προσδιορίστηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 5.9, για χαμηλή θερμοκρασία (40°C, υαλώδη κατάσταση) και στην ελαστομερή περιοχή σε υψηλή θερμοκρασία (180°C).

Πίνακας 5.9 Δυναμικά μέτρα αποθήκευσης καθαρής ER, υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB και νανοσύνθετων ER/CB σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες

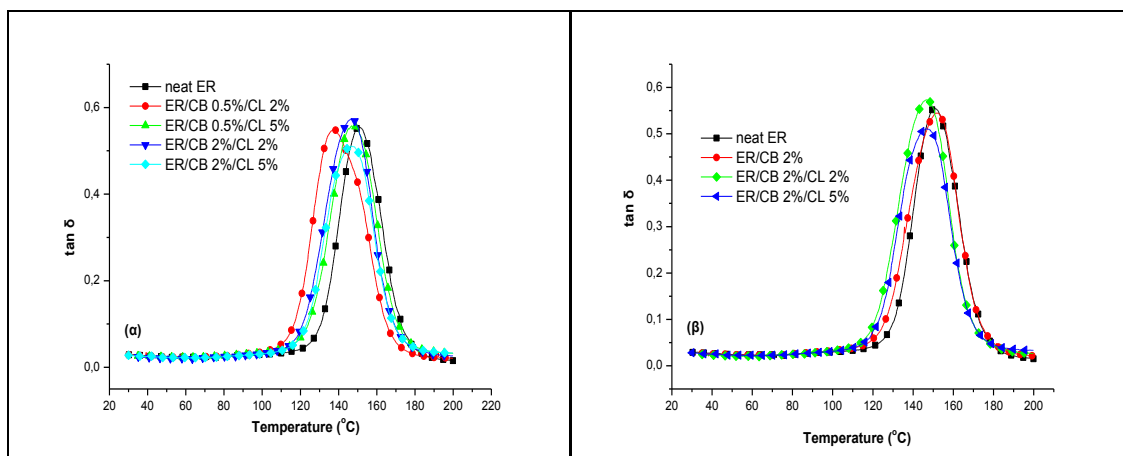
CB (% κ.β.)	Cloisite 30B (% κ.β.)	E' (MPa)	
		(40°C)	(180°C)
0%	0%	1119,7	28,7
0,5%	0%	1056,2	38,6
	2%	1131,8	23,4
	5%	1288,7	34,0
2,0%	0%	1187,5	35,4
	2%	1228,4	22,5
	5%	1162,0	33,8

Από τον πίνακα 5.9 παρατηρούμε ότι το υβριδικό σύστημα ER/CL30B 5%/CB 0,5% εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές μέτρου αποθήκευσης (E'), ως προς την καθαρή ER και τα υπόλοιπα υβριδικά συστήματα, τόσο σε χαμηλή (40°C) όσο και σε υψηλή (180°C) θερμοκρασία. Η αυξημένη περιεκτικότητα του φυλλόμορφου πληρωτή CL30B (5%κ.β.) φαίνεται να ενισχύει την συμπεριφορά του υβριδικού συστήματος στην ελαστομερή κατάσταση, επιτυγχάνοντας σημαντικά υψηλότερες τιμές E' , αυξημένες κατά ~18.5%, ως προς της καθαρής ER, και κοντά στις τιμές του E' των αντίστοιχων νανοσύνθετων ενός πληρωτή ER/CB ή ER/CL30B. Αντιθέτως, στην υαλώδη κατάσταση (40°C) διαπιστώνεται ότι, ενώ το E' των νανοσύνθετων ER/CL30B αντίστοιχης περιεκτικότητας υπολογίζεται μικρότερο της καθαρής ER (§4.5.1.1), ενώ το υβριδικό σύστημα ER/CL30B/CB παρουσιάζει υψηλότερο μέτρο αποθήκευσης από της καθαρής ER, όπως και τα αντίστοιχα νανοσύνθετα ER/CB (§ 4.3.1.1). Πιθανώς, λόγω της ταυτόχρονης παρουσίας των δύο εγκλεισμάτων (CL30B και CB) διαφορετικής νανοδιάστασης, εμφανίζεται συνέργεια/αλληλεπίδραση μεταξύ των πληρωτών η οποία προσδίδει ιδιαίτερη συμπεριφορά, όπως παρατηρείται στη συνέχεια και από την μεταβολή της T_g και του E'' .

5.2.1.2. Σύγκριση μεταβολής $\tan\delta$ και μέτρου απωλειών

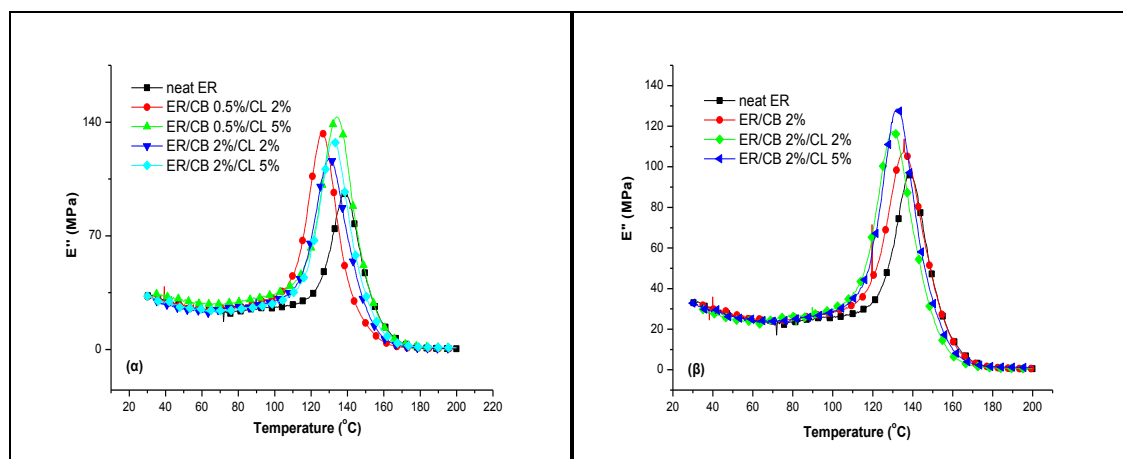
Στο σχήμα 5.22 παρουσιάζονται ενδεικτικά διαγράμματα σύγκρισης μεταξύ καθαρής ER και υβριδικών συστημάτων: ER/CL30B 2%/CB με περιεκτικότητες 0,5% και 2%κ.β. και

ER/CL30B 5%/CB επίσης με 0,5% και 2%κ.β. περιεκτικότητες (σχ. 5.22(α)), και νανοσύνθετου ER/CB 2% με τα αντίστοιχης περιεκτικότητας CB (2%κ.β.) υβριδικά συστήματα (σχ. 5.22(β)).



Σχήμα 5.22 Διαγράμματα σύγκρισης της $\tan\delta$ συναρτήσει της θερμοκρασίας, καθαρής ER, υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB και νανοσύνθετου ER/CB 2%

Όλα τα υβριδικά συστήματα εμφανίζουν μικρότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) ως προς την T_g της καθαρής εποξειδικής μήτρας, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.22. Επίσης, τα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB με την μικρότερη περιεκτικότητα φυλλόμορφης αργίλου CL30B (2%κ.β.) παρουσιάζουν μετατόπιση της T_g σε χαμηλότερη θερμοκρασία, ειδικότερα για την μικρή περιεκτικότητα CB (0,5%κ.β.). Ταυτόχρονα, το ύψος κορυφής της καμπύλης μεταβολής $\tan\delta$ παραμένει συγκρίσιμο με αυτό της καθαρής ER, σχεδόν για το σύνολο των υβριδικών υλικών, με ελαφρά μόνο μείωση να παρατηρείται για το δοκίμιο με τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες πληρωτών ER/CL30B 5%/CB 2%.



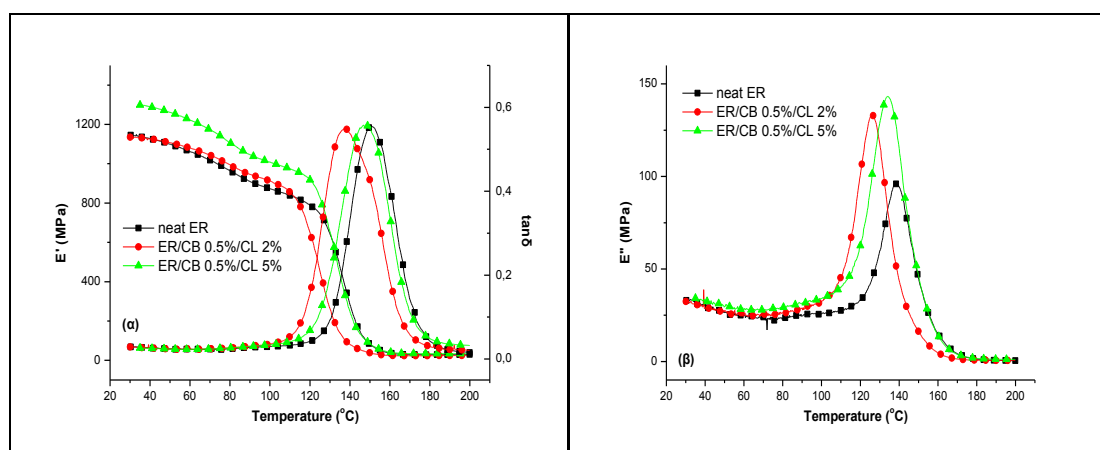
Σχήμα 5.23 Διαγράμματα σύγκρισης του E'' καθαρής ER, υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB και νανοσύνθετου ER/CB 2%

Στο σχήμα 5.23 για όλα τα υβριδικά υλικά που παρασκευάστηκαν παρατηρείται μετατόπιση της T_g προς μικρότερες θερμοκρασίες και ταυτόχρονη σημαντική αύξηση του ύψους κορυφής της καμπύλης. Από τα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB, αυτό με την μικρότερη περιεκτικότητα φυλλόμορφης αργίλου CL30B (2%κ.β.) ευνοεί την μετατόπιση της T_g σε χαμηλότερη θερμοκρασία, αντίστοιχη με την συμπεριφορά της $\tan\delta$ καμπύλης μεταβολής (σχ. 5.22). Όσον αφορά το ύψος κορυφής της καμπύλης E'' , αντίθετα με της $\tan\delta$ (σχ. 5.22),

αυξάνεται σημαντικά στα υβριδικά συστήματα ως προς της καθαρής ER. Η μεγαλύτερη αύξηση ύψους κορυφής παρατηρείται στο υβριδικό σύστημα ER/CL30B 5%/CB 0,5%. Ως προς το σχήμα, η εμφανιζόμενη κορυφή παρουσιάζεται οξύτερη για μεγαλύτερα ύψη και ευρύτερη σε χαμηλότερα.

5.2.1.3. Σύγκριση μεταβολής E' , $\tan\delta$ και E'' για μεταβαλλόμενο CL30B

Στα συγκριτικά διαγράμματα του σχήματος 5.24 παρουσιάζονται ενδεικτικές καμπύλες μεταβολής των μέτρων απορρόφησης (E') και απωλειών (E'') και της εφαιπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$), των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB 0,5% για διαφορετικές περιεκτικότητες σε φυλλόμορφο πηλό CL30B (2% και 5%κ.β.). Η σχετική σύγκριση πραγματοποιείται μεταξύ των δύο υβριδικών συστημάτων και ως προς την καθαρή ER.



Σχήμα 5.24 Ενδεικτικά συγκριτικά διαγράμματα των: E' και $\tan\delta$ (α) και E'' (β), καθαρής ER και υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB 0,5%κ.β. με μεταβαλλόμενο CL30B (2% και 5%κ.β.)

Από τα διαγράμματα του σχήματος 5.24 επιβεβαιώνεται ότι, η αυξημένη παρουσία (5%κ.β.) φυλλόμορφης αργίλου (CL30B, 2D-δομής) στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB 0,5%, με σταθερή περιεκτικότητα CB (3D-δομής), επηρεάζει σημαντικά τις δυναμομηχανικές ιδιότητες του υβριδικού συστήματος. Συγκεκριμένα: α) αυξάνει την τιμή του μέτρου αποθήκευσης (E') σε όλο το φάσμα θερμοκρασιών, τόσο στην υαλώδη, όσο και στην ελαστική κατάσταση (σχ. 5.24(α) καμπύλη E'), β) μετατοπίζει την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ($T_{g(\tan\delta)}$) σε υψηλότερες τιμές κατά ~7%, αγγίζοντας την $T_{g(\tan\delta)}$ της καθαρής ER ($\Delta T_{g(\tan\delta)}=3,4^\circ\text{C}$), με το αντίστοιχο ύψος της κορυφής $\tan\delta$ να παραμένει αμετάβλητο (σχ. 5.24(α) καμπύλη $\tan\delta$), γ) αυξάνει θεαματικά το μέτρο απωλειών (E'') σε ποσοστό ~50%, ως προς της καθαρής ER, μετατοπίζοντας ταυτοχρόνως την $T_{g(E'')}$ προς ψηλότερες τιμές κατά ~6% (σχ. 5.24(β), προσεγγίζοντας την $T_{g(E'')}$ της καθαρής ER ($\Delta T_{g(E'')}=4,7^\circ\text{C}$). Αντίστοιχη συμπεριφορά, σε μικρότερη ένταση, παρατηρείται και στα υπόλοιπα δείγματα.

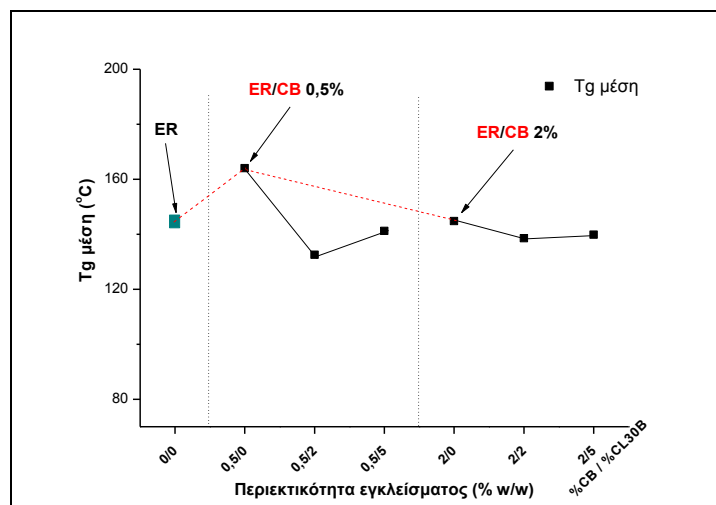
Από τις θέσεις των κορυφών στις καμπύλες μεταβολής των $\tan\delta$ και E'' που παρουσιάζονται στα διαγράμματα των σχημάτων 5.22(α) και 5.23(α) της προηγούμενης παραγράφου, υπολογίζονται οι αντίστοιχες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης και παρουσιάζονται συγκεντρωμένες στον πίνακα 5.10. Αναγράφονται ακόμη, τα ύψη των κορυφών ($\tan\delta$ και E'') όπως προσδιορίστηκαν από τις αντίστοιχες καμπύλες και στην τελευταία γραμμή αναγράφεται η μέση τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta\sigma\eta)}$, ως μέσος όρος των $T_{g(E'')}$ και $T_{g(\tan\delta)}$, για κάθε υβριδικό σύστημα ER/CL30B/CB.

Πίνακας 5.10 Συγκριτικός πίνακας ύψους κορυφής και T_g των καμπυλών $\tan\delta$ και E'' , της ER, των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB και των νανοσύνθετων ER/CB 0,5% και 2%κ.β.

CB (%)	0%	0,5%		2%			
Cloisite 30B (%)	0%	0%	2%	5%	0%	2%	5%
Ύψος $\tan\delta$	0,557	0,463	0,555	0,564	0,545	0,575	0,516
Ύψος E''	96,5	76,8	135,8	144,1	108,3	118,1	128,4
$T_{g_{\tan\delta}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	151,7	167,8	138,5	148,3	152,2	147,2	146,5
$T_{g_{E''}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	138,8	160,2	126,6	134,1	137,4	129,9	133,1
$T_{g_{\mu\epsilon\sigma\eta}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	145,2	164,0	132,5	141,2	144,8	138,5	139,8

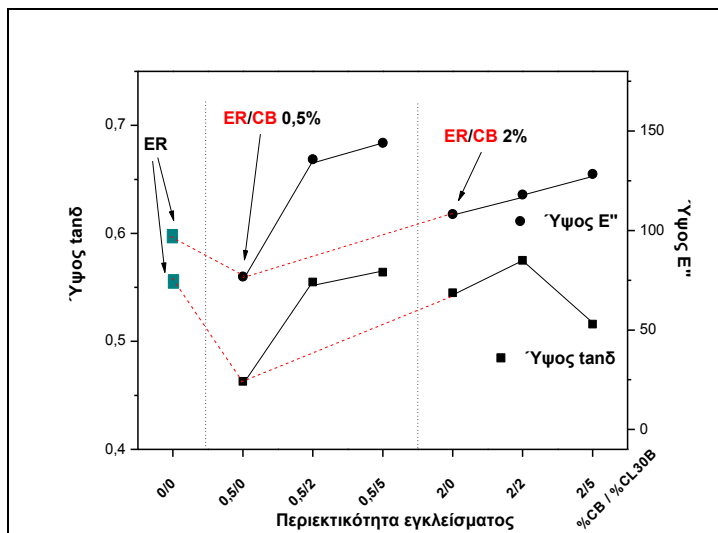
Από την τελευταία γραμμή του πίνακα 5.10 ($T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$) διαπιστώνουμε ότι, ταυτόχρονη παρουσία των δύο εγκλεισμάτων (CL30B και CB) μειώνει την μέση τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$) ως προς την $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ της εποξειδικής ρητίνης, για όλους τους συνδυασμούς %κ.β. περιεκτικότητας των πληρωτών. Η παρατήρηση αυτή, είναι σε συμφωνία με την προηγούμενη συμπεριφορά των νανοσύνθετων αργιλοπυριτικού πληρωτή ER/CL30B (§4.5.1.3), ενώ είναι αντίθετη με την συμπεριφορά των νανοσύνθετων με πληρωτή νανοσωματίδια CB (§4.3.1.3) στα οποία παρατηρείται σχετική αύξηση της $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$. Επίσης, η μικρότερη περιεκτικότητα της φυλλόμορφης αργίλου CL30B (2%κ.β.) στα υβριδικά συστήματα, εμφανίζει αρκετά μικρότερες τιμές $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$, κατά ~9% και ~5%, από την καθαρή ER. Παράλληλα είναι εμφανές ότι η αυξημένη παρουσία των νανοσωματιδίων CB ως δεύτερη ενισχυτική φάση μετατοπίζει επίσης την $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$, για όλους τους συνδυασμούς, προς υψηλότερες θερμοκρασίες, ιδίως για μικρότερη περιεκτικότητα σε CB (0,5%κ.β.). Το γεγονός αυτό ενισχύει την συνέργεια των δύο πληρωτών διαφορετικής νανοδιάστασης (CL30B και CB) που χρησιμοποιήθηκαν.

Οι μεταβολές της μέσης τιμής της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$) και το ύψος κορυφής των καμπυλών μεταβολής της $\tan\delta$ και του E'' , παρουσιάζονται αντίστοιχα στα σχήματα 5.25 και 5.26 που ακολουθούν, συναρτήσει της %κ.β. περιεκτικότητας των πληρωτών στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB.



Σχήμα 5.25 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής της $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ στα νανοσύνθετα ER/CB 0,5% και 2%κ.β. και στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB

Από το διάγραμμα του σχήματος 5.25 είναι φανερό ότι το υβριδικό σύστημα ER/CL30B/CB, με μικρή περιεκτικότητα CB (0,5% κ.β.) παρουσιάζει χαμηλότερη $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$, η οποία με την αύξηση της περιεκτικότητας του εγκλείσματος σε 5%κ.β. (CL30B) εμφανίζει σημαντική αύξηση κατά ~6,5%. Παράλληλα η $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ του υβριδικού συστήματος ER/CL30B 5%/CB 0,5% είναι η μεγαλύτερη όλων των υβριδικών συστημάτων, αλλά μικρότερη κατά ~2,8%, ως προς της καθαρής ER. Τελικά, η αύξηση της περιεκτικότητας σε φυλλόμορφο πληρωτή φαίνεται να αυξάνει την $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ των υβριδικών συστημάτων με μικρή περιεκτικότητα νανοσωματιδίων CB.



Σχήμα 5.26 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής του ύψους κορυφής της tanδ και του E'', στα νανοσύνθετα ER/CB 0,5% και 2%κ.β. και των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB

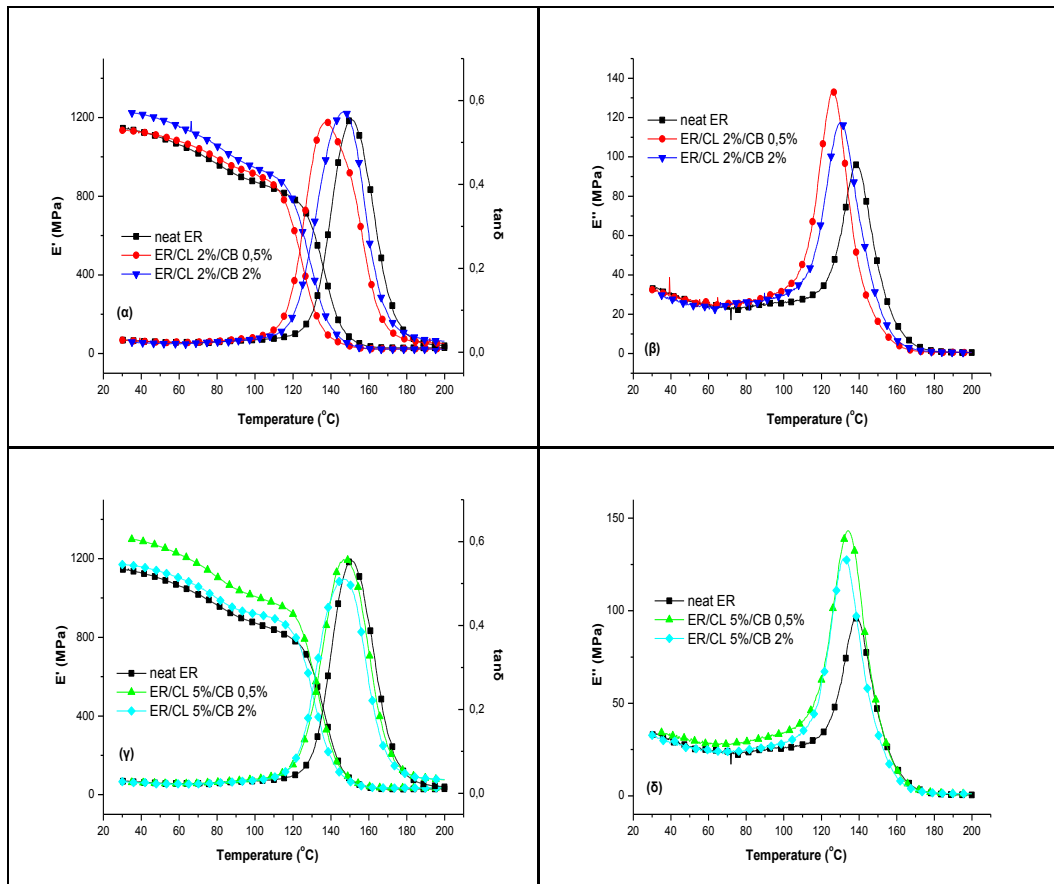
Στο σχήμα 5.26 εμφανίζονται τα ύψη κορυφής των tanδ και E'' καμπυλών μεταβολής, για τα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB. Το ύψος της κορυφής του E'' στα υβριδικά συστήματα εμφανίζεται σημαντικά αυξημένο ως προς της καθαρής ER, μεγαλώνοντας ακόμη περισσότερο με την αύξηση της φυλλόμορφης ενισχυτικής φάσης σε 5%κ.β. CL30B. Αντιθέτως, το ύψος κορυφής της tanδ εμφανίζει μικρή μεταβολή σε σχέση με αυτό της καθαρής ER, ιδίως για χαμηλή περιεκτικότητα νανοσωματιδίων CB (0,5%κ.β.) Σημαντικότερη μείωση του ύψους της κορυφής tanδ παρατηρείται για το υβριδικό σύστημα ER/CL30B 5%/CB 2% με τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες εγκλεισμάτων.

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 5.25 σε όλα τα υβριδικά συστήματα η παρουσία και της δεύτερης ενισχυτικής φάσης (CL30B) μειώνει σημαντικά την $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ ως προς τα νανοσύνθετα (ER/CB) με έναν πληρωτή, ιδίως για μικρή περιεκτικότητα CB (0,5%κ.β.). Οι παρατηρήσεις αυτές αποτελούν ενδεχομένως έμμεση απόδειξη της συμπεριφοράς των δύο πληρωτών διαφορετικής νανοδιάστασης που αλληλεπιδρούν επηρεάζοντας την συμπεριφορά των υβριδικών συστημάτων.

5.2.1.4. Σύγκριση μεταβολής E', tanδ και E'' για μεταβαλλόμενο CB

Οι καμπύλες μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης (E'), της εφαπτομένης των απωλειών (tanδ), και του μέτρου απωλειών (E'') για τα υβριδικά συστήματα εποξειδικής ρητίνης με πληρωτές CL30B και CB, που παρουσιάζονται στο σχήμα 5.27, αποτελούν ενδεικτικά συγκριτικά διαγράμματα μεταξύ: υβριδικών συστημάτων ER/CL30B 2%/CB με διαφορετικές περιεκτικότητες νανοσωματιδίων άνθρακα (CB) 0,5% και 2%κ.β. (σχ. 5.27(α και β)), και

υβριδικών συστημάτων ER/CL30B 5%/CB με περιεκτικότητες νανοσωματιδίων CB 0,5% και 2%κ.β. (σχ. 5.27(γ και δ)). Η διαφοροποιημένη συμπεριφορά των υλικών διαπιστώνεται με την σύγκριση των δύο υβριδικών συστημάτων μεταξύ τους και με την καθαρής ER.



Σχήμα 5.27 Ενδεικτικά συγκριτικά διαγράμματα (α, γ) E' και $\tan\delta$ και (β, δ) E'' , καθαρής ER και υβριδικών συστημάτων ER/CL30B 2%/CB και ER/CL30B 5%/CB περιεκτικότητας CB (0,5 και 2%)

Από τα συγκριτικά διαγράμματα του σχήματος 5.27, διαπιστώνεται ότι, η παρουσία των νανοσωματιδίων άνθρακα (CB, 3D-δομής) σε συνδυασμό με την περιεκτικότητα της φυλλόμορφης αργίλου (CL30B, 2D-δομής) ως δεύτερου εγκλείσματος στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB επηρεάζει με διαφορετικό τρόπο τις δυναμομηχανικές ιδιότητες των υλικών.

Συγκεκριμένα: α) για περιεκτικότητα CL30B 2%κ.β., η αύξηση των νανοσωματιδίων CB (από 0,5% σε 2%κ.β.), αυξάνει το μέτρο αποθήκευσης (E') στην υαλώδη περιοχή ($T < \sim 120^\circ\text{C}$, σχ. 5.27(α) καμπύλη E') και το μειώνει στην ελαστική ($T > T_g$), ως προς της καθαρής ER (σχ. 5.21(α) καμπύλη E'). Επίσης, μετατοπίζει την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ($T_{g(\tan\delta)}$) σε υψηλότερες τιμές κατά $\sim 5\%$, πλησιάζοντας την $T_{g(\tan\delta)}$ της καθαρής ER ($\Delta T_{g(\tan\delta)} = 6,5^\circ\text{C}$), με το αντίστοιχο ύψος της $\tan\delta$ κορυφής να παραμένει σχεδόν αμετάβλητο (σχ. 5.27(α) καμπύλη $\tan\delta$). Ακόμη, μετατοπίζει την τιμή της $T_{g(E'')}$ προς υψηλότερες θερμοκρασίες κατά $\sim 7\%$, παραμένοντας μικρότερη της αντίστοιχης $T_{g(\tan\delta)}$ της καθαρής ER ($\Delta T_{g(\tan\delta)} = 3,3^\circ\text{C}$), ενώ αυξάνεται σημαντικά το μέτρο των απωλειών (E'') σε ποσοστό $\sim 50\%$, ως προς της καθαρής ER (σχ. 5.27(β)).

β) για περιεκτικότητα CL30B 5%κ.β., η επίδραση της αύξησης των νανοσωματιδίων CB (από 0,5% σε 2%κ.β.) έχει εντελώς αντίθετη επίπτωση στην ιξωδοελαστική συμπεριφορά των

υβριδικών συστημάτων. Μειώνεται το μέτρο αποθήκευσης (E') στην υαλώδη περιοχή ($T < T_g$), σε σχέση με το υβριδικό σύστημα ER/CL30B/CB 0,5%, παραμένοντας μεγαλύτερο της ER (σχ. 5.27(γ) καμπύλη E') και αντιθέτως αυξάνει το E' στην ελαστική κατάσταση ($T > T_g$), ως προς την καθαρή ER (σχ. 5.21(α)). Μετατοπίζεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ($T_{g(\tan\delta)}$) σε χαμηλότερες τιμές ($\Delta T_{g(\tan\delta)} = 1,8^\circ\text{C}$), μειώνεται ελαφρώς και το ύψος της $\tan\delta$ κορυφής ως προς το υβριδικό σύστημα ER/CL30B/CB 0,5% (σχ. 5.27(γ) καμπύλη $\tan\delta$). Επίσης, μετατοπίζεται και η $T_{g(E'')}$ προς μικρότερες θερμοκρασίες ($\Delta T_{g(\tan\delta)} = 1,0^\circ\text{C}$), ελαττώνοντας λίγο και το μέτρο των απωλειών (E''), επίσης ως προς υβριδικό σύστημα ER/CL30B/CB 0,5% (σχ. 5.27(δ)), με ταυτόχρονη αύξηση του ύψους της κορυφής E'' , ως προς της ER.

Από τις θέσεις των κορυφών στις καμπύλες μεταβολής $\tan\delta$ και E'' στα διαγράμματα των σχημάτων 5.22 και 5.23, προσδιορίζονται οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης ($T_{g(\tan\delta)}$ και $T_{g(E'')}$) που δείχνονται στον πίνακα 5.11. Στον πίνακα δείχνονται και τα ύψη των κορυφών, όπως προσδιορίστηκαν από τις αντίστοιχες καμπύλες, και η υπολογισμένη μέση τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$, ως μέσος όρος των $T_{g(E'')}$ και $T_{g(\tan\delta)}$, για κάθε υβριδικό σύστημα ER/CL30B/CB.

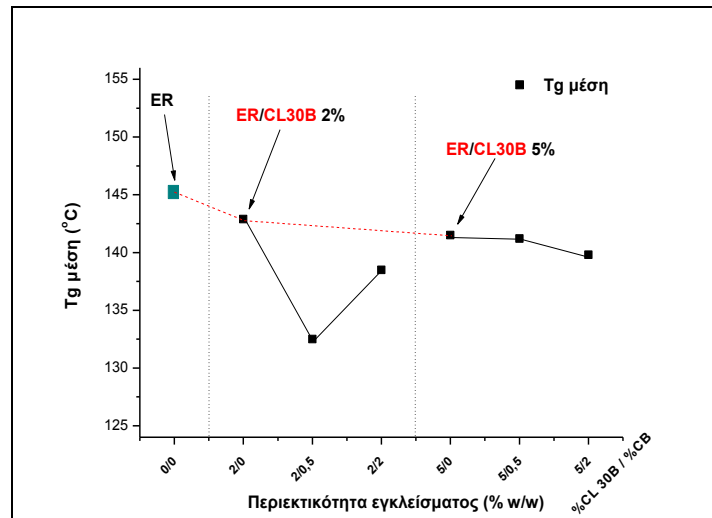
Πίνακας 5.11 Συγκριτικός πίνακας ύψους κορυφής και T_g των καμπυλών $\tan\delta$ και E'' , της ER, των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB και των νανοσύνθετων ER/CL30B 2% και 5%κ.β.

Cloisite 30B (%)	0%		2%		5%		
	CB (%)	0%	0.5%	2%	0%	0.5%	2%
Ύψος $\tan\delta$	0,557	0,543	0,555	0,575	0,532	0,564	0,516
Ύψος E''	96,5	101,3	135,8	118,1	112,7	144,1	128,4
$T_{g(\tan\delta)}$ ($^\circ\text{C}$)	151,7	148,6	138,5	147,2	147,1	148,3	146,5
$T_{g(E'')}$ ($^\circ\text{C}$)	138,8	137,2	126,6	129,9	135,8	134,1	133,1
$T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ ($^\circ\text{C}$)	145,2	142,9	132,5	138,6	141,5	141,2	139,8

Από τις τιμές του πίνακα 5.11 για την $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ διαπιστώνουμε ότι, οι δύο πληρωτές (CL30B και CB) διαφορετικής νανοδιάστασης δρουν συνεργιστικά ως πλαστικοποιητές, με αποτέλεσμα την ελάττωση της μέσης τιμής της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$), ως προς αυτή της καθαρής εποξειδικής ρητίνης, για όλους τους συνδυασμούς περιεκτικότητας των πληρωτών. Από τη άλλη μεριά, η μεμονωμένη παρουσία κάθε εγκλείσματος εντός της εποξειδικής μήτρας οδηγεί, σε συμπεριφορά πλαστικοποιητή για τα νανοσύνθετα ER/CL30B (§4.5.1.3) και συμπεριφορά αντι-πλαστικοποιητή για τα νανοσύνθετα ER/CB (§4.3.1.3).

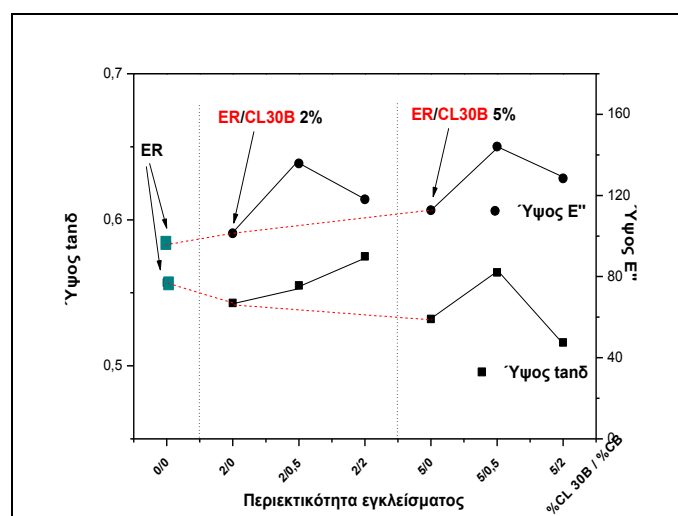
Επίσης από τον πίνακα 5.11 είναι εμφανές ότι, η αύξηση της περιεκτικότητας των νανοσωματιδίων CB (από 0,5% σε 2%κ.β.), έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ στα υβριδικά συστήματα περιεκτικότητας 2%κ.β. CL30B ($\Delta T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)} = 3,3^\circ\text{C}$) και μικρή μείωση ($\Delta T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)} = 1,4^\circ\text{C}$) για αυξημένη περιεκτικότητα CL30B (5%κ.β.).

Στα σχήματα 5.28 και 5.29 παρουσιάζονται η $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ και το ύψος κορυφής των καμπυλών μεταβολής $\tan\delta$ και E'' αντίστοιχα, ως συνάρτηση της %κ.β. περιεκτικότητας των πληρωτών στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB.



Σχήμα 5.28 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής της $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ στα νανοσύνθετα ER/CL30B 2% και 5%κ.β. και στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB

Στο διάγραμμα του σχήματος 5.28 παρατηρείται και γραφικά ότι τα υβριδικά υλικά ER/CL30B/CB παρουσιάζουν χαμηλότερη $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ από αυτή της πολυμερικής μήτρας ER. Συγκεκριμένα, η $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ του υβριδικού συστήματος ER/CL30B/CB αυξημένης περιεκτικότητας σε CL30B (5%κ.β.) ελαττώνεται ελαφρώς για μεγαλύτερη περιεκτικότητα CB (2%κ.β.), ενώ η αντίστοιχη της $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ του υβριδικού συστήματος ER/CL30B/CB με περιεκτικότητα CL30B (2%κ.β.) μειώνεται αρχικά σημαντικά, με αύξηση της περιεκτικότητας σε CB (2%κ.β.) αυξάνει. Όπως φαίνεται από το διάγραμμα σε όλα τα υβριδικά συστήματα η παρουσία και της δεύτερης ενισχυτικής φάσης (CB) μειώνει ακόμη περισσότερο την $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ ως προς τα νανοσύνθετα (ER/CL30B) ενός πληρωτή. Συμπερασματικά μπορεί να ειπωθεί ότι, η αυξημένη συγκέντρωση των νανοσωματιδίων CB ως δεύτερης ενισχυτικής φάσης φαίνεται σε συνδυασμό με την επίσης αυξημένη συγκέντρωση της φυλλόμορφης αργίλου να βελτιώνει τον βαθμό διασποράς των εγκλεισμάτων λόγω μείωσης των συσσωματωμάτων CB. Το γεγονός αυτό μετατοπίζει την $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ των υβριδικών υλικών προς χαμηλότερες θερμοκρασίες, και ενισχύει την υπόθεση της συνέργειας των δύο πληρωτών διαφορετικής νανοδιάστασης (CL30B και CB).



Σχήμα 5.29 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής του ύψους κορυφής της $\tan\delta$ και του E'' , στα νανοσύνθετα ER/CL30B 2% και 5%κ.β. και των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB

Στο σχήμα 5.29 παρουσιάζονται τα ύψη κορυφής των καμπυλών μεταβολής $\tan\delta$ και E'' , των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB συναρτήσει της περιεκτικότητας των εγκλεισμάτων. Σχεδόν για όλες τις %κ.β. περιεκτικότητες CB παρατηρούνται υψηλότερα ύψη κορυφής των καμπυλών $\tan\delta$ και των E'' , σε σχέση με τα αντίστοιχα ύψη των νανοσύνθετων ER/CB ενός πληρωτή, πλην ενός δείγματος (ER/CL30B 5%/CB 2%). Οι κόκκινες διακεκομμένες γραμμές ορίζουν την συμπεριφορά των νανοσύνθετων ER/CB.

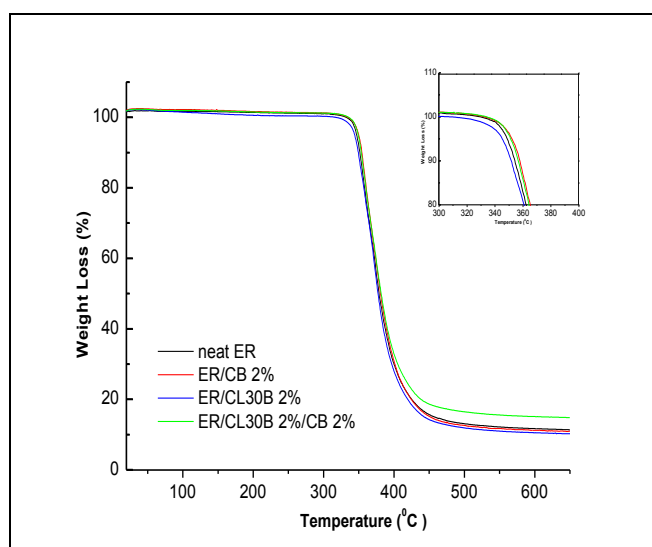
Το ύψος κορυφής της καμπύλης E'' , για τα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB 0,5%, εμφανίζεται σημαντικά αυξημένο ως προς αυτό της καθαρής ER, και φαίνεται να αυξάνει ακόμη περισσότερο με την παράλληλη αύξηση της φυλλόμορφης ενισχυτικής φάσης σε 5%κ.β. CL30B. Για τα υβριδικά συστήματα σταθερής περιεκτικότητας σε φυλλόμορφο πληρωτή (π.χ. ER/CL30B 2%/CB), η αύξηση της περιεκτικότητας των νανοσωματιδίων άνθρακα (από 0,5% σε 2%κ.β. CB) προκαλεί μείωση της τιμής του μέτρου των απωλειών (ύψος καμπύλης E''). Αντίστοιχη μείωση του ύψους της E'' κορυφής παρατηρείται και για το υβριδικό σύστημα ER/CL30B 5%/CB με μεταβολή της περιεκτικότητας CB από 0,5% σε 2%κ.β.

Το ύψος κορυφής της καμπύλης $\tan\delta$ των υβριδικών συστημάτων με χαμηλή περιεκτικότητα φυλλόμορφου πληρωτή (ER/CL30B 2%/CB) εμφανίζει σημαντική αύξηση με την αύξηση της περιεκτικότητας των νανοσωματιδίων CB (από 0,5% σε 2%κ.β.). Για το υβριδικό σύστημα ER/CL30B 5%/CB παρατηρείται αρχικά σημαντική αύξηση του ύψους της κορυφής $\tan\delta$ για μικρή περιεκτικότητα CB (0,5%κ.β.) και σημαντικότερη μείωση για μεγαλύτερη περιεκτικότητα CB (2%κ.β.) στο υβριδικό σύστημα ER/CL30B 5%/CB 2%.

Οι παρατηρήσεις αυτές αποτελούν ενδεχομένως έμμεση απόδειξη της συμπεριφοράς των δύο πληρωτών διαφορετικής νανοδιάστασης που αλληλεπιδρώντας επηρεάζουν την συμπεριφορά των υβριδικών συστημάτων.

5.2.2. Θερμοσταθμική Ανάλυση

Στο σχήμα 5.30 παρουσιάζεται ενδεικτικό συγκριτικό διάγραμμα στο οποίο περιλαμβάνονται οι θερμοσταθμικές καμπύλες TGA: της καθαρής ER, των νανοσύνθετων ER/CL30B 2%, και ER/CB 2% και του υβριδικού συστήματος ER/CL30B 2%/CB 2%.



Σχήμα 5.30 Συγκριτικό θερμοσταθμικό διάγραμμα TGA: καθαρής ER, νανοσύνθετων ER/CB 2% και ER/CL30B 2% και υβριδικού συστήματος ER/CL30B 2%/CB 2%

Από το διάγραμμα φαίνεται ότι η παρουσία των δύο πληρωτών (CL30B και CB) αυξάνει την θερμοκρασία έναρξης διάσπασης ($T_{5\%}$) της εποξειδικής μήτρας. Η θερμική σταθερότητα των υβριδικών συστημάτων παρουσιάζεται καλή μέχρι και τους 345°C, και η μέγιστη θερμοκρασία αποσύνθεσης είναι πάνω από 370°C.

Η θερμική διάσπαση της εποξειδικής μήτρας και των ναοσύνθετων με έναν πληρωτή φαίνεται να πραγματοποιείται με ίδιο ρυθμό, μέχρι τους ~400°C, όπως και των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB. Από τους 400°C έως περίπου τους 550°C η παρουσία των εγκλεισμάτων εντός της μήτρας επηρεάζει τη θερμική συμπεριφορά των σύνθετων. Η απώλεια βάρους της καθαρής ER και ναοσύνθετων ER/CB και ER/CL30B πραγματοποιείται πιο απότομα σε σύγκριση με τα υβριδικά υλικά, και κυρίως για αυτά με υψηλές συγκεντρώσεις και των δύο πληρωτών (π.χ. ER/CL30B 2%/CB 2% (σχ. 5.30)).

Η θερμοκρασίες έναρξης της διάσπασης ($T_{5\%}$), κατά την εκκίνηση πτώσης της καμπύλης, με απώλεια ~5% του αρχικού βάρους και η % απώλειες της συνολικής μάζας κάθε σύνθετου στους 600°C, ως το παραμένον % υπόλειμμα, εμφανίζονται συγκεντρωμένες στον πίνακα 5.12. Συμπεριλαμβάνονται οι τιμές της καθαρής ER, των ναοσύνθετων ER/CB με 0,5% και 2%κ.β. περιεκτικότητες και των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB, με συνδυασμό των δύο πληρωτών σε αντίστοιχες CB περιεκτικότητες με 2% και 5%κ.β. CL30B.

Πίνακας 5.12 Παράμετροι TGA των ναοσύνθετων ER/CB και των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB για μεταβαλλόμενη περιεκτικότητα CL30B

CB (% κ.β.)	0%	1%			2%		
		0%	2%	5%	0%	2%	5%
Cloisite 30B (% κ.β.)	0%	0%	2%	5%	0%	2%	5%
$T_{5\%}$ (°C)	348,3	350,3	348,7	349,2	352,8	351,1	350,6
% θάρος υπολείμματος (στους 600°C)	10,7	10,2	12,9	16,1	12,3	15,2	17,3

Στον παρακάτω πίνακα 5.13 παρουσιάζονται επίσης, η θερμοκρασίες έναρξης της διάσπασης ($T_{5\%}$) και το παραμένον % υπόλειμμα στους 600°C, της καθαρής εποξειδικής ρητίνης (ER) και των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB, με τις αντίστοιχες τιμές των ναοσύνθετων ER/CL30B με περιεκτικότητες 2% και 5%κ.β.

Πίνακας 5.13 Παράμετροι TGA των ναοσύνθετων ER/CL30B και των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB για μεταβαλλόμενη περιεκτικότητα CB

Cloisite 30B (% κ.β.)	0%	2%			5%		
		0%	0.5%	2%	0%	0.5%	2%
CB (% κ.β.)	0%	0%	0.5%	2%	0%	0.5%	2%
$T_{5\%}$ (°C)	348,3	344,8	348,7	351,1	345,8	349,2	350,6
% θάρος υπολείμματος (στους 600°C)	10,7	11,8	12,9	15,2	12,6	16,1	17,3

Από τους πίνακες 5.12 και 5.13 είναι φανερό ότι η θερμοκρασία έναρξης της απώλειας βάρους ($T_{5\%}$) όλων των υβριδικών συστημάτων κυμαίνεται σε εξαιρετικά μικρό εύρος (~5°C), από 348°C μέχρι 351°C. Η $T_{5\%}$ της καθαρής εποξειδικής μήτρας είναι ελάχιστα μικρότερη σε

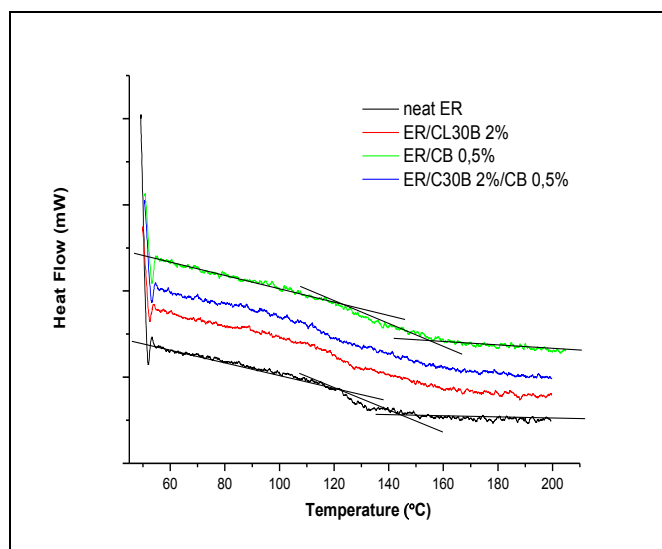
σχέση με όλα τα υβριδικά υλικά, εμφανίζοντας την μικρότερη θερμική σταθερότητα. Η διαδικασία αποδόμησης των νανοσύνθετων ER/CB ξεκινά σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ως προς της καθαρής ER και παρατηρείται ελαφρά μείωση της $T_{5\%}$ με την παρουσία και των σωματιδίων της φυλλόμορφης αργίλου (CL30B) ως δεύτερης ενισχυτικής φάσης (πίν. 5.12). Για τα νανοσύνθετα ER/CL30B παρατηρείται μειωμένη $T_{5\%}$, σε σχέση με της καθαρής ER, η οποία αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας και των νανοσωματιδίων άνθρακα (CB) ως δεύτερης ενισχυτικής φάσης στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB (πίν. 5.13).

Μπορούμε να συμπεράνουμε ότι, για υψηλές περιεκτικότητες και των δυο πληρωτών (5%κ.β. CL30B και 2%κ.β. CB), η θερμοκρασία έναρξης της διάσπασης ($T_{5\%}$) μειώνεται παραμένοντας όμως υψηλότερη της καθαρής εποξειδικής ρητίνης. Η παρατήρηση αυτή οφείλεται πιθανότατα στο γεγονός της δημιουργίας μεγαλύτερων συσσωματωμάτων σε αυξημένη περιεκτικότητα CB. Την καλύτερη θερμική σταθερότητα παρουσιάζει το υβριδικό σύστημα ER/CL30B 2%/ CB 2% το οποίο εμφανίζει και την υψηλότερη τιμή $T_{5\%}=351,1^{\circ}\text{C}$.

Η καθαρή πολυμερική μήτρα εμφανίζει το χαμηλότερο % υπολειμματικό βάρος στους 600°C , απ' όλα τα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB και νανοσύνθετα ER/CL30B, όπως φαίνεται στους πίνακες 5.12 και 5.13, λόγω της παρουσίας της φυλλόμορφης αργίλου όπως έχει αναφερθεί και στην αντίστοιχη παράγραφο (§4.5.4). Η υψηλή %κ.β. περιεκτικότητα των συστημάτων σε άργιλο (5%κ.β. CL30B) αυξάνει σημαντικά το αντίστοιχο βάρος υπολείμματος (%), μειώνοντας έτσι την απώλεια βάρους κατά την θερμική διάσπαση του υβριδικού συστήματος, ενδεικτική της αντίστασης στην ευφλεκτότητα (βραδικαυστότητα) των παραγόμενων σύνθετων υλικών.

5.2.3. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Ο θερμικός χαρακτηρισμός μέσω διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) πραγματοποιήθηκε με συνθήκες που περιγράφηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο (§3.3.3). Από τα θερμογραφήματα που προέκυψαν υπολογίσθηκαν οι αντίστοιχες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης ($T_{g(DSC)}$). Στο σχήμα 5.31 παρουσιάζονται ενδεικτικά διαγράμματα σύγκρισης των θερμογραφημάτων DSC: του υβριδικού συστήματος ER/CL30B 2%/CB 0,5%, της καθαρής ER και των αντίστοιχων νανοσύνθετων ER/CB 0,5% και ER/CL30B 2%.



Σχήμα 5.31 Συγκριτικό διάγραμμα θερμογραφημάτων DSC: καθαρής ER, νανοσύνθετων ER/CB 0,5% και ER/CL30B 2% και υβριδικού συστήματος ER/CL30B 2%/CB 0,5%

Στο διάγραμμα του σχήματος 5.31 φαίνεται ότι η ταυτόχρονη παρουσία των δύο πληρωτών στο υβριδικό σύστημα ER/CL30B 2%/CB 0,5% διαφορετικής νανοδιάστασης, δηλαδή νανοσωματιδίων άνθρακα (CB) και φυλλόμορφης αργίλου (CL30B), μετατοπίζει σε χαμηλότερες τιμές την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ($T_{g(DSC)}$). Αποτέλεσμα αυτού είναι η πλαστικοποίηση του σύνθετου υλικού σε μικρότερη θερμοκρασία, τόσο σε σχέση με την καθαρή εποξειδική μήτρα, όσο και ως προς τα νανوسύνθετα αντίστοιχων περιεκτικότητας.

Οι θερμοκρασίες $T_{g(DSC)}$ που παρατίθενται στον πίνακα 5.14 προσδιορίστηκαν από το σημείο καμπής κατά την υαλώδη μετάβαση του σύνθετου υλικού (σχ. 5.31), στα θερμογράμματα DSC όλων των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB. Στον πίνακα 5.14 περιλαμβάνονται και οι τιμές $T_{g(μέση)}$, που περιέχονται στον πίνακα 5.10 και προέκυψαν από την εφαπτομένη των απωλειών (tanδ) στις μετρήσεις DMA. Για την πληρέστερη σύγκριση παρουσιάζονται επίσης οι αντίστοιχες τιμές T_g , καθαρής ER και νανوسύνθετων ER/CB περιεκτικότητας 0,5% και 2%κ.β.

Πίνακας 5.14 Θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T_g) όπως προκύπτουν από τις τεχνικές DSC και DMA: καθαρής ER, νανوسύνθετων ER/CB και υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB

CB (%)	0%		0,5%		2%		
	0%	0%	2%	5%	0%	2%	5%
Cloisite 30B (%)	0%	0%	2%	5%	0%	2%	5%
T_g ($^{\circ}C$) (DSC)	134,1	140,1	125,8	131,9	135,2	128,3	129,8
$T_{g(μέση)}$ ($^{\circ}C$) (DMA)	145,2	164,0	132,5	141,2	144,8	138,5	139,8
ΔT_g ($^{\circ}C$)	11,1	23,9	6,7	9,3	9,6	10,2	10,0

Στον πίνακα 5.15 δείχνονται οι τιμές $T_{g(μέση)}$ όπως υπολογίστηκαν από τις καμπύλες μεταβολής της εφαπτομένης (tanδ) και του μέτρου απωλειών (E'') στις μετρήσεις DMA του πίνακα 5.10. Περιλαμβάνονται επίσης οι τιμές $T_{g(DSC)}$ των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB, όπως προσδιορίστηκαν από τα αντίστοιχα θερμογράμματα DSC. Στον πίνακα παρουσιάζονται και οι τιμές T_g της καθαρής ER και των νανوسύνθετων ER/CL30B με περιεκτικότητες 0,5% και 2 %κ.β. για την μεταξύ τους σύγκριση.

Πίνακας 5.15 Θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T_g) όπως προκύπτουν από τις τεχνικές DSC και DMA: καθαρής ER, νανوسύνθετων ER/CL30B και υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB

Cloisite 30B (%)	0%		2%		5%		
	0%	0%	0,5%	2%	0%	0,5%	2%
CB (%)	0%	0%	0,5%	2%	0%	0,5%	2%
T_g ($^{\circ}C$) (DSC)	134,1	131,2	125,8	128,3	129,1	131,9	129,8
$T_{g(μέση)}$ ($^{\circ}C$) (DMA)	145,2	142,9	132,5	138,5	141,5	141,2	139,8
ΔT_g ($^{\circ}C$)	11,1	11,7	6,7	10,2	12,4	9,3	10,0

Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης ($T_{g(DSC)}$) των μετρήσεων DSC για όλα τα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB κυμαίνονται σε θερμοκρασιακό εύρος από 125 $^{\circ}C$ μέχρι 132 $^{\circ}C$, όπως φαίνεται στους πίνακες 5.14 και 5.15. Οι τιμές παραμένουν χαμηλότερες της καθαρής ER.

Η παρουσία των νανοσωματιδίων άνθρακα στα νανοςύνθετα ER/CB όπως αναφέρθηκε μετατοπίζει την α -χαλάρωση (T_g) σε υψηλότερες θερμοκρασίες, με τη μέγιστη τιμή να παρατηρείται για 0,5%κ.β. CB (§4.3.3), δρώντας έτσι ως αντι-πλαστικοποιητής στα νανοςύνθετα, ενώ για μεγαλύτερες περιεκτικότητες CB μειώνεται λόγω δημιουργίας μεγάλων συσσωματωμάτων (πίν. 5.14). Η παρουσία και της δεύτερης ενισχυτικής φάσης της φυλλόμορφης αργίλου (CL30B), ωθεί τις τιμές T_g των υβριδικών συστημάτων σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες, ιδίως για αυξημένες περιεκτικότητες των δύο πληρωτών.

Όπως έχει αναφερθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο (§4.5.5), η παρουσία ενός πληρωτή (CL30B) στα νανοςύνθετα ER/CL30B, μετατοπίζει την T_g σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, δρώντας ως πλαστικοποιητής των νανοςύνθετων. Η παρουσία των νανοσωματιδίων άνθρακα (CB) ως δεύτερη ενισχυτική φάση των υβριδικών υλικών, φαίνεται να μετατοπίζει τις τιμές της T_g προς ακόμη χαμηλότερες θερμοκρασίες, ιδίως για τις αυξημένες περιεκτικότητες των δύο πληρωτών.

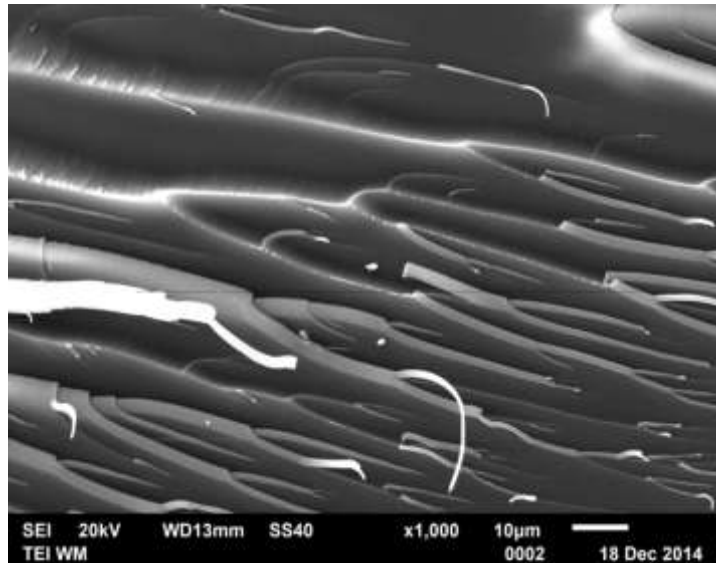
Οι παρατηρούμενες τιμές των $T_{g(DSC)}$ από τις μετρήσεις DSC, είναι αντίστοιχες των $T_{g(μέση)}$ τιμών της α -χαλάρωσης όπως προσδιορίστηκαν από τις μετρήσεις DMA. Η σύγκριση των τιμών T_g από τις τεχνικές DSC και DMA, παρουσιάζουν μικρότερη μέση διαφορά κυμαινόμενη σε $\Delta T_g \approx 7-10^\circ\text{C}$, για όλα τα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB, όπως φαίνεται και στους πίνακες 5.14 και 5.15. Τη μικρότερη διαφορά ($\Delta T_g = 6,7^\circ\text{C}$) και ταυτόχρονα ελάχιστες τιμές θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T_{g(DSC)} = 125,8^\circ\text{C}$ και $T_{g(μέση)} = 132,5^\circ\text{C}$) παρουσιάζει το υβριδικό σύστημα ER/CL30B 2%/CB 0,5%.

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι το νανοςύνθετο ER/CL30B 2%κ.β., παρουσίασε την μικρότερη πυκνότητα σταυροδεσίματος και το μικρότερο πλήθος σταυροδεσμών (§4.1.3).

5.2.4. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης - SEM

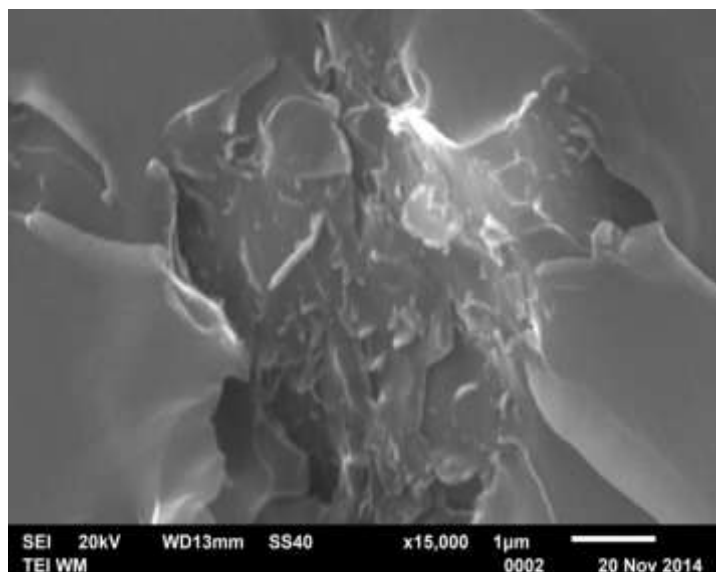
Η μορφολογία της επιφάνειας των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB και ο βαθμός της διασποράς των εγκλεισμάτων εντός της εποξειδικής μήτρας, εξετάσθηκε και μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM).

Στο σχήμα 5.32 δείχνεται η απεικόνιση SEM της επιφάνειας θραύσης δείγματος καθαρής εποξειδικής ρητίνης (ER) παρασκευασμένου με την ίδια ακριβώς συνθετική διαδικασία, όπως και των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs, για την κατά το δυνατόν ελαχιστοποίηση των διαφοροποιήσεων.



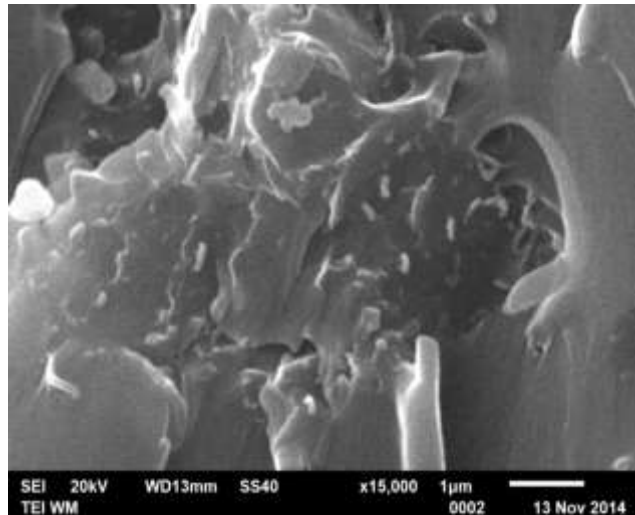
Σχήμα 5.32 Απεικόνιση SEM καθαρής εποξειδικής μήτρας

Στα παρακάτω σχήματα 5.33 και 5.34 παρουσιάζονται απεικονίσεις SEM θραυσμάτων των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB με περιεκτικότητα 2%κ.β. σε CL30B και 0,5%κ.β. και 2%κ.β. περιεκτικότητες CB αντίστοιχα. Από τις απεικονίσεις SEM προκύπτει η επιτυχής σύνθεση των υβριδικών συστημάτων και με ικανοποιητική διασπορά των εγκλεισμάτων, ειδικότερα για το υβριδικό σύστημα ER/CL30B 2%/CB 0,5% στο οποίο παρουσιάζονται σχετικά μικρότερα συσσωματώματα των νανοσωματιδίων CB (σχ. 5.33).



Σχήμα 5.33 Απεικόνιση SEM του υβριδικού συστήματος ER/CL30B 2%/CB 0,5%

Στο σχήμα 5.34, ο βαθμός διασποράς των εγκλεισμάτων παρουσιάζεται αρκετά ικανοποιητικός, όπως φαίνεται στην απεικόνιση SEM που εμφανίζει επιφάνεια θραύσματος του υβριδικού συστήματος ER/CL30B 2%/CB 2%. Η αυξημένη περιεκτικότητα των νανοσωματιδίων άνθρακα (CB), φαίνεται να παρουσιάζει εμφανώς μεγαλύτερου μεγέθους συσσωματώματα νανοσωματιδίων CB στο εσωτερικό της πολυμερικής μήτρας, σε σύγκριση με του υβριδικού συστήματος ER/CL30B 2%/CB 0,5% (σχ. 5.33) αντίστοιχης περιεκτικότητας σε φυλλόμορφο πληρωτή CL30B (2%κ.β.).

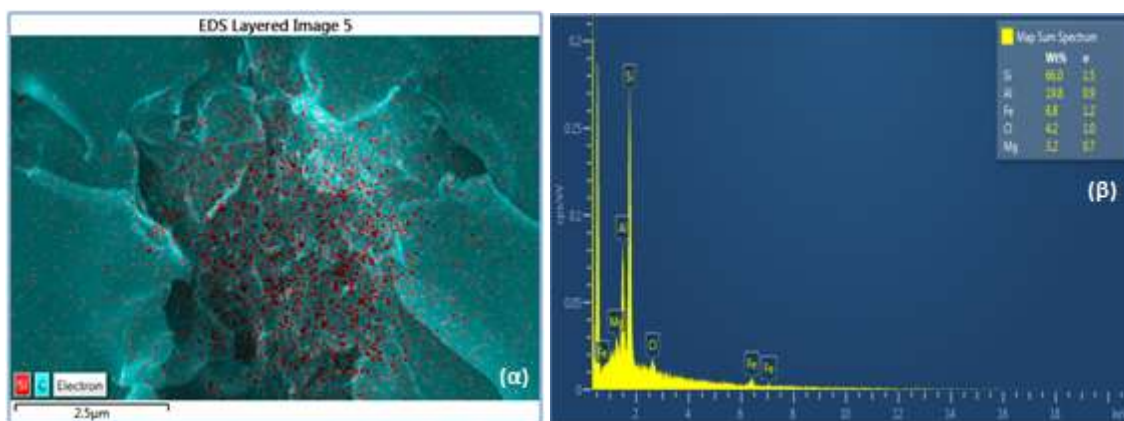


Σχήμα 5.34 Απεικόνιση SEM του υβριδικού συστήματος ER/CL30B 2%/CB 2%

Σε κάθε περίπτωση, η ταυτόχρονη παρουσία των δύο πληρωτών (CL30B και CB) με διαφορετική νανοδιάσταση, φαίνεται να προκαλεί καλύτερη διασπορά και μικρότερου μεγέθους συσσωματώματα των νανοσωματιδίων CB, ως προς τα νανοςύνθετα ενός πληρωτή ER/CB αντίστοιχης περιεκτικότητας (§4.3.5). Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία της δεύτερης φάσης ενίσχυσης του φυλλόμορφου πληρωτή CL30B.

5.2.5. Φασματοσκοπία Διασποράς Ενέργειας - EDS

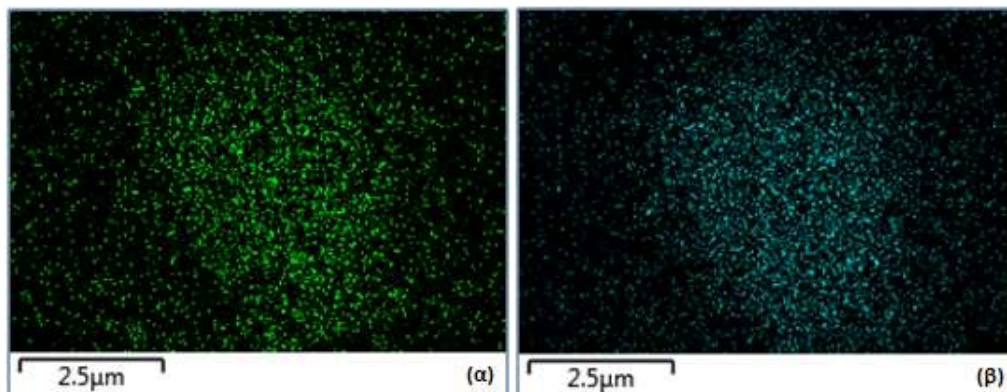
Ανάλυση της επιφάνειας των υλικών πραγματοποιήθηκε μέσω της φασματοσκοπίας διασπειρόμενης ενέργειας (EDS) και χαρτογράφησης των επιφανειών θραύσης. Συγκεκριμένα για τα σύνθετα εποξειδικής ρητίνης με πληρωτές νανοσωματίδια φυλλόμορφης αργίλου (CL30B) και άνθρακα (CB).



Σχήμα 5.35 Υβριδικό σύστημα ER/CL30B 2%/CB 0,5%: (α) έγχρωμη στοιχειακή χαρτογράφηση EDS και (β) φάσμα EDS

Στο σχήμα 5.35(α) παρουσιάζεται ενδεικτική έγχρωμη EDS χαρτογράφηση, του υβριδικού συστήματος ER/CL30B 2%/CB 0,5%. Αποτυπώνονται δύο από τα χημικά στοιχεία που προσδιορίζονται στην επιφάνεια του θραύσματος, όπως καθορίζεται στο κάτω αριστερό τμήμα της εικόνας (σχ. 5.35(α)). Με κόκκινες κουκίδες αποδίδεται η παρουσία πυριτίου (Si), ενώ ο συνολικός χρωματισμός με μπλε φόντο οφείλεται στην παρουσία του άνθρακα (C) σε όλη την επιφάνεια του θραύσματος. Επίσης, στο σχήμα 5.35(β) παρουσιάζεται το φάσμα EDS

των στοιχείων που προσδιορίζονται στην επιφάνεια του θραύσματος με τις αντίστοιχες %κ.β. περιεκτικότητες στον ένθετο πίνακα. Με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα εμφανίζεται το Si με 66,0%κ.β και δεύτερο στη σειρά το Al με 19,8%κ.β, ενώ τα υπόλοιπα στοιχεία ανιχνεύονται σε τιμές που επηρεάζονται αρκετά από την συγκεκριμένη απεικόνιση SEM επί της οποίας γίνεται ο επιφανειακός προσδιορισμός.



Σχήμα 5.36 Έγχρωμη EDS χαρτογράφηση του υβριδικού συστήματος ER/CL30B 2%/CB 0,5%: (α) αργιλίου (Al) και (β) οξυγόνου (O)

Στο σχήμα 5.36 παρουσιάζονται δύο μεμονωμένες EDS χαρτογραφήσεις του υβριδικού συστήματος ER/CL30B 2%/CB 0,5% και στις απεικονίσεις αποτυπώνονται: (α) με πράσινες κουκίδες η παρουσία του αργιλίου (Al) και (β) με μπλε κουκίδες το οξυγόνο (O), των οποίων η πυκνότητα σε διάφορα σημεία πιστοποιεί την παρουσία των σωματιδίων φυλλόμορφου πληρωτή. Το γεγονός της σχετικά ομοιόμορφης παρουσίας των ανόργανων χημικών στοιχείων του φυλλόμορφου τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (CL30B), αποτελεί περεταίρω ένδειξη του υψηλού βαθμού διασποράς των νανοσωματιδίων CL30B εντός της εποξειδικής ρητίνης.

5.3. Σχόλια – συμπεράσματα μελέτης υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs και ER/CL30B/CB

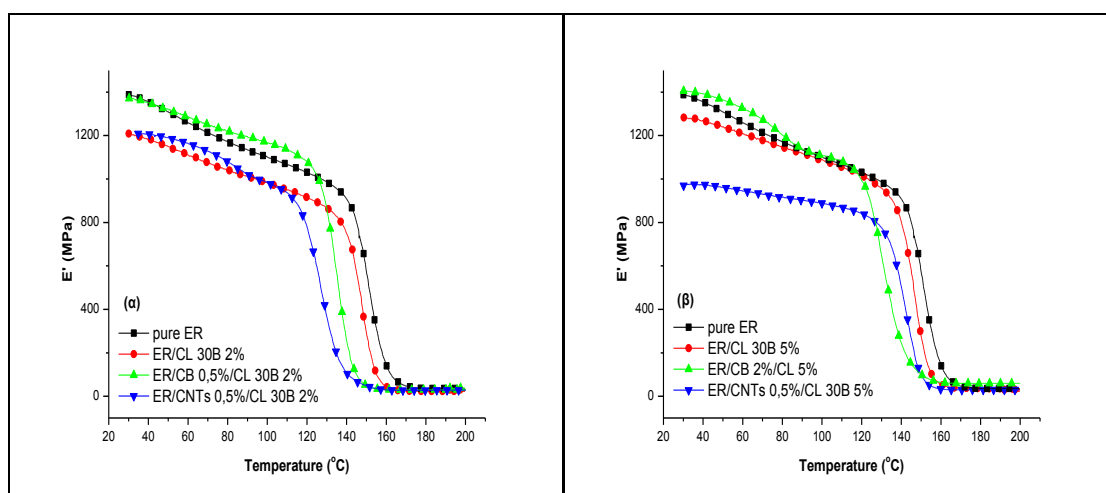
Συνηθισμένη μέθοδος για περαιτέρω βελτίωση των μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων σύνθετων υλικών είναι η ενίσχυσή τους μέσω προσθήκης νανοπληρωτών (nanofillers) με υψηλή αναλογία διαστάσεων (aspect ratio), όπως φυλλόμορφοι άργιλοι (clays) ή στρωματοποιημένα πυριτικά (layered silicates) και πληρωτές άνθρακα όπως νανοσωλήνες (CNTs) κ.α. Η συνεχιζόμενη έρευνα δείχνει ότι η ενσωμάτωση χαμηλού ποσοστού αποφυλλοποιημένων φυλλιδίων (exfoliated nanoplatelets) πηλού εντός της πολυμερικής μήτρας, βελτιώνει αισθητά την θερμική σταθερότητα, τη μηχανική αντοχή, τα μέτρα ελαστικότητας, και την δυσκαμψία [428, 509-514]. Στην παράγραφο αυτή πραγματοποιείται μία συνολική σύγκριση μεταξύ των υβριδικών σύνθετων υλικών που παρασκευάστηκαν με συνδυασμούς πληρωτών διαφορετικής νανοδιάστασης:

- α) πληρωτές με βάση τον άνθρακα: αμινο-τροποποιημένους νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος mMWCNTs (**1D**-δομής) ή νανοσωματίδια CB (**3D**-δομής), με την συμμετοχή και
- β) οργανο-τροποποιημένων φυλλιδίων μοντμοριλλονίτη CL30B (**2D**-δομής).

Για πιο ολοκληρωμένη σύγκριση και εξαγωγή συμπερασμάτων συμμετέχουν και νανوسύνθετα ενός πληρωτή: ER/mMWCNTs, ER/CB και ER/CL30B αντίστοιχων %κ.β. περιεκτικότητων.

5.3.1. Σύγκριση Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης - DMA

Στο σχήμα 5.37 παρουσιάζονται ενδεικτικά συγκριτικά διαγράμματα των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs και ER/CL30B/CB, με τη συμμετοχή και του νανοσύνθετου ER/CL30B, σε διάφορους συνδυασμούς περιεκτικότητας. Στο διάγραμμα 5.37(α) παρουσιάζονται τα υβριδικά συστήματα με πληρωτές άνθρακα της ίδιας περιεκτικότητας (0,5%κ.β.) και σταθερή περιεκτικότητα του φυλλόμορφου πληρωτή CL30B 2%κ.β. Στο διάγραμμα 5.37(β) περιέχονται τα υβριδικά συστήματα με τους πληρωτές άνθρακα στις υψηλότερες περιεκτικότητες που παρασκευάστηκαν, mMWCNTs 0,5%κ.β. και CB 2%κ.β., με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε φυλλόμορφη άργιλο 5%κ.β.



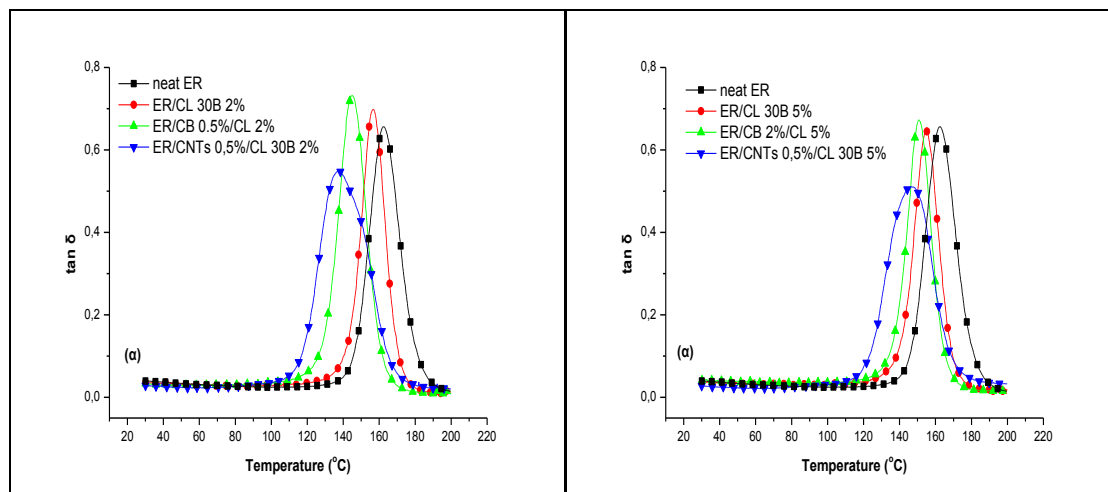
Σχήμα 5.37 Συγκριτικά διαγράμματα μεταβολής του E' , καθαρής ER, νανοσύνθετων ER/CL30B και υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs και ER/CL30B/CB

Ιδιαίτερη συμπεριφορά παρατηρείται στα υβριδικά συστήματα περιεκτικότητας CL30B 2%κ.β., η οποία επιβεβαιώνει την συνέργεια μεταξύ πληρωτών και πολυμερικής μήτρας, όπως έχει ήδη αναφερθεί (§ 5.1.1.1 και § 5.2.1.1) και εμφανίζεται από τη μεταβολή του E' στο σχήμα 5.37(α). Παρουσιάζεται ενίσχυση του μέτρου ελαστικότητας στην υαλώδη περιοχή, ακόμη και ως προς την καθαρή ER, για το υβριδικό σύστημα με νανοσωματίδια CB (ER/CL30B 2%/CB 0,5%). Επίσης, ενίσχυση του E' παρουσιάζει, ως προς το νανοσύνθετο ER/CL30B 2%, το υβριδικό σύστημα της ίδιας περιεκτικότητας σε mMWCNTs (ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,5%). Όταν συγκρίνουμε στην υαλώδη περιοχή τα υβριδικά συστήματα με υψηλή περιεκτικότητα CL30B 5%κ.β. (σχ. 5.37(β)), το μέτρο αποθήκευσης του υβριδικού συστήματος ER/CL30B 5%/CB 2% εμφανίζεται σταθερά υψηλότερο της καθαρής ER, και για περιεκτικότητα 2%CB. Για το υβριδικό σύστημα ER/CL30B 5%/mMWCNTs 0,5%, η τιμή του E' επηρεάζεται σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό παρουσιάζοντας σημαντικότερη μείωση. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στη παρεμβολή των φυλλιδίων του πηλού, λόγω αυξημένης περιεκτικότητας, στο σχηματιζόμενο δίκτυο των mMWCNTs.

Τελικώς, τα υβριδικά συστήματα εμφανίζουν διαφορετική συμπεριφορά με την παρουσία CB (3D-δομής) ως δεύτερη ενισχυτική φάση, σε σχέση με τα υβριδικά συστήματα με mMWCNTs (1D-δομής), ως προς τα νανοσύνθετα με την παρουσία μόνο νανοσωματιδίων φυλλόμορφης άργιλου CL30B (2D-δομής) ως πληρωτή. Επιβεβαιώνεται επίσης, η διαφορετική συνεργιστική συμπεριφορά των πληρωτών άνθρακα (CB και mMWCNTs), για ίδια περιεκτικότητα φυλλόμορφου πληρωτή (CL30B), το πιθανότερο εξ' αιτίας της διαφορετικής τους

νανοδιάστασης. Η παρατήρηση αυτή επιβεβαιώνεται και από την διηλεκτρική συμπεριφορά σε μικροκύματα, όπως παρουσιάζεται στην επόμενη παράγραφο (§5.3.2.1).

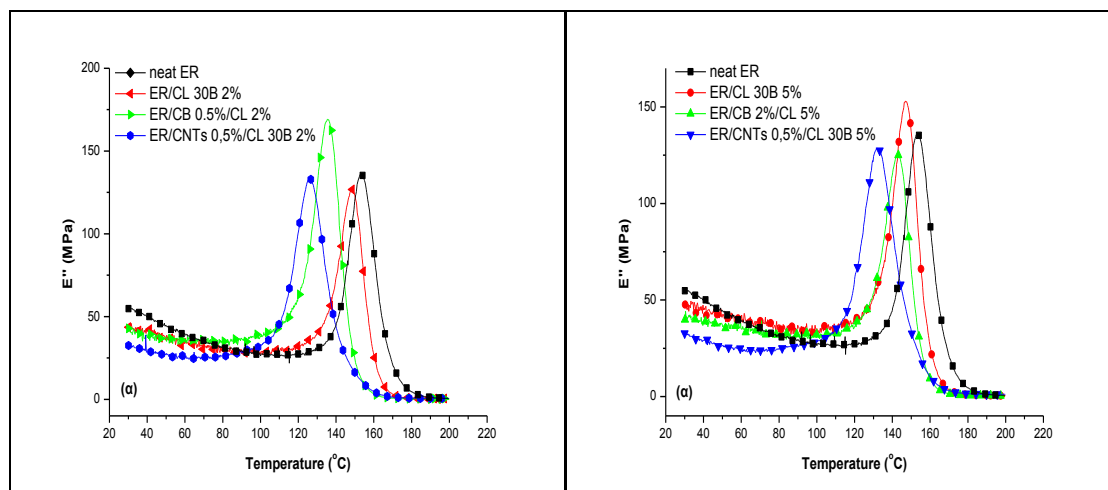
Στο σχήμα 5.38(α και β) παρουσιάζονται αντίστοιχα ενδεικτικά διαγράμματα σύγκρισης της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$) μεταξύ: καθαρής ER, νανοσύνθετων ER/CL30B και υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs και ER/CL30B/CB.



Σχήμα 5.38 Συγκριτικά διαγράμματα μεταβολής της $\tan\delta$: καθαρής ER, νανοσύνθετων ER/CL30B και υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs και ER/CL30B/CB

Όλα τα υβριδικά συστήματα, με πληρωτές άνθρακα ως δεύτερη ενισχυτική φάση ταυτόχρονα με την φυλλόμορφη άργιλο (CL30B), εμφανίζουν μετατόπιση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης σε μικρότερες τιμές, ως προς την T_g της καθαρής ER, όπως ήδη έχει αναφερθεί (§5.1.1.2 και §5.2.1.2) και φαίνεται στα ενδεικτικά διαγράμματα του σχήματος 5.38. Ειδικότερα, τα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB παρουσιάζουν μικρότερη μείωση της T_g , για οποιαδήποτε περιεκτικότητα CL30B, ως προς την αντίστοιχη μείωση της T_g των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs. Ταυτόχρονα, το ύψος κορυφής της $\tan\delta$ καμπύλης είναι αυξημένο για τα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB, ως προς την καθαρή ER, ενώ μείωση παρατηρείται στα συστήματα με πληρωτές ER/CL30B/mMWCNTs.

Οι δύο πληρωτές άνθρακα (CB και mMWCNTs) διαφορετικής νανοδιάστασης (3D και 1D) εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά, στην αλληλεπίδρασή τους ως δεύτερη ενισχυτική φάση με τον φυλλόμορφο πληρωτή (CL30B, 2D-δομής), δρώντας ως πλαστικοποιητές εντός της εποξειδικής μήτρας. Η παρατηρούμενη μείωση της T_g εμφανίζεται εντονότερη για το υβριδικό σύστημα με mMWCNTs, σε σχέση με τα υβριδικά συστήματα της ίδιας περιεκτικότητας σε CB (0,5%κ.β., σχ.5.38(α)). Οι παρατηρήσεις αυτές ενισχύουν την άποψη της συνέργειας των πληρωτών στα υβριδικά συστήματα λόγω διαφοροποιημένης συμπεριφοράς ως προς τα αντίστοιχα νανοσύνθετα ενός πληρωτή (ER/mMWCNTs, §4.1.1.3) και (ER/CB, §4.3.1.3). Χωρίς ωστόσο να παραγνωρίζεται και η συνεισφορά της τροποποίησης των νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος στην δημιουργία διεπαφής με το πολυμερές πλέγμα της ER, μέσω της οποίας επιτυγχάνεται σημαντική βελτίωση του βαθμού διασποράς.



Σχήμα 5.39 Συγκριτικά διαγράμματα μεταβολής του E'' , καθαρής ER, νανοσύνθετων ER/CL30B και υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs και ER/CL30B/CB

Παρόμοια συμπεριφορά των υβριδικών συστημάτων (ER/CL30B/mMWCNTs και ER/CL30B/CB) παρατηρείται και στα αντίστοιχα συγκριτικά διαγράμματα μεταβολής του E'' , όπως παρουσιάζονται στο σχήμα 5.39. Η τιμή της $T_{g(E'')}$ εμφανίζεται ελαττούμενη, τόσο ως προς της καθαρής ER, όσο και ως προς τα νανοσύνθετα ER/CL30B, ενώ το δοκίμιο ER/CL30B 2%/CB 0,5% παρουσιάζει ιδιαίτερα υψηλό μέτρο των απωλειών (σχ. 5.39(α)). Οι αντίστοιχες αυτές παρατηρήσεις συνηγορούν στην άποψη της συνέργειας των πληρωτών, λόγω της επίσης διαφοροποιημένης συμπεριφοράς των υβριδικών συστημάτων, σε σχέση με τα αντίστοιχα νανοσύνθετα ενός πληρωτή ER/mMWCNTs και ER/CB (§ 4.1.1.2 και § 4.3.1.2).

5.3.2. Σύγκριση Ηλεκτρομαγνητικής Θωράκισης - EMI

Ο ενισχυτικός ρόλος των φυλλοπυριτικών αργίλων σε σύγχρονα νανοσύνθετα υλικά κατευθύνει την έρευνα στη διερεύνηση πιθανών συνεργειών και με άλλα υλικά πλήρωσης και τον έλεγχο της επίδοσής τους με μικροκύματα. Για το λόγο αυτό εξετάζονται ως προς την συμπεριφορά τους και τα υβριδικά συστήματα που παρασκευάστηκαν περιλαμβάνοντας: οργανο-τροποποιημένη φυλλόμορφη άργιλο (CL30B) περιεκτικότητας 1%, 2% και 5%κ.β. και πολλαπλού τοιχώματος τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα (mMWCNTs) 0,1% και 0,5%κ.β. ή νανοσωματίδια άνθρακα (CB) 0,5% και 2%κ.β., εντός της εποξειδικής ρητίνης (ER) με όλους του συνδυασμούς περιεκτικότητας.

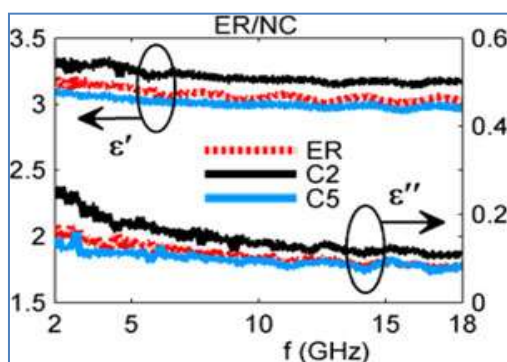
Μέσω της ανάλυσης των διηλεκτρικών ιδιοτήτων και του μηχανισμού ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης, πραγματοποιείται ο ηλεκτρομαγνητικός (ΗΜ) χαρακτηρισμός στη ζώνη των 2-18GHz και διερευνάται το δυναμικό των υβριδικών σύνθετων υλικών (ER/CL30B/mMWCNTs και ER/CL30B/CB) στην καταστολή ηλεκτρομαγνητικών (EM) παρεμβολών.

5.3.2.1. Διηλεκτρικές ιδιότητες (ϵ^*)

Η διηλεκτρική συμπεριφορά των υβριδικών σύνθετων υλικών διερευνήθηκε με βάση την σχετική/μυγαδική αποτελεσματική διηλεκτρική σταθερά (complex effective permittivity) ϵ^*_{eff} στην ζώνη των 2-18GHz. Οι αντίστοιχες μέγιστες σχετικές αβεβαιότητες εκτιμώνται σε: $\Delta\epsilon'/\epsilon'=3\%$ και $\Delta\epsilon''/\epsilon''=13\%$, ενώ λόγω της μη μαγνητικής φύσης των υλικών ελήφθη σχετική διαπερατότητα (permeability) $\mu^*_{eff} \approx 1$. Με τον τρόπο αυτό δίνεται έμφαση στην ανάλυση της διακύμανσης της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ^*_{eff} , με βάση την συγκέντρωση σε πληρωτή και την

συχνότητα, λαμβάνοντας υπόψη τους αντίστοιχους μηχανισμούς διηλεκτρικής πόλωσης στην περιοχή των μικροκυμάτων. Στην κλίμακα αυτή, μόνο μικρές μοριακές ομάδες υψηλής κινητικότητας μπορούν να αντιδράσουν στο εξωτερικό εναλλασσόμενο (AC) ηλεκτρικό πεδίο, γεγονός το οποίο οδηγεί τελικά σε πόλωση διπολικού προσανατολισμού [515-518]. Κατά συνέπεια, η υπολογιζόμενη τιμή της αποτελεσματικής διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ^*_{eff}) αντανακλά/αντιστοιχεί στις επιδράσεις που επηρεάζουν τον συνολικό αριθμό διπόλων ανά μονάδα όγκου και τη δυναμική αυτών.

Στο σχήμα 5.40 παρουσιάζονται τα φάσματα της λαμβανόμενης σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς $\epsilon^*_{eff}(f)$, της καθαρής ER και των νανοσύνθετων ER/CL30B, για διαφορετικές περιεκτικότητες φυλλόμορφης αργίλου. Όσον αφορά το πραγματικό μέρος ϵ' , της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς που σχετίζεται με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο διηλεκτρικό, παρατηρείται ελαφρά αύξηση, ως προς της καθαρής ER, με την προσθήκη του φυλλόμορφου πληρωτή για το νανοσύνθετο ER/CL30B 2% (C2). Παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον το γεγονός ότι για μεγαλύτερη %κ.β. περιεκτικότητα CL30B στο νανοσύνθετο ER/CL30B 5% (C5), η τιμή του ϵ' περιορίζεται σε όλο το φάσμα των συχνοτήτων.

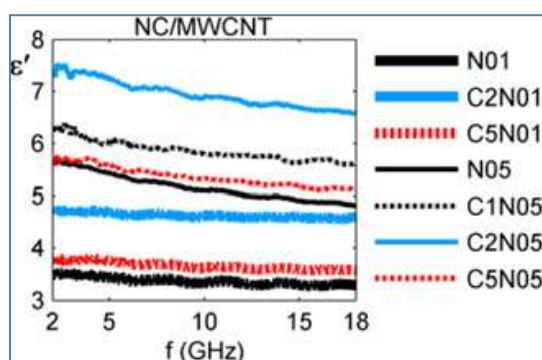


Σχήμα 5.40 Φάσματα σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς $\epsilon^*(f)$ καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/CL30B

Οι οριακά διακρινόμενες διαφορές, ως προς την αβεβαιότητα της μέτρησης, δεν μπορούν να αγνοηθούν δεδομένου ότι επιβεβαιώθηκαν με την μέτρηση τουλάχιστον δύο δακτυλίων για κάθε δείγμα. Για την μη γραμμική μεταβολή των παραμέτρων (ϵ' και ϵ'') της $\epsilon^*_{eff}(f)$ συναρτήσει της συχνότητας, πρέπει να ληφθεί υπόψη η συμμετοχή των μικροκυμάτων διηλεκτρικής απόκρισης της ρητίνης με σταυροειδείς δεσμούς στις διηλεκτρικές χαλαρώσεις των μικρών διπολικών υδροξυλ-ομάδων (OH-). Η ενσωμάτωση των φυλλιδίων του διηλεκτρικού CL30B, που περιέχει επίσης υποκαταστάτες με πολικές OH- ομάδες [519], αναμένεται να ενισχύσει την διηλεκτρική πόλωση των νανοσύνθετων ER/CL30B 2% και 5%κ.β. (C2 και C5), σύμφωνα με την θεωρία του αποτελεσματικού μέσου (effective medium theory). Ωστόσο, η ϵ^*_{eff} του νανοσύνθετου ER/CL30B 5% (C5) μετριάζεται ως προς του ER/CL30B 2% (C2), πλησιάζοντας τις αντίστοιχες τιμές της καθαρής ER, πιθανότατα λόγω της εμπλοκής (entanglement) των πολυμερικών αλυσίδων στην περιοχή της δημιουργούμενης διεπαφής μήτρας-πληρωτή. Αυτή η μορφή (concept) των κανονικά δομημένων μορίων πολυμερούς που είναι συνδεδεμένα με την επιφάνεια των σωματιδίων εισήχθη κυρίως για να εξηγήσει τη θερμική, ρεολογική και μηχανική συμπεριφορά των σύνθετων υλικών με φυλλόμορφους νανοπηλούς (π.χ. CL30B) [512, 513, 540] ή και άλλου τύπου πληρωτικά [509, 510]. Ο σχηματισμός μιας νανομεγέθους ζώνης αλληλεπίδρασης με αλυσίδες πολυμερούς χαμηλής κινητικότητας αναφέρεται ότι επιφέρει αξιοσημείωτες αλλαγές και στις διηλεκτρικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών. Ειδικότερα, διάφορα νανοσύνθετα με χαμηλής

συγκεντρώσεις σε SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZnO, CB, και νανοπηλούς (nanoclays) έχουν αναφερθεί ότι παρουσιάζουν χαμηλότερη διηλεκτρική απόκριση ακόμα και από το αντίστοιχο καθαρό πολυμερικό πλέγμα, λόγω της περιγραφόμενης ενδοεπιφανειακής αλληλεπίδρασης [520-523]. Οι έρευνες αυτές περιορίζονται στην ζώνη των UHF, που σπάνια εξαπλώνεται μέχρι 1 GHz. Προτείνεται ότι, η δημιουργία διεπαφής μεταξύ ενός πιο άκαμπτου σωματιδίου (CL30B) και της πολυμερούς μήτρας (ER) με χαμηλής κινητικότητας διπολικές ομάδες, επηρεάζει επίσης/ακόμα και τα μικροκύματα διηλεκτρικής πόλωσης.

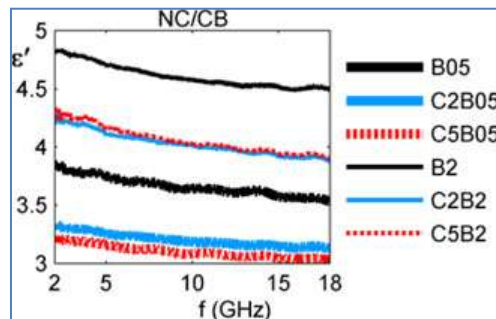
Όσον αφορά τα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs, η μεταβολή του πραγματικού μέρους ϵ' με την προσθήκη του φυλλοπυριτικού πληρωτή CL30B για σταθερή περιεκτικότητα mMWCNTs (0,1% και 0,5%κ.β.) είναι ανάλογη εκείνης που παρατηρείται και για τα αντίστοιχα νανοσύνθετα ER/CL30B (C2 και C5) με έναν πληρωτή (σχ. 5.40). Για πληρέστερη σύγκριση πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις και με μικρότερη περιεκτικότητα φυλλόμορφης αργίλου CL30B, στο υβριδικό σύστημα ER/CL30B 1%/mMWCNTs 0,5% (C1N05), όπως φαίνεται στο σχήμα 5.41. Οι τιμές του πραγματικού μέρους ϵ' των υβριδικών συστημάτων σταθερής περιεκτικότητας CL30B (2%κ.β.), ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,1% (C2N01) και ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,5% (C2N05), εμφανίζεται σημαντικά αυξημένη. Για μεγαλύτερη περιεκτικότητα CL30B (5%κ.β.) εμφανίζεται ουσιαστική μείωση της τιμής του ϵ' στα υβριδικά συστήματα, ER/CL30B 5%/mMWCNTs 0,1% (C5N01) και ER/CL30B 5%/mMWCNTs 0,5% (C5N05), όπως και για μικρότερη περιεκτικότητα CL30B (1%κ.β.) για το υβριδικό σύστημα ER/CL30B 1%/mMWCNTs 0,5% (C1N05). Η συμπεριφορά που περιγράφηκε προηγουμένως παρουσιάζεται σε όλο το εύρος των συχνοτήτων και μπορεί να αποδοθεί στη συγκρατούμενη δυναμική του πολυμερούς από την δημιουργούμενη διεπαφή ρητίνης/νανοπηλού ως πληρωτή (CL30B). Αυτό το διηλεκτρικό φαινόμενο φαίνεται να μην επηρεάζεται από την παρουσία των νανοσωλήνων mMWCNTs στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs, κατά πάσα πιθανότητα επειδή ο βαθμός διασποράς των σωματιδίων του πληρωτή δεν ελαττώνεται από την συνύπαρξη των νανοσωματιδίων της τροποποιημένης φυλλόμορφης αργίλου (CL30B) και των οργανο-τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα (mMWCNTs) [524, 525].



Σχήμα 5.41 Φάσματα του πραγματικού μέρους $\epsilon'(f)$ της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς, των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs και των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs

Αντιθέτως, η προσθήκη του φυλλόμορφου πληρωτή CL30B στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB φαίνεται να μειώνει την τιμή της του πραγματικού μέρους ϵ' της διηλεκτρικής σταθεράς, σύμφωνα με τα δεδομένα του σχήματος 5.42. Αυτό προφανώς οφείλεται στην παρουσία των νανοσωματιδίων CB, όπως συμβαίνει και σε συστήματα παρόμοιας διπλής δομής αργίλου/CB, όπου τα νανοσωματίδια CB τείνουν να προσκολλώνται στην επιφάνεια

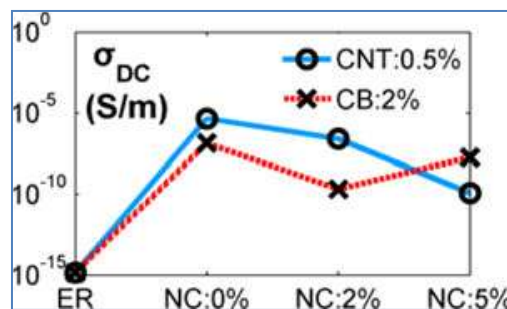
των φυλλιδίων του πηλού σχηματίζοντας νανοσυμπλέγματα (nanoclusters/nanounits) [526-529]. Η εμφάνιση αυτού του πολύ γνωστού φαινομένου (haloing effect) και η επακόλουθη μειωμένη κινητικότητα τμημάτων της αλυσίδας, είναι κατά πάσα πιθανότητα οι υπεύθυνοι λόγοι για την μείωση της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς ϵ^*_{eff} στα υβριδικά συστήματα που παρασκευάστηκαν και περιέχουν νανοφυλλίδια CL30B.



Σχήμα 5.42 Φάσματα του πραγματικού μέρους $\epsilon'(f)$ της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς, των νανοσύνθετων ER/CB και των υβριδικών συνθέτων ER/CL30B/CB

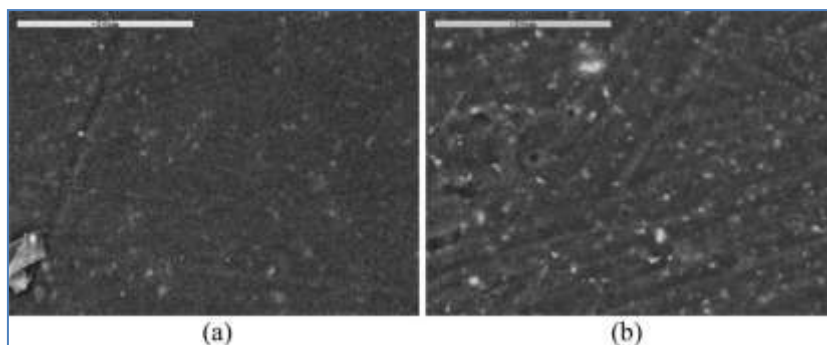
Εκτός από την επίπτωση της παρουσίας του φυλλόμορφου πληρωτή CL30B στην τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ^*_{eff} , μέσω της συνέργειας με τα αγώγιμα υλικά πληρώσεως (mMWCNTs και CB), θα πρέπει ιδιαίτερως να επισημάνουμε ότι, για σταθερή περιεκτικότητα CL30B, η τιμή της ϵ'_{eff} αυξάνεται σταδιακά με την αύξηση της περιεκτικότητας των νανοσωλήνων mMWCNTs (σχ. 5.41) ή των νανοσωματιδίων CB (σχ. 5.42). Επομένως η υψηλή εγγενής (ϵ') των mMWCNTs και του CB [530, 531] είναι αυτή που ορίζει την φαινόμενη διηλεκτρική σταθερά ϵ'_{eff} , πέρα από οποιαδήποτε άλλη ταυτόχρονη επίδραση της μικροδομής των υλικών.

Όσον αφορά τις ηλεκτρικές ιδιότητες, φαίνεται ότι η σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε CL30B ($\geq 2\%$ κ.β.) διακόπτει οποιοδήποτε αγώγιμο δίκτυο δημιουργείται αποδυναμώνοντας την επίδραση του φαινομένου σήραγγας ηλεκτρονίων, το οποίο εμφανίζεται στα νανοσύνθετα (ER/mMWCNTs) χαμηλής περιεκτικότητας σε mMWCNTs [532]. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να ερμηνεύσει την παρατηρούμενη στο σχήμα 5.43 σταδιακή μείωση της μακροσκοπικής αγωγιμότητας σ_{DC} , για τα υβριδικά συστήματα, ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,5% και ER/CL30B 5%/mMWCNTs 0,5%, με υψηλή περιεκτικότητα mMWCNTs (0,5% κ.β.). Επιβεβαιώνεται έτσι, η διαφορετική επίδραση της παρουσίας των νανοφυλλιδίων του CL30B στην ειδική αγωγιμότητα σ_{DC} και στην διηλεκτρική συμπεριφορά σε μικροκύματα των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs.

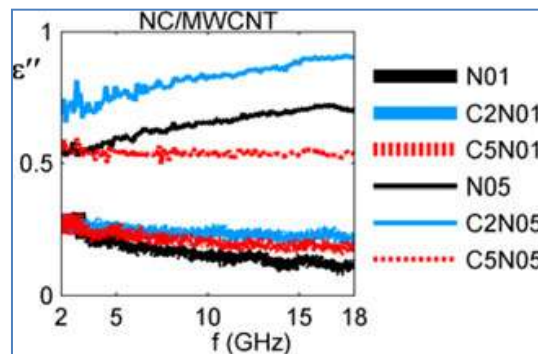


Σχήμα 5.43 Ειδική συνεχής αγωγιμότητα σ_{DC} νανοσύνθετων ER/mMWCNTs 0,5% και ER/CB 2% και υβριδικών συνθέτων ER/CL30B/mMWCNTs 0,5% και ER/CL30B/CB 2%, με περιεκτικότητες 2% και 5% κ.β. σε CL30B

Στο φαινόμενο της επιφανειακής προσκόλλησης των νανοσωματιδίων άνθρακα (CB) επί των φυλλιδίων του φυλλόμορφου πληρωτή (CL30B) που προαναφέρθηκε (*haloing effect*), μπορεί επίσης να αποδοθεί η μεταβολή της αγωγιμότητας (σ_{DC}) που παρατηρείται στο σχήμα 5.43 για τα υβριδικά συστήματα, ER/CL30B 2%/CB 2% και ER/CL30B 5%/CB 2%, υψηλής περιεκτικότητα σε CB (2%κ.β.). Η εισαγωγή της φυλλόμορφης αργίλου (CL30B) ως δεύτερη ενισχυτική φάση, μειώνει αρχικά την τιμή της αγωγιμότητας σ_{DC} με την συναρμολόγηση/συνάθροιση σωματιδίων CB, μειώνοντας τα αντίστοιχα ελεύθερα νανοσωματίδια (CB). Η περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας, συνολικής ποσότητας/πληθυσμού, σε νανοσωματίδια (nanounits) δημιουργεί νέες αγωγίμες διαδρομές μέσω διασυνδεδεμένων σωματιδίων CB. Η εμφάνιση σημαντικού μεγέθους συγκροτημάτων CB (μεγέθους έως 2,5 μ m) επαληθεύτηκε μέσω απεικόνισης SEM του υβριδικού συστήματος ER/CL30B 5%/CB 2% (C5B2), όπως φαίνεται στο σχήμα 5.44(b).

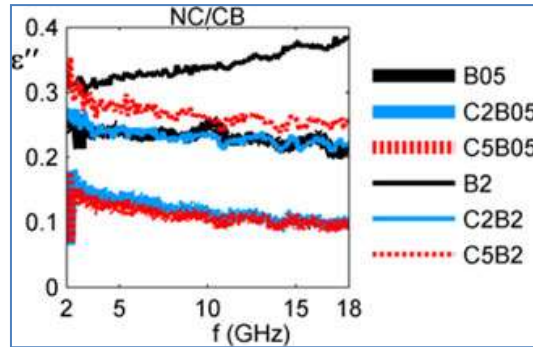


Σχήμα 5.44 Απεικονίσεις SEM (οπιοσσοκεδαζόμενων e-) των υβριδικών συστημάτων: (α) ER/CL30B 5%/mMWCNTs 0,5% (C5N05) και (β) ER/CL30B 5%/CB 2% (C5B2)



Σχήμα 5.45 Φάσματα του φανταστικού μέρους $\epsilon''(f)$ της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς, των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs

Η εξάρτηση του φανταστικού μέρους ϵ'' από την συχνότητα, παρουσιάζεται στα σχήματα 5.45 και 5.46. Από αυτά φαίνεται ότι, αν και η μεταβολή/διακύμανση του ϵ'' για κάθε σύνθετο συμβαδίζει σε γενικές γραμμές με την αντίστοιχη του πραγματικού μέρους (ϵ'), εν τούτοις τα αγωγίμα (percolative) συστήματα με τις υψηλότερες τιμές ειδικής συνεχούς αγωγιμότητας σ_{DC} , ER/mMWCNTs 0,5% (N05), ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,5%(C2N05) και ER/CB 2% (B2), παρουσιάζουν διαφορετική διακύμανση, υποδεικνύοντας την αύξηση της διηλεκτρικής απώλειας συναρτήσει της συχνότητας. Το γεγονός αυτό προβλέπεται θεωρητικά για σύνθετα υλικά με αγωγίμα εγκλείσματα υψηλής αναλογίας διαστάσεων (aspect ratio) [533] και έχει επίσης αναφερθεί [534, 535].

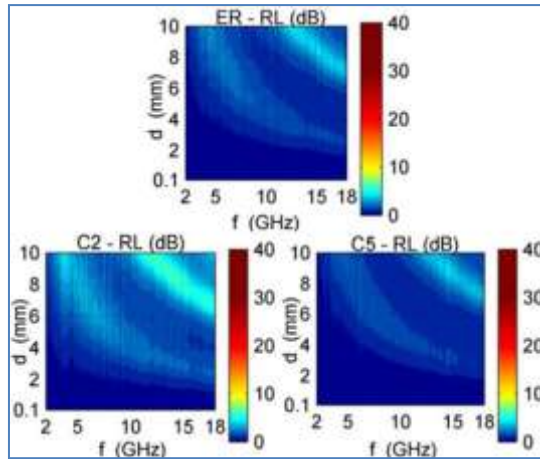


Σχήμα 5.46 Φάσματα του φανταστικού μέρους $\epsilon''(f)$ της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς, των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB

Συμπερασματικά, ο σχηματισμός μακρινών αγώγιμων δομών από οργανο-τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα mMWCNTs (**1D**-δομής) ή νανοσωματίδια άνθρακα CB (**3D**-δομής) που περιέχονται ως πληρωτές στα νανοςύνθετα: ER/mMWCNTs 0,5% (N05) και ER/CB 2% (B2) όπως και στο υβριδικό σύστημα ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,5% (C2N05), είναι υπεύθυνος για την εμφάνιση της διηλεκτρικής χαλάρωσης, αντί για την μείωση της ισχύος (power law) σ' αυτά τα σύνθετα υλικά.

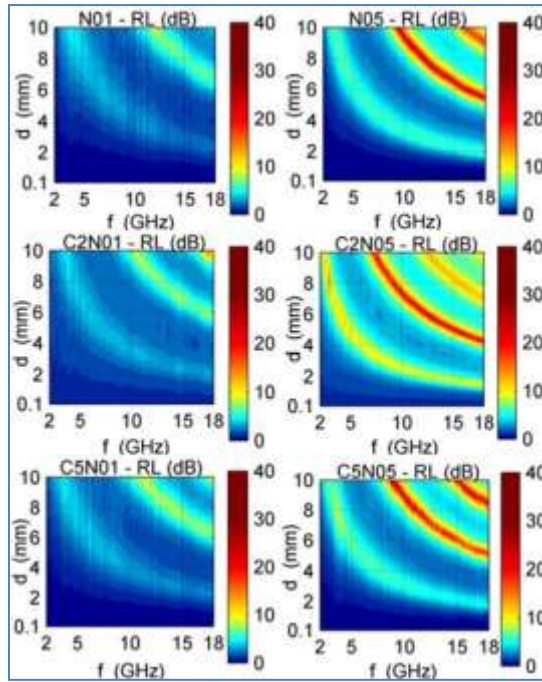
5.3.2.2. Ηλεκτρομαγνητική απόδοση (*RL* και *TL* απώλειες)

Η μελέτη της αποτελεσματικότητας των υβριδικών συστημάτων στην EMI καταστολή (suppression) υπολογίζεται από τις απώλειες, επιστροφής/ανάκλασης και μετάδοσης/διέλευσης (*RL* και *TL*), στις μονού στρώματος τοπολογίες όπως περιγράφηκαν (§3.3.7, σχ. 3.17) για ένα κανονικά προσπίπτων επίπεδο κύμα. Η κανονική πρόσπτωση δεν είναι η μοναδική περίπτωση που εμφανίζεται σε πραγματικές συνθήκες, εξυπηρετεί όμως καλά την εξαγωγή συμπερασμάτων και αποτελεί, ειδικά για νέα υπό δοκιμή υλικά, κοινή πρακτική χαρακτηρισμού. Παρέχει ένα ενδεικτικό και ευέλικτο εργαλείο, σχετικά με την αποτελεσματικότητα της καταστολής, η αναπαράσταση των *RL* και *TL* σε dB (decibels) συναρτήσει της συχνότητας και του πάχους στρώματος. Οι *RL* και *TL* ορίζονται ως $RL = -20 \log(|R|)$ και $TL = -20 \log(|T|)$, όπου τα *R* και *T* αποτελούν το συνολικό συντελεστή ανάκλασης και μετάδοσης της στοιβάδας (layer) αντίστοιχα και υπολογίζονται αναλυτικά εφαρμόζοντας την προσέγγιση μετάδοση-γραμμή (transmission-line) [536]. Πρέπει να επισημανθεί ότι η *TL*, εξ' ορισμού ως ο λόγος της ισχύος πρόσπτωσης προς την μεταφερόμενη ισχύ πέρα από την θωράκιση, συμπίπτει με την αποτελεσματικότητα της θωράκισης (*SE*).

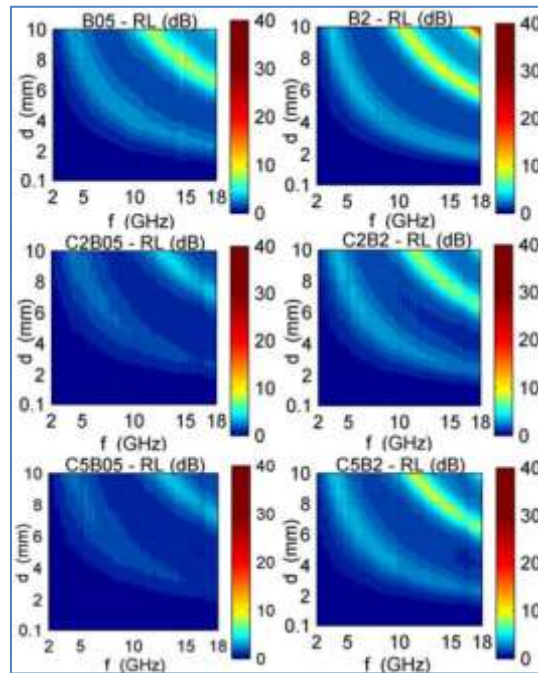


Σχήμα 5.47 *RL ενός κανονικά προσπίπτοντος κύματος, σε καθαρή ER και νανοσύνθετα ER/CL30B περιεκτικότητας 2% και 5%κ.β., συναρτήσεως του πάχους και της συχνότητας*

Στις εικόνες 5.47, 5.48 και 5.49 απεικονίζονται οι *RL* ενός μονού φύλλου του νανοσύνθετου ER/CL30B και των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/MWCNT και ER/CL30B/CB αντίστοιχα, που βρίσκονται σε ένα ιδανικό ηλεκτρικό αγωγό (§3.3.7, σχ. 3.17(α) πρώτη τοπολογία). Στις εικόνες εμφανίζονται στενές περιοχές μέγιστης *RL* για πάχη ίσα με περίπου πολλαπλάσιά του ενός τετάρτου μήκους κύματος $\lambda_g / 4$ ($\lambda_g = \lambda_0 / \sqrt{\mu^* \epsilon^*}$). Η παρατήρηση αυτή υποδεικνύει την επίδραση πολλαπλών αντανάκλασεων ακύρωσης στα διηλεκτρικά σύνθετα υλικά, κατ' αναλογία με την μαγνητική φόρτιση συνθέτων υλικών [537]. Έτσι, η σχετικά υψηλότερη ϵ^* του νανοσύνθετου ER/CL30B 2% (C2) και των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,1% (C2N01) και ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,5% (C2N05) έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση υψηλών *RL* σε χαμηλότερες συχνότητες και για λεπτότερα στρώματα (layers) από 1-2mm. Στην πράξη, για πάχος στρώματος έως 1cm, το υβριδικό σύστημα ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,5% (C2N05) επιτυγχάνει *RL* υψηλότερη από 10dB σε όλο το φάσμα συχνοτήτων (2-18GHz) ή πάνω από 20dB στην περιοχή 7-18GHz (σχ. 5.48). Αντιθέτως, στα υβριδικά συστήματα με νανοσωματίδια άνθρακα (CB) ως πληρωτή, η προσθήκη του φυλλόμορφου πληρωτή (CL30B) ως δεύτερη ενισχυτική φάση (σχ. 5.49), μετατοπίζει τις περιοχές υψηλής *RL*, σε υψηλότερη συχνότητα και μεγαλύτερο πάχος, εξ' αιτίας χαμηλής ϵ^*_{eff} . Από τις προηγούμενες παρατηρήσεις μπορούμε να συμπεράνουμε ότι σε γενικές γραμμές πλεονεκτούν, όσον αφορά την υψηλή *RL*, τα υβριδικά συστήματα με υψηλή τιμή αποτελεσματικής διηλεκτρικής σταθεράς ϵ^*_{eff} . Η αναμενόμενη ανώτερη/μεγαλύτερη καταστολή των ηλεκτρομαγνητικών (EM) αντανάκλασεων από τους νανοσωλήνες άνθρακα (mMWCNTs) στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs, σε σύγκριση με τα νανοσωματίδια άνθρακα (CB) στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB, ενισχύεται περαιτέρω με την εισαγωγή της φυλλόμορφης αργίλου (CL30B) ως δεύτερη ενισχυτική φάση με περιεκτικότητα 2%κ.β.



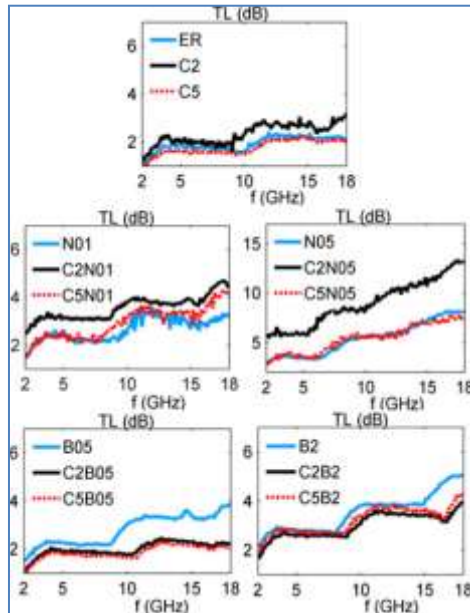
Σχήμα 5.48 RL ενός κανονικά προσπίπτοντος κύματος, σε νανοσύνθετα ER/mMWCNTs και υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs, συναρτήσει του πάχους και της συχνότητας



Σχήμα 5.49 RL ενός κανονικά προσπίπτοντος κύματος, σε νανοσύνθετα ER/CB και υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB, συναρτήσει του πάχους και της συχνότητας

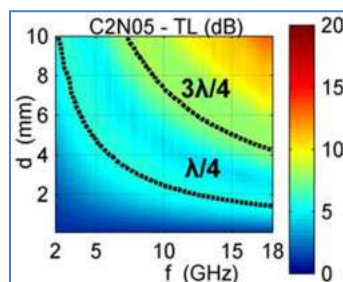
Για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας της θωράκισης (SE) των συνθέτων υλικών, υπολογίστηκε η μέγιστη εφικτή TL σε κάθε σημειακή συχνότητα για πάχος σάρωσης μεταξύ 0,1 και 10mm. Οι καμπύλες του σχήματος 5.50 περιγράφουν το συνολικό δυναμικό των σύνθετων υλικών στην εξασθένηση των μεταδιδόμενων ηλεκτρομαγνητικών (EM) κυμάτων. Φαίνεται ότι η προσθήκη CL30B περιεκτικότητας 2%κ.β., στα νανοσύνθετα ER/CL30B 2% και υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs, ενισχύει την SE . Αντιθέτως, στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB η EM εξασθένηση υποβαθμίζεται με την παρουσία των σωματιδίων

του φυλλόμορφου πληρωτή CL30B, η οποία βρίσκεται επίσης σε συμφωνία με τις μετρήσεις ϵ^*_{eff} . Για περαιτέρω κατανόηση της προέλευσης των TL s, είναι αναγκαία η εξέταση των διαδιδόμενων κυμάτων συναρτήσεως του χρόνου. Σε αυτήν την περίπτωση, επιτυγχάνεται θεωρητικά η μέγιστη TL όταν τόσο το πρωτεύον κύμα που διαδίδεται μέσω του υλικού όσο και το άθροισμα των εξερχόμενων κυμάτων από εσωτερικές ανακλάσεις ελαχιστοποιούνται.



Σχήμα 5.50 Μέγιστη ερπική TL , των νανοσύνθετων $ER/CL30B$, $ER/mMWCNTs$, ER/CB και των υβριδικών συνθέτων $ER/CL30B/mMWCNTs$ και $ER/CL30B/CB$, συναρτήσεως της συχνότητας (πάχος: 0,1-10mm)

Από την γραφική παράσταση TL του υβριδικού συνθέτου $ER/CL30B$ 2%/mMWCNTs 0,5% (C2N05) που παρουσιάζεται στο σχήμα 5.51, διακρίνουμε την εξασθένηση του κύματος για πάχος στρώματος ίσο με $\lambda_g/4$ και $3\lambda_g/4$, εκτός από τις μεγάλες απώλειες των παχύτερων δειγμάτων σε υψηλές συχνότητες. Η παρατήρηση αυτή είναι σύμφωνη με τις περιοδικές κορυφές από τα στοιχεία των καμπυλών στο σχήμα 5.50, τα οποία αντιστοιχούν στα περιττά πολλαπλάσια του ενός τετάρτου του μήκους κύματος.



Σχήμα 5.51 TL του υβριδικού συνθέτου $ER/CL30B$ 2%/mMWCNTs 0,5% συναρτήσεως του πάχους και της συχνότητας

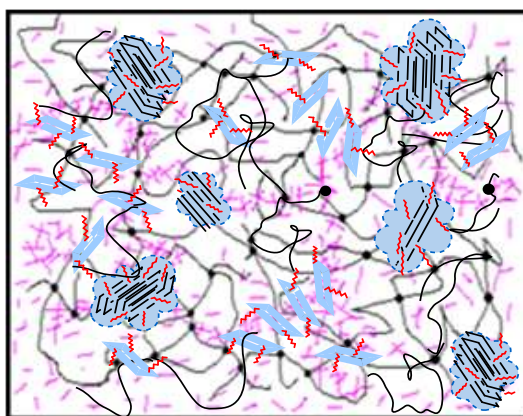
Προφανώς, όσο υψηλότερη είναι η καταστολή της συνιστώσας του πρωτεύοντος κύματος, τόσο λιγότερο εμφανής καθίσταται η διακύμανση. Επομένως, λόγω των σχετικά χαμηλών διηλεκτρικών απωλειών στα εξεταζόμενα σύνθετα υλικά, η εξασθένηση των κυμάτων μπορεί να αποδοθεί τόσο στους μηχανισμούς άμεσης μετατροπής σε θερμότητα (EM απορρόφηση) όσο και στην καταστροφική παρεμβολή των πολλαπλών εσωτερικών ανακλάσεων. Τελικά από τη συνολική συμπεριφορά, ως προς τις διηλεκτρικές ιδιότητες μικροκυμάτων και τους

υπάρχοντες μηχανισμούς θωράκισης, των υβριδικών συστημάτων που παρασκευάστηκαν προκύπτει ότι, η προσθήκη των τροποποιημένων νανοσωματιδίων της φυλλόμορφης αργίλου CL30B (2D-δομής) εντός του πλέγματος της εποξειδικής μήτρας (ER), βελτιώνει την αποτελεσματικότητα των αμινο-τροποποιημένων νανοσωληνών mMWCNTs (1D-δομής) στην απόσβεση ηλεκτρομαγνητικών (EM) κυμάτων.

5.3.3. Η συνέργεια των πληρωτών στο σχηματισμό δικτύου (ER/CL30B/mMWCNTs και ER/CL30B/CB)

Η επίδραση της συνέργειας των πληρωτών Cloisite 30B και mMWCNTs, στον σχηματισμό ενός σύμπλοκου δικτύου και οι δημιουργούμενες διεπαφές μεταξύ νανοσωματιδίων πληρωτών και πλέγματος εποξειδικής μήτρας, έχει ως αποτέλεσμα σημαντικότερη επίδραση στην υαλώδη μετάβαση (α-χαλάρωση) στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs. Όπως έχει ήδη αναφερθεί (§4.1.8), η αυξημένη περιεκτικότητα mMWCNTs οδηγεί σε σχηματισμό ενός δευτερεύοντος δικτύου τροποποιημένων νανοσωληνών (σχ. 4.18), το οποίο επηρεάζει τις κινήσεις μακράς κλίμακας του δικτυώματος της εποξειδικής μήτρας. Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα με την αύξηση του ελεύθερου όγκου πέριξ των νανοσωματιδίων, δίνοντας ικανοποιητικό χώρο στις αλυσίδες της ρητίνης για μετακίνηση.

Στο σχήμα 5.52 παρουσιάζονται σχηματικά τα δημιουργούμενα δίκτυα των πληρωτών, mMWCNTs (---) και CL30B (≡) με το πλέγμα της εποξειδικής ρητίνης (-●-) και τους σχηματιζόμενους σταυροδεσμούς. Στη σχηματική παρουσίαση φαίνεται ο σχηματισμός του συνεχούς δικτύου των mMWCNTs (---), για σχετικά υψηλή %κ.β. περιεκτικότητα νανοσωληνών, το οποίο διακόπτεται από την παρουσία των φυλλιδίων της φυλλόμορφης αργίλου, τα οποία παρεμβαίνουν συγκεντρώνοντας γύρω τους νανοσωματίδια mMWCNTs, για σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε CL30B ($\geq 2\%$ κ.β.).

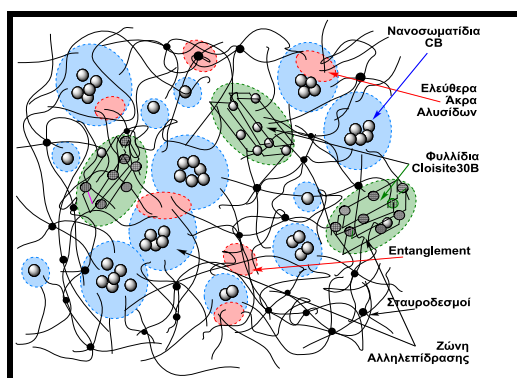


Σχήμα 5.52 Σχηματική παρουσίαση σχηματισμού των συνυπαρχόντων δικτύων ER (-●-), mMWCNTs (---) και CL30B (≡)

Η σχηματική παρουσίαση που προτείνεται (σχ. 5.52) φαίνεται να επιβεβαιώνεται από τα λαμβανόμενα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στις προηγούμενες παραγράφους, όσον αφορά την θερμομηχανική συμπεριφορά (E' και $\tan\delta$), την ηλεκτρομαγνητική θωράκιση αλλά και την παρατήρηση της δομής με τις σχετικές απεικονίσεις SEM.

Επίσης, η συνέργεια των πληρωτών Cloisite 30B και CB, κατά τον σχηματισμό ενός δικτύου και οι εμφανιζόμενες διεπαφές μεταξύ νανοσωματιδίων των πληρωτών και του πλέγματος της εποξειδικής ρητίνης στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB, παρουσιάζουν επίπτωση στην γενικότερη συμπεριφορά των παραγόμενων υβριδικών συστημάτων.

Η αυξημένη %κ.β. περιεκτικότητα νανοσωματιδίων άνθρακα (>1-2%κ.β.) δημιουργεί επαπτόμενες αλυσίδες συσσωματωμάτων CB, σχηματίζοντας αγώγιμες διαδρομές που καθιστούν το νανოსύνθετο ER/CB αγώγιμο, όπως έχει αναφερθεί και φαίνεται στο σχηματικό διάγραμμα του σχήματος 4.58 που προτείνεται στην αντίστοιχη παράγραφο (§4.3.7).



Σχήμα 5.53 Υποθετική παρουσίαση των συνυπαρχόντων δικτύων μεταξύ πλέγματος ER (—●—), νανοσωματιδίων CB (●) και CL30B (≡) στο υβριδικό σύστημα ER/CL30B/CB

Στο σχήμα 5.53 παρουσιάζεται σχηματικά το δημιουργούμενο δίκτυο των πληρωτών, CB (●) και CL30B (≡), με το πλέγμα της εποξειδικής ρητίνης (—●—) και τους σχηματιζόμενους σταυροδεσμούς. Στη υποθετική σχηματική παρουσίαση που προτείνεται, φαίνεται ο σχηματισμός αλυσίδων μεταξύ επαπτόμενων σωματιδίων CB, η συνέχεια των οποίων διακόπτεται από την παρουσία των φυλλιδίων της φυλλόμορφης αργίλου, τα οποία παρεμβαίνουν συναθροίζοντας γύρω τους νανοσωματίδια CB, με αποτέλεσμα τη μείωση των αντίστοιχων ελεύθερων νανοσωματιδίων CB. Περαιτέρω αύξηση της συνολικής περιεκτικότητας σε νανοσωματίδια (nanounits) πληρωτών, δημιουργεί νέες διαδρομές διασυνδεδεμένων σωματιδίων CB. Το προτεινόμενο σχηματικό διάγραμμα υποστηρίζει την δομή του υβριδικού συστήματος ER/CL30B/CB του οποίου η συμπεριφορά διαπιστώνεται, τόσο από τις θερμομηχανικές μετρήσεις, όσο και μέσω των διηλεκτρικών ιδιοτήτων, ενώ αντίστοιχες παρατηρήσεις εντοπίζονται στις απεικονίσεις SEM της δομής του υβριδικού σύνθετου.

5.4. Υβριδικό σύστημα ER/omGO/mMWCNTs

Η σύνθεση των υβριδικών συστημάτων που παρουσιάζονται στην παράγραφο προέκυψε με την προσθήκη δύο τροποποιημένων πληρωτών άνθρακα διαφορετικής νανοδιάστασης, φυλλόμορφο οργανο-τροποποιημένο οξειδίο του γραφενίου (omGO, **2D**-δομής) και αμινο-τροποποιημένους νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος (mMWCNTs, **1D**-δομής) εντός της εποξειδικής μήτρας για την παρασκευή των υβριδικών συστημάτων. Ο συνδυασμός των συγκεκριμένων πληρωτών στοχεύει στην διερεύνηση της συνέργειας μεταξύ τους, τόσο ως προς την βελτίωση της διασπορά των εγκλεισμάτων με την αύξηση του βαθμού ομογενοποίησης, όσο και στην ενδεχόμενη αλληλεπίδρασή στην δημιουργούμενη διεπιφάνεια πληρωτή-πολυμερικής μήτρας.

Συμπεριλαμβάνονται τα αποτελέσματα της μελέτης που προέκυψαν κατά τον χαρακτηρισμό των υβριδικών συστημάτων υλικών με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), περίθλαση ακτίνων-Χ (XRD) και τις τεχνικές δυναμομηχανικής και θερμικής ανάλυσης (DMA και DSC).

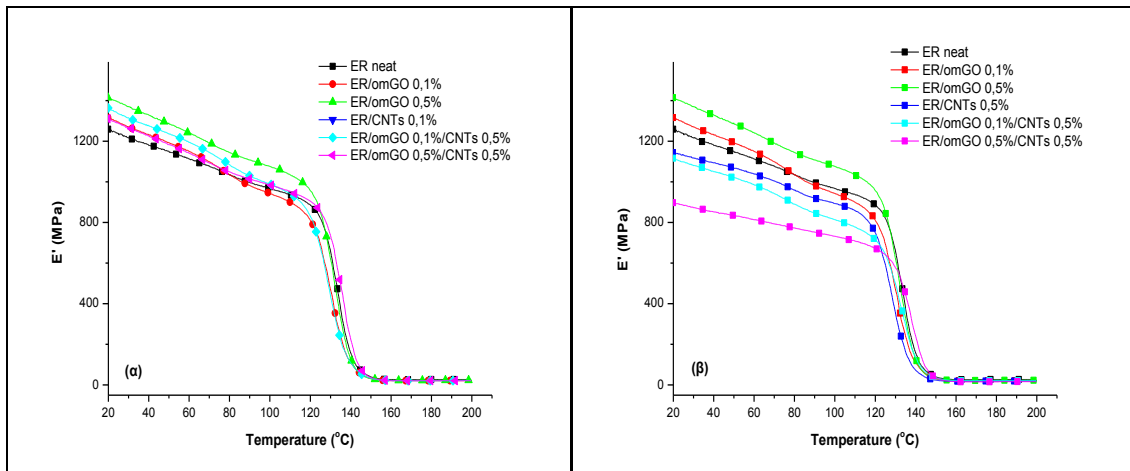
5.4.1. Δυναμική Μηχανική Ανάλυση

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα υβριδικά συστήματα ER/omGO 0,1%/mMWCNTs με 0,1% και 0,5%κ.β. και αντίστοιχα για τα ER/omGO 0,5%/mMWCNTs 0,1% και 0,5% κ.β., σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές της καθαρής εποξειδικής ρητίνης (ER). Περιλαμβάνονται μετρήσεις για τις α - και β - χαλαρώσεις, τις μεταβολές της εφασπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$) και των μέτρων αποθήκευσης (E') και απωλειών (E'') συναρτήσει της θερμοκρασίας. Το θερμοκρασιακό εύρος κυμάνθηκε από -80°C έως 200°C και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με σταθερή συχνότητα διέγερσης $f=10\text{Hz}$ και ρυθμό θέρμανσης $2^{\circ}\text{C}/\text{λεπτό}$.

5.4.1.1. Σύγκριση της μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης (E')

Η αξιολόγηση των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs πραγματοποιείται μέσω συγκριτικών διαγραμμάτων μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης και για πιο ολοκληρωμένη σύγκριση συμπεριλαμβάνονται οι αντίστοιχες καμπύλες μεταβολής του E' , της καθαρής ER και των νανοςύνθετων ER/omGO και ER/mMWCNTs.

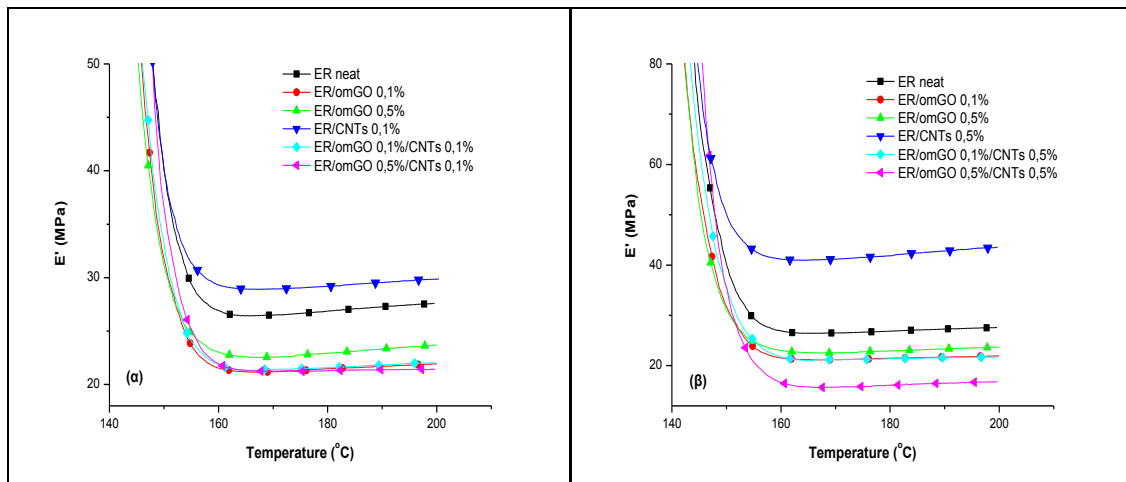
Στο σχήμα 5.54 παρουσιάζονται ενδεικτικά συγκριτικά διαγράμματα των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs για διαφορετικές περιεκτικότητες omGO (0,1% και 0,5%κ.β.) με σταθερή περιεκτικότητα mMWCNTs 0,1%κ.β. (σχ. 5.54(α)) και αντίστοιχο συγκριτικό διάγραμμα με αυξημένη περιεκτικότητα mMWCNTs (0,5%κ.β.) για διαφορετικές περιεκτικότητες 0,1% και 0,5%κ.β. σε omGO (σχ. 5.54(β)).



Σχήμα 5.54 Συγκριτικά διαγράμματα μεταβολής E' υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs σταθερής περιεκτικότητας σε έναν πληρωτή και μεταβολή του δεύτερου

Από το συγκριτικό διάγραμμα του σχήματος 5.54(α) φαίνεται ότι το μέτρο αποθήκευσης των παραγόμενων υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs παραμένει υψηλότερο, σε σχέση με το E' της καθαρής ER, μέχρι τους $\sim 90^\circ\text{C}$, παρά την παρουσία των νανοσωλήνων σε σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα (0,1%κ.β.). Η παρατήρηση αυτή αποτελεί ένδειξη της επικράτησης της συμπεριφοράς του φυλλόμορφου πληρωτικού omGO έναντι των mMWCNTs. Για υψηλότερη θερμοκρασία ($T > \sim 100^\circ\text{C}$) το E' εμφανίζει μικρότερες τιμές του E' ως προς της πολυμερικής μήτρας, όπως φαίνεται και από το σχήμα 5.55(α) στην ελαστομερή περιοχή θερμοκρασιών. Έτσι, μπορούμε να υποθέσουμε υπερίσχυση της συμπεριφοράς των τροποποιημένων νανοσωλήνων (mMWCNTs) έναντι των νανοφυλλιδίων του τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου (omGO) στις υψηλότερες θερμοκρασίες.

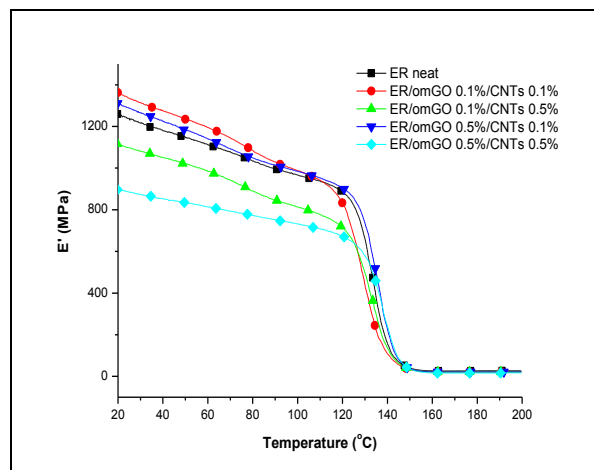
Στο σχήμα 5.54(β) είναι εμφανές ότι, η αυξημένη παρουσία των αμινο-τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα στα υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs 0,5%κ.β., παρουσιάζει μικρότερες τιμές E' , σε σχέση με της καθαρής ER, οι οποίες γίνονται ακόμα μικρότερες με την αύξηση της ποσότητας των νανοφυλλιδίων omGO. Η παρατήρηση αυτή αποτελεί ένδειξη της επικράτησης της συμπεριφοράς των mMWCNTs έναντι των νανοφυλλιδίων του omGO. Η τιμή του E' παραμένει σταθερά μικρότερη για όλη την θερμοκρασιακή περιοχή, από -80°C μέχρι και τους 200°C , όπως γίνεται εμφανές από τις μεταβολές του E' , εκτός από το σχήμα 5.54(β), στην ελαστομερή περιοχή (σχ. 5.55(β)) και την περιοχή της β-χαλάρωσης (σχ. 5.69(β)). Η παρατηρούμενη συμπεριφορά του υβριδικού συστήματος ER/omGO/mMWCNTs με αυξημένη περιεκτικότητα mMWCNTs (0,5%κ.β.), είναι αντίθετη μέχρι τους $\sim 85^\circ\text{C}$, με αυτή του αντίστοιχου υβριδικού συστήματος ER/omGO/mMWCNTs χαμηλής περιεκτικότητας mMWCNTs (0,1%κ.β.), όπως περιγράφηκε προηγουμένως και εμφανίζεται στο σχήμα 5.54(α). Απ' το γεγονός αυτό μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η επίδραση αυξημένης παρουσίας mMWCNTs (από 0,1% σε 0,5%κ.β.), τροποποιεί την ιξωδοελαστική συμπεριφορά του υβριδικού συστήματος στη χαμηλή και μέση θερμοκρασιακή περιοχή.



Σχήμα 5.55 Συγκριτικά διαγράμματα του E' στην ελαστομερή περιοχή, υβριδικών συστημάτων $ER/omGO/mMWCNTs$ σταθερής περιεκτικότητας ενός πληρωτή με μεταβολή του δεύτερου

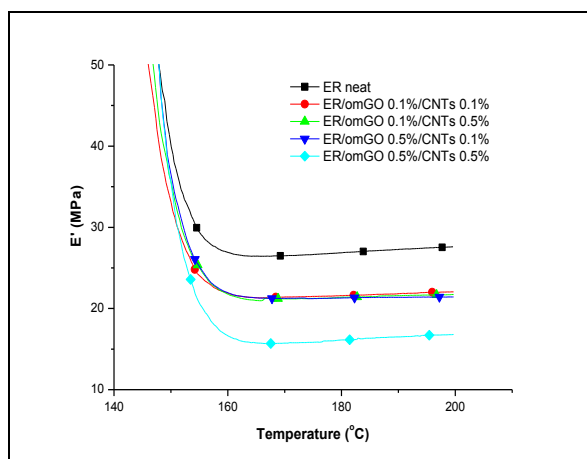
Από το σχήμα 5.55(β) φαίνεται καθαρά η περεταίρω μείωση της τιμής του E' στην ελαστομερή περιοχή, όπως συμβαίνει και για μικρότερες θερμοκρασίες (σχ. 5.54(β)), στο υβριδικό σύστημα $ER/omGO/mMWCNTs$ 0,5%κ.β. με την αύξηση της παρουσίας των νανοφυλλιδίων omGO στο τελικό υβριδικό σύστημα.

Σύγκριση μεταξύ των υβριδικών συστημάτων $ER/omGO/mMWCNTs$ χωρίς την παρουσία των απλών νανοσύνθετων ενός πληρωτή, πραγματοποιείται σε συγκεντρωτικά διαγράμματα των καμπυλών μεταβολής του E' , των υβριδικών συστημάτων και της καθαρής ρητίνης, όπως παρουσιάζονται στα σχήματα 5.56 και 5.57 συναρτήσεως της θερμοκρασίας.



Σχήμα 5.56 Διάγραμμα σύγκρισης καμπυλών μεταβολής του E' των υβριδικών συστημάτων $ER/omGO/mMWCNTs$

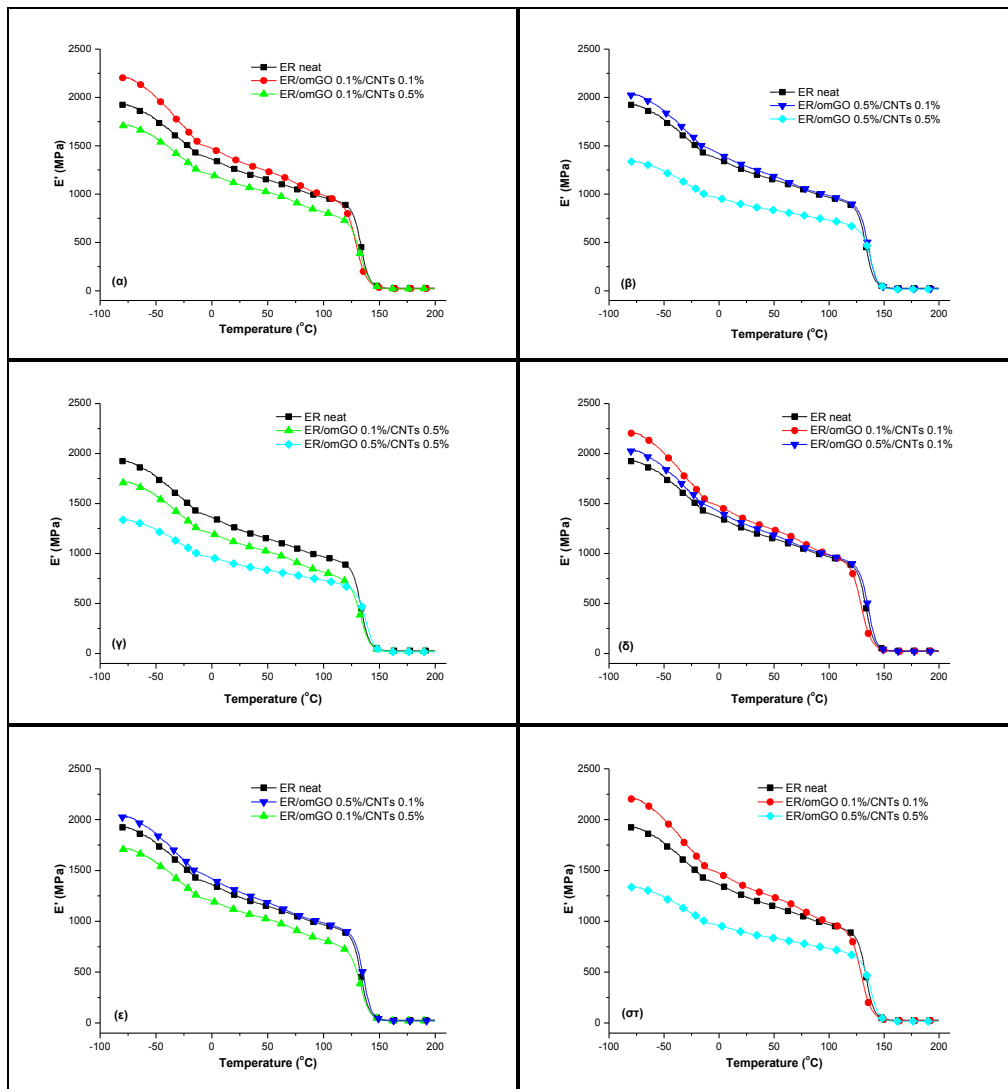
Στο σχήμα 5.56 φαίνεται καθαρά ότι τα υβριδικά συστήματα $ER/omGO/mMWCNTs$ μικρότερης περιεκτικότητας mMWCNTs (0,1%κ.β.) διατηρούν, ως προς την καθαρή ρητίνη, υψηλότερο μέτρο αποθήκευσης για θερμοκρασίες μέχρι τους $\sim 110^{\circ}C$, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρουσιάζουν μικρότερες τιμές E' (σχ. 5.57). Τα υβριδικά συστήματα μεγαλύτερης περιεκτικότητας mMWCNTs (0,5%κ.β.) εμφανίζουν χαμηλότερες τιμές E' , σε σχέση με της εποξειδικής μήτρας, σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος από $-80^{\circ}C$ μέχρι και $200^{\circ}C$, όπως φαίνεται στα σχήματα 5.56 και 5.57.



Σχήμα 5.57 Διάγραμμα σύγκρισης καμπυλών μεταβολής του E' στην ελαστομερή περιοχή, των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs

Στις παραπάνω παρατηρήσεις πρέπει να συμπληρώσουμε ότι, στην περίπτωση που το υβριδικό σύστημα εμπεριέχει αυξημένη περιεκτικότητα νανοφυλλιδίων omGO (0,5%κ.β.), οι τιμές του μέτρου αποθήκευσης των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs, ωθούνται σε σημαντικά χαμηλότερες τιμές, από τις αντίστοιχες των υβριδικών συστημάτων με μικρότερη περιεκτικότητα omGO (0,1% κ.β.). Αυτό λαμβάνει χώρα για θερμοκρασίες μικρότερες της θερμοκρασίας σαλώδους μετάβασης ($T < T_g$) των υβριδικών συστημάτων, όπως γίνεται αντιληπτό από το σχήμα 5.56. Για θερμοκρασίες υψηλότερες της T_g οι τιμές του μέτρου αποθήκευσης παραμένουν σημαντικά μικρότερες της καθαρής εποξειδικής μήτρας (σχ. 5.57), με την μικρότερη να παρατηρείται για το υβριδικό σύστημα ER/omGO 0,5%/mMWCNTs 0,5% με την συνολικά μεγαλύτερη %κ.β. περιεκτικότητα πληρωτών άνθρακα.

Η διαφορετική συμπεριφορά των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs, ανάλογα με την %κ.β. περιεκτικότητα των πληρωτών, μπορεί να γίνει αντιληπτή με μεγαλύτερη ευκολία σε διαγράμματα, σταθερής περιεκτικότητας σε έναν πληρωτή με σταδιακή μεταβολή του δεύτερου. Τέτοια διαγράμματα σύγκρισης με τις μεταβολές του μέτρου αποθήκευσης (E') των υβριδικών συστημάτων παρουσιάζονται στη συνέχεια, για το συνολικό θερμοκρασιακό εύρος των μετρήσεων (σχ. 5.58) και ειδικότερα στην ελαστική περιοχή (σχ. 5.59).

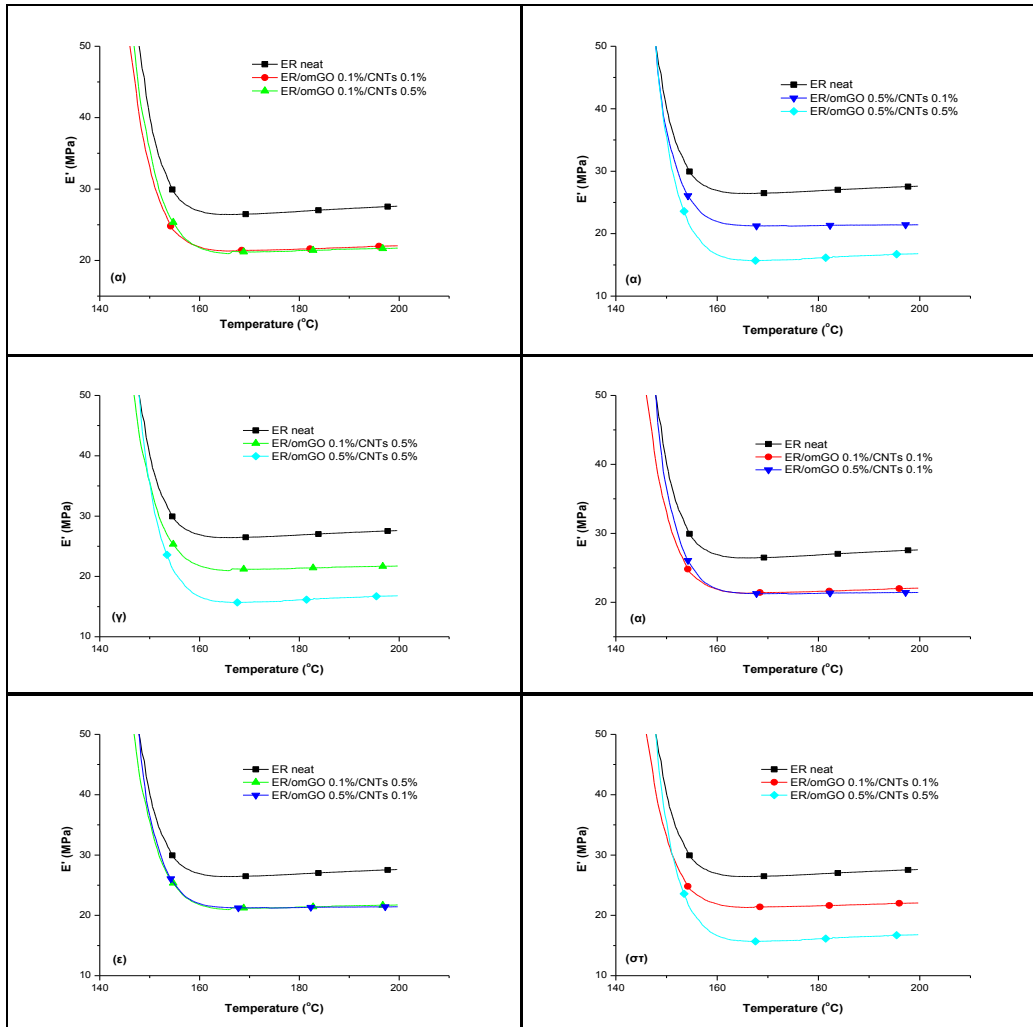


Σχήμα 5.58 Διαγράμματα σύγκρισης του E' υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs σταθερής περιεκτικότητας σε έναν πληρωτή και σταδιακή μεταβολή του δεύτερου

Στο σχήμα 5.58 εμφανίζονται οι καμπύλες μεταβολής του E' υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs ανά δύο, μαζί με της καθαρής ER, για ορισμένη %κ.β. περιεκτικότητα ενός πληρωτή και διαφορετικές του δεύτερου, εκ περιτροπής. Επιβεβαιώνονται έτσι πληρέστερα τα προηγούμενα συμπεράσματα, με τις παρατηρούμενες μεταβολές του E' να βρίσκονται πάνω, κάτω ή εκατέρωθεν της καμπύλης μεταβολής του E' της καθαρής εποξειδικής μήτρας, ανάλογα με τις κατά περίπτωση %κ.β. περιεκτικότητες των δύο πληρωτών.

Από το διάγραμμα 5.58(ε) φαίνεται ότι, παρά την ίδια συνολική περιεκτικότητα σε νανοπληρωτές άνθρακα (0,1+0,5=0,6%κ.β.) η διαφορετική νανοδιάσταση τους επιφέρει μεταβολή στην συμπεριφορά του τελικού υβριδικού συστήματος υλικού. Έτσι, αυξημένη περιεκτικότητα omGO, οδηγεί σε αυξημένες, ως προς την καθαρή ER, τιμές του E' . Ενώ αντιθέτως, η αυξημένη περιεκτικότητα mMWCNTs, οδηγεί σε μειωμένες, ως προς την καθαρή ER, τιμές του E' . Επίσης, από το διάγραμμα 5.58(στ) φαίνεται ότι, για συνολικά μικρή περιεκτικότητα σε νανοπληρωτές άνθρακα (0,1+0,1=0,2%κ.β.), υπερσχύει η συμπεριφοράς της φυλλόμορφης ενίσχυσης (omGO, 2D-δομής). Για συνολικά μεγάλη περιεκτικότητα των

νανοπληρωτών άνθρακα (0,5+0,5=1,0%κ.β.), υπερισχύει η συμπεριφοράς της ραβδόμορφης ενίσχυσης (mMWCNTs, 1D-δομής). Το γεγονός αυτό αποτελεί σοβαρή ένδειξη/απόδειξη της επίδρασης της νανοδιάστασης των νανοπληρωτών άνθρακα στις τελικές ιδιότητες του υβριδικού υλικού.



Σχήμα 5.59 Διάγραμμα σύγκρισης του E' στην ελαστομερή περιοχή, υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs σταθερής περιεκτικότητας ενός πληρωτή με μεταβολή του δεύτερου

Αντίστοιχα, στο σχήμα 5.59 παρουσιάζονται σε κάθε διάγραμμα, οι μεταβολές του E' στην ελαστομερή περιοχή, δύο υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs και της καθαρής ER, για ορισμένη %κ.β. περιεκτικότητα ενός πληρωτή και μεταβαλλόμενη εκ περιτροπής του δεύτερου. Όπως φαίνεται από το σύνολο των διαγραμμάτων, η παρουσία των νανοπληρωτών άνθρακα μειώνει τις τιμές του E' στην ελαστική κατάσταση, ανεξαρτήτως νανοδιάστασης και %κ.β. περιεκτικότητας σε ενισχυτικό. Ειδικότερα όμως, στο διάγραμμα 5.59(ε) παρατηρείται ότι, η ίδια συνολική περιεκτικότητα σε νανοπληρωτές άνθρακα (0,1+0,5=0,6%κ.β.) δεν επιφέρει μεταβολή στην συμπεριφορά του τελικού υβριδικού συστήματος στην ελαστική κατάσταση, παρά την διαφορετική νανοδιάστασή τους. Ενώ, για συνολικά μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε νανοπληρωτές άνθρακα (0,5+0,5=1,0%κ.β.), υπερισχύει η συμπεριφορά της ραβδόμορφης ενίσχυσης (mMWCNTs, 1D-δομής) μειώνοντας το E' στην ελαστική κατάσταση. Το γεγονός αυτό αποτελεί σοβαρή ένδειξη/απόδειξη της επίδρασης της νανοδιάστασης των νανοπληρωτών άνθρακα στις τελικές ιδιότητες του υβριδικού υλικού.

Στον πίνακα 5.16 περιέχονται οι τιμές του E' σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (-80°C , 30°C και 180°C) για την καθαρή ER, τα νανοσύνθετα ER/omGO 0,1% και ER/omGO 0,5%, και τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs με συνδυασμό των περιεκτικότητων τους.

Πίνακας 5.16 Δυναμικό μέτρο αποθήκευσης ER και ER/omGO/mMWCNTs σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, για μεταβαλλόμενη %κ.β. περιεκτικότητα mMWCNTs

omGO (% κ.β.)	mMWCNTs (% κ.β.)	E' (MPa)		
		(-80°C)	(30°C)	(180°C)
0,0	0%	1923,6	1217,4	26,9
0,1%	0%	2109,9	1266,4	21,8
	0,1%	2204,2	1323,7	21,5
	0,5%	1717,6	1089,8	21,1
0,5%	0%	2237,4	1374,3	23,1
	0,1%	2027,7	1274,7	21,4
	0,5%	1344,9	874,1	16,2

Στον πίνακα 5.17 παρουσιάζονται επίσης, οι τιμές του μέτρου αποθήκευσης στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (-80°C , 30°C και 180°C), της καθαρής εποξειδικής ρητίνης και των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs σε παράθεση με τις υπολογιζόμενες τιμές του E' , στις αντίστοιχες θερμοκρασίες, των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs 0,1% και 0,5%κ.β.

Πίνακας 5.17 Δυναμικό μέτρο αποθήκευσης ER και ER/omGO/mMWCNTs σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, για μεταβαλλόμενη %κ.β. περιεκτικότητα omGO

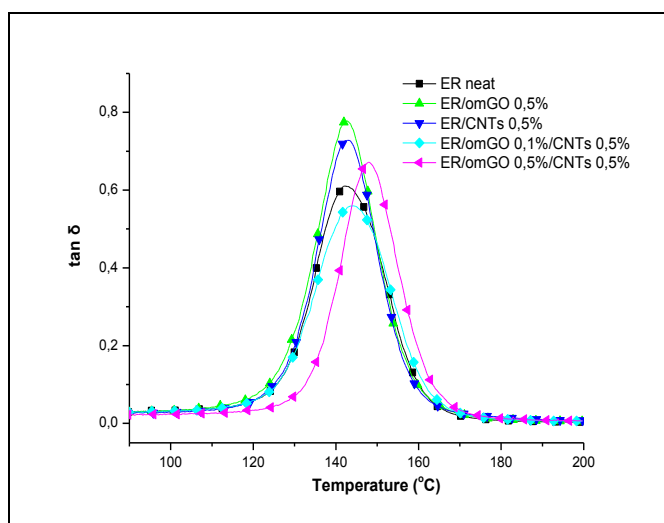
mMWCNTs (% κ.β.)	omGO (% κ.β.)	E' (MPa)		
		(-80°C)	(30°C)	(180°C)
0%	0%	1923,6	1217,4	26,9
0,1%	0%	1782,6	1088,4	30,3
	0,1%	2204,2	1323,7	21,5
	0,5%	2027,7	1274,7	21,4
0,5%	0%	1882,9	1143,1	46,7
	0,1%	1717,6	1089,8	21,1
	0,5%	1344,9	874,1	16,2

Ειδικότερα, από τους πίνακες 5.16 και 5.17 στις χαμηλές και μεσαίες θερμοκρασίες (-80°C και 30°C) φαίνεται ότι, για μικρές περιεκτικότητες των mMWCNTs (0,1%κ.β.) οι τιμές του E' των υβριδικών συστημάτων παραμένουν υψηλότερες της καθαρής εποξειδικής μήτρας (ER), ακολουθώντας τις τιμές των νανοσύνθετων ER/omGO (πίν. 5.16). Αντιθέτως, όταν η περιεκτικότητα των mMWCNTs είναι υψηλή (0,5%κ.β.), οι τιμές του E' παρουσιάζονται σημαντικά μικρότερες της καθαρής εποξειδικής ρητίνης (ER), ευρισκόμενες σε συμφωνία με τις αντίστοιχες των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs (πίν. 4.1). Για υψηλές θερμοκρασίες (180°C), στην ελαστική περιοχή η συμπεριφορά παρουσιάζεται διαφοροποιημένη. Έτσι, οι τιμές του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης (E') των υβριδικών συστημάτων υπολογίζονται μικρότερες της καθαρής εποξειδικής ρητίνης και ελαττούμενες για αυξημένη περιεκτικότητα σε πληρωτές άνθρακα.

5.4.1.2. Σύγκριση μεταβολής $\tan\delta$ και μέτρου απωλειών E''

Οι καμπύλες μεταβολής της εφαπτομένης ($\tan\delta$) και του μέτρου των απωλειών (E'') των υβριδικών συστημάτων εποξειδικής ρητίνης με πληρωτές omGO και mMWCNTs παρουσιάζονται σε συγκριτικά διαγράμματα, συναρτήσεως της θερμοκρασίας. Από τη θέση των κορυφών στα διαγράμματα της $\tan\delta$ και του E'' προσδιορίζονται οι αντίστοιχες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T_g). Στα συγκριτικά διαγράμματα περιλαμβάνονται εκτός των αντίστοιχων καμπυλών της καθαρής ER και οι καμπύλες μεταβολής των νανοσύνθετων ER/omGO και ER/mMWCNTs για την εξαγωγή των σχετικών συμπερασμάτων.

Στο σχήμα 5.60 παρουσιάζεται ενδεικτικό συγκριτικό διάγραμμα των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs με σταθερή περιεκτικότητα mMWCNTs 0,5%κ.β. και διαφορετικές περιεκτικότητες omGO (0,1 και 0,5%κ.β.).



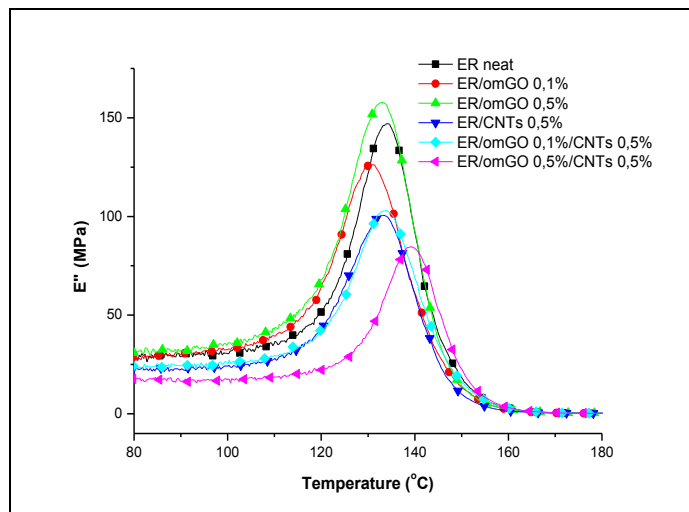
Σχήμα 5.60 Συγκριτικό διάγραμμα της $\tan\delta$, των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs με ορισμένη περιεκτικότητα mMWCNTs 0,5%κ.β.

Από το συγκριτικό διάγραμμα του σχήματος 5.60 παρατηρούμε ότι το μέγιστο της καμπύλης μεταβολής της εφαπτομένης των απωλειών των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs, από το οποίο προσδιορίζεται και η τιμή της αντίστοιχης T_g , μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ως προς της καθαρής ER και ως προς των νανοσύνθετων με έναν πληρωτή ER/omGO ή ER/mMWCNTs. Η μετατόπιση της T_g σε υψηλότερες θερμοκρασίες μεγαλώνει με την αύξηση της περιεκτικότητας του φυλλόμορφου πληρωτή omGO από 0,1% σε 0,5%κ.β.

Επίσης στο σχήμα 5.60 διαπιστώνεται ότι το σχετικό ύψος της κορυφής του διαγράμματος μεταβολής της $\tan\delta$ των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs παρουσιάζεται μικρότερο του αντίστοιχου ύψους κορυφής των νανοσύνθετων με έναν πληρωτή, ER/omGO ή ER/mMWCNTs αντίστοιχης περιεκτικότητας. Η σχετική μείωση του ύψους της $\tan\delta$ κορυφής περιορίζεται σημαντικά με την αύξηση της περιεκτικότητας του omGO, όπως αντίστοιχα μετατοπίζεται η τιμή της T_g προς μεγαλύτερες θερμοκρασίες και αναφέρθηκε προηγουμένως. Αποτέλεσμα της ελάττωσης του ύψους της $\tan\delta$ κορυφής είναι η εμφάνιση της κορυφής των υβριδικών συστημάτων με ευρύτερη μορφή.

Συμπερασματικά, μπορούμε να διαπιστώσουμε συνέργεια των δύο πληρωτών διαφορετικής νανοδιάστασης στα υβριδικά συστήματα, από την παρουσία νανοφυλλιδίων του

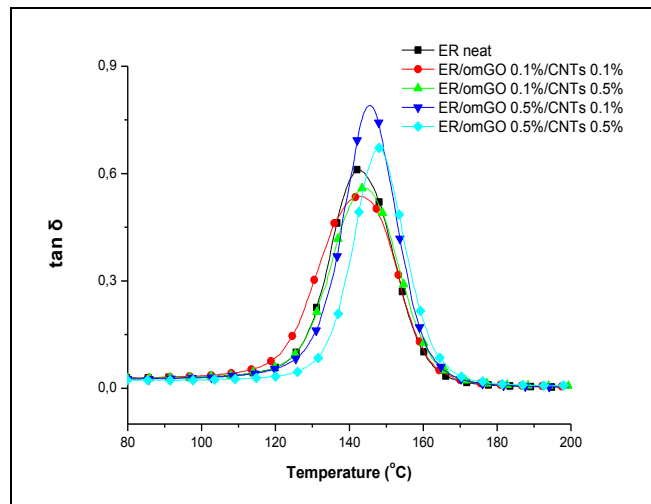
φυλλόμορφου omGO (**2D**-δομής) που συνδυαζόμενη με ραβδόμορφους mMWCNTs (**1D**-δομής) επιδρούν στην τελική ισοδοελαστική συμπεριφορά του παραγόμενου υβριδικού συστήματος με αποτέλεσμα, τόσο την αύξηση της τιμής της T_g , όσο και την μείωση του μέγιστου ύψους της $\tan\delta$ κορυφής, διαμορφώνοντας ευρύτερες κορυφές.



Σχήμα 5.61 Συγκριτικό διάγραμμα του E'' των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs με σταθερή συγκέντρωση mMWCNTs 0,5%κ.β.

Στο συγκριτικό διάγραμμα του σχήματος 5.61 παρουσιάζονται οι καμπύλες μεταβολής του δυναμικού μέτρου των απωλειών (E''), των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs, από το οποίο προσδιορίζεται και η αντίστοιχη τιμή της T_g . Οι παρατηρήσεις είναι αντίστοιχες με αυτές του συγκριτικού διαγράμματος στο σχήμα 5.60, με τις καμπύλες μεταβολής της $\tan\delta$. Εμφανίζεται και εδώ συνέργεια των δύο πληρωτών, του omGO (**2D**-δομής) σε συνδυασμό με mMWCNTs (**1D**-δομής) που φαίνεται να αλληλεπιδρούν με αποτέλεσμα, τόσο την αύξηση της υπολογιζόμενης T_g , όσο και την μείωση του μέγιστου ύψους της καμπύλης του E'' με την διαμόρφωση ευρύτερης κορυφής. Τα φαινόμενα αυτά παρουσιάζονται εντονότερα με την αύξηση της περιεκτικότητας των νανοφυλλιδίων omGO στο τελικό υβριδικό υλικό.

Η σύγκριση αποκλειστικά μεταξύ υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs παρουσιάζεται στα συγκεντρωτικά διαγράμματα σύγκρισης που εμφανίζονται στα σχήματα 5.62 και 5.63 και περιλαμβάνουν καμπύλες μεταβολής της εφαπτομένης και του μέτρου απωλειών αντίστοιχα, της καθαρής ρητίνης και μόνο των υβριδικών συστημάτων, συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 5.62 Διάγραμμα σύγκρισης της $\tan\delta$, ER και υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs

Όλα τα υβριδικά συστήματα εμφανίζουν μεγαλύτερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) σε σχέση με την T_g της καθαρής εποξειδικής μήτρας, όπως φαίνεται στο σχήμα 5.62. Επίσης, στα υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs με μικρότερη περιεκτικότητα omGO (0,1%κ.β.) η αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητας των mMWCNTs επιδρά ασθενώς, αυξάνοντας ελάχιστα την τιμή της T_g και το σχετικό ύψος της $\tan\delta$ κορυφής. Στα υβριδικά συστήματα με μεγαλύτερη περιεκτικότητα omGO (0,5%κ.β.), η αυξημένη περιεκτικότητα των mMWCNTs μετατοπίζει περεταίρω προς υψηλότερη θερμοκρασία την τιμή της T_g , με ταυτόχρονη μικρή μείωση του ύψους κορυφής στην αντίστοιχη καμπύλη μεταβολής της $\tan\delta$.

Μπορούμε έτσι να υποθέσουμε ότι, η συνδυαζόμενη αυξημένη παρουσία ραβδόμορφων νανοσωλήνων mMWCNTs (1D-δομής) με την υψηλή περιεκτικότητα φυλλόμορφων omGO (2D-δομής), αλληλεπιδρούν σε μεγαλύτερο βαθμό με το δίκτυο της πολυμερικής εποξειδικής μήτρας, με αποτέλεσμα την διαφοροποίηση της ισοδοελαστικής συμπεριφοράς του παραγόμενου υβριδικού συστήματος.

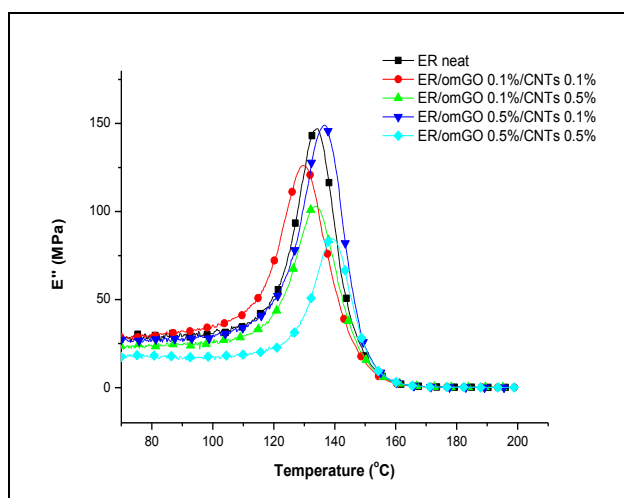
Συγκρίνοντας τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs (σχ. 5.62) μικρότερης περιεκτικότητας mMWCNTs (0,1%κ.β.) παρατηρούμε ότι, η αύξηση της περιεκτικότητας σε omGO επιδρά στην τιμή της T_g μετατοπίζοντάς την σε ελαφρώς υψηλότερες θερμοκρασίες, αυξάνοντας σημαντικά ταυτόχρονα το ύψος της κορυφής της $\tan\delta$ καμπύλης μεταβολής, η οποία εμφανίζεται οξύτερη. Για τα υβριδικά συστήματα με υψηλότερη περιεκτικότητα mMWCNTs (0,5%κ.β.) επίσης παρατηρείται μετατόπιση της T_g σε υψηλότερες θερμοκρασίες, με την αύξηση των omGO, που ακολουθείται από ταυτόχρονη αύξηση του ύψους κορυφής της καμπύλης $\tan\delta$ η οποία επίσης εμφανίζεται οξύτερη.

Είναι σημαντική η παρατήρηση ότι, τα φαινόμενα που περιγράφηκαν προηγουμένως εμφανίζονται εντονότερα για τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα φυλλόμορφων νανοφυλλιδίων omGO (0,5%κ.β.), σε σύνθετα που περιέχουν ορισμένη και σταθερή %κ.β. περιεκτικότητα mMWCNTs, στα συγκρινόμενα υβριδικά συστήματα (σχ. 5.62).

Συμπερασματικά, για ορισμένη και σταθερή περιεκτικότητα ραβδόμορφων mMWCNTs (1D-δομής) στο υβριδικό σύστημα, η αυξημένη παρουσία φυλλόμορφων νανοφυλλιδίων omGO (2D-δομής) εμφανίζει σημαντικά εντονότερη αύξηση του ύψους της κορυφής της καμπύλης και σχετικά μικρή αύξηση της T_g των υβριδικών συστημάτων, ως προς της καθαρής ER.

Ακόμη, στο διάγραμμα του σχήματος 5.62 η σύγκριση μεταξύ των υβριδικών σύνθετων της ίδιας συνολικής περιεκτικότητας σε νανοπληρωτές άνθρακα (0,1+0,5=0,6%κ.β.) μετατοπίζει προς ελαφρώς υψηλότερες θερμοκρασίες την τιμή της T_g και των δύο συστημάτων. Η διαφορετική νανοδιάσταση τους επιφέρει μεταβολή στην συμπεριφορά του τελικού υβριδικού υλικού, ως προς το ύψος της κορυφής της καμπύλης μεταβολής της $\tan\delta$. Τελικά, αυξημένη περιεκτικότητα omGO, οδηγεί σε αυξημένο ύψος της κορυφής, ως προς την καθαρή ER. Ενώ αντιθέτως, η αυξημένη περιεκτικότητα σε mMWCNTs, οδηγεί σε μειωμένο ύψος κορυφής, ως προς το αντίστοιχο της καθαρής εποξειδικής μήτρας.

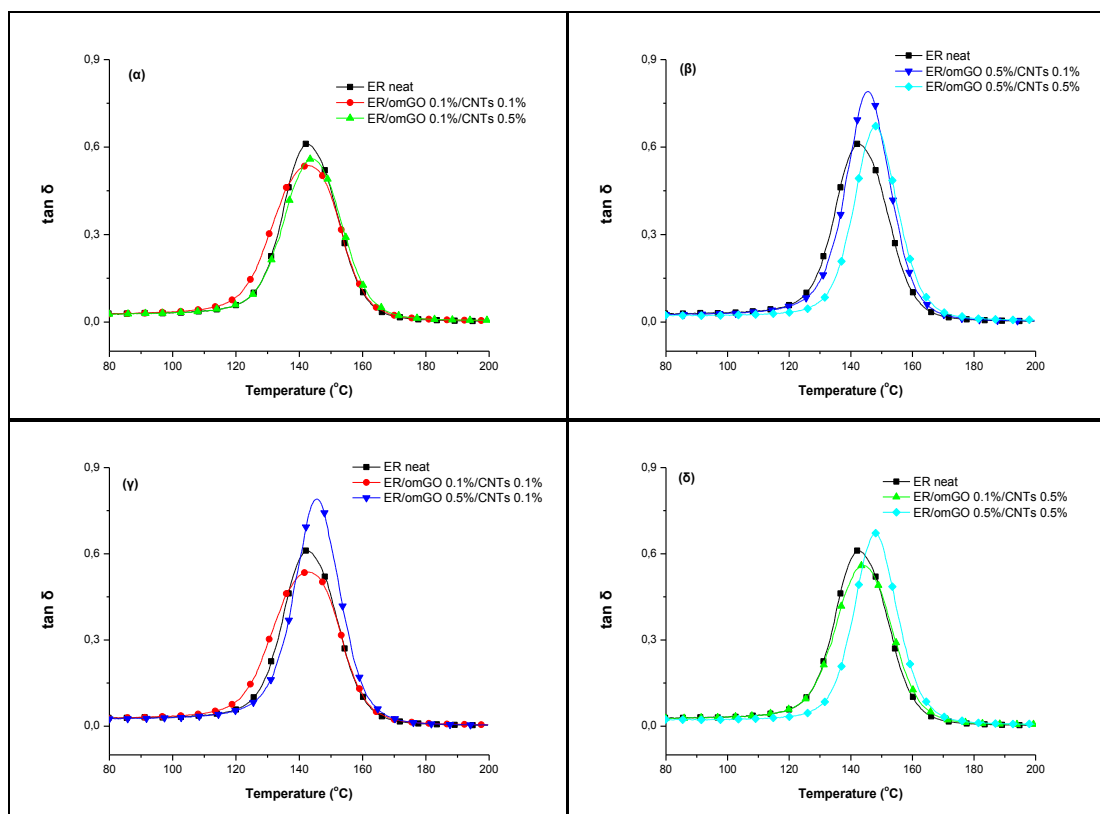
Σχεδόν παρόμοια είναι η συμπεριφορά που παρατηρείται στα διαγράμματα του σχήματος 5.63, με τις καμπύλες μεταβολής του μέτρου των απωλειών (E'') για τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs με αντίστοιχους συνδυασμούς περιεκτικότητας σε πληρωτές άνθρακα.



Σχήμα 5.63 Διάγραμμα σύγκρισης του E'' , ER και υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs

Εμφανίζεται μετατόπιση προς μεγαλύτερες θερμοκρασίες της T_g και ταυτόχρονη μείωση του ύψους κορυφής της καμπύλης με αύξηση της περιεκτικότητας σε mMWCNTs. Για σταθερή περιεκτικότητα mMWCNTs και αύξηση της περιεκτικότητας των omGO, η T_g των υβριδικών συστημάτων μετατοπίζεται επίσης προς μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Το ύψος της $\tan\delta$ κορυφής μεταβάλλεται διαφορετικά με αύξηση της περιεκτικότητας των omGO, απ' ό,τι με την μείωση. Έτσι, μεγαλώνει με την αύξηση της περιεκτικότητας των omGO στα υβριδικά συστήματα με 0,1%κ.β. mMWCNTs και μικραίνει με την αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητας των omGO για τα υβριδικά συστήματα μεγαλύτερης περιεκτικότητας mMWCNTs (0,5%κ.β.). Ως προς το σχήμα η εμφανιζόμενη κορυφή παρουσιάζεται οξύτερη για μεγαλύτερα ύψη και ευρύτερη σε χαμηλότερα.

Στο σχήμα 5.64 παρουσιάζονται διαγράμματα σύγκρισης που στο καθένα περιλαμβάνονται οι καμπύλες μεταβολής της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$), της καθαρής ER με δύο υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs, στα οποία διατηρείται σταθερή η περιεκτικότητα του ενός πληρωτή και μεταβάλλεται του δεύτερου. Επιβεβαιώνονται έτσι συμπεράσματα που διατυπώθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους.



Σχήμα 5.64 Διαγράμματα σύγκρισης της $\tan\delta$ των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs

Από τις κορυφές των διαγραμμάτων με τις καμπύλες μεταβολής των $\tan\delta$ και E'' που παρουσιάστηκαν στα σχήματα 5.63 και 5.64, υπολογίζονται οι τιμές των αντίστοιχων θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης και παρουσιάζονται συγκεντρωμένες στον πίνακα 5.18. Συμπεριλαμβάνονται επίσης, οι αντίστοιχες τιμές των νανοσύνθετων ER/omGO για λόγους πληρέστερης σύγκρισης. Στις δύο πρώτες γραμμές του πίνακα εμφανίζονται τα ύψη των κορυφών όπως προσδιορίστηκαν από τις αντίστοιχες καμπύλες. Και στην τελευταία γραμμή εμφανίζεται και η μέση τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$, ως ο μέσος όρος των τιμών $T_{g(E'')}$ και $T_{g(\tan\delta)}$, από τις αντίστοιχες καμπύλες μεταβολής για κάθε υβριδικό σύστημα ER/omGO/mMWCNTs.

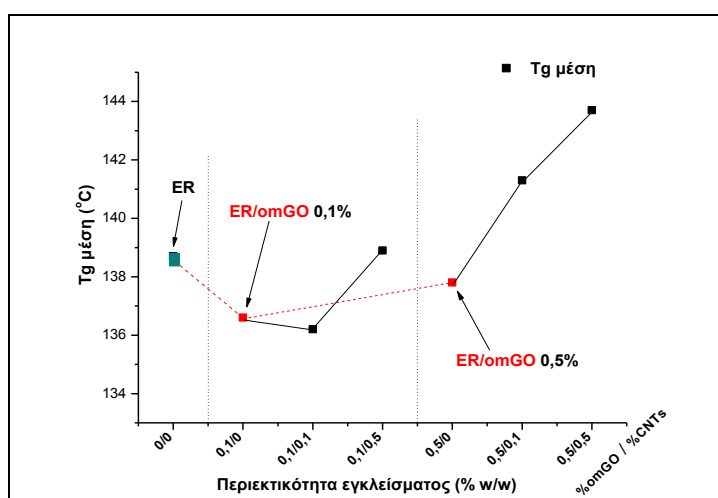
Πίνακας 5.18 Συγκριτικός πίνακας ύψους κορυφής και τιμών T_g των καμπυλών $\tan\delta$ και E'' , υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs και νανοσύνθετων ER/omGO 0,1% και 0,5%κ.β.

omGO (%)	0%			0,1%			0,5%		
mMWCNTs (%)	0%	0%	0,1%	0,5%	0%	0,1%	0,5%		
Ύψος $\tan\delta$	0,616	0,566	0,536	0,559	0,788	0,792	0,673		
Ύψος E''	147,7	127,5	125,8	103,9	158,2	149,3	85,4		
$T_{g(\tan\delta)}$ (°C)	143,2	142,3	142,7	144,1	142,7	145,8	147,9		
$T_{g(E'')}$ (°C)	134,2	130,9	129,6	133,7	132,9	136,9	139,6		
$T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ (°C)	138,7	136,6	136,2	138,9	137,8	141,3	143,7		

Παρατηρώντας την τελευταία γραμμή του πίνακα 5.18 με τις τιμές $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ διαπιστώνεται ότι η παρουσία μίας ενισχυτικής φάσης στην πολυμερική μήτρα, μόνο των νανοφυλλιδίων omGO,

εμφανίζει στα νανοσύνθετα μικρότερες $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ από της καθαρής ER, όπως έχει αναφερθεί και στην αντίστοιχη παράγραφο (§4.2.3.3). Εδώ γίνεται φανερό ότι, η ταυτόχρονη παρουσία των αμινο-τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα (mMWCNTs) ως δεύτερη ενισχυτική φάση, μετατοπίζει για όλους σχεδόν τους συνδυασμούς περιεκτικότητας των πληρωτών την $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ προς υψηλότερες θερμοκρασίες, ιδίως όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα των mMWCNTs.

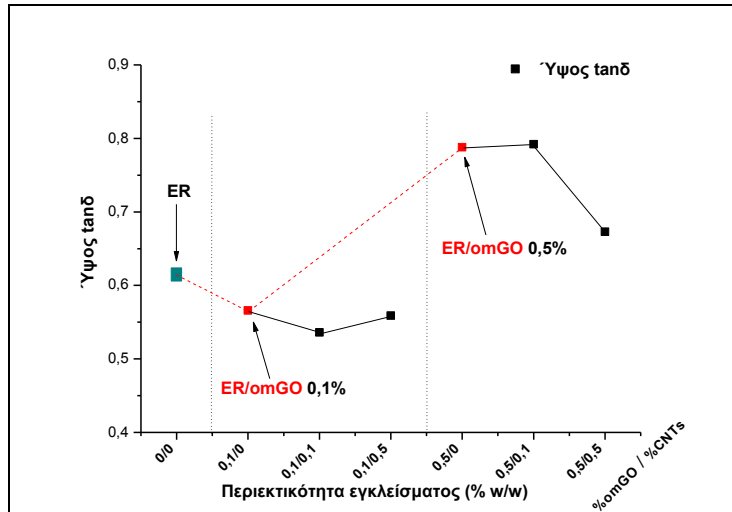
Από τα μεγέθη που περιλαμβάνονται στον πίνακα 5.18 παρουσιάζονται σε διαγράμματα, η μέση τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$) και το ύψος κορυφής της καμπύλης μεταβολής της $\tan\delta$, αντίστοιχα στα σχήματα 5.65 και 5.66, ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε νανοπληρωτές άνθρακα στα ER/omGO νανοσύνθετα και τα ER/omGO/mMWCNTs υβριδικά υλικά.



Σχήμα 5.65 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής της $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ στα νανοσύνθετα ER/omGO 0,1% και 0,5 %κ.β. και στα υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs

Από το συγκριτικό διάγραμμα του σχήματος 5.65, φαίνεται ότι σχεδόν για όλες τις περιεκτικότητες mMWCNTs, τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$, σε σχέση με την αντίστοιχη $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ των νανοσύνθετων ER/omGO ενός πληρωτή. Στο διάγραμμα 5.65, με την κόκκινη διακεκομμένη γραμμή, ορίζεται η συμπεριφορά των νανοσύνθετων ER/omGO και τα μαύρα σημεία που αντιστοιχούν στα υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs, παρουσιάζουν μία σταθερή αυξητική τάση της $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$, όπως αυτή καθορίζεται από την μαύρη διακεκομμένη γραμμή.

Τα σημεία που αντιστοιχούν στα υβριδικά συστήματα υλικά βρίσκονται σχεδόν όλα πιο πάνω από την κόκκινη γραμμή, σε υψηλότερες δηλαδή τιμές από τα απλά νανοσύνθετα με έναν πληρωτή. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποτελέσει ισχυρή ένδειξη της συνέργειας μεταξύ των δύο διαφορετικής στερεοδομής πληρωτών άνθρακα, ερμηνεύοντας και την μεταβολή στις ιξοδοελαστικές ιδιότητες.



Σχήμα 5.66 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής του ύψους κορυφής της $\tan\delta$, στα νανοσύνθετα ER/omGO 0,1% και 0,5 %κ.β. και στα υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs

Στο σχήμα 5.66 εμφανίζονται τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs για όλες τις περιεκτικότητες mMWCNTs, να παρουσιάζουν χαμηλότερα ύψη κορυφής της καμπύλης $\tan\delta$, σε σχέση με τα αντίστοιχα ύψη κορυφής των νανοσύνθετων ER/omGO με έναν πληρωτή. Στο διάγραμμα, η κόκκινη διακεκομμένη γραμμή ορίζει την συμπεριφορά των νανοσύνθετων ER/omGO με αύξηση της περιεκτικότητας. Τα μαύρα σημεία που αντιστοιχούν στα υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs, παρουσιάζουν μία σταθερή αυξητική τάση του μέγιστου ύψους της $\tan\delta$ καμπύλης, που όμως παραμένει σε χαμηλότερες τιμές από τα απλά νανοσύνθετα, όπως αυτό προσδιορίζεται από την μαύρη διακεκομμένη γραμμή.

Τα σημεία που αντιστοιχούν στα υβριδικά συστήματα βρίσκονται όλα πιο κάτω από την κόκκινη γραμμή, σε χαμηλότερες δηλαδή τιμές από τα απλά νανοσύνθετα με έναν πληρωτή. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποτελέσει ένδειξη της συνέργειας μεταξύ των δύο διαφορετικών πληρωτών άνθρακα, ερμηνεύοντας και την μεταβολή στις ισοδοελαστικές ιδιότητες.

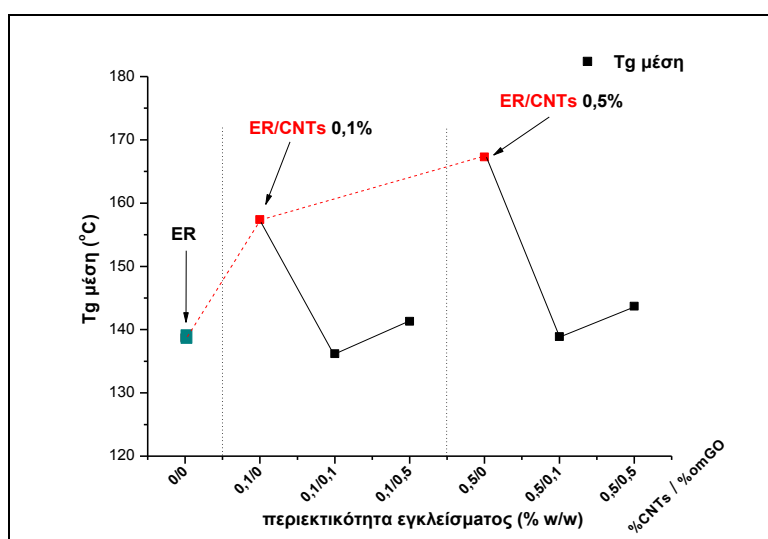
Αντίστοιχα με τον πίνακα 5.18, όπου περιλαμβάνονται οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης και τα ύψη των κορυφών όπως προσδιορίστηκαν από τις καμπύλες μεταβολής E'' και $\tan\delta$, προκύπτει και ο πίνακας 5.19, στον οποίο συμπεριλαμβάνονται οι αντίστοιχες τιμές των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs και των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs που είναι απαραίτητες για την σύγκριση.

Πίνακας 5.19 Συγκριτικός πίνακας, ύψους κορυφής και T_g , των καμπυλών $\tan\delta$ και E'' , υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs & νανοσύνθετων ER/mMWCNTs 0,1% και 0,5%

mMWCNTs (%)	0%		0.1%		0.5%		
omGO (%)	0%	0%	0,1%	0,5%	0%	0,1%	0,5%
Υψος $\tan\delta$	0,616	0,576	0,536	0,792	0,492	0,559	0,673
Υψος E''	147,7	145,4	125,8	149,3	70,6	103,9	85,4
$T_{g_{\tan\delta}}$ (°C)	143,2	162,4	142,7	145,8	172,2	144,1	147,9
$T_{g_{E''}}$ (°C)	134,2	152,3	129,6	136,9	162,4	133,7	139,6
$T_{g_{\mu\epsilon\sigma\eta}}$ (°C)	138,7	157,4	136,2	141,3	167,3	138,9	143,7

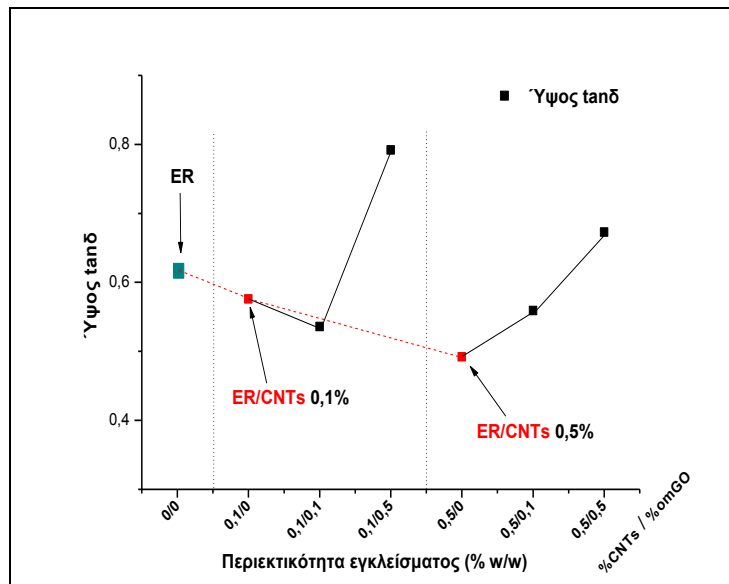
Από τις τιμές $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$, στην τελευταία γραμμή του πίνακα 5.19, διαπιστώνεται ότι η παρουσία μόνο των νανοσωλήνων mMWCNTs στην εποξειδική ρητίνη εμφανίζει σημαντικά υψηλότερες τιμές της $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ από την καθαρή ER, όπως έχει ήδη αναφερθεί (§4.1.1.3). Εδώ είναι εμφανές ότι, η παρουσία και των νανοφυλλιδίων του omGO ως δεύτερη ενισχυτική φάση μετατοπίζει την $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$, για όλους τους συνδυασμούς περιεκτικότητας των πληρωτών, προς σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες, ιδιαιτέρως για μικρές περιεκτικότητες των omGO.

Από τα μεγέθη του πίνακα 5.19, η μέση τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$) και το ύψος κορυφής της καμπύλης μεταβολής της $\tan\delta$, παρουσιάζονται ως διαγράμματα στα σχήματα 5.67 και 5.68 αντίστοιχα, συναρτήσει της %κ.β. περιεκτικότητας των πληρωτών για τα νανοςύνθετα ER/mMWCNTs και τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs.



Σχήμα 5.67 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής της $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ στα νανοςύνθετα ER/mMWCNTs 0,1% και 0,5 %κ.β. και υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs

Στο σχήμα 5.67 είναι εμφανές ότι, για όλες τις %κ.β. περιεκτικότητες των mMWCNTs τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs παρουσιάζουν σημαντικά χαμηλότερες τιμές $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$, σε σχέση με τις αντίστοιχες $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ των νανοςύνθετων με έναν πληρωτή ER/mMWCNTs. Στο διάγραμμα με κόκκινη διακεκομμένη γραμμή, ορίζεται η συμπεριφορά των νανοςύνθετων ER/mMWCNTs. Όλα τα μαύρα σημεία που αντιστοιχούν στα υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs, παρουσιάζουν ελαφρά αυξητική τάση της $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ με αύξηση της περιεκτικότητας των mMWCNTs. Η συμπεριφορά αυτή των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs ως προς τα νανοςύνθετα ER/mMWCNTs, είναι αντίθετη της αντίστοιχης συμπεριφοράς των ιδίων υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs ως προς τα νανοςύνθετα ER/omGO, όπως αυτή περιγράφηκε παραπάνω και φαίνεται από το σχήμα 5.65. Τα σημεία που αντιστοιχούν στα υβριδικά συστήματα βρίσκονται όλα κάτω από την κόκκινη γραμμή και σε σημαντικά μικρότερες τιμές από τα νανοςύνθετα με έναν πληρωτή. Το γεγονός μπορεί να αποτελέσει ισχυρή ένδειξη συνέργειας μεταξύ των δύο διαφορετικής στερεοδομής πληρωτών άνθρακα, ερμηνεύοντας την μεταβολή και στις ιξοδοελαστικές ιδιότητες.



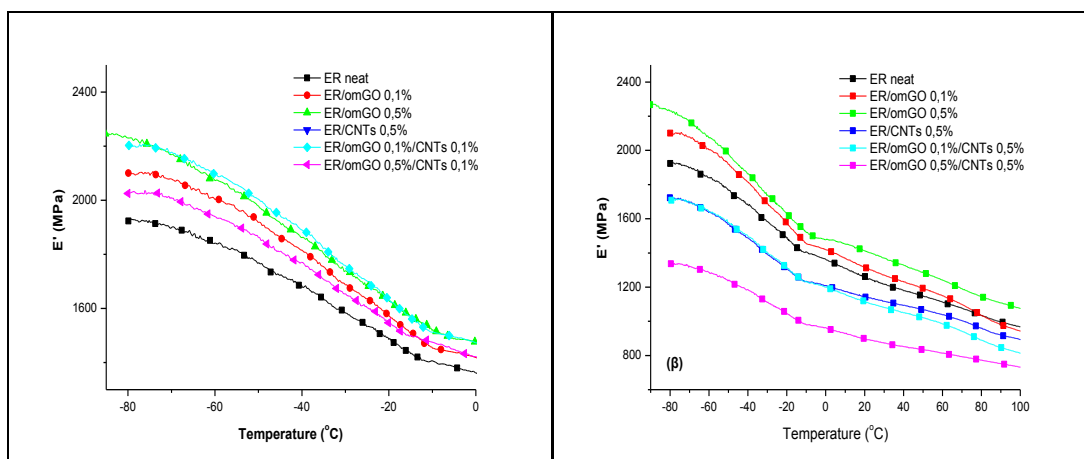
Σχήμα 5.68 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής του ύψους κορυφής της tanδ στα νανοσύνθετα ER/mMWCNTs 0,1% και 0,5 %κ.β. και υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs

Στο σχήμα 5.68 εμφανίζονται τα ύψη κορυφής της tanδ καμπύλης των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs και των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs. Για όλες σχεδόν τις %κ.β. περιεκτικότητες mMWCNTs εμφανίζονται χαμηλότερα ύψη κορυφής των tanδ καμπυλών, σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές ύψους των νανοσύνθετων με έναν πληρωτή ER/mMWCNTs. Στο διάγραμμα η κόκκινη διακεκομμένη γραμμή ορίζει την συμπεριφορά των νανοσύνθετων ER/mMWCNTs. Τα μαύρα σημεία αντιστοιχούν στα υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs και παρουσιάζουν αυξητική τάση του ύψους κορυφής της tanδ καμπύλης, παραμένοντας σε υψηλότερες τιμές ως προς τα απλά νανοσύνθετα, όπως αυτό προσδιορίζεται από την μαύρη γραμμή. Τελικά αυτή η συμπεριφορά των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs ως προς τα νανοσύνθετα ER/mMWCNTs είναι αντίθετη της αντίστοιχης συμπεριφοράς των ίδιων υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs ως προς τα νανοσύνθετα ER/omGO, όπως αυτή περιγράφηκε και φαίνεται στο σχήμα 5.66. Τα σημεία που αντιστοιχούν στα υβριδικά συστήματα υλικά βρίσκονται σχεδόν όλα πάνω από την κόκκινη γραμμή, σε υψηλότερες δηλαδή τιμές από τα απλά νανοσύνθετα ενός πληρωτή.

5.4.1.3. Μεταβολές β-χαλάρωσης

Η συμπεριφορά των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs στις χαμηλές θερμοκρασίες, στην περιοχή της β-χαλάρωσης, αξιολογείται με συγκριτικά διαγράμματα των αντίστοιχων καμπυλών μεταβολής. Περιλαμβάνονται οι καμπύλες μεταβολής του συντελεστή απωλειών (tanδ) και των μέτρων αποθήκευσης (E') και απωλειών (E''), της καθαρής ER και των νανοσύνθετων ER/omGO και ER/mMWCNTs, για πιο ολοκληρωμένη σύγκριση. Η θερμοκρασιακή περιοχή των μετρήσεων κυμαίνεται από τους -100°C μέχρι -10°C, με ρυθμό θέρμανσης 2°C/min.

Στο σχήμα 5.69 παρουσιάζονται ενδεικτικά συγκριτικά διαγράμματα υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs, με σταθερές συγκεντρώσεις 0,1%κ.β. (σχ. 5.69(α)) και 0,5%κ.β. (σχ. 5.69(β)) mMWCNTs και διαφορετικές περιεκτικότητες omGO (0,1% και 0,5%κ.β.).



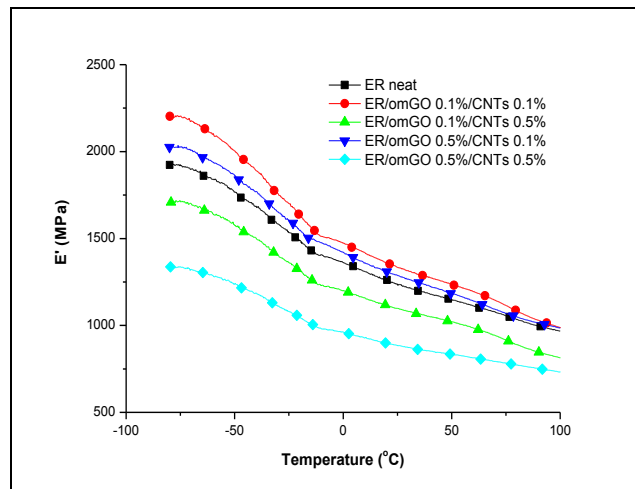
Σχήμα 5.69 Συγκριτικά διαγράμματα του E' στην περιοχή της β-χαλάρωσης, των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs και αντίστοιχων νανοσύνθετων ενός πληρωτή

Στο συγκριτικό διάγραμμα του σχήματος 5.69(α) είναι εμφανές ότι, το μέτρο αποθήκευσης (E') των παραγόμενων υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs 0,1% παραμένει σε υψηλότερες τιμές, σε σχέση με το E' της καθαρής ER, για χαμηλή περιεκτικότητα mMWCNTs (0,1%κ.β.). Στο συγκριτικό διάγραμμα του σχήματος 5.69(β), όπου η παρουσία των νανοσωλήνων είναι αυξημένη (mMWCNTs 0,5% κ.β.), οι τιμές του E' των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs 0,5% παρουσιάζονται μικρότερες από τις αντίστοιχες της καθαρής ER. Η αύξηση της περιεκτικότητας των νανοφυλλιδίων του omGO στο υβριδικό σύστημα οδηγεί σε ακόμη μικρότερες τιμές του μέτρου αποθήκευσης.

Η παρατήρηση αυτή αποτελεί ένδειξη επικράτησης της συμπεριφοράς των τροποποιημένων νανοσωλήνων mMWCNTs έναντι του φυλλόμορφου πληρωτικού omGO, του οποίου η αυξημένη παρουσία ενισχύει την συμπεριφορά των mMWCNTs (σχ.5.69(β)), δίνοντας τις ελάχιστες τιμές του E' για το υβριδικό σύστημα ER/omGO 0,5%/mMWCNTs 0,5%.

Αντιθέτως, για μικρή περιεκτικότητα mMWCNTs (σχ.5.69(α)), υπερισχύει η συμπεριφορά των τροποποιημένων νανοφυλλιδίων οξειδίου του γραφένιου, όπου με μικρότερη περιεκτικότητα omGO (0,1%κ.β.) εμφανίζονται οι υψηλότερες τιμές του E' , στο υβριδικό σύστημα ER/omGO 0,1% /mMWCNTs 0,1%.

Η συνολική σύγκριση των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs χωρίς την παρουσία νανοσύνθετων ενός πληρωτή παρουσιάζεται στο συγκεντρωτικό διάγραμμα, με τις καμπύλες μεταβολής του E' των υβριδικών συστημάτων και της καθαρής ρητίνης, στο σχήμα 5.70 συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περιοχή της β-χαλάρωσης.

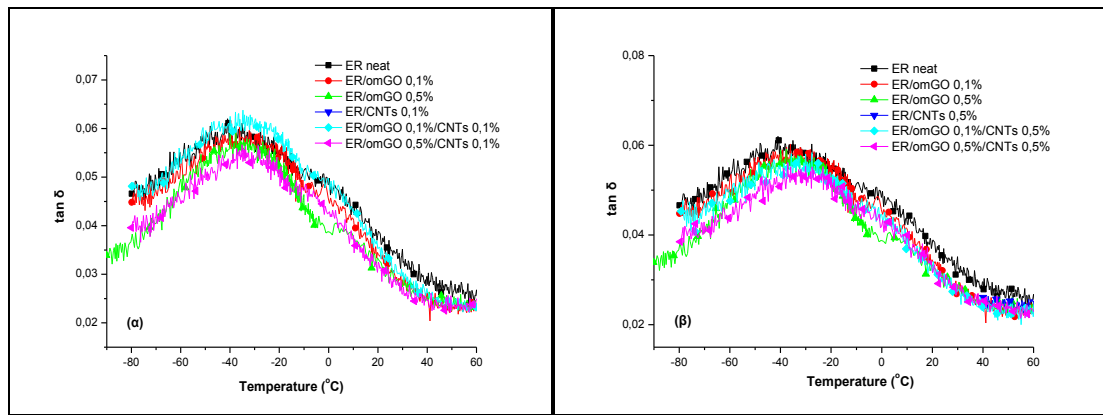


Σχήμα 5.70 Διάγραμμα σύγκρισης καμπυλών μεταβολής του E' στην περιοχή της β-χαλάρωσης, των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs

Στο σχήμα 5.70 φαίνεται καθαρά ότι για την περιοχή της β-χαλάρωσης, τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs με μικρή περιεκτικότητα mMWCNTs (0,1% κ.β.) διατηρούν υψηλότερο μέτρο αποθήκευσης, σε σύγκριση με την καθαρή εποξειδική ρητίνη. Τα υβριδικά συστήματα με μεγαλύτερη περιεκτικότητα mMWCNTs (0,5% κ.β.) εμφανίζουν σημαντικά χαμηλότερες τιμές E' , ως προς την εποξειδική μήτρα, στην περιοχή της β-χαλάρωσης. Όταν το υβριδικό σύστημα περιέχει ταυτόχρονα και αυξημένη περιεκτικότητα omGO (0,5%κ.β.), το μέτρο αποθήκευσης ωθείται σε σημαντικά μικρότερες τιμές, απ' τις αντίστοιχες των υβριδικών συστημάτων χαμηλής περιεκτικότητας omGO (0,1%κ.β.). Επιβεβαιώνεται έτσι, η παρατήρηση της προηγούμενης παραγράφου, όπου για μικρότερη συνολική περιεκτικότητα πληρωτών (0,1+0,1=0,2%κ.β.), υπερισχύει η συμπεριφορά των omGO (δομής-2D), ενώ για μεγαλύτερη συνολική περιεκτικότητα (0,5+0,5=1,0%κ.β.) υπερισχύει η συμπεριφορά των mMWCNTs (δομής-1D).

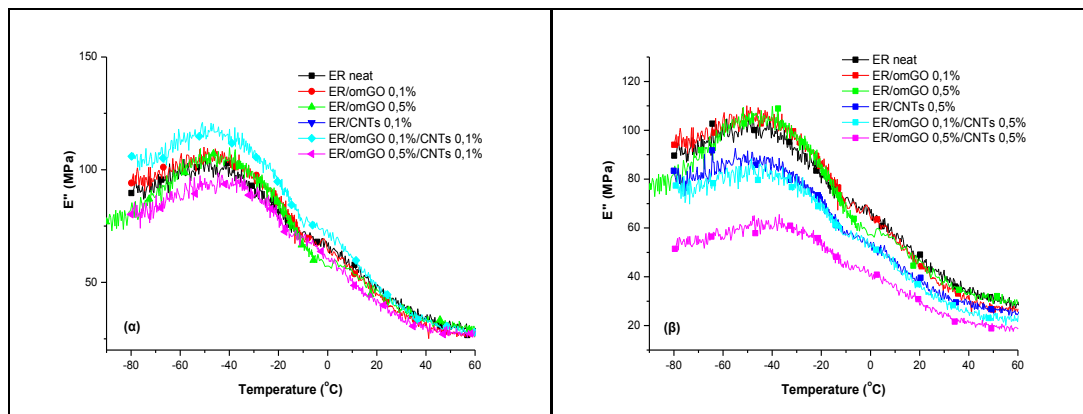
Είναι επίσης σημαντική η παρατήρηση ότι, η ίδια συνολική περιεκτικότητα σε πληρωτές άνθρακα (0,1+0,5=0,6%κ.β.), στα υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs με διαφορετικούς συνδυασμούς περιεκτικότητας πληρωτών, επιφέρει αντίθετη μεταβολή της συμπεριφοράς του τελικού υβριδικού συστήματος, λόγω διαφορετικής νανοδιάστασης. Έτσι, η υψηλή περιεκτικότητα omGO, οδηγεί σε αυξημένες, ως προς την καθαρή ER, τιμές του E' . Ενώ αντιθέτως, υψηλή περιεκτικότητα mMWCNTs, οδηγεί σε μειωμένες, ως προς την καθαρή ER, τιμές E' . Το γεγονός αυτό αποτελεί **σημαντική ένδειξη της επίδρασης που η νανοδιάσταση των νανοπληρωτών άνθρακα έχει στις τελικές ιδιότητες του υβριδικού υλικού.**

Από το μέγιστο της εμφανιζόμενης κορυφής στα διαγράμματα μεταβολής της εφαπτομένης ($\tan\delta$) και του μέτρου (E'') των απωλειών, στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών της β-χαλάρωσης (από -100°C μέχρι $\sim 30^{\circ}\text{C}$), υπολογίζεται η αντίστοιχη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_{β}). Στα σχήματα 5.71 και 5.72 που ακολουθούν παρατίθενται συγκριτικά διαγράμματα υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs με σταθερές συγκεντρώσεις: (α) 0,1%κ.β. και (β) 0,5%κ.β. mMWCNTs για διαφορετικές περιεκτικότητες omGO (0,1% και 0,5%κ.β.). Συμπεριλαμβάνονται επίσης, οι αντίστοιχες καμπύλες μεταβολής της $\tan\delta$ και του E'' των νανოსύνθετων με έναν πληρωτή, για την εξαγωγή των συμπερασμάτων.



Σχήμα 5.71 Συγκριτικά διαγράμματα της $\tan \delta$ στην περιοχή της β-χαλάρωσης, των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs και αντίστοιχων νανοσύνθετων ενός πληρωτή

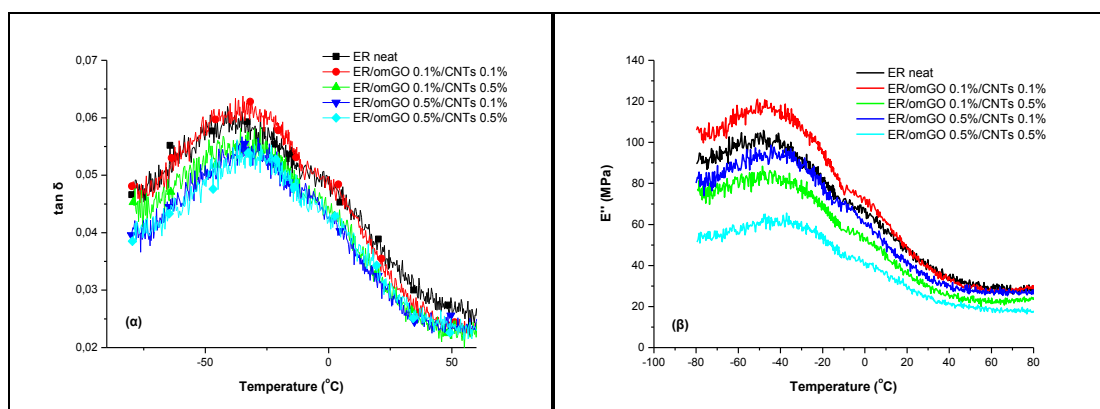
Στο σχήμα 5.71 οι καμπύλες μεταβολής $\tan \delta$ δείχνουν ότι, αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητας των νανοφυλλιδίων omGO, για σταθερή περιεκτικότητα σε mMWCNTs, μετατοπίζει την τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_{β}) προς υψηλότερες θερμοκρασίες, σε σχέση με την T_{β} της καθαρής εποξειδικής μήτρας για όλα τα υβριδικά συστήματα. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και για τα νανοσύνθετα με πληρωτή μόνον omGO, όπως αναφέρθηκε και στην αντίστοιχη παράγραφο (§4.2.3.4). Η μετατόπιση αυτή είναι εμφανέστερη στο διάγραμμα 5.71(β) για τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs με υψηλή περιεκτικότητα mMWCNTs (0,5 %κ.β.). Επίσης, από το ίδιο διάγραμμα 5.71(β) γίνεται φανερό ότι με την αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητας του φυλλόμορφου omGO μειώνεται αντίστοιχα η ένταση/ύψος της κορυφής της β-χαλάρωσης και σε σχέση με την κορυφή της καθαρής εποξειδικής ρητίνης.



Σχήμα 5.72 Συγκριτικά διαγράμματα του E'' στην περιοχή της β-χαλάρωσης, των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs και αντίστοιχων νανοσύνθετων ενός πληρωτή

Στο σχήμα 5.72 παρουσιάζονται συγκριτικά διαγράμματα του μέτρου των απωλειών για τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs, με τη συμμετοχή της ER και των νανοσύνθετων ER/omGO. Οι αντίστοιχα υπολογιζόμενες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T_{β}) εμφανίζονται μετατοπιζόμενες προς υψηλότερες θερμοκρασίες, ως προς την T_{β} της καθαρής ρητίνης, αλλά και της T_{β} των νανοσύνθετων με πληρωτή μόνον omGO. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρήθηκε και στα συγκριτικά διαγράμματα μεταβολής της $\tan \delta$, για τις υπολογιζόμενες T_{β} από τις καμπύλες μεταβολής του συντελεστή απωλειών (σχ. 5.71).

Από την σύγκριση των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs μεταξύ τους και με την καθαρή ER, δημιουργήθηκαν τα διαγράμματα που εμφανίζονται στο σχήμα 5.73 και περιλαμβάνουν τις καμπύλες μεταβολής (α) της επαφτομένης απωλειών και (β) του μέτρου απωλειών της καθαρής ER και των υβριδικών συστημάτων συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 5.73 Διαγράμματα σύγκρισης καμπυλών μεταβολής της $\tan \delta$ (α) και του E'' (β) στην περιοχή της β-χαλάρωσης, των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs

Από το σχήμα 5.73 φαίνεται επίσης ότι η αύξηση της περιεκτικότητας του φυλλόμορφου πληρωτή omGO αυξάνει τις υπολογιζόμενες τιμές της T_{β} , σε σχέση με την T_{β} της καθαρής εποξειδικής ρητίνης, για όλα τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNT, τόσο στο διάγραμμα μεταβολής της $\tan \delta$ (σχ. 5.73(α)), όσο και στο διάγραμμα μεταβολής του E'' (σχ. 5.73(β)).

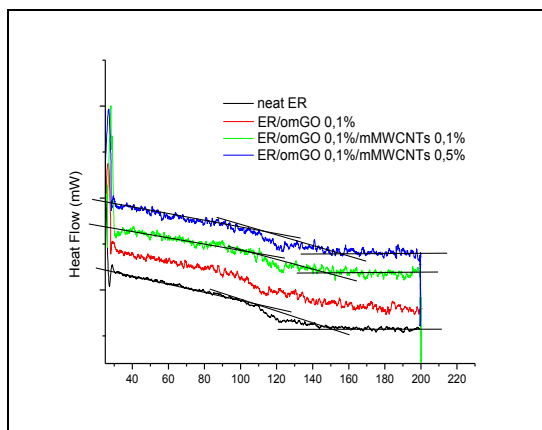
Σε όλα τα παραπάνω σχήματα 5.71, 5.72 και 5.73 η β-χαλάρωση παρουσιάζεται, όπως ήταν αναμενόμενο, ως άθροισμα δυο τουλάχιστον επί μέρους χαλαρώσεων, της β_1 - και β_2 -χαλάρωσης, για όλα τα δείγματα των υβριδικών συστημάτων αλλά και της καθαρής ρητίνης. Η ύπαρξη δύο κορυφών είναι εμφανέστερη στα υβριδικά συστήματα με την μικρότερη περιεκτικότητα omGO (0,1%κ.β.), όπως και στην καθαρή ER. Στα υβριδικά συστήματα με μεγαλύτερη περιεκτικότητα omGO (0,5%κ.β.), εμφανίζεται ως ένας ασθενής ώμος στην μεγαλύτερη κορυφή που εμφανίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία (σχ. 5.73(β)).

Στο διάγραμμα 5.71(α) γίνεται φανερό για το υβριδικό σύστημα με τις υψηλότερες περιεκτικότητες των δύο πληρωτών (ER/omGO 0,5%/mMWCNTs 0,5%) ότι, ενώ η συνολική κορυφή της β-χαλάρωσης (β_1 -) μετατοπίζεται προς υψηλότερη θερμοκρασία, ως προς της ER, η διπλανή κορυφή (ώμος, β_2 -χαλάρωση) μετατοπίζεται ταυτόχρονα προς μικρότερη θερμοκρασία. Διαφοροποιημένη συμπεριφορά παρουσιάζει το νανοσύνθετο ER/omGO 0,5%, με την αντίστοιχη κορυφή της β_1 -χαλάρωσης να μετατοπίζεται προς υψηλότερη θερμοκρασία και παράλληλα η β_2 -χαλάρωση (ώμος) να μετατοπίζεται επίσης σε υψηλότερη θερμοκρασία. Η παρατήρηση αυτή μπορεί να αποτελέσει ένδειξη της συνέργειας μεταξύ των δύο πληρωτών διαφορετικής νανοδιάστασης στο υβριδικό σύστημα ER/omGO 0,5%/mMWCNTs 0,1%.

Τελικά σε όλα τα υβριδικά συστήματα παρατηρείται μετατόπισή της T_{β} προς υψηλότερες θερμοκρασίες, με την αύξηση της περιεκτικότητας σε ενισχυτική φάση στην εποξειδική μήτρα. Το γεγονός αυτό, εμφανίζεται στις καμπύλες μεταβολής $\tan \delta$ και E'' , επιβεβαιώνοντας την άποψη ότι και η β-χαλάρωση επηρεάζεται, τόσο από την πυκνότητα των σταυροδεσμών μεταξύ των μακρομοριακών ανθρακικών αλυσίδων της εποξειδικής μήτρας, όσο και από την %κ.β. περιεκτικότητα των διάφορων συστημάτων σε τροποποιημένο οξείδιο του γραφενίου.

5.4.2. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Τα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs χαρακτηρίστηκαν θερμικά μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) και υπολογίστηκαν οι αντίστοιχες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης $T_{g(DSC)}$. Ενδεικτικά θερμογραφήματα DSC παρουσιάζονται στο διάγραμμα σύγκρισης του σχήματος 5.74.



Σχήμα 5.74 Διάγραμμα σύγκρισης θερμογραφήματων DSC: καθαρής ER, νανοσύνθετου ER/omGO και υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs

Απ' τα θερμογράμματα του σχήματος 5.74 προκύπτει ότι η ταυτόχρονη παρουσία των δύο πληρωτών διαφορετικής νανοδιάστασης, νανοσωλήνων άνθρακα (**1D**-δομής) και οξειδίου του γραφενίου (**2D**-δομής), μετατοπίζει την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης των υβριδικών συστημάτων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η συμπεριφορά αυτή είναι σύμφωνη με τις τιμές $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$, της μεταβολής των $\tan\delta$ και E'' στις μετρήσεις DMA (πίν. 5.18) και περιλαμβάνονται στον πίνακα 5.20, μαζί με τις $T_{g(DSC)}$ που προσδιορίστηκαν από το σχήμα 5.74.

Πίνακας 5.20 Θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T_g) από τις τεχνικές DSC και DMA: καθαρής ER, νανοσύνθετου ER/omGO και υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs

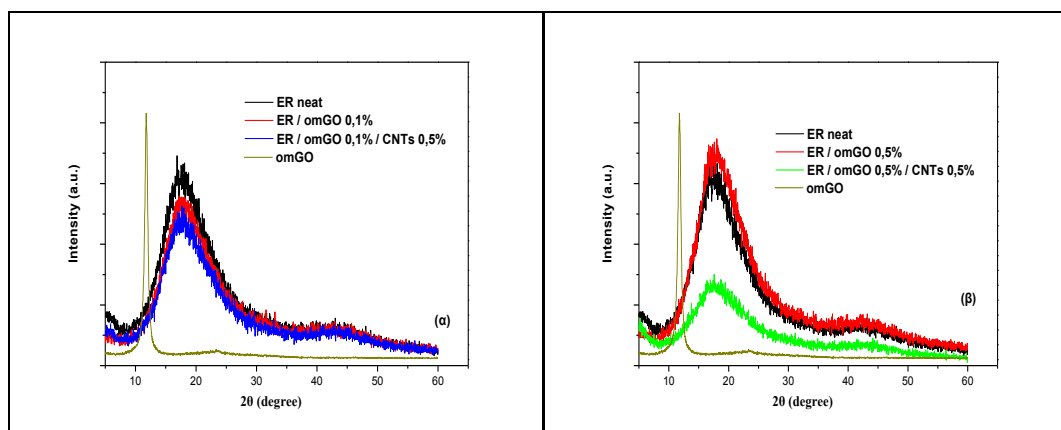
omGO (%)	0%	0,1%		
mMWCNTs (%)	0%	0%	0,1%	0,5%
T_g ($^{\circ}\text{C}$) (DSC)	131,2	128,7	128,1	130,2
$T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ ($^{\circ}\text{C}$) (DMA)	138,7	136,6	136,2	138,9
ΔT_g ($^{\circ}\text{C}$)	7,5	7,9	8,1	8,7

Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης ($T_{g(DSC)}$) των μετρήσεων DSC κυμαίνονται περίπου από 128°C μέχρι 131°C για τα υβριδικά συστήματα (πίν. 5.20). Η παρουσία των νανοσωλήνων άνθρακα στα νανοσύνθετα ER/mMWCNTs μετατοπίζει την T_g σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, για μικρές περιεκτικότητες (§4.1.5), δρώντας ως πλαστικοποιητής. Η παρουσία των νανοσωλήνων, ως δεύτερη ενισχυτική φάση στα υβριδικά συστήματα, ωθεί την T_g προς υψηλότερες θερμοκρασίες, ιδίως με την αύξηση της περιεκτικότητας και των δύο πληρωτών άνθρακα (omGO και mMWCNTs). Οι $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ τιμές των μετρήσεων DMA παρουσιάζουν

διαφορά κατά μέσο όρο $\Delta T \approx 8^\circ\text{C}$, από τις αντίστοιχες $T_{g(DSC)}$ των μετρήσεων DSC και παρουσιάζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες όπως είναι αναμενόμενο.

5.4.3. Περίθλαση ακτίνων X - XRD

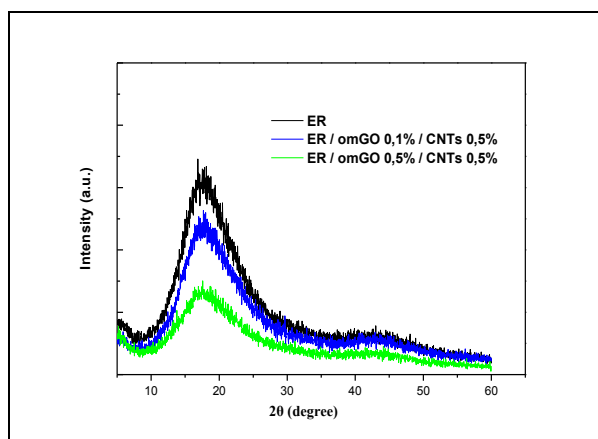
Διερεύνηση της μορφολογίας των υβριδικών συνθέτων ER/omGO/mMWCNTs πραγματοποιήθηκε και μέσω της περίθλασης ακτίνων-X (XRD), σε ένα εύρος γωνιών από 2° μέχρι και 60° . Από τα περιθλασιγράμματα που ελήφθησαν παρουσιάζονται, μαζί με της καθαρής ER και των νανοσύνθετων ER/omGO αντίστοιχης περιεκτικότητας, τα ενδεικτικά διαγράμματα του σχήματος 5.75. Συμπεριλαμβάνεται επίσης το περιθλασίγραμμα του τροποποιημένου με τέσσερα αμινο-παράγωγα φυλλόμορφου πληρωτή (omGO), με την χαρακτηριστική κορυφή ανάκλασης (001) να εμφανίζεται σε γωνία $2\theta \approx 11,0^\circ$.



Σχήμα 5.75 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X: καθαρής ER, νανοσύνθετου ER/omGO και υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs

Το περιθλασίγραμμα της καθαρής μήτρας εμφανίζει δύο ευρείες κορυφές ανάκλασης, με μέγιστα στις γωνίες $2\theta \approx 7,0^\circ$ και $2\theta \approx 18,0^\circ$, ενώ καταγράφεται και μία ασθενέστερη ανάκλαση εκτεινόμενη στην περιοχή των 2θ από 30° έως 40° , περί την γωνία $2\theta \approx 42,5^\circ$. Αυτές οι γωνίες ανάκλασης οφείλονται στην άμορφη διάταξη της εποξειδικής ρητίνης και εμφανίζονται σε όλα τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των σύνθετων ER, όπως φαίνεται στα σχήματα 5.75 και 5.76.

Όπως έχει αναφερθεί (§4.2.7) για τα νανοσύνθετα ER/omGO η παρουσία του φυλλόμορφου πληρωτή omGO εντός της εποξειδικής μήτρας δίνει περιθλασιγράμματα χωρίς την κορυφή ανάκλασης στην γωνία $2\theta \approx 11,0^\circ$. Αντίστοιχα απουσιάζει η προαναφερόμενη κορυφή και από τα περιθλασιγράμματα των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs για οποιονδήποτε συνδυασμό περιεκτικότητας σε πληρωτές άνθρακα (omGO και mMWCNTs).



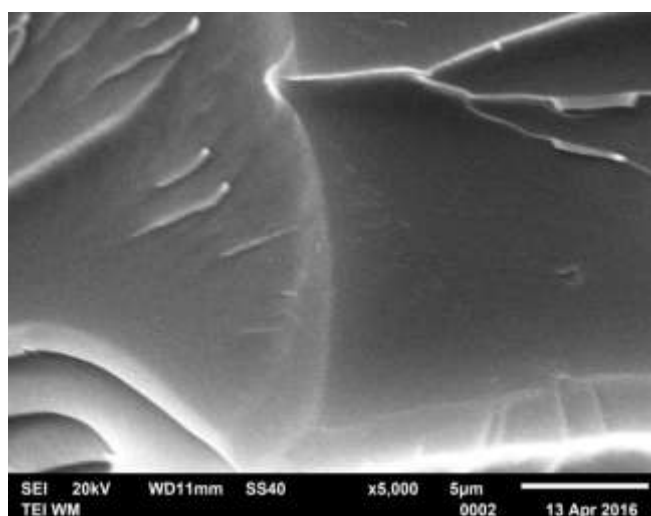
Σχήμα 5.76 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs 0,5%

Από το σχήμα 5.76 είναι εμφανές ότι η δομή της πολυμερική μήτρας δεν μεταβάλλεται, ως προς την κρυσταλλικότητα, με την ενσωμάτωση του μίγματος των πληρωτών άνθρακα, φυλλόμορφων νανοφυλλιδίων (omGO, **2D**-δομής) και νανοσωληνών άνθρακα (mMWCNTs, **1D**-δομής). Προκύπτει τελικά ένα άμορφο υλικό, χωρίς την εμφάνιση χαρακτηριστικής κορυφής, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στα μόρια του προπολυμερούς DGEBA που κατά τον επί τόπου πολυμερισμό προκαλούν αποφυλλοποίηση των φυλλιδίων omGO, καθιστώντας άμορφο το υβριδικό νανοςύνθετο υλικό.

5.4.4. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης - SEM

Τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs αξιολογήθηκαν ως προς την μορφολογία τους και με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Η επιφανειακή κατάσταση στην περιοχή θραύσης και η διασπορά των τροποποιημένων νανοσωματιδίων άνθρακα, οξειδίου του γραφενίου (omGO) και πολλαπλού τοιχώματος νανοσωληνών (mMWCNTs) εντός της εποξειδικής μήτρας παρουσιάζονται στην παράγραφο αυτή.

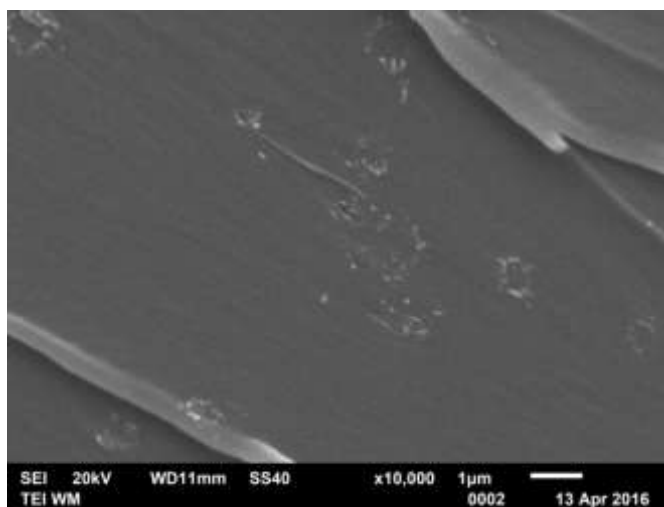
Στο σχήμα 5.77 εμφανίζεται η απεικόνιση SEM της επιφάνειας θραύσματος καθαρής εποξειδικής ρητίνης, για την σύγκριση μεταξύ της μορφολογίας καθαρής ER και υβριδικών συστημάτων που εμφανίζονται στα υπόλοιπα διαγράμματα.



Σχήμα 5.77 Απεικόνιση SEM καθαρής εποξειδικής μήτρας

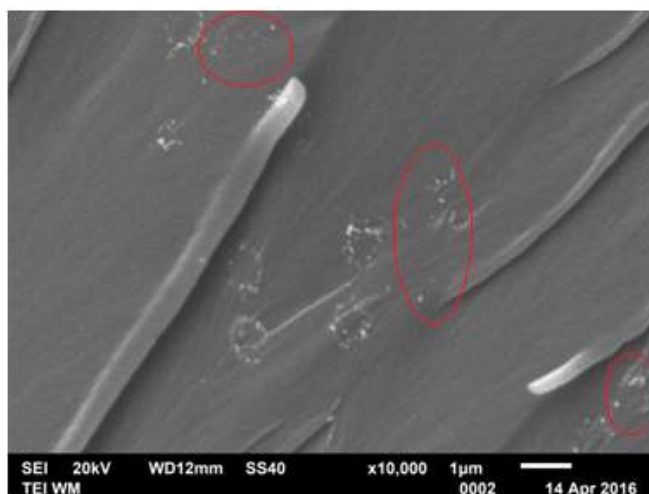
Στα σχήματα 5.78 και 5.79 παρουσιάζονται οι απεικονίσεις SEM της επιφάνειας δύο υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs της ίδιας συνολικής περιεκτικότητας (0,6%κ.β.) σε εγκλείσματα άνθρακα. Ειδικότερα, στο σχήμα 5.78 εμφανίζεται η επιφάνεια θραύσματος του υβριδικού συστήματος ER/omGO 0,5%/mMWCNTs 0,1% συνολικής περιεκτικότητας 0,1+0,5=0,6%κ.β. σε άνθρακα. Και στο σχήμα 5.79 παρουσιάζεται η επιφάνεια του υβριδικού συστήματος ER/omGO 0,1%/mMWCNTs 0,5% συνολικής περιεκτικότητας σε πληρωτές άνθρακα 0,1+0,5=0,6%κ.β. επίσης.

Από αυτές τις απεικονίσεις SEM προκύπτει ότι, κατά τη σύνθεση των υβριδικών συστημάτων τα νανοσωματίδια του omGO διασπείρονται ικανοποιητικά εντός της εποξειδικής μήτρας, ενώ οι ραβδόμορφοι νανοσωλήνες mMWCNTs (**1D**-δομής) φαίνονται να συναθροίζονται περιμετρικά των φυλλόμορφων νανοσωματιδίων (**2D**-δομής) του οξειδίου του γραφενίου.



Σχήμα 5.78 Απεικόνιση SEM υβριδικού συστήματος ER/omGO 0,5%/mMWCNTs 0,1%

Η απεικόνιση SEM, θραύσματος του υβριδικού συστήματος ER/omGO 0,5%/mMWCNTs 0,1% (σχ. 5.78), εμφανίζει τα διεσπαρμένα σωματίδια του φυλλόμορφου πληρωτή omGO με τις συστάδες των νανοσωματιδίων mMWCNTs περιμετρικά. Είναι εμφανής η απουσία μεμονωμένων συσσωματωμάτων mMWCNTs, τα οποία φαίνεται να έχουν σχεδόν όλα διευθετηθεί γύρω από νανοσωματίδια omGO, ως δεύτερη ενισχυτική φάση.



Σχήμα 5.79 Απεικόνιση SEM υβριδικού συστήματος ER/omGO 0,1%/mMWCNTs 0,5%

Στο σχήμα 5.79 η απεικόνιση SEM του υβριδικού συστήματος ER/οmGO 0,1%/mMWCNTs 0,5%, παρουσιάζει επίσης ικανοποιητική διασπορά της ενισχυτικής φάσης των οmGO εντός της εποξειδικής μήτρας και τους νανοσωλήνες άνθρακα σε περιμετρική διάταξη. Εμφανίζεται όμως και σημαντικός αριθμός μεμονωμένων συσσωματωμάτων νανοσωλήνων (mMWCNTs), τα οποία δεν φαίνονται να έχουν διευθετηθεί γύρω από νανοσωματίδια οmGO (σχ. 5.79, σε κόκκινο κύκλο).

Ως συμπέρασμα μπορεί να διατυπωθεί η άποψη ότι, παρά την ίδια συνολική περιεκτικότητα σε νανοπληρωτές άνθρακα (0,1+0,5=0,6%κ.β.) η διαφορετική νανοδιάσταση τους επιφέρει μεταβολή στην συμπεριφορά του τελικού υβριδικού συστήματος. Έτσι, η αυξημένη περιεκτικότητα οmGO, δίνει τη δυνατότητα πλήρους ένταξης των νανοσωλήνων (mMWCNTs, 1D-δομής) σε περιμετρική διάταξη πέριξ των φυλλόμορφων σωματιδίων (οmGO, 2D-δομής). Αντιθέτως, η αυξημένη περιεκτικότητα σε mMWCNTs (1D-δομής), οδηγεί επίσης σε διευθέτησή τους περιμετρικά των φυλλόμορφων σωματιδίων του οmGO (2D-δομής), όμως η ύπαρξη σημαντικής ποσότητας mMWCNTs επιτρέπει και την μεμονωμένη διασπορά συσσωματωμάτων mMWCNTs εντός της εποξειδικής μήτρας. Το γεγονός αυτό αποτελεί σοβαρή ένδειξη/απόδειξη των επιπτώσεων της νανοδιάστασης των πληρωτών άνθρακα στις τελικές ιδιότητες του υβριδικού υλικού.

Οι παρατηρήσεις αυτές επιβεβαιώνουν αντίστοιχη συμπεριφορά που παρατηρήθηκε και από τις μετρήσεις DMA, όπου αυξημένη περιεκτικότητα οmGO, οδηγεί σε υψηλότερο μέτρο αποθήκευσης, ως προς της καθαρής ER, ενώ αυξημένη περιεκτικότητα mMWCNTs οδηγεί σε μικρότερο E', για υβριδικά συστήματα της ίδιας συνολικής (0,1+0,5=0,6%κ.β.) περιεκτικότητας σε νανοπληρωτές άνθρακα (§ 5.4.1.1).

5.5. Υβριδικό σύστημα ER/omGO/CB

Στην παράγραφο παρουσιάζονται τα υβριδικά συστήματα εποξειδικής μήτρας με την προσθήκη δύο πληρωτών άνθρακα, φυλλόμορφο οργανο-τροποποιημένο οξειδίο του γραφενίου (omGO, 2D-δομής) και νανοσωματίδια άνθρακα (CB, 3D-δομής), διαφορετικής νανοδιάστασης. Στόχος των υβριδικών συστημάτων που παρασκευάστηκαν είναι η διερεύνηση ενδεχόμενης συνέργειας μεταξύ των πληρωτών, τόσο ως προς την διασπορά των εγκλεισμάτων εντός της πολυμερικής μήτρας με βελτίωση του βαθμού ομογενοποίησης, όσο και ως προς την ενδεχόμενη αλληλεπίδρασή τους στη δημιουργία της διεπιφάνειας νανοπληρωτών και πολυμερικής μήτρας. Οι περιεκτικότητες των εγκλεισμάτων διατηρήθηκαν 0,5% και 2%κ.β. σε CB και αντίστοιχες 0,1% και 0,5%κ.β. σε omGO, με όλους τους μεταξύ τους συνδυασμούς.

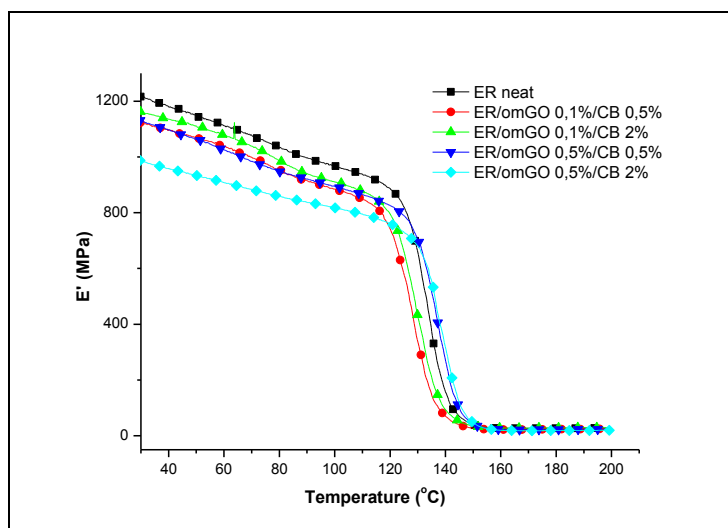
Η σύγκριση της συμπεριφοράς των υβριδικών συστημάτων πραγματοποιείται αναλύοντας τα αποτελέσματα που ελήφθησαν μέσω των πειραματικών μετρήσεων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), περίθλαση ακτίνων-X (XRD) και τις τεχνικές δυναμομηχανικής (DMA) και θερμικής (DSC) ανάλυσης.

5.5.1. Δυναμική Μηχανική Ανάλυση

Η επίδρασή των δύο πληρωτών άνθρακα στην ιξωδοελαστική συμπεριφορά των υβριδικών συστημάτων (ER/omGO/CB) διερευνήθηκε μέσω της δυναμικής θερμομηχανικής ανάλυσης (DMA). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε διαγράμματα σύγκρισης, με τις αντίστοιχες τιμές της καθαρής ER, των μέτρων αποθήκευσης (E') και απωλειών (E'') και της εφασπόμενης των απωλειών ($\tan\delta$), συναρτήσει της θερμοκρασίας για σταθερή συχνότητα διέγερσης ($f=10\text{Hz}$) και ρυθμό θέρμανσης ($2^\circ\text{C}/\text{λεπτό}$). Για τα υβριδικά συστήματα ER/omGO 0,1%/CB περιεκτικότητας 0,5% και 2%κ.β. σε CB και ER/omGO 0,5%/CB με αντίστοιχες περιεκτικότητες CB (0,5% και 2%κ.β.), περιλαμβάνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τις α - και β - χαλάρωση, σε ένα εύρος θερμοκρασιών από -80°C έως και 200°C .

5.5.1.1. Σύγκριση της μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης (E')

Η ιξωδοελαστική συμπεριφορά των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB αξιολογείται μέσω των διαγραμμάτων σύγκρισης της μεταβολής του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης (E') μεταξύ τους και ως προς την καθαρή εποξειδική ρητίνη. Στο σχήμα 5.80 παρουσιάζεται ενδεικτικό διάγραμμα σύγκρισης των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB με συγκεντρώσεις 0,1% και 0,5%κ.β. σε omGO και διαφορετικές περιεκτικότητες 0,5% και 2%κ.β. σε CB.



Σχήμα 5.80 Διάγραμμα σύγκρισης καμπυλών μεταβολής του E' συναρτήσει της θερμοκρασίας, των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB

Στο σχήμα 5.81 παρατηρούμε ότι το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης των υβριδικών συστημάτων επηρεάζεται σημαντικά στην υαλώδη περιοχή, ενώ η επίδραση είναι ελάχιστη στην ελαστομερή. Είναι επίσης εμφανές ότι, οι τιμές του μέτρου αποθήκευσης (E') παραμένουν συνολικά μικρότερες των αντίστοιχων της καθαρής εποξειδικής ρητίνης. Αυτό συμβαίνει για το σύνολο των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB και σε όλη την θερμοκρασιακή περιοχή πριν την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ($T < T_g$).

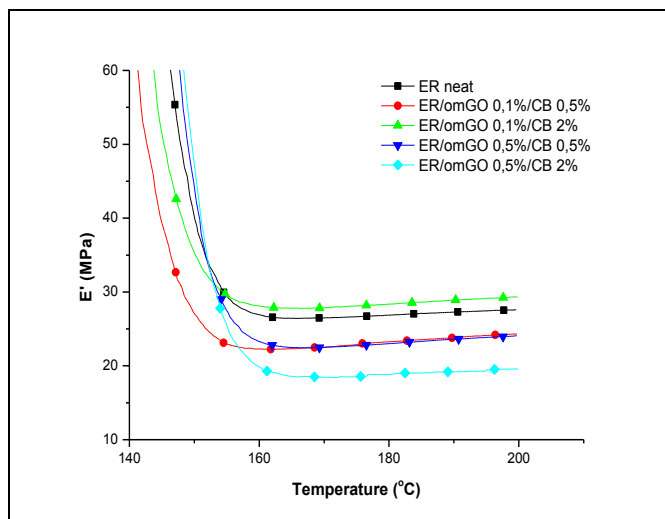
Η παρατήρηση αυτή αποτελεί σημαντική ένδειξη συνεργιστικής συμπεριφοράς των δύο πληρωτών, φυλλόμορφου omGO (2D-δομής) και νανοσωματιδίων CB (0D-δομής), των οποίων η παρουσία στα νανοςύνθετα ενός πληρωτή (ER/omGO και ER/CB) οδηγεί σε υψηλότερες της ER τιμές του E' , για όλες τις %κ.β. περιεκτικότητες σε omGO (§ 4.2.3.1) και για τις μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε CB (0.7% και 2%κ.β.) (§ 4.3.1.1).

Επίσης, από τα διαγράμματα του σχήματος 5.80 διαπιστώνεται διαφοροποίηση στη συμπεριφορά του υβριδικού συστήματος ER/omGO/CB λόγω της αυξημένης παρουσίας νανοσωματιδίων άνθρακα (CB). Για χαμηλή περιεκτικότητα νανοφυλλιδίων omGO (0,1%κ.β.) η αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητας CB παρουσιάζει ελαφρά αύξηση του E' , κυρίως σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (περιοχή β-χαλάρωσης) όπως φαίνεται και από το σχήμα 5.89. Για υψηλή περιεκτικότητα νανοφυλλιδίων omGO (0,5%κ.β.), η αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητας των CB εμφανίζει σημαντικά χαμηλότερες τιμές του E' σε θερμοκρασίες $T < T_g$. Η συμπεριφορά αυτή είναι αντίθετη με των νανοςύνθετων (ER/omGO και ER/CB) αντίστοιχης περιεκτικότητας, όπου εμφανίζονται υψηλότερες της ER τιμές του E' , όπως προαναφέρθηκε.

Από την παρατήρηση αυτή, μπορούμε να συμπεράνουμε υπερίσχυση της συμπεριφοράς των νανοσωματιδίων άνθρακα (CB) για χαμηλές περιεκτικότητες νανοφυλλιδίων omGO, ενώ η παρουσία μεγαλύτερης ποσότητας omGO και ταυτόχρονα υψηλής περιεκτικότητας νανοσωματιδίων CB, οδηγεί σε ακόμη μικρότερες τιμές του E' έναντι της καθαρής ER και των υπολοίπων υβριδικών συστημάτων. Το υβριδικό σύστημα ER/omGO 0,5%/CB 2% παρουσιάζεται με σημαντικά μικρότερες τιμές δυναμικού μέτρου αποθήκευσης (E') για το σύνολο των θερμοκρασιών, τόσο στις χαμηλές (σχ. 5.89) και μεσαίες (σχ. 5.80) θερμοκρασίες ($T < T_g$), όσο και στην ελαστική περιοχή ($T > T_g$) όπως φαίνεται στο σχήμα 5.81. Το γεγονός αυτό αποτελεί σοβαρή ένδειξη της συνέργειας των δύο πληρωτών άνθρακα, η ταυτόχρονη

παρουσία των οποίων οδηγεί σε συνολικά διαφοροποιημένη/αντίθετη συμπεριφορά το υβριδικό σύστημα, σε σχέση με αυτή των αντίστοιχων νανოსύνθετων ενός πληρωτή.

Το διάγραμμα μεταβολής του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης (E') των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB στην ελαστομερή περιοχή (από 120°C έως 200°C), φαίνεται στο σχήμα 5.81, συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Σχήμα 5.81 Διάγραμμα σύγκρισης καμπυλών μεταβολής του E' στην ελαστομερή θερμοκρασιακή περιοχή, των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB

Από το σχήμα 5.81 είναι προφανές ότι η συμπεριφορά των υβριδικών συστημάτων για υψηλότερες της T_g θερμοκρασίες ($T > T_g$) είναι παρόμοια με αυτή που περιγράφηκε και για τις χαμηλότερες θερμοκρασίες ($T < T_g$). Και στην ελαστομερή περιοχή το υβριδικό σύστημα με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε πληρωτές άνθρακα ER/omGO 0,5%/CB 2% εμφανίζει τις χαμηλότερες τιμές του E' , όπως και στην υαλώδη περιοχή (σχ. 5.80). Αντίστοιχη συμπεριφορά με αυτή της υαλώδους περιοχής εμφανίζει και το υβριδικό σύστημα ER/omGO 0,1%/CB 2% παρουσιάζοντας τις υψηλότερες τιμές του E' , ακόμα και απ' αυτές της καθαρής ER.

Συμπερασματικά μπορεί να σημειωθεί ότι, η συμπεριφορά των υβριδικών συστημάτων και στην ελαστομερή περιοχή παρουσιάζεται παρόμοια, όπως και στην υαλώδη. Συμπεριφορά που δεν είναι συνολικά ταυτόσημη με αυτή των αντίστοιχων απλών νανοςύνθετων ER/omGO και ER/ CB ενός πληρωτή, γεγονός το οποίο μπορεί ν' αποδοθεί σε φαινόμενα συνέργειας των δύο διαφορετικής νανοδιάστασης πληρωτών.

Από τα πειραματικά δεδομένα μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB προσδιορίστηκαν οι τιμές του E' σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες, όπως και για τα νανοςύνθετα με έναν πληρωτή. Οι προσδιοριζόμενες τιμές του E' παρουσιάζονται στους πίνακες 5.21 και 5.22. Στον πίνακα 5.21 περιέχονται οι τιμές του E' σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (-80°C, 30°C και 180°C): της καθαρής ER, των νανοςύνθετων ER/omGO 0,1% και ER/omGO 0,5% και των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB.

Πίνακας 5.21 Δυναμικά μέτρα αποθήκευσης ER και ER/omGO/CB σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες για μεταβαλλόμενη %κ.β. περιεκτικότητα CB

omGO (% κ.β.)	CB (% κ.β.)	E' (MPa)		
		(-80°C)	(30°C)	(180°C)
0,0	0%	1923,6	1217,4	26,9
0,1%	0%	2109,9	1266,4	21,8
	0,5%	1723,5	1121,4	23,2
	2%	1831,4	1160,7	28,3
0,5%	0%	2237,4	1374,3	23,1
	0,5%	1792,2	1131,2	22,8
	2%	1566,6	984,1	18,8

Στον πίνακα 5.22 παρουσιάζονται, οι τιμές του μέτρου αποθήκευσης στις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (-80°C, 30°C και 180°C): της καθαρής εποξειδικής ρητίνης και των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB, μαζί με τις τιμές του E' των νανοσύνθετων ER/CB 0,5% και ER/CB 2% στις αντίστοιχες θερμοκρασίες.

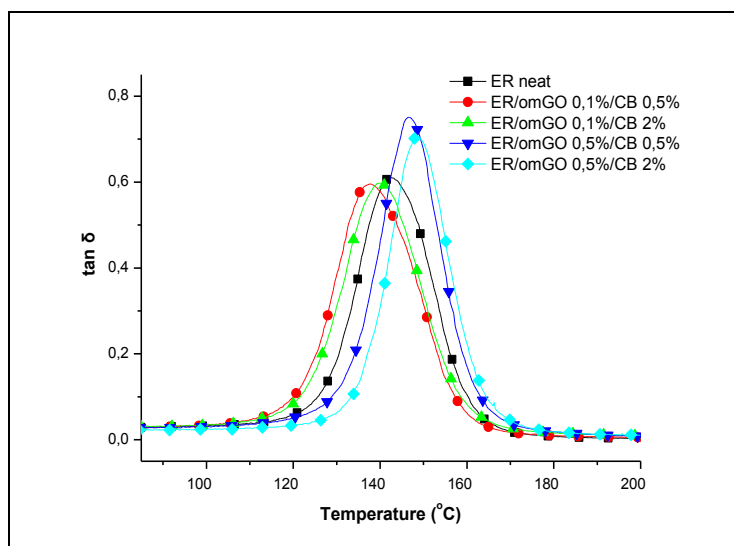
Πίνακας 5.22 Δυναμικά μέτρα αποθήκευσης ER και ER/omGO/CB σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες για μεταβαλλόμενη %κ.β. περιεκτικότητα omGO

CB (% κ.β.)	omGO (% κ.β.)	E' (MPa)		
		(-80°C)	(30°C)	(180°C)
0%	0%	1923,6	1217,4	26,9
0,5%	0%	1996,2	1387,2	38,3
	0,1%	1723,5	1121,4	23,2
	0,5%	1792,2	1131,2	22,8
2%	0%	1912,3	1267,6	32,7
	0,1%	1831,4	1160,7	28,3
	0,5%	1566,6	984,1	18,8

Από τους πίνακες 5.21 και 5.22 φαίνεται ότι, για χαμηλές και μεσαίες θερμοκρασίες (-80°C και 30°C) τα νανοσύνθετα με έναν πληρωτή διατηρούν τις τιμές του E' υψηλότερες της καθαρής εποξειδικής μήτρας (ER), όπως διαπιστώθηκε και στις αντίστοιχες παραγράφους (§4.5.1.1 και §4.3.1.1). Η παρουσία και δεύτερου πληρωτή διαφορετικής νανοδιάστασης, οδηγεί τα υβριδικά συστήματα σε μη αναμενόμενη συμπεριφορά, μειώνοντας τις υπολογιζόμενες τιμές του E'. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρατηρείται και για τις υψηλές θερμοκρασίες (180°C), όπου επίσης η παρουσία της δεύτερης ενισχυτικής φάσης επιφέρει μείωση της τιμής του E'. Οι υπολογιζόμενες μειώσεις για το υβριδικό σύστημα μεγαλύτερης περιεκτικότητας και στους δύο πληρωτές (ER/omGO 0,5%/CB 2%) είναι: κατά ~18,5% (στους -80°C), ~19,0% (στους 30°C) και ~41% (στους 180°C) ως προς της καθαρής ER. Επίσης, η υπολογισθείσα μείωση ως προς τα αντίστοιχα νανοσύνθετα ενός πληρωτή είναι: κατά ~18,0% (στους -80°C), ~22,5% (στους 30°C) και ~42,5% (στους 180°C) ως προς το E' του νανοσύνθετου ER/CB 2% και κατά ~30,0% (στους -80°C), ~28,5% (στους 30°C) και ~18,5% (στους 180°C) ως προς του νανοσύνθετου ER/omGO 0,5%. Οι υπολογιζόμενες μειώσεις του υβριδικού συστήματος είναι μεγαλύτερες ως προς τα αντίστοιχα νανοσύνθετα με έναν πληρωτή, σε σχέση με της καθαρής εποξειδικής ρητίνης.

5.5.1.2. Σύγκριση μεταβολής $\tan\delta$ και μέτρου απωλειών

Οι καμπύλες μεταβολής της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$) και του μέτρου των απωλειών (E'') για τα υβριδικά συστήματα εποξειδικής ρητίνης με πληρωτές omGO και CB, παρουσιάζονται συναρτήσει της θερμοκρασίας στα σχήματα 5.82 και 5.83. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με σταθερή συχνότητα φόρτισης $f=10\text{Hz}$ και για ρυθμό θέρμανσης $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Από την θέση της κορυφής των καμπυλών στα διαγράμματα μεταβολής της $\tan\delta$ και του E'' προσδιορίζονται αντίστοιχα οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης ($T_{g\tan\delta}$ και $T_{gE''}$).

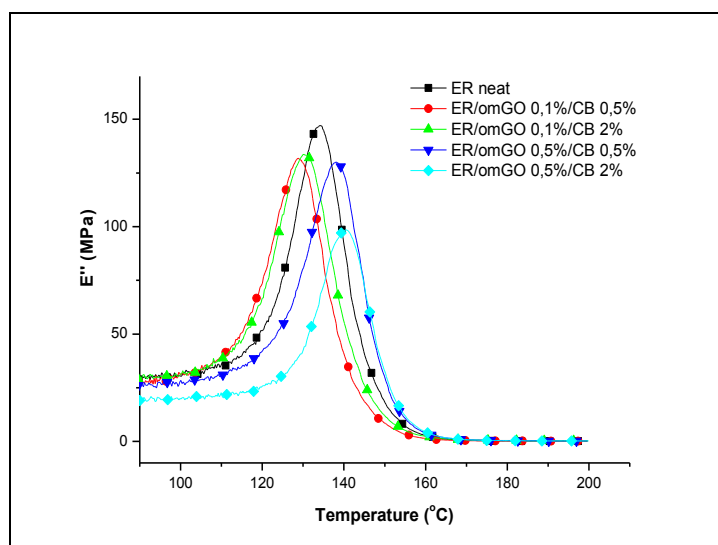


Σχήμα 5.82 Διάγραμμα σύγκρισης της $\tan\delta$, της ER και των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB

Όπως γίνεται φανερό από το σχήμα 5.82, τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/CB εμφανίζουν μεγαλύτερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) και μεγαλύτερο ύψος κορυφής της καμπύλης $\tan\delta$, σε σχέση με της καθαρής εποξειδικής ρητίνης, για μεγάλη περιεκτικότητα (0,5%κ.β.) φυλλόμορφου πληρωτή (omGO, 2D-δομής). Για μικρότερη περιεκτικότητα omGO (0,1%κ.β.), η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) είναι μικρότερη της καθαρής εποξειδικής μήτρας και το ύψος της κορυφής $\tan\delta$, παραμένει σχεδόν αμετάβλητο.

Συγκρίνοντας μεταξύ τους τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/CB, παρατηρούμε ότι για την ίδια %κ.β. περιεκτικότητα σε νανοφυλλίδια omGO, η αύξηση της περιεκτικότητας σε CB (από 0,5% σε 2%κ.β.) έχει ως αποτέλεσμα μικρή μετατόπιση της T_g σε υψηλότερες θερμοκρασίες και ελαφρά μείωση του σχετικού ύψους κορυφής της καμπύλης $\tan\delta$. Αυτό λαμβάνει χώρα σε μικρή (0,1%κ.β.) αλλά και μεγάλη (0,5%κ.β.) περιεκτικότητα φυλλόμορφου πληρωτή (omGO). Συγκρίνοντας τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/CB της ίδιας %κ.β. περιεκτικότητας σε νανοσωματίδια άνθρακα CB, φαίνεται ότι η αύξηση της περιεκτικότητας των omGO (από 0,1% σε 0,5%κ.β.) έχει ως αποτέλεσμα την μετατόπιση της T_g σε αρκετά υψηλότερες θερμοκρασίες, με ταυτόχρονη σημαντική αύξηση του ύψους της κορυφής $\tan\delta$, εμφανίζοντας την οξύτερη. Από τις παρατηρήσεις αυτές μπορούμε να συμπεράνουμε ότι, η αυξημένη παρουσία των φυλλόμορφων νανοφυλλιδίων του omGO (2D-δομής) αλληλεπιδρά σε μεγαλύτερο βαθμό με τον νανοσωματιδίων άνθρακα (3D-δομής) και έτσι συντελεί στη δημιουργία πιο άκαμπτου δικτύου της πολυμερικής εποξειδικής μήτρας, με αποτέλεσμα τη διαφοροποίηση της ισοδοελαστικής συμπεριφοράς του υβριδικού υλικού.

Παρόμοια σχεδόν συμπεριφορά παρατηρείται και στα διαγράμματα του σχήματος 5.83 που περιλαμβάνει τις καμπύλες μεταβολής του δυναμικού μέτρου των απωλειών (E'') για τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/CB με αντίστοιχους συνδυασμούς περιεκτικότητας σε πληρωτές άνθρακα διαφορετικής νανοδιάστασης.

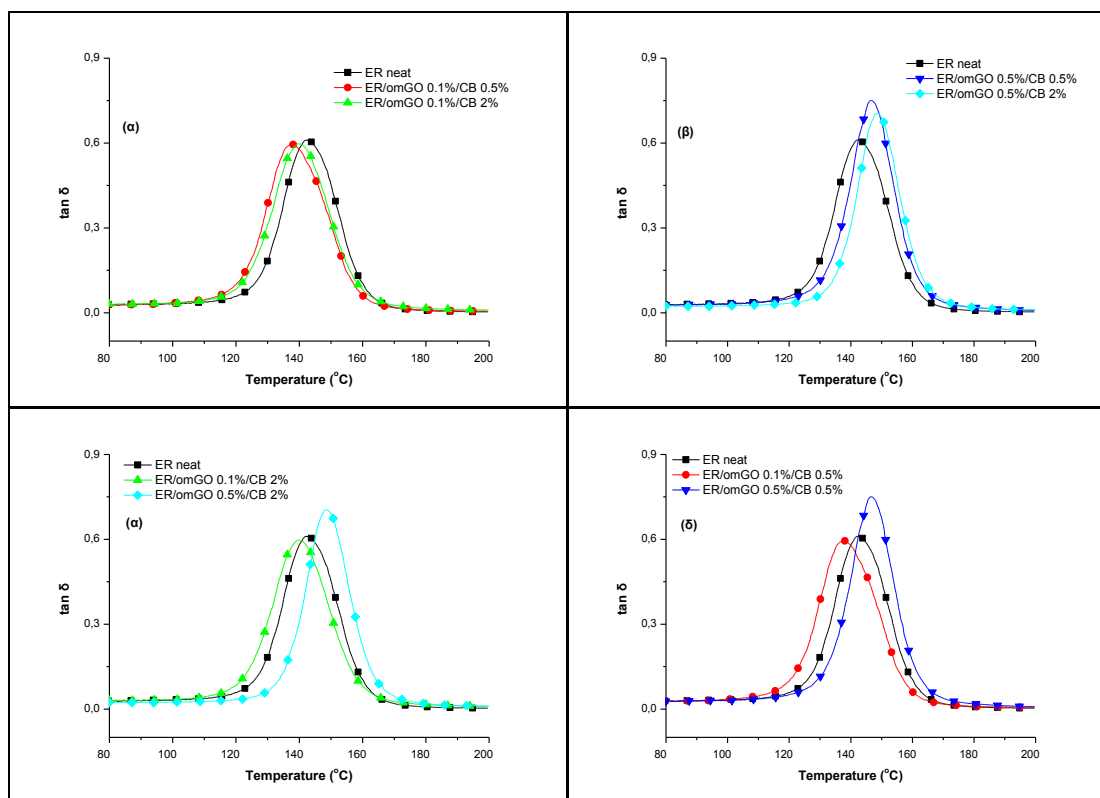


Σχήμα 5.83 Διάγραμμα σύγκρισης του E'' , της ER και των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB

Εμφανίζεται μετατόπιση της $T_{g(E'')}$ των υβριδικών συστημάτων, ως προς τις αντίστοιχες της καθαρής ER, προς μεγαλύτερες θερμοκρασίες και ταυτόχρονη μείωση του ύψους κορυφής της καμπύλης του E'' , για αυξημένη %κ.β. περιεκτικότητα σε omGO (0,5%κ.β.). Για μικρότερη περιεκτικότητα omGO (0,1%κ.β.) η T_g των υβριδικών συστημάτων μετατοπίζεται προς ελαφρώς μικρότερες θερμοκρασίες και το μέτρο των απωλειών μειώνεται ως προς της καθαρής ER. Η ταυτόχρονη αύξηση της δεύτερης ενισχυτικής φάσης, νανοσωματιδίων άνθρακα (CB), από 0,5% σε 2%κ.β., φαίνεται να αυξάνει ελάχιστα την τιμή της T_g . Παράλληλα το ύψος της E'' κορυφής, μεταβάλλεται αντίθετα με αύξηση τη περιεκτικότητας των νανοσωματιδίων άνθρακα (CB), μειούμενο σημαντικά ως προς της καθαρής ER για το νανοςύνθετο ER/omGO 0,5%/CB 2%.

Γενικότερα, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι, η αυξημένη ταυτόχρονη παρουσία στα υβριδικά συστήματα δύο ενισχυτικών διαφορετικής νανοδιάστασης, του φυλλόμορφου πληρωτή (omGO, **2D**-δομής) και των νανοσωματιδίων άμορφου άνθρακα (CB, **3D**-δομής), μειώνουν τις ενεργειακές απώλειες του παραγόμενου υλικού σε εσωτερικούς μηχανισμούς απορρόφησης κατά την δυναμομηχανική του φόρτιση και ενδεχομένως ενισχύουν την έκταση και την δυναμική της ενδιάμεσης φάσης (διεπιφάνειας – interface) στις διεπαφές μεταξύ των νανοσωματιδίων πληρωτών και του πλέγματος εποξειδικής μήτρας, με αποτέλεσμα την αυξημένη επίδραση στην υαλώδη μετάβαση (α-χαλάρωση).

Στο σχήμα 5.84 παρουσιάζονται διαγράμματα σύγκρισης που το καθένα περιλαμβάνει τις καμπύλες μεταβολής της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$): της καθαρής εποξειδικής μήτρας και δύο υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB. Στα διαγράμματα αυτά διατηρείται σταθερή η %κ.β. περιεκτικότητα του ενός πληρωτή και μεταβάλλεται του δεύτερου.



Σχήμα 5.84 Διαγράμματα σύγκρισης της $\tan\delta$ των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB

Από τα διαγράμματα (α) και (β) του σχήματος 5.84, επιβεβαιώνεται η παρατήρηση (σχ. 5.82) ότι η αυξημένη %κ.β. περιεκτικότητα νανοσωματιδίων άμορφου άνθρακα (CB) επιφέρει μικρή αύξηση της T_g και ελαφρά μείωση του σχετικού ύψους της κορυφής της καμπύλης μεταβολής $\tan\delta$. Αντίστοιχα, από τα διαγράμματα (γ) και (δ) του σχήματος 5.84 είναι εμφανές ότι η αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητας του φυλλόμορφου πληρωτή omGO έχει ως αποτέλεσμα σημαντική αύξηση της T_g , ακόμη και ως προς την ER, με ταυτόχρονη αύξηση του ύψους κορυφής της καμπύλης της $\tan\delta$ (σχ. 5.82), οπότε η κορυφή εμφανίζεται οξύτερη.

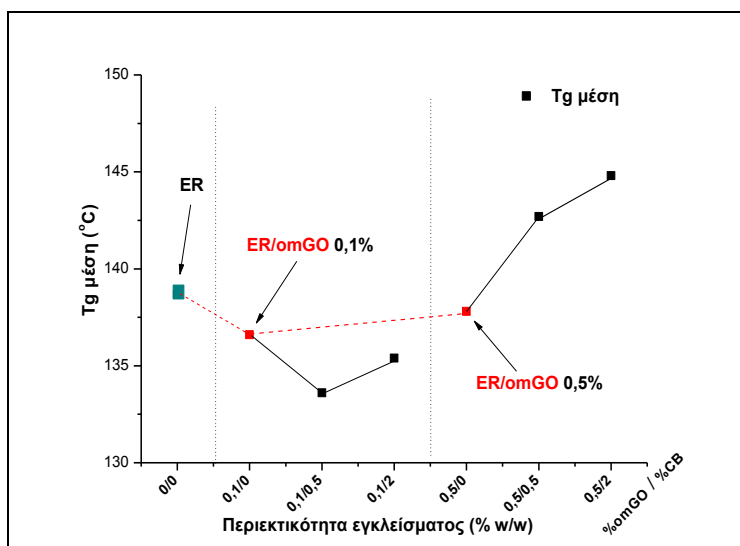
Στη συνέχεια υπολογίζονται οι τιμές των θερμοκρασιών υαλώδους μετάβασης (T_g), από τις αντίστοιχες κορυφές των διαγραμμάτων μεταβολής της $\tan\delta$ και του E'' των σχημάτων 5.82 και 5.83, οι οποίες και παρουσιάζονται συγκεντρωμένες στον πίνακα 5.23. Στον πίνακα εμφανίζονται τα ύψη κορυφής, όπως προσδιορίστηκαν από τις αντίστοιχες καμπύλες $\tan\delta$ και E'' , και η μέση τιμή θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$, ως μέσος όρος των $T_{g(E'')}$ και $T_{g(\tan\delta)}$, από τις αντίστοιχες καμπύλες μεταβολής για κάθε υβριδικό σύστημα ER/omGO/CB.

Πίνακας 5.23 Συγκριτικός πίνακας ύψους κορυφής και T_g των καμπυλών $\tan\delta$ και E'' , υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB και νανοσύνθετων ER/omGO 0,1%κ.β. και 0,5%κ.β.

omGO (%)	0%			0,1%			0,5%		
CB (%)	0%	0%	0,5%	2%	0%	0,5%	2%		
Ύψος $\tan\delta$	0,616	0,566	0,601	0,598	0,788	0,755	0,712		
Ύψος E''	147,7	127,5	133,7	136,8	158,2	132,2	99,7		
$T_{g_{\tan\delta}}$ (°C)	143,2	142,3	138,1	140,4	142,7	146,9	148,8		
$T_{g_{E''}}$ (°C)	134,2	130,9	129,1	130,3	132,9	138,4	140,8		
$T_{g_{\mu\epsilon\sigma\eta}}$ (°C)	138,7	136,6	133,6	135,4	137,8	142,7	144,8		

Από την τελευταία γραμμή του πίνακα 5.23 με τις τιμές $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$, διαπιστώνεται ότι η παρουσία μόνο των νανοφυλλιδίων omGO στην πολυμερική μήτρα οδηγεί σε μικρότερες τιμές $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ ως προς της ER, όπως έχει αναφερθεί και στην αντίστοιχη παράγραφο για τα νανοσύνθετα ER/omGO (§4.2.3.3). Εδώ γίνεται φανερό ότι, η ταυτόχρονη παρουσία των νανοσωματιδίων άνθρακα (CB) ως δεύτερη ενισχυτική φάση, μετατοπίζει την $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ των υβριδικών συστημάτων χαμηλής περιεκτικότητας omGO (0,1%κ.β.) προς ακόμα χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αντιθέτως, στα υβριδικά συστήματα μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε omGO (0,5%κ.β.), μετατοπίζουν τις τιμές του T_g προς υψηλότερες θερμοκρασίες.

Στα σχήματα 5.85 και 5.86, παρουσιάζονται σε διαγράμματα τα μεγέθη: μέση τιμή θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$) και ύψος κορυφής της $\tan\delta$ καμπύλης αντίστοιχα, όπως περιλαμβάνονται στον πίνακα 5.23, συναρτήσει της %κ.β. περιεκτικότητας των νανοπληρωτών για τα νανοσύνθετα ER/omGO και τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/CB.

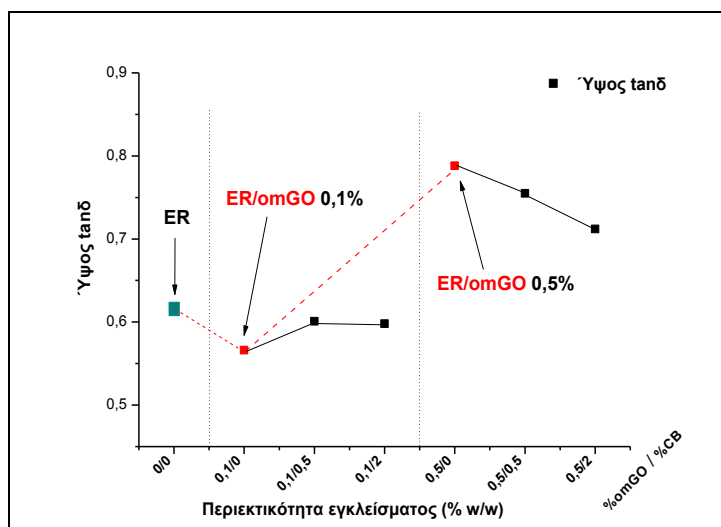


Σχήμα 5.85 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής της $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ στα νανοσύνθετα ER/omGO 0,1% και 0,5 %κ.β. και στα υβριδικά συστήματα ER/omGO/CB

Στο διάγραμμα του σχήματος 5.85 φαίνεται ότι τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/CB, για μικρή περιεκτικότητα omGO (0,1%κ.β.) παρουσιάζουν χαμηλότερες $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$, ενώ για υψηλή περιεκτικότητα omGO (0,5%κ.β.) παρουσιάζουν υψηλότερες $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$. Αυτό συμβαίνει και ως

προς την $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ της καθαρής ER, αλλά και ως προς τις αντίστοιχες τιμές της $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ των νανοσύνθετων ER/omGO ενός πληρωτή. Στο διάγραμμα, η κόκκινη διακεκομμένη γραμμή ορίζει την συμπεριφορά των νανοσύνθετων ER/omGO, ενώ τα μαύρα σημεία που αντιστοιχούν στα υβριδικά συστήματα ER/omGO/CB, παρουσιάζουν σταθερή αυξητική τάση της $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$, όπως αυτή ορίζεται από την μαύρη γραμμή.

Τα σημεία που αντιστοιχούν στα υβριδικά συστήματα υλικά βρίσκονται εκατέρωθεν της κόκκινης γραμμής, γεγονός που ίσως αποτελεί ισχυρή ένδειξη συνέργειας μεταξύ των δύο διαφορετικής στερεοδομής πληρωτών άνθρακα, ερμηνεύοντας και την μεταβολή στις ιξοδοελαστικές ιδιότητες.



Σχήμα 5.86 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής του ύψους κορυφής της $\tan\delta$, στα νανοσύνθετα ER/omGO 0,1% και 0,5 %κ.β. και στα υβριδικά συστήματα ER/omGO/CB

Στο σχήμα 5.86 εμφανίζονται τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/CB, για όλες τις περιεκτικότητες σε CB, να παρουσιάζουν χαμηλότερα ύψη κορυφής της $\tan\delta$ καμπύλης, σε σχέση με τα αντίστοιχα ύψη κορυφής των νανοσύνθετων ER/omGO με έναν πληρωτή. Στο διάγραμμα η κόκκινη διακεκομμένη γραμμή ορίζει την συμπεριφορά των νανοσύνθετων ER/omGO. Τα μαύρα σημεία που αντιστοιχούν στα υβριδικά συστήματα ER/omGO 0,1%/CB, παρουσιάζουν παραπλήσιο ύψος κορυφής με της καθαρής ER και του νανοσύνθετου ER/omGO 0,1%. Τα υβριδικά συστήματα ER/omGO 0,5%/CB παρουσιάζουν, μεγαλύτερο ύψος $\tan\delta$ κορυφής από την καθαρή ER και χαμηλότερα του νανοσύνθετου ER/omGO 0,5%κ.β. Συνολικά, παρατηρείται σταδιακή αύξηση του ύψους της $\tan\delta$ κορυφής των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB, αντίστοιχη με αυτή των νανοσύνθετων ER/omGO ενός πληρωτή, όπως προσδιορίζεται από την κόκκινη διακεκομμένη γραμμή.

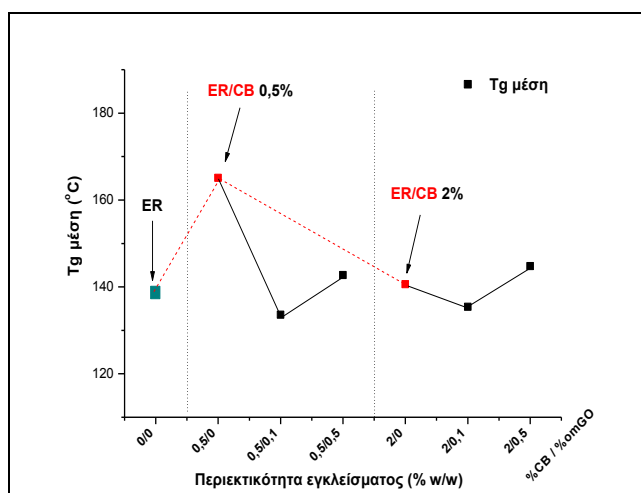
Στον πίνακα 5.24 εμφανίζονται τα ύψη κορυφής που προσδιορίστηκαν από τις καμπύλες $\tan\delta$ και E'' (σχ. 5.82 και 5.83), και η μέση τιμή θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$, ως μέσος όρος των $T_{g(E'')}$ και $T_{g(\tan\delta)}$, από τις αντίστοιχες καμπύλες μεταβολής των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB.

Πίνακας 5.24 Συγκριτικός πίνακας ύψους κορυφής και T_g των καμπυλών $\tan\delta$ και E'' , υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB και ναοσύνθετων ER/CB 0,5% και 2%κ.β.

CB (%)	0%			0.5%		2%	
	0%	0%	0,1%	0,5%	0%	0,1%	0,5%
omGO (%)							
Ύψος $\tan\delta$	0,616	0,463	0,601	0,755	0,637	0,598	0,712
Ύψος E''	147,7	76,57	133,7	132,2	132,9	136,8	99,7
$T_{g_{\tan\delta}}$ ($^{\circ}C$)	143,2	168,9	138,1	146,9	144,7	140,4	148,8
$T_{g_{E''}}$ ($^{\circ}C$)	134,2	161,2	129,1	138,4	136,5	130,3	140,8
$T_{g_{\mu\epsilon\sigma\eta}}$ ($^{\circ}C$)	138,7	165,1	133,6	142,7	140,6	135,4	144,8

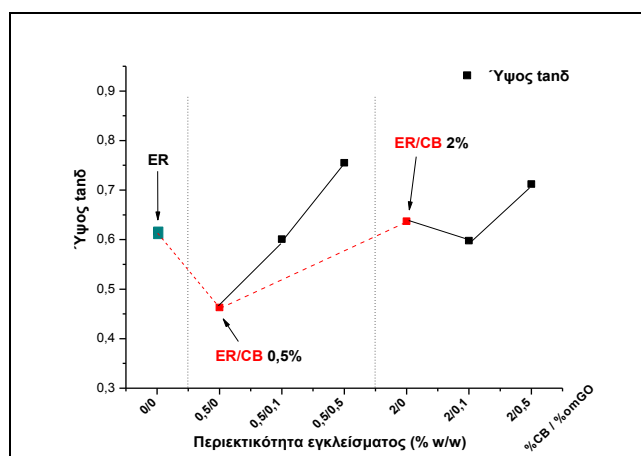
Από την τελευταία γραμμή του πίνακα 5.24 με τις τιμές $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ διαπιστώνεται ότι η παρουσία μόνο ναοσωλήνων CB στην εποξειδική ρητίνη, εμφανίζει τιμές της $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ των ναοσύνθετων υψηλότερες της καθαρής ER, ιδίως για χαμηλή περιεκτικότητα CB (0,5%κ.β.) όπως έχει ήδη αναφερθεί (§4.3.1.3). Η παρουσία και των ναοφυλλιδίων του omGO ως δεύτερη ενισχυτική φάση μετατοπίζει την $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ των υβριδικών συστημάτων προς χαμηλότερες θερμοκρασίες, ιδίως για τις μικρότερες %κ.β. περιεκτικότητες των omGO.

Από τα μεγέθη του πίνακα 5.24 παρουσιάζονται, η μέση τιμή της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ($T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$) και το ύψος της καμπύλης $\tan\delta$, ως διαγράμματα στα σχήματα 5.87 και 5.88 αντίστοιχα, συναρτήσει της %κ.β. περιεκτικότητας σε ναοπληρωτές για τα ναοσύνθετα ER/CB και τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/CB.



Σχήμα 5.87 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής της $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ στα ναοσύνθετα ER/CB 0,5% και 2%κ.β. και υβριδικά συστήματα ER/omGO/CB

Από το σχήμα 5.87 φαίνεται ότι, η $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB ελαττώνεται σε σύγκριση με την $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ του ναοσύνθετο ER/CB αντίστοιχης περιεκτικότητας, λόγω της παρουσίας και δεύτερης ενισχυτικής φάσης (omGO) με διαφορετική ναοδιάσταση, ιδίως για χαμηλή περιεκτικότητα (0,1%κ.β.). Η συμπεριφορά των υβριδικών συστημάτων φαίνεται να είναι παρόμοια μικρότερης έντασης, τόσο για μικρή όσο και μεγαλύτερη %κ.β. περιεκτικότητα σε CB. Επίσης, παρατηρείται ελαφρά αύξηση της $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ στα υβριδικά συστήματα ER/omGO/CB με την αύξηση της %κ.β. περιεκτικότητας του omGO.



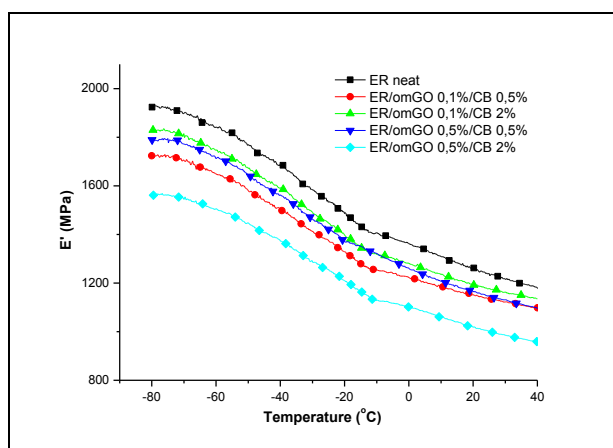
Σχήμα 5.88 Συγκριτικό διάγραμμα μεταβολής του ύψους κορυφής της $\tan\delta$ στα συστήματα ER/CB 0,5% και 2%κ.β. και ER/omGO/CB

Η συμπεριφορά των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB ως προς το ύψος της κορυφής της καμπύλης μεταβολής $\tan\delta$, όπως προκύπτει από το σχήμα 5.88, εμφανίζει σημαντική αύξηση του ύψους με την προσθήκη και της δεύτερης ενισχυτικής φάσης (omGO) διαφορετικής νανοδιάστασης, ιδιαιτέρως για μικρή περιεκτικότητα omGO (0,1%κ.β.). Αντίστοιχη, μικρότερης έντασης αύξηση παρατηρείται και για την υψηλή συγκέντρωση omGO (0,5%κ.β.). Οι παραπάνω παρατηρήσεις αποτελούν ενδεχομένως έμμεση απόδειξη της συνεργιστικής συμπεριφοράς των δύο πληρωτών διαφορετικής νανοδιάστασης.

5.5.1.3. Σύγκριση μεταβολής β-χαλάρωσης

Σε χαμηλές θερμοκρασίες (β-χαλάρωση) και στην υαλώδη κατάσταση, η συμπεριφορά των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB παρουσιάζεται με συγκεντρωτικά διαγράμματα σύγκρισης που περιλαμβάνουν τις καμπύλες μεταβολής: του συντελεστή απωλειών ($\tan \delta$) και των μέτρων αποθήκευσης (E') και απωλειών (E''), της καθαρής ER και των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB. Η περιοχή θερμοκρασιών των μετρήσεων κυμαίνεται από -100°C μέχρι -40°C και ο ρυθμός θέρμανσης $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

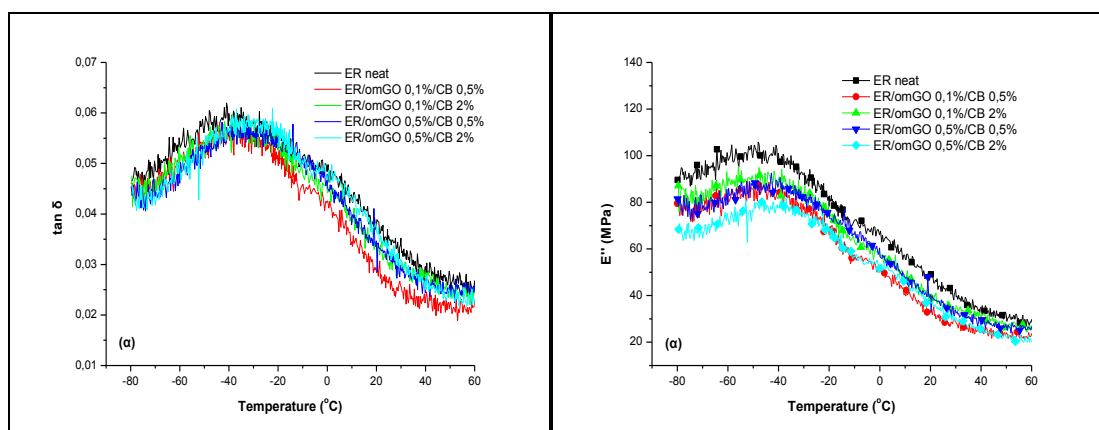
Στο σχήμα 5.89 παρουσιάζεται ενδεικτικό διάγραμμα σύγκρισης στο οποίο περιλαμβάνονται οι καμπύλες μεταβολής του E' των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB και της καθαρής ER συναρτήσει της θερμοκρασίας στην περιοχή της β-χαλάρωσης.



Σχήμα 5.89 Διάγραμμα σύγκρισης της μεταβολής του E' στην περιοχή της β-χαλάρωσης, της καθαρής ER και των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB

Από το σχήμα 5.89 φαίνεται καθαρά ότι και στην περιοχή της β-χαλάρωσης, όλα τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/CB διατηρούν χαμηλότερο μέτρο αποθήκευσης, ως προς της καθαρής εποξειδικής ρητίνης. Αυτή η συμπεριφορά των υβριδικών συστημάτων διαπιστώνεται παρόμοια τόσο πριν την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ($T < T_g$), όσο και για υψηλότερες θερμοκρασίες ($T > T_g$), όπως έχει ήδη αναφερθεί (σχ. 5.80). Για μικρή περιεκτικότητα omGO (0,1%κ.β.) η αύξηση της περιεκτικότητας σε CB συνοδεύεται από αύξηση του μέτρου αποθήκευσης (E'), ενώ για μεγαλύτερη περιεκτικότητα omGO (0,5%κ.β.) η αύξηση της περιεκτικότητας CB μειώνει σημαντικά την τιμή του E' .

Σύγκριση μεταξύ των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB και της καθαρής εποξειδικής μήτρας, πραγματοποιείται και στα διαγράμματα του σχήματος 5.90 που περιλαμβάνουν τις καμπύλες μεταβολής (α) της εφαπτομένης των απωλειών και (β) του μέτρου των απωλειών στην περιοχή θερμοκρασιών από -100°C μέχρι $\sim 40^\circ\text{C}$, όπου εμφανίζεται η β-χαλάρωση. Από το μέγιστο των κορυφών στις καμπύλες $\tan\delta$ και E'' υπολογίζονται αντίστοιχα και οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T_g).



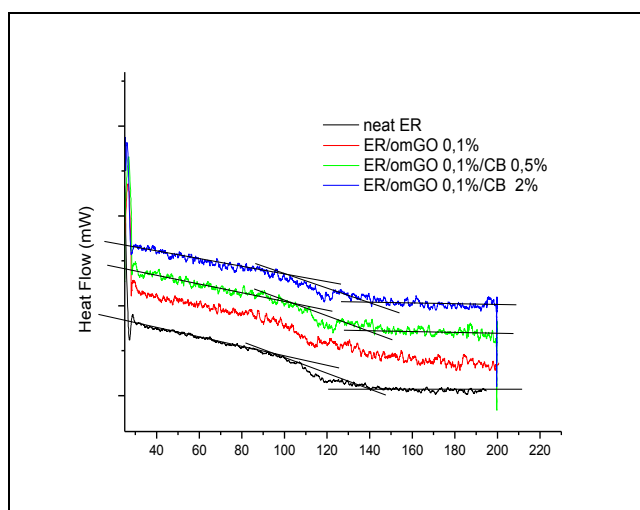
Σχήμα 5.90 Διαγράμματα σύγκρισης της $\tan\delta$ και του E'' στην περιοχή της β-χαλάρωσης, της καθαρής ER και των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB

Από το σχήμα 5.90 φαίνεται ότι, η αύξηση της περιεκτικότητας του φυλλόμορφου πληρωτή omGO αυξάνει τις τιμές της T_g των υβριδικών συστημάτων, σε σχέση με της καθαρής εποξειδικής μήτρας, για όλα τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/CB. Αυτό είναι εμφανές, τόσο από το διάγραμμα 5.90(α) μεταβολής της $\tan\delta$, όσο και από το διάγραμμα 5.90(β) μεταβολής του E'' . Η β-χαλάρωση παρουσιάζεται όπως αναμένετε και εδώ, ως άθροισμα δυο τουλάχιστον επί μέρους χαλαρώσεων, β_1 - και β_2 - χαλάρωσης, για όλα τα υβριδικά συστήματα και την καθαρή ER.

Από το υβριδικό σύστημα με τις υψηλότερες περιεκτικότητες των δύο πληρωτών (ER/omGO 0,5%/CB 2%), γίνεται φανερό ότι η συνολική κορυφή της β-χαλάρωσης μετατοπίζεται προς υψηλότερες θερμοκρασίες, όπως και η διπλανή κορυφή (ώμος) που επίσης μετατοπίζεται ταυτόχρονα προς υψηλότερη θερμοκρασία, σε σχέση με την αντίστοιχη συνολική κορυφή της β-χαλάρωσης για την καθαρή ER αλλά και των υπολοίπων υβριδικών συστημάτων.

5.5.2. Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Η θερμική συμπεριφορά των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB διερευνήθηκε με τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC). Ενδεικτικά θερμογραφήματα DSC παρουσιάζονται στο διάγραμμα σύγκρισης του σχήματος 5.91, από τα οποία υπολογίζονται και οι αντίστοιχες θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T_g).



Σχήμα 5.91 Διάγραμμα σύγκρισης θερμογραφημάτων DSC, καθαρής ER, νανοσύνθετου ER/omGO και υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB

Στα θερμογράμματα του σχήματος 5.91 φαίνεται ότι, η παρουσία των δύο πληρωτών διαφορετικής νανοδιάστασης, άμορφου άνθρακα (**3D**-δομής) και οξειδίου του γραφενίου (**2D**-δομής), μετατοπίζει την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης των υβριδικών συστημάτων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Ανάλογη συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στις $T_{g(\tan\delta)}$ τιμές από την μεταβολή της $\tan\delta$ (πίν. 5.23). Στον πίνακα 5.25 περιλαμβάνονται οι τιμές της $T_{g(DSC)}$ που προσδιορίστηκαν από το σχήμα 5.91 μαζί με τις $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ από τις μετρήσεις DMA.

Πίνακας 5.25 Θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης (T_g) από τις τεχνικές DSC και DMA: καθαρής ER, νανοσύνθετου ER/omGO και υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB

omGO (%)	0%	0,1%		
CB (%)	0%	0%	0,5%	2%
T_g ($^{\circ}\text{C}$) (DSC)	131,2	128,7	125,6	127,2
$T_{g\mu\epsilon\sigma\eta}$ ($^{\circ}\text{C}$) (DMA)	138,7	136,6	133,6	135,4
ΔT_g ($^{\circ}\text{C}$)	7,5	7,9	8,0	8,2

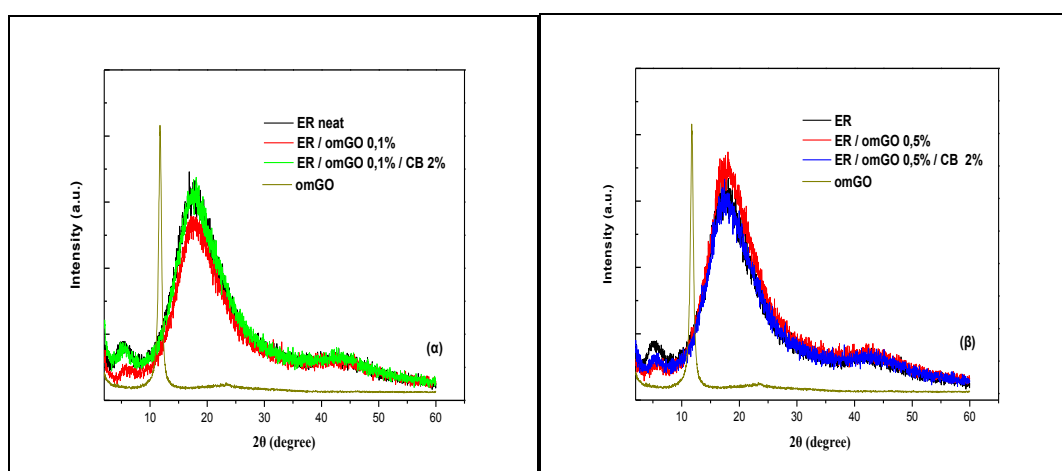
Οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάβασης ($T_{g(DSC)}$) των μετρήσεων DSC κυμαίνονται περίπου από 125 $^{\circ}\text{C}$ μέχρι 128 $^{\circ}\text{C}$, για όλα τα υβριδικά συστήματα (πίν. 5.25). Η παρουσία των νανοσωματιδίων άνθρακα στα νανοσύνθετα ER/CB, μετατοπίζει την $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ σε υψηλότερες θερμοκρασίες (§4.3.1.3). Για μικρές κ.β. περιεκτικότητες φυλλόμορφου omGO και CB ως δεύτερη ενισχυτική φάση, η τιμή της $T_{g(DSC)}$ παραμένει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, οπότε το υβριδικό σύστημα δρα πλαστικοποιητικά ως προς την καθαρή εποξειδική μήτρα στα υβριδικά συστήματα ER/omGO/CB. Η συμπεριφορά αυτή διαπιστώνεται αντίστοιχα και στις

μετρήσεις DMA, σε αναμενόμενα υψηλότερες θερμοκρασίες, παρουσιάζοντας διαφορά $\Delta T \approx 8^\circ\text{C}$ κατά μέσο όρο.

5.5.3. Περίθλαση ακτίνων X - XRD

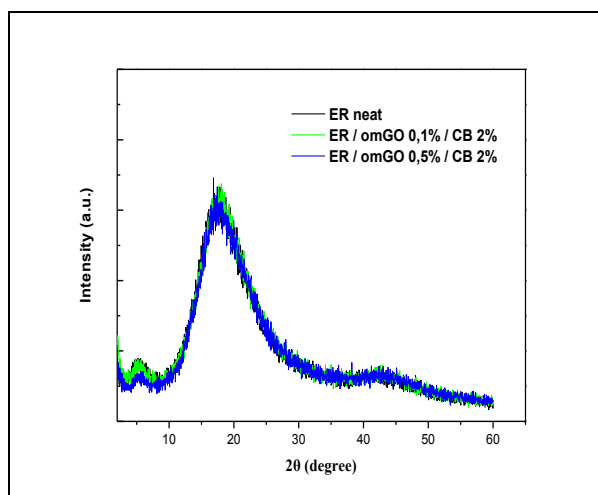
Μορφολογική εξέταση των υβριδικών συνθέτων ER/omGO/CB πραγματοποιήθηκε και με μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X (XRD), που παρουσιάζονται στα διαγράμματα του σχήματος 5.92. Για την πληρέστερη σύγκριση με τα περιθλασιγράμματα καθαρής ER και νανοσύνθετων ER/omGO αντίστοιχης περιεκτικότητας συμπεριλαμβάνεται και το περιθλασίγραμμα του καθαρού τροποποιημένου φυλλόμορφου οξειδίου του γραφενίου.

Το διάγραμμα περίθλασης ακτίνων-X της καθαρής εποξειδικής ρητίνης εμφανίζει δύο ευρείες κορυφές περίθλασης, στην περιοχή των 2θ από 3° έως 8° με μέγιστο σε γωνία $2\theta \approx 7,0^\circ$ και στην περιοχή από 10° έως 30° με μέγιστο σε γωνία $2\theta \approx 18,0^\circ$, ενώ καταγράφεται και μία σε γωνία $2\theta \approx 42,5^\circ$. Όλες προερχόμενες από την άμορφη φύση της μήτρας και είναι παρούσες στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X, όλων των σύνθετων ER που μελετώνται.



Σχήμα 5.92 Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB

Η χαρακτηριστική κορυφή ανάκλασης (001), του τροποποιημένου με αμινο-παράγωγα πληρωτή (omGO), εμφανίζεται σε γωνία $2\theta \approx 11,0^\circ$ στα διαγράμματα σύγκρισης του σχήματος 5.92. Η ενσωμάτωση της γραφενικής δομής του omGO εντός της εποξειδικής ρητίνης δίνει διαγράμματα περίθλασης στα οποία δεν εμφανίζεται κορυφή στην προαναφερθείσα γωνία ($2\theta \approx 11,0^\circ$), όπως έχει ήδη αναφερθεί για τα νανοσύνθετα ER/omGO (§4.2.7). Αντίστοιχη απουσία της κορυφής που οφείλεται στην προσθήκη του φυλλόμορφου πληρωτή παρατηρείται και στα περιθλασιγράμματα των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB για οποιασδήποτε περιεκτικότητα omGO.



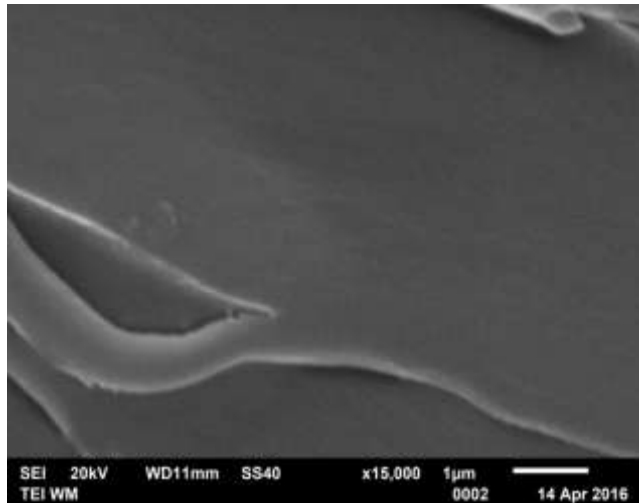
Σχήμα 5.93 Διαγράμμα περίθλασης ακτίνων-Χ των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB 2%

Στο σχήμα 5.93 φαίνεται ότι η δομή της πολυμερική μήτρας δεν μεταβάλλεται, από άποψη κρυσταλλικότητας, με την ενσωμάτωση του υβριδικού συστήματος των πληρωτών άνθρακα, φυλλόμορφων νανοφυλλιδίων omGO (**2D**-δομής) και άμορφων νανοσωματιδίων CB (**3D**-δομής), αλλά παραμένει ένα άμορφο υλικό, χωρίς κάποια χαρακτηριστική κορυφή. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην εισχώρηση των μορίων του προπολυμερούς, κατά τον *in situ* πολυμερισμό, στην γραφενική δομή του omGO προκαλώντας την αποφυλλοποίηση σε μεμονωμένα φυλλίδια, καθιστώντας άμορφο το τελικό υβριδικό νανοςύνθετο υλικό.

5.5.4. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης - SEM

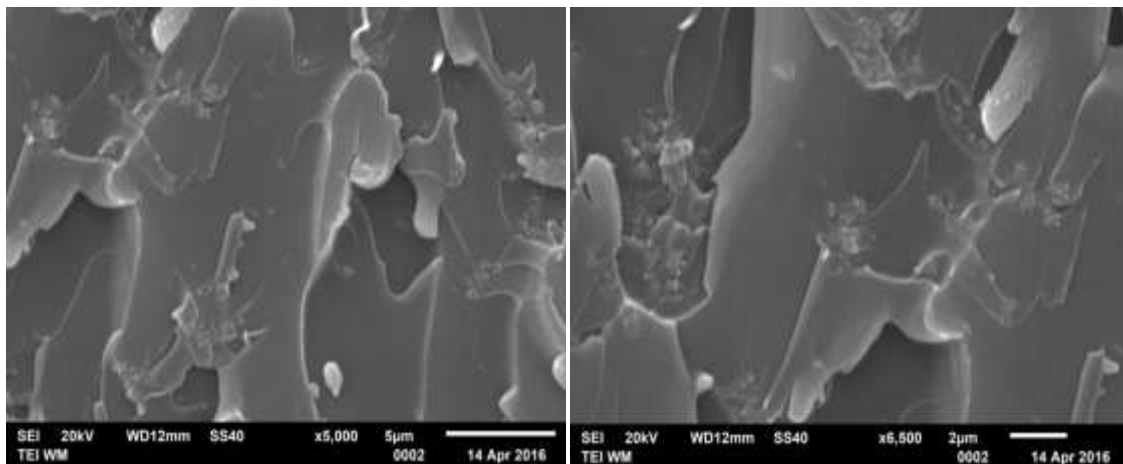
Η υφή και η μορφολογία της επιφάνειας θραύσης των υβριδικών υλικών ER/omGO/CB, παρατηρήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Εξετάζεται ο βαθμός διασποράς των εγκλεισμάτων εντός της μήτρας και η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας παραγωγής των υβριδικών συστημάτων, με την προσθήκη τροποποιημένων φυλλιδίων οξειδίου του γραφενίου (omGO) και νανοσωματιδίων άνθρακα (CB).

Στο σχήμα 5.94 παρουσιάζεται απεικόνιση SEM της επιφάνειας θραύσης καθαρής εποξειδικής ρητίνης (ER), της ίδιας ακριβώς διαδικασίας παρασκευής με τα αντίστοιχα υβριδικά συστήματα ER/omGO/CB, για πληρέστερη σύγκριση μεταξύ τους.



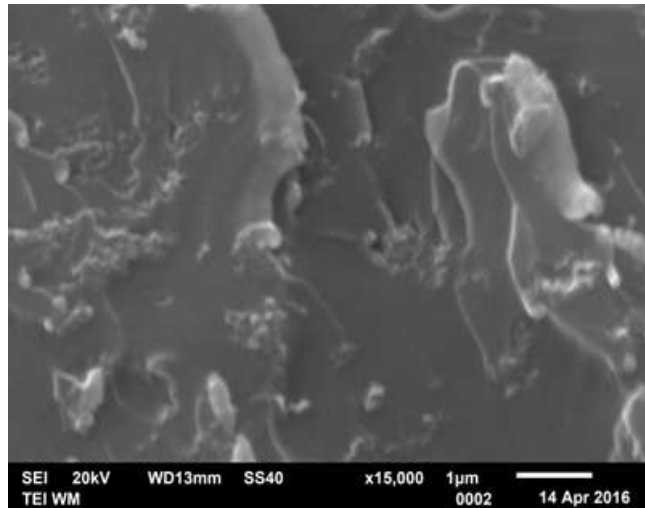
Σχήμα 5.94 Απεικόνιση SEM καθαρής εποξειδικής μήτρας

Στα σχήματα 5.95 και 5.96 παρουσιάζονται απεικονίσεις SEM των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB με περιεκτικότητα 0,5%κ.β. φυλλόμορφου omGO και αντίστοιχα 0,5% και 2%κ.β. περιεκτικότητες σε CB. Από τις απεικονίσεις SEM προκύπτει επιτυχής σύνθεση των υβριδικών συστημάτων και ικανοποιητική διασπορά των εγκλεισμάτων, ειδικότερα για το υβριδικό σύστημα ER/omGO 0,5%/CB 0,5% (σχ. 5.95), με την μικρότερη συνολική περιεκτικότητα σε πληρωτές άνθρακα (0,5%+0,5%=1,0%κ.β.), στο οποίο παρουσιάζονται σχετικά μικρότερα συσσωματώματα νανοσωματιδίων CB.



Σχήμα 5.95 Απεικονίσεις SEM του υβριδικού συστήματος ER/omGO 0,5%/CB 0,5%

Στο σχήμα 5.96, η διασπορά των εγκλεισμάτων παρουσιάζεται πιο περιορισμένη, όπως φαίνεται στην απεικόνιση SEM που εμφανίζει θραύσμα του υβριδικού συστήματος ER/omGO 0,5%/CB 2%. Η αυξημένη %κ.β. περιεκτικότητα των νανοσωματιδίων άνθρακα (CB), φαίνεται να δημιουργεί μεγαλύτερου μεγέθους συσσωματώματα νανοσωματιδίων CB στο εσωτερικό της πολυμερικής μήτρας, σε σύγκριση με το υβριδικό σύστημα ER/omGO 0,5%/CB 0,5% (σχ. 5.95) αντίστοιχης περιεκτικότητας σε φυλλόμορφο πληρωτή omGO (0,5%κ.β.).



Σχήμα 5.96 Απεικόνιση SEM του υβριδικού συστήματος ER/omGO 0,5%/CB 2%

Η παρουσία στο εσωτερικό της πολυμερικής μήτρας των εμφανώς μεγαλύτερου μεγέθους συσσωματωμάτων άνθρακα, μπορεί να δικαιολογήσει σε ένα βαθμό την αντίστοιχη ελάττωση του μέτρου αποθήκευσης (E') και την σχετική αύξηση της T_g , που παρατηρήθηκαν στις αντίστοιχες μετρήσεις DMA (§5.5.1). Η ταυτόχρονη παρουσία των δύο πληρωτών άνθρακα (omGO και CB) διαφορετικής νανοδιάστασης, φαίνεται να περιορίζει τη διασπορά των εγκλεισμάτων, με περεταίρω συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων άνθρακα (CB, 3D-δομής) με τα φυλλόμορφα νανοσωματίδια (omGO, 3D-δομής). Η συνολική εμφάνιση και υφή της επιφάνειας των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB είναι παρόμοια αυτής που εμφανίζεται, στις αντίστοιχες απεικονίσεις SEM (§5.2.4), για τα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB.

5.6. Σχόλια – συμπεράσματα μελέτης υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs και ER/omGO/CB

Εγκλείσματα υψηλού λόγου διαστάσεων (aspect ratio) που βασίζονται στις αλλοτροπικές μορφές άνθρακα, όπως γραφενίου (GNP) και νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs), προσφέρουν ευδιάκριτα πλεονεκτήματα σε σύγκριση με πιο παραδοσιακά υλικά πληρώσεως, όπως τα νανοσωματίδια αιθάλης (CB), που προέρχονται κυρίως από το τεράστιο μέγεθος επιφανείας τους [383]. Δημοσιευμένα αποτελέσματα υβριδικών συστημάτων με μίγματα διαφορετικών πληρωτών άνθρακα βασίζονται συχνά σε θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή σύνθετα και έχουν παρουσιάσει συνεργιστικές επιδράσεις [390, 396]. Υπάρχει όμως ανάγκη περαιτέρω διερεύνησης των πιθανών συνεργιστικών φαινομένων των υβριδικών πληρωτικών και μελέτης των επιδράσεων της δομής των πληρωτών άνθρακα [399, 420]. Στην κατεύθυνση αυτή πραγματοποιείται σύγκριση μεταξύ των υβριδικών συστημάτων με συνδυασμό πληρωτών διαφορετικής νανοδιάστασης με βάση τον άνθρακα:

α) αμινο-τροποποιημένων νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος mMWCNTs (**1D**-δομής) ή νανοσωματιδίων CB (**3D**-δομής) ως πληρωτές, σε συνδυασμό και με

β) οργανο-τροποποιημένα φυλλίδια οξειδίου του γραφενίου omGO (**2D**-δομής).

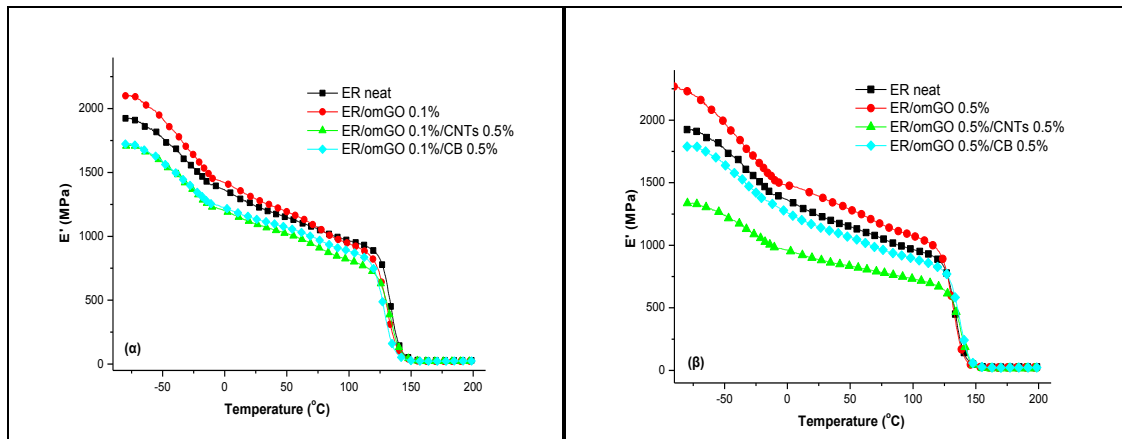
Για πιο ολοκληρωμένη σύγκριση συμπεριλαμβάνονται και τα νανοςύνθετα ενός πληρωτή ER/omGO, σε αντίστοιχες περιεκτικότητες.

5.6.1. Σύγκριση Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης - DMA

Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (DMA) των υβριδικών συστημάτων με πληρωτές διαφορετικής νανοδιάστασης: omGO (**2D**-δομής) με mMWCNTs (**1D**-δομής) ή CB (**3D**-δομής), ειδικότερα για συνδυασμούς που περιλαμβάνουν την ίδια συνολική περιεκτικότητα σε άνθρακα. Πραγματοποιείται έτσι η σύγκριση μεταξύ των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs και ER/omGO/CB, συνολικής περιεκτικότητας 0,1+0,5=0,6%κ.β. και 0,5+0,5=1,0%κ.β. σε πληρωτές άνθρακα. Περιλαμβάνονται ενδεικτικές μετρήσεις σύγκρισης των α - και β - χαλαρώσεων και των μεταβολών της εφαπτομένης των απωλειών (tan δ) και των μέτρων αποθήκευσης (E') και απωλειών (E'') συναρτήσει της θερμοκρασίας.

5.6.1.1. Σύγκριση μεταβολών στην α -χαλάρωση

Στο σχήμα 5.97 παρουσιάζονται ενδεικτικά συγκριτικά διαγράμματα των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs και ER/omGO/CB με την παρουσία και των νανοςύνθετων ER/omGO. Το διάγραμμα 5.97(α) περιλαμβάνει υβριδικά συστήματα με φυλλόμορφο πληρωτή omGO 0,1%κ.β (**2D**-δομής) σε συνδυασμό με πληρωτές άνθρακα διαφορετικής νανοδιάστασης με την ίδια περιεκτικότητα, 0,5%κ.β. mMWCNTs (**1D**-δομής) ή 0,5%κ.β. CB (**3D**-δομής). Στο διάγραμμα 5.97(β) περιέχονται τα υβριδικά συστήματα με πληρωτές άνθρακα ίδιας περιεκτικότητας (0,5%κ.β. mMWCNTs ή CB 0,5%κ.β.), με την υψηλότερη περιεκτικότητα φυλλόμορφου πληρωτή 0,5%κ.β omGO. Αντίστοιχα συγκριτικά διαγράμματα, στην ελαστική περιοχή θερμοκρασιών, παρουσιάζονται στο σχήμα 4.98 με τους ίδιους συνδυασμούς περιεκτικότητας, όπου η μεταβολή του μέτρου αποθήκευσης (E') παρουσιάζει μικρότερη μεταβολή ως προς αυτή της υαλώδους κατάστασης (σχ. 5.97).



Σχήμα 5.97 Συγκριτικά διαγράμματα μεταβολής του E' , καθαρής ER και υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs & ER/omGO/CB ίδιας συνολικής περιεκτικότητας άνθρακα

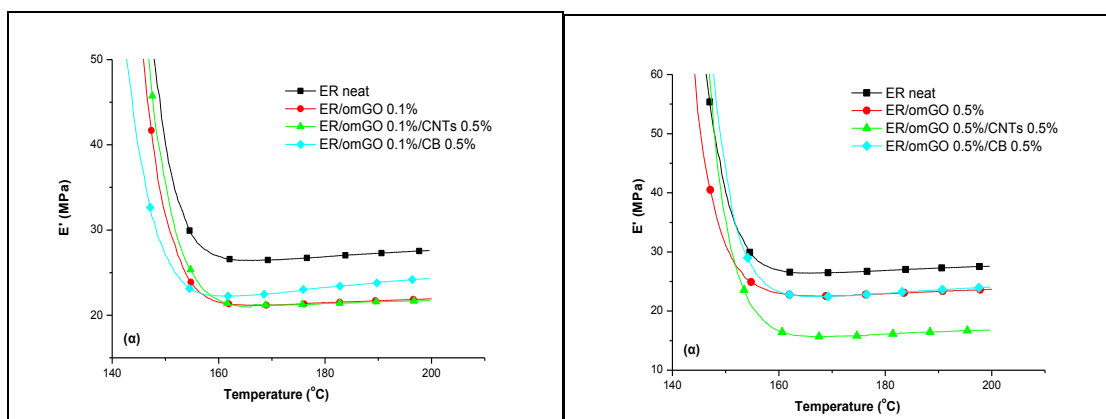
Από το σχήμα 5.97 γίνεται φανερό ότι, το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης (E') των υβριδικών συστημάτων παραμένει συνολικά μικρότερο του E' της καθαρής εποξειδικής ρητίνης και για τα δύο υβριδικά συστήματα (ER/omGO/CB και ER/omGO/mMWCNTs) με αυτές τις περιεκτικότητες. Στο σύνολο της θερμοκρασιακής περιοχής, τόσο πριν τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ($T < T_g$) στην υαλώδη περιοχή (σχ. 5.97), όσο και για μεγαλύτερες θερμοκρασίες ($T > T_g$) στην ελαστομερή περιοχή (σχ. 5.98), διαπιστώνεται ότι το E' των υβριδικών συστημάτων παραμένει μικρότερο της καθαρής ER.

Η παρατήρηση αυτή αποτελεί ένδειξη συνεργιστικής συμπεριφοράς των πληρωτών, φυλλόμορφου omGO (**2D**-δομής) και νανοσωματιδίων CB (**0D**-δομής), στα υβριδικά συστήματα ER/omGO/CB, όπως έχει ήδη αναφερθεί (§5.5.1.1), εφ' όσον τα υβριδικά συστήματα εμφανίζουν αντίθετη συμπεριφορά και από τα δύο είδη νανოსύνθετων αντίστοιχης περιεκτικότητας, ER/omGO (§4.2.3.1) και ER/CB (§4.3.1.1), που εμφανίζουν μεγαλύτερο E' της καθαρής ER.

Αντίστοιχα, στα υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs η τιμή του E' μειώνεται, όπως έχει ήδη αναφερθεί (§5.4.1.1) και βρίσκεται σε συμφωνία με την συμπεριφορά των νανოსύνθετων ER/mMWCNTs (§4.1.1.1) που επίσης εμφανίζουν χαμηλότερες της καθαρής ER τιμές του E' .

Από τα διαγράμματα του σχήματος 5.97 προκύπτει επίσης ότι, η αυξημένη %κ.β. περιεκτικότητα σε φυλλόμορφο πληρωτή (0,5%κ.β. omGO) ενισχύει τη μείωση του μέτρου αποθήκευσης (E') των υβριδικών συστημάτων. Αυτό γίνεται ιδιαίτερος εμφανές όταν ως δεύτερη ενισχυτική φάση συμμετέχουν νανοσωλήνες άνθρακα mMWCNTs, αντί νανοσωματιδίων CB της ίδιας περιεκτικότητας.

Η συμπεριφορά αυτή αποτελεί ενδεχόμενη απόδειξη σημαντικής επίδρασης της διαφορετικής νανοδιάστασης των πληρωτών στην δυναμομηχανική συμπεριφορά των τελικών υβριδικών συστημάτων. Αποδεικνύεται έτσι ότι η παρουσία των νανοσωλήνων mMWCNTs, ως δεύτερη φάση ενίσχυσης, προκαλεί μεγαλύτερη μείωση του μέτρου αποθήκευσης (E') σε σχέση με την μείωση του E' από την παρουσία νανοσωματιδίων CB, για την ίδια συνολική περιεκτικότητα πληρωτών άνθρακα 0,1+0,5=0,6%κ.β. (σχ. 5.97(α)) και 0,5+0,5=1,0%κ.β. (σχ. 5.97(β)). Με την σχετική μείωση να είναι σημαντικότερη για μεγαλύτερη περιεκτικότητα φυλλόμορφου πληρωτή (0,5%κ.β. omGO) και μεγαλύτερη συνολική περιεκτικότητα πληρωτών άνθρακα (1,0%κ.β.).



Σχήμα 5.98 Συγκριτικά διαγράμματα μεταβολής του E' στην ελαστική περιοχή, της καθαρής ER και των υβριδικών συστημάτων της ίδιας συνολικής περιεκτικότητας άνθρακα

Από τα διαγράμματα μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης των υβριδικών συστημάτων ER/omGO 0,1%/CB και ER/omGO 0,1%/mMWCNTs (σχ. 5.97(α) και 5.98(α)) και των ER/omGO 0,5%/CB και ER/omGO 0,5%/mMWCNTs (σχ. 5.97(β) και 5.98(β)) προσδιορίστηκαν οι τιμές του E' σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (-80°C , 30°C και 180°C). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 5.26, για την καθαρή ER, τα νανοσύνθετα ER/omGO 0,1% και 0,5%κ.β., και τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/CB 0,5% και ER/omGO/mMWCNTs 0,5% με συνδυασμό των περιεκτικότητων ίδιας συνολικής περιεκτικότητας σε πληρωτές άνθρακα.

Πίνακας 5.26 Δυναμικά μέτρα αποθήκευσης καθαρής ER και υβριδικών συστημάτων της ίδιας συνολικής περιεκτικότητας άνθρακα σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες

ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ		E' (MPa)		
(% κ.β.)		(-80°C)	(30°C)	(180°C)
0,0	0%	1923,6	1217,4	26,9
0,1% omGO	0%	2109,9	1266,4	21,8
	0,5% CNTs	1717,6	1089,8	21,1
	0,5% CB	1723,5	1121,4	23,2
0,5% omGO	0%	2237,4	1374,3	23,1
	0,5% CNTs	1344,9	874,1	16,2
	0,5% CB	1792,2	1131,2	22,8

Από τα δεδομένα του πίνακα 5.26 φαίνεται ότι οι μικρότερες τιμές του μέτρου αποθήκευσης εμφανίζονται στα υβριδικά συστήματα με δεύτερη ενισχυτική φάση τους νανοσωλήνες άνθρακα (mMWCNTs), σε σχέση με τα υβριδικά συστήματα ίδιας περιεκτικότητας σε νανοσωματίδια άνθρακα (CB). Αυτό συμβαίνει και στις τρεις επιλεγμένες θερμοκρασίες, στην υαλώδη ($T < T_g$) και την ελαστική ($T > T_g$) περιοχή, ενώ η μείωση είναι σημαντικότερη για μεγαλύτερη περιεκτικότητα φυλλόμορφου οξειδίου του γραφενίου (0,5%κ.β. omGO). Από τα δεδομένα του πίνακα 5.26, υπολογίζεται η μείωση του E' , ως προς την καθαρή ER, για το υβριδικό σύστημα ER/omGO 0,1%/mMWCNTs 0,5% κατά: 10,7%(-80°C), 10,5%(30°C) και 21,6%(180°C) και για το ER/omGO 0,5%/mMWCNTs 0,5% κατά: 30,1%(-80°C), 28,2%(30°C) και 39,8%(180°C). Αντίστοιχα, μικρότερες μειώσεις σε σχέση με την ER υπολογίζονται για το υβριδικό σύστημα ER/omGO 0,1%/CB 0,5% κατά: 10,4%(-80°C), 7,9%(30°C) και 13,8%(180°C) και το υβριδικό σύστημα ER/omGO 0,5%/CB 0,5% κατά: 6,8%(-80°C), 7,1%(30°C) και 15,2%(180°C).

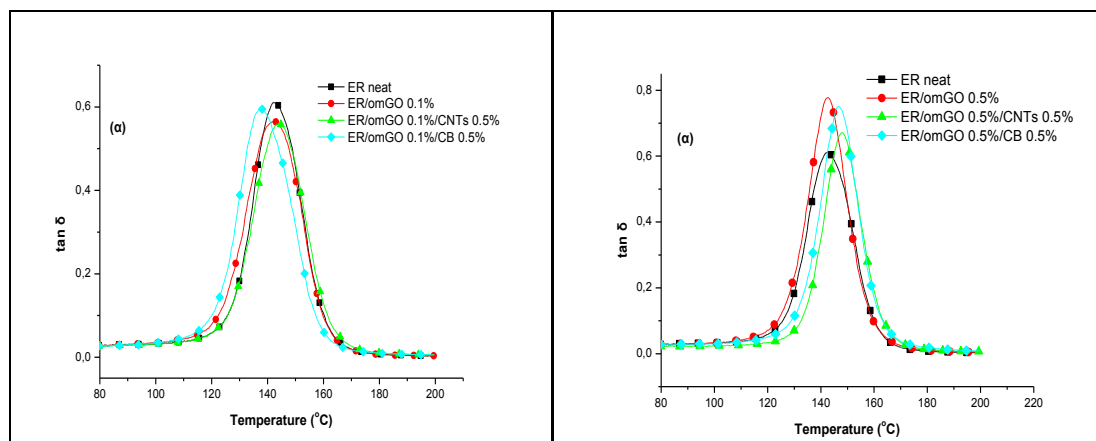
5.6.1.2. Σύγκριση μεταβολής της $\tan\delta$ και του μέτρου απωλειών

Ενδεικτικά συγκριτικά διαγράμματα μεταβολής, της εφαπτομένης ($\tan\delta$) και του μέτρου (E'') των απωλειών, παρουσιάζονται στα σχήματα 5.99 και 5.100 αντίστοιχα, για διερεύνηση της συμπεριφοράς των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs και ER/omGO/CB.

Σε συνδυασμό με την καθαρή ER και το νανοσύνθετο ER/omGO 0,1% στο διάγραμμα 5.99(α) περιλαμβάνονται τα υβριδικά συστήματα με φυλλόμορφο πληρωτή omGO 0,1%κ.β (2D-δομής), σε συνδυασμό με διαφορετικής νανοδιάστασης (1D- και 3D-) πληρωτές άνθρακα της ίδιας περιεκτικότητας (0,5%κ.β.). Διαπιστώνεται τελικά, μικρή αύξηση της T_g για την παρουσία 0,5%κ.β. mMWCNTs (1D-δομής) ως δεύτερη ενισχυτική φάση και αντιθέτως σημαντική μείωση της T_g για περιεκτικότητα 0,5%κ.β. CB (3D-δομής).

Στο διάγραμμα 4.99(β) περιέχονται τα υβριδικά συστήματα μεγαλύτερης περιεκτικότητας φυλλόμορφου πληρωτή omGO 0,5%κ.β. και ως δεύτερη φάση ενίσχυσης, πληρωτές άνθρακα ίδιας περιεκτικότητας (0,5%κ.β.) και διαφορετικής νανοδιάστασης (1D- και 3D-). Παρατηρείται έτσι, αύξηση της T_g και για τα δύο υβριδικά συστήματα, τόσο ως προς την T_g της καθαρής εποξειδικής μήτρας, όσο και ως προς του νανοσύνθετου ER/omGO 0,5%. Μεγαλύτερη είναι και σ' αυτή την περίπτωση η T_g του υβριδικού συστήματος με 0,5%κ.β. mMWCNTs ως δεύτερη ενισχυτική φάση, σε σχέση με το υβριδικό σύστημα με 0,5%κ.β. CB.

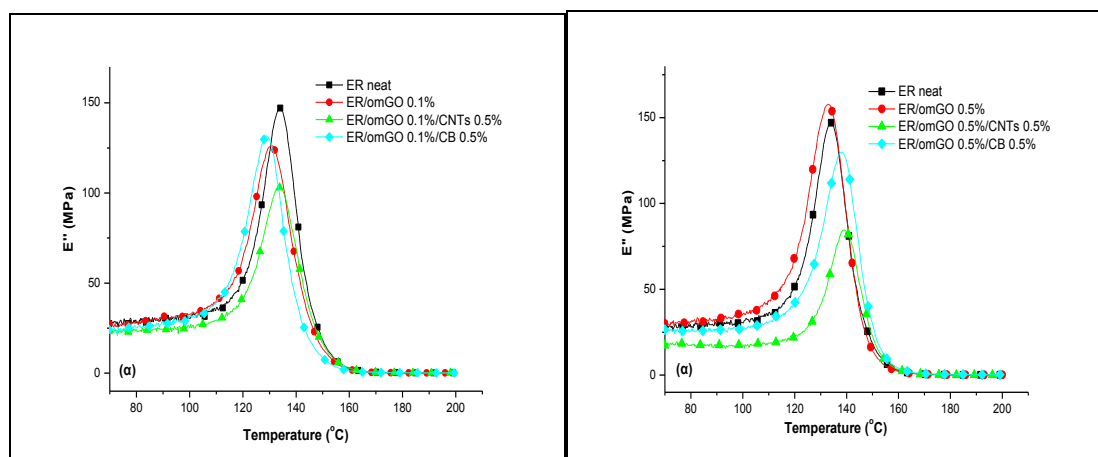
Τα ύψη των $\tan\delta$ κορυφών (μέτρο ενεργειακών απωλειών σε συνάρτηση με την αποθηκευόμενη ενέργεια) στα συγκριτικά διαγράμματα του σχήματος 5.99, εμφανίζονται περίπου αμετάβλητα για περιεκτικότητες φυλλόμορφου πληρωτή omGO 0,1%κ.β. (σχ. 5.99(α)). Και μεγαλύτερα ως προς την κορυφή της ER, για περιεκτικότητα omGO 0,5%κ.β. (σχ. 5.99(β)), με ψηλότερες αυτές των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB.



Σχήμα 5.99 Συγκριτικά διαγράμματα μεταβολής της $\tan\delta$, καθαρής ER και υβριδικών συστημάτων της ίδιας συνολικής περιεκτικότητας άνθρακα

Αντίστοιχη συμπεριφορά εμφανίζεται και στα συγκριτικά διαγράμματα του σχήματος 5.100, με τις καμπύλες μεταβολής του μέτρου απωλειών (E''), για τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/CB και ER/omGO/mMWCNTs. Η αυξημένη περιεκτικότητα του φυλλόμορφου πληρωτή (omGO) φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο μετατοπίζοντας προς υψηλότερες θερμοκρασίες την υαλώδη μετάβαση ($T_{g(E'')}$) στα υβριδικά συστήματα, στις καμπύλες μεταβολής του E'' .

Ως προς τα ύψη των E'' κορυφών (μέτρο των απωλειών ενέργειας κατ' απόλυτη τιμή), στα συγκριτικά διαγράμματα του σχήματος 5.100, εμφανίζεται μείωση για όλα τα υβριδικά συστήματα, σε σχέση με το μέτρο απωλειών της καθαρής ER, ιδιαιτέρως γι' αυτά με την παρουσία mMWCNTs ως δεύτερη ενισχυτική φάση (ER/omGO/mMWCNTs). Η μείωση του μέτρου E'' εμφανίζεται σημαντικότερη για αυξημένη περιεκτικότητα φυλλόμορφου πληρωτή omGO 0,5%κ.β. (σχ. 5.100(β)).



Σχήμα 5.100 Συγκριτικά διαγράμματα μεταβολής του E'' , της καθαρής ER και των υβριδικών συστημάτων της ίδιας συνολικής περιεκτικότητας άνθρακα

Από τα δεδομένα των διαγραμμάτων μεταβολής, της εφαπτομένης των απωλειών (σχ. 5.9(α και β)) και του μέτρου των απωλειών (σχ. 5.100(α και β)), για τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/CB και ER/omGO/mMWCNTs προσδιορίστηκαν οι τιμές θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης $T_{g(\tan\delta)}$ και $T_{g(E'')}$ και τα αντίστοιχα ύψη των κορυφών. Τα αποτελέσματα παρατίθενται συγκεντρωμένα στον πίνακα 5.27, μαζί με της καθαρής ER και των νανοσύνθετων ER/omGO 0,1% και 0,5% κ.β. συμπεριλαμβάνοντας και την μέση τιμή $T_{g\text{μέση}}$.

Πίνακας 5.27 Συγκριτικός πίνακας ύψους κορυφής και T_g των καμπυλών $\tan\delta$ και E'' , υβριδικών συστημάτων ER/omGO/CB και ER/omGO/mMWCNTS

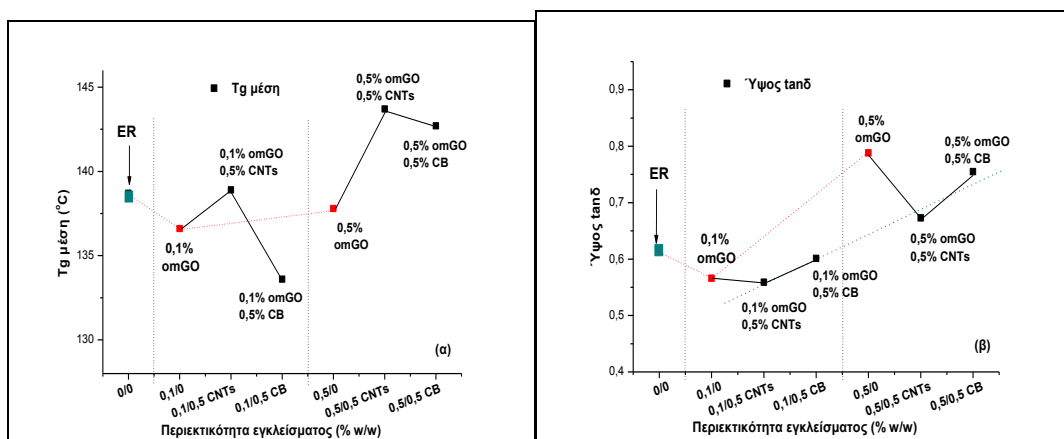
Περιεκτικότητες (%)	ER 0%	0,1% omGO			0,5% omGO		
		0%	0,5% CNTs	0,5% CB	0%	0,5% CNTs	0,5% CB
Ύψος $\tan\delta$	0,616	0,566	0,559	0,601	0,788	0,673	0,755
Ύψος E''	147,7	127,5	103,9	133,7	158,2	85,4	132,2
$T_{g(\tan\delta)}$ (°C)	143,2	142,3	144,1	138,1	142,7	147,9	146,9
$T_{g(E'')}$ (°C)	134,2	130,9	133,7	129,1	132,9	139,6	138,4
$T_{g\text{μέση}}$ (°C)	138,7	136,6	138,9	133,6	137,8	143,7	142,7

Στον πίνακα 5.27 φαίνεται ότι, τα υβριδικά συστήματα με δεύτερη ενισχυτική φάση νανοσωλήνες άνθρακα (mMWCNTs) παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές T_g και το μικρότερο μέτρο απωλειών (ύψη καμπύλης $\tan\delta$ ή E''), σε σχέση με τα υβριδικά συστήματα της ίδιας %κ.β. περιεκτικότητας σε νανοσωματίδια άνθρακα (CB). Από τα δεδομένα του πίνακα 5.27, υπολογίζεται η μεγαλύτερη αύξηση της $T_{g\text{μέση}}$, ως προς της καθαρής ER, στο υβριδικό σύστημα

ER/omGO 0,5%/mMWCNTs 0,5% κατά $\Delta T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)} \approx 3,6\%$. Στο ίδιο υβριδικό σύστημα εμφανίζεται και η σημαντικότερη μείωση του μέτρου των απωλειών (ύψος E'' κορυφής, $\Delta H_{E''}$) κατά $\Delta H_{E''} \approx 42,2\%$, ως προς την καθαρή εποξειδική μήτρα και κατά $\Delta H_{E''} \approx 46,1\%$, ως προς το νανοσύνθετο ER/omGO 0,5%, χωρίς παρουσία δεύτερης ενισχυτικής φάσης.

Το γεγονός αυτό αποτελεί ένδειξη της συνέργειας των δύο πληρωτών διαφορετική νανοδιάστασης, εντός του πλέγματος της εποξειδικής μήτρας, με αποτέλεσμα την μεταβολή των ιδιοτήτων των υβριδικών συστημάτων. Σε μεγαλύτερο βαθμό του υβριδικού συστήματος ER/omGO 0,5%/mMWCNTs 0,5%, με mMWCNTs (**1D**-δομής) ως δεύτερη ενισχυτική φάση, αλλά και του υβριδικού συστήματος ER/omGO 0,5%/CB 0,5% σε μικρότερο βαθμό, με CB (**3D**-δομής) ως δεύτερη ενισχυτική φάση, σε σχέση με το νανοσύνθετο ER/omGO 0,5% με μόνη φάση ενίσχυσης φυλλόμορφα σωματίδια (**2D**-δομής).

Από τις τιμές των μεγεθών του πίνακα 5.27, $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ και ύψος $\tan\delta$ καμπύλης, παρουσιάζονται στο σχήμα 5.101 τα διαγράμματα: καθαρής εποξειδικής ρητίνης (ER), νανοσύνθετων ER/omGO και υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs και ER/omGO/CB, συναρτήσει της %κ.β. περιεκτικότητας σε πληρωτές άνθρακα.



Σχήμα 5.101 Συγκριτικά διαγράμματα μεταβολής $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ και E'' , σε υβριδικά συστήματα με συνδυασμό πληρωτών διαφορετικής νανοδιάστασης, CB και mMWCNTs με omGO

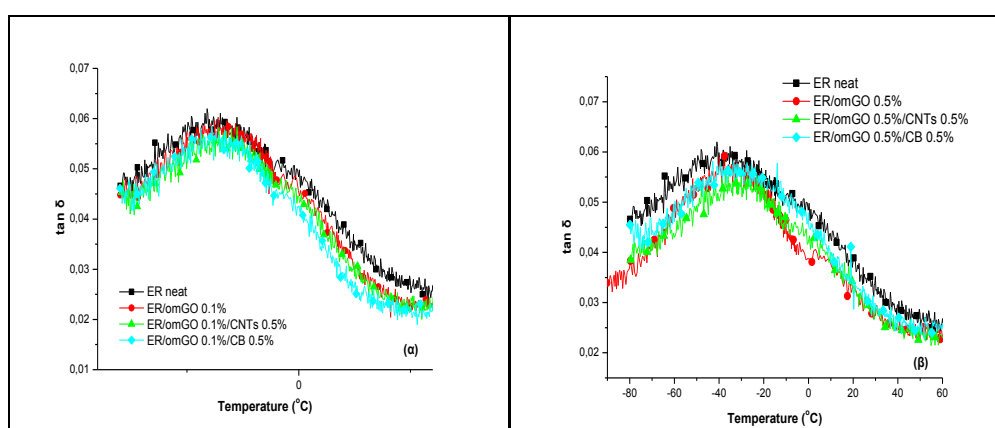
Η $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ των υβριδικών συστημάτων αυξάνεται σε σύγκριση με των νανοσύνθετων ER/omGO αντίστοιχης περιεκτικότητας, λόγω της παρουσίας και δεύτερης ενισχυτικής φάσης (CB ή mMWCNTs), ιδίως για μεγάλη περιεκτικότητα φυλλόμορφου πληρωτή omGO (0,5%κ.β.). Η εμφανιζόμενη μείωση στο υβριδικό σύστημα ER/omGO 0,1%/CB 0,5%, μπορεί ενδεχομένως να αποδοθεί στη μικρή περιεκτικότητα φυλλόμορφου omGO (0,1%κ.β.), της οποίας η αύξηση (0,5%κ.β.) μεταβάλλει τη συμπεριφορά του υβριδικού συστήματος αυξάνοντας την $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$.

Πρέπει εδώ να επισημανθεί ότι, η ίδια αναλογία περιεκτικότητας (0,1%/0,5%=**1/5**) των πληρωτών άνθρακα λειτουργεί διαφορετικά στα υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs και ER/omGO/CB. Έτσι, αυξάνει την τιμή της $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ στο υβριδικό σύστημα ER/omGO 0,1%/mMWCNTs 0,5%, με αναλογία **1/5**: φυλλόμορφων omGO (**2D**-δομής) προς ραβδόμορφους mMWCNTs (**1D**-δομής). Και μειώνει την τιμή της $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ στο υβριδικό σύστημα ER/omGO 0,1%/CB 0,5%, επίσης αναλογίας **1/5**: φυλλόμορφων omGO (**2D**-δομής) προς άμορφο CB (**0D**-δομής). Αυτό παρατηρείται τόσο ως προς τις αντίστοιχες τιμές της καθαρής ER, όσο και ως προς του νανοσύνθετου ER/omGO. Διαφοροποίηση εμφανίζεται για αναλογία περιεκτικότητας (0,5%/0,5%=**1/1**) σε πληρωτές άνθρακα. Το υβριδικό σύστημα ER/omGO

0,5%/mMWCNTs 0,5% παρουσιάζει σημαντικά μεγαλύτερη τιμή $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$, όπως επίσης και το σύστημα ER/omGO 0,5%/CB 0,5%, με συνδυασμούς περιεκτικότητας πληρωτών της ίδιας αναλογίας **1/1**: φυλλόμορφου omGO (**2D**-δομής) προς άμορφο CB (**0D**-δομής) ή ραβδόμορφους mMWCNTs (**1D**-δομής). Η παρατήρηση αποτελεί ακόμη μία επισημάνση της σημαντικής επίδρασης της νανοδιάστασης των πληρωτών στην συνεργιστική δράση αυτών και την τελική συμπεριφορά των υβριδικών συστημάτων.

5.6.1.3. Σύγκριση μεταβολών της β-χαλάρωσης

Η σύγκριση της συμπεριφοράς των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs και ER/omGO/CB σε χαμηλές θερμοκρασίες, στην περιοχή της β-χαλάρωσης, πραγματοποιείται μέσω συγκριτικών διαγραμμάτων. Τέτοια συγκριτικά διαγράμματα παρουσιάζονται στο σχήμα 5.102 με τον συντελεστή απωλειών ($\tan \delta$) και στο σχήμα 5.103 με τη μεταβολή του μέτρου απωλειών (E'') μεταξύ: των υβριδικών συστημάτων, της καθαρής ER και των νανοσύνθετων ER/omGO.

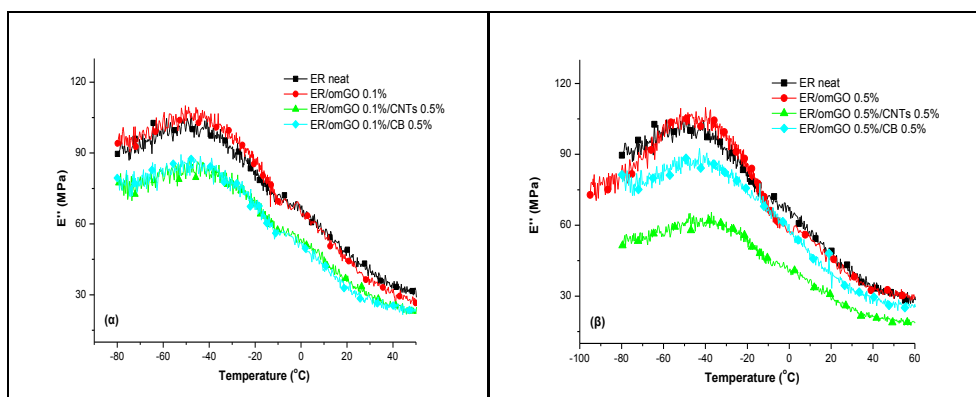


Σχήμα 5.102 Συγκριτικά διαγράμματα μεταβολής του $\tan \delta$ στην β- χαλάρωση, καθαρής ER και υβριδικών συστημάτων της ίδιας συνολικής περιεκτικότητας άνθρακα

Στο σχήμα 5.102 από τις καμπύλες μεταβολής της $\tan \delta$ στα υβριδικά συστήματα φαίνεται ότι η παρουσία και δεύτερου πληρωτή μετατοπίζει την τιμή της T_{β} προς υψηλότερες θερμοκρασίες, ως προς της καθαρής ER και του αντίστοιχου νανοσύνθετου ER/omGO (§4.2.3.4). Η μετατόπιση εμφανίζεται μεγαλύτερη για αυξημένη περιεκτικότητα (0,5%κ.β.) φυλλιδίων omGO, ενώ η παρουσία των mMWCNTs ως δεύτερου πληρωτή εμφανίζει μεγαλύτερη τιμή T_{β} , σε σχέση με την T_{β} παρουσία άμορφου άνθρακα (CB), για την ίδια %κ.β. περιεκτικότητα (σχ. 5.102(β)). Του υβριδικού συστήματος ER/omGO 0,5%/mMWCNTs 0,5% υπολογίζεται η $T_{\beta} \approx -29,5^{\circ}\text{C}$, σε σύγκριση με το υβριδικό σύστημα ER/omGO 0,5%/CB 0,5% που υπολογίζεται στους $T_{\beta} \approx -33,6^{\circ}\text{C}$.

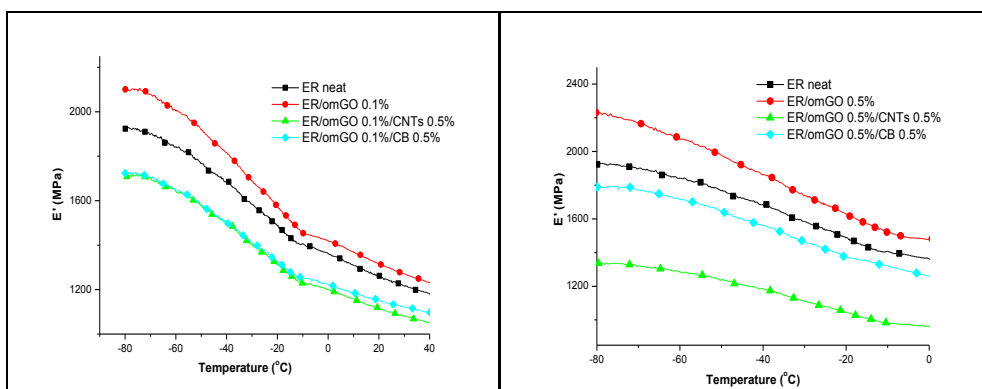
Αντίστοιχη συμπεριφορά εμφανίζεται και στα συγκριτικά διαγράμματα του σχήματος 5.103, με τις καμπύλες μεταβολής του μέτρου των απωλειών (E''). Η αυξημένη περιεκτικότητα του φυλλόμορφου πληρωτή (omGO 0,5%κ.β.) φαίνεται να έχει επίσης καθοριστικό ρόλο και στην β-χαλάρωση, μετατοπίζοντας προς υψηλότερες θερμοκρασίες την T_{β} των υβριδικών συστημάτων. Αυτό γίνεται εμφανές στις καμπύλες μεταβολής του E'' στο σχήμα 5.103(β), όπου για το υβριδικό σύστημα ER/omGO 0,5%/mMWCNTs 0,5% υπολογίζεται η τιμή $T_{\beta} \approx$

38,6^oC, σε σύγκριση με το υβριδικό σύστημα ER/omGO 0,5%/CB 0,5% που υπολογίζεται στους $T_{\beta} \approx -42,9^{\circ}\text{C}$, με διαφορά $\Delta T_{\beta} \approx 10^{\circ}\text{C}$ από τις αντίστοιχες της ταπδ όπως ήταν αναμενόμενο.



Σχήμα 5.103 Συγκριτικά διαγράμματα μεταβολής του E'' στην β- χαλάρωση, της καθαρής ER και των υβριδικών συστημάτων της ίδιας συνολικής περιεκτικότητας άνθρακα

Η μεταβολή του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης (E') των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs και ER/omGO/CB στην β-χαλάρωση παρουσιάζεται στα συγκριτικά διαγράμματα του σχήματος 5.104.



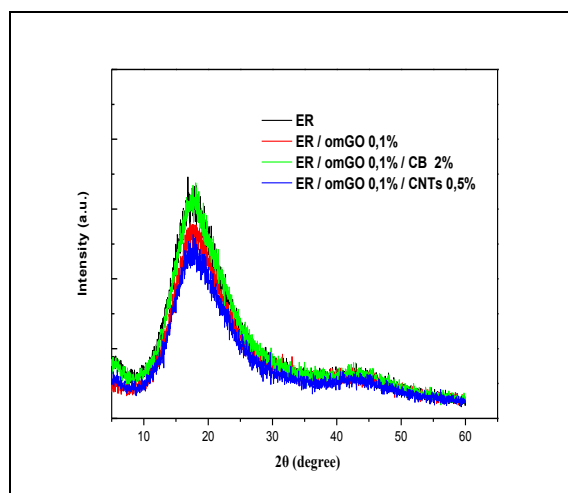
Σχήμα 5.104 Συγκριτικά διαγράμματα μεταβολής του E' στην β- χαλάρωση, της καθαρής ER και των υβριδικών συστημάτων της ίδιας συνολικής περιεκτικότητας άνθρακα

Διαπιστώνεται ότι, η αυξημένη περιεκτικότητα του φυλλόμορφου πληρωτή omGO (0,5%κ.β.), μειώνει την τιμή του μέτρου αποθήκευσης (E') των υβριδικών συστημάτων και στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (σχ. 5.104). Ιδιαίτερως όταν η δεύτερη ενισχυτική φάση είναι νανοσωλήνες άνθρακα (mMWCNTs), σε σύγκριση με σωματίδια CB της ίδιας περιεκτικότητας.

Με τις παρατηρούμενες μεταβολές της συμπεριφοράς των υβριδικών συστημάτων και στην β-χαλάρωση, επιβεβαιώνεται η επίδραση της διαφορετικής νανοδιάστασης των πληρωτών. Η παρουσία των νανοσωλήνων (1D-δομής) σε συνδυασμό με φυλλόμορφο πληρωτή (2D-δομής) εντός του πολυμερικού πλέγματος της μήτρας, προκαλεί σημαντικά μεγαλύτερη πτώση του E' και σχετική αύξηση της T_{β} , σε σχέση με την παρουσία άμορφων σωματιδίων άνθρακα (3D-δομής) σε συνδυασμό με φυλλόμορφο (2D-δομής), για την ίδια συνολική περιεκτικότητα σε άνθρακα 0,5+0,5=1,0%κ.β. (σχ. 5.104(β)).

5.6.2. Σύγκριση Περίθλασης ακτίνων X - XRD

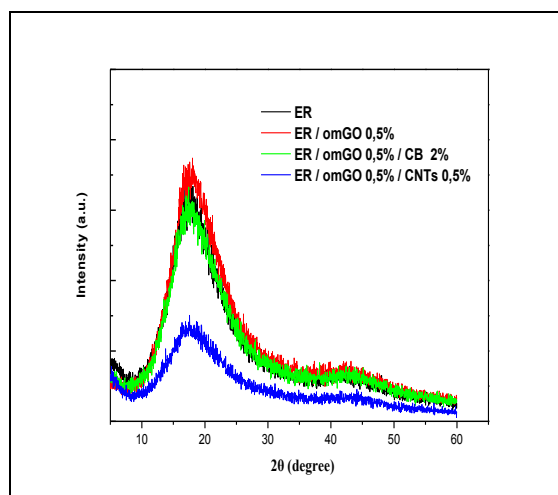
Κατά την παρασκευή των υβριδικών συστημάτων εποξειδικής μήτρας με συνδυασμούς πληρωτών άνθρακα διαφορετικής νανοδιάστασης, ήταν σκόπιμη και μέσω περίθλασης ακτίνων-X (XRD) η διερεύνηση της δομής των παραγόμενων υβριδικών συστημάτων. Στα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X που ακολουθούν παρουσιάζονται οι εντάσεις των κατευθύνσεων των σκεδαζόμενων ακτίνων στις διάφορες γωνίες περίθλασης, για ένα εύρος γωνιών μέτρησης από τις 5° ως τις 30°.



Σχήμα 5.105 Ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-X, των υβριδικών συστημάτων και των νανοσύνθετων περιεκτικότητας 0,1%κ.β. omGO

Όλα τα περιθλασιγράμματα των υβριδικών συστημάτων, ER/omGO/mMWCNTs και ER/omGO/CB, που παρουσιάζονται στα σχήματα 5.105 και 5.106 εμφανίζουν μόνο τις χαρακτηριστικές κορυφές ανάκλασης της καθαρής εποξειδικής ρητίνης, σε γωνίες $2\theta \approx 7,0^\circ$, $2\theta \approx 18,0^\circ$ και $2\theta \approx 42,5^\circ$, οφειλόμενες στην άμορφη φύση της καθαρής εποξειδικής μήτρας.

Η απουσία της χαρακτηριστικής κορυφής ανάκλασης σε γωνία $2\theta \approx 11,0^\circ$, του τροποποιημένου φυλλόμορφου πληρωτή (omGO), από τα περιθλασιγράμματα των υβριδικών συστημάτων ER/omGO/mMWCNTs και ER/omGO/CB, δηλώνει την πλήρη ενσωμάτωση της γραφενικής δομής του omGO εντός της εποξειδικής ρητίνης. Η παρατήρηση αυτή προκύπτει τόσο για μικρή περιεκτικότητα 0,1%κ.β. omGO (σχ. 5.105), όσο και για μεγαλύτερη 0,5%κ.β. omGO (σχ. 5.106) με σημαντικές περιεκτικότητες και της δεύτερης φάσης πληρωτή άνθρακα (2%κ.β. CB ή 0,5%κ.β. mMWCNTs).



Σχήμα 5.106 Ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-Χ, υβριδικών συστημάτων και νανοσύνθετων περιεκτικότητας 0,5%κ.β. omGO

Όπως γίνεται εμφανές, από τα συγκριτικά διαγράμματα των σχημάτων 5.105 και 5.106, η μορφολογία της εποξειδικής μήτρας παραμένει αμετάβλητη με την ενσωμάτωση υβριδικών συστημάτων με συνδυασμούς πληρωτών άνθρακα διαφορετικής νανοδιάστασης. Η παρουσία, φυλλόμορφων νανοφυλλιδίων omGO (**2D**-δομής) και άμορφων νανοσωματιδίων CB (**3D**-δομής) ή νανοσωλήνων mMWCNTs (**1D**-δομής), δεν παρουσιάζει κάποια χαρακτηριστική κορυφή, ως ένδειξη κάποιας κρυσταλλικής οργάνωσης, οπότε τα παραγόμενα συστήματα παραμένουν άμορφης δομής υλικά. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην εισχώρηση, κατά την μηχανική ανάδευση και υπερήχηση, μορίων του προπολυμερούς (DGEBA) στην γραφενική δομή του φυλλόμορφου omGO και στη συνέχεια, κατά τον επί τόπου (in situ) πολυμερισμό, απομάκρυνση των φυλλιδίων προκαλώντας αποφυλλοποίηση σε μεμονωμένα, καθιστώντας τελικά το υβριδικό νανοσύνθετο υλικό άμορφο.

Τα δεδομένα των μετρήσεων XRD αποτελούν ένδειξη ομογενούς διασποράς των πληρωτών άνθρακα, ειδικότερα της γραφενικής δομής του omGO, εντός της εποξειδικής μήτρας για τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs και ER/omGO/CB, των οποίων η ομοιογένεια επιβεβαιώνεται και από αντίστοιχες απεικονίσεις του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

& ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

“ Υβριδικά συστήματα πολυμερικής μήτρας με πληρωτές άνθρακα: σύνθεση, συμπεριφορά και εφαρμογές ”

Η ανάπτυξη νέων σύνθετων υλικών, δίνει τη δυνατότητα αξιοποίησής τους σε πρακτικές εφαρμογές προηγμένης τεχνολογίας. Σημαντική είναι η δυνατότητα τέτοιων σύνθετων υλικών: στην αποθήκευση ενέργειας μετά την άσκηση μηχανικού φορτίου (μηχανική αντοχή), στη μεταβολή της ειδικής αγωγιμότητας, την αύξηση θερμικής αντοχής και ως υλικά ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης. Η ενσωμάτωση ενός ή περισσότερων πληρωτών στο δίκτυο της εποξειδικής μήτρας επιφέρει μεταβολές στην μικροδομή του πολυμερικού πλέγματος, με αποτέλεσμα επιδράσεις στη συνολική συμπεριφορά του νανοσύνθετου πολυμερούς.

Οι **σχέσεις**, των **ιδιοτήτων** του τελικού σύνθετου και της **νανοδιάστασης** των συστημάτων ενίσχυσης, αποτέλεσαν βασική επιδίωξη της διατριβής. Διερευνήθηκε η επίδραση εγκλεισμάτων, διαφορετικής νανοδιάστασης, σε σύνθετα πολυμερή εποξειδικής μήτρας και ο χαρακτηρισμός των παραγόμενων νανοσύνθετων και υβριδικών συστημάτων.

Η επιλογή της μεθοδολογίας σύνθεσης με **επί τόπου** (in-situ) **πολυμερισμό** προπολυμερούς (DGEBΑ), μετά από μηχανική ανάδευση και υπερήχηση παρουσία του συστήματος πληρωτών και τελικά σκλήρυνση, έδωσε τη δυνατότητα παραγωγής προηγμένων υλικών απαλλαγμένων από την επιπρόσθετη χρήση διαλυτών και το αντίστοιχο στάδιο απομάκρυνσής τους.

Στην κατεύθυνση αυτή παρασκευάσθηκε σειρά νανοσύνθετων προηγμένων υλικών εποξειδικής μήτρας με **πληρωτές άνθρακα** διαφορετικής νανοδιάστασης: τροποποιημένοι νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος (mMWCNTs, δομής-1D), τροποποιημένο και μη τροποποιημένο οξειδίο του γραφενίου (umGO και omGO, δομής-2D), νανοσωματίδια άνθρακα (CB, δομής-3D) και νανοτελείες άνθρακα (C-dots, δομής-0D). Εκτός των πληρωτών άνθρακα, για λόγους σύγκρισης, παρασκευάσθηκε και σειρά νανοσύνθετων με ανόργανο πληρωτή ένα τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη (Cloisite 30B, δομής-2D).

Αντικείμενο διερεύνησης αποτέλεσε και η επίδραση της **τροποποίησης** ορισμένων πληρωτών, που μαζί με την **διασπορά**, αποτελούν βασικούς παράγοντες βελτίωσης της συμπεριφοράς των νανοσύνθετων υλικών. Για τον λόγο αυτό παρασκευάσθηκε σειρά νανοσύνθετων με τροποποιημένους και μη πληρωτές, του οξειδίου του γραφενίου (umGO και omGO, **νανο-δομές**) και της ιπτάμενης τέφρας (umFA και omFA, μίγμα **μικρο-** και **νανο-δομής**).

Για την διερεύνηση της **συνέργειας** συνδυασμού πληρωτών διαφορετικής νανοδιάστασης και υφής, παρασκευάσθηκαν σειρές **υβριδικών** συστημάτων, εξ' ολοκλήρου με πληρωτές άνθρακα: φυλλόμορφου τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου (omGO, δομής-2D) με τροποποιημένους νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος (mMWCNTs, δομής-1D) ή νανοσωματίδια άμορφου άνθρακα (CB, δομής-3D). Και με ανόργανο φυλλόμορφο πηλό σε συνδυασμό με πληρωτές άνθρακα: τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Cloisite 30B, δομής-2D) με mMWCNTs (δομής-1D) ή CB (δομής-3D).

Στη συνέχεια συνοψίζονται γενικά συμπεράσματα και διαπιστώσεις που προέκυψαν από την συστηματική μελέτη των προαναφερθέντων συστημάτων. Τα ειδικότερα συμπεράσματα από την μελέτη συμπεριφοράς κάθε νανοσύνθετου και υβριδικού συστήματος παρουσιάζονται αναλυτικά ως σχόλια-συμπεράσματα στην τελευταία παράγραφο κάθε αντίστοιχης ενότητας.

Από την μορφολογική εξέταση των νανουλικών, μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), διαπιστώνεται ικανοποιητική **διασπορά** των πληρωτών εντός της εποξειδικής μήτρας, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τη μελέτη των υλικών με περίθλαση ακτίνων-X (XRD), όπου η απουσία κορυφών των αντίστοιχων νανοδομών στα φάσματα περίθλασης των νανοσύνθετων, σηματοδοτεί την ενσωμάτωση των εγκλεισμάτων και την **ικανοποιητική**

διασπορά εντός της πολυμερικής μήτρας. Δεν ανιχνεύθηκαν εκτεταμένα συσσωματώματα νανοεγκλεισμάτων, όμως η αύξηση της περιεκτικότητας, φαίνεται να ενισχύει την ύπαρξή τους σε όλα σχεδόν τα σύνθετα συστήματα, μαζί με τις νανοδιασπορές των πληρωτών.

Οι παρατηρήσεις αυτές πιστοποιούν την επιτυχημένη παραγωγή των νανοςύνθετων και υβριδικών υλικών, με επί τόπου (**in-situ**) πολυμερισμό και την διαδικασία συγκεκριμένων συνθηκών, όπως έχουν περιγραφεί, χωρίς τη χρήση επιπλέον διαλυτών.

ΔΥΝΑΜΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ

Η μοριακή δυναμομηχανική συμπεριφορά συναρτήσει της θερμοκρασίας καθορίζεται από τους μηχανισμούς των δύο βασικών χαλαρώσεων, της α-χαλάρωσης (υαλώδης μετάβαση) και της β- χαλάρωσης (σε χαμηλές θερμοκρασίες).

Επίδραση στην α-χαλάρωση

Η διαφοροποίηση της συμπεριφοράς των νανοςύνθετων με πληρωτές άνθρακα διαφορετικής **νανοδιάστασης**, φαίνεται στον παρακάτω πίνακα που περιλαμβάνει ενδεικτικά τις τιμές των E' (μέτρο απορρόφησης) και T_g (θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης). Οι πληρωτές φαίνεται να συμβάλλουν στις διασταυρώσεις, μεταβάλλοντας την δομή του πλέγματος της εποξειδικής μήτρας, γεγονός το οποίο επηρεάζεται και από την μορφολογία και διάσταση του κάθε πληρωτή. Για την ίδια περιεκτικότητα (0,5%κ.β.) οι φυλλόμορφοι (**2D**-δομής) πληρωτές οδηγούν σε ελαφρά μείωση της T_g ενώ οι υπόλοιποι πληρωτές άνθρακα οδηγούν σε αύξηση.

Περιεκτικότητα (% κ.β.)	0,5% (25°C)				
Νανοςύνθετα	ER/mMWCNTs	ER/umGO	ER/omGO	ER/CB	ER/C-dots
E' (MPa)	1187	1125	1393	1057	1403
T_g (°C)	167	142	138	165	140
E' (MPa) της ER	1270	1227	1227	1211	1240
T_g (°C) της ER	155	144	139	138	138

Ειδικότερα, η επίδραση των νανοδομημένων ενισχυτικών στη συμπεριφορά των σύνθετων, σε ορισμένες περιπτώσεις αυξάνει την T_g , σε άλλες την μειώνει και σε κάποιες περιπτώσεις μία αρχική μείωση της T_g ακολουθείται από αύξησή της για υψηλότερη περιεκτικότητα.

Σε κάθε νανοςύνθετο ή υβριδικό σύστημα, δύο διαφορετικοί μηχανισμοί είναι πιθανό να λειτουργούν και να εμφανίζονται ταυτόχρονα ευρισκόμενοι σε δυναμική ισορροπία:

Διεπιφανειακοί περιορισμοί. Ένα κοντινό και ακινητοποιημένο σχετικά στρώμα (~2-3nm) αναπτύσσεται στην επιφάνεια των πληρωτών, όπου εμφανίζεται η αλληλεπίδραση μεταξύ νανოსωματιδίων και πολυμερούς πλέγματος που τα περιβάλλει. Στην διεπιφάνεια (interface) αυτή η εντροπία και η κινητική των αλυσίδων μεταβάλλονται σημαντικά και για μέγεθος πληρωτή στη νανο-διάσταση, η αλληλεπίδραση αυξάνει με αύξηση της ενδιάμεσης φάσης (interphace) μεταξύ πολυμερούς και πληρωτών, που αποτελεί τη βάση τεράστιων αλλαγών στις ιδιότητες των νανοςύνθετων. Εξ' αιτίας της δομής αυτής οι μακρομοριακές αλυσίδες βρίσκονται υπό περιορισμό, λόγω των επιφανειακών αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-σωματιδίων, οπότε η T_g μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και το E' των νανοςύνθετων εμφανίζεται υψηλότερο.

Αύξηση του ελεύθερου όγκου. Η αυξημένη περιεκτικότητα πληρωτή, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του ελεύθερου όγκου εντός του πλέγματος της εποξειδικής μήτρας. Ο

επιπρόσθετα δημιουργούμενος ελεύθερος όγκος, βοηθά τις μεγάλης κλίμακας τμηματικές κινήσεις των πολυμερικών αλυσίδων της ρητίνης. Αποτέλεσμα αυτού, η T_g των νανοσύνθετων μειώνεται με την αύξηση της ποσότητας του πληρωτή και το E' παρουσιάζει μικρότερες τιμές. **Δυναμική συνύπαρξη των δύο μηχανισμών.** Οδηγεί σε σημείο ισορροπίας και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η ποσότητα, το μέγεθος και το σχήμα του συστήματος των πληρωτών, η συνθετική διαδικασία κ.α., και κατ' αυτόν τον τρόπο αναλόγως επηρεάζει την δυναμομηχανική συμπεριφορά και γενικότερα τις τελικές ιδιότητες των νανοσύνθετων.

Επίδραση στη β-χαλάρωση

Η προέλευση οποιασδήποτε χαλάρωσης δεν είναι απλή, υπεύθυνοι είναι περισσότεροι του ενός μηχανισμοί. Η ενσωμάτωση του πληρωτή στο δίκτυο της εποξειδικής μήτρας επιφέρει μεταβολές στην μικροδομή του δικτύου της πολυμερικής μήτρας με αποτέλεσμα επίδραση, εκτός της **α-χαλάρωσης** που αποδίδεται σε κινήσεις τμημάτων της βασικής ανθρακικής αλυσίδας 5-10 ατόμων C, και στη **β-χαλάρωση** που αποδίδεται σε μικρής κλίμακας κινήσεις (περιστροφές-ταλαντώσεις) μικρών ομάδων ή/και υποκαταστατών της βασικής αλυσίδας.

Επίσης, η ενσωμάτωση πληρωτή/ών στο πολυμερικό πλέγμα της μήτρας, εμφανίζει **ελεύθερα άκρα** των μακρομορίων **στην ενδιάμεση φάση** μεταξύ μήτρας-πληρωτή, με αποτέλεσμα την σχετική επίδραση στις εμφανιζόμενες τιμές τόσο της **α-** όσο και της **β- χαλάρωσης**.

Οι κινήσεις αυτές απορροφούν ενέργεια με μορφή θερμότητας, εμφανιζόμενη ως μείωση της τιμής E' (μέτρου αποθήκευσης) και αντίστοιχη αύξηση της τιμής **tanδ** (λόγου των απωλειών). Αυτό αποτελεί έμμεση απόδειξη των παραπάνω επιδράσεων, οι οποίες σε πρακτικές εφαρμογές είναι ζητούμενο να ελαχιστοποιούνται.

ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ

Η επιφανειακή **τροποποίηση** και η διασπορά των νανοσωματιδίων οδηγούν σε σημαντική μεταβολή μηχανικών και άλλων ιδιοτήτων των νανοσύνθετων.

Παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση του μέτρου ελαστικότητας του Young (μέτρο αποθήκευσης) των νανοσύνθετων με πληρωτές οργανο-τροποποιημένης επιφάνειας, ER/omGO 0,5% και ER/omFA 15%, σε ποσοστό ~13,5% και 10,5% αντίστοιχα ως προς την καθαρή ER, και κατά 23,8% και 43,3% ως προς τα αντίστοιχα νανοσύνθετα μη τροποποιημένης επιφάνειας, ER/umGO 0,5% και ER/umFA 15%, της ίδιας περιεκτικότητας. Μετατόπιση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (T_g) σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρήθηκε στα νανοσύνθετα τροποποιημένου πληρωτή, ER/omGO και ER/omFA, κατά $\Delta T_g \approx 10^\circ\text{C}$ και $\Delta T_g \approx 3^\circ\text{C}$ αντίστοιχα, σε σχέση με τα νανοσύνθετα μη τροποποιημένου. Αυτή η γενική συμπεριφορά επιβεβαιώνει τη σημασία της επιφανειακής τροποποίησης στην τελική συμπεριφορά των νανοσύνθετων.

Η μεγαλύτερη συμβατότητα μήτρας/τροποποιημένου πληρωτή επιβεβαιώνεται και από δεδομένα μορφολογικής εξέτασης των νανοσύνθετων, με τεχνικές SEM και EDS, όπου η ισχυρότερη αλληλεπίδραση της σχηματιζόμενης διεπιφάνειας μεταξύ μήτρας και οργανο-τροποποιημένου εγκλείσματος καταλήγει, αφ' ενός σε καλύτερη διασπορά και αφ' ετέρου στην ανίχνευση ιχνών τροποποιημένου πληρωτή στην επιφάνεια του θραύσματος. Το συνολικό αποτέλεσμα παραπέμπει στην δημιουργία **ενδιάμεσης φάσης**, όπου ενδεχομένως **ελεύθερα άκρα** μακρομορίων του πλέγματος **δεσμεύονται συμπλεκόμενα** με την οργανική τροποποίηση του πληρωτή, **διευκολύνοντας την μεταφορά δυναμικών φορτίων** από το πλέγμα της πολυμερικής μήτρας προς τα σωματίδια και αντιστρόφως, με αποτέλεσμα την αύξηση και του μέτρου ελαστικότητας του υλικού.

ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΥΛΙΚΩΝ

Η συνεργιστική δράση του συνδυασμού ανόργανων πληρωτών και πληρωτών άνθρακα διαφορετικής νανοδιάστασης, όπως φυλλόμορφων (**2D**-δομής) και ραβδόμορφου (**1D**-δομής) ή άμορφου άνθρακα (**3D**-δομής), διερευνήθηκε με χαρακτηρισμό των παραγόμενων υβριδικών συστημάτων εποξειδικής μήτρας. Δεδομένα φασματοσκοπικών τεχνικών, εμφανίζουν πλήρη ενσωμάτωση υβριδικών νανοδομών των πληρωτών εντός της μήτρας. Το γεγονός πιστοποιείται από την απουσία χαρακτηριστικής απορρόφησης των νανοδομών σε διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-Χ, που μπορεί να αποδοθεί σε εισχώρηση, λόγω μηχανικής ανάδευσης και υπερήχησης, μορίων προπολυμερούς (DGEBA) μεταξύ των φυλλιδίων της γραφενικής ή φυλλοπυριτικής δομής των τροποποιημένων φυλλόμορφων πληρωτών (CL30B και omGO) και απομάκρυνση των φυλλιδίων κατά τον πολυμερισμό (in situ), προκαλώντας, εν μέρη αποφυλλοποίηση σε μεμονωμένα φύλλα και εν μέρη σε εμφωλιασμένα σύνθετα. Έτσι, τα τελικά υβριδικά υλικά καθίστανται άμορφα και με ικανοποιητική διασπορά των πληρωτών εντός της μήτρας, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από απεικονίσεις του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ με Cloisite 30B

Ειδικότερα, η συνέργεια των πληρωτών CL30B και mMWCNTs, στον σχηματισμό του δικτύου και τη δημιουργία διεπαφής μεταξύ πληρωτών-πλέγματος της μήτρας, παρουσίασε σημαντικότερη επίπτωση στην συμπεριφορά των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/mMWCNTs. Η αυξημένη παρουσία mMWCNTs σχηματίζει ένα δευτερεύον δίκτυο, καθοριστικό για τις κινήσεις μακράς κλίμακας του δικτυώματος της εποξειδικής μήτρας. Το φαινόμενο λαμβάνει χώρα με παράλληλη αύξηση του ελεύθερου όγκου πέριξ των νανοσωματιδίων, δίνοντας ικανοποιητικό χώρο στις αλυσίδες της ρητίνης για μετακίνηση. Η εισαγωγή φυλλόμορφου αργιλοπυριτικού πληρωτή (περιεκτικότητα $\geq 2\%$ κ.β.) ως δεύτερη ενισχυτική φάση, διακόπτει το συνεχές δίκτυο των mMWCNTs, συγκεντρώνοντας περιμετρικά τους νανοσωλήνες άνθρακα. Η προτεινόμενη δομή επιβεβαιώνεται από απεικονίσεις SEM των υβριδικών συστημάτων αλλά και από τις μετρήσεις ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης.

Αντίστοιχα, η συνέργεια των πληρωτών CL30B και CB, κατά την μεταξύ τους αλληλεπίδραση, στις σχηματιζόμενες διεπαφές νανοσωματιδίων πληρωτή-πλέγματος εποξειδικής ρητίνης, εμφανίζει επίπτωση στη γενικότερη συμπεριφορά των παραγόμενων υβριδικών δοκιμίων ER/CL30B/CB. Από μετρήσεις αγωγιμότητας (DRS) προκύπτει ότι, η εισαγωγή φυλλόμορφου CL30B μειώνει αρχικά την αγωγιμότητα σ_{DC} , ενώ αύξηση της περιεκτικότητας των σωματιδίων CB καθιστά τα νανοςύνθετα ER/CB αγωγίμα, με το κατώφλι αγωγιμότητας να υπολογίζεται $>1-2\%$ κ.β. CB. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται σε εφραπτόμενες αλυσίδες συσσωματωμάτων CB που δημιουργούν αγωγίμες διαδρομές. Η συνέχεια των οποίων διακόπτεται με την παρουσία φυλλιδίων φυλλόμορφης αργίλου, που συμμετέχοντας ως δεύτερη ενισχυτική φάση, συναθροίζουν γύρω τους νανοσωματίδια CB, με αποτέλεσμα τη μείωση των ελεύθερων σωματιδίων και τελικά την ελάττωση της αγωγιμότητας. Το γεγονός αυτό διαπιστώνεται από μετρήσεις διηλεκτρικές και αγωγιμότητας, και υποστηρίζεται από αντίστοιχες απεικονίσεις SEM. Περαιτέρω αύξηση του συνολικού πληθυσμού των νανοσωματιδίων (nanounits) άνθρακα, δημιουργεί νέες διαδρομές μέσω διασυνδεδεμένων σωματιδίων CB, αυξάνοντας τελικά την αγωγιμότητα των υβριδικών συστημάτων ER/CL30B/CB.

Από τη διερεύνηση του δυναμικού των υβριδικών συστημάτων υλικών (ER/CL30B/mMWCNTs και ER/CL30B/CB) στην καταστολή ηλεκτρομαγνητικών (ΗΜ) κυμάτων, διαπιστώθηκε ότι, η δημιουργία διεπαφής, μεταξύ των πιο άκαμπτων σωματιδίων φυλλόμορφης αργίλου (CL30B) και των μακρομορίων της πολυμερούς μήτρας (ER), με χαμηλής κινητικότητας διπολικές ομάδες, επηρεάζει τα μικροκύματα διηλεκτρικής πόλωσης. Αυξάνει την διαπερατότητα (ϵ') για περιεκτικότητα CL30B 2%κ.β., ενώ μετριάζεται για μεγαλύτερη. Το γεγονός αποδίδεται στη συγκρατούμενη δυναμική του εποξειδικού πλέγματος, λόγω δημιουργούμενης διεπαφής. Το διηλεκτρικό αυτό φαινόμενο δεν φαίνεται να επηρεάζεται από την παρουσία των νανοσωλήνων στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs, όπου η μεταβολή της ϵ' παραμένει η αυτή για ίδια περιεκτικότητα CL30B, κατά πάσα πιθανότητα επειδή ο βαθμός διασποράς των πληρωτών παραμένει υψηλός, παρά τη συνύπαρξη σωματιδίων υψηλής αναλογίας διαστάσεων (aspect ratio), φυλλόμορφης αργίλου (**2D**-δομής) και οργανο-τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα (**1D**-δομής).

Αντιθέτως, στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB, η παρουσία της αργίλου μειώνει τη διαπερατότητα ϵ' , προφανώς λόγω της παρουσίας των νανοσωματιδίων CB, τα οποία τείνουν να προσκολλώνται στην επιφάνεια των φυλλιδίων της αργίλου σχηματίζοντας νανοσυμπλέγματα (haloing effect). Αποτέλεσμα αυτής της συμπεριφοράς των σωματιδίων CB (**3D**-δομής) είναι η μειωμένη κινητικότητα τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας, υπεύθυνη για την παρατηρούμενη μείωση της διαπερατότητας στα υβριδικά συστήματα.

Η αποτελεσματικότητα της **EMI καταστολής** (suppression), υπολογίσθηκε από τις απώλειες ανάκλασης (**RL**) και διέλευσης (**TL**), ενός κανονικά προσπίπτοντος επίπεδου κύματος σε μονού στρώματος τοπολογίες. Τα υβριδικά συστήματα υψηλής **αποτελεσματικής διαπερατότητας** (ϵ^*_{eff}) πλεονεκτούν, παρουσιάζοντας υψηλή **RL**. Η αναμενόμενη μεγαλύτερη καταστολή των ηλεκτρομαγνητικών (EM) αντανάκλασεων από τους νανοσωλήνες άνθρακα (mMWCNTs) στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs, σε σύγκριση με τα σωματίδια άνθρακα (CB) στα αντίστοιχα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB, ενισχύεται περαιτέρω με την εισαγωγή φυλλόμορφου CL30B ως δεύτερη ενισχυτική φάση, ειδικότερα για περιεκτικότητα 2%κ.β.

Η αποτελεσματικότητα της θωράκισης (**SE**), αξιολογήθηκε υπολογίζοντας την απώλεια μετάδοσης (**TL**). Η προσθήκη 2%κ.β. CL30B φαίνεται να ενισχύει την **SE** τόσο στα νανοςύνθετα ER/CL30B, όσο και στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs. Αντιθέτως, στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB η εξασθένηση EM κυμάτων υποβαθμίζεται με την παρουσία φυλλόμορφου πληρωτή (CL30B), γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με μετρήσεις διαπερατότητας (ϵ^*_{eff}). Εξ' αιτίας των σχετικά χαμηλών διηλεκτρικών απωλειών, η εξασθένηση των κυμάτων μπορεί να αποδοθεί, τόσο στους μηχανισμούς άμεσης μετατροπής σε θερμότητα (EM απορρόφηση), όσο και στην καταστροφική παρεμβολή των πολλαπλών εσωτερικών ανακλάσεων.

Συμπερασματικά, η συνολική διηλεκτρική συμπεριφορά σε μικροκύματα και ο μηχανισμός ΗΜ θωράκισης, των υβριδικών συστημάτων που παρασκευάσθηκαν αποδεικνύει ότι, η συνδυασμένη προσθήκη οργανο-τροποποιημένης αργίλου (CL30B, **2D**-δομής), εντός του πλέγματος της εποξειδικής μήτρας (ER), βελτιώνει την αποτελεσματικότητα των αμινο-τροποποιημένων νανοσωλήνων (mMWCNTs, **1D**-δομής) στην απόσβεση των ηλεκτρομαγνητικών (EM) κυμάτων. Επίσης, η μεταβολή της αγωγιμότητας (σ_{DC}) στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs και ER/CL30B/CB, εμμέσως πλην σαφώς, επιβεβαιώνει

φαινόμενα συνέργειας μεταξύ πληρωτών και επίδραση της διαφορετικής νανοδιάστασης τους στις τελικές ιδιότητες των υλικών.

Δυναμομηχανική συμπεριφορά

Η συνέργεια ανόργανου πληρωτή (CL30B) και πληρωτών με βάση τον άνθρακα (mMWCNTs και CB), κατά τον σχηματισμό πολυμερικού πλέγματος και διεπαφής πληρωτή-μήτρας, εμφανίζει σημαντική επίπτωση και στην υαλώδη μετάβαση (α -χαλάρωση) των σύνθετων υλικών. Ιδιαίτερη συμπεριφορά παρουσιάζουν τα υβριδικά συστήματα με 2%κ.β. CL30B. Στα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/CB εμφανίζεται ενίσχυση του μέτρου ελαστικότητας (E') στην υαλώδη περιοχή, ως προς την καθαρή ER, σε αντίθεση με τα υβριδικά συστήματα ER/CL30B/mMWCNTs που εμφανίζουν σημαντική μείωση του E' . Η T_g μετατοπίζεται προς **μικρότερες** θερμοκρασίες ($T_{g\text{μείωση}}$ και $T_{gE''}$), και για τα δύο υβριδικά συστήματα, εμφανίζοντας συμπεριφορά **πλαστικοποιητή**, η οποία είναι εντονότερη στα υβριδικά συστήματα με mMWCNTs. Επίσης, το μέτρο των απωλειών (E''), εμφανίζεται συγκριτικά μικρότερο στο υβριδικό σύστημα ER/CL30B 2%/mMWCNTs 0,5% έναντι του ER/CL30B 2%/CB 0,5%.

Η διαφοροποίηση της δυναμομηχανικής συμπεριφοράς των υβριδικών συστημάτων με δεύτερη ενισχυτική φάση σωματίδια CB (**3D**-δομής) ως προς τα υβριδικά συστήματα με mMWCNTs (**1D**-δομής), και την παρουσία φυλλόμορφης αργίλου CL30B (**2D**-δομής) ίδιας περιεκτικότητας, ενισχύει την άποψη της διαφορετικής συμπεριφοράς λόγω διαφορών στη νανοδιάσταση των πληρωτών άνθρακα. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τη διηλεκτρική συμπεριφορά σε μικροκύματα. Οι mMWCNTs (**1D**-δομής) λόγω ενδεχομένως **υψηλού λόγου διατάσεων**, σε σχέση με τα σωματίδια CB (**3D**-δομής), παρουσιάζουν σημαντικότερη αλληλεπίδραση με το πλέγμα της μήτρας, με αποτέλεσμα την αύξηση του ελεύθερου όγκου και τη δημιουργία κατάλληλων προϋποθέσεων αυξημένης κινητικότητας τμημάτων των μακρομοριακών αλυσίδων. Βεβαίως, δεν πρέπει να παραγνωρίζεται και η συνεισφορά της τροποποίησης των νανοσωληνών πολλαπλού τοιχώματος στην ισχύ της δημιουργούμενης διεπιφάνειας μήτρας-πληρωτή, μέσω της οποίας επιτυγχάνεται και σημαντική βελτίωση του βαθμού διασποράς.

ΥΒΡΙΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ με omGO

Τα σύνθετα υλικά εποξειδικής μήτρας, με συνδυασμό πληρωτών άνθρακα διαφορετικής νανοδιάστασης, φυλλόμορφου omGO (**2D**-δομής) και ραβδόμορφων mMWCNTs (**1D**-δομής) ή νανοσωματιδίων άνθρακα (**3D**-δομής), διερευνήθηκαν ως προς τη συνεργιστική τους δράση. Το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης (E') των υβριδικών συστημάτων, ER/omGO/CB και ER/omGO/mMWCNTs, παραμένει συνολικά μικρότερο του E' της καθαρής ER για το σύνολο της θερμοκρασιακής περιοχής των μετρήσεων, τόσο στην υαλώδη ($T < T_g$), όσο και στην ελαστομερή περιοχή ($T > T_g$). Ειδικότερα, ενώ τα νανوسύνθετα αντίστοιχης περιεκτικότητας με έναν πληρωτή (ER/omGO και ER/CB), εμφανίζουν τιμές E' μεγαλύτερες της καθαρής ER, το υβριδικό σύστημα ER/omGO/CB παρουσιάζει μείωση του E' . Η παρατήρηση αυτή αποτελεί ένδειξη της συνέργειας των δύο πληρωτών άνθρακα, φυλλόμορφου omGO (**2D**-δομής) και νανοσωματιδίων CB (**3D**-δομής) στο υβριδικό σύστημα.

Όπως συμβαίνει και στα νανوسύνθετα ER/mMWCNTs, τα υβριδικά συστήματα ER/omGO/mMWCNTs με παρουσία mMWCNTs, ως δεύτερη φάσης ενίσχυσης, προκαλείται μεγαλύτερη μείωση του E' σε σχέση με την μείωση που επιφέρει η συμμετοχή νανοσωματιδίων CB, για την ίδια συνολική περιεκτικότητα σε πληρωτές άνθρακα: 0,1+0,5=0,6%κ.β. ή 0,5+0,5=1,0%κ.β. Η σημαντικότερη μείωση του E' επιτυγχάνεται στο

υβριδικό σύστημα με: υψηλή περιεκτικότητα φυλλόμορφης αργίλου omGO (0,5%κ.β.) και μεγαλύτερη συνολική περιεκτικότητα σε πληρωτές άνθρακα (0,5+0,5=1,0%κ.β.). Επίσης, παρατηρείται αύξηση της $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ των δύο υβριδικών συστημάτων, ως προς της καθαρής ER, για αυξημένη περιεκτικότητα σε πληρωτές άνθρακα (0,5+0,5=1,0%κ.β.) και ταυτόχρονα μείωση του μέτρου των απωλειών (E''), ιδιαίτερος σημαντική στα ER/omGO/mMWCNTs.

Τελικά, η περιεκτικότητα πληρωτών άνθρακα με αναλογία: 0,1%/0,5%=1/5, φυλλόμορφων omGO (2D-δομής) προς ραβδόμορφους mMWCNTs (1D-δομής), επιφέρει μεγαλύτερη αύξηση της $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$ σε σχέση με το υβριδικό σύστημα ER/omGO/CB της ίδιας αναλογίας πληρωτών. Αντίστοιχη διαφοροποίηση εμφανίζεται και στο υβριδικό σύστημα ER/omGO 0,5%/mMWCNTs 0,5% που εμφανίζει αυξημένη $T_{g(\mu\epsilon\sigma\eta)}$, ως προς το ER/omGO 0,5%/CB 0,5%, με συνδυασμό πληρωτών φυλλόμορφου omGO (2D-δομής) προς άμορφο CB (3D-δομής) της ίδιας αναλογίας: 0,5%/0,5%=1/1. Η παρατήρηση αυτή αποτελεί ακόμη μία επισήμανση της σημαντικής επίδρασης της νανοδιάστασης των πληρωτών στην συνεργιστική δράση αυτών και την τελική συμπεριφορά των υβριδικών συστημάτων.

ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΟΣ ΔΕΙΚΤΗΣ *UWR* (Useful Working Range)

Ορισμένα από τα νανოსύνθετα και υβριδικά συστήματα που μελετήθηκαν αποτελούν πολύ ιδιαίτερη κατηγορία υλικών, εξαιτίας των οργανο-τροποποιημένων και μη τροποποιημένων πληρωτών άνθρακα που ενσωματώνονται στην δομή τους. Σε ορισμένες περιπτώσεις προκύπτουν υλικά με ιδιότητες οι οποίες συνιστούν ζητούμενο για διάφορες τεχνολογικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές σημαντικού ενδιαφέροντος.

Για τον λόγο αυτό προτείνεται, ως ένας συγκριτικός δείκτης ελέγχου της δυνατότητας χρήσης των σύνθετων υλικών σε τέτοιου τύπου πρακτικές εφαρμογές, η ενδιάμεση περιοχή σταθερής συμπεριφοράς μεταξύ των δύο βασικών χαλαρώσεων, κύριας (α -χαλάρωση) σε υψηλές θερμοκρασίες και δευτερεύουσας (β -χαλάρωση) σε χαμηλή θερμοκρασία. Με τον όρο «χρήσιμο εύρος εργασίας» (*useful working range, UWR*), η θερμοκρασιακή αυτή περιοχή μπορεί να οριστεί, είτε από το πλατό σταθερής συμπεριφοράς (περιοχή θερμοκρασιών μέγιστης μεταβολής $\sim 20\%$, L_{20}), είτε από την θερμοκρασιακή περιοχή που περιλαμβάνεται μεταξύ των δύο μεγίστων των κορυφών της καμπύλης του μέτρου απωλειών (α - και β -χαλάρωσης, α - β). Ο υπολογισμός της αντίστοιχης *UWR* περιοχής των υλικών που μελετήθηκαν περιλαμβάνεται στον συγκριτικό πίνακα που ακολουθεί.

Νανοςύνθετα (% κ.β.)	neat ER 0% (A)		neat ER 0% (B)		ER/mMWCNTs 0,1%		ER/umGO 0,1%		ER/omGO 0,1%		ER/C-dots 0,5%		ER/CB 0,5%		ER/omFA 15%	
	α - β	L_{20}	α - β	L_{20}	α - β	L_{20}	α - β	L_{20}	α - β	L_{20}	α - β	L_{20}	α - β	L_{20}	α - β	L_{20}
T_i (°C)	-34	58	-49	37	-25	64	-50	25	-46	35	-41	31	-36	47	-45	38
T_f (°C)	149	130	134	109	160	136	127	92	131	102	135	113	161	130	141	115
$\sim \Delta T$ (°C)	183	72	183	72	185	72	177	67	177	67	176	82	197	83	186	77

Από τα δεδομένα του πίνακα, αρχικά εντυπωσιάζει το ίδιο εύρος *UWR* περιοχής της καθαρής ER, παρότι εμφανίζονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες (α - και β -χαλάρωση). Μεγαλύτερη *UWR* περιοχή ($\Delta T_{(\alpha-\beta)} \sim 197^\circ\text{C}$ και $\Delta T_{(L_{20})} \sim 83^\circ\text{C}$) εμφανίζει το νανοςύνθετο ER/CB 0,5%, ενώ το νανοςύνθετο ER/omFA 15% παρουσιάζει επίσης σημαντικά διευρυμένη *UWR* περιοχή ($\Delta T_{(\alpha-\beta)} \sim 186^\circ\text{C}$ και $\Delta T_{(L_{20})} \sim 77^\circ\text{C}$). Σημαντικό είναι το γεγονός ότι, και τα δύο νανοςύνθετα παρουσιάζουν σημαντική θερμική σταθερότητα όπως προκύπτει από TGA μετρήσεις. Η

επίδραση της τροποποίησης στα νανοσύνθετα ER/omGO 0,1%κ.β., αν και δεν μεταβάλλει το εύρος της **UWR** περιοχής ($\Delta T_{(\alpha-\beta)} \sim 177^\circ\text{C}$ και $\Delta T_{(L20)} \sim 67^\circ\text{C}$), γίνεται εμφανής από τη σημαντική μετατόπιση προς υψηλότερες θερμοκρασίες, κατά 4°C και 10°C αντίστοιχα των **UWR**_($\alpha-\beta$) και **UWR**_(L20) περιοχών ως προς το νανοσύνθετο ER/umGO 0,1%. Η παρουσία των mMWCNTs στο νανοσύνθετο ER/mMWCNTs 0,1% μετατοπίζει προς υψηλότερες θερμοκρασίες, κατά $\sim 10^\circ\text{C}$ τις **UWR**_($\alpha-\beta$) και **UWR**_(L20) περιοχές, ως προς την καθαρή ρητίνη (ER_A), χωρίς να μεταβάλλει το συνολικό εύρος. Με τον δείκτη **UWR**, δίνεται η δυνατότητα σύγκρισης των νανοσύνθετων για την αποτελεσματική χρήση τους σε πρακτικές εφαρμογές, όπως μηχανικές, διηλεκτρικές, αγωγιμότητας, θερμικής σταθερότητας κ.α. όπου σημαντικό ζητούμενο αποτελεί η σταθερότητα συμπεριφοράς σε θερμοκρασιακή περιοχή συγκεκριμένου και σημαντικού εύρους.

ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Υπάρχουν ακόμα αρκετά σημεία προς διερεύνηση στον τομέα των πολυμερικών νανοσύνθετων και υβριδικών συστημάτων. Σε αυτά μπορούν να συμπεριληφθούν, ως προτεραιότητες, για εκτενέστερη μελλοντική έρευνα και θέματα όπως τα ακόλουθα:

- Περαιτέρω διερεύνηση του ιδιαιτέρως περίπλοκου συστήματος διασταυρώσεων που προκύπτουν στην περίπτωση νανοσύνθετων εποξειδικής μήτρας με πληρωτές άνθρακα και των υβριδικών συστημάτων με συνδυασμό τέτοιων ενισχυτικών.
- Εκτίμηση του μέτρου των απωλειών, από τις καμπύλες μεταβολής των E'' και $\tan\delta$, μέσω του εμβαδού της επιφάνειας κάτω από τις καμπύλες ή/και της απόστασης στο μέσον του ύψους της αντίστοιχης κορυφής.
- Η διερεύνηση της συμπεριφοράς των υβριδικών συστημάτων, ER/omGO/mMWCNTs και ER/omGO/CB, σε διηλεκτρικές και θερμικές μετρήσεις καθώς επίσης και σε μετρήσεις ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης (EMI), μέρος των οποίων έχει ήδη προγραμματιστεί.
- Σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζει και η επέκταση της ερευνητικής εργασίας με αντίστοιχους πληρωτές και σε άλλες πολυμερικές μήτρες, π.χ. θερμοπλαστικές όπως το ισοτακτικό πολυπροπυλένιο (i-PP) κ.α. Επίσης έχει ελεγχθεί η περίπτωση χρήσεως ενός θερμοπλαστικού ελαστομερούς (συμπολυμερές κατά συστάδες: polystyrene – block polyisoprene – block polystyrene, PS-b-PB) έχουν πραγματοποιηθεί κάποιες μετρήσεις και πρόκειται σύντομα να δημοσιευθούν.
- Η εκτενέστερη μελέτη των συστημάτων με νανοτελείες άνθρακα σε εποξειδική ρητίνη και η διερεύνηση του φθορισμού των νανοσύνθετων ER/C-dots.
- Τα αποτελέσματα των μετρήσεων, συνδυασμένα με αυτά άλλων ερευνητών, οδηγούν προς την κατεύθυνση ανάπτυξης νέων προϊόντων ευρείας βιομηχανικής χρήσης με πληρωτή την ιπτάμενη τέφρα. Τέτοια παραδείγματα αποτελούν: αντιολισθητικά δάπεδα, θερμομονωτικές επικαλύψεις κτηρίων, εξαρτήματα φρένων οχημάτων κ.α.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Callister D.W., Rethwisch D.G., *Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών*, Εκδ. Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, **2004**.
- [2] Παναγιώτου Κ., *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών*, Εκδ. Πήγασος, Θεσσαλονίκη, **2000**.
- [3] Σιμιτζής Χ.Ι., *Πολυμερή*, Εκδ. ΕΜΠ, Αθήνα, **2004**.
- [4] Sperling L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*, 4th Ed, John Wiley & Sons, Inc., Bethlehem, Pennsylvania, **2006**.
- [5] Nielsen L.E., Landel R.F., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, 2nd Ed., M. Dekker, New York, **1994**.
- [6] Aklonis J.J., *Mechanical Properties of Polymers*, *Journal of Chemical Education*, 58, 11 (**1981**) 892-897.
- [7] Sperling L.H. et al, *Report of the polymer core course committee: Part 2*, *Journal of Chemical Education*, 62, 11 (**1985**) 1030-1036.
- [8] Rodriguez F., *Principles of Polymer Systems*, McGraw Hill, New York, **1985**.
- [9] Zallen P., *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley -VCH, New York, **1983**.
- [10] Flory P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University, Ithaca, New York, **1953**.
- [11] Δελίδης Κ., *Ελαστικότητα Ελαστομερών ή Ελαστοελαστικότητα - Rubber Elasticity*, ΠΜΣ-Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών και Κεραμικών Υλικών, ΚΤΕ Κοζάνη, **2005**.
- [12] Wool R.P., *Polymer Entanglements*, *Macromolecules*, 26 (**1993**) 1564-1569.
- [13] Mc Leish T.C.B., *Tube theory of entangled polymer dynamics*, *Adv. in Physics*, 51, 6 (**2002**) 1379-1527.
- [14] Kremer F., Schonhals A., *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2003**.
- [15] Frölich H., *Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss*, Oxford University Press, London E.C., **1949**.
- [16] Vogel H., *Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten*. *Phys. Z.*, 22 (**1921**) 645.
- [17] Fulcher G.S., *Analysis of recent measurements of the viscosity of glass*, *J. Am. Cer. Soc.*, 8 (**1925**) 339.
- [18] Tammann G., Hesse H., *Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei untergekuhlten Flüssigkeiten*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 156 (**1926**) 245-257.
- [19] Παπανικολάου Γ., Μουζάκης Δ., *Σύνθετα Υλικά*, Εκδ. Κλειδάριθμος, Αθήνα, **2007**.
- [20] Donth E., *The Glass Transition: Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2001**.
- [21] Φραγκιαδάκης Δ., *Πειραματική μελέτη της σχέσης δομής – ιδιοτήτων σε νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά*, Διδακτορική Διατριβή ΕΜΠ, Αθήνα, **2006**.
- [22] Κυρίτσης Χ.Α., *Μελέτη της ηλεκτρικής και διηλεκτρικής συμπεριφοράς Πολυμερών και συστημάτων πολυμερών – νερού*, Διδακτορική Διατριβή ΕΜΠ, Αθήνα, **1994**.
- [23] Hull D., Clyne W.T., *An introduction to composite materials*, 2rd Ed., Cambridge University Press, New York, **1996**.
- [24] Agarwal B.D., Broutman L.J., Chandrashekhara K., *Analysis and performance of fiber composites*, 3rd Ed., *John Wiley & Sons*, New York, **2006**.
- [25] Fischer H., *Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications*, *Materials Science and Engineering C*, 23 (**2003**) 763–772.
- [26] Varlot K., Reynaud E., Kloppfer M.H., Vigier G., Varlet J., *Clay-reinforced polyamide: preferential orientation of the montmorillonite sheets and the polyamide crystalline lamellae*, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 39 (**2001**) 1360–1370.
- [27] Lagaly G., *Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites*, *Applied Clay Science*, 15, 1-2 (**1999**) 1-9.
- [28] Kelly, A., Zweben C.H., *Comprehensive composite materials*, Elsevier, New York, **2000**.
- [29] Chung L.D., *Composite Materials: Science and Applications*, 2st Ed., Springer, New York, **2012**.
- [30] Drzal L.T., *The effect of polymeric matrix mechanical properties on the fiber-matrix interfacial shear strength*, *Materials Science and Engineering*, A126 (**1990**) 289-293.

- [31] Suri S.S., Fenniri H., Singh B., *Nanotechnology-based drug delivery systems*, Jour. Occup. Med. Toxicol., 2 (2007) 16–21.
- [32] Schulte J., *Nanotechnology in environmental protection and pollution sustainable future, environmental cleanup and energy solutions*, Sci. Technol. Adv. Mater., 8, 1-2 (2007) 11.
- [33] Yang Y., Zheng Y., Cao W., Titov A., Hyvonen J., MandersJesse R., Xue J., Holloway P.H., Qian L., *High-efficiency light-emitting devices based on quantum dots with tailored nanostructures*, Nat. Photonics, 9 (2015) 259–266.
- [34] Prober D.E., *In instrumentation: Astronomers look to nanotechnology*, Nat. Nanotechnol., 3 (2008) 459–460.
- [35] Holme I., *Innovative technologies for high performance textiles*, Coloration Technology, 123 (2007) 59.
- [36] Πίσσης Π., Ράπτης Κ., *Κεραμικά – Διηλεκτρικά*, Εκδ. ΕΜΠ, Αθήνα, 2003.
- [37] Pelster R., Simon U., *Nanodispersions of conducting particles: preparation, microstructure and dielectric properties*, Colloid Polymer Science, 277 (1999) 2-14.
- [38] Braun T., Schubert A., Zsindel S., *Nanoscience and Technology on the Balance*, Scientometrics, 38, 2 (1997) 321-325.
- [39] Boutaleb S., Zairi F., Mesbah A., Nait-Abdelaziz M., Gloaguen J.M., Boukharouba T., Lefebvre J.M., *Micromechanics-based modeling of stiffness and yield stress for silica/polymer nanocomposites*. International Journal of Solids and Structures, 46 (2009) 1716-1726.
- [40] Hu H., Onyebuekea L., Abatan A., *Characterizing and Modeling Mechanical Properties of Nanocomposites - Review and Evaluation*, Jour. of Min. & Mat. Charact. & Engin., 9, 4 (2010) 275-319.
- [41] Hanemann T., Szabo D.V., *Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications*, Open Access Materials, 3 (2010) 3468-3517.
- [42] Vaia R.A., Wagner H.D., *Framework for nanocomposites*, Materials Today, 7 (2004) 32–37.
- [43] Liu H., Brinson L.C., *Reinforcing efficiency of nanoparticles: A simple comparison for polymer nanocomposites*, Compos Sci. Technol., 68 (2008) 1502-1512.
- [44] Herron N., Thorn D.L., *Nanoparticles: uses and relationships to molecular cluster compounds*, Adv. Mater., 10, 15 (1998) 1173–1184.
- [45] Kumar A.P., Depan D., Tomer N.S., Singh R.P., *Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization-Trends and future perspectives*, Progress in Polymer Science, 34 (2009) 479-515.
- [46] Thostenson E., Li C. Chou, T.-W., *Review Nanocomposites in Context*, Journal of Composites Science & Technology, 65 (2005) 491-516.
- [47] Hussain F., Okamoto M.H., Gorga R.E., *Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview*, Journal of Composite Materials, 40, 17 (2006) 1512-1559.
- [48] Karst D. Yang Y., *Potential advantages and risks of nanotechnology for textiles*, AATCC Review, 6, 3 (2006) 44-48. [pap.6]
- [49] Παπασπυρίδης Κ., Παυλίδου Σ., *Νανοτεχνολογία και Προηγμένα Πολυμερικά Υλικά*, Εκδ. Συμεών, Αθήνα, 2014.
- [50] Pierson O.H., *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*, 1st ed, Noyes Publications, New Jersey, 1994.
- [51] Hu Y., Shenderova O.A., Hu Z., Padgett C.W., Brenner D.W., *Carbon nanostructures for advanced composites*, Reports on Progress in Physics, 69, 6 (2006) 1847–1895.
- [52] Silva, S.R.P., *Properties of Amorphous Carbon*. INSPEC publication, London, 2003.
- [53] Scarselli M., Castrucci P., De Crescenzi M., *Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes*, Journal of Physics: Condensed Matter: 24, 31, (2012) 1-36.
- [54] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., *C₆₀: Buckminsterfullerene*, Nature, 318, (1985) 162-163.
- [55] Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature, 354 (1991) 56-58.
- [56] Paradise M., Goswami T., *Carbon nanotubes - Production and industrial applications*, Materials & Design, 28 (2007) 1477-1489.
- [57] Wong W.E., Sheehan E.P., Lieber M.C., *Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes*, Science, 277 (1997), 1971-1975.
- [58] Yu, M.F., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly T.F., Ruoff R.S., *Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load*, Science, 287 (2000) 637-640.
- [59] Baughman, R. H.; Zakhidov, A. A.; de Heer, W. A., *Carbon nanotubes--the route toward applications*, science, 297 (2002) 787-792.

- [60] Breuer O., Sundararaj U., *Big returns from small fibers: A review of polymer/carbon nanotube composites*, *Polymer Composites*, 25, 6, (2004) 630-645.
- [61] Elliott J.A., Sandler J.K.W., Windle A.H., Young R.J., Shaffer M.S.P., *Collapse of single-wall carbon nanotubes is diameter dependent*, *Physical Review Letters*, 92, 9 (2004) 1-4.
- [62] Wong H.-S.P., Akinwande D., *Carbon nanotube and graphene Device physics*, Cambridge University Press, New York, 2011.
- [63] Geim A.K., Novoselov, K.S., *The rise of graphene. Nature Materials*, 6, 3 (2007) 183-191.
- [64] Wallace P., *The Band Theory of Graphite*, *Physical Review*, 71, 9 (1947). 622-634.
- [65] Boehm Von H.P., Clauss A., Fisher G.O., Hofmann U., *Das adsorptionsverhalten sehrdunner kohlenstoff-folien*, *Zcitich. Anorg. Allg. Chem.*, 316 (1962) 119-127.
- [66] Van Bommel A.J., Crombeen J.E., Vantooren, A., *Leed and auger-electron observations of sic (0001) surface*, *Surface Science*, 48, 2 (1975) 463-472.
- [67] Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang, D., et. al., *Electric field effect inatomically thin carbon films*. *Science*, 306, 5696 (2004), 666-669.
- [68] Bolotin K.I., Sikes K.J., Jiang, Z., Klima, M., et. al., *Ultrahigh electron mobility in suspended grapheme*, *Solid State Communications*, 146, 9-10 (2008) 351-355.
- [69] Cote L.J., Kim F., Huang J., *Langmuir-blodgett assembly of graphite oxide single layers*, *Journal of the American Chemical Society*, 131, 3 (2009) 1043-1049.
- [70] Paredes J.I., Villar-Rodil S., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D., *Graphene oxide dispersions in organic solvents*, *Langmuir*, 24, 19 (2008) 10560-10564.
- [71] Brodie, B.C., *On the Atomic Weight of Graphite*, *Proceedings of the Royal Society of London*, 149 (1859) 249-259.
- [72] Staudenmaier L., *Verfahren zur Darstellung der Graphitsaure. Ber. Deut. Chem. Ges.*, 31 (1898) 1481-1487.
- [73] Hummers Jr,W.S., Offeman R.E., *Preparation of graphitic oxide*. *Journal of the American Chemical Society*, 80,6 (1958) 1339.
- [74] Hofmann U., Holst R., *Über die saurenatur und die methylierung von graphitoxyd*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges*, 72, (1939) 754-771.
- [75] Ruess G., *Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd)*, *Monatshefte für Chemie*, 76, 3-5 (1946) 381-417.
- [76] Scholz W., Boehm H.P., *Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids*, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 369, 3-6 (1969) 327-340.
- [77] Nakajima T., Matsuo Y., *Formation process and structure of graphite oxide*, *Carbon*, 32, 3 (1994) 469-475.
- [78] He H., Riedl T., Lorf A., Klinowski J., *Solid-state NMR studies of the structure of graphite oxide*. *Journal of Physical Chemistry*, 100, 51 (1996) 19954-19958.
- [79] Lorf A., He H., Riedl T., Forster M., Klinowski J., *¹³C and ¹H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives*, *Solid State Ionics*, 101-103, (1997) 857-862.
- [81] He H., Klinowski J., Forster M., Lorf A., *A new structural model for graphite oxide*. *Chemical Physics Letters*, 287, 1-2 (1998) 53-56.
- [81] Lorf A., He H., Forster M., Klinowski J., *Structure of graphite oxide revisited*, *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 23 (1998) 4477-4482.
- [82] Bourlinos A.B., Gournis D., Petridis D., Szabo T., Szeri A., Dekany I., *Graphite oxide: Chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids*, *Langmuir*, 19, 15, (2003) 6050-6055.
- [83] Dekany I., Kruger-Grasser R., Weiss A., *Selective liquid sorption properties of hydrophobized graphite oxide nanostructures*, *Colloid Polymer Science*, 276, 7 (1998) 570-576.
- [84] Liu Z., Robinson J.T., Sun X., Dai H., *PEGylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs*, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 10876-10877.
- [85] Himaja A.L., Karthik P.S., Singh S.P., *Carbon Dots: The Newest Member of the Carbon Nanomaterials Family*, *The Chemical Record*, 15 (2015) 595-615.
- [86] Xu X., Ray R., Gu Y., Ploehn H.J., Gearheart L., Raker K., Scrivens W.A., *Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments*, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 12736-12737.
- [87] Bourlinos A.B., Stassinopoulos A., Anglos D., Zboril R., Georgakilas V., Giannelis E.P., *Photoluminescent Carbogenic Dots*, *Chemistry of Materials*, 20, 14 (2008) 4539-4541.

- [88] Li, H., He X., Liu Y., Huang H., Lian S., Lee S.-T., *One-step ultrasonic synthesis of water-soluble carbon nanoparticles with excellent photoluminescent properties*, Carbon, 49, 2 (2011) 605-609.
- [89] Zhu H., Wang X., Li Y., Wang Z., Yang F., Yang X., *Microwave synthesis of fluorescent carbon nanoparticles with electrochemiluminescence properties*. Chemical Comm., 34 (2009) 5118-5120.
- [90] Liu L.Q., Li Y.F., Zhan L., Liu Y., Huang C.Z., *One-step synthesis of fluorescent hydroxyls-coated carbon dots with hydrothermal reaction and its application to optical sensing of metal ions*, Sci. China Chem., 54, 3 (2011) 1342-1347.
- [91] Li H., Kang Z., Liu Y., Lee S.-T., *Carbon nanodots: synthesis, properties and applications*, J. Mater. Chem., 22 (2012) 24230-24253.
- [92] Baker S.N., Baker G.A., *Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights*, Angew. Chem. Int. Ed., 49 (2010) 6726-6744.
- [93] Ladavos A.K., Trikalitis P.N., Pomonis P.J., *Surface characteristics and catalytic activity of Al-Pillared (AZA) and Fe-Al-pillared (FAZA) clays for isopropanol decomposition*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 106, 3 (1996) 241-254.
- [94] Γουρνής, Δ., *Thesis: Μελέτη γ-ραδιόλυσης συστημάτων οργανικών ρυπαντών παρουσία αργίλων*, Ε.Μ.Π., 1998.
- [95] Duncan T. V., *Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors*, Journal of Colloid and Interface Science, 363, 1 (2011) 1-24.
- [96] Alexandre M., Dubois P., *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation properties and uses of a new class of materials*, Materials Science and Engineering, 28 (2000) 1-63.
- [97] Szeluga U., Kumanek B., Trzebicka B., *Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review*, Composites: Part A, 73 (2015) 204-231.
- [98] Schubert U., *Polymers reinforced by covalently bonded inorganic cluster*, Chemistry of Materials, 13 (2001) 3487-3494.
- [99] Sanchez C., Soler-Illia G.J.deA.A., Ribot F., Lalot T., Mayer C.R., Cabuil V., *Designed hybrid organic-inorganic nano-composites from functional nano-building blocks*, Chemistry of Materials, 13 (2001) 3061-3083.
- [100] Sanchez C., Lebeau B., Chaput F., Boilot J.P., *Optical properties of functional hybrid organic-inorganic nanocomposites*, Advanced Materials, 15 (2003) 1969-1994.
- [101] Kickelbick G., *Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale*, Progress Polymer Science, 28 (2003) 83-114.
- [102] Moniruzzaman M., Winey K.I., *Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes Review*, Macromolecules, 39 (2006) 5194-5205.
- [103] Hyperion Catalysis International. *Carbon Nanotubes for Static Dissipation*. Plastics Additives & compounding, 3, 9 (2001) 20-22.
- [104] Petra P., Bhattacharyya A.R., Janke A., Pegel S., *Melt Mixing as Method to Disperse Carbon Nanotubes into Thermoplastic Polymers*, Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures, 13 (2005) 211-224.
- [105] Kuilla T., Bhadra S., Yao D., Kim N.H., Bose S., Lee J.H., *Recent advances in graphene based polymer composites*, Progress in Polymer Science, 35, 11 (2010) 1350-1375.
- [106] Okada A., Fukushima Y., Kawasumi M., Inagaki S., Usuki A., Sugiyama S., Kurauchi T., Kamigaito O., *Composite material and its preparation*, U.S. Patent No. 4739007, Toyota Motor Co., Japan, 1987.
- [107] Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O., *Synthesis of nylon 6-clay hybrid*, Journal of Materials Research, 8, 5 (1993) 1179-1184.
- [108] Okada A., Usuki A., *The chemistry of polymer-clay hybrids*, Material Science and Engineering: C 3 (1995) 109-115.
- [109] Potts J.R., Dreyer D.R., Bielawski C.W., Ruoff R.S., *Graphene-based polymer nanocomposites*, Polymer, 52 (2011) 5-25.
- [110] Kornmann X., Lindberg H., Berglund L.A., *Synthesis of epoxy-clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure*, Polymer, 42 (2001) 4493-4499
- [111] Becker O., Varley R., Simon G., *Morphology, thermal relaxations and mechanical properties of layered silicate nanocomposites based upon high-functionality epoxy resins*, Polymer, 43, 16 (2002) 4365-4373.
- [112] Singh V., Joung D., Zhai L., Das S., Khondaker S.I., Seal S., *Graphene based materials: Past, present and future*, Progress in Materials Science, 56, 8 (2011) 1178-1271.

- [113] Cadek M., Coleman J.N., Barron V., Hedicke K., Blau W.J., *Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semi-crystalline and amorphous polymer composites*, Applied Physics Letters, 81,27 (2002) 5123-5125.
- [114] Ogata N., Kawakage S., Ogihara T., *Poly(vinyl alcohol)/clay and poly(ethylene oxide)/clay blend prepared using water as solvent*, Journal of Applied Polymer Science, 66 (1997) 573-581.
- [115] Yano K., Usuki A., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O., *Synthesis and properties of polyimide/clay hybrid*, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 31 (1993) 2493-2498.
- [116] Mark J.E., *Ceramic-reinforced polymers and polymer-modified ceramics*, Polymer Engineering Science, 36 (1996) 2905-2920.
- [117] Hosokawa M., Naito M., Nogi K., Yokoyama T., *Nanoparticle Technology Handbook*, 1st eds., Elsevier Science, United Kingdom, Chap. 1, 2007.
- [118] Borisenko V.E., Ossicini S., *A Handbook on Nanoscience and Nanotechnology*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2004.
- [119] Schaefer D.W., Justice R.S., *How nano are nanocomposites?*, Macromolecules, 40, 24 (2007) 8501-8517.
- [120] Manchado M.A.L., Valentini L., Biagiotti J., Kenny J.M., *Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotubes-polypropylene composites prepared by melt processing*, Carbon, 43 (2005) 1499-1505.
- [121] Sánchez-Soto M., Schiraldi D.A., Illescas S., *Study of the morphology and properties of melt-mixed polycarbonate-POSS nanocomposites*, European Polymer Journal, 45 (2009) 341-352.
- [122] Grady B.P., *Carbon nanotube - polymer composites: manufacture, properties, and applications*, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2011.
- [123] Montoro L.A., Rosolen J.M., *A multi-step treatment to effective purification of singlewalled carbon nanotubes*. Carbon, 44, 15 (2006) 3293-3301.
- [124] Park C.I., Park O.O., Lim J.G., Kim H.J., *The Fabrication of syndiotactic polystyrene/organophilic clay nanocomposites and their properties*, Polymer, 42 (2001) 7465-7475.
- [125] Giannelis E.P., *Polymer layered silicate nanocomposites*, Advanced Materials, 8, 1 (1996) 29-35.
- [126] Ray S.S., Bousima M., *Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21th century materials world*, Progress Polymer Science, 50 (2005) 962-1079.
- [127] Bayer G., *Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymer*, Plastics additives & Compounding, (2002) 22-28.
- [128] Roy N., Sengupta R., Bhowmick A.K., *Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites*, Progress in Polymer Science, 37, 6 (2012) 781-819.
- [129] Boudou J-P, Paredes J.I., Cuesta A., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D., *Oxygen plasma modification of pitch-based isotropic carbon fibres*, Carbon, Elsevier, 41 (2003) 41-56.
- [130] Jaramillo J., Álvarez P.M., Gómez-Serrano V., *Oxidation of activated carbon by dry and wet methods*, Fuel Processing Technology, 91, 11 (2010) 1768-1775.
- [131] Wepasnick K.A., Smith B.A., Schrote K.E., Wilson H.K., Diegelmann S.R., Fairbrother D.H., *Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments*, Carbon, 49, 1 (2011) 24-36.
- [132] Spitalsky Z., Matejka L., Slouf M., Konyushenko E.N., Kovarova J., Zemek J., Kotek J., *Modification of Carbon Nanotubes and Its Effect on Properties of Carbon Nanotube/Epoxy Nanocomposites*, Polymer Composites, 30, 10 (2009) 1378-1387.
- [133] Ma, P.C., Siddiqui N.A., Marom G., Kim J.K., *Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review*, Composites Part A, 41, 10 (2010) 1345-1367.
- [134] Ramanathan T., Liu H., Brinson L.C., *Functionalized SWNT/Polymer Nanocomposites for Dramatic Property Improvement*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 43 (2005) 2269-2279.
- [135] Boukhalov D.W., Katsnelson M.I., *Chemical functionalization of grapheme*, Journal of Physics: Condensed Matter, 21, 34 (2009) 1-12.
- [136] Powell C.E., Beall G.W., *Physical Properties of Polymer/Clay Nanocomposites*, Handbook, Chapter 33, pp. 561-575, 2007.
- [137] Pinnavaia T.J., Beall T.W., *Polymer-Clay Nanocomposites*, Wiley Series in Polymer Science, 2000.
- [138] Pavlidou S., Papaspyrides C.D., *A review on polymer-layered silicate nanocomposites*. Progress in Polymer Science, 33, 12 (2008) 1119-1198.
- [139] (α) Suzuki N., Ishida H., *A Review on the Structure and Characterization Techniques of Silane/Matrix Interphases*, Macromol. Symp., 108 (1996) 19-53, (β) Silane Coupling Agents (<http://www.tcichemicals.com>).

- [140] Μπέλτσιος Κ., *Επιστήμη και Τεχνολογία των Σύνθετων Υλικών*, Εκδ. Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, **2010**.
- [141] Plueddemann E.P., *Silane Coupling Agents*, 2nd ed., Springer Science U.S., New York, **1991**.
- [142] Mittal K.L., *Silanes and Other Coupling Agents*, Volume 5, CRC Press, Leiden, Boston, **2009**.
- [143] Baekeland L.H., *The synthesis, constitution, and uses of bakelite*. Ind. Eng. Chem., 1 (**1909**) 149-161.
- [144] Pascault J.P., Sautereau H., Verdu J., Williams R.J.J., *Thermosetting polymers*, New York, Marcel Dekker (**2002**) 496.
- [145] Van de Velde K., Kiekens P., *Thermoplastic polymers: overview of several properties and their consequences in flax fibre reinforced composites*, Polym. Test. 20 (**2001**) 885–893.
- [146] Van Krevelen D.W., Nijenhuis K.T., *Properties of polymers*. Elsevier, Amsterdam, **2009**.
- [147] Vidil T., Tournilhac F., Musso S., Robisson A., Leibler L., *Control of reactions and network structures of epoxy thermosets*, Progress in Polymer Science, 62 (**2016**) 126–179.
- [148] Brady, G.S., Clause H.R., *Materials Handbook*, McGraw Hill, Inc. New York, **2002**.
- [149] Tung C.Y.M., Dynes P.J., *Relationship between viscoelastic properties and gelation in thermosetting systems*, J. Appl. Polym. Sci., 27 (**1982**) 569–574.
- [150] Winter H.H., *Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the G'-G'' crossover*, Polym. Eng. Sci., 27 (**1987**) 1698–1702.
- [151] Feldman D., *Some considerations on thermosetting polymers as matrices for composites*, Prog. Polym. Sci., 15 (**1990**) 603–628.
- [152] Bonnaillie L.M., Wool R.P., *Thermosetting foam with a high bio-based content from acrylated epoxidized soybean oil and carbon dioxide*, J. Appl. Polym. Sci., 105 (**2007**) 1042–1052.
- [153] White S.R., Moore J.S., Sottos N.R., Krull B.P., Cruz W.A.S., Gergely R.C.R., *Restoration of large damage volumes in polymers*, Science, 344 (**2014**) 620–623.
- [154] Rutz A.L., Hyland K.E., Jakus A.E., Burghardt W.R., Shah R.N., *A multimaterial bioink method for 3D printing tunable, cell-compatible hydrogels*. Adv. Mater., 27 (**2015**) 1607–1614.
- [155] Gantayata S., Routb D., Swain S.K., *Carbon Nanomaterial-Reinforced Epoxy Composites: A Review*, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 56, 1 (**2017**) 1-16.
- [156] May C.A., *Epoxy Resins, Chemistry and Technology*, 2nd Ed., Marcel Dekker, New York, Basel, **1988**.
- [157] Park S.J., Jin F.L., Nicolais L., In Nicolais L., Borzacchiello A., *Encyclopedia of Composites*, John Wiley & Sons, New York, **2011**.
- [158] Jeon H.R., Park J.H., Shon M.Y., *Corrosion protection by epoxy coating containing multi-walled carbon nanotubes*, J. Ind. Eng. Chem. 19 (**2013**) 849-853.
- [159] Jin F.L., Lee S.Y., Park S.J., *Polymer matrices for carbon fiber-reinforced polymer composites*, Carbohydr Lett, 14 (**2013**) 76–88.
- [160] Lee S.B., Lee H.J., Hong I.K., *Diluent filler particle size effect for thermal stability of epoxy type resin*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 18 (**2012**) 635-641.
- [161] Iijima T., Miura S., Fukuda W., Tomoi M., *Effect of cross-link density on modification of epoxy resin by N-phenylmaleimide-styrene copolymers*, Eur. Polym. J. 29 (**1993**) 1103-1113.
- [162] Vaskil U.M., Martin G.C., *Crosslinked epoxies: Network structure characterization and physical-mechanical properties*, J. Appl. Polym. Sci. 46 (**1992**) 2089-2099.
- [163] Frigione M.E., Mascia L., Acierno D., *Oligomeric and polymeric modifiers for toughening of epoxy resins*, Eur. Polym. J. 31 (**1995**) 1021-1029.
- [164] Won Y.G., Galy J., Gerard J.F., Pascault J.P., Bellenger V., Verdu J., *It was established that the two-parameter autocatalytic equation is valid for epoxy resin*, Polymer, 31 (**1990**) 1787-1792.
- [165] Thakkar J., Patel R.D., Patel R.G., Patel V.S., *Glass fibre reinforced composites of triglycidyl-p-aminophenol*, British Polymer J. 22 (**1990**) 143-146.
- [166] Mustata F., Bicu I., Cascaval C.N., *Rheological and Thermal Behaviour of an Epoxy Resin Modified with Reactive Diluents*, Journal of Polymer Engineering, 17 (**1997**) 491-506.
- [167] Suvarna S., Ambekar S.Y., Saletori M., Biswas C., Rajanna A.V., *Cure Kinetics of Multifunctional Epoxies with. 2, 2'-Dichloro-4, 4'-Diaminodiphenylmethane as Hardener*, J. Appl. Pol. Sci., 77 (**2000**) 2097-2013.
- [168] Pham V.H., Ha Y.W., Kim S.H., Jeong H.T., Jung M.Y., Ko B.S., Hwang Y.J., Chung J.S., *Synthesis of epoxy encapsulated organoclay nanocomposite latex via phase inversion emulsification and its gas barrier property*, J. Ind. Eng. Chem. 20 (**2014**) 108.
- [169] Li Y., Badrinarayanan P., Kessler M.R., *Liquid crystalline epoxy resin based on biphenyl mesogen: Thermal characterization*, Polymer, 54 (**2013**) 3017-3025.

- [170] Deng S., Ye L., Friedrich K., *Fracture behaviours of epoxy nanocomposites with nano-silica at low and elevated temperatures*, Journal of Materials Science, 42 (2007) 2766-2774.
- [171] Goulding T.M., in: Pizzi A., Mattal K.L. (Eds.), *Handbook of Adhesive Technology*, Marcel Dekker, New York, p. 531, 1994.
- [172] Chen M., Ren A.S., Wang J.F., Lee M.S., Dalton L.R., Zhang H., Sun G., Steirer W.H., Polym. Prepr. 40 (1999) 162.
- [173] Liaw D.J., Shen W.C., *Curing of acrylated epoxy resin based on bisphenol-S*, Polym. Eng. Sci. 34 (1994) 1297-1303.
- [174] Montserrat S., Malek J., *A kinetic analysis of the curing reaction of an epoxy resin*, Thermochim. Acta 228 (1993) 47.
- [175] Rosu D., Mustata F., Cascaval C.N., *Investigation of the curing reactions of some multifunctional epoxy resins using differential scanning calorimetry*, Thermochimica. Acta, 370 (2001) 105-110.
- [176] Montserrat S., *Calorimetric measurement of the maximum glass transition temperature in a thermosetting resin*, J. Thermal. Anal. 40 (1993) 553-563.
- [177] Cascaval C.N., Rosu D., Stoleriu A., *Curing of some epoxy-acrylate glycidylethers based on para-alkyl substituted phenols*, Polym. Deg. Stab. 55 (1997) 281-285.
- [178] Cao Z., Galy J., Gerard J.F., Sautereau H., *Crosslink Density of Epoxy/Amine Networks: I-Kinetics of Network Formation and Dynamic Mechanical Behavior in the Glass Transition Region*, Polym. Networks Blends, 4 (1993) 15.
- [179] Thiagarajan R., Reddy P.V., Sridhar S., Ratra M.C., *Determination of cure schedules of epoxies by differential scanning calorimetry*, Journal of Thermal Analysis, 36 (1990) 277-287.
- [180] Jin F.L., Ma C.J., Park S.J., *Thermal and mechanical interfacial properties of epoxy composites based on functionalized carbon nanotubes*, Mater. Sci. Eng. A 528 (2011) 8517-8522.
- [181] Jin F.L., Park S.J., *Thermal properties and toughness performance of hyperbranched-polyimide-modified epoxy resins*, J. Polym. Sci., B—Polym. Phys. 44 (2006) 3348-3356.
- [182] Yang Z.G., Yang C., *Synthesis of low viscosity, fast UV curing solder resist based on epoxy resin for ink-jet printing*, J. Appl. Polym. Sci. 129 (2013) 187-192.
- [183] Czub P., *Synthesis of high-molecular-weight epoxy resins from modified natural oils and Bisphenol A or BisphenolA-based epoxy resins*, Polymers for Advanced Technologies, 20, 3 (2009) 194-208.
- [184] Wu C.C., Lee W.J., *Synthesis and Properties of Copolymer Epoxy Resins Prepared from Copolymerization of Bisphenol A, Epichlorohydrin, and Liquefied Dendrocalamus latiflorus*, Journal of Applied Polymer Science, 116, 4 (2010) 2065-2073.
- [185] Bagheri R., Marouf B.T., Pearson R.A., *Rubber-Toughened Epoxies: A Critical Review*, Polymer Reviews, 49 (2009) 201-225.
- [186] Pethrick R.A., *Polymer structure characterization: From nano to macro organization in small molecule and polymers*, 2nd Edition, RSC Publishing, Cambridge UK, 2013.
- [187] Wingard C.D., Beatty C.L., *Crosslinking of an epoxy with a mixed amine as a function of stoichiometry. I. Cure kinetics via dynamic mechanical spectroscopy*, Journal of Applied Polymer Science, 40, 11-12 (1990) 1981-2005.
- [188] Νικολαΐδου Ε., *Μελέτη Δομής και Δυναμικής Συμπεριφοράς Σύνθετων Εποξειδικής Ρητίνης με Εγκλείσματα Άνθρακα, ΜΔΕ-Χημεία και Τεχνολογία Υλικών, Παν. Ιωαννίνων, 2010.*
- [189] Arunkumar L., Venkataraman A., *Polymer Nanocomposites*, Resonance (2005) 49-60.
- [190] Williams M., Khotseng L., Naidoo Q., Petrik L., Nechaev A., Linkov V., *Applicability of Analytical Protocol for the Characterisation of Carbon-Supported Platinum Group Metal Fuel Cell Electrocatalysts*, Research Letter, South African Journal of Science, 105 (2009) 285-289.
- [191] Mailabari R.J., Mamat O., Z. Baig, *Dispersion of carbon black in epoxy resin and the electrical property of the nanocomposites*, Journal of Engineering and Applied Sciences, 11, 20 (2016) 12176-12180.
- [192] Supova M., Martynkova G.S., Barabaszova K., *Effect of Nanofillers Dispersion in Polymer Matrices: A Review*, Science of Advanced Materials, 3, (2011) 1–25.
- [193] Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London UK, 1998.
- [194] DeHeer W.A., Bacsá W.S., Telain A.C., Gerfin T., Humphrey-Baker R., Forro L., Ugarte D., *Aligned carbon nanotube films: Production and optical and electronic properties*, Science, 268 (1995) 845-847.
- [195] Dai H., Wong E.W., Liber C.M., *Probing Electrical Transport in Nanomaterials: Conductivity of Individual Carbon Nanotubes*, Science, 272 (1996) 523-526.

- [196] Scientific American Inc., www.SciAm.com, April (2008) 90-92.
- [197] Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gunko Y.K., *Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotubes–polymer composites*, Carbon, 44 (2006) 1624–1652.
- [198] Hong J., Lee J., Jung D., Shim S.E., *Thermal and electrical conduction behavior of alumina and multiwalled carbon nanotubes incorporated poly(dimethyl siloxane)*, Thermoch. Acta, 512 (2011) 34-39.
- [199] Zhou W., Qi S., Li H., Shao S., *Study on insulating thermal conductive BN/HDPE composites*, Carbon 48 (2010) 1171–1176.
- [200] Yu S., Hing P., Hu X., *Thermal conductivity of polystyrene–aluminum nitride composite*, Compos Part A, 33 (2002) 289–292.
- [201] Veca L.M., Meziani M.J., Wang W., Wang X., Lu F., Zhang P., et al., *Carbon nanosheets for polymeric nanocomposites with high thermal conductivity*, Adv. Mater., 21 (2009) 2088–2092.
- [202] Yu A., Ramesh P., Sun X., Bekyarova E., Itkis M.E., et al., *Enhanced thermal conductivity in a hybrid graphite nanoplatelet/carbon nanotubes filler for epoxy composites*, Adv. Mater., 20 (2008) 4740–4744.
- [203] Ganguli S., Roy A.K., Anderson D.P., *Improved thermal conductivity for chemically functionalized exfoliated graphite/epoxy composites*, Carbon, 46 (2008) 806–817.
- [204] Lewis T.J., *Nanometric dielectrics*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1 (1994) 812–825.
- [205] Tanaka T., Montanari G.C., Mülhaupt R., *Polymer nanocomposites as dielectrics and electrical insulation-perspectives for processing technologies, material characterization and future applications*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 11 (2004) 763–784.
- [206] Jeong K-U., Lim J.Y., Lee J-Y., Kang S.L., Nah C., *Polymer nanocomposites reinforced with multi-walled carbon nanotubes for semiconducting layers of highvoltage power cables*, Polymer International, 59 (2010) 100–106.
- [207] Chih-Chun Teng, Chen-Chi M. Ma, Chu-Hua Lu, Shin-Yi Yang, Shie-Heng Lee, Min-Chien Hsiao, Ming-Yu Yen, Kuo-Chan Chiou, Tzong-Ming Lee, *Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites*, Carbon, 49 (2011) 5107-5116.
- [208] Sun X.K., Zhao W.M., *Prediction of stiffness and strength of single-walled carbon nanotubes by molecular-mechanics based finite element approach*, Mater. Sci. Eng. A 390 (2005) 366–371.
- [209] Unger E., Graham A., Kreupl F., Liebau M., Hoenlein W., *Electrochemical functionalization of multi-walled carbon nanotubes for solvation and purification*, Curr. Appl. Phys. 2 (2002) 107–111.
- [210] Hone J., Whitney M., Zettl A., *Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes*, Synth. Met. 103 (1999) 2498–2499.
- [211] Dong B., Yang Z., Huang Y., Li H.-L., *Study on tribo-logical properties of multi-walled carbon nanotubes/ epoxy resin nanocomposites*, Tribology Letters, 20 (2005) 251-254.
- [212] Brown J., Rhoney I., Pethrick R.A., Polymer International, 53, 12 (2004) 2130-2137, Yangyang S., Zhuoing Z., Kyoung-sik M., Wong C.P., J Polym Sci Part B: Polym Phys, 42 (2004) 3849–3858.
- [213] Kotsilkova R., Fragiadakis D., Pissis P., J Polym Sci Part B: Polym Phys, 43 (2005) 522–533,
- [214] Mohan T.P., Ramesh Kumar M., Velmurugan R., *Mechanical and barrier properties of epoxy polymer filled with nanolayered silicate clay particles*, Journal of Materials Science, 41 (2006) 2929–2937.
- [215] Bal S., *Dispersion and reinforcing mechanism of carbon nanotubes in epoxy Nanocomposites*, Bulletin of Material Science, Springer, 33, 1 (2010) 27-31.
- [216] Wang F., Wang J.-W., Li S.-q., Xiao J., *Dielectric properties of epoxy composites with modified multiwalled carbon nanotubes*, Polymer Bulletin, 63 (2009) 101–110.
- [217] Wang Y.B., Iqbal Z., Malhotra S.V., *Functionalization of carbon nanotubes with amines and enzymes*, Chem. Phys. Lett. 405 (2005) 96–101.
- [218] Zhu J., Peng H.Q., Fernando R.M., Margrave J.L., Khabashesku V.N., Imam A.M., et al., *Reinforcing epoxy polymer composites through covalent integration of functionalized nanotubes*, Adv. Funct. Mater. 14 (2004) 643–648.
- [219] Peng H.Q., Alemany L.B., Margrave J.L., Khabashesku V.N., *Covalent sidewall functionalization of single wall carbon nanotubes*, J. Am. Chem. Soc., 125, 12 (2003) 3617–3621.
- [220] Breton Y., Désarmot G., Salvétat J.P., Delpeux S., Sinturel C., Béguin F. et al., *Mechanical properties of multiwall carbon nanotubes/epoxy composites: influence of network morphology*, Carbon, 42 (2004) 1027–1030.
- [221] Fidelus J.D., Wiesel E., Gojny F.H., Schulte K., Wagner H.D., *Thermo-mechanical properties of randomly oriented carbon/epoxy composites*, Composite Part A-APPL, 336 (2005) 1555–1561.

- [222] Song Y.S., Youn J.R., *Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy composites*, Carbon 43 (2005) 1378–1385.
- [223] Evseeva L.E., Tanaeva S.A., *Influence of the concentration of carbon nanotubes (CNT) on the thermophysical properties of epoxy/CNT nanocomposites at low temperatures*, Mechanics of Composite Materials, 44, 5 (2008) 487-494.
- [224] Choi W.J., Powell R.L., Kim D.S., *Curing behavior and properties of epoxy nanocomposites with amine functionalized multiwall carbon nanotubes*, Polymer Composites, 30 (2009) 415-421.
- [225] Berriot J., Montes H., Lequeux F., Long D., Sotta P., *Evidence for the Shift of the Glass Transition near the Particles in Silica-Filled Elastomers*, Macromolecules 35 (2002) 9756-9762.
- [226] Kuila T., Bhadra S., Yao D., Kim N.H., Bose S., Lee J.H., *Recent advances in graphene based polymer composites*, Progress in Polymer Science, 35 (2010) 1350-1375.
- [227] Hu K., Kulkarni D.D., Choi I., Tsukruk V.V., *Graphene-polymer nanocomposites form structural and functional applications*, Progress in Polymer Science, 39 (2014) 1934-1972.
- [228] Park S., Ruoff R.S., *Chemical methods for the production of graphenes*, Nat Nanotechnol., 4, 4 (2009) 217-224.
- [229] Warner J.H., Schäffel F., Rummeli M.H., Bachmatiuk A., *Graphene: Fundamentals and emergent applications*, Elsevier, Oxford UK, 61–127, 2013.
- [230] Bao C., Guo Y., Song L., Kan Y., Qian X., Hu Y., *In situ preparation of functionalized graphene oxide/epoxy nanocomposites with effective reinforcements*, Journal of Materials Chemistry, 21 (2011) 13290-13298.
- [231] Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D., et al., *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*, Carbon, 45, 7 (2007) 1558–1565.
- [232] Van Noorden R., *Moving towards a graphene world*, Nature, 442, 7100, (2006) 228–229.
- [233] Suk J.W., Piner R.D., An J., Ruoff R.S., *Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide*, ACS Nano, 4, 11(2010) 6557–6564.
- [234] Wang Y., Shi Z., Fang J., Xu H., Yin J., *Graphene oxide/polybenzimidazole composites fabricated by a solvent-exchange method*, Carbon, 49, 4 (2011) 1199–1207.
- [235] Tang J., Zhou H., Liang Y., Shi X., Yang X., Zhang J., *Properties of Graphene Oxide/Epoxy Resin Composites*, Journal of Nanomaterials, Article ID 696859 (2014) 1-5.
- [236] Bortz D.R., Heras E.G., Martin-Gullon I., *Impressive Fatigue Life and Fracture Toughness Improvements in Graphene Oxide/Epoxy Composites*, Macromolecules, 45, 1 (2011) 238–245.
- [237] Kong J.-Y., Choi M.-C., Kim G.Y., Park J.J., Selvaraj M., Han M., Ha C.-S., *Preparation and properties of polyimide/graphene oxide nanocomposite films with Mg ion crosslinker*, European Polymer Journal, 48, 8 (2012) 1394–1405.
- [238] Cano M., Khan U., Sainsbury T., O'Neill A., Wang Z., McGovern I.T., Maser W.K., Benito A.M., Coleman J.N., *Improving the mechanical properties of graphene oxide based materials by covalent attachment of polymer chains*, Carbon, 52 (2013) 363–371.
- [239] Allaoui A., Bai S., Cheng H.M., Bai J.B., *Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite*, Composites Science and Technology, 62 (2003) 1993–1998.
- [240] Liao Y.H., Marietta-Tondin O., Liang Z.Y., Zhang C., Wang B., *Investigation of the dispersion process of SWNTs/SC-15 epoxy resin nanocomposites*, Mater. Sci. Eng., A 385 (2004) 175–181.
- [241] Miyagawa H., Drzal L.T., *Thermo-physical and impact properties of epoxy nanocomposites reinforced by single-wall carbon nanotubes*, Polymer, 45 (2004) 5163–5170.
- [242] Li W., Tang X.Z., Zhang H.B., Jiang Z.G., Yu Z.Z., Du X.S., Mai Y.W., *Simultaneous surface functionalization and reduction of graphene oxide with octadecylamine for electrically conductive polystyrene composites*, Carbon, 49 (2011) 4724-4730.
- [243] Kuila T., Bose S., Hong C.E., Uddin M.E., Khanra P., Kim N.H., Lee J.H., *Preparation of functionalized graphene/linear low density polyethylene composites by a solution mixing method*, Carbon, 49 (2011) 1033-1037.
- [244] Fang M., Zhen Z., Li J., Zhang H., Lu H., Yang Y., *Constructing hierarchically structured interphases for strong and tough epoxy nanocomposites by amine-rich graphene surfaces*, Journal of Materials Chemistry, 20 (2010) 9635- 9643.
- [245] Chhetri S., Samanta P., Murmu N.C., Srivastava S.K., Kuila T., *Effect of Dodecyl Amine Functionalized Graphene on the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy-Based Composites*, Polymer Engineering and Science, 56, 11 (2016) 1221-1228.

- [246] Galpaya D., Wang M., Yan C., Liu M., Motta N., Waclawik E., *Fabrication and Mechanical and Thermal Behavior of Graphene Oxide/Epoxy Nanocomposites*, Journal of Multifunctional Composites, 1, 2 (2013) 91-98.
- [247] Abdullah S.I., M.N.M. Ansari, *Mechanical properties of graphene oxide (GO)/epoxy composites*, HBRC Journal, 11, 2 (2014) 151-156.
- [248] Donnet J.B., Bansal R.C., Wang M.-J., *Carbon black: science and technology*, 2nd Ed., New York, Marcel Dekker, 1993.
- [249] Blow C.M., Hepburn C., *Rubber technology and manufacture*, 2nd Ed., London, Butterworths, 1985.
- [250] Franta I., *Elastomers and rubber compounding materials – manufacture, properties and applications*, Elsevier, Amsterdam. 1989.
- [251] Laube S, Monthey S, Wang M-J, *Compounding with carbon black and oil*. In: Dick J.S., Editor, Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance, Munich, Hanser, 297–324, 2001.
- [252] Rodgers B., Waddell W., *The science of rubber compounding*, In: Mark J.E., Erman B., Eirich F.R., Editors. Science and Technology of Rubber. 3rd Ed., Elsevier, Amsterdam, 401–454, 2005.
- [253] Wang M.-J., Morris M.D., *Recent developments in fillers for tire applications*. In: Bhowmick A.K., Editor. Current Topics in Elastomers Research. Boca Raton FL, CRC Press, 935–953, 2008.
- [254] Mo Y.-M., Tang Y., Gao F., Yang J., Zhang Y.-M., *Synthesis of fluorescent CdS quantum dots of tunable light emission with a new in situ produced capping agent*, Ind. Eng. Chem. Res., 51 (2012) 5995–6000.
- [255] Li S., Wang L., Chusuei C.C., Suarez V.M., Blackwelder P.L., Micic M., Orbulescu J., Leblanc R.M., *Nontoxic carbon dots potently inhibit human insulin fibrillation*, Chem. Mater., 27 (2015) 1764–1771.
- [256] Deng J., Lu Q., Mi N., Li H., Liu M., Xu M., Tan L., Xie Q., Zhang Y., Yao S., *Electrochemical synthesis of carbon nanodots directly from alcohols*, Chem. Eur. J., 20 (2014) 4993–4999.
- [257] Reyes D., Camacho M., Camacho M., Mayorga M., Weathers D., Salamo G., Wang Z., Neogi A., *Laser Ablated Carbon Nanodots for Light Emission*, Nanoscale Res. Lett., 11 (2016) 424–434.
- [258] Jiang Y., Wang Y., Meng F., Wang B., Cheng Y., Zhu C., *N-doped carbon dots synthesized by rapid microwave irradiation as highly fluorescent probes for Pb²⁺ detection*, New J. Chem., 39, (2015) 3357–3360.
- [259] Liang Y., Zhang H., Zhang Y., Chen F., *Simple hydrothermal preparation of carbon nanodots and their application in colorimetric and fluorimetric detection of mercury ions*, Anal. Method, 7 (2015) 7540–7547.
- [260] Zhou Y., Desserre A., Sharma S.K. Li S., Marksberry M., Chusuei C., Blackwelder P., Leblanc R.M., *Gel-like carbon dots, characterization, and their potential applications*, Chem Phys Chem., 2017.
- [261] Chandra S., Laha D., Pramanik A., Ray Chowdhuri A., Karmakar P., Sahu S.K., *Synthesis of highly fluorescent nitrogen and phosphorus doped carbon dots for the detection of Fe³⁺ ions in cancer cells*, Luminescence, 31 (2016) 81–87.
- [262] Mohapatra S., Sahu S., Sinha N., Bhutia S.K., *Synthesis of a carbon-dot-based photoluminescent probe for selective and ultrasensitive detection of Hg²⁺ in water and living cells*, Analyst, 140 (2015) 1221-1228.
- [263] Li F., Liu C., Yang J., Wang Z., Liu W., Tian F., *Mg/N double doping strategy to fabricate extremely high luminescent carbon dots for bioimaging*, RSC Adv., 4 (2014) 3201–3205.
- [264] Lin Z., Dou X., Li H., Ma Y., Lin J.-M., *Nitrite sensing based on the carbon dots-enhanced chemiluminescence from peroxyxynitrous acid and carbonate*, Talanta, 132 (2015) 457–462.
- [265] Zhang M., Yao Q., Guan W., Lu C., Lin J.-M., *Layered double hydroxide-supported carbon dots as an efficient heterogeneous Fenton-like catalyst for generation of hydroxyl radicals*, J. Phys. Chem. C, 118 (2014) 10441–10447.
- [266] Guo Y., Wang D., Liu X. Wang X., Liu W., Qin W., *Synthesis and characterization of the nickel@carbon dots hybrid material and its application in the reduction of Cr(vi)*, New J. Chem., 38 (2014) 5861–5867.
- [267] Zhao L., Di F., Wang D., Guo L.-H., Yang Y., Wan B., Zhang H., *Chemiluminescence of carbon dots under strong alkaline solutions: A novel insight into carbon dot optical properties*, Nanoscale, 5 (2013) 2655–2658.
- [268] De B., Voit B., Karak N., *Carbon dot reduced Cu₂O nanohybrid/hyperbranched epoxy nanocomposite: Mechanical, thermal and photocatalytic activity*, RSC Adv., 4 (2014) 58453–58459.
- [269] Niu J., Gao H., Wang L., Xin S., Zhang G., Wang Q., Guo L., Liu W., Gao X., Wang Y., *Facile synthesis and optical properties of nitrogen-doped carbon dots*, New J. Chem., 38 (2014) 1522–1527.

- [270] Jia X., Li J., Wang E., *One-pot green synthesis of optically pH-sensitive carbon dots with upconversion luminescence*, *Nanoscale*, 4 (2012) 5572–5575.
- [271] Yang Z., Xu M., Liu Y., He F., Gao F., Su Y., Wei H., Zhang Y., *Nitrogen-doped, carbon-rich, highly photoluminescent carbon dots from ammonium citrate*, *Nanoscale*, 6 (2014) 1890–1895.
- [272] Chowdhury D., Gogo, N., Majumdar G., *Fluorescent carbon dots obtained from chitosan gel*, *RSC Adv.*, 2 (2012) 12156–12159.
- [273] Junka K., Guo J., Filpponen I., Laine J., Rojas O.J., *Modification of cellulose nanofibrils with luminescent carbon dots*, *Biomacromolecules*, 15 (2014) 876–881.
- [274] Wang H., Di J., Sun Y., Fu J., Wei Z., Matsui H., del C. Alonso A., Zhou S., *Biocompatible PEG chitosan@carbon dots hybrid nanogels for two-photon fluorescence imaging, near-infrared light/pH dual-responsive drug carrier, and synergistic therapy*, *Adv. Funct. Mater.*, 25 (2015) 5537–5547.
- [275] Sachdev A., Matai I., Gopinath P., *Carbon dots incorporated polymeric hydrogels as multifunctional platform for imaging and induction of apoptosis in lung cancer cells*, *Colloids Surf. B*, 141 (2016) 242–252.
- [276] Hao T., Wei X., Nie Y., Xu Y., Yan Y., Zhou Z., *An eco-friendly molecularly imprinted fluorescence composite material based on carbon dots for fluorescent detection of 4-nitrophenol*, *Microchim. Acta*, 183 (2016) 2197–2203.
- [277] Zuo P., Ga, J., Peng J., Liu J., Zhao M., Zhao J., Zuo P., He H., *A sol-gel based molecular imprint incorporating carbon dots for fluorometric determination of nicotinic acid*, *Microchim. Acta*, 183 (2016) 329–336.
- [278] Bhunia S.K., Nandi S., Shikler R., Jelinek R., *Tunable light-emitting carbon-dot/polymer flexible films prepared through one-pot synthesis*, *Nanoscale*, 8 (2016) 3400–3406.
- [279] Chen B., Feng J., *White-light-emitting polymer composite film based on carbon dots and lanthanide complexes*, *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 7865–7872.
- [280] Zhou Y., Sharma S.K., Peng Z., Leblanc R.M., *Polymers in Carbon Dots: A Review*, *Polymers*, 9, 67 (2017) 1–20.
- [281] Zorn M., Bae W.K., Kwak J., Lee H., Lee C., Zentel R., Char K., *Quantum dot-block copolymer hybrids with improved properties and their application to quantum dot light-emitting devices*, *ACS Nano*, 3 (2009) 1063–1068.
- [282] Wang X., Li W., Sun K.J., *Mater. Chem.*, 21 (2011) 8558.
- [283] Anikeeva P.O., Halpert J.E., Bawendi M.G., Bulovic V., *Quantum dot light-emitting devices with electroluminescence tunable over the entire visible spectrum*, *Nano Lett.*, 9 (2009) 2532–2536.
- [284] Yang Y., Li Y.Q., Fu S.Y., Xiao H.M., *Transparent and Light-Emitting Epoxy Nanocomposites Containing ZnO Quantum Dots as Encapsulating Materials for Solid State Lighting*, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 10553–10558.
- [285] Wang H., Lee K.S., Ryu J.H., Hong C.H., Cho Y.H., *White light emitting diodes realized by using an active packaging method with CdSe/ZnS quantum dots dispersed in photosensitive epoxy resins*, *Nanotechnology*, 19, 14 (2008) 145202.
- [286] Wu G.L., Zhou L., Yan S.J., Xia X.N., Xiong Y.Q., Xu W.J.J., *Transparent, fluorescent, and mechanical enhanced elastomeric composites formed with poly (styrene-butadiene-styrene) and SiO₂-hybridized CdTe quantum dots*, *Appl. Polym. Sci.*, 122 (2011) 2325–2330.
- [287] Luk C.M., Tang L.B., Zhang W.F., Yu S.F., Teng K.S., Lau S.P., *An efficient and stable fluorescent graphene quantum dot–agar composite as a converting material in white light emitting diodes*, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 22378–22381.
- [288] Guo X., Wang C.F., Yu Z.Y., Chen L., Chen S., *Facile access to versatile fluorescent carbon dots toward light-emitting diodes*, *Chem. Commun.*, 48 (2012) 2692.
- [289] Sun Y.P., Zhou B., Lin Y., Wang W., Fernando K.A.S., Pathak P., Meziani M.J., Harruff B.A., Wang X., Wang H., Luo P.G., Yang H., Kose M.E., Chen B., Veca L.M., Xie S.Y., *Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence*, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 7756–7757.
- [290] Xie Z., Wang F., Liu C., *Organic-inorganic hybrid functional carbon dot gel glasses*, *Adv. Mater.*, 24 (2012) 1716–1721.
- [291] Wang F., Chen Y., Liu C., Ma D., *White light-emitting devices based on carbon dots' electroluminescence*, *Chem. Commun*, 47 (2011) 3502–3504.
- [292] Zhou L., He B., Huang J., *Amphibious fluorescent carbon dots: one-step green synthesis and application for light-emitting polymer nanocomposites*, *Chem. Commun.*, 49 (2013) 8078–8080.
- [293] Zhang X., Zhang Y., Wang Y., Kalytchuk S., Kershaw S.V., Wang Y., Wang P., Zhang T., Zhao Y., Zhang H., Cui T., Wang Y., Zhao J., Yu W.W., Rogach A.L., *Color-Switchable Electroluminescence of Carbon Dot Light-Emitting Diodes*, *ACS Nano*, 7 (2013) 11234–11241.

- [294] Kwon W., Do S., Lee J., Hwang S., Kim J.K., Rhee S.W., *Freestanding Luminescent Films of Nitrogen-Rich Carbon Nanodots toward Large-Scale Phosphor-Based White-Light-Emitting Devices*, Chem. Mater., 25 (2013) 1893-1899.
- [295] Yang Y., Li W.N., Luo Y.S., Xiao H.M., Fu S.Y., Mai Y.W., *Novel ultraviolet-opaque, visible-transparent and light-emitting ZnO-QD/silicone composites with tunable luminescence colors*, Polymer, 51 (2010) 2755-2762.
- [296] Li Y.Q., Fu S.Y., Yang Y., Mai Y.W., *Facile Synthesis of Highly Transparent Polymer Nanocomposites by Introduction of Core-Shell Structured Nanoparticles*, Chem. Mater., 20 (2008) 2637-2643.
- [297] Ding C., Zhu A., Tian Y., *Functional Surface Engineering of C-Dots for Fluorescent Biosensing and in Vivo Bioimaging*, Acc. Chem. Res., 47 (2014) 20-30.
- [298] Mohan S., Oluwafemi O.S., Songca S.P., Osibote O.A., George S.C., Kalarikkal N., Thomas S., *Facile synthesis of transparent and fluorescent epoxy-CdSe-CdS-ZnS core-multi shell polymer nanocomposites*, New J. Chem., 38 (2014) 155-162.
- [299] Li Y.Q., Yang Y., Fu S.Y., Yi X.Y., Wang L.C., Chen H.D.J., *Transparent and Light-Emitting Epoxy Super-Nanocomposites Containing ZnO-QDs/SiO₂ Nanocomposite Particles as Encapsulating Materials for Solid-State Lighting*, Phys. Chem. C, 112 (2008) 18616-18622.
- [300] Douce J., Boilot J.P., Biteau J., Scodellaro L., Jimenez A., *Effect of filler size and surface condition of nano-sized silica particles in polysiloxane coatings*, Thin Solid Films, 466 (2004) 114-122.
- [301] Matsuyama K., Mishima K., Kato T., Irie K., Mishima K.J., *Transparent polymeric hybrid film of ZnO nanoparticle quantum dots and PMMA with high luminescence and tunable emission color*, Colloid Interface Sci., 367 (2012) 171-177.
- [302] Chen S., Zhu J., Shen Y., Hu C., Chen L., *Synthesis of Nanocrystal-Polymer Transparent Hybrids via Polyurethane Matrix Grafted onto Functionalized CdS Nanocrystals*, Langmuir, 23 (2007) 850-854.
- [303] Mallakpour S., Barati A., *Efficient preparation of hybrid nanocomposite coatings based on poly(vinyl alcohol) and silane coupling agent modified TiO₂ nanoparticles*, Prog. Org. Coat., 71 (2011) 391-398.
- [304] Pan D., Zhang J., Li Z., Zhang Z., Guo L., Wu M., *Blue fluorescent carbon thin films fabricated from dodecylamine-capped carbon nanoparticles*, J Mater. Chem., 21 (2011) 3565-3567.
- [305] Chen J., Liu W., Mao L.H., Yin Y.J., Wang C.F., Chen S., *Synthesis of silica-based carbon dot/nanocrystal hybrids toward white LEDs*, J. Mater. Sci., 49 (2014) 7391-7398.
- [306] Zou W., Du Z.J., Li H.Q., Zhang C., *Fabrication of carboxyl functionalized CdSe quantum dots via ligands self-assembly and CdSe/epoxy fluorescence nanocomposites*, Polymer, 52 (2011) 1938-1943.
- [307] Shi H.Q., Li W.N., Sun L.W., Liu Y., Xiao H.M., Fu S.Y., *Synthesis of silane surface modified ZnO quantum dots with ultrastable, strong and tunable luminescence*, Chem. Commun., 47 (2011) 11921-11923.
- [308] Zou W., Du Z.J., Li H.Q., Zhang C., *J. Mater. A transparent and luminescent epoxy nanocomposite containing CdSe QDs with amido group-functionalized ligands*, Chem., 21, (2011) 13276-13282.
- [309] Chung P.T., Yang C.T., Wang S.H., Chen C.W., Chiang A.S.T., Liu C.Y., *ZrO₂/epoxy nanocomposite for LED encapsulation*, Mater. Chem. Phys., 136, (2012) 868-876.
- [310] Chen L.L., Zhang C. Du Z.J., Li H.Q., Zou W., *Functionalization of QDs with epoxy group and its transparent and luminescent epoxy matrix nanocomposites for white LED encapsulating material*, Mater. Lett., 110 (2013) 208-211.
- [311] Zhang W.F., Jin L.M., Yu S.F., Zhu H., Pan S.S., Zhao Y.H., Yang H.Y.J., *Wide-bandwidth lasing from C-dot/epoxy nanocomposite Fabry-Perot cavities with ultralow threshold*, Mater. Chem. C, 2 (2014) 1525-1531.
- [312] De B., Voit B., Karak N., *ACS Appl. Mater., Transparent Luminescent Hyperbranched Epoxy/Carbon Oxide Dot Nanocomposites with Outstanding Toughness and Ductility*, Interfaces, 5 (2013) 10027-10034.
- [313] Chen L., Zhang C., Du Z., Li H., Zhang L., Zou W., *Fabrication of amido group functionalized carbon quantum dots and its transparent luminescent epoxy matrix composites*, J. Appl. Polym. Sci., 42667 (2015) 1-7.
- [314] Zaman I., Nor F.M., Manshoor B., Khalid A., Araby S., *Influence of interface on epoxy/clay nanocomposites: 1. morphology structure*, Procedia Manufacturing, 2 (2015) 17-22.
- [315] Azeez A.A., Rhee K.Y., Park S.J., Hui D., *Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: A review*, Compos Part B, 45, 1 (2013) 308-320.
- [316] Jumahat A., Soutis C., Abdullah S.A., Kasolang S., *Tensile properties of nanosilica/epoxy nanocomposites*, Procedia. Eng., 41 (2012) 1634-1640.

- [317] Yasmin A., Luo J.J., Abot J.L., Daniel I.M., *Mechanical and thermal behavior of clay/epoxy nanocomposites*, Compos. Sci. Technol., 66, 14 (2006) 2415-2422.
- [318] Zaman I., Nor F.M., Manshoor B., Khalid A., Araby S., *Influence of interface on epoxy/clay nanocomposites: 2. Mechanical and thermal dynamic properties*, Procedia Manufacturing, 2 (2015) 23-27.
- [319] Ma J., Meng Q., Zaman I., Zhu S., Michelmore A., Kawashima N., Wang C.H., Kuan H.C., *Development of polymer composites using modified, high-structural integrity graphene platelets*, Composites Science and Technology, 91 (2014) 82-90.
- [320] Zaman I., Manshoor B., Khalid A., Meng Q., Araby S., *Interface modification of clay and graphene platelets reinforced epoxy nanocomposites: a comparative study*, J. Mater. Sci., 49 (2014) 5856-5865.
- [321] Zaman I., Kuan H.C., Meng Q., Michelmore A., Kawashima N., Pitt T., Zhang L., Gouda S., Luong L., Ma J., *A facile approach to chemically modified graphene and its polymer nanocomposites*, Adv. Funct. Mater. 22 (2012) 2735-2743.
- [322] Huang X., Qi X., Boey F., Zhang H., *Graphene-based composites*, Chem. Soc. Rev., 41 (2012) 666-686.
- [323] Boukerrou A., Duchet J., Fellahi S., Sautereau H., *Effect of geometry and surface properties of silicates on nanostructuring of suspension in precursors of an epoxy/amine network*, J. Appl. Polym. Sci., 102 (2006) 1380-1390.
- [324] Yasmin A., Abot J.L., Daniel I.M., *Processing of clay/epoxy nanocomposites by shear mixing*, Scripta Materialia, 49 (2003) 81-86.
- [325] Zaman I., Manshoor B., Khalid A., Araby S., *From clay to graphene for polymer nanocomposites—A survey*, J. Polym. Res., 21 (2014) 429.
- [326] Messersmith P.B., Giannelis E.P., *Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites*, Chem. Mater., 6, (1994) 1719-1725.
- [327] Wang M.S., Pinnavaia T.J., *Clay-polymer nanocomposites formed from acidic derivatives of montmorillonite and an epoxy resin*, Chem. Mater., 6 (1994) 468-474.
- [328] Lan T., Pinnavaia T.J., *Clay-reinforced epoxy nanocomposites*, Chem. Mater. 6 (1994) 2216-2219.
- [329] Park J.H., Jana S.C., *Mechanism of Exfoliation of Nanoclay Particles in Epoxy-Clay Nanocomposites*, Macromolecules, 36 (2003) 2758-2768.
- [330] Wei C.L., Zhang M.Q., Rong M.Z., Friedrich K., Comp. Sci. Technol., 62 (2002) 1327-1340.
- [331] Lv J.K., Ke Y.C., Qi Z.N., Yi X.S., *Study on intercalation and exfoliation behavior of organoclays in epoxy resin*, J. Polym. Sci., Part B,, 39, 1 (2001) 115-120.
- [332] Vaia R.A., Jandt K.D., Kramer E.J., Giannelis E.P., *Microstructural Evolution of Melt Intercalated Polymer-Organically Modified Layered Silicates Nanocomposites*, Chem. Mater., 8 (1996) 2628-2635.
- [333] Ma J., Yu Z.-Z., Zhang Q.-X., Xie X.-L., Mai Y.-W., Luck I., *A novel method for preparation of disorderly exfoliated epoxy/clay nanocomposite*, Chem. Mater., 16 (2004) 757-759.
- [334] Jan I.-N., Lee T.-M., Chiou K.-C., Lin J.-J., *Comparisons of physical properties of intercalated and exfoliated clay/epoxy nanocomposites*, Ind. Eng. Chem. Res., 44 (2005) 2086-2090.
- [335] Zaman I., Araby S., Khalid A., Manshoor B., *Moisture absorption and diffusivity of epoxy filled layered-structure nanocomposite*, Adv. Environ. Biol. 8 (2014) 2626-2631.
- [336] Brown J., Curliss D., Vaia R.A., *Thermoset-layered silicate nanocomposites. Quaternary ammonium montmorillonite with primary diamine cured epoxies*, Chem. Mater., 12 (2000) 3376-3384.
- [337] Wang W.S., Chen H.S., Wu Y.W., Tsai T.Y., Chen-Yang Y.W., *Properties of novel epoxy/clay nanocomposites prepared with a reactive phosphorus-containing organoclay*, Polymer, 49 (2008) 4826-4836.
- [338] Kumar B., Gargand R., Singh U., *Utilization Of Fly Ash As Filler In HDPE/Fly Ash Polymer Composites: A Review*, International Journal of Applied Engineering Research, 7, 11 (2012) 2584-2590.
- [339] Senapati A.K., Bhatta A., Mohanty S., Mishra P.C., Routra B.C., *Extensive Literature Review7 on the Usage of Fly Ash as a Reinforcing Agent for Different Matrices*, International Journal of Innovative Science and Modern Engineering, 2, 3, (2014) 4-9.
- [340] Huang X., Hwang J.Y., Tieder R., *Clean Fly Ash as Fillers in Plastics*, Proceedings: 11th International Symposium on Use and Management of Coal Combustion By-Products (CCBs), 1 (1995) 33-37.
- [341] Huang X., Hwang J.Y., Gillis J.M., *Processed Low NO_x Fly Ash as a Filler in Plastics*, Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 2, 1 (2003) 11-31.
- [342] Raja R.S., Manisekar K., Manikandan V., *Effect of fly ash filler size on mechanical properties of polymer matrix composites*, International Journal of Mining, Metallurgy & Mechanical Engineering, 1, 1 (2013) 34-37.

- [343] Paul K.T., Satpathy S.K., Manna I., Chakraborty K.K., Nando G.B., *Preparation and Characterization of Nano structured Materials from Fly Ash: A Waste from Thermal Power Stations, by High Energy Ball Milling*, *Nanoscale Res Lett*, 2 (2007) 397–404.
- [344] Chauhan S.R., Kumar A., Singh I., Kumar P., *Effect of fly ash content on friction and dry sliding behavior of glass fiber reinforced polymer composites - A Taguchi approach*, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 9, 4 (2010) 365-387.
- [345] Gu J., Wu G., Zhang Q., *Preparation and damping properties of fly ash filled epoxy composites*, *Materials Science and Engineering: A*, 452–453, (2007) 614–618.
- [346] Karande V.D, Kale P.R., *Effect of Fly Ash as Filler on Glass Fiber Reinforced Epoxy Composites*, *International Journal of Scientific Engineering and Research*, 4, 8 (2016) 31-34.
- [347] Gummadi J., Vijay Kumar G., Rajesh G., *Evaluation of Flexural Properties of Fly Ash Filled Polypropylene Composites*, *International Journal of Modern Engineering Research*, 2, 4 (2012) 2584-2590.
- [348] Sengupta S., Pal K., Ray D., Mukhopadhyay A., *Furfuryl palmitate coated fly ash used as filler in recycled polypropylene matrix composites*, *Journal of Composites, Part B*, 42 (2011) 1834–1839.
- [349] Deepthi M.V., Sharma M., Sailaja R.R.N., Anantha P., Sampathkumaran P., Seetharamu S., *Mechanical and thermal characteristics of high density polyethylene-fly ash cenosphere composites*, *Journal of Materials and Design*, (2010) 2051–2060.
- [350] Ma X.F., Yu J.G., Wang N., *Fly ash reinforced thermoplastic starch composite*, *Journal of Carbohydrate Polymers*, 67 (2007) 32–39.
- [351] Wong K.W.-Y., Truss R.W., *Effect of flyash content and coupling agent on the mechanical properties of flyash-filled polypropylene*, *Composites Science and Technology*, 52, 3 (1994) 361–368.
- [352] Ahmad I., Mahanwar P.A., *Mechanical Properties of Fly Ash Filled High Density Polyethylene*, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 9, 3 (2010) 183-198.
- [353] Mishra S., Shimpi N.G., *Comparison of nano CaCO₃ and fly ash filled styrene butadiene rubber on mechanical and thermal properties*, *Journal of Scientific and Industrial Research*, 64, 10 (2005) 744-751.
- [354] Xu X.-M., Tao X.-l., Zheng Q., *Influence of Surface-Modification for Calcium Carbonate on the interaction between the fillers and polydimethylsiloxane*, *Chinese Journal of Polymer Science*, 26, 2 (2008) 145–152.
- [355] Tomas J., *Adhesion of ultrafine particles—a micromechanical approach*, *Chem. Eng. Sci.*, 62 (2007) 1997–2010.
- [356] Tinke A.P., Govoreanu R., Weuts I., Vanhoutte K., Smaele D.D., *A review of underlying fundamentals in a wet dispersion size analysis of powders*, *Powder Technol.*, 196 (2009) 102–114.
- [357] Sato K., Li J.-G., Kamiya H., Ishigaki T., *Ultrasonic Dispersion of TiO₂ Nanoparticles in Aqueous Suspension*, *Journal of the American Ceramic Society*, 91, 8 (2008) 2481–2487.
- [358] Pohl M., Schubert H., *Dispersion and de-agglomeration of nanoparticles in aqueous solutions*, *International Congress for Particle Technology (PARTEC 2004)*, Nuremberg, Germany, 2004.
- [359] Baldyga J., Makowski L., Orciuch W., Sauter C., Schuchmann H.P., *Deagglomeration processes in high-shear devices*, *Chem. Eng. Res. Des.*, 86, (2008) 1369–1381.
- [360] Xia H., Qiu G., Wang Q., *Polymer/carbon nanotube composite emulsion prepared through ultrasonically assisted in situ emulsion polymerization*, *Journal of Applied Polymer Science*, 100 (2006) 3123–3130.
- [361] Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Köpke U., Fiedler B., Schulte K., *Carbon nanotube-reinforced epoxy-composite - enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube contents*, *Compos. Sci. Technol.*, 64 (2004) 2363–2371.
- [362] Stimoniaris A.Z., Skoura E., Gournis D., Karakassides M.A., Delides C.G., *Molecular mobility near the filler surface in epoxy/fly ash composites: The effect of filler modification*, **for submission**.
- [363] Ashby M.F., Bréchet Y.J.M., *Designing hybrid materials*. *Acta Mater*, 51 (2003) 5801–5821.
- [364] Thwe M.M., Liao K., *Durability of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites*, *Compos. Sci. Technol.* 63 (2003) 375–387.
- [365] Fu S.Y., Xu G., Mai Y.W., *On the elastic modulus of hybrid particle/short-fiber/polymer composites*, *Compos. Part B Eng.*, 33 (2002) 291–299.
- [366] Karger-Kocsis J. *Reinforced polymer blends*. In: Paul D.R., Bucknall C.B., Editors. *Polym. Blends*, vol. 2, p. 395, New York, John Wiley & Sons, 2000.
- [367] Czigany T. *Discontinuous Basalt fiber-reinforced hybrid composites*. In: Friedrich K., Stoyko F., Zhong Z., Editors, *Polym. Compos.– from nano- to macro-scale*. Springer Science Media Inc., 2005.

- [368] Prawoto Y, Djuansjah J.R.P., Shaffiar N.B., *Re-visiting the “rule of mixture” used in materials with multiple constituting phases: a technical note on morphological considerations in austenite case study*, *Comput. Mater. Sci.*, 65 (2012) 528–535.
- [369] Marom G., Fischer S., Tuler F.R., Wagner H.D., *Hybrid effects in composites: conditions for positive or negative effects versus rule-of-mixtures behavior*, *J. Mater. Sci.*, 13 (1978) 1419–1426.
- [370] Fu S.Y., Mai Y.W., Lauke B., Yue C.Y., *Synergistic effect on the fracture toughness of hybrid short glass fiber and short carbon fiber reinforced polypropylene composites*, *Mater. Sci. Eng A*, 35 (2002) 323–326.
- [371] KICKELBICK G.. *Introduction to hybrid materials*. In: KICKELBICK G., Editor, *Hybrid mater synth charact appl*. John Wiley & Sons, 2007.
- [372] Chodak I., Omastova M., Pionteck J., *Relation between electrical and mechanical properties of conducting polymer composites*, *Journal of Applied Polymer Science*, 82 (2001) 1903–1906.
- [373] Gkourmpis T., *Carbon-based high aspect ratio polymer nanocomposites*. in *Nanoscience and computational chemistry: Research progress*, eds.: Mercader G.A., Castro E.A., Haghi A.K., Apple Academic Press, Toronto, Vol. 1, 85–124, 2014.
- [374] Sengupta R., Bhattacharya M., Bandyopadhyay S., Bhowmick A.K., *A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites*, *Progress in Polymer Science*, 36 (2011) 638–670.
- [375] Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W., *Graphene/polymer nanocomposites*, *Macromolecules*, 43, (2010) 6515–6530.
- [376] Sumfleth J., Adroher X.C., Schulte K., *Synergistic effects in network formation and electrical properties of hybrid epoxy nanocomposites containing multiwall carbon nanotubes and carbon black*, *J Mater Sci.*, 44 (2009) 3241–3247.
- [377] Li C., Thostenson E.T., Chou T.W., *Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites*, *Appl Phys Lett.*, 91 (2007) 223114.
- [378] Ma P.C., Liu M.Y., Zhang H., Wang S.Q., Wang R., Wang K., et al., *Enhanced electrical conductivity of nanocomposites containing hybrid fillers of carbon nanotubes and carbon black*. *ACS Appl Mater Interfaces*. 1, (2009) 1090–1096.
- [379] Wei T., Song L., Zheng C., Wang K., Yan J., Shao B., Fan Z-J., *The synergy of a three filler combination in the conductivity of epoxy composites*. *Materials Letters*, 64 (2010) 2376–2379.
- [380] Fan Z., Zheng C., Wei T., Zhang Y., Luo G., *Effect of carbon black on electrical property of graphite nanoplatelets/epoxy resin composites*, *Polymer Engineering and Science*, 49 (2009) 2041–2045.
- [381] Ren P-G., Di Y-Y., Zhang Q., Li L., Pang H., Li Z-M., *Composites of ultrahigh-molecular-weight polyethylene with graphene sheets and/or MWCNTs with segregated network structure: Preparation and properties*, *Macromolecular Materials and Engineering*, 297 (2012) 437–443.
- [382] Li J., Wong P-S., Kim J-K., *Hybrid nanocomposites containing carbon nanotubes and graphite nanoplatelets*, *Materials Science and Engineering: A*, 483–484 (2008) 660–663.
- [383] Kumar S., Sun L. L., Caceres S., Li B., Wood W., Perugini A., Maguire R. G., Zhong W. H.: *Dynamic synergy of graphitic nanoplatelets and multi-walled carbon nanotubes in polyetherimide nanocomposites*, *Nano technology*, 21 (2010) 105702/1–105702/10.
- [384] Via M. D., Morrison F. A., King J. A., Beach E. A., Wiese K. R., Bogucki G. R., *Effects of multiple carbon fillers on the rheology of polycarbonate-based composites*, *Polymer Composites*, 33 (2012) 306–316.
- [385] Oxfall H., Ariu G., Gkourmpis T., Rychwalski R.W., Rigdahl M., *Effect of carbon black on electrical and rheological properties of graphite nanoplatelets/poly(ethylene-butylacrylate) composites*, *eXPRESS Polymer Letters*, 9, 1 (2015) 66–76.
- [386] Zhang S.M., *Synergistic effect in conductive networks constructed with carbon nanofillers in different dimensions*. *Express Polym Lett*, 6, 2 (2012) 159–168.
- [387] Yang S.Y., Lin W.N., Huang Y.L., Tien H.W., Wang J.Y., Ma C.C.M., et al., *Synergetic effects of grapheme platelets and carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of epoxy composites*, *Carbon*, 49 (2011) 793–803.
- [388] Chatterjee S., Nafezarefi F., Tai N.H., Schlagenhaut L., Nüesch F.A., Chu B.T.T., *Size and synergy effects of nanofiller hybrids including graphene nanoplatelets and carbon nanotubes in mechanical properties of epoxy composites*, *Carbon*, 50 (2012) 5380–5386.
- [389] Das A., Kasaliwal G.R., Jurk R., Boldt R., Fischer D., Stöckelhuber K.W., et al., *Rubber composites based on graphene nanoplatelets, expanded graphite, carbon nanotubes and their combination: a comparative study*, *Compos Sci Technol.*, 72 (2012) 1961–1967.

- [390] Hu H., Zhao L., Liu J., Liu Y., Cheng J., Luo J., et al., *Enhanced dispersion of carbon nanotube in silicone rubber assisted by grapheme*, *Polymer*, 53 (2012) 3378–3385.
- [391] Im H., Kim J., *Thermal conductivity of a graphene oxide–carbon nanotube hybrid/epoxy composite*, *Carbon*, 50 (2012) 5429–5440.
- [392] Celzard A., McRae E., Deleuze C., Dufort M., Furdin G., Marêché J., *Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler*, *Phys Rev B*, 53 (1996) 6209–6214.
- [393] Jha N., Ramesh P., Bekyarova E., Itkis M.E., Haddon R.C., *High energy density supercapacitor based on a hybrid carbon nanotube-reduced graphite oxide architecture*, *Adv Energy Mater.*, 2 (2012) 438–444.
- [394] Wang H., Liu Z, Chen X, Han P, Dong S, Cui G., *Exfoliated graphite nanosheets/carbon nanotubes hybrid materials for superior performance supercapacitors*, *J Solid State Electroch.*, 15 (2010) 1179–1184.
- [395] Yen M.-Y., Hsiao M.-C., Liao S.-H., Liu P.-I., Tsai H.-M., Ma C.-C.M., et al., *Preparation of graphene/multi-walled carbon nanotube hybrid and its use as photoanodes of dye-sensitized solar cells*. *Carbon*, 49 (2011) 3597–606.
- [396] Zhang J., Xu Z., Shan M., Zhou B., Li Y., Li B., et al., *Synergetic effects of oxidized carbon nanotubes and graphene oxide on fouling control and anti-fouling mechanism of polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes*, *J Membr Sci.*, 448 (2013) 81–92.
- [397] Huang X., Zhi C., Jiang P., *Toward effective synergetic effects from grapheme nanoplatelets and carbon nanotubes on thermal conductivity of ultrahigh volume fraction nanocarbon epoxy composites*, *J Phys Chem C*, 116 (2012) 23812–23820.
- [498] Safdari M., Al-Haik M.S., *Synergistic electrical and thermal transport properties of hybrid polymeric nanocomposites based on carbon nanotubes and graphite nanoplatelets*. *Carbon NY*, 64 (2013) 111–121.
- [399] Li W., Diciara A., Bai J., *Carbon nanotube–graphene nanoplatelet hybrids as high-performance multifunctional reinforcements in epoxy composites*, *Compos Sci Technol.*, 74 (2013) 221–227.
- [400] Sydlik S.A., *Effects of graphene and carbon nanotube fillers on the shear properties of epoxy*, *J Polym Sci Part B, Polym. Phys.*, 51 (2013) 997–1006.
- [401] Zhang S., Yin S., Rong C., Huo P., Jiang Z., Wang G., *Synergistic effects of functionalized graphene and functionalized multi-walled carbon nanotubes on the electrical and mechanical properties of poly(ether sulfone) composites*. *Eur Polym J.*, 49 (2013) 3125–3134.
- [402] Moosa A.A., Ramazani S.A.A., Ibrahim M.N., *Mechanical and Electrical Properties of Graphene Nanoplates and Carbon-Nanotubes Hybrid Epoxy Nanocomposites*, *American Journal of Materials Science*, 6, 6 (2016) 157-165.
- [403] Prasad K.E., Das B., Maitra U., Ramamurty U., Rao C., *Extraordinary synergy in the mechanical properties of polymer matrix composites reinforced with 2 nanocarbons*, *Proc Natl Acad Sci.*, 106, 32 (2009) 13186–9.
- [404] Shin M.K., Lee B., Kim S.H., Lee J.A., Spinks G.M., Gambhir S., et al., *Synergistic toughening of composite fibres by self-alignment of reduced graphene oxide and carbon nanotubes*, *Nat. Commun.*, 3 (2012) 650.
- [405] Kosmidou Th.V., Vatalis A.S., Delides C.G., Logakis E., Pissis P., Papanicolaou G.C., *Structural, mechanical and electrical characterization of epoxy-amine/carbon black nanocomposites*, *eXPRESS Polym. Lett.*, 2 (2008) 364-372.
- [406] Papanikolaou G.C., Papaefthymiou K.P., Koutsomitopoulou A.F., Portan D.V., Zaoutsos S.P., *Effect of dispersion of MWCNTs on the static and dynamic mechanical behavior of epoxy matrix nanocomposites*, *Journal of Materials Science*, 47 (2012) 350-359.
- [407] Ahmad I., Mahanwam A., *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 9, 3 (2010) 183-198.
- [408] Kountouras D.T., Tsouknidas A., Kiourtsidis G.E., Skolianos S.M., *Fly ash permeability during liquid AA7075 infiltration, as a reutilization method for novel MMCs*, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 22, 8 (2013) 2210-2218.
- [409] Choudhary V., Singh B.P., Mathur R.B., *Carbon Nanotubes and Their Composites, in Syntheses and applications of carbon nanotubes and their composites*, Suzuki S., Ed. InTechopen, 2013.
- [410] Garg P., Singh B.P., Kumar G., Gupta T., Pandey I., Seth R.K., Tandon R.P., Mathur R.B., *Effect of dispersion conditions on the mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes based epoxy resin composites*, *Journal of Polymer Research*, 18, 6 (2011) 1397-1407.
- [411] Pethrick R.A., *Design and ageing of adhesives for structural adhesive bonding – a review*, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 229, 5 (2014) 349-379.
- [412] Hauptert F., Wetzels B., *Reinforcement of thermosetting polymers by the incorporation of micro- and nanoparticles in Polymer Composites From Nano- to Macro-Scale*, Springer US, 45-62, 2005.

- [413] Παπαδημητρίου Δ., Πίσσης Π., *Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών*, ΕΜΠ, Αθήνα, **2002**.
- [414] Λιάλια-Καντούρη Μ., Λιοδάκης Σ., Παπανικολάου Γ., *Θερμική Ανάλυση: Θεωρία-Οργανολογία-Εφαρμογές*, Ελληνική Εταιρεία Θερμικής Ανάλυσης, Εκδ. Παρισιάνου Α.Ε., **2006**.
- [415] Mackenzie R.C., *Nomenclature in Thermal Analysis: Part IV*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 13 (**1978**) 387-392.
- [416] Richardson M.J., Savill N.G., *Derivation of accurate glass-transition temperatures by differential scanning calorimetry*. *Polymer*, 16 (**1975**) 753-757.
- [417] Hatakeyama T., Quinn F.X., *Thermal Analysis*, Wiley, New York, **1995**.
- [418] Κουή Μ., *Μέθοδοι και Τεχνικές Ανάλυσης και Χαρακτηρισμού των Υλικών*, ΕΜΠ, Αθήνα, **2005**.
- [419] Θεοφανίδης Θ., Αναστασοπούλου Ι., *Φασματοσκοπία Δονήσεων – Συμμετρία*, ΕΜΠ, Αθήνα, **1997**.
- [420] Stuart B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, ATTS-Analytical Techniques in the Sciences Series, **2004**.
- [421] Theophanides T., *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, Web of Science, Publisher: InTech, **2012**.
- [422] Kittel C., *Εισαγωγή στη Φυσική της Στερεάς Κατάστασης*, (Ελλ. μετ. 5^{ης} έκδ.), Εκδ. Πνευματικού, Αθήνα, **1979**.
- [423] Brown E.A., <https://geologelizabeth.files.wordpress.com>.
- [424] McSwiggen & Associates, <http://www.mcswiggen.com/TechNotes>.
- [425] Tong X.C., *Advanced Materials and Design for Electromagnetic Interference Shielding*, Boca Raton, FL, USA, CRC Press, **2009**.
- [426] Huang J.C., *EMI shielding plastics: A review*, *Adv. Polym. Technol.*, 14 (**1995**) 137–150.
- [427] Celozzi S., Araneo R., Lovat G., *Electromagnetic Shielding*, Hoboken, NJ, USA, Wiley, **2008**.
- [428] Mittal V., *Thermoset Nanocomposites*. Weinheim, Germany, Wiley-VCH, **2013**.
- [429] Geetha S., Satheesh Kumar K.K., Rao Chepuri R.K., Vijayan M., Trivedi D.C., *EMI shielding: Methods and materials-A review*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 112 (**2009**) 2073–2086.
- [430] Qin F., Brosseau C., *A Review and Analysis of Microwave Absorption in Polymer Composites Filled with Carbonaceous Particles*, *Journal of Applied Physics*, 111 (**2012**) 061301–1–24.
- [431] Thomassin J.M., Jerome C., Pardoën T., Bailly C., Huynen I., Detrembleur C., *Polymer/carbon based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials*, *Materials Science and Engineering R*, 74, (**2013**) 211–232.
- [432] Wang Y.Y., Jing, X., *Intrinsically conducting polymers for electromagnetic interference shielding*, *Polymers for Advanced Technologies*, 16, 4 (2005) 344-351.
- [433] Violette J.L.N., White D.R.J., Violette, M.F., *Electromagnetic Compatibility Handbook*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, **1987**.
- [434] Trivedi D.C., *In Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Nalwa H.S., Ed. Wiley, New York, Vol. 2 (**1997**) 505–572.
- [435] Stergiou C.A., Stimoniaris A.Z., Delides C.G., *Hybrid Nanocomposites with Organoclay and Carbon-Based Fillers for EMI Suppression*, *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, 3 (**2015**) 470-476.
- [436] Mittal V., *Polymer Nanotube Nanocomposites — Synthesis, Properties and Applications*. Beverly, MA, USA, Scrivener, **2010**.
- [437] Mamunya Y., Iurzhenko M., *Advances in Progressive Thermoplastic and Thermosetting Polymers, Perspectives and Applications*. Iasi, Romania, Technopress, **2012**.
- [438] Kotsilkova R., *Thermoset Nanocomposites for Engineering Applications*, Shrewsbury, U.K., Smithers Rapra Technology Ltd., **2007**.
- [439] De Vivo B., Lamberti P., Raimo R., Spinelli G., Tucci V., Guadagno L., Raimondo M., Vertuccio L., Vittoria V., Sarto M.S., Tamburrano A., *Electromagnetic and mechanical properties of a multiphase carbonnanotube/clay/epoxy nanocomposite*, *IEEE Int. Symp. Electromagnetic Compatibility*, Rome, Italy, (**2012**) 17–21.
- [440] Clarke B., *A Guide to Characterization of Dielectric Materials at RF and Microwave Frequencies*, London, U.K., The Institute of Measurement and Control-National Physical Laboratory, **2003**.
- [441] Nicolson A.M., Ross G.F., *Measurement of the intrinsic properties of materials by time-domain techniques*, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, Vol. IM-19, 4 (**1970**) 377–382.
- [442] Weir W.B., *Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies*, *Proc. IEEE*, Vol. 62, 1 (**1974**) 33–36.
- [443] Baker-J.J., Janezic M.D., Riddle B.F., Johnk R.T., Kabos P., Holloway C.L., Geyer R.G., Grosvenor C.A., *Measuring the Permittivity and Permeability of Lossy Materials: Solids, Liquids, Metals, Building Materials and Negative-index Materials*, Boulder, CO, USA, Nat. Inst. of Standards and Technol., **2005**.

- [444] Miyagawa H., Rich M.J., Drzal L.T., *Thermo-physical properties of epoxy nanocomposite reinforced by carbo nanotubes and vapour grown carbon fibers*, *Thermochimica Acta*, 442 (2006) 67-73.
- [445] Shen J., Huang W., Wu L., Hu Y., Ye M., *Thermo-physical properties of epoxy nanocomposite reinforced with amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes*, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38, 5 (2007) 1331-1336.
- [446] Shen J., Huang W., Wu L., Hu Y., Ye M., *The reinforcement role of different amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes in epoxy nanocomposites*, *Composites Science and Technology*, 67 (2007) 3041-3050.
- [447] Lewis A.F., *Dynamic mechanical behavior during the thermosetting curing reaction*, *Soc. Plastics Engrs. Trans.*, 3 (1963) 201.
- [448] Bernstein B., Kearsley E.A., Zapas L.J., *A Study of Stress Relaxation with Finite Strain*, *Transaction of Society of Rheology*, 7 (1963) 391.
- [449] α) Nunez L., Fraga Lopez F., Fraga Grueiro L., Rodriguez Anon J.A., *Activation Energies and Rate constants for an epoxy/cure agent reaction*, *Journal of Thermal Analysis*, 47, 3 (1996) 743-750, β) Senich G.A., MacKnight W.J., Scheider N.S., *A dynamic mechanical study of the curing reaction of two epoxy resins*, *Polymer Engineering & Science*, 19, 4 (1979) 313-318.
- [450] Stimoniaris A., Papadopoulou M., Zois H., Kanapitsas A., *The Effect of Fillers' Synergy on the Activation Energies of α -(Glass Transition) and β -(Local) Relaxations in Epoxy Nanocomposites*, 11th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis, Athens, Greece, 75, 2013.
- [451] Wang Q., Dai J., Li W., Wei Z., Jiang J., *The effects of CNT alignment on electrical conductivity and mechanical properties of SWNT/epoxy nanocomposites*, *Composites Science and Technology*, 68, 7-8 (2008) 1644 –1648.
- [452] Cowie J.M.G., *Polymers: Chemistry & Physics of modern materials*, 2nd Ed., Blakie, London, 1991.
- [453] Johari G.P., Goldstein M., *Viscous Liquids and the Glass Transition. II. Secondary Relaxations in Glasses of Rigid Molecules*, *The Journal of Chemical Physics*, 53 (1970) 2372-2388.
- [454] Li G., Lee-Sullivan P., Thring R.W., *Determination of Activation Energy for Glass Transition of an Epoxy Adhesive Using Dynamic Mechanical Analysis*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 60,2 (2000) 377-390.
- [455] Rosu D., Cascaval C.N., Mustata F., Ciobanu C., *Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data*, *Thermochimica Acta*, 383 (2002) 119-127.
- [456] Nielsen L.E., *Cross-linking effect on physical properties of polymers*, *Journal of Macromolecular Science, Part C – Polymer Reviews*, 3, 1 (1969) 69-103.
- [457] Miyamoto T., Sugano T., *Impact Strength of Epoxy Resin*, Central Research Laboratory, Mitsubishi Electric Corporation, Amagasaki, Hyogo, Japan, *Polymer Journal*, 6, 5, (1974) 451-452.
- [458] Katz D., Tobolsky A.V., *Rubber elasticity in highly crosslinked polyesters*, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2 (1964) 1587-1594.
- [459] Ueberreiter K., Kanig G., *Second-Order Transitions and Mesh Distribution Functions of Cross-Linked Polystyrenes*, *The Journal of Chemical Physics*, 18 (1950) 399.
- [460] *Idem.*, *ibid.* 2 (1964) 1587.
- [461] Tobolsky A., Carlson D.W., Indictor N., *Rubber elasticity chain configuration*, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 54, 159 (1961) 175-192.
- [462] Kosmidou T.V., Nikolaidou E., Stimoniaris A.Z., Vatalis A.S., Delides C.G., *Thermal and Dynamical Investigation on the Effect of Aminofunctionalized Carbon Nanotubes Embedded in an Epoxy Matrix*, *Journal of Engineering Science and Technology Review*, 4, 2 (2011) 169-173.
- [463] Jagtap S.B., Ratna D., *Preparation and characterization of rubbery epoxy/multiwall carbon nanotubes composites using amino acid salt assisted dispersion technique*, *eXPRESS Polymer Letters*, 7, 4 (2013) 329-339.
- [464] Kanapitsas A., Zois H., Delides C.G., *Thermomechanical Characterization of Epoxy Nanocomposites Containing Carbon Black or Carbon Nanotubes*, 9th International Duracosys–2010, Patra, Greece, 2010.
- [465] Zois H., Kanapitsas A., Delides C.G., *Thermomechanical Properties of Epoxy Resin/MWCNTs Nanocomposites*, *Proc. NSTI-Nanotech 2010, Anaheim CA, USA*, 2010.
- [466] Liao S.H., Weng C.C., Yen C.Y., Hsiao M.C., Ma C.M., Tsai M.C., Su A., Yen M.Y., Lin M.F., Liu P.L., *Preparation and properties of functionalized multiwalled carbon nanotubes/polypropylene nanocomposite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells*, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 263-270.

- [467] Chen X., Wang J., Lin M., Zhong W., Feng T., Chen X., Chen J., Xue F., *Mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites reinforced with amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes*, *Materials Science and Engineering A*, 492 (2008) 236–242.
- [468] Lee J.H., Jang Y.K., Hong C.E., Kim N.H., Li P., Lee H.L., *Effect of carbon fillers on properties of polymer composite bipolar plates of fuel cells*, *Journal of Power Sources*, 193 (2009) 523-529.
- [469] Yang K., Mingyuan G., Yiping G., Xifeng P., Guohong M., *Effects of carbon nanotube functionalization on the mechanical and thermal properties of epoxy composites*, *Carbon*, 47 (2009) 1723-1737.
- [470] Srivastava V.K., *Modeling and mechanical performance of carbon nanotube/epoxy resin composites*, *Materials and Design*, 39 (2012) 432-436.
- [471] Patsidis A.C., Kalaitzidou K., Anastassopoulos D.L., Vradis A.A., Psarras G.C., *Graphite nanoplatelets and/or barium titanate/polymer nanocomposites: fabrication, thermomechanical properties, dielectric response and energy storage*, *Journal of the Chinese Advanced Materials Society*, 2 (2014) 207-221.
- [472] Qiu S.L., Wang C.S., Wang Y.T., Liu C.G., Chen X.Y., Xie H.F., Huang Y.A., Cheng R.S., *Effects of graphene oxides on the cure behaviors of a tetrafunctional epoxy resin*, *eXPRESS Polymer Letters*, 5, 9 (2011) 809–818.
- [473] Kaniyoor A., Ramaprabhu S., *Hybrid carbon nanostructured ensembles as chemiresistive hydrogen gas sensors*, *Carbon*, 49 (2011) 227 – 236.
- [474] Enotiadis A., Angjeli K., Baldino N., Nicotera I., Gournis D., *Graphene-Based Nafion Nanocomposite Membranes: Enhanced Proton Transport and Water Retention by Novel Organo-functionalized Graphene Oxide Nanosheets*, *Small*, 8, 21 (2012) 3338–3349.
- [475] Karimi B., Ramezanzadeh B., *A comparative study on the effects of ultrathin luminescent grapheme oxide quantum dot (GOQD) and graphene oxide (GO) nanosheets on the interfacial interactions and mechanical properties of an epoxy composite*, *Journal Colloid and Interface Science*, 493 (2017) 62-76.
- [476] Zhang W., Blackburn R.S., Dehghani-Sanij A.A., *Effect of carbon black concentration on electrical conductivity of epoxy-carbon black-silica nanocomposites*, *J. Mater. Sci.*, 42, (2007) 7861-7865.
- [477] Grigoryeva O., Fainleib A., Tolstov A., Pissis P., Spanoudaki A. Vatalis A., Delides C.G., *Thermal analysis of thermoplastic elastomers based on recycled polyethylenes and ground tyre rubber*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 86, 1 (2006) 229-233.
- [478] Guinier A., *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, Editor: W. H. Freeman and Company, San Francisco USA (1963)
- [479] Kakudo M., Kasai N., *X-ray Diffraction by Polymers*, Elsevier Publishing Company (1972).
- [480] Stergiou A.C., *CRYSTWIN ver. 3", Program for determination of crystallinity, by deconvolution-fitting of XRD profile*, Department of Physics, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki, (2006).
- [481] Stergiou C.A., Kosmidou T.V., Delides C.G., *A new approach of segmental orientation in amorphous epoxy resin/carbon black nanocomposites*, (ELEP) 7th Hellenic Polymer Conference, Ioannina, September 28th - October 1st (2008).
- [482] Delides C.G., Hayward D., Pethrick R.A., Vatalis A.S., *Real time dielectric investigations of phase separation and cure in rubber modified epoxy resin systems*, *European Polymer Journal*, 28, (1992) 505-512.
- [483] Delides C.G., Hayward D., Pethrick R.A., Vatalis A.S., *Dielectric and morphological investigations of phase separation and cure in rubber-modified epoxy resins, Comparison between TETA- and DDM-based systems*. *Journal of Applied Polymer Science*, 47 (1993) 2037-2051.
- [484] Delides C.G., Vatalis A.S., Pissis P., Pethrick R.A., *Dielectric and thermally stimulated discharge current studies of rubber-modified epoxy resin*, *Journal of Macromolecular Science (Physics)*, 32 (1993) 261-274.
- [485] Shi J.-F., Inglefield P.T., Jones A.A., Meadows M.D., *Sub-Glass Transition Motions in Linear and Cross-Linked Bisphenol-Type Epoxy Resins by Deuterium Line Shape NMR*, *Macromolecules*, 29, 2 (1996) 605–609.
- [486] Chen Y., Zhou S., Yang H., Gu G., Wu L., *Preparation and characterization of nanocomposite polyurethane*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 279, 2, (2004) 370–378.
- [487] Stimoniaris A.Z., Kosmidou T.V., Vatalis A.S., Delides C.G., Kanapitsas A., Pissis P., *Dielectric and Mechanical Studies of Epoxy Resin Filled with Carbon Black Subjected to Various Curing Conditions*, ICSAM 2007, The International Conference on Structural Analysis of Advanced Materials, Patra, Greece (2007).

- [488] Koysuren O., Yesil S., Bayram G., Effect of composite preparation techniques on electrical and mechanical properties and morphology of nylon 6 based conductive polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 102 (2006) 2520–2526.
- [489] Akelah A., Kelly, P., Qutubuddin S., Moet A., *Synthesis and characterization of epoxyphilic montmorillonites*, *Clay Miner*, 29 (1994) 169-178.
- [490] Fouchal F., Knight J.A.G., Dickens P., Garrington N., *On-line Monitoring of Epoxy Resin Cure using Infrared Spectroscopy*, *Review of Progress in Quantitative Non-destructive Evaluation*, Iowa State University, 615 (2002) 961–968.
- [491] Stimoniaris A.Z., Stergiou C.A., Delides C.G., *A detailed study of α -relaxation in epoxy/carbon nanoparticles composites using computational analysis*, *eXPRESS Polymer Letters*, 6, 2 (2012) 120–128.
- [492] Pethrick R.A., *Polymer Structure Characterization*, RSC Publishing, Cambridge UK, 250-257, 2014.
- [493] Thongsang S., Sombatsompop N., *Effect of NaOH and Si69 Treatments on the Properties of Fly Ash /Natural Rubber Composites*, *Polymer Composites*, 27, 30 (2006) 34-40.
- [494] Katara S., Kabra S., Sharma A., Hada R., Rani A., *Surface modification of fly ash by thermal activation: A DR/FTIR study*, *International Res. Journal of Pure & Applied Chemistry* 3, 4 (2013) 299-307.
- [495] Bonda S., Mohanty S., Nayak S.K., *Surface characterization of modified fly ash for polymer filler applications: A case study with polypropylene*, *Materials Express*, 4, 5 (2014) 384-392.
- [496] Darroudi, M., Bagherpour M., Hosseini H.A., Ebrahimi M., *Biopolymer-assisted green synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles*, *Ceramics International*, 42, 3 (2016) 3816-3819.
- [497] Wu G., Gu J., Zhao X., *Preparation and dynamic mechanical properties of polyurethane-modified epoxy composites filled with functionalized fly ash particulates*, *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 3 (2007) 1118-1126.
- [498] Dharmalingam U., Dhanasekaran M., Balasubramanian K., Kandasamy R., *Surface treated fly ash filled modified epoxy composites*, *Polímeros*, 25, 6 (2015) 540-546.
- [499] González M.G., Cabanelas J.C., Baselga J., *Applications of FTIR on epoxy resins - identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake*, in Theophanides T.M.: *Infrared Spectroscopy - Materials Science Engineering and Technology*, 261-284, Rijeka: In Tech Pub., 2012.
- [500] Nagendiran S., Badghaish A., Hussein I.A., Shuaib A.N., Furquan S.A., Al-Mehthel M.H., *Epoxy/Oil Fly Ash Composites Prepared Through In Situ Polymerization: Enhancement of Thermal and Mechanical Properties*, *Polymer Composites*, 37, 2 (2014) 512-522.
- [501] Ibraheem S., Standard O., Koshy P., Devasahyam S., Bandyopadhyay S., *SEM study of debonding/pull-out features & FTIR analysis of bonding in fly ash-epoxy particulate composites*, *International Journal of Enhanced Research in Science, Technology & Engineering*, 5, 3, (2016) 230-244.
- [502] Skoura E., Karanastasis A., Stimoniaris A.Z., Avgeropoulos A., Karakassides M.A., Gournis D., *Surface modification of Fly Ash and l'ts incorporation in Polystyrene-block-Polybutadiene copolymers*, 7th Panhellenic Symposium on Porous Material, Ioannina, Greece, 38, 2016.
- [503] Litina K., Miriouni A., Gournis D., Karakassides M.A., Georgiou N., Klontzas E., Ntoukas E., Avgeropoulos A., *Nanocomposites of polystyrene-b-polyisoprene copolymer with layered silicates and carbon nanotubes*, *European Polymer Journal*, 42 (2006) 2098-2107.
- [504] Das R., Banerjee S.L., Kumar R., Kundu P.P., *Development of sustainable elastomeric engineering nanocomposites from linseed oil with improved mechanical stability and thermally induced shape memory properties*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 35 (2016) 388-399.
- [505] Parvaiz M.R., Mohanty S., Nayak S.K., Mahanwar P.A., *Effect of surface modification of fly ash on the mechanical, thermal, electrical and morphological properties of polyetheretherketone composites*, *Materials Science and Engineering A*, 528 (2011) 4277–428.
- [506] Ren J., Casanueva B.F., Mitchell C.A., Krishnamoorti R., *Disorientation kinetics of aligned polymer layered silicate nanocomposites*, *Macromolecules*, 36 (2003) 4188-4194.
- [507] Kim J.A., Seong D.G., Kang T.J., Youn J.R., *Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites*, *Carbon*, 44 (2006) 1898-1905.
- [508] Liu L., Grunlan J.C., *Clay Assisted Dispersion of Carbon Nanotubes in Conductive Epoxy Nanocomposites*, *Advanced Functional Materials*, 17, 14 (2007) 2343–2348.
- [509] Ajayan P.M., Schadler L.S., Braun P.V., *Nanocomposite Science and Technology*, Weinheim, Germany, Wiley-VCH, 2003.
- [510] Nelson J.K., *Dielectric Polymer Nanocomposites*. New York, NY, USA, Springer, 2010.
- [511] Utracki L.A., *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*. Shrewsbury, U.K., Rapra Tech. Ltd., 2004.
- [512] Sinha Ray S., *Clay-Containing Polymer Nanocomposites: From Fundamentals to Real Applications*, Oxford, U.K., Elsevier, 2013.

- [513] Reddy B., *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, Rijeka, Croatia, InTech, **2011**.
- [514] Chrissafis K., Bikiaris D., *Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers*, *Thermochimica Acta*, 523 (**2011**) 1–24.
- [515] Moulson A.J., Herbert J.M., *Electroceraamics*, Chichester, U.K., Wiley, **2003**.
- [516] Kao K.C., *Dielectric Phenomena in Solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes*, London, U.K., Elsevier, **2004**.
- [517] Chen L.F., Ong C.K., Neo C.P., Varadan V.V., Varadan V.K., *Microwave Electronics: Measurement and Materials Characterization*. Chichester, U.K., Wiley, **2004**.
- [518] Livi A., Levita G., Rolla P.A., *Dielectric behavior at microwave frequencies of an epoxy resin during crosslinking*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 50 (**1993**) 1583–1590.
- [519] Nikolaidis A.K., Achilias D.S., Karayannidis G.P., *Synthesis and characterization of PMMA/organomodified montmorillonite nanocomposites prepared by in situ bulk polymerization*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50 (**2011**) 571–579.
- [520] Roy M., Nelson J.K., MacCrone R.K., Schadler L.S., Reed C.W., Keefe R., *Polymer nanocomposite dielectrics - the role of the interface*, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 12, 4 (**2005**) 629–643.
- [521] Singha S., Thomas M.J., *Permittivity and tan delta characteristics of epoxy nanocomposites in the frequency range of 1 MHz-1 GHz*, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 15, 1 (**2008**) 2–11.
- [522] Vo L.T., Anastasiadis S.H., Giannelis E.P., *Dielectric study of polystyrene-co-butadiene composites with carbon black, silica and nanoclay*, *Macromolecules*, 44 (**2011**) 6162–6171.
- [523] Wang Q., Chen G., *Effect of nanofillers on the dielectric properties of epoxy nanocomposites*, *Adv. Mater. Res.*, 1 (**2012**) 93–107.
- [524] Lee M., Kim W., Ku J., Kim Y.D., Min B.H., Kim J.H., *Influence of nanoclays on electrical and morphological properties of thermoplastic polyurethane/multiwalled carbon nanotube/clay nanocomposites*, *J. Appl. Pol. Sci.*, 127 (**2012**) 4233–4240.
- [525] Sene T.S., Da Silva L.V., Amico S.C., Becker D., Ramirez A.M., Coelho L.F.A., *Glass fiber hybrid composites molded by RTM using a dispersion of carbon nanotubes/clay in epoxy*, *Materials Research*, 16 (**2013**) 1128–1233.
- [526] Konishi Y., Cakmak M., *Nanoparticle induced network self-assembly in polymer-carbon black composites*, *Polymer*, 47 (**2006**) 5371–5391.
- [527] Etika K.C., Liu L., Hess L.A., Grunlan J.C., *The influence of synergistic stabilization of carbon black and clay on the electrical and mechanical properties of epoxy composites*, *Carbon*, 47 (**2009**) 3128–3136.
- [528] Praveen S., Chattopadhyay P.K., Albert P., Dalvi V.G., Chakraborty B.C., Chattopadhyay S., *Synergistic effect of carbon black and nanoclay fillers in styrene butadiene rubber matrix: Development of dual structure*, *Comp. Part. A*, 40 (**2009**) 309–316.
- [529] Bhattacharya M., Bhowmick A.K., *Synergy in carbon black-filled natural rubber nanocomposites. Part I: Mechanical, dynamic mechanical properties and morphology*, *J. Mater. Sci.*, 45 (**2010**) 6126–6138.
- [530] Decrossas E., El Sabbagh M.A., Hanna V.F., El-Ghazaly S.M., *Rigorous characterization of carbon nanotube complex permittivity over a broadband of RF frequencies*, *IEEE Trans. Electromagn. Compat.*, 54, 1 (**2012**) 81–87.
- [531] Hotta M., Hayashi M., Lanagan M.T., Agrawal D.K., Nagata K., *Complex permittivity of graphite carbon black and coal powders in the ranges of X-band frequencies (8.2 to 12.4 GHz) and between 1 and 10 GHz*, *ISIJ International*, 51 (**2011**) 1766–1772.
- [532] Micheli D., Pastore R., Gradoni G., Marchetti M., *Tunable nanostructured composite with built-in metallic wire-grid electrode*, *AIP Adv.*, 3 (**2013**) 112132-1–7.
- [533] Lagarkov A.N., Sarychev A.K., *Electromagnetic properties of composites containing elongated conducting inclusions*, *Phys. Rev. B*, 53 (1996) 6318–6336.
- [534] Wu J., Kong L., *High microwave permittivity of multiwalled carbon nanotube composites*, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (**2004**) 4956–4958.
- [535] Chojnacki E., Huang Q., Mukherjee A.K., Holland T.B., Tigner M., Cherian K., *Microwave absorption properties of carbon nanotubes dispersed in alumina ceramic*, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, 659 (**2011**) 49–54.
- [536] Pozar D.M., *Microwave Engineering*. Hoboken, NJ, USA: Wiley, **2005**.
- [537] Stergiou C., Litsardakis G., *Design of microwave absorbing coatings with new Ni and La doped SrCo₂-W hexaferrites*, *IEEE Trans. Magnetics*, 48, 4 (**2012**) 1516-1519.

Δημοσιευμένες Εργασίες σε διεθνή περιοδικά με κριτές

- «**Hybrid nanocomposites containing organoclay and carbon nanotubes or carbon black for electromagnetic shielding applications**», C.A. Stergiou, A.Z. Stimoniaris and C.G. Delides, IEEE Electromagnetic Compability, vol. 57, no. 3, p.p. 470-476, Jun. **2015**
- «**Molecular mobility near the filler surface in epoxy/fly ash composites: The effect of filler modification**», A. Stimoniaris, E. Skoura, D. Gournis, M. Karakassides and C. Delides, (submitted)
- «**Polymer/fly ash composite: characterization, properties and applications**», A. Stimoniaris, D. Gournis, M. Karakassides and C. Delides, (under preparation)
- «**Surface modification of fly ash and its incorporation in BS-b-PB copolymers**», E. Skoura, A. Karanastasis, A. Stimoniaris, A. Avgeropoulos, M. Karakassides and D. Gournis (under preparation)

Παρουσιάσεις/Δημοσιεύσεις σε συνέδρια

- «*The synergistic effect of hybrid fillers on the thermomechanical properties of epoxy nanocomposites*», A.Z. Stimoniaris, C.G.Delides, C.A. Stergiou and M.A. Karakassides, 30th Panhellenic Conference on Solid-State Physics and Materials Science, Heraklion, September 21-24, **2014**, p.p. 143.
- «*Epoxy resin/fly ash composites: Effect of sonication time on thermo-mechanical behavior*», A.Z. Stimoniaris, C.G.Delides, A. Kanapitsas and H. Zois, 30th Panhellenic Conference on Solid-State Physics and Materials Science, Heraklion, September 21-24, **2014**, p.p. 144.
- «*The role of preparation procedure on the characteristic thermal parameters of fly ash-reinforced epoxy composites*», H. Zois, A. Stimoniaris, A. Kanapitsas and C. Delides, 6^o Panhellenic Conference on Thermal Analysis, Larissa, 26-28 September, **2014**, p. 7.
- «*Epoxy Resin/Fly Ash Composites: The Effect of Ultrasonication on the Dispersion and Deaggregation of the Filler and on the Thermomechanical Properties*», H. Zois, A. Stimoniaris, A. Kanapitsas, M. Karakassides and C. Delides, 10th Hellenic Polymer Society Conference, Patras, December 4-6, **2014**, p.p. 323-325.
- «*Monitoring the Fly Ash Dispersion in Epoxy Matrix and its Effect on the Thermomechanical Properties of the Obtained Composites*», A.Z. Stimoniaris, H. Zois, A. Kanapitsas, M. Karakassides and C. Delides, 6th International Conference on Structural Analysis of Advanced Materials (**ICSAAM 2015**), Porto, Portugal, September 08 - 11, **2015**, p.p. 183-184.
- «*Thermo-mechanical Characterization of Epoxy/Carbon Black/Graphene Oxide Hybrid Nanocomposites*», A. Stimoniaris, D. Gournis, M. Karakassides and C. Delides, 6th International Conference on Structural Analysis of Advanced Materials (**ICSAAM 2015**), Porto, Portugal, September 08 - 11, **2015**, p.p. 182.

- «*Microwave dielectric and shielding properties of hybrid nanocomposites co-filled with organomodified graphene oxide*», C.A. Stergiou, A.Z. Stimoniaris and C.G. Delides, XXXI Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, Thessaloniki, Greece, September 20-23, **2015**, p.p. 137.
- «*Thermomechanical characterization of hybrid epoxy composites with Carbon-based nanofillers*», A. Stimoniaris, C. Stergiou, M. Karakassides, D. Gournis and C. Delides, XXXI Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, Thessaloniki, Greece, September 20-23, **2015**, p.p. 156.
- «*Polymer/Carbon Based Fillers Nanocomposites: Thermomechanical and Spectroscopic Characterization*», A. Stimoniaris, E. Thomou, D. Gournis, M. Karakassides, C. Delides, 7^o Panhellenic Conference on Thermal Analysis, Ioannina, 27-29 May, **2016**, P 31.
- «*Surface Modification of Fly Ash and Its Incorporation in Polystyrene–Block-Polybutadiene Copolymers*», E. Skoura, A. Karanastasis, A. Stimoniaris, A. Avgeropoulos, M. Karakassides and D. Gournis, 7th Panhellenic Symposium on Porous Materials, Ioannina, June 2-4, **2016**, P 38.
- «*Structure - Property Relationships in Carbon Based Hybrid Polymer Nanocomposites*», A. Stimoniaris, E. Thomou, D. Gournis, M. Karakassides and C. Delides, 13th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (**NN16**), Thessaloniki, Greece, July 05 - 08, **2016**, p.p. 164.
- «*Thermomechanical characterization and behavior of epoxy/fly ash composites*», A. Stimoniaris, H. Zois, A. Kanapitsas, and C. Delides, XXXII Panhellenic Conference on Solid-State Physics and Materials Science, Ioannina, September 18-21, **2016**, p.p. 407.
- «*Structure–Properties Relationship of Thermoset and Thermoplastic Nanocomposites Filled with Fly Ash*», A. Stimoniaris, E. Skoura, A. Karanastasis, A. Avgeropoulos, M. Karakassides, D. Gournis and C. Delides, XXXII Panhellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, Ioannina, Greece, September 18-21, **2016**, p.p. 408.
- «*Thermal and dynamic mechanical characterization of Epoxy Resin/Fly Ash composites by SEM, DMA, DSC and TGA techniques*», A. Stimoniaris, A. Pappa and C. Delides, 11th Hellenic Polymer Society International Conference, Heraklion, Crete, Greece, November 03-05, **2016**, p.p. 212-213.
- «*The effect of filler structure on the β -relaxation in epoxy/carbon fillers nanocomposites*», A. Stimoniaris, D. Gournis, M. Karakassides and C. Delides, 14th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (**NN17**), Thessaloniki, Greece, July 04 - 07, **2017**, p.p. 120.
- «*The effect of clay incorporation on the surface charge transport of corona-charged epoxy/CNTs nanocomposites*», A. Stimoniaris and C. Delides, EUROMAT 2017, Thessaloniki, Greece, September 17-22, **2017**, p.p. 146.

- «*Structure and dynamic behavior of epoxy/graphene oxide nanocomposites in dependency of mass fraction and surface modification*», A. Stimoniaris, D. Gournis, M. Karakassides and C. Delides, 15th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (**NN18**), Thessaloniki, Greece, July 03 - 06, **2018**, accepted.
