



ΕΠΑνΕΚ 2014-2020 ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΑΝΤΑΓΩΝΙΣΤΙΚΟΤΗΤΑ • ΕΠΙΧΕΙΡΗΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ • ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΡΟΣΚΛΗΣΗ ΕΙΔΙΚΩΝ ΔΡΑΣΕΩΝ

«ΥΔΑΤΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ», «ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ», «ΑΝΟΙΚΤΗ ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ ΣΤΟΝ ΠΟΛΙΤΙΣΜΟ»

Βιομηχανική ανάπτυξη αναπνεύσιμων μεμβρανών οροφής
με ενσωμάτωση νανοδομών άνθρακα σε πολυολεφινικά φίλμ

ΑΝΑΠΝΟΗ ΟΡΟΦΗΣ



[ΚΩΔΙΚΟΣ ΕΡΓΟΥ: Τ6ΥΒΠ-00337]

ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ



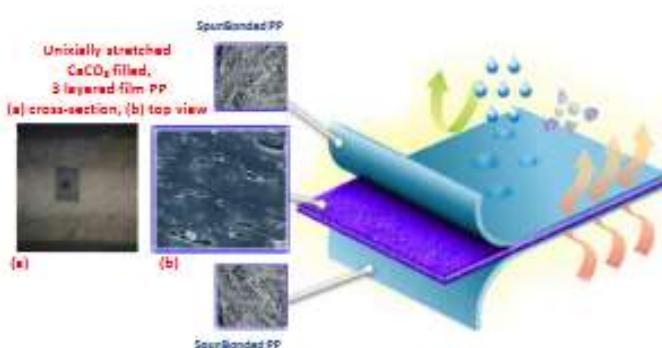
ROOF BREATH

1.1.α. Αντικείμενο και Στόχοι του Έργου

Στόχο του έργου αποτελεί η ανάπτυξη αναπνεύσιμων υμενίων αποτελούμενων από μήτρα πολυπροπυλενίου (PP) ή πολυαιθυλενίου (PE), στην οποία ενσωματώνονται επιλεγμένα νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα. Το νέο σύνθετο υλικό θα προσφέρει μια βελτιωμένη εναλλακτική λύση κυρίως ως προς τη σχέση απόδοσης/κόστους έναντι των υπαρχόντων τυποποιημένων υμενίων από σύνθετα υλικά (πολυπροπυλενίου / ανθρακικού ασβεστίου-CaCO₃). Η βελτιστοποίηση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων, η οποία βασίζεται στη χρησιμοποίηση νανοδομών άνθρακα ως ένα από τα υλικά πληρώσεως, θα επιτρέψει τον έλεγχο της διαπερατότητας γενικά των αερίων και ειδικότερα των υδρατμών, για την εφαρμογή του υλικού ως εκλεκτική μεμβράνη για πλήθος βιομηχανικών εφαρμογών, όπως συστήματα φίλτρων, μεμβράνες για συσκευασίες και για κατασκευές στέγης σπιτιών. Η τελευταία εφαρμογή αποτελεί και τον κύριο στόχο της παρούσας πρότασης. Η ενσωμάτωση τροποποιημένων νανοδομών άνθρακα κατά τη διάρκεια της συνθετικής διαδικασίας στοχεύει στη συνδυαστική δράση νανοδομών άνθρακα-CaCO₃, για τη βελτίωση της αναπνευσιμότητας, η οποία στο βέλτιστο σενάριο θα οδηγήσει στην παράκαμψη/αποφυγή του δαπανηρού σκέλους του μονοαξονικού εφελκυσμού του υμενίου που υποχρεωτικά πραγματοποιείται στα εμπορικά προϊόντα για ενίσχυση της αναπνευσιμότητας. Προκειμένου να επιτευχθούν οι αναφερθέντες στόχοι, το ΙΤΕ θα επικεντρωθεί στο σχεδιασμό των ιδιοτήτων των πληρωτικών μέσων τα οποία βασίζονται σε νανοδομές άνθρακα χρησιμοποιώντας ως παραμέτρους τη δομή (SWCNT, MWCNT, γραφένιο, γραφένιο πολλαπλών στρωμάτων), τη χημεία (λειτουργικές επιφανειακές ομάδες που επηρεάζουν την υδροφιλότητα και τη διασπορά στα υμένια) καθώς και την αρχιτεκτονική (ο προσανατολισμός εντός της μήτρας ο οποίος επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες και τους μηχανισμούς μεταφοράς υδρατμών/αερίων). Μέσα από τη στενή συνεργασία μεταξύ του ερευνητικού ιδρύματος και των βιομηχανικών εταιρίων, θα πραγματοποιηθεί μια αδιάλεπτη μεταφορά γνώσης για τη διασφάλιση ανάπτυξης ενός βελτιστοποιημένου σύνθετου υλικού. Σε αρχικό πειραματικό στάδιο θα (επανα)προσδιοριστούν & αριστοποιηθούν παράμετροι με στόχο τη διαμόρφωση της κατάλληλης διεργασίας σε βιομηχανική κλίμακα. Κατά τη διάρκεια των τελικών διαδικασιών της σύνθεσης και της χύτευσης μέσω εξώθησης με εμφύσηση, θα υπάρχει διαρκής ανταλλαγή δεδομένων μεταξύ του ερευνητικού και των βιομηχανικών εταιρίων για να διασφαλιστεί η επιτυχής μεταφορά των βελτιστων παραμέτρων της εργαστηριακής κλίμακας στην ανάπτυξη/παραγωγή ενός βιομηχανικού προϊόντος. Οι νέες μεμβράνες που θα προκύψουν θα χαρακτηριστούν πλήρως και θα υποβληθούν σε όλες τις υποχρεωτικές δοκιμές και πρωτόκολλα για την πιστοποίηση του προϊόντος. Με την επιτυχή επίτευξη των στόχων του προγράμματος, τα αποτελέσματα θα διαδοθούν μέσω δημοσιεύσεων, αναφορών καθώς και παρουσιάσεων σε συνέδρια με συναφές γνωστικό αντικείμενο. Οι εταιρείες που συμμετέχουν θα αναπτύξουν νέα ανταγωνιστικά προϊόντα που θα αυξήσουν τη συμμετοχή τους στην αγορά, θα βελτιώσουν την τεχνογνωσία τους στον τομέα δραστηριότητάς τους και θα προσφέρουν

οικονομικά αποδοτικές λύσεις στον τελικό χρήστη. Εάν τα αποτελέσματα αποδειχθούν ικανοποιητικά θα γίνουν έγκαιρα οι απαραίτητες διαδικασίες για τη λήψη δυπλώματος ευρεσιτεχνίας. Τα νέα παραγόμενα προϊόντα θα είναι από σύνθετα υλικά που θα συνδυάζουν το PP ή το PE με νανοδαμές άνθρακα και CaCO_3 , τα οποία θα χρησιμοποιηθούν τελικά για την παραγωγή αναπνεύσιμων μεμβρανών κατάλληλων για εφαρμογή σε στέγες. Στόχος είναι η ανάδειξη μιας εναλλακτικής πρότασης παραγωγής πολυμερικών αναπνεύσιμων υμενίων σε ένα μόνο στάδιο αυτό της διεργασίας εξώθησης αποφεύγοντας το διατανηρό δυπλό στάδιο εξώθησης και εφελκυσμού. Η μεμβράνη που θα αναπτυχθεί θα στοχεύει στην επίτευξη υψηλής αντοχής, αυξημένης αναπνευσμότητας, ευκολίας στις διεργασίες παραγωγής και μεγάλου χρόνου ζωής εξασφαλίζοντας παράλληλα τη χρησιμοποίηση του χαμηλότερου δυνατού ποσοστού πρόσθιτης ουσίας. Με αυτόν τον τρόπο θα αντικαταστήσει συμβατικές μεμβράνες που διαθέτουν υψηλή μηχανική αντοχή και μεγάλη διάρκεια ζωής χωρίς όμως υψηλή αναπνευσμότητα όπως τα υμένια TPU¹ και TPE². Το υπάρχον προϊόν παρουσιάζει WVTR³ 1000 - 1500 gr / m² / ημέρα, συρρίκνωση μικρότερη από 5% σε MD⁴ και 1% σε TD⁵ και χαμηλή αντοχή, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την ανάγκη για επιπλέον στρώσεις με μη υφαντή πλέξη. Τα διεθνή πρότυπα απαιτούν τη διατήρηση πάνω από 65% των ιδιοτήτων των υλικών μετά από έκθεση για 14 ημέρες σε υπεριώδες φως και 90 ημέρες σε φούρνο στους 80 °C. Η τρέχουσα λύση οριακά καλύπτει αυτές τις απαιτήσεις. Ο κύριος στόχος αυτού του έργου είναι η ανάπτυξη μιας νέας μεμβράνης που θα παρουσιάσει WVTR υψηλότερο από 1500 gr / m² / ημέρα, συρρίκνωση κάτω από 2% σε MD και 0% σε TD με αυξημένη αντοχή που θα εξασφαλίσει αποτελεσματικά την τήρηση του Διεθνούς Προτύπου.

Τα Πλαστικά Θράκης διαθέτουν εμπορικά τα "τριστρωματικά" Spunbonded/ μονοαξονικά εφελκυσμένο υμένιο PP με ~33-66 % κ.β. CaCO_3 /Spunbonded μη-υφασμένα αναπνεύσιμα προϊόντα (S/UOPP(CaCO_3)/S)



Σχηματική απεικόνιση ενός S/UOPP(CaCO_3)/S πολυπροπυλενικού μη υφασμένου προϊόντος με τυπικές συγκρίσιμες φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης από Spunbonded PP / Μονοαξονικά εφελκυσμένο φύλμ PP με ~33-66% κ.β. CaCO_3 / Spunbonded PP και αριστερά προφίλ φωτογραφία μικροσκοπίου του επίσης τριστρωματικού ενδιάμεσου φύλμ.

Απεικονίζεται ο σχηματισμός πορώδους με μονοαξονικό εφελκυσμό πολυολεφινικής μήτρας με ενσωματωμένα μικροσωματίδια/νανοσωματίδια CaCO_3 . Η μέση διάμετρος πόρων υπολογίστηκε της τάξης του ήμισου του μέσου μεγέθους των μικρο/νανοσωματίδων CaCO_3 .⁶

Το S/UOPP(CaCO_3)/S απαρτίζεται από ένα σάντουιτς Spunbond/μονοαξονικά εφελκυσμένο φύλμ PP με ~33-66% κ.β. CaCO_3 /Spunbond όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, ενώ παρατίθενται επίσης και τυπικές φωτογραφίες ηλεκτρονικού & οπτικού μικροσκοπίου από τα επιμέρους μέρη του S/UOPP(CaCO_3)/S.

Το μονοαξονικά εφελκυσμένο υμένιο PP με ενσωματωμένο ~33-66 % κ.β. CaCO_3 (μη μικροϊνικό προϊόν) είναι αυτό που δίνει τις ιδιότητες αναπνευσμότητας στο τελικό μη-υφασμένο προϊόν. Τα υλικά, κυρίως ισοτακτικό πολυπροπυλενίο και μικρο/νανοσωματίδια CaCO_3 , αναμιγνύονται και κατόπιν εξωθούνται στους ~230°C προς παρασκευή πελλέτων. Κατόπιν οι πελλέτες εξωθούνται στην ίδια θερμοκρασία προς παρασκευή φύλμ. Το φύλμ εφελκύεται μονοαξονικά (ή διαξονικά ή/και διαδοχικά) στους 90-120°C για ένα τελικό βαθμό εφελκυσμού $\lambda=2-5$ στην κατεύθυνση της μηχανής (ή σε κάθε κατεύθυνση ή ανάλογα την κατεύθυνση) και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παρασκευή μιας πορώδους μεμβράνης/φύλου. Στο πιο πάνω σχήμα απεικονίζεται ο σχηματισμός πορώδους με μονοαξονικό εφελκυσμό πολυολεφινικής μήτρας με ενσωματωμένα μικροσωματίδια/νανοσωματίδια CaCO_3 . Η μέση διάμετρος πόρων υπολογίστηκε της τάξης του ήμισου του μέσου μεγέθους των μικρο/νανοσωματίδων CaCO_3 .⁶

¹ TPU: thermoplastic polyurethane – θερμοπλαστική πολωσυρεθάνη

² TPE: thermoplastic elastomer – θερμοπλαστικό ελαστομέρες

³ WVTR: Water Vapor Transmission Rate ή Ρυθμός Μεταφοράς Υδρατμών

⁴ MD: Machine Direction – κατεύθυνση μηχανής

⁵ TD: Transversal Direction – εγκάρσια κατεύθυνση

⁶ S. Nago, S. Nakamura, Y. Mizutani, "Structure of Microporous Polypropylene Sheets Containing CaCO_3 Filler" J. Appl. Polym. Sci. 45, 1527-1535 (1992).

Νανοδομές άνθρακα (CNTs και γραφένιο) - Εισαγωγή σε πολυμερικές μήτρες – Μηχανικές ιδιότητες & Αναπνευσιμότητα

Οι **νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs)** και το γραφένιο διαθέτουν μερικές πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες: είναι από τα ανθεκτικότερα υλικά και καλοί αγωγοί της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Οι CNTs αλλά ιδιαιτέρως ένα από τα χημικά παράγωγα του γραφενίου, το **οξείδιο του γραφενίου (GO)**, φύλλο γραφενίου στο οποίο έχουν προσδεθεί με τυχαίο τρόπο διάφορες χημικές ομάδες, όπως για παράδειγμα υδροξύλιο (-OH) έχουν προταθεί ως υλικά ιδιαιτέρων διαπερατά από υδρατμούς. Στοίβαγμα φύλλων γραφενίου⁷ (διπλανή εικόνα) οδήγησε στη



δημιουργία φυλλόμορφων μεμβρανών που αν και έχουν μικρό πάχος (διαστάσεις μμ) εντούτοις παραμένουν ανθεκτικές, εύκαμπτες και λειτουργικές. Πέραν της μεγάλης διαπερατότητας που η μεμβράνη εμφανίζει στους υδρατμούς η επιτρόσθετη ισχυρή επιλεκτικότητα (πρακτικά μηδενική διαπίδυση στα υπόλοιπα αέρια, ακόμα και στο He) της προσδίδει επιπλέον πλεονεκτήματα. Η ερευνητική ομάδα του ITE/ΙΕΧΜΗ έχει πρόσφατα μελετήσει την επίδραση της χημικής δομής των φύλλων του γραφενίου στη διαπερατότητά τους σε υδρατμούς.⁸

Εκτός από το γραφένιο, οι CNTs έχουν επίσης προταθεί ως συστήματα,

Σχηματική αναπαράσταση της διαπίδυσης υδρατμών δια μέσου φύλλων γραφενίου⁹

τα οποία ενισχύουν τη διαπερατότητα σε υδρατμούς,⁹ και είναι ένα πρόσθετο στο οποίο ο ερευνητικός εταίρος του ROOF-BREATH (ΙΕΧΜΗ) έχει ιδιαίτερη εμπειρία τόσο στη χρησιμοποίησή του σε πολυ-ολεφινικές μήτρες όσο και στην επιφανειακή τροποποίησή του για τον έλεγχο της διασποράς¹⁰ του και τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων διαπερατότητας σε διάφορα αέρια του τελικού σύνθετου υλικού.¹¹ Η ροή του νερού μέσω μεμβρανών αποτελούμενων από συστοιχίες CNTs αναφέρεται⁹ αυξημένη κατά τάξεις μεγέθους συγκριτικά με την προβλεπόμενη από τη συμβατική θεωρία ροής ρευστών. Αυτό αποδίδεται στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους όπως στους υψηλούς λόγους μήκους προς τη διάμετρο (το μεγάλο aspect ratio), στα λεία χημικά αδρανή γραφιτικά τους τοιχώματα αλλά και στις εσωτερικές διαμέτρους-τους της τάξης της νανο-κλίμακας. Οπότε ο συνδυασμός αυτός αποτελεί εχέγγυο για ταυτόχρονη ταχεία μεταφορά νερού και υψηλή εκλεκτικότητα (βλέπε εσωτερικές νανο-διαμέτρους τους), παράμετροι που συμβατικά είναι συμπληρωματικές.

Ενσωμάτωση των νανοδομών άνθρακα (NCs)

Το σύνθετο αυτό υλικό θα πρέπει να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μεμβράνη με επιλεκτικότητα σε υδρατμούς και παράλληλα να διαθέτει τις απαιτούμενες μηχανικές ιδιότητες που διαθέτει το αντίστοιχο υλικό ενός μη υφασμένου προϊόντος που υπάρχει ήδη στο εμπόριο, δηλαδή να πληροί τις προϋποθέσεις που επιβάλλονται από τα Πλαστικά Θράκης, Συντονιστή φορέα του έργου. Η διαμόρφωση του τελικού σύνθετου υλικού θα επιχειρηθεί με:

1. Θερμική ανάμιξη του πολυμερούς (PP ή PE) με τα NCs. Στην περίπτωση αυτή θα δοκιμασθούν διαφορετικές θερμοκρασίες, χρόνοι και ταχύτητες ανάμιξης σε αδρανή ατμόσφαιρα (αζώτου) με στόχο τον καθορισμό των παραμέτρων παρασκευής ενός σύνθετου υλικού που διαθέτει τις βελτιστες ιδιότητες.
2. Θερμική ανάμιξη του πολυμερούς (PP ή PE) με χημικά τροποποιημένα NCs. Η χημική τροποποίηση (μέσω δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών) των γραφιτικών τοιχωμάτων θα γίνει με ομάδες πολυολεφινικού τύπου. Το εγχείρημα αυτό έχει ήδη επιχειρηθεί από τους Y. Lin et al.,¹² με αποτελεσματικότητα αφενός μεν ως προς την βελτίωση της διασποράς και αφετέρου ως προς την βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των αναπτυσσόμενων σύνθετων υλικών. Η ερευνητική ομάδα του ITE/ΙΕΧΜΗ διαθέτει ευρύτερη¹³ αλλά και παραπλήσια εμπειρία¹⁰ σχετιζόμενη με πρωτόκολλα χημικής τροποποίησης νανοσωλήνων άνθρακα που διαθέτουν καρβοξυλικές ομάδες με αμινομάδες, οι οποίες στη συνέχεια αντιδρούν με αλυσίδες PP με τερματικό μαλεϊκό ανυδρίτη. Σε περίπτωση απουσίας των καρβοξυλικών ομάδων από τη δομή του GO, τεχνικές

⁷ R.R. Nair, et al. "Unimpeded permeation of water through He-leak-tight graphene-based membranes", *Science*, **335**, 442 (2012)

⁸ K.S. Andrikopoulos, G. Bounos, D. Tasis, L. Sygellou, V. Drakopoulos, G.A. Voyatzis, "The Effect of Thermal Reduction on the Water Vapor Permeation in Graphene Oxide Membranes", *Advanced Materials Interfaces*, **1**, 1400250 (2014)

⁹ J.K. Holt, et al. "Fast Mass Transport Through Sub-2-Nanometer Carbon Nanotubes", *Science*, **312**, 1034 (2006)

¹⁰ G. Bounos, K.S. Andrikopoulos, T.K. Karachalios, G.A. Voyatzis "Evaluation of multi-walled carbon nanotube concentrations in polymer nanocomposites by Raman spectroscopy" *Carbon*, **76**, 301-309 (2014)

¹¹ G. Bounos, K.S. Andrikopoulos, H. Moschopoulou, G.Ch. Lainioti, D. Roilo, R. Checchetto, T. Ioannides, J.K. Kallitsis, G.A. Voyatzis, "Enhancing Water Vapor Permeability in Mixed Matrix Polypropylene Membranes Through Carbon Nanotubes Dispersion", *J. Membr. Sci.*, **524**, 576-584 (2017)

¹² Y. Lin, et al., "Preparation & characterization of covalent polymer functionalized graphene oxide" *J Mater Chem*, **21**, 3455 (2011).

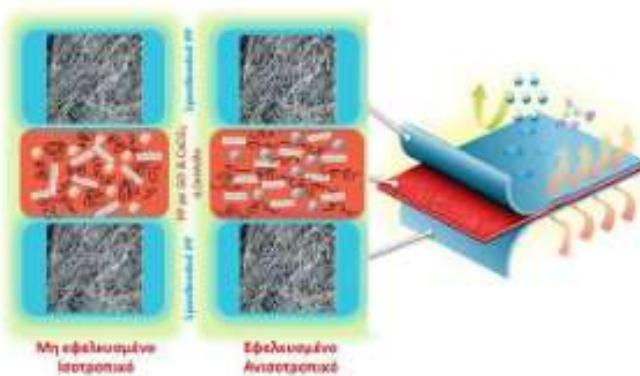
¹³ L. Sygellou, et al. ... J.K. Kallitsis, A. Siokou "Evaluation of the electronic properties of perfluorophenyl functionalized quinolines and their hybrids with carbon nanostructures" *PCCP* **18**, 4154 (2016); S. Kourkouli, et al. ... K. Papagelis, J.K. Kallitsis, "Electronic Properties of Semiconducting Polymer-Functionalized Single Wall Carbon Nanotubes", *Macromolecules* **46**, 2590 (2013)

προσκόλλησης ενεργών ριζών που έχουν προκύψει από την θερμική διάσπαση υπεροξειδίων¹⁴ θα δοκιμασθούν για την βελτιστοποίηση των αλληλεπιδράσεων στις διεπιφάνειες πολυολεφινών – GO και κατ' επέκταση των μηχανικών ιδιοτήτων των συνθέτων.

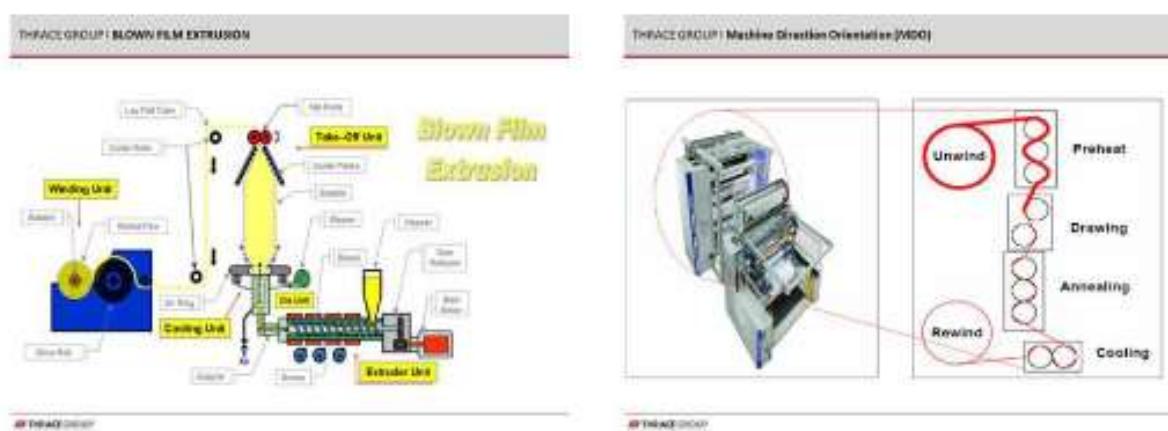
Όσον αφορά στις μηχανικές ιδιότητες σύνθετων υλικών με παράγωγα γραφενίου, έχει δειχθεί πως σύνθετα εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένα με νανο-πλακίδια γραφενίου παρουσιάζουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες τόσο όσον αφορά στην τάση στο ογμείο θραύσης (fracture toughness) κατά ~65% όσο και στο μέτρο ελαστικότητας σε παραμόρφωση κάμψης (flexural modulus) κατά ~16%.¹⁵ Παρόμοια αποτελέσματα έχουν βρεθεί για σύνθετα πολυμερικά δοκίμια νανο-φυλλιδίων γραφενίου με φθορίδιο πολυβινυλίδιο (PVDF). Πιο συγκεκριμένα έχει βρεθεί πως το μέτρο ελαστικότητας αυξάνεται αυξανομένης της συγκέντρωσης των νανο-δομών γραφενίου τόσο για παραμορφώσεις τάσης όσο και για παραμορφώσεις κάμψης.¹⁶

Σύνθετα δοκίμια με CaCO_3 ή και νανοδομές άνθρακα

Επιστέγασμα των παραπάνω αποτελεί η προσπάθεια ενσωμάτωσης CaCO_3 ή/και NCs σε πολυολεφινικές μήτρες με στόχο τη βελτίωση αφενός μεν της αναπνευσιμότητας αφετέρου δε των μηχανικών ιδιοτήτων για το συγκερασμό των "καλών" ιδιοτήτων των επιμέρους συστατικών. Στο γειτονικό σχήμα απεικονίζεται παραστατικά η δομή ενός ισότροπου (μη εφελκυσμένου) και ενός μονοαξονικά εφελκυσμένου S/BOPP- CaCO_3 -NCs/S φύλμα το οποίο θα αποτελέσει και την καινοτομία αιχμής του ROOF-BREATH με τα φυλλίδια π.χ. του GO προσανατολισμένα παράλληλα προς την επιφάνεια του αναπνεύσμου φύλμα. Η παρασκευή ισοτροπικού και εναλλακτικά εφελκυσμένου ενδιάμεσου υμενίου με βελτιωμένες ιδιότητες θα πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας τεχνικές blown film extrusion και όπου χρειαστεί εργοστασιακή διάταξη μονοαξονικού εφελκυσμού (ακόλουθο Σχήμα) που θα διαθέσει για το σκοπό αυτό η βιομηχανία των Πλαστικών Θράκης. Το μείγμα που θα χρησιμοποιηθεί θα παρασκευασθεί πιλοτικά αλλά και ως τελικό master batch από τη βιομηχανία Πλαστικών Κρήτης.



Σχηματική απεικόνιση ενός S/BOPP(CaCO_3 /NCs)/S πολυπροπυλενικού μη υφασμένου προϊόντος από Spunbonded PP / ισοτροπικού και εφελκυσμένου φύλμα PP με ποσοστό CaCO_3 και NCs / Spunbonded PP. Στην απεικόνιση του εφελκυσμένου φύλμα διαφαίνεται ο προσανατολισμός τόσο των πολυμερικών αλυσίδων όσο και των δομών π.χ. γραφενίου. Για τα Spunbonded PP στρώματα φαίνονται και τυπικές φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάφρωσης.



Διατάξεις παραγωγής διομηχανικού υμενίου και μονοαξονικού εφελκυσμού που διατίθενται από τα Πλαστικά Θράκης

¹⁴ AA. Kovalchuk, et al., "Effect of carbon nanotube functionalization on the structural and mechanical properties of Polypropylene/MWCNT composites", *Macromolecules*, 41, 7536 (2008).

¹⁵ S. Chatterjee, et al. Mechanical reinforcement and thermal conductivity in expanded graphene nanoplatelets reinforced epoxy composites", *Chem. Phys. Lett.* 531 6–10 (2012).

¹⁶ M. El Achaby, et al. "Preparation and Characterization of Melt-Blended Graphene Nanosheets-Poly(vinylidene fluoride) Nanocomposites with Enhanced Properties", *J. Appl. Polym. Sci.* 127, 4697-4707 (2013).

1.1.8 Μεθοδολογία Υλοποίησης του Έργου

Ο κύριος τρόπος προσέγγισης για τη σχεδίαση και τη σύνθεση των καινοτόμων αυτών μεμβρανών, θα βασίζεται στον έλεγχο των ακόλουθων παραμέτρων του υλικού:

Τη δομή του άνθρακα: Νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) με πουκίλες δομές, π.χ. νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (single-wall, SWCNT), διπλού τοιχώματος (double-wall, DWCNT), πολλαπλού τοιχώματος (multi-wall, MWCNT) για διαφορετικές εσωτερικές και εξωτερικές διαμέτρους και μήκος των νανοσωλήνων. Επίσης, νανοδομές από φύλλα τύπου γραφίτη με διαφορετικό αριθμό φύλλων και μεγεθών των αρχικών κρυσταλλιτών.

Χημεία: Έλεγχος και ρύθμιση της παρουσίας ατόμων, όπως O, N και H, στις νανοδομές του άνθρακα, μιας και αυτά επηρεάζουν τον «υδροφιλικό» χαρακτήρα της επιφάνειας.

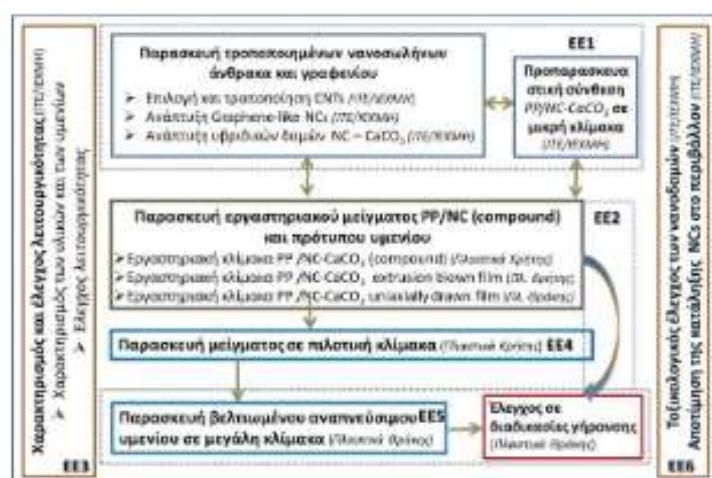
Αρχιτεκτονική δομή: (i) Εισαγωγή λειτουργικών ομάδων π.χ. σε CNTs για την βελτιστοποίηση της συμβατότητας με την πολυμερική μήτρα και το πρόσθετο CaCO₃, και για τον έλεγχο/αύξηση της σχετικής διασποράς και του προσανατολισμού των CNTs στο υμένιο. Κατ' αυτόν τον τρόπο θα ελεγχθεί η ελαχιστοποίηση της διαδρομής που απαιτείται για τη μεταφορά μορίων νερού δια μέσου της μεμβράνης. Παραπλήσιες αρχιτεκτονικές θα εφαρμοστούν και στις υπόλοιπες νανο-δομές άνθρακα, (ii) Διερεύνηση της επίδρασης στη διαπερατότητα της σχετικής αναλογίας NCs/CaCO₃, τα οποία μπορεί να βελτιώνουν τις μηχανικές ιδιότητες των μεμβρανών, αλλά ενδέχεται να επηρεάζουν την αναπνευσιμότητα της μεμβράνης είτε θετικά είτε αρνητικά. Οι μεμβράνες που θα συντεθούν θα χαρακτηρισθούν με πληθώρα αναλυτικών τεχνικών, έτσι ώστε να υπάρχει σαφής εικόνα για τα δομικά, μορφολογικά και χημικά χαρακτηριστικά τους.

Η αξιολόγηση της επίδοσης όσον αφορά στην αναπνευσιμότητα θα πραγματοποιηθεί μέσω δύο μεθόδων: (i) wet-cup και (ii) Wicke-Kallenbach. Στόχος αποτελεί η λήψη δεδομένων μεταφοράς τόσο των υδρατμών όσο και άλλων «ελαφρών» μορίων, όπως N₂, CO₂, H₂, CH₄ στο θερμοκρασιακό εύρος 20-60°C και να αποκαλυφθούν οι μηχανισμοί μεταφοράς δια μέσου της μεμβράνης, π.χ. μεταφορά μέσω των ατόμων άνθρακα, μέσω των πόρων της μεμβράνης, δια μέσου της εξωτερικής επιφάνειας των CNTs κλπ.

Βελτιστοποίηση της παραγωγής της μεμβράνης

Θα πραγματοποιηθεί βελτιστοποίηση της παραγωγής του νέου τύπου αρχικού υλικού που περιλαμβάνει τα PP/νανοδομές άνθρακα-CaCO₃. Μέσω εμφύσησης-εξώθησης θα παραληφθεί υμένιο του οποίου το πορώδες μπορεί να επηρεαστεί τόσο από τη διαδικασία εξώθησης όσο και από μετέπειτα μονοαξονικό εφελκυσμό. Παρόλο που θα ήταν πρωτιμότερη η απουσία της επιπλέον διαδικασίας του εφελκυσμού που εισάγεται με τη δεύτερη μέθοδο, και οι δύο μέθοδοι θα εφαρμοστούν και θα συγκριθούν όσον αφορά στις τελικές ιδιότητες του προϊόντος.

Για την επίτευξη αυτού του φιλόδοξου σχεδίου, το φυσικό αντικείμενο του έργου έχει κατανεμηθεί σε σαφείς ενότητες εργασίας (ΕΕ), υπενότητες (ΥΕ) & παραδοτέα (Π), με ορθολογικό επιμερισμό στις συνεργαζόμενες ομάδες. Ο σχεδιασμός των ΕΕ, η αλληλεξάρτησή τους ως εν δυνάμει μεθοδολογία (διπλανό πάνω Σχήμα), σε συνδυασμό με την ορθή και έγκαιρη με βάση το χρονοδιάγραμμα υλοποίησή τους (επίσης διπλανό διάγραμμα Gantt), αποτελούν ουσιαστικά εχέγγυα για την ομαλή και επιτυχημένη εκτέλεση του σχεδίου αυτού. Σημειώνεται η υποβολή της ενδιάμεσης έκθεσης προόδου στους 18 μήνες καθώς και της τελικής-



Μήνες	Επιδόματα έκθεση πρόσθιο	Τελική έκθεση
EE1	Παρασκευή τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα και γραφείνου	EE2
EE2	Παρασκευή εργαστηριακού μείγματος PP/NC (compound) και πλαστικού μείγματος (Πλαστική Κρήτη)	EE3
EE3	Πλαστική Κρήτη	Εξ ίσχυς Αποτελεσματικότητας
EE4	Παρασκευή μείγματος σε πλαστική κλίμακα (Πλαστική Κρήτη)	Εξ ίσχυς Αποτελεσματικότητας
EE5		Εξ ίσχυς Αποτελεσματικότητας
EE6	Παρασκευή μείγματος σε πλαστική κλίμακα (Πλαστική Κρήτη)	Εξ ίσχυς Αποτελεσματικότητας

1.1.γ Περιγραφή ενοτήτων εργασίας και παραδοτέων

Το προτεινόμενο έργο περιλαμβάνει έξι Ενότητες Εργασίας (ΕΕ), οι οποίες περιγράφονται αναλυτικότερα στα επόμενα. Ο υπεύθυνος κάθε ΕΕ εμφανίζεται με έντονα γράμματα.

ΠΕ-1 Παρασκευή τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα και γραφενίου

Μήνες (έναρξη-λήξη)	1-18		
Εταίροι	ITE	Πλαστικά Θράκης	Πλαστικά Κρήτης
Ανθρωπομήνες	14	0	0

ΥΕ 1.1. Επιλογή και τροποποίηση νανοσωλήνων και νανοδομών άνθρακα. (ITE)

Θα γίνει επιλογή από διάφορα είδη νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) όπως μονοφλοιϊκοί (SWCNT) και πολυφλοιϊκοί (διπλού ή πολλαπλού τοιχώματος, DWCNT ή MWCNT) και θα παραγγελθούν από κατάλληλους προμηθευτές. Ο λεπτομερής χαρακτηρισμός των πρώτων υλών των οποίων θα γίνει προμήθεια θα συμβάλει στη συλλογή πληροφοριών για καθεμιά από αυτές και θα αποτελέσουν βάση δεδομένων για τα σύνθετα υλικά. Η τροποποίηση των CNTs θα πραγματοποιηθεί εργαστηριακά χρησιμοποιώντας μεθοδολογίες και διεργασίες, οι οποίες έχουν ήδη εφαρμοστεί από το ITE.¹⁰ Η τροποποίηση θα έχει στόχο την ενίσχυση των αλληλεπιδράσεων των CNTs με την πολυμερική μήτρα ή με το πρόσθετο CaCO₃. Προμήθεια τροποποιημένων CNTs θα γίνει και από το εμπόριο έτσι ώστε να δοθεί η δυνατότητα της σύγκρισής τους με τους αντίστοιχους εργαστηριακά παρασκευασμένους.

ΥΕ 1.2. Ανάπτυξη νανοδομών άνθρακα που ομοιάζουν του γραφενίου (graphene-like nanocarbons). (ITE)

Θα πραγματοποιηθεί ελεγχόμενη παρασκευή δομών γραφενίου (graphene-like NCs) έπειτα από φωτοβόληση με laser επιλεγμένων οργανικών πρόδρομων ενώσεων. Η επιλογή των κατάλληλων πειραματικών παραμέτρων (ιδιαίτερα η ατμόσφαιρα στην οποία πραγματοποιείται η φωτοβόληση) θα επιτρέψει την εισαγωγή ατελειών στη δομή των νανοδομών, οι οποίες θα περιέχουν O, N κλπ. Για τη διαχείριση των παρασκευασθέντων δομών NCs, θα χρησιμοποιηθούν διαλύτες οι οποίοι θα επιτρέψουν τη διατήρηση μονοστρωματικών δομών γραφενίου ή αντίστοιχων που περιλαμβάνουν μικρό αριθμό στρώσεων.

ΥΕ 1.3. Ανάπτυξη υβριδικών δομών NC-CaCO₃ (ITE)

Η ανάπτυξη ενός υβριδικού NC-CaCO₃ προσθέτου θα επιχειρηθεί για να: (i) ενισχύσει την αλληλεπίδραση των NCs με την πολυμερική μήτρα (η απευθείας ανάμιξη των NC με την πολυμερική μήτρα (PP) δεν είναι προφανής εξαιτίας των ασθενών αλληλεπιδράσεων) και (ii) μειώσει το κόστος των προσθέτων με τη χρησιμοποίηση του φθηνού CaCO₃ ως κύριου προσθέτου. Για την ανάπτυξη των υβριδικών νανοδομών θα γίνουν κατάλληλες τροποποιήσεις των επιφανειών των NC και των σωματιδίων CaCO₃. Ειδικότερα η επιφανειακή τροποποίηση του CaCO₃ θα πραγματοποιηθεί με (α) Εμβάπτιση των κόκκων του σε διάλυμα πρόδρομων οργανικών ενώσεων ακολουθούμενη από θερμική κατεργασία για ενανθράκωσή τους και (β) Διασύνδεση NCs σε εμπορικά διαθέσιμες μορφές CaCO₃.

ΥΕ 1.4. Προπαρασκευαστική σύνθεση PP/NC-CaCO₃ σε μικρή κλίμακα (ITE)

Η παρασκευή εργαστηριακών συνθέτων υλικών PP/NC-CaCO₃ θα πραγματοποιηθεί με ανάμιξη των εγκλεισμάτων στο τήγμα του πολυμερούς χρησιμοποιώντας ταχυ-αναμεικτήριο υπό ελεγχόμενη ατμόσφαιρα. Υμένια με επιφάνειες της τάξης των 10¹ cm² θα προκύψουν χρησιμοποιώντας θερμαινόμενη πρέσα. Στόχο θα αποτελέσει η αποσαφήνιση των παραμέτρων που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία τροποποίησης των CNTs και NCs καθώς και της παρασκευής των δειγμάτων (π.χ. είδος και συγκέντρωση των NC, αναλογία ποσότητας NC και CaCO₃ κλπ). Η γνώση αυτή θα επιτρέψει τον σχεδιασμό και την παρασκευή αντίστοιχων δειγμάτων σε μεγαλύτερη κλίμακα.

Παραδοτέα	Περιγραφή	Μήνας
Π1.1	Αναφορά σχετιζόμενη με τα προτεινόμενα S/D/M-WCNTs	12
Π1.2	Αναφορά σχετικά με την ανάπτυξη δομών γραφενίου	18
Π1.3	Αναφορά σχετιζόμενη με την ανάπτυξη υβριδικών πρόσθετων NC-CaCO ₃	18
Π1.4	Αναφορά στην παρασκευή υμενίων PP/NC-CaCO ₃ σε εργαστηριακή κλίμακα	18

ΕΕ-2 Παρασκευή εργαστηριακού μείγματος PP/NC (compound) και πρότυπου υμενίου

Μήνες (έναρξη-λήξη)	4-24		
Εταίροι	ITE	Πλαστικά Θράκης	Πλαστικά Κρήτης
Ανθρωπομήνες	2	6	13

ΥΕ 2.1. Παρασκευή μείγματος PP /NC-CaCO₃ (compound) σε εργαστηριακή κλίμακα. (ITE)

Οι τροποποιημένες νανο-δομές άνθρακα (NCs), οι οποίες θα παρασκευασθούν/προμηθευτούν στην ΕΕ1 από

το ITE, θα αναμειχθούν μαζί με CaCO₃, με πολυμερικές μήτρες που αποτελούν υλικό αναφοράς σε προϊόντα των βιομηχανικών εταίρων (PE ή PP). Η ανάμειξη θα πραγματοποιηθεί σε εργαστηριακή γραμμή παραγωγής εξωθητήρα διπλού κοχλία (twin screw extrusion) και η ενέργεια, η οποία απαιτείται για την ευπλαστότητα του υλικού θα εφαρμοστεί είτε μέσω τριβής είτε με θέρμανση του κυλίνδρου. Τα εργαστηριακά batches του PP/(CaCO₃)/NC compound θα είναι της τάξης του 1kg. Μέσω των δοκιμών που θα πραγματοποιηθούν, τα Πλαστικά Κρήτης θα βελτιστοποιήσουν τις παραμέτρους για την διαμόρφωση του τελικού παρασκευάσματος. Τα Πλαστικά Θράκης θα επιχειρήσουν να διαμορφώσουν τις προτεινόμενες παραμέτρους για την παρασκευή προτύπων σε βιομηχανική κλίμακα. Σχετικές παραμέτροι είναι η σχετική αναλογία NC ή NC-CaCO₃, και πολυμερούς, η θερμοκρασία ευπλαστότητας και επεξεργασίας του μείγματος καθώς και η ταχύτητα εξώθησης.

ΥΕ 2.2. Παρασκευή υμενίου (extrusion blown film) PP/NC-CaCO₃ σε εργαστηριακή κλίμακα (Πλαστικά Κρήτης)

Τα Πλαστικά Κρήτης θα παρασκευάσουν υμένια (blown films) PP σε εργαστηριακή κλίμακα, τα οποία δύνανται να εφελκυστούν από τα Πλαστικά Θράκης. Ο βασικός στόχος παρασκευής υμενίων σε σχετικά μικρή κλίμακα είναι να ελεγχθεί η διασπορά και η διασύνδεση του προσθέτου NC-CaCO₃ με την πολυμερική μήτρα. Τα batches της τάξης των 2-3kg blown film θα παρασκευαστούν με compound PP/(CaCO₃)/NC σε εργαστηριακή γραμμή παραγωγής blown film extrusion.

ΥΕ 2.3. Παρασκευή εφελκυσμένου υμενίου PP/NC-CaCO₃ σε εργαστηριακή κλίμακα (Πλαστικά Θράκης)

Μέσω κατάλληλης διεργασίας (Machine Direction Orientation (MDO)) τα υμένια που παρασκευάσθηκαν στην ΥΕ 2.2 θα εφελκυστούν σκοπεύοντας στην μερική αποσύνδεση των NCs από την πολυμερική μήτρα και στη δημιουργία μικροπορώδους. Η διεργασία αυτή εξασφαλίζει τη διαπερατότητα των υμενίων στην περίπτωση που το πορώδες δεν έχει διαμορφωθεί ήδη από τη διαδικασία εξώθησης. Στο συγκεκριμένο ΥΕ θα επιχειρηθεί σύγκριση της διαπερατότητας που εμφανίζουν τα υμένια που έχουν υποστεί τη διεργασία εφελκυσμού με τα αντίστοιχα στα οποία η συγκεκριμένη διεργασία δεν έχει εφαρμοστεί.

ΥΕ 2.4. Έλεγχος σε διαδικασίες γήρανσης (Πλαστικά Θράκης)

Θα μελετηθεί η διαδικασία γήρανσης των τελικών υμενίων με έκθεση τους σε υψηλές θερμοκρασίες και σε ακτινοβολία UV. Τα υμένια θα τοποθετηθούν σε θάλαμο επιταχυνόμενης γήρανσης για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα σε επιλεγμένη θερμοκρασία και στη συνέχεια θα τοποθετηθούν σε θάλαμο QUV για να ακτινοβοληθούν από ακτινοβολία UV. Οι προδιαγραφές παρατίθενται στην ΥΕ 5.2.

Παραδοτέα	Περιγραφή	Μήνας
P2.1	Αναφορά διαδικασίας παρασκευής του μείγματος PP/NC-CaCO ₃ (compound) και του υμενίου σε εργαστηριακή κλίμακα	18
P2.2	Αναφορά για την αντοχή των υλικών σε διαδικασίες γήρανσης	24

ΕΕ-3 Χαρακτηρισμός και έλεγχος λειτουργικότητας

Μήνες (έναρξη-λήξη)	ITE	Πλαστικά Θράκης	Πλαστικά Κρήτης	1-36
Εταίροι	ITE			
Ανθρωπομήνες	22	0	0	

ΥΕ 3.1. Χαρακτηρισμός των υλικών και των υμενίων με αναλυτικές τεχνικές (ITE)

Όλα τα υλικά & τα υμένια που θα προκύψουν σε όλες τις φάσεις του έργου θα μελετηθούν διεξοδικά με πειραματικές τεχνικές που διαθέτει το ITE/IEXMH, όπως SEM, FTIR/ATR, UV-Vis-NIR, TGA, DSC, XPS. Επιπρόσθετα, η αναλογία του μείγματος NC στο σύνθετο υλικό θα εκτιμηθεί μέσω φασματοσκοπίας Raman. Η ίδια τεχνική θα χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση του μακρομοριακού προσανατολισμού σε εφελκυσμένα και μη υμένια πριν και μετά τη διαδικασία γήρανσης, μέσω πολωμένων φασμάτων Raman. Συγκριτική μελέτη θα πραγματοποιηθεί μέσω διχρωισμού στο υπέρυθρο ή/και μέτρησης διπλοθλαστικότητας.

ΥΕ 3.2. Έλεγχος λειτουργικότητας με εφαρμογή μεθόδων wet-cup και Wicke-Kallenbach (ITE)

Η διαπερατότητα των υμενίων που θα παρασκευασθούν σε διάφορες φάσεις του έργου τόσο σε υγρασία όσο και σε διάφορα αέρια θα μελετηθεί μέσω των μεθόδων wet-cup και Wicke-Kallenbach. Μετρήσεις θα πραγματοποιηθούν χρησιμοποιώντας μεμονωμένα αέρια αλλά και μείγματα αυτών παρουσία ή απουσία υδρατμών για ένα θερμοκρασιακό εύρος 20-60°C ώστε να αποσαφηνιστούν οι μηχανισμοί διαπίδυσης μέσω των υμενίων. Τα σχετικά παραδοτέα Π3.1 και Π3.2 θα ανανεώνονται συνεχώς κατά τη διάρκεια του έργου.

Παραδοτέα	Περιγραφή	Μήνας
P3.1	Αναφορά σχετική με το χαρακτηρισμό των υλικών και υμενίων	36
P3.2	Αναφορά σχετική με τη μελέτη ιδιοτήτων διαπερατότητας των υμενίων PP/NC-CaCO ₃	36

ΕΕ-4		Παρασκευή μείγματος σε πιλοτική κλίμακα			
Μήνες (έναρξη-λήξη)		13-31			
Εταίροι	ITE	Πλαστικά Θράκης	Πλαστικά Κρήτης		
Ανθρωπομήνες	2	3	9		
ΥΕ 4.1 Παρασκευή μείγματος από τα Πλαστικά Κρήτης για λογαριασμό των Πλαστικών Θράκης.					
Σχετικές παράμετροι είναι η διασπορά του NC-CaCO ₃ στο PP καθώς και η όλη διαχείριση της διαδικασίας παρασκευής που θα καταστήσουν εφικτή την οικονομικά βιώσιμη παραγωγή προϊόντος σε μεγάλη κλίμακα. Επιπρόσθετα θα ελεγχθούν οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες, οι οποίες καθορίζονται από τις προδιαγραφές που θέτουν τα Πλαστικά Θράκης στα συγκεκριμένα προϊόντα.					
Παραδοτέα	Περιγραφή			Mήνας	
Π4.1	Τελικό μείγμα και έλεγχος επέκτασης των διεργασιών σε μεγαλύτερη κλίμακα			30	

ΕΕ-5		Παρασκευή βελτιωμένου αναπνεύσιμου υμενίου σε μεγάλη κλίμακα			
Μήνες (έναρξη-λήξη)		25-36			
Εταίροι	ITE	Πλαστικά Θράκης	Πλαστικά Κρήτης		
Ανθρωπομήνες	2	22	5		
ΥΕ 5.1 Παρασκευή αναπνεύσιμου υμενίου σε μεγάλη κλίμακα					
Το μείγμα που θα παρασκευασθεί στην ΕΕ-4 θα χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή αναπνεύσιμου υμενίου σε βιομηχανική κλίμακα. Η διεργασία που θα ακολουθηθεί επιτρέπει διαμόρφωση τρι-στρωματικού υμενίου (3-layer blown film extrusion process). Πριν την εξώθηση το μείγμα PP/NC-(CaCO ₃) θα ξηρανθεί για την απομάκρυνση υγρασίας και την ελαχιστοποίηση των προβλημάτων κατά τη διαδικασία εξώθησης που οφείλονται σε αυτήν. Μια εναλλακτική διεργασία περιλαμβάνει εμφύσηση-εξώθηση που συνοδεύεται από μηχανικό εφελκυσμό για την διαμόρφωση πορώδους μέσω της μερικής αποκόλλησης των εγκλεισμάτων από την πολυμερική μήτρα. Για τα υμένια που θα παρασκευασθούν και με τις δύο διεργασίες θα μετρηθεί η διαπερατότητα σε υδρατμούς, θα μελετηθούν οι μηχανικές ιδιότητες καθώς και η σταθερότητά τους σε διαδικασίες γήρανσης που περιγράφηκαν στη ΥΕ 2.4. Τέλος θα γίνει ούγκριση με τις αντίστοιχες ιδιότητες υμενίων που είναι το υπάρχον προϊόν της βιομηχανίας Πλαστικά Θράκης.					
ΥΕ 5.2 Έλεγχος σε διαδικασίες γήρανσης					
Κατ' αναλογία με την ΥΕ 2.4 θα πραγματοποιηθεί έλεγχος των βιομηχανικών υμενίων όσον αφορά στην αντοχή τους σε διαδικασίες γήρανσης. Θα μελετηθεί η δομή τους πριν και μετά τη διαδικασία γήρανσης όπως επίσης και ο καθορισμός της μακροζωίας και της αξιοπιστίας τους όσον αφορά στις ακόλουθες προδιαγραφές: διατήρηση του 65 % των ιδιοτήτων τους έπειτα από έκθεση σε UV για 14 ημέρες και στη συνέχεια θέρμανση στους 80 °C για 90 ημέρες. Ο έλεγχος θα πραγματοποιηθεί σε πειραματικό φουύρνο και θάλαμο QUV αντίστοιχα.					
Παραδοτέα	Περιγραφή			Mήνας	
Π5.1	1000 m ² βελτιωμένου αναπνεύσιμου υμενίου			32	
Π5.2	Αναφορά στις διαδικασίες παρασκευής του βελτιωμένου αναπνεύσιμου υμενίου			36	
Π5.3	Αναφορά σχετική με την αντοχή του βελτιωμένου αναπνεύσιμου υμενίου σε διαδικασίες γήρανσης			36	

ΕΕ-6		Αποτίμηση της κατάληξης των NCs στο περιβάλλον και τοξικολογικό έλεγχος		
Μήνες (έναρξη-λήξη)		25-36		
Εταίροι	ITE	Πλαστικά Θράκης	Πλαστικά Κρήτης	
Ανθρωπομήνες	8	0	0	
ΥΕ 6.1 Αποτίμηση της κατάληξης των νανοδομών άνθρακα στο περιβάλλον (ITE)				
Επειδή οι νανοδομές άνθρακα στη μορφή είτε των CNTs είτε του γραφενίου είναι σχετικά νέα υλικά υπάρχει στη διεθνή κοινότητα η ανησυχία της μετάβασής τους από την πολυμερική μήτρα στο περιβάλλον. Ιδιαίτερης σημασίας κρίνεται η απόρριψη των νανο-υλικών αυτών στο περιβάλλον (ιδιαίτερα στον ατμοσφαιρικό αέρα) κατά τη διαδικασία τοποθέτησης των υμενίων από το αρμόδιο συνεργείο. Το ITE είναι εφοδιασμένο με περιβαλλοντικό θάλαμο, ο οποίος επιτρέπει έλεγχόμενα πειράματα με παράλληλη παρακολούθηση του είδους και της συγκέντρωσης νανοσωματιδίων. Η πιθανή κατάληξη στον ατμοσφαιρικό αέρα των NCs τα οποία αρχικά ήταν ενσωματωμένα στην πολυμερική μήτρα (εφελκυσμένη ή/και μη) θα αποτιμηθεί				

χρησιμοποιώντας ρεαλιστικές πληγές καθώρισμένες συνθήκες (σε ειδικό θάλαμο εξομοίωσης). Παρόμοια πειράματα θα διεξαχθούν σε δείγματα πριν και μετά τη διαδικασία γήρανσης.

ΥΕ 6.2: Τοξικολογικός έλεγχος και υποδείξεις για όσους εργάζονται με νανο-υλικά (ITE)

Για την προστασία των εργαζομένων της βιομηχανίας οι οποίοι έρχονται σε επαφή με νανο-υλικά το ITE θα παράσχει υποδείξεις σχετικές με τα συγκεκριμένα υλικά που προτείνονται δηλαδή CNTs, NCs και τα αντίστοιχα τροποποιημένα νανο-υλικά. Επιπρόσθετα, θα εισηγηθεί τρόπους, οι οποίοι θα διασφαλίσουν τη μέγιστη προστασία, προσδιορίζοντας παράλληλα τα ασφαλή επίπεδα συγκέντρωσης των νανο-υλικών κατά τη χρήση τους σε βιομηχανικές εφαρμογές. Η *in vitro* τοξικολογική μελέτη θα αφορά αρχικά στην επίδραση των τροποποιημένων ή μη νανο-υλικών στην κυτταρική βιωσιμότητα, προκειμένου να προσδιοριστούν τα οι επιδράσεις συγκέντρωσης και χρόνου (dose- and time-dependent effects), μέσω της μιτοχονδριακής δραστικότητας και της χρώσης DNA χρησιμοποιώντας φθοριζουσες χρωστικές ουσίες. Επίσης, θα αξιολογηθεί η επίδραση των νανο-υλικών τόσο στην ποιότητα και τη μορφολογία των κυττάρων, όσο και στη δημιουργία οξειδωτικού stress, μέσω της δημιουργίας ενεργών ριζών οξυγόνου (ROS). Τέλος, τα συντιθέμενα νανο-υλικά θα μελετηθούν ως προς τη σταθερότητά τους σε προσομοιωτές γαστρικών υγρών. Για τις μελέτες αυτές θα χρησιμοποιηθεί η καρκινική σειρά πνεύμονα A-549, η οποία χρησιμοποιείται ως βασικό κυτταρικό μοντέλο σε μελέτες κυτταροτοξικότητας.

Παραδοτέα	Περιγραφή	Μήνας
Π6.1	Αναφορά σχετική με την πιθανή αποδέσμευση των NCs στο περιβάλλον	36
Π6.2	Αναφορά σχετικά με την τοξικότητα των νανο-υλικών	36

1.1.6 Αναμενόμενα Αποτελέσματα

Το έργο στοχεύει στην ανάπτυξη νέων αναπνεύσιμων υμενίων με βελτιωμένες ιδιότητες και ανταγωνιστικό κόστος παραγωγής. Τα νέου τύπου υμένια προβλέπεται να ανταγωνιστούν αντίστοιχα προϊόντα, που υπάρχουν στο εμπόριο και χρησιμοποιούνται για τους ίδιους σκοπούς και διαθέτουν σε σχέση με το τωρινό προϊόν των Πλαστικών Θράκης καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, μεγαλύτερο χρόνο ζωής, ωστόσο με μικρότερη αναπνευσιμότητα, ενώ δεν είναι πολυστρωματικά. Επί του παρόντος, η παραγωγή στα Πλαστικά Θράκης βασίζεται σε συνδυασμούς PP/CaCO₃ με υψηλό ποσοστό συγκέντρωσης σε CaCO₃, όπου το μικροπορώδες δημιουργείται έπειτα από εφελκυσμό κατά τον οποίο δίνεται η δυνατότητα δημιουργίας μικροπορώδους μεταξύ των διεσπαρμένων κόκκων του CaCO₃, και της πολυμερικής μήτρας PP. Αυτή η διεργασία είναι κοστοβόρος κυρίως λόγω της επιπρόσθετης διεργασίας εφελκυσμού για την επαγγελματική παραγωγή των πορώδους (δεύτερο στάδιο παραγωγής - MDO). Τα υμένια PP/νανοδομών άνθρακα - CaCO₃ στοχεύουν στην πρόκληση της δημιουργίας πορώδους έστω και περιορισμένης κλίμακας ήδη από το πρώτο στάδιο στη διαδικασία παραγωγής (ευελπιστώντας και μοναδικό) αυτό της εξώθησης, ενώ οι νανοδομές άνθρακα θα εξασφαλίσουν επιπρόσθετα μονοπάτια διέλευσης των υδρατμών. Το υπάρχον προϊόν ακόμα και αν παρέχει εν τέλει την απαιτούμενη αναπνευσιμότητα δεν προσδίδει την απαιτούμενη αντοχή, η οποία θα πρέπει να είναι συγκρίσιμη με τις εναλλακτικές λύσεις στο πεδίο, όπως π.χ. οι μεμβράνες TPU. Με την εμπλοκή των νανοδομών άνθρακα προσδοκάται η ανάπτυξη βελτιωμένων, οικονομικά ανταγωνιστικών υμενίων με ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες, μειωμένη συρρίκνωση & υψηλή αναπνευσιμότητα, σταθερότητα έναντι των καιρικών συνθηκών/γήρανσης και ευκολία στη διαδικασία επεξεργασίας τους. Επιπρόσθετα, το προϊόν που θα παραχθεί θα δοκιμαστεί για ένα μεγάλο εύρος διαφορετικών εφαρμογών, ενδεικτικά ως υλικό συσκευασίας, φίλμ υγιεινής και μεμβράνη εκλεκτικής διαπερατότητας. Η τρέχουσα Ευρωπαϊκή αγορά των αναπνεύσιμων υμενίων, στην οποία ανταγωνίζονται τα Πλαστικά Θράκης, αφορά στην παραγωγή 200.000.000 m²/χρόνο, γεγονός το οποίο αφήνει μεγάλα περιθώρια χρησιμοποίησης του νέου υλικού. Για το λόγο αυτό, τα Πλαστικά Θράκης αναμένεται να επωφεληθούν από την ανάπτυξη ενός νέου προϊόντος με αυτά τα περιγραφόμενα στο έργο χαρακτηριστικά και με αυτόν τον τρόπο να εδραιώσουν μια πιο ανταγωνιστική θέση στην Ευρωπαϊκή αγορά. Όσον αφορά στα Πλαστικά Κρήτης προβλέπεται να διευρύνουν το portfolio των δυνητικών τους εταίρων στην παροχή υπηρεσιών ανάπτυξης master batches, εγκατινάζοντας μια στρατηγική συνεργασίας με τον όμιλο των Πλαστικών Θράκης.

1.1.ε Τεκμηρίωση οικονομικής και εμπορικής αξιοποίησης των αποτελεσμάτων

Οι εταιρίες που συμμετέχουν θα αναπτύξουν νέα ανταγωνιστικά προϊόντα, τα οποία θα αυξήσουν την συμμετοχή τους στην αγορά, θα βελτιώσουν την τεχνογνωσία τους στο πεδίο και θα παράσχουν πιο αποδοτικές/οικονομικές λύσεις στον τελικό χρήστη. Εφόσον τα τελικά αποτελέσματα το επιτρέφουν θα γίνουν οι απαραίτητες ενέργειες για την χορήγηση διπλώματος ευρεσιτεχνίας.

Η δυνατότητα ενίσχυσης της ανάπτυξης: Οι ανάγκες της ευρωπαϊκής αγοράς για μεμβράνες οροφής ανεξαρτήτου τεχνολογίας παραγωγής ανέρχεται στα 750.000.000 m², ενώ το ποσοστό των μεμβρανών που αποτελείται από φίλμ αναπνευσιμότητας υπολογίζεται στο 55% αυτού (περίπου 400.000 m²). Τα Πλαστικά

Θράκης κατέχουν το 5% της συγκεκριμένης αγοράς ενώ στοχεύουν στα επόμενα 2-3 χρόνια να αυξήσουν το συγκεκριμένο ποσοστό στο 10%. Η ανάπτυξη ενός νέου καινοτόμου προϊόντος με αυξημένες αντοχές και αναπνευσμότητα υπολογίζεται ότι μπορεί να αυξήσει κατά 150% την παρουσία της εταιρείας στον συγκεκριμένο κλάδο με ποσότητες κοντά στα 100.000.000 m² δίνοντάς της πηγετική θέση στον κλάδο.

Η ύπαρξη ζήτησης/αγοράς για την καινοτομία: Η διατήρηση της πλεονεκτικής θέσης και η αύξηση της ανταγωνιστικότητας της εταιρείας των **Πλαστικών Θράκης** σε εθνικό και διεθνές επίπεδο στο τομέα των φιλμ αναπνευσμότητας για μεμβράνες οροφής, απαιτεί τη συνεχή βελτίωση των προϊόντων της αλλά και την ανάπτυξη καινοτόμων λύσεων σύμφωνα με τις προσλαμβάνουσες ανάγκες της σχετικής αγοράς. Η ανάγκη ανάπτυξης σχετικών προϊόντων που βασίζονται σε νανο-υλικά προκύπτει από τα ερεθίσματα που λαμβάνει η εταιρεία από τις διεθνείς αγορές όπου δραστηριοποιείται, από τις πλατφόρμες σύμπραξης ιδιωτικού-δημόσιου τομέα που συμμετέχει σε κοινοτικό επίπεδο καθώς και από τον σχετικό εμπορικό ανταγωνισμό. Συγκεκριμένα, η χρήση νανο-υλικών σε πλαστικά αποτελεί σημαντική καινοτομία, λόγω των βελτιωμένων ιδιοτήτων αντοχών και αναπνευσμότητας αλλά και παράπλευρων ωφελειών που αυτά μπορούν να προσδώσουν στο τελικό προϊόν (π.χ. αυξημένες μηχανικές αντοχές, αυξημένη αντοχή σε UV κλπ). Η ανάπτυξη της τεχνολογίας για την εφαρμογή των νανο-υλικών στα πολυμερή PP και LDPE αποτελεί σημαντικό στόχο της εταιρείας που λαμβάνει η εταιρεία από τις διεθνείς αγορές όπου δραστηριοποιείται, από τις πλατφόρμες σύμπραξης ιδιωτικού-δημόσιου τομέα που συμμετέχει σε κοινοτικό επίπεδο καθώς και από τον σχετικό εμπορικό ανταγωνισμό. Συγκεκριμένα, η χρήση νανο-υλικών σε πλαστικά αποτελεί σημαντική καινοτομία, λόγω των βελτιωμένων ιδιοτήτων αντοχών και αναπνευσμότητας αλλά και παράπλευρων ωφελειών που αυτά μπορούν να προσδώσουν στο τελικό προϊόν (π.χ. αυξημένες μηχανικές αντοχές, αυξημένη αντοχή σε UV κλπ). Η ανάπτυξη της τεχνολογίας για την εφαρμογή των νανο-υλικών στα πολυμερή PP και LDPE αποτελεί σημαντικό στόχο της εταιρείας **Πλαστικά Θράκης ΑΒΕΕ**. Τονίζεται ότι στην Ελλάδα δεν υπάρχει εταιρεία παραγωγής αντίστοιχων νανο-σύνθετων προϊόντων και επομένως η διενέργεια της προτεινόμενης έρευνας θα αποτελέσει ένα ισχυρό όπλο για την αύξηση της ανταγωνιστικότητας της εταιρείας με πολλαπλά οφέλη.

Επίσης, λόγω της στενής της σχέσης με τις θυγατρικές εταιρείες του Ομίλου, η **Πλαστικά Θράκης ΑΒΕΕ** έχει δημιουργήσει ένα ισχυρό δίκτυο πωλήσεων στην αγορά της Μεγάλης Βρετανίας, στοχεύοντας και στις αγορές της υπόλοιπης Ευρώπης. Το δίκτυο αυτό θα αξιοποιηθεί για τη μεγιστοποίηση του οικονομικού και του εμπορικού οφέλους από την ανάπτυξη της καινοτόμου νέας τεχνολογίας, στοχεύοντας μέσα στα επόμενα χρόνια να γίνουν ένας από τους μεγαλύτερους παραγωγούς εύκαιμπτης συσκευασίας στην Ευρώπη και να προσφέρουν ακόμη περισσότερες λύσεις και προϊόντα.

Για την εταιρεία των **Πλαστικών Κρήτης**, το παρόν έργο αποτελεί μια ευκαιρία στρατηγικής διεύρυνσης του πελατολογίου της όσον αφορά στις προμήθειες master batches πρώτων υλών στη βιομηχανία πλαστικών στοχεύοντας κατ' αρχάς στον ευρύτερο Όμιλο των Πλαστικών Θράκης, ενώ η προσδοκώμενη διεύρυνση εφαρμογή του υλικού, όπως στα συστήματα φίλτρων, θα δώσει τη δυνατότητα να ισχυροποιήσει έτι περαιτέρω τη θέση της στον αγροτικό τομέα όπου ήδη απευθύνεται, ιδιαίτερα σε έργα διαχείρισης υδάτινων πόρων.

Για το **ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ** είναι προφανής η οικονομική αξιοποίηση της τεχνογνωσίας που θα παραχθεί είτε με τη συμμετοχή σε ενδεχόμενη υποβολή ευρεσιτεχνίας/ιών είτε με την δυνατότητα εμπλοκής του σε έργα Horizon 2020 με υψηλότερο επίπεδο ετοιμότητας (TRL).

Στο **Σχέδιο Εκμετάλλευσης Αποτελεσμάτων**, που θα διαμορφωθεί κατά τη φάση της ολοκλήρωσης του Έργου και θα επισυναφθεί στην τελική έκθεση, θα περιγράφεται η συνεισφορά κάθε εμπλεκόμενου φορέα στην ανάπτυξή τους καθώς και το σχέδιο αξιοποίησης της τεχνογνωσίας & εμπορικής εκμετάλλευσης των ειδικών καινοτόμων πολυολεφινικών αναπνεύσιμων μεμβρανών οροφής για τη διεύρυνση της πελατειακής βάσης των παραγωγικών φορέων.

1.1.σ Δραστηριότητες Διάχυσης και Δημοσιότητας

Στην αρχή του έργου θα δημιουργηθεί μεταξύ των τριών (3) εταίρων μια Συμφωνία Κοινοπραξίας (ΣΚ) που θα περιλαμβάνει όλες τις πτυχές της εκτέλεσης του έργου και της διαχείρισης της νέας γνώσης. Κάθε συμμετέχων θα διατηρήσει τα δικαιώματά του σχετικά με την πνευματική ιδιοκτησία, που εξασφαλίστηκαν πριν από την έναρξη του έργου (background). Τα δικαιώματα σχετικά με τις παραχθείσες γνώσεις και τα προϊόντα που αναπτύσσονται στο πλαίσιο του έργου "ROOF-BREATH" θα εξασφαλιστούν από τη ΣΚ. Οι συμμετέχοντες που θα δημιουργήσουν τη νέα γνώση σε αυτό το έργο θα έχουν την κυριότητα πάνω σ' αυτό. Σε τέτοιες περιπτώσεις τα δικαιώματα και το κόστος των διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας θα κατανέμονται εξίσου μεταξύ των εμπλεκόμενων εταίρων. Οι αποκτηθείσες επιστημονικές και τεχνολογικές γνώσεις θα διαδοθούν, φροντίζοντας να μην θέσουν σε κίνδυνο τα δικαιώματα πνευματικής ιδιοκτησίας. Σε κάθε περίπτωση, τριάντα (30) ημέρες πριν από κάθε δράση διάχυσης/δημοσιότητας, το προς δημοσιοποίηση υλικό θα υποθάλλεται στην Επιτροπή Πνευματικής Ιδιοκτησίας της κοινοπραξίας για να λάβει το πράσινο φως είτε προς άμεση δημοσιοποίηση είτε μετά την ενδεχόμενη/αναγκαία αλλά και τάχιστη (εντός μηνός) πνευματική προστασία της μέσω του ΟΒΙ (προβλέπεται η υποβολή 1 τουλάχιστον ευρεσιτεχνίας). Θα υποβληθούν εργασίες σε επιστημονικά περιοδικά και θα γίνουν παρουσιάσεις σε συμπόσια και συνέδρια με διεθνή χαρακτήρα. Θα οργανωθούν ημερίδες αφιερωμένες στα νέα προϊόντα, προκειμένου να ενημερωθεί η επιστημονική κοινότητα καθώς και οι σημερινοί ή μελλοντικοί πελάτες των 2 βιομηχανικών εταίρων. Τα αποτελέσματα του έργου αναμένεται να οδηγήσουν σε τέσσερις (4) δημοσιεύσεις σε διεθνή περιοδικά και έξι (6) παρουσιάσεις σε διεθνή και εθνικά συνέδρια.