



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ
ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ
ΚΑΙ ΑΝΘΡΑΚΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΑΚΡΥΛΟΝΙΤΡΙΑΙΟΥ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Δ. ΧΡΥΣΙΚΟΥ
Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΣΥΝΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

Ι. ΣΙΜΙΤΖΗΣ

Ομότιμος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2013

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διπλωματική εργασία αυτή που πραγματοποιήθηκε στην Εργαστηριακή Μονάδα <<Προηγμένα Πολυμερή και Σύνθετα Υλικά>> του Τομέα ΙΙΙ (Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών) της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, πραγματεύεται την οξειδωτική θερμική επεξεργασία ακρυλικών ινών σε πολλαπλές βαθμίδες. Εντάσσεται στα πλαίσια της ευρύτερης μελέτης των ακρυλικών ινών, κυρίως ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ινών άνθρακα, οι οποίες έχουν σπουδαία τεχνολογική σημασία ως υλικό της σύγχρονης εποχής και ειδικότερα σε απαιτητικές εφαρμογές.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω για τον καθοριστικό ρόλο που διαδραμάτισαν κατά την διεκπεραίωση αυτής της εργασίας: τον επιβλέποντα Καθηγητή Ε.Μ.Π. κ. Κ. Χαριτίδη, διευθυντή του ΔΠΜΣ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, τον συνεπιβλέποντα κ. Ι. Σιμιτζή Ομότιμο Καθηγητή Ε.Μ.Π. για τις πολύτιμες συμβουλές του, την Διδάκτορα κ. Λίτσα Γεωργίου για την καθοδήγησή της και τις χρήσιμες συμβουλές της, την Υποψήφια Διδάκτορα Σ. Καραμάνου και Μ. Πιζάνια για τη φιλική διάθεσή και βοήθειά τους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους μεταπτυχιακούς συμφοιτητές μου που βοήθησαν ηθικά και πρακτικά στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Αθήνα, Δεκέμβριος 2013

Κωνσταντίνος Διονυσίου Χρυσικός

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	1
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	3
1. ΙΝΕΣ ΠΟΛΥΑΚΡΥΛΟΝΙΤΡΙΛΙΟΥ	4
1.1. Γενικά	4
1.2. Πολυμερισμός ακρυλονιτρίλιου	5
1.2.1. Ακρυλονιτρίλιο	5
1.2.2. Ομοπολυμερισμός	6
1.2.3. Συμπολυμερισμός	8
1.3. Δομή και ιδιότητες πολυακρυλονιτρίλιου	9
1.3.1. Δομή πολυακρυλονιτρίλιου	9
1.3.2. Μεταπτώσεις φάσεων	11
1.3.3. Ιδιότητες πολυακρυλονιτρίλιου	13
1.3.3.1. Φυσικές ιδιότητες	13
1.3.3.2. Χημικές ιδιότητες	13
1.4. Ινοποίηση πολυακρυλονιτρίλιου	14
1.4.1. Γενικά	14
1.4.2. Τανυσμός ακρυλικών ινών	15
1.5. Δομή και ιδιότητες ινών πολυακρυλονιτρίλιου	16
1.5.1. Ανάπτυξη δομής ινών πολυακρυλονιτρίλιου κατά την ινοποίηση	16
1.5.2. Δομή ινών πολυακρυλονιτρίλιου	18
1.5.3. Ιδιότητες ινών πολυακρυλονιτρίλιου	21
1.6. Εφαρμογές ινών πολυακρυλονιτρίλιου	23
1.7. Βιβλιογραφία 1 ^{ου} κεφαλαίου	26
2. ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΙΝΩΝ ΠΟΛΥΑΚΡΥΛΟΝΙΤΡΙΛΙΟΥ: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	29
2.1. Γενικά	29
2.2. Πρόδρομες ίνες πολυακρυλονιτρίλιου	29
2.2.1. Επίδραση πολυμερούς	29
2.2.1.1. Είδος πολυμερούς	29
2.2.1.2. Μοριακό βάρος πολυμερούς	33
2.2.2. Επίδραση των συνθηκών ινοποίησης	35
2.3. Χαρακτηριστικά θέρμανσης (θερμοκρασία- χρόνος) και θερμικής διαδικασίας (συνεχές- διαλείπον έργο)	37
2.3.1. Χαρακτηριστικά θέρμανσης (θερμοκρασία- χρόνος)	37
2.3.2. Χαρακτηριστικά θερμικής διαδικασίας (συνεχές- διαλείπον έργο)	39
2.3.3. Οξειδωτική ατμόσφαιρα κατά την θερμική επεξεργασία	43
2.3.4. Ασκούμενη τάση στις ίνες κατά την θερμική επεξεργασία	45
2.4. Χημικές αντιδράσεις κατά τη διάρκεια της θερμοοξειδωτικής επεξεργασίας	51
2.4.1. Πολυμερισμός νιτριλομάδας (αντιδράσεις κυκλοποίησης)	51
2.4.2. Ρόλος οξυγόνου	52
2.4.3. Χημικές αντιδράσεις (συγκεντρωτικά)	55
2.5. Δομή και ιδιότητες επεξεργασμένων ινών	60
2.5.1. Δομή επεξεργασμένων ινών	60

2.5.1.1. Χημική δομή	60
2.5.1.2. Φυσική δομή	62
2.5.2. Ιδιότητες επεξεργασμένων ινών	64
2.5.2.1. Μηχανικές ιδιότητες	64
2.5.2.2. Φυσικές ιδιότητες	65
2.5.2.3. Χημικές ιδιότητες	66
2.6. Σταθεροποίηση ινών πολυακρυλονιτριλίου	67
2.7. Βιβλιογραφία 2 ^{ου} κεφαλαίου	69
3. ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	74
3.1. Γενικά	74
3.2. Πρόδρομα υλικά για την παραγωγή ινών άνθρακα	74
3.2.1. Πολυακρυλονιτρίλιο (PAN)	74
3.2.2. Πίσσα	76
3.2.3. Κυτταρίνη	78
3.2.4. Άλλα πρόδρομα υλικά	78
3.3. Ανθρακοποίηση	79
3.4. Δομή ινών άνθρακα	81
3.5. Ιδιότητες ινών άνθρακα	85
3.6. Κατηγορίες ινών άνθρακα	87
3.7. Εφαρμογές ινών άνθρακα	88
3.8. Βιβλιογραφία 3 ^{ου} κεφαλαίου	93
4. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	96
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	98
5. ΙΣΟΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΗ ΘΕΡΜΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΙΝΩΝ ΠΟΛΥΑΚΡΥΛΟΝΙΤΡΙΛΙΟΥ/ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΜΗΚΟΥΣ ΙΝΩΝ	99
5.1. Πρώτη ύλη/ Πειραματική διάταξη	99
5.2. Χρονική μεταβολή μήκους ινών συναρτήσει των παραμέτρων επεξεργασίας	103
6. ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΘΕΡΜΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΙΝΩΝ ΠΟΛΥΑΚΡΥΛΟΝΙΤΡΙΛΙΟΥ	106
6.1. Γενικά	106
6.2. Πειραματική διάταξη	106
6.3. Πειραματική διαδικασία	107
6.4. Αποτελέσματα	108
7. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (FTIR)	110
7.1. Γενικά	110
7.2. Αποτελέσματα	113
8. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΙΝΩΝ PAN ΜΕ ΟΠΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ – ΔΟΚΙΜΗ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ	116
8.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης	116
8.1.1. Γενικά	116
8.1.2. Αποτελέσματα	118
8.2. Δοκιμή εφελκυσμού επεξεργασμένων ινών πολυακρυλονιτριλίου	120
9. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	126
10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ	128

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι ακρυλικές ίνες αποτελούν μια από τις σημαντικότερες κατηγορίες συνθετικών ινών. Στην συγκεκριμένη εργασία εξετάστηκε η θερμική οξειδωτική επεξεργασία ομοπολυμερών ακρυλικών ινών, με κατάλληλο θερμικό πρόγραμμα που περιελάμβανε μέχρι και τέσσερα ισοθερμοκρασιακά στάδια, καθώς και η επεξεργασία ανθρακοποίησης των ινών. Πραγματοποιήθηκε θερμική οξειδωτική επεξεργασία ινών πολυακρυλονιτριλίου PAN με την εμπορική ονομασία Dralon-T, σε ειδικό φούρνο οξειδωτικής σταθεροποίησης, ασυνεχούς έργου, καθώς επίσης και ανθρακοποίηση των οξειδωτικά σταθεροποιημένων ινών σε φούρνο ανθρακοποίησης έξι ζωνών. Οι ίνες υπέστησαν επεξεργασία με βάση συγκεκριμένα θερμικά προγράμματα και συγκεκριμένα σε θερμοκρασίες από 180-300 °C, εφαρμόζοντας συγκεκριμένες τιμές τάσεως. Υπολογίστηκε η μεταβολή μήκους των ινών κατά την διάρκεια της επεξεργασίας τους, ενώ πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εφελκυσμού. Οι οξειδωτικά επεξεργασμένες ίνες Dralon-T, όπως και οι ανθρακοποιημένες μελετήθηκαν με την φασματοσκοπία υπερύθρου (FTIR). Η μορφολογία και οι διατομές των ινών εξετάστηκε μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης SEM, ενώ πραγματοποιήθηκε και στοιχειακή ανάλυση EDAX καθώς και μελέτη της κρυσταλλικής δομής της ίνας PAN με περίθλαση ακτίνων X (XRD).

Η μακροσκοπική παρατήρηση της αλλαγής του χρώματος των επεξεργασμένων ινών υποδηλώνει χημική μεταβολή. Από την φασματοσκοπία FTIR είναι δυνατόν να παρακολουθηθεί ποσοτικά η εξέλιξη της επεξεργασίας σε κάθε επιμέρους στάδιο, χρησιμοποιώντας κατάλληλους δείκτες (βασισμένους στην ένταση των κορυφών απορρόφησης χαρακτηριστικών ομάδων), όπως τον βαθμό σύζευξης και την αναλογία νιτριλομάδων προς μεθυλενομάδες.

Η θερμική επεξεργασία των ινών PAN δημιουργεί γενικά ίνες πιο λεπτές (μικρότερης διατομής). Η δύναμη θραύσης των επεξεργασμένων ινών είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή των πρόδρομων (αρχικών) ινών και μειώνεται ομοίως συστηματικά σε κάθε επιμέρους στάδιο.

Στην αρχή του κάθε σταδίου παρατηρούμε μια απότομη μείωση του μήκους των ινών, η οποία στη συνέχεια σταθεροποιείται για τα στάδια των 180°C και 220°C, ενώ στα στάδια των 270°C και 300°C συνεχίζεται η συρρίκνωση, αλλά με μικρότερο ρυθμό. Τη μικρότερη συρρίκνωση οι ίνες Dralon-T την παρουσιάζουν στους 220°C, ενώ τη μεγαλύτερη στους 270°C.

Η αρχική ίνα DT εμφανίζει δύο κορυφές περίθλασης στις γωνίες $2\theta=17^\circ$ και $2\theta=29^\circ$, οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (100) και (101) της δομής του PAN, αντίστοιχα. Η θερμο-οξειδωτικά επεξεργασμένη ίνα DT220 επίσης εμφανίζει τις δύο αυτές κορυφές, υποδηλώνοντας ότι σε αυτές τις θερμοκρασίες επεξεργασίας διατηρείται ακόμη η αρχική κρυσταλλική δομή της ίνας PAN. Καθώς όμως η θερμο-οξειδωτική επεξεργασία συνεχίζει σε θερμοκρασία 300°C, (DT300), οι δύο κορυφές εξαφανίζονται πλήρως, υποδηλώνοντας ότι η αρχική κρυσταλλική δομή της ίνας μετασχηματίστηκε σε άμορφη. Όταν η τελευταία ίνα με την άμορφη δομή, DT300 πυρολυθεί σε θερμοκρασία 600 °C παρατηρείται η δημιουργία μιας νέας ευρείας κορυφής "καμπάνα" σε γωνία $2\theta=25^\circ$, η οποία αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο (002) της γραφιτικής δομής. Η εμφάνιση αυτής της κορυφής δείχνει την έναρξη της δημιουργίας των γραφενίων και επομένως το μετασχηματισμό της αρχικά πολυμερικής ακρυλικής ίνας προς ίνα άνθρακα. Ίδια δομή παρουσιάζει και η ίνα PDT1000, στην οποία η δομή γραφενίων είναι περισσότερο εκτεταμένη, καθόσον η θερμοκρασία ανέρχεται στους 1000 °C, όπου έχουν ολοκληρωθεί οι

αντιδράσεις συμπύκνωσης προς δομές γραφενίων και η δομή προσομοιάζει τη γραφιτική. Η τελευταία ίνα PDT1000 εμφανίζει απόσταση $d_{(002)} = 3.51$, τιμή συγκρίσιμη με τη βιβλιογραφία για εμπορική ίνα πυρολυμένη στην ίδια θερμοκρασία. Στο φάσμα FTIR της αρχικής ίνας DT εμφανίζεται κορυφή στα 1672 cm^{-1} που αντιστοιχεί στην κορυφή C=O από υπόλειμμα διαλύτη από την διεργασία της ινοποίησης (DMF). Στις ίνες DT₁₈₀₋₂₂₀₋₂₇₀ και DT₁₈₀₋₂₂₀₋₂₇₀₋₃₀₀, η ευρεία κορυφή στα 1610 cm^{-1} οφείλεται στο σχηματισμό συζυγών δεσμών C-C και C=C, πράγμα που αποδίδεται σε αντιδράσεις αφυδρογόνωσης καθώς και σε αντιδράσεις κυκλοποίησης της νιτριλομάδας. Η μη ύπαρξη της συγκεκριμένης κορυφής στις DT₁₈₀₋₂₂₀ και DT₁₈₀ είναι αναμενόμενη λόγω των ήπιων συνθηκών όπου δεν πραγματοποιούνται αντιδράσεις αφυδρογόνωσης και κυκλοποίησης. Η διπλή κορυφή που εμφανίζεται στις ίνες DT₁₈₀₋₂₂₀ και DT₁₈₀₋₂₂₀₋₂₇₀ στα 2926 cm^{-1} και 2870 cm^{-1} αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης C-H. Η κορυφή στα 2243 cm^{-1} η οποία εμφανίζεται σε όλες τις ίνες εκτός από την DT₁₈₀₋₂₂₀₋₂₇₀₋₃₀₀ οφείλεται σε δονήσεις τάσης των νιτριλομάδων (CN). Η κορυφή στα 1610 cm^{-1} που εμφανίζουν οι ίνες DT₁₈₀₋₂₂₀₋₂₇₀ και DT₁₈₀₋₂₂₀₋₂₇₀₋₃₀₀, αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης συζευγμένων διπλών δεσμών. Η αύξηση της κορυφής αυτής με ταυτόχρονη ελάττωση των εντάσεων των κορυφών του C-H και της CN οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η κορυφή αυτή των διπλών δεσμών οφείλεται σε αντιδράσεις κυκλοποίησης των νιτριλομάδων.

Τα φάσματα FTIR των ινών άνθρακα PDT₆₀₀ και PDT₁₀₀₀ είναι πανομοιότυπα. Σε αυτά διακρίνονται οι εξής κορυφές με βάση τη βιβλιογραφία: 2945 cm^{-1} που αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης C-H, 1395 cm^{-1} που αντιστοιχεί σε δονήσεις παραμόρφωσης του CH₃, 700 cm^{-1} που αντιστοιχεί σε δονήσεις παραμόρφωσης C-H «out of plane» στον αρωματικό δακτύλιο, 1005 cm^{-1} που αντιστοιχεί σε δονήσεις κάμψης C-H «in plane», 830 cm^{-1} και 1625 cm^{-1} που αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης των συζυγών δεσμών C=C_{αρ. δακτ.} και/ή C=N. Η ίνα PDT₆₀₀ εμφανίζει επιπλέον την κορυφή στα 1100 cm^{-1} που αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης της αιθερικής C-O-C ομάδος. Παρατηρείται επίσης ότι στα παραπάνω φάσματα απουσιάζει εντελώς η κορυφή των νιτριλομάδων στα 2240 cm^{-1} , καθώς και η κορυφή των καρβονυλομάδων στα 1740 cm^{-1} .

Από τις δοκιμές εφελκυσμού βγαίνει το συμπέρασμα ότι η θερμική επεξεργασία των ινών PAN δημιουργεί γενικά ίνες πιο ψαθυρές σε σχέση με την πρόδρομη ίνα. Παρ'ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία επεξεργασίας οι ίνες έχουν μικρότερη δύναμη θραύσης, η ίνα DT₁₈₀₋₂₂₀₋₂₇₀₋₃₀₀ έχει μεγαλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό σε σχέση με τις ίνες που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία σε μικρότερη θερμοκρασία. Αυτό οφείλεται στην νέα δομή της ίνας μέσω των κυκλοποιήσεων. Η αντοχή σε εφελκυσμό μειώνεται μέχρι τους 270°C και αρχίζει μία μικρή αύξηση στους 300°C . Ομοίως και το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται μέχρι τους 220°C , όμως στους 270°C αυξάνεται και συνεχίζεται η αύξηση εντονότερα στους 300°C .

ABSTRACT

The acrylic fibers are one of the most important classes of synthetic fibers. In this work it was examined the thermal oxidation processing of homopolymers of acrylic fibers with a suitable thermal program comprising up to four stages isothermally and the carbonization treatment of the fibers. Held thermal oxidation processing PAN polyacrylonitrile fibers under the brand name Dralon-T, in a special oven oxidative stabilization, discontinuous work, as well as oxidative carbonization of stabilized fiber carbonized oven six zones. The fibers were processed according to specific programs and specific heat at temperatures of 180-300°C, applying specific voltage values. Calculated by the length change of the fibers during processing, and tensile tests were performed. The oxidatively treated fibers Dralon-T, as the carbonated studied by infrared spectroscopy (FTIR). The morphology and the cross sections of the fiber was examined by scanning electron microscopy SEM, while held and EDAX elemental analysis and study of the crystal structure of PAN fiber X-ray diffraction (XRD).

The visual observation of the color change of the treated fiber indicates chemical alteration. From FTIR spectroscopy can be quantitatively monitored the evolution of processing at every stage, using appropriate indicators (based on the intensity of the absorption peaks of functional groups), such as the degree of coupling and the ratio of nitrile group to methylene groups.

The thermal treatment of PAN fibers generally creates fibers thinner (lower section). The breaking strength of treated fiber is smaller than that of the precursor (original) fibers and also reduced systematically at every stage.

At the beginning of each stage observe a sharp reduction of the length of the fibers, which then stabilizes for stages of 180°C and 220°C, while in the steps of 270°C and 300°C continued shrinkage, but at a slower rate. The smallest shrinkage fibers Dralon-T present in the 220°C, while the largest at 270°C.

The initial fiber DT shows two peaks at diffraction angles $2\theta = 17^\circ$ and $2\theta = 29^\circ$, which correspond to the crystalline planes (100) and (101) the structure of PAN, respectively. The heat-treated fiber DT220 oxidants also exhibits these two peaks, indicating that these processing temperatures are maintained even in the original crystalline structure of the fiber PAN. But as the thermo-oxidative treatment continues at a temperature of 300°C, (DT300), the two peaks completely disappear, suggesting that the original crystalline structure of the fiber was transformed into amorphous. When the last fiber with amorphous structure, DT300 pyrolyzed at a temperature of 600°C is observed to create a new broad peak "bell" in 2θ angle = 25° , which corresponds to the crystal plane (002) of the graphite structure. The appearance of this peak indicates the beginning of the creation of graphene, and therefore transforming the original acrylic polymer fiber for carbon fiber. Same construction brings the fiber PDT1000, wherein the graphene structure is more extensive, as the temperature rises to 1000°C, where the reactions are complete condensation to graphene structures and structure simulating the graphitic. The last

fiber PDT1000 displays distance $d(002) = 3.51$, a value comparable to the literature for commercial fiber cracked at the same temperature.

In the FTIR spectrum of the original fiber DT peak appears at 1672 cm^{-1} corresponding to the $\text{C}=\text{O}$ peak of solvent residue from the process of spinning (DMF). Fibers DT180-220-270 and DT180-220-270-300, the broad peak at 1610 cm^{-1} due to formation of conjugated $\text{C}=\text{C}$ bonds and $\text{C}=\text{C}$, which is attributed to dehydrogenation and cyclization reactions of the nitrile group. The absence of this peak in the DT180-220 and DT180 are expected due to mild conditions where there are no dehydrogenation and cyclization. The dual peak appears to fibers DT180-220 and DT180-220-270 to 2926 cm^{-1} and 2870 cm^{-1} corresponding to a vibration of $\text{C}-\text{H}$. The peak at 2243 cm^{-1} which occurs in all fibers except the DT180-220-270-300 due to stretching vibration of nitrile group ($\text{C}\equiv\text{N}$). The peak at 1610 cm^{-1} which shows the fibers DT180-220-270 and DT180-220-270-300, corresponding to stretching vibration of conjugated double bonds. The growth of this peak with a concomitant decrease of the peak intensities of the $\text{C}-\text{H}$ and $\text{C}\equiv\text{N}$ leads to the conclusion that the peak is due to the double bonds in the nitrile group cyclization reactions.

FTIR spectra of carbon fiber and PDT600 PDT1000 are identical. In these distinguish including peaks based on the literature: 2945 cm^{-1} corresponding to a vibration of $\text{C}-\text{H}$, 1395 cm^{-1} corresponding to a deformation of the vibration $\text{C}-\text{H}_3$, 700 cm^{-1} corresponding to deformation vibrations $\text{C}-\text{H}$ «out of plane» on the aromatic ring, 1005 cm^{-1} which corresponds to bending vibrations $\text{C}-\text{H}$ «in plane», 830 cm^{-1} and 1625 cm^{-1} corresponding to stretching vibration of $\text{C}=\text{C}$ in ring leather and / or $\text{C}=\text{N}$. The fiber PDT600 displays the additional peak at 1100 cm^{-1} introduced corresponding to stretching vibration of the ether $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ group. It is also observed that the spectra are entirely absent above the top of the nitrile group at 2240 cm^{-1} , and the peak of carbonyl at 1740 cm^{-1} .

Since the tensile tests it can be concluded that the thermal processing of PAN fibers generally produces fibers more brittle compared to the precursor fiber. With increasing treatment temperature fibers have lower crush strength, the fiber DT180-220-270-300 has a higher tensile strength relative to fibers which have been heat treated at a lower temperature. This is due to the new structure of the fiber through the cyclization. The tensile strength decreases up to 270°C and starts a slight increase at 300°C . Similarly, the modulus decreases up to 270°C , but at 300°C increases and surpasses that of the untreated fiber.

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΙΝΕΣ ΠΟΛΥΑΚΡΥΛΟΝΙΤΡΙΛΙΟΥ

1.1. Γενικά

Οι ίνες πολυακρυλονιτριλίου (ή ακρυλικές ίνες ή ίνες PAN) αποτελούν μια από τις σημαντικότερες κατηγορίες συνθετικών ινών. Η παραγωγή τους σε παγκόσμιο επίπεδο ανέρχεται στους 2.800.000 μετρικούς τόνους ετησίως, που αντιπροσωπεύουν μια αγορά της τάξης των 4 δισεκατομμυρίων δολαρίων (στοιχεία 2004). Λόγω της αυξημένης ζήτησης για υφάνσιμες ίνες, ιδίως από τις αγορές της Ασίας και κυρίως την Κίνα, η παραγωγή τους σημειώνει συνεχώς αύξηση τα τελευταία 30 χρόνια. Το μεγαλύτερο μέρος της παγκόσμιας παραγωγής ινών PAN βρίσκεται στις αναπτυσσόμενες χώρες της Ασίας (43 %), ενώ το υπόλοιπο μοιράζεται: 20 % στην Δυτική Ευρώπη, από 10 % στις Ιαπωνία και Τουρκία, 5 % στο Μέξικο, 4 % στην Ανατολική Ευρώπη και 3 % στις ΗΠΑ. Οι κυριότερες εφαρμογές τους είναι στον τομέα της ένδυσης ως υφάνσιμες ίνες για πλεχτά, κάλτσες κλπ., στην ταπητουργία για χαλιά, μοκέτες κλπ. και άλλα παρόμοια. Η ευρύτητα της εφαρμογής τους στον τομέα αυτό οφείλεται της ομοιότητας της υφής των ακρυλικών ινών με αυτή του φυσικού μαλλιού. Επίσης, σε ένα μεγάλο κομμάτι της υφαντουργίας οι ακρυλικές ίνες χρησιμοποιούνται αναμειγμένες με ίνες βαμβακιού (πχ. για την παραγωγή πετσετών, εσωρούχων κλπ.), αν και τα τελευταία χρόνια υπάρχει η τάση σε αυτές τις εφαρμογές να χρησιμοποιείται το βαμβάκι μόνο του. Οι εφαρμογές τους όμως πέρα από τον τομέα της κλωστοϋφαντουργίας, επεκτείνονται και σε άλλες περιοχές, όπως οι βιομηχανικές ίνες (πχ. ως υποκατάστατα των ινών αμιάντου), ενώ βεβαίως μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει και η χρήση τους ως πρώτης ύλης για την παραγωγή ινών άνθρακα [2].

Οι ακρυλικές ίνες παράγονται από την ινοποίηση του πολυακρυλονιτριλίου, το οποίο προηγουμένως έχει παραχθεί από τον πολυμερισμό του ακρυλονιτριλίου. Οι ιδιότητες των ακρυλικών ινών εξαρτώνται από τις συνθήκες ινοποίησης, καθώς και από τις επεξεργασίες που μπορεί να υποστούν μετά την ινοποίηση. Η ινοποίηση γίνεται συνήθως από διαλύματα του πολυμερούς, αν και τα τελευταία χρόνια έχει ξεκινήσει η βιομηχανική παραγωγή ακρυλικών ινών παραγόμενων από τήγμα πολυμερούς. Οι τεχνολογίες της παραγωγής ακρυλικών ινών από διάλυμα και της μετέπειτα επεξεργασίας τους, θεωρείται πλέον ώριμη (τουλάχιστον για τις εφαρμογές ως υφάνσιμες ίνες), όπως ώριμη θεωρείται και η αγορά των ακρυλικών ινών. Δεδομένης της τάσης αντικατάστασης των ακρυλικών ινών σε παραδοσιακές αγορές τους από φυσικές ίνες, τα τελευταία χρόνια εμφανίζονται από τους παραγωγούς νημάτων καινοτομίες, οι οποίες επιτρέπουν την διεύθυνση των ακρυλικών ινών σε άλλες περιοχές της αγοράς [1].

Μια πολύ σημαντική και πολλά υποσχόμενη εφαρμογή των ακρυλικών ινών είναι ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ινών άνθρακα. Αν και μικρό (και κάπως εξειδικευμένο) μέρος της παγκόσμιας παραγωγής ακρυλικών ινών χρησιμοποιείται για την παραγωγή ινών άνθρακα, τα περιθώρια ανάπτυξης αυτού του κλάδου είναι πολύ μεγάλα, καθότι οι εφαρμογές των ινών άνθρακα αναμένεται να συνεχίσουν να διευρύνονται σημαντικά. Ενδεικτικά, η κατανάλωση των ινών άνθρακα σε παγκόσμιο επίπεδο αυξήθηκε την περίοδο 1997-2002 κατά περίπου 6 % ετησίως, ενώ για την περίοδο 2002-2007 πραγματοποιήθηκε μέση ετήσια αύξηση της τάξης του 8 %. Παρ' ότι η έρευνα σε αυτό τον τομέα έχει ξεκινήσει εδώ και τουλάχιστον 40 χρόνια, ενώ η βιομηχανική παραγωγή τους κλείνει σχεδόν 30 χρόνια ζωής, οι δυνατότητες βελτίωσης τόσο της διεργασίας, όσο και των ιδιοτήτων των τελικών προϊόντων είναι μεγάλες. Τα προβλήματα που παρουσιάζονται οφείλονται στην περιπλοκότητα των

φαινομένων που εμπλέκονται στις διάφορες διεργασίες της παραγωγής (και το γεγονός ότι η δομή των προϊόντων, τελικών και ενδιάμεσων, είναι μη πλήρως αποσαφηνισμένη) και οι ίνες άνθρακα παραμένουν ακόμη αρκετά ακριβές για εφαρμογές μεγάλου όγκου. Γι' αυτό τον λόγο η έρευνα για την εφαρμογή των ακρυλικών ινών στην παραγωγή ινών άνθρακα συνεχίζεται, με προοπτικές περαιτέρω βελτίωσης των παραγόμενων ινών και μείωσης του κόστους παραγωγής [1,2].

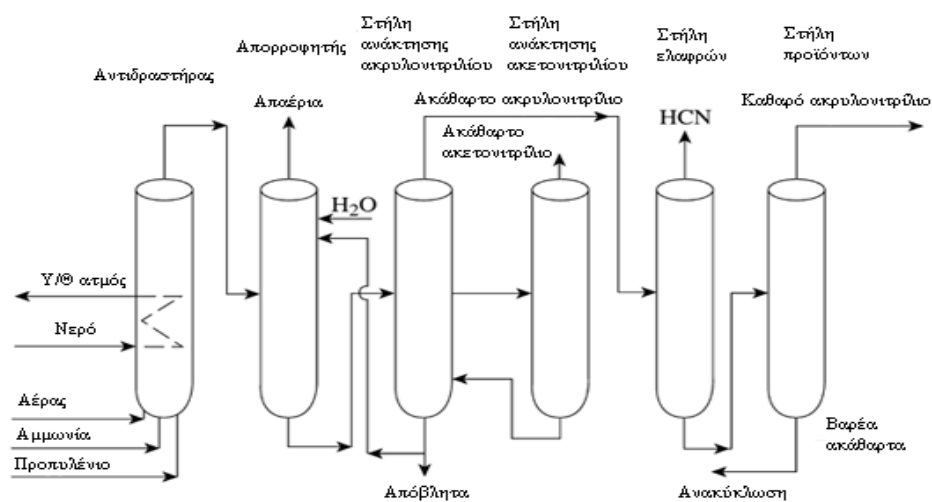
1.2. Πολυμερισμός ακρυλονιτριλίου

1.2.1. Ακρυλονιτρίλιο

Το ακρυλονιτρίλιο (άλλες ονομασίες: νιτρίλιο του ακρυλικού ή του προπενοϊκού οξέος, προπυλενονιτρίλιο, βινυλ-κυανίδιο, μοριακός τύπος: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$, συμβολισμός: AN) είναι μία από τις σπουδαιότερες πρώτες ύλες της χημικής βιομηχανίας γενικότερα και της βιομηχανίας πολυμερών ειδικότερα. Το καθαρό AN είναι άχρωμο υγρό με χαρακτηριστική οσμή (χαλασμένου ροδάκινου) και είναι διαλυτό στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες (πολικούς και μη πολικούς), όπως η μεθανόλη, η ακετόνη, το βενζόλιο, το ξυλόλιο, ο τετροχλωράνθρακας, το N, N' διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) κλπ. Το σημείο ζεσεώς του είναι 77.3°C σε κανονική πίεση (760 mmHg) και η πυκνότητα του στους 20°C είναι 0.806 g/ml [1]. Αναλυτικά, οι φυσικές ιδιότητες του AN φαίνονται στο Παράρτημα (Πίνακας Π1-1) [2].

Εξαιτίας της παρουσίας του διπλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα και της ηλεκτρονιόφιλης ομάδας του νιτριλίου [1,2] το ακρυλονιτρίλιο εμφανίζει έντονη χημική δραστηριότητα.

Η παραγωγή του AN αυξάνει συνεχώς από το 1940, την εποχή που ξεκίνησε η εμπορική του παραγωγή, με αποτέλεσμα τα τελευταία χρόνια η ετήσια παγκόσμια παραγωγή να ξεπερνάει τους 4.000.000 τόνους [2]. Σήμερα, το 90 % του ακρυλονιτριλίου παράγεται με την αμοξείδωση του προπυλενίου, δηλαδή με αντίδραση του προπυλενίου με αμμωνία και οξυγόνο / μέθοδος Sohio, **Σχήμα 1.1**, ενώ υπάρχουν και οι παλαιότερες μέθοδοι παραγωγής από το ακετυλένιο, από το αιθυλενοξείδιο και μέσω της αφυδάτωσης του λακτονιτριλίου [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$] [3-5]. Το μεγαλύτερο μέρος του ακρυλονιτριλίου (περίπου τα 2/3 της παραγωγής) χρησιμοποιείται για την παραγωγή ακρυλικών ινών, ενώ το υπόλοιπο χρησιμοποιείται στην παραγωγή των θερμοπλαστικών τύπου ABS και SAN, στην παραγωγή αδιπονιτριλίου, στην σύνθεση ελαστομερών νιτριλίου ή στην σύνθεση ακρυλαμίδης και άλλων ειδικών ενώσεων [1-4].



Σχήμα 1.1. Μέθοδος Sohio [2]

Η πρώτη αναφερόμενη σύνθεση AN και πολυακρυλονιτριλίου (συμβολισμός: PAN) έγινε το 1894, όμως η εφαρμογή του πολυμερούς καθυστέρησε πολλά χρόνια, επειδή το PAN διασπάται θερμικά πριν τακεί και διότι δεν είχε βρεθεί κατάλληλος διαλύτης του. Η βιομηχανική εφαρμογή του PAN άρχισε μόλις λίγο πριν τον 2ο Παγκόσμιο Πόλεμο, όταν η γερμανική εταιρία I.G. Farbenindustrie παρασκεύασε ίνες από πολυακρυλονιτρίλιο. Όμως, η ανάπτυξη των ακρυλικών ινών σταμάτησε προσωρινά, επειδή το ενδιαφέρον επικεντρώθηκε στην παραγωγή συνθετικών ελαστομερών νιτριλίου. Το 1944 εισήλθαν στην αγορά οι πρώτες εμπορικές ακρυλικές ίνες, με την εμπονομασία Orlon (της εταιρίας Du Pont). Σύντομα στην αγορά των ακρυλικών ινών εισήλθαν και άλλες εταιρίες, ενώ το 1948 η εταιρία Union Carbide έθεσε στην κυκλοφορία τις πρώτες μοντακρυλικές ίνες [1, 3, 6].

Σύμφωνα με την Ομοσπονδιακή Επιτροπή Εμπορίου των ΗΠΑ, ως «ακρυλική ίνα» ορίζεται μια κατασκευασμένη ίνα στην οποία το υλικό που αποτελεί την ίνα είναι κάποιο μακριάς αλυσίδας συνθετικό πολυμερές που αποτελείται από τουλάχιστον 85 % κατά βάρος από μονάδες ακρυλονιτριλίου. Με αντίστοιχο τρόπο, ως «μοντακρυλική ίνα» ορίζεται μια κατασκευασμένη ίνα στην οποία το υλικό που αποτελεί την ίνα είναι κάποιο μακριάς αλυσίδας συνθετικό πολυμερές που αποτελείται από λιγότερο από 85 % αλλά τουλάχιστον 35 % κατά βάρος από μονάδες ακρυλονιτριλίου [1, 6].

1.2.2. Ομοπολυμερισμός

Το καθαρό AN δεν πολυμερίζεται απουσία διεγερτών ή φωτός, αλλά ο πολυμερισμός γίνεται εύκολα (και με έντονα εξώθερμο θερμοτονισμό) παρουσία ελευθέρων ριζών ή ανιοντικών διεγερτών ή μέσω ακτινοβόλησης με φως (μήκος κύματος <math><2900 \text{ \AA}</math>, μηχανισμός ελευθέρων ριζών). Για τον πολυμερισμό ελευθέρων ριζών χρησιμοποιούνται είτε συμβατικοί διεγέρτες σε θερμοκρασίες κάτω των 100 °C, ή άλλοι διεγέρτες (πχ. σύμπλοκο ιόντος πεντασθενούς βαναδίου- θειουρίας), ή οξειδοαναγωγικά συστήματα σε υδατικά μέσα και χαμηλές θερμοκρασίες (20 °C ή μικρότερες). Επίσης, ο πολυμερισμός του AN μπορεί να εκκινηθεί εκτός από φως και με άλλου είδους ακτινοβολία (ακτίνες X ή γ) [1].

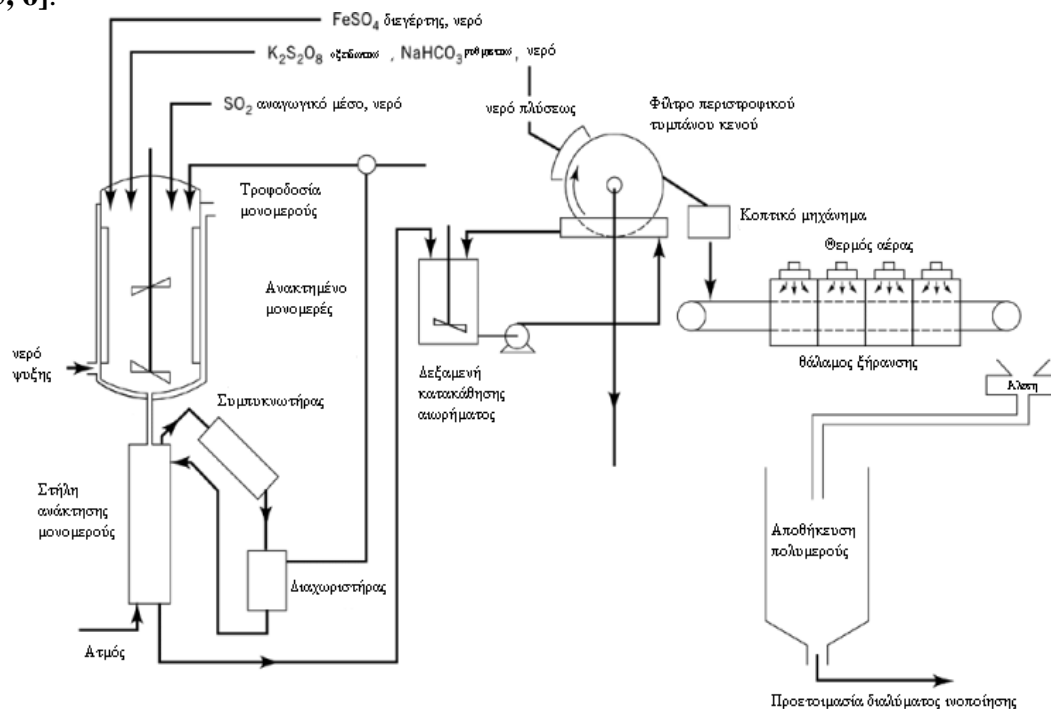
Ένας πολύ δραστικός αναστολέας του πολυμερισμού είναι το οξυγόνο, διότι με την παρουσία του δημιουργούνται υπεροξειδία μέχρι εξαντλήσεώς του. Σε αυτήν την περίπτωση, η αντίδραση προχωρεί με μεγάλο ρυθμό λόγω της διασπάσεως των υπεροξειδίων, κάτι που τελικά μπορεί να οδηγήσει σε έκρηξη [2, 4, 5].

Το AN είναι από τα πιο δραστικά μονομερή για ανιοντικό πολυμερισμό. Το ενεργό κέντρο για τον ανιοντικό πολυμερισμό είναι το ανιόν $-\text{CH}_2\text{CHCN}-$ και η αντίδραση της προόδου μπορεί να τερματιστεί από δότες πρωτονίου. Για αυτόν τον λόγο οι πολυμερισμοί αυτοί γίνονται σε απρωτικούς διαλύτες, όπως αιθέρες ευθείας αλυσίδας ή κυκλικοί, ή υδρογονάνθρακες. Ο ανιοντικός πολυμερισμός του AN παρουσιάζει μικρότερο ενδιαφέρον από ότι ο πολυμερισμός ελευθέρων ριζών για μία σειρά από λόγους. Ο σπουδαιότερος είναι ότι συνήθως τα πολυμερή που παράγονται έχουν κίτρινο χρωματισμό. Επίσης, λόγω της μη διαλυτότητας του πολυμερούς στους συνήθεις διαλύτες, είναι δύσκολο να υπάρξουν ρίζες «ζωντανού» πολυμερούς [1, 2].

Το PAN δεν είναι διαλυτό στο μονομερές του και κατά συνέπεια, το πολυμερές καθιζάνει κατά τον πολυμερισμό μάζας. Συνεπώς το AN δεν μπορεί να πολυμεριστεί σε μορφοποιημένα αντικείμενα με απλή έκχυση του μονομερούς. Επίσης, κατά την διάρκεια του πολυμερισμού μάζας παρατηρείται αυτοεπιτάχυνση, με αποτέλεσμα η ταχύτητα του πολυμερισμού να αυξάνει συνεχώς μέχρι μετατροπή τουλάχιστον 20 %. Με την πρόοδο του πολυμερισμού αυξάνει και το ιξώδες του συστήματος, οπότε και η απαγωγή θερμότητας γίνεται πιο δύσκολη. Αν ο πολυμερισμός μάζας γίνεται με

διεργασία διαλείποντος έργου, τελικά η αντίδραση μπορεί να ξεφύγει από κάθε έλεγχο. Για να αποφευχθεί αυτό, στην πράξη ο πολυμερισμός μάζας γίνεται με διεργασίες συνεχούς έργου [1-3].

Εκτός από τον πολυμερισμό μάζας, η παραγωγή του ομοπολυμερούς του ακρυλονιτριλίου μπορεί να γίνει και με άλλες τεχνικές, όπως με την τεχνική διαλύματος, αιωρήματος, αιωρήματος/ καταβύθισης **Σχήμα 1.2** και γαλακτώματος [1, 2, 5, 6].



Σχήμα 1.2. Παραγωγή πολυακρυλονιτριλίου σε μεγάλη κλίμακα με πολυμερισμό αιωρήματος/ καταβύθισης [3]

Η τεχνική διαλύματος χρησιμοποιείται για την παραγωγή διαλυμάτων πολυμερούς που μπορούν να ινοποιηθούν άμεσα σε ίνες. Ο συνήθης διαλύτης είναι το DMF, ενώ επίσης χρησιμοποιούνται το N, N' διμεθυλακεταμίδιο (DMAc), το N, N' διμεθυσουλφοξείδιο (DMSO), τα ανθρακικό αιθυλένιο και ανθρακικό προπυλένιο και πυκνά υδατικά διαλύματα των NaSCN, HNO₃, H₂SO₄ και ZnCl₂ [1, 2]. Σε σχέση με τους διαφορετικούς διαλύτες, το AN πολυμερίζεται κατά 50 % πιο γρήγορα στο DMSO σε σχέση με το DMF, ενώ με διαλύτη DMSO είναι δυνατή η επίτευξη μεγαλύτερων μοριακών βαρών, λόγω της μικρότερης σταθεράς μεταφοράς σε σχέση με τους άλλους οργανικούς διαλύτες [7].

Με τον πολυμερισμό αιωρήματος (που γίνεται συνήθως σε υδατικά μέσα) είναι δυνατόν να παραχθεί πολυμερές με μεγάλη μετατροπή (90 % ή μεγαλύτερη) [1, 2, 5]. Οι ιδιότητες του πολυμερούς που προκύπτει από πολυμερισμό αιωρήματος, δηλ. το μοριακό βάρος και οι θέσεις βαφής (dye sites), εξαρτώνται από πάρα πολλές παραμέτρους του συστήματος πολυμερισμού. Επιπλέον, η ικανότητα βαφής της ίνας εξαρτάται αποφασιστικά από την κατανομή των μοριακών βαρών του πολυμερούς. Δεδομένου ότι οι ακρυλικές ίνες αποχτούν την ικανότητα βαφής μέσω των θειικών και θειωδών τμημάτων στα άκρα της πολυμερούς αλυσίδας, ο αριθμός των θέσεων βαφής είναι αντιστρόφως ανάλογος του μοριακού βάρους και πολύ ευαίσθητος στο κλάσμα πολυμερούς με χαμηλό μοριακό βάρος [7].

Στον πολυμερισμό γαλακτώματος χρησιμοποιούνται οξειδοαναγωγικά συστήματα που οδηγούν σε πολυμερισμό του AN σε χαμηλές θερμοκρασίες, δίνοντας έτσι πολυμερές με καλύτερο χρώμα από ότι ο πολυμερισμός σε υψηλότερες θερμοκρασίες [2, 5].

Αν και ο πολυμερισμός του AN στην βιομηχανία γίνεται με διεργασίες συνεχούς έργου, σε εργαστηριακό επίπεδο ο πολυμερισμός μπορεί να γίνει σε φιάλη ή αντιδραστήρα με διεργασία ασυνεχούς έργου, με τεχνική μάζας ή διαλύματος [1].

Τυπικά ακρυλικά πολυμερή έχουν μέσου αριθμού μοριακό βάρος (M_n) στην περιοχή $4 \cdot 10^4$ έως $6 \cdot 10^4$ ή σχεδόν 1000 δομικές μονάδες ανά αλυσίδα. Το μέσου βάρους μοριακό βάρος κυμαίνεται μεταξύ $9 \cdot 10^4$ και $14 \cdot 10^4$, με βαθμό πολυδιασποράς (polydispersity index) μεταξύ 1.5 και 3. Σε διπλώματα ευρεσιτεχνίας αναφέρεται, ότι για ίνες που χρησιμοποιούνται για παραγωγή ινών άνθρακα, τα μοριακά βάρη των πολυμερών είναι μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερα [7]. Πρόσφατα, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση PAN με πολύ μικρό βαθμό πολυδιασποράς (της τάξης του 1.05) με την μέθοδο πολυμερισμού ελευθέρων ριζών με μεταφορά ατόμου (atom transfer radical polymerization, ATRP) [8].

1.2.3. Συμπολυμερισμός

Τα πολυμερή του ακρυλονιτρίλιου που χρησιμοποιούνται είναι κατά κύριο λόγο συμπολυμερή. Αυτό οφείλεται σε μια σειρά από λόγους, εκ των οποίων οι σημαντικότεροι είναι η μεγαλύτερη ευκολία διάλυσης των συμπολυμερών σε σχέση με το ομοπολυμερές και η βελτιωμένη συμπεριφορά ως προς την βαφή.

Το AN συμπολυμερίζεται εύκολα με μονομερή που είναι δότες ηλεκτρονίων. Χαρακτηριστικό είναι ότι στην βάση δεδομένων των Chemical Abstracts αναφέρονται παραπάνω από 800 συμπολυμερή του AN. Ο συμπολυμερισμός εξαρτάται από τους παράγοντες μαγνητικού συντονισμού (Q) και πολικότητας (ϵ) του AN ($Q = 0.60$, $\epsilon = 1.20$) και του άλλου μονομερούς. Η αντίδραση AN με όξινα ή βασικά συμμονομερή αποτελεί τον σημαντικότερο τρόπο με τον οποίο εισέρχονται σημεία πρόσδεσης βαφής στην πολυμερική αλυσίδα, δεδομένου ότι το ομοπολυμερές PAN δεν απορροφά βαφή σε ικανοποιητικό βαθμό. Ο συμπολυμερισμός μπορεί να γίνει με τις τεχνικές μάζας, διαλύματος, αιωρήματος και γαλακτώματος [1, 2, 5].

Γενικά, τα συμπολυμερή του AN έχουν δομικές μονάδες με τυχαία ακολουθία μονομερών, αν και είναι δυνατόν, με ειδική μέθοδο, να παραχθούν εναλλασσόμενα συμπολυμερή (alternating copolymers). Συνήθως, για την παραγωγή εναλλασσόμενων συμπολυμερών χρειάζεται το ένα μονομερές να είναι ισχυρός δότης ηλεκτρονίων (όπως, πχ, το βινυλιδενοκυάνιο και ο μαλεϊκός ανυδρίτης) και το άλλο να είναι ισχυρός δέκτης ηλεκτρονίων (όπως πχ, το στυρένιο). Το AN όμως δεν εμπίπτει στις παραπάνω κατηγορίες, διότι είναι ασθενής δέκτης ηλεκτρονίων. Γι' αυτό τον λόγο, γίνεται πρώτα συμπλοκοποίηση του AN με παράγοντες μεταφοράς φορτίου (charge-transfer agents, όπως οργανοαργιλικές ενώσεις) και στην συνέχεια πολυμερίζεται το σύμπλοκο με μονομερή που είναι ισχυροί δέκτες ηλεκτρονίων. Τέτοια περίπτωση είναι το συμπολυμερές AN με οξικό βινύλιο παρουσία $ZnCl_2$ ή με καταλύτες Ziegler-Natta [1].

Αδρομερή συμπολυμερή του AN μπορούν να παραχθούν με χημικές μεθόδους, με υπέρηχους ή ακτινοβολία. Το AN μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε ως μονομερές πρώτης φάσης είτε ως μονομερές δεύτερης φάσης. Ανάλογα με τον μηχανισμό τερματισμού είναι δυνατόν να παραχθούν αδρομερή συμπολυμερή είτε diblock (τύπος AB) είτε triblock (τύπος ABA) [2, 4].

Η παραγωγή ενοφθαλμισμένων συμπολυμερών του AN (όπως για παράδειγμα η ενοφθάμιση AN σε συμπολυμερές βινυλοπυριδίνης και ακρυλικού οξέως) γίνεται με τις συνήθεις μεθόδους ενοφθαλμισμού (πχ, ακτινοβολία υψηλής ενέργειας) [1].

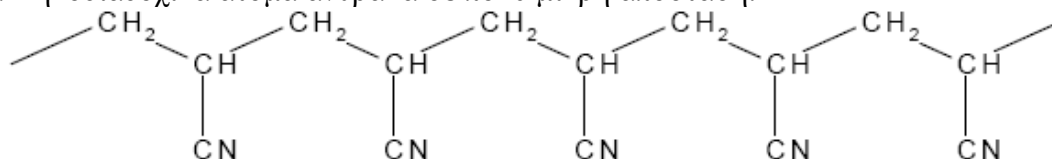
Η κινητική του συμπολυμερισμού του AN έχει μελετηθεί για περισσότερα από διακόσια (200) συστήματα (τα πιο διαδεδομένα τουλάχιστον) και έχει γίνει υπολογισμός των λόγων δραστηριότητας [9]. Όμως, σε κάποιες περιπτώσεις οι λόγοι

δραστηκότητας του συμμοномерούς του AN που υπολογίζονται βάσει του απλού τερματικού μοντέλου (terminal model reactivity ratios) είναι αρνητικοί, κάτι που είναι παράλογο (η δραστηκότητα δεν νοείται να είναι μικρότερη από μηδέν) και δείχνει ότι το τερματικό μοντέλο είναι ανεπαρκές για την περιγραφή αυτού του συμπολυμερισμού. Η αρνητική τιμή του λόγου δραστηκότητας φανερώνει πολύ μικρή τάση για προσθήκη του μονομερούς σε αλυσίδα πολυμερούς με το ίδιο στην άκρη, που συνήθως οφείλεται σε λόγους στερεοχημικής παρεμπόδισης. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η περιγραφή του συμπολυμερισμού γίνεται καλύτερα, αν χρησιμοποιηθούν πιο περίπλοκα μοντέλα, στα οποία λαμβάνεται υπόψη και η επίδραση της προτελευταίας αντίδρασης (στα αγγλικά αναφέρονται ως penultimate models), οπότε υπολογίζονται τέσσερις λόγοι δραστηκότητας (από τους συνδυασμούς των αντιδράσεων προτελευταίας-τελευταίας δομικής μονάδας). Η αναλυτική επίλυση τέτοιων περίπλοκων συστημάτων γίνεται με κάποια επαναληπτική μέθοδο. Με τέτοιες μεθόδους προκύπτουν ρεαλιστικά αποτελέσματα, όπως φαίνεται και από την σύγκριση των θεωρητικών και των πειραματικών καμπυλών: σύσταση τροφοδοσίας-σύσταση συμπολυμερούς [10, 11].

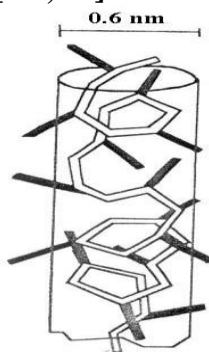
1.3. Δομή και ιδιότητες πολυακρυλονιτριλίου

1.3.1. Δομή πολυακρυλονιτριλίου

Το μόριο του PAN διαθέτει ισχυρά πολικές ομάδες νιτριλίου ($-C\equiv N$ ή CN), οι οποίες είναι συνδεδεμένες με την μορφή κεφαλή- ουρά, με τις νιτριλομάδες σε αλληλοδιαδοχικά άτομα άνθρακα σε πολύ μικρή απόσταση.



Οι νιτριλομάδες μπορούν να αλληλεπιδράσουν με το περιβάλλον τους με τρεις τρόπους: (1) η ισχυρή διπολική ροπή των νιτριλομάδων προκαλεί ισχυρή έλξη ή άπωση (ανάλογα με τον προσανατολισμό) προς άλλα μόρια ή ομάδες με υψηλή διπολική ροπή, (2) το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων του ατόμου του αζώτου μπορεί να συμμετάσχει σε δεσμούς υδρογόνου (πχ. με το νερό σε σύμπλοκα δότη- δέκτη ηλεκτρονίων, που δημιουργείται με οξέα κατά Lewis), (3) τα ηλεκτρόνια των π τροχιακών του τριπλού δεσμού του νιτριλίου μπορούν να αλληλεπιδράσουν με ιόντα μετάλλων μετάπτωσης. Εξαιτίας της ενδομοριακής άπωσης των παράπλευρων νιτριλομάδων και την διαμοριακή έλξη μεταξύ των μακρομορίων, τα μόρια του PAN θεωρείται ότι βρίσκονται υπό την μορφή άκαμπτων ακανόνιστων ελίκων διαμέτρου 6 Å, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1.3**, με τα νιτρίλια να σχηματίζουν διαφορετικές γωνίες σε σχέση με τον άξονα της έλικας [1-7, 12].



Σχήμα 1.3. Μοντέλο της ελικοειδούς μορίου PAN [12]

Η διαμόρφωση της αλυσίδας του PAN έχει προσδιοριστεί με πολλές μεθόδους, όπως με ευρείας γωνίας διάθλαση ακτίνων X ή με NMR, αλλά ακόμα δεν υπάρχει μια μονοσήμαντη περιγραφή στην βιβλιογραφία της τακτικότητας του πολυμερούς. Είναι χαρακτηριστικό ότι έχει περιγραφεί ως πλήρως ατακτικό, ως ισοτακτικό, ως συνδυοτακτικό σε ποσοστό 80 %, και ως συνδυοτακτικό και ισοτακτικό σε λόγο 50:50. Αυτές οι διαφοροποιήσεις μπορεί να θεωρηθούν ότι οφείλονται στην επίδραση των διαφορετικών μεθόδων παραγωγής στην τακτικότητα, ώστε είναι δυνατόν με διαφορετικούς πολυμερισμούς να επιτυγχάνονται διαφορετικοί βαθμοί στερεοκανονικότητας [2]. Για παράδειγμα, το PAN που παράγεται από πολυμερισμό ελευθέρων ριζών είναι συνδυοτακτικό σε ποσοστό περίπου 75 %, ενώ με ανιοντικό πολυμερισμό (σε χαμηλές θερμοκρασίες), είναι περισσότερο ισοτακτικό [1].

Πλήρως ισοτακτικό PAN είναι δυνατόν να παραχθεί με την μέθοδο πολυμερισμού με ακτινοβόληση του σύμπλοκου καναλιού ουρίας (irradiation of urea- canal complex), κατά την οποία δημιουργείται σύμπλοκο καναλιού του AN με την ουρία (με γήρανση του μίγματός τους) και εν συνεχεία ακτινοβόληση (με ακτίνες X, γ ή UV) στους $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ [13]. Πιο πρόσφατα αναφέρθηκε η παραγωγή ισοτακτικού PAN με χρήση ζεόλιθων [14].

Από όλες τις αναλυτικές μεθόδους, τις περισσότερες πληροφορίες σχετικά με την διαμόρφωση του μακρομορίου την δίνει το φάσμα ^{13}C NMR. Η ερμηνεία του φάσματος υγρής φάσης ^{13}C NMR του πολυακρυλονιτριλίου για διάφορες θερμοκρασίες, τόσο του ατακτικού πολυμερούς όσο και του ισοτακτικού, δείχνει ότι ο άνθρακας που είναι προσδεμένη η κυανομάδα αποδίδεται ποσοτικά με πεντάδες, ενώ του μεθυλενίου αποδίδεται με εξάδες. Οι κορυφές του ατακτικού πολυμερούς ακολουθούν την στατιστική Bernoulli, αλλά το ισοτακτικό πολυμερές δεν ακολουθεί πρώτη ή δεύτερης τάξης στατιστική Markov (όπως αναμενόταν για ισοτακτικό πολυμερές), γεγονός που υποδηλώνει περίπλοκο μηχανισμό πολυμερισμού [15].

Η φυσική δομή του PAN αποτελεί θέμα που τελεί ακόμα υπό συζήτηση. Το πολυμερές δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ούτε συμβατικά άμορφο υλικό, αλλά ούτε και κρυσταλλικό ή ημικρυσταλλικό. Ενδεικτικό της μεγάλης αντιφατικότητας που υπάρχει στην βιβλιογραφία σχετικά με την δομή του πολυακρυλονιτριλίου, αποτελεί το γεγονός ότι διάφοροι ερευνητές καταλήγουν σε αντιφατικές ερμηνείες, αν και συχνά χρησιμοποιούν ίδιες μεθόδους. Οι κλασικές προσεγγίσεις επί του θέματος αφορούν είτε μια φάση που συνδυάζει τις ιδιότητες της κρυσταλλικής και της άμορφης φάσης είτε δύο άμορφες φάσεις με διαφορετικούς τύπους δευτερευόντων διαμοριακών δυνάμεων και μια κρυσταλλική φάση, είτε ακόμα και τρεις φάσεις (δηλ. άμορφη, παρακρυσταλλική- ή κατά άλλους, ημικρυσταλλική- και κρυσταλλική) [1]. Ενδιαφέρον είναι όμως πως οι περισσότεροι ερευνητές αποδέχονται το γεγονός, ότι στον τυχαίο συμπολυμερισμό τα τμήματα αλυσίδων με τα συμπολυμερή πηγαίνουν μόνο στην άμορφη περιοχή [7].

Πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχουν μέθοδοι παραγωγής του PAN για τις οποίες θεωρείται ότι δίνουν πλήρως κρυσταλλικό πολυμερές, όπως και μέθοδοι παραγωγής που θεωρείται ότι δίνουν πλήρως άμορφο PAN. Οι διαφορές στην ερμηνεία της δομής αφορούν κυρίως το πολυμερές που παράγεται με τους συνήθεις τρόπους [2, 7].

Η κρυστάλλωση του PAN δεν είναι δυνατή από τα διαλύματά του σε ισχυρούς πολικούς διαλύτες, αν και αυτό είναι ευδιάλυτο σε αυτούς τους διαλύτες. Η κρυστάλλωση έγινε δυνατή από αραιά διαλύματα ανθρακικού προπυλενίου (propylene carbonate, PC), μια διαδικασία που έχει μελετηθεί λεπτομερώς και είναι γνωστή πλήρως [7]. Στο κρυσταλλικό PAN έχουν αναγνωριστεί το ορθορομβικό ή εξαγωνικό δομικό κελί για το συνδυοτακτικό PAN και το τετραεδρικό δομικό κελί

για το ισοτακτικό πολυμερές [1]. Η κρυστάλλωση του PAN έχει γίνει σε διάφορες θερμοκρασίες και έχουν παρατηρηθεί τα στοιχεία μορφολογικής ανάπτυξης των κρυστάλλων, συγκεκριμένα οι παραλληλόγραμμοι μονοκρύσταλλοι, οι διπλοκρύσταλλοι, τα οβάλ και οι σφαιρουλίτες. Τα στρώματα είναι διευθετημένα κατακόρυφα με τρόπο όμοιο των πολυαιθυλενικών οβάλ. Ο μηχανισμός ανάπτυξης των σφαιρουλιτών από PAN είναι παρόμοιος με αυτόν άλλων πολυμερών [2].

Πλήρως άμορφο PAN παράγεται με πολυμερισμό του AN με καταλύτη το δις(πενταμεθυλενίμινο) μαγνήσιο σε διάλυμα n-επτανίου. Το άμορφο PAN έχει ελαφρώς μεγαλύτερη πυκνότητα (κατά 1.2 %) σε σχέση με το σύνθετο πολυμερές, είναι κυρίως ισοτακτικό, έχει διαφορετική συμπεριφορά έναντι των διαλυτών και εμφανίζει μόνο μια θερμική μετάπτωση στους 170 °C [2].

Μια διαφορετική αντιμετώπιση της δομής του πολυμερούς προτάθηκε πρόσφατα. Με εμπορικό PAN σε μορφή σκόνης κατασκευάστηκαν δοκίμια σε μορφή φιλμ με ή χωρίς επιμήκυνση, καθώς και με μορφή πλακιδίου. Από την ερμηνεία των αποτελεσμάτων προτείνεται ότι η περιοχή με τάξη του πολυακρυλονιτριλίου είναι ουσιαστικά μια μεσοφασική υγροκρυσταλλική φάση, με πλέγμα που αναφέρεται ως εξαγωνικό ή τύπου διαταραγμένης διαμόρφωσης [hexagonal- ή condis- (από το conformationally- disordered) crystal mesophase]. Η διαφορά αυτής της ερμηνείας από άλλες βιβλιογραφικά προτεινόμενες, είναι ότι δεν αναφέρεται σε μεσοφασικού τύπου πολυμερές, αλλά καθαρά, σε μεσοφασικό πολυμερές [17]. Όμως, σε άλλη αναφορά προτείνεται το ακριβώς αντίθετο, δηλαδή ότι η δομή των περιοχών με τάξη του PAN πρέπει να χαρακτηρίζονται «κρύσταλλοι διαταραγμένης διαμόρφωσης» (configurationally disordered crystals) και όχι κρύσταλλοι διαταραγμένης δομής (conformationally disordered –condis- crystals) [16]. Γίνεται, λοιπόν, φανερό, ότι η δομή του PAN δεν έχει διευκρινιστεί ακόμα και παραμένει ανοιχτό θέμα.

1.3.2. Μεταπτώσεις φάσεων

Πολλές από τις μεταπτώσεις του PAN που περιγράφονται στην βιβλιογραφία βρίσκονται μεταξύ 39 °C και 180 °C, ανάλογα με την χρησιμοποιούμενη μέθοδο, το είδος του δείγματος, την θερμική κατεργασία του και την σχετική υγρασία. Οι περισσότεροι συγγραφείς συμφωνούν σε δύο κύριες μεταπτώσεις: η πρώτη περίπου στους 80- 100 °C, όπου αποδίδεται στην έναρξη κινητικότητας της πολυμερικής αλυσίδας (όταν η θερμική κίνηση ξεπερνά τις ασθενείς δυνάμεις διασποράς), ενώ η δεύτερη είναι κοντά στους 140 °C, που σχετίζεται με την χαλάρωση των διαμοριακών διπολικών αλληλεπιδράσεων. Τιμές μεταξύ 85 °C και 106 °C συνήθως χαρακτηρίζουν την υαλώδη μετάπτωση. Με μετρήσεις μηχανικών ιδιοτήτων η δευτερεύουσα μετάπτωση της άμορφης φάσης εντοπίζεται στους 79 °C και αλληλεπίδραση των διπόλων της ημικρυσταλλικής περιοχής στους 99 °C (που θεωρείται και ως θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης). Η κύρια μετάπτωση της άμορφης φάσης στους 157 °C αποδίδεται συνήθως σε συντονισμένες κινήσεις των πλευρικών νιτριλομάδων και είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη σε τροποποιήσεις του πολυμερούς. Για παράδειγμα, με επιμήκυνση των ακρυλικών ινών αυτή η μετάπτωση εξαφανίζεται. Τα συμπολυμερή έχουν χαμηλότερες θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης [1]. Από την άλλη, το άμορφο PAN έχει μόνο μία θερμική μετάπτωση σε υψηλή θερμοκρασία (περίπου στους 170 °C) χωρίς καμία άλλη μετάπτωση στους 100°C [2].

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το PAN είναι άτηκτο, διότι η θερμοκρασία τήξεωσ του είναι υψηλότερη από την θερμοκρασία έναρξης διασπάσεως. Ο υπολογισμός του σημείου τήξεωσ έχει γίνει χρησιμοποιώντας ασυνήθιστες μεθόδους, και τα αποτελέσματα καταλήγουν σε μια θερμοκρασία γύρω από τους 320 °C. Η

θερμοκρασία τήξης είναι μικρότερη στα συμπολυμερή του AN, κάτι που αποδίδεται στην εισαγωγή ατελειών που μειώνουν την κρυσταλλικότητα του πολυμερούς. Επίσης, προσθήκη νερού μέχρι ενός ορισμένου ποσοστού χαμηλώνει την θερμοκρασία και την θερμότητα τήξεως του PAN, λόγω της παρεμβολής των μορίων του νερού και της μείωσης των ισχυρών διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ των νιτριλίων [1, 2, 6].

Το θέμα της ερμηνείας των μεταπτώσεων είναι δύσκολο, δεδομένου ότι οι μεταπτώσεις σχετίζονται άμεσα με την δομή. Ενδεικτικά, σε μελέτη εμπορικών ακρυλικών ινών με περίθλαση ακτίνων X ευρείας γωνίας σε υψηλές θερμοκρασίες (HTWAXD), θεωρώντας ότι οι ακρυλικές ίνες έχουν κρύσταλλο περιγραφόμενο με το εξαγωνικό κρυσταλλικό σύστημα, βρίσκεται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας μεγαλώνει η σταθερά πλευρικού πλέγματος (lateral lattice constant), στην αρχή με ρυθμό $2.3 \cdot 10^{-4} \text{ \AA} / ^\circ\text{C}$ και ύστερα με ρυθμό $7.6 \cdot 10^{-4} \text{ \AA} / ^\circ\text{C}$. Οι δύο ευθείες με την διαφορετική κλίση τέμνονται στους $82 \text{ }^\circ\text{C}$, θερμοκρασία που αναγνωρίζεται ως η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της παρακρυσταλλικής φάσης. Από την μεταβολή της έντασης και του πλάτους της κορυφής του WAXD εμφανίζεται στην περιοχή των $140 \text{ }^\circ\text{C}$ μια άλλη δομική μεταβολή, αποδιδόμενη στην υαλώδη μετάπτωση της άμορφης περιοχής. Το γεγονός ότι η υαλώδης μετάπτωση της άμορφης περιοχής είναι σε πολύ μεγαλύτερη θερμοκρασία από αυτή της κρυσταλλικής αποδίδεται στο γεγονός, ότι οι άμορφες περιοχές έχουν πιο τυχαία αλλά σκληρότερη (stiffer) διαμόρφωση, λόγω των ισχυρών διπολικών δυνάμεων έλξης μεταξύ των νιτριλίων. Τα αποτελέσματα αυτά αποτελούν ενδείξεις για την ύπαρξη ενός περιορισμένου μοντέλου δύο φάσεων ('limited two-phase model'), όπου οι διαφορές μεταξύ των δύο φάσεων είναι λιγότερο ξεκάθαρες από ότι σε ένα συμβατικό μοντέλο δύο φάσεων [18].

Στην περίπτωση που γίνει η θεώρηση, ότι το PAN έχει υγροκρυσταλλική φάση, οι μεταπτώσεις που εμφανίζονται, αποδίδονται με άλλες ερμηνείες. Σε αυτή την περίπτωση, ένα πολύ σημαντικό στοιχείο είναι ότι το PAN θεωρείται ικανό να περάσει στην θερμοπλαστική κατάσταση, κάτι που σημαίνει ότι είναι δυνατή η επεξεργασία του ως θερμοπλαστικού. Έτσι, με πρεσάρισμα σκόνης PAN σε θερμοκρασία $170 \text{ }^\circ\text{C}$, που είναι πολύ κάτω από την αναφερόμενη θερμοκρασία τήξεως (δηλαδή τους $320 \text{ }^\circ\text{C}$), είναι δυνατόν να παραχθούν δοκίμια PAN με μορφή πλακιδίου. Παρόμοιες αναφορές υπάρχουν στην βιβλιογραφία (ακόμα και πάρα πολύ παλαιές- μέχρι και πριν 60 χρόνια), όπου η μορφοποίηση του PAN γίνεται χωρίς παρεμβολή διαλύτη, αλλά το PAN συνέχιζε να θεωρείται άτηκτο. Βάση της θεωρίας της υγροκρυσταλλικής φάσης, οι θερμομηχανικές μεταπτώσεις του PAN που εντοπίζονται, εξηγούνται από την ύπαρξη δυο φάσεων στο μη επιμηκυμένο PAN (της μεσοφασικής και της άμορφης) και μόνο μιας στο προσανατολισμένο PAN (της μεσοφασικής). Το φαινόμενο στους $100 \text{ }^\circ\text{C}$ αποδίδεται στην μετάπτωση της μεσοφασικής περιοχής από την υαλώδη κατάσταση στην κατάσταση τήγματος, ενώ το φαινόμενο στους $150 \text{ }^\circ\text{C}$ αποδίδεται στην μετάπτωση της άμορφης φάσης από την υαλώδη κατάσταση στην ελαστομερή κατάσταση. Η διαφορά θερμοκρασίας των δύο υαλωδών μεταπτώσεων, αποδίδεται στο ότι το μεσοφασικό υλικό είναι λιγότερο διαπλεγμένο, οπότε οι συνδυασμένες κινήσεις γύρω από τους άξονες των αλυσίδων είναι πιο εύκολες. Με βάση την παραπάνω ερμηνεία, τουλάχιστον το κοινό PAN δεν είναι δυνατόν να έχει άλλες μεταπτώσεις, διότι ούτε να κρυσταλλωθεί μπορεί (λόγω της έλλειψης στερεοτακτικότητας στην άμορφη φάση), ούτε και να ισοτροπιστεί (λόγω αποικοδόμησης της μεσοφάσης σε υψηλές θερμοκρασίες) [17].

1.3.3. Ιδιότητες πολυακρυλονιτριλίου

1.3.3.1. Φυσικές ιδιότητες

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το πολυακρυλονιτρίλιο είναι σχετικά αδιάλυτο πολυμερές και διαλύεται σε πολικές ενώσεις, όπως DMF, DMAc, διμεθυλοσουλφόνη, DMSO, ανθρακικό αιθυλένιο, PC και νιτροφαινόλες, ενώ συμπολυμερή του PAN είναι συχνά διαλυτά και σε 25 διοξάνιο, χλωροβενζόλιο, κυκλοεξανόνη, μεθυλαιθυλκετόνη, ακετόνη, βουτυρολακτόνη και τετραϋδροφουράνιο. Μια άλλη κατηγορία διαλυτών του PAN είναι τα πυκνά υδατικά διαλύματα πολύ ευδιάλυτων αλάτων, όπως LiBr, ZnCl₂, NaSCN, NaClO₄ ή άλατα τεταρτοταγούς αμμωνίου. Επίσης, διαλύτες του PAN είναι και τα πυκνά οξέα θειικό και νιτρικό [1, 2, 9].

Το PAN μπορεί να αποχτήσει πολύ υψηλή και μόνιμη ηλεκτρική πόλωση, εξαιτίας της ισχυρής διπολικής ροπής των νιτριλών και της ημικρυσταλλικής φύσης του PAN. Όταν φιλμς PAN εκτίθενται σε ηλεκτρικά πεδία, η μελέτη με περίθλαση ακτίνων X δείχνει συμπίκνωση των παράλληλα διατεταγμένων περιοχών και αύξηση της τοπικής τάξης ή του μεγέθους των περιοχών με τάξη [1, 2].

Το PAN εμφανίζει αξιοσημείωτες ιδιότητες φραγής ως προς το οξυγόνο και το διοξείδιο του άνθρακα, αλλά εμφανίζει υψηλή διαπερατότητα στο ήλιο. Επίσης, εμφανίζει υψηλή διαπερατότητα και ισχυρή απορρόφηση ως προς το νερό, εξαιτίας της μεγάλης πολικότητας των μακρομορίων του PAN, κάτι που ίσως αποτελεί και τον βασικότερο περιοριστικό παράγοντα για εφαρμογή του PAN σε αυτό τον τομέα [1-7].

Από μελέτη της περίθλασης ακτίνων X, υπολογίστηκε ότι το θεωρητικό μέγιστο μέτρο ελαστικότητας του πλήρως κρυσταλλικού PAN (με εξαγωνικό δομικό κελί) είναι στην περιοχή των 55 GPa [19].

1.3.3.2. Χημικές ιδιότητες

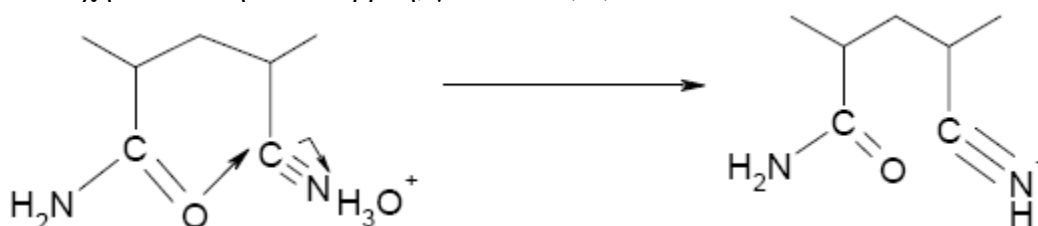
Το PAN έχει μεγάλη ανθεκτικότητα στα πιο κοινά χημικά, αλλά τα νιτρίλια και τα α-υδρογόνα είναι ικανά να αντιδράσουν με κάποιες ενώσεις. Η υδρόλυση του PAN με θερμά αλκαλικά διαλύματα οδηγεί στην δημιουργία πολυακρυλικού οξέος. Με επίδραση ισχυρών αλκαλίων σε αραιά διαλύματα PAN – DMF γίνεται γρήγορη σχάση των αλυσίδων [1, 2]. Επίσης, η αλκαλική υδρόλυση του PAN δημιουργεί ομάδες που περιέχουν καρβονύλιο, όπως η ακρυλαμίδη και η καρβοξυλομάδα, λόγω της υδρόλυσης των νιτριλομάδων [20- 22]. Η ενυδάτωση του PAN με πυκνό θειικό οξύ οδηγεί σε διαλύτωση του πολυμερούς [1, 2].

Η όξινη υδρόλυση του PAN διαφέρει από την αλκαλική, τόσο στη δομή του προϊόντος όσο και στο μηχανισμό της αντίδρασης. Η αλκαλική υδρόλυση του PAN προχωρεί με επιβράδυνση, λόγω της ηλεκτροστατικής απώσεως μεταξύ των ιόντων καρβοξυλίου και του υδροξυλίου [23]. Η κύρια πορεία της υδρόλυσης περιλαμβάνει τον σχηματισμό συζευγμένων αλληλουχιών (-C=N-)n ως ενδιάμεσων προϊόντων. Συζευγμένες αλληλουχίες υδρολύονται προς ακρυλικά άλατα του νατρίου (ANa) και αμιδικά (amidines) και τα τελευταία υδρολύονται προς αμίδια (AAm). Ταυτόχρονα προχωρούν απλοί διαδοχικοί μετασχηματισμοί ομάδων νιτριλίου (AN) προς AAm και κατόπιν προς ANa. Αυτός ο πολύπλοκος μηχανισμός γίνεται πάνω από μία ευρεία περιοχή θερμοκρασιών (25- 85 °C).

Μετά από πλήρη υδρόλυση των αμιδικών, το προϊόν της αντιδράσεως είναι συμπολυμερές ANa-AAm [23]. Αντίθετα προς την αλκαλική υδρόλυση, η υδρόλυση του PAN με πυκνά οξέα σε θερμοκρασίες 15- 50 °C οδηγεί στο σχηματισμό συμπολυμερούς ακρυλονιτριλίου – αμιδίου (AN-AAm), ενώ μερικές φορές περιέχει επίσης μικρές ποσότητες της ομάδος του ακρυλικού οξέος. Σε υψηλές θερμοκρασίες, 110 °C, λαμβάνει χώρα η αντίδραση κυκλοποίησης των ομάδων αμιδίου (AAm) προς

σχηματισμό γλουταριμιδικών κυκλικών δομών (glutarimide cycles, GI) [23]. Το πρώτο βήμα της όξινης υδρόλυσης των νιτριλίων είναι μία ηλεκτρονιόφιλη προσβολή ιόντος υδροξονίου πάνω σε ομάδα νιτριλίου (CN) και η προσθήκη πρωτονίου στο άτομο του αζώτου (N) [23]. Μπορεί να υποτεθεί ότι η αλληλεπίδραση γειτονικών ομάδων AN και AAm ενισχύει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του ατόμου αζώτου της ομάδας AN και συνεπώς διευκολύνεται το βήμα που παρουσιάζεται στο **Σχήμα 1.4** [19].

Σημαντική είναι η αντίδραση του PAN με υδροξυλαμίνη προς παραγωγή αμιδοξίμων (άτομο άνθρακα ενωμένο ταυτόχρονα με $-NOH$ και $-NH_2$) και υδροξυαμικών οξέων. Η αμιδοξίμωση μπορεί να γίνει με ανάμειξη PAN σε υδατικό-μεθανολικό (σύσταση: 50: 50 v/v) διάλυμα υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης (ποσότητα: 40 g/l) με pH 7 (ρύθμιση του pH με υδατικό διάλυμα KOH), σε θερμοκρασία 40 °C με συνεχή ανάδευση και αναρροή, για 12 h [1, 2, 24].



Σχήμα 1.4. Αντίδραση όξινης υδρόλυσης νιτριλομάδων.

Το PAN μπορεί επίσης να αδρομεριστεί με το οξικό βινύλιο σε αιώρημα με διεγέρτη το υπερθειϊκό κάλιο, ενώ από το PAN, με μια διεργασία ανάλογη του πολυμερισμού, μπορεί να παρασκευαστεί το πολυ(5-βινυλτετραζόλιο). Η ακτινοβόληση του PAN παράγει ελεύθερες ρίζες, που μπορεί να οδηγήσουν σε επιπλέον αντιδράσεις, όπως σχηματισμό διασταυρώσεων πλέγματος ή (παρουσία ενός μονομερούς) αδρομερούς πολυμερούς. Το PAN αντιδρά με την πολυβινυλική αλκοόλη σε διάλυμα DMSO χωρίς την παρουσία καταλύτη, παράγοντας συζευγμένες ακολουθίες δεσμών άνθρακα-αζώτου. Επιπλέον, το PAN είναι δυνατόν να τροποποιηθεί με διάφορες πρωτοταγείς αμίνες, όπως η αιθανολαμίνη, και με υδατικά ανόργανα οξέα ή αλκάλια. Επίσης, το PAN μπορεί να δημιουργήσει σύμπλοκα με το ιώδιο [1, 2].

1.4. Ινοποίηση πολυακρυλονιτριλίου

1.4.1. Γενικά

Ως «ίνα» μπορεί να περιγραφεί ένα εύκαμπτο, μακροσκοπικά ομογενές σώμα που έχει μεγάλο λόγο μήκους προς πλάτος και μικρή διατομή (ένα χοντρικό όριο του λόγου είναι το 100:1). Το μέγεθος των ινών μετράται για λόγους ευκολίας σε μονάδες γραμμικής πυκνότητας (ή αλλιώς «τίτλος» ή «λεπτότητα» της ίνας). Η μονάδα μέτρησης στο SI είναι το tex που ορίζεται ως το βάρος σε g της ίνας σε μήκος 1.000 m, ενώ συχνά χρησιμοποιείται και το υποπολλαπλάσιο decitex, (συμβολισμός: dtex) που αντιστοιχεί με το βάρος σε g της ίνας σε μήκος 10.000 m. Παρόλα αυτά, παραμένει ακόμα σε χρήση το ντενιέ (denier, συμβολισμός: d ή den), η παλαιότερη κοινής χρήσης μονάδα μέτρησης γραμμικής πυκνότητας, που ορίζεται ως το βάρος σε g της ίνας σε μήκος 9.000 m. Για τις περισσότερες χρήσεις, οι ίνες ενώνονται για να δημιουργήσουν νήματα (yarn). Το μέγεθος του νήματος ορίζεται από το συνολικό ντενιέ και από τον αριθμό των μονοϊνιδίων που αποτελούν το νήμα. Υπάρχουν δύο είδη νημάτων: τα νήματα ινών απείρου μήκους (filament yarns), όπου οι ίνες ουσιαστικά έχουν άπειρο μήκος και τα νήματα κομμένων ινών (staple-fiber yarns),

όπου οι ίνες είναι κομμάτια μικρού μήκους (της τάξης των μερικών εκατοστών) [25, 26].

Οι ίνες χωρίζονται, ανάλογα με τον τρόπο που δημιουργούνται, σε φυσικές και τεχνητές. Στις τεχνητές ίνες διακρίνονται, ανάλογα με το είδος της πρώτης ύλης, οι ίνες που βασίζονται σε φυσικά οργανικά πολυμερή, αυτές που προέρχονται από ανόργανες ουσίες και αυτές που προέρχονται από συνθετικά οργανικά πολυμερή. Στην τελευταία κατηγορία υπάγονται και οι ίνες από πολυακρυλονιτρίλιο, ή αλλιώς ακρυλικές ίνες [25].

«Ινοποίηση» (spinning) ονομάζεται η συνολική διεργασία μέσω της οποίας είναι δυνατόν να μετατραπεί ένα συνθετικό πολυμερές σε ίνα. Αν και οι μέθοδοι ινοποίησης μπορεί να είναι πολύ διαφορετικές μεταξύ τους στις επιμέρους λεπτομέρειες, σε κάθε περίπτωση διακρίνονται τα στάδια της υδροποίησης του πολυμερούς (με τήξη ή διάλυση), της εκβολής του και της δημιουργίας ίνας. Οι τρεις κύριες μέθοδοι ινοποίησης είναι η ινοποίηση μέσω τήγματος (melt spinning) και οι ινοποιήσεις μέσω διαλύματος, η ξηρά ινοποίηση (dry spinning) και η υγρή ινοποίηση (wet spinning) [2, 3, 5, 25].

Γενικά, το PAN δεν μπορεί να μορφοποιηθεί με τήξη. Η μορφοποίηση του είναι δυνατή κυρίως από τα διαλύματά του. Στην περίπτωση των ακρυλικών ινών, αυτές παράγονται με τις δύο τεχνικές ινοποίησης μέσω διαλύματος, την ξηρή και την υγρή ινοποίηση. Σε κάθε μέθοδο, το PAN ή το συμπολυμερές του διαλύεται σε διαλύτη, όπως το DMF ή το DMAc, δημιουργώντας ένα ιξώδες διάλυμα (που στα αγγλικά αναφέρεται ως dope). Στην συνέχεια, το διάλυμα ινοποίησης απαερώνεται, φιλτράρεται και θερμαίνεται στους 100 °C περίπου. Το διάλυμα εκβάλλεται διαμέσου φιλιέρας, ένα ειδικό καλούπι με πολλές μικρές τρύπες (δεκάδες χιλιάδες οπές με διάμετρο 0.05- 9.38 mm), που μπορεί να έχουν διαφορετική διάμετρο και μορφή [25]. Η επιλογή συγκεκριμένης διαμέτρου γίνεται με βάση την επιθυμητή διάμετρο τελικής ίνας για κάποια εφαρμογή [1].

1.4.2. Τανυσμός ακρυλικών ινών

Η σπουδαιότερη διεργασία μετά την ινοποίηση είναι ο τανυσμός. Μέσω αυτού αυξάνεται ο μοριακός προσανατολισμός στην διεύθυνση του άξονα της ίνας, οδηγώντας σε βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων της ίνας. Οι βασικές παράμετροι της διεργασίας είναι ο βαθμός τανυσμού (draw ratio), η θερμοκρασία και ο ρυθμός επιμήκυνσης (strain rate). Κανονικά, ο βαθμός τανυσμού ορίζεται ως ο λόγος της αρχικής διατομής προς την τελική, αν και πολλές φορές στην πράξη καθορίζεται ως ο λόγος της ταχύτητας εξόδου προς την ταχύτητα εισόδου.

Όταν οι ίνες είναι στην μορφή πήγματος, η παρουσία του διαλύτη μειώνει τις διπολικές δυνάμεις μεταξύ των νιτριλίων. Έχει αναφερθεί ότι η χρήση ελεύθερων κυλίνδρων κατά την ινοποίηση και την επιμήκυνση επιδρά στην αντοχή των τελικών ινών άνθρακα. Όταν οι ακρυλικές ίνες παραχθούν σε διάταξη με περιστρεφόμενους κυλίνδρους (driven rolls) έχουν μικρότερη αντοχή σε εφελκυσμό, από ότι αν η διάταξη αποτελείται από ελεύθερους κυλίνδρους. Η εφαρμογή τάσης κατά την ξήρανση βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες των ακρυλικών ινών, αυξάνοντας τον προσανατολισμό. Με μεγαλύτερη τάση η βελτίωση είναι πιο έντονη [7, 26, 27].

Η επιμήκυνση σε ατμό, αντί της ξηρής θέρμανσης, οδηγεί σε γρήγορη μεταφορά μάζας εξαιτίας της λανθάνουσας θερμότητας (latent heat) του ατμού. Πιο καλά αποτελέσματα δίνει ο ατμός σε υψηλή πίεση. Η μέγιστη κρυσταλλικότητα επιτυγχάνεται με επεξεργασία σε ατμό στους 130 °C, ενώ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες ατμού οι ίνες γίνονται κολλώδεις και οι ιδιότητές τους μειώνονται. Μία άλλη μέθοδος θερμής επιμήκυνσης που συστήνεται για ίνες χαμηλού ντενιέ είναι το

σύστημα θερμής ακίδας (hot pin) και θερμής πλάκας, όπου είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί η επεξεργασία σε πολλά στάδια (multistep). Η χρήση υπέρθερμου ατμού για επιπλέον επιμήκυνση μπορεί να δώσει ίνες με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Τα καλύτερα αποτελέσματα λαμβάνονται με επιμήκυνση σε δύο στάδια, με την θερμοκρασία του ατμού να είναι 94 °C και 180 °C, αντίστοιχα για το κάθε στάδιο. Η επιμήκυνση των ινών έχει ως επιπλέον πλεονέκτημα τη μείωση του συντελεστή διαϊνιακής τριβής (interfiber friction), διότι με αύξηση της επιμήκυνσης γίνεται πιο λεία η εξωτερική επιφάνεια. Τέλος, για την παραγωγή ακρυλικών ινών υψηλής ανθεκτικότητας συστήνεται η πολλαπλή επιμήκυνση [7, 27].

Η ανόπτηση (annealing) των ινών πραγματοποιείται για να σταθεροποιηθούν οι ελκυσμένες ίνες. Κατά την διάρκεια αυτής της διεργασίας γίνεται κρυστάλλωση ή/ και ελεγχόμενη μείωση του μοριακού προσανατολισμού, με συνθήκες είτε σταθερού μήκους είτε χαλάρωσης (βαθμός ελκυσμού <1). Όταν μία ακρυλική ίνα υφίσταται θερμική διαμόρφωση στους 100 °C και ξήρανση στους 125 °C, το μεγαλύτερο μέρος της συρρίκνωσης γίνεται κατά την διαμόρφωση. Η ανόπτηση σε συνθήκες έλλειψης τάσης αυξάνει την επιμήκυνση της ίνας μετά την ξήρανση [7, 26].

Κατά την επιμήκυνση των ινών σε νερό στους 100 °C, η πρωτεύουσα διεργασία παραμόρφωσης ενέχει την ολίσθηση των «ινιδίων» σε σχέση του ενός με τα άλλα. Στα αρχικά στάδια της επιμήκυνσης λαμβάνει χώρα η παραμόρφωση του πλέγματος στην διεύθυνση της επιμήκυνσης, με συνεπακόλουθο τον προσανατολισμό των «ινιδίων» στην ίδια διεύθυνση. Αυτή η παραμόρφωση συμβαίνει στις διασταυρώσεις ανάμεσα στα «ινίδια» [7].

1.5. Δομή και ιδιότητες ινών πολυακρυλονιτριλίου

1.5.1. Ανάπτυξη δομής ινών πολυακρυλονιτριλίου κατά την ινοποίηση

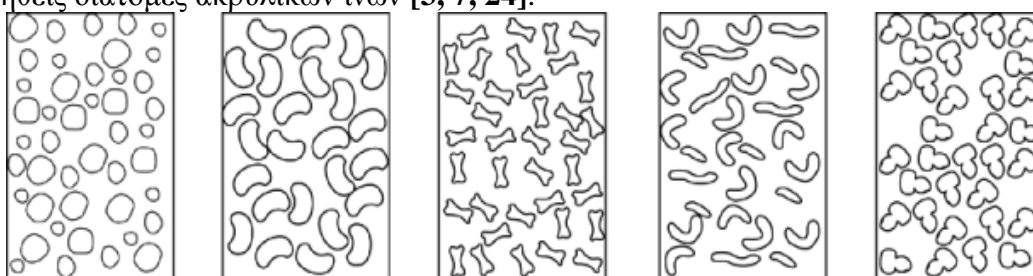
Οι αλλαγές της μορφολογίας των ακρυλικών ινών κατά την υγρή ινοποίηση έχει ερευνηθεί από διάφορους ερευνητές, όπως τους Bell και Dumbleton [28]. Τα μόρια έχουν ακανόνιστη (irregular) ελικοειδή διαμόρφωση στην χαλαρωμένη κατάσταση του διαλύματος, από όπου μπορούν να ξεδιπλωθούν κατά τον τανυσμό. Αυτό το μοντέλο θεωρεί συνδυασμό της υαλώδους ελαστικής παραμόρφωσης (τέντωμα των ελατηριοειδών μακρομορίων) και ροής (με το πλέγμα να αποτελείται από άκαμπτες ράβδους και ελαστικούς αρμούς). Καθώς το πλέγμα δημιουργείται κατά την κροκίδωση, τα ινίδια τείνουν να αποχτήσουν τυχαίες διευθύνσεις, αλλά η επιμήκυνση στο λουτρό και οι υπόλοιπες διεργασίες προξενούν προσανατολισμό. Η πυκνότητα του πλέγματος αυξάνει όσο μειώνεται η θερμοκρασία κροκίδωσης και τα ινίδια γίνονται κοντύτερα και πιο πυκνά δομημένα (densely packed). Η γενική σειρά εξέλιξης της μορφής της ίνας κατά τα στάδια της ινοποίησης έχει ως εξής:

1) Φρεσκοκροκιδωμένη ίνα. Μη προσανατολισμένο ινώδες δίκτυο με λόγο επιφανείας (ο λόγος επιφανείας- area ratio- είναι ο λόγος της επιφάνειας της διατομής μιας ίνας προς την αντίστοιχη μιας πλήρως ανεπτυγμένης- collapsed- ίνας με το ίδιο ντενιέ και προσδιορίζεται από φωτογραφίες με οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο) πάνω από 2 και εξωτερικό εμβαδό τουλάχιστον 100 m²/g.

2) Τανυσμένες, μη ανεπτυγμένες ίνες. Προσανατολισμένο ινώδες πλέγμα, διαπερατό από υγρά και αέρια, λόγος επιφανείας πάνω από 2, εξωτερικό εμβαδό τουλάχιστον 50 m²/g- αυξανόμενο με τον βαθμό τανυσμού και φαινόμενη πυκνότητα μεγαλύτερη από αυτή της μη προσανατολισμένης ίνας.

3) Ξηραμένη ανεπτυγμένη ίνα. Προσανατολισμένο ινώδες πλέγμα χωρίς παραμένον πορώδες, λόγος επιφανείας 1 [7, 28].

Η μορφή της διατομής της ίνας είναι ένα σημαντικό δομικό χαρακτηριστικό για τις ινοποιημένες μέσω διαλύματος ακρυλικές ίνες. Η μεταφορά μάζας στην διεπιφάνεια ίνας/ υγρού λουτρού κροκίδωσης είναι σχετικά αργή, γιατί το υγρό του λουτρού κροκίδωσης είναι πυκνό σχετικά διάλυμα. Έτσι ο διαλύτης μπορεί να διαχυθεί ακτινικά διαμέσου της κροκιδούμενης ίνας γρηγορότερα από ότι από την επιφάνεια της ίνας. Ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση του διαλύτη είναι σχετικά ομοιόμορφη κατά μήκος της διατομής της ίνας (δεν αλλάζει απότομα συναρτήσει της διαδρομής της ίνας στο λουτρό). Έτσι η ίνα συρρικνώνεται ομοιόμορφα κατά την ακτινική διεύθυνση, δίνοντας κυκλικές διατομές, χαρακτηριστικές για τις ίνες PAN υγράς ινοποίησης. Αν όμως η συγκέντρωση του πολυμερούς στο διάλυμα ινοποίησης είναι μικρή, δημιουργείται μια σχετικά συμπαγέστερη εξωτερική επιφάνεια πριν την στερεοποίηση του κέντρου της ίνας, παράγοντας ίνες με διατομές τύπου κόκαλου [40]. Επίσης, δεδομένου ότι η επιδερμίδα είναι το πρώτο τμήμα της ίνας που κροκιδώνεται, ορίζει ουσιαστικά τον οριακό όγκο που μπορούν να καταλάβουν οι ίνες. Αν υπάρχει λιγότερος όγκος κροκιδωτικού παράγοντα που διαχέεται μέσα, από ότι διαλύτη που διαχέεται έξω, η διατομή της ίνας θα είναι μη κυκλική. Με μείωση της θερμοκρασίας εμφανίζεται μεγαλύτερη τάση προς μη κυκλικές διατομές [28]. Σε σχέση με τις μεταβλητές υγράς ινοποίησης, η διατομή γίνεται πιο κυκλική σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες λουτρού, υψηλότερο περιεχόμενο στερεών στο διάλυμα ινοποίησης, μεγαλύτερη περιεκτικότητα διαλύτη στο λουτρό κροκίδωσης και μικρότερο μοριακό βάρος ακρυλικού πολυμερούς. Στο **Σχήμα 1.5** φαίνονται οι συνήθεις διατομές ακρυλικών ινών [3, 7, 24].



Σχήμα 1.5. Συνήθεις διατομές ακρυλικών ινών. (α) στρογγυλές, (β) νεφροειδείς, (γ) σχήμα κόκαλου, (δ) μορφή λωρίδας, (ε) τρίλοβες (σχήματος μανιταριού), δύο συστατικών [3]

Η επιφάνεια των ακρυλικών ινών επηρεάζεται από τον ρυθμό κροκίδωσης. Μεγαλύτερος ρυθμός κροκίδωσης οδηγεί σε μεγαλύτερη πυκνότητα πόρων και πιο ακανόνιστη επιφάνεια. Για παραγωγή καλύτερων ινών προτείνεται ο ρυθμός κροκίδωσης να είναι μικρός. Ο ρυθμός εξαρτάται από την θερμοκρασία και την σύσταση του λουτρού κροκίδωσης, δηλαδή τον λόγο διαλύτη/ μη διαλύτη. Μεγαλύτερο κλάσμα μη διαλύτη στο λουτρό κροκίδωσης συνεπάγεται υψηλότερο ρυθμό κροκίδωσης. Με αύξηση της θερμοκρασίας η πυκνότητα και η εξωτερική επιφάνεια της πρωτοΐνας μειώνονται, αλλά αυξάνεται ο μέσος αριθμός κενών στην διατομή της ίνας. Χαμηλή θερμοκρασία στο λουτρό κροκίδωσης δίνει βελτιωμένη δομή ίνας, επειδή σε μικρότερη θερμοκρασία η κροκίδωση επιβραδύνεται και είναι διαθέσιμος μεγαλύτερος χρόνος για εσωτερική ανακατανομή των ωσμωτικών τάσεων, με αποτέλεσμα πυκνότερη ίνα.

Ταυτόχρονα επίσης μειώνεται η δημιουργία επιδερμίδας, που πιθανότατα είναι αυτή που οδηγεί σε λιγότερα μεγάλα κενά. Η διατομή της ίνας επηρεάζεται από την θερμοκρασία κροκίδωσης. Με αύξηση της θερμοκρασίας, η διατομή υφίσταται μετάβαση από νεφροειδείς διατομές σε κυκλικές, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες εμφανίζονται μακροπόροι. Στις υψηλές θερμοκρασίες η κροκίδωση γίνεται με αντιδιάχυση (counterdiffusion) διαλύτη και μη διαλύτη σε κατά προσέγγιση ίσους

όγκους διαμέσου της επιφάνειας της ίνας, ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες υπερισχύει η απομάκρυνση του διαλύτη από την ίνα, με αποτέλεσμα μη κυκλικές διατομές. Πάντως, οι υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες έχουν αναφερθεί, όταν η θερμοκρασία του λουτρού κροκιδώσης είναι χαμηλή [7, 34].

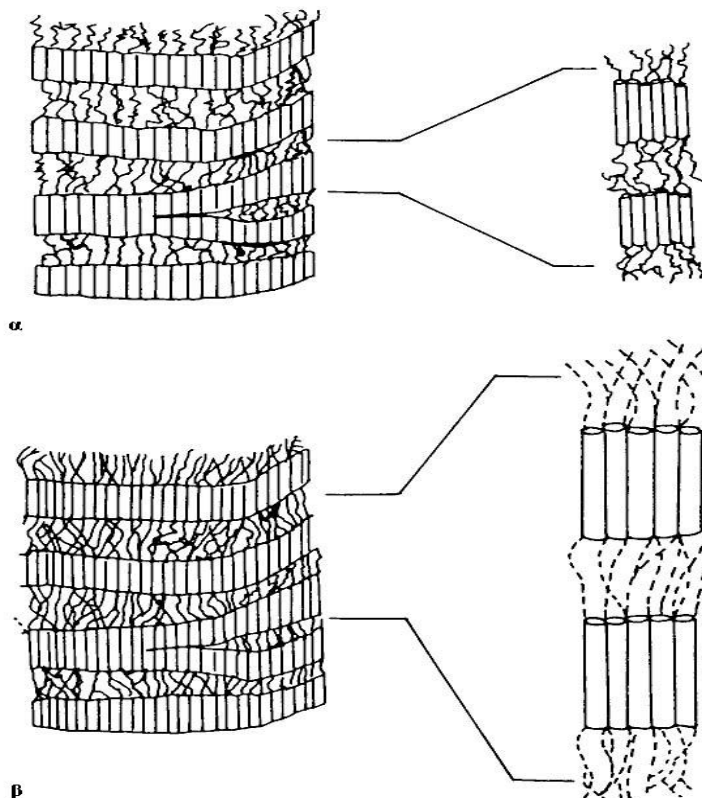
Το πορώδες της δομής ελέγχεται αρχικά από τις συνθήκες κροκιδώσης και εν συνεχεία μειώνεται με τον τανυσμό και την ξήρανση. Λεπτομερής ανάλυση των δομών μη προσανατολισμένων και μη σταθεροποιημένων ινών δείχνει αξιοσημείωτη μεταβολή στην δομή των κενών με την αλλαγή των συνθηκών προς την κατεύθυνση μείωσης της εισόδου κροκιδωτικού παράγοντα στην ίνα. Η ελαστικότητα της επιδερμίδας της ίνας, που εξαρτάται από τις συνθήκες κροκιδώσης, είναι αυτή που θα καθορίσει την δημιουργία κενών στην διατομή των ινών. Η δημιουργία των κενών αποδίδεται στην εισχώρηση του λουτρού κροκιδώσης μέσα στην ίνα διαμέσου επιφανειακών ατελειών, που με την σειρά τους προέρχονται από μικρές ατέλειες της φιλιέρας. Στην περίπτωση των σύνθητων ακρυλικών ινών η παρουσία κενών συνήθως θεωρείται ως ατέλεια, αλλά σε ειδικές περιπτώσεις μετατρέπεται σε πλεονέκτημα, προσδίδοντας υψηλή κατακράτηση νερού, εξαιρετική διάχυση και θερμομονωτικές ιδιότητες [7, 33].

Τέλος, έχει αποδειχθεί ότι όλες οι ακρυλικές ίνες έχουν βασικές ομοιότητες δομής, διότι κροκιδώνονται από διάλυμα αποκτώντας μη προσανατολισμένη ινώδη δομή που μετατρέπεται σε προσανατολισμένη ινώδη δομή με τον τανυσμό. Έτσι, η ξηρά ινοποίηση μπορεί να θεωρηθεί ως μια οριακή περίπτωση υγρής ινοποίησης [33].

1.5.2. Δομή ινών πολυακρυλονιτριλίου

Η μορφολογία της πλειοψηφίας των υφάνσιμων ινών μπορεί να περιγραφεί από το κλασικό μοντέλο των δύο φάσεων. Αυτό το μοντέλο θεωρεί ότι οι ίνες PAN αποτελούνται από ξεχωριστές κρυσταλλικές περιοχές, της τάξης των μερικών εκατοντάδων angstroms, αναμειγμένες με άμορφες περιοχές με αντίστοιχο ή μικρότερο μέγεθος. Αυξημένη κρυσταλλικότητα και βαθμός προσανατολισμού των κρυσταλλικών περιοχών αποδίδει υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό και μέτρο ελαστικότητας στις ίνες. Η άμορφη φάση αυξάνει την ανθεκτικότητα και την ικανότητα βαφής (dyeability). Αντίθετα από το κρυσταλλικό περιεχόμενο, στην άμορφη φάση προτιμάται μικρός βαθμός προσανατολισμού, προκειμένου να μειωθεί η συρρίκνωση που προκαλείται από μοριακή χαλάρωση (stress relaxation) με θέρμανση πάνω από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης του υλικού. Όμως, το κατά πόσο το πολυακρυλονιτρίλιο μπορεί να περιγραφεί από το μοντέλο δύο φάσεων παραμένει ακόμα ανοιχτό σε συζήτηση. Μάλιστα, κάποιοι ερευνητές προτείνουν ένα μοντέλο μιας φάσης, όπου η δομή του πολυμερούς χαρακτηρίζεται ως συνεχής φάση με τάξη και κάποια τυχαία αταξία και δηλώνεται ως παρακρυσταλλική φάση. Η πιο κοινώς αποδεκτή άποψη θεωρεί την ύπαρξη δομής δύο φάσεων, με την μια φάση να είναι άμορφη και η άλλη τακτοποιημένη, αλλά από εκεί και πέρα, και πάλι οι γνώμες διχάζονται για την ακριβή δομή αυτής της ατακτικής φάσης του μοντέλου. Η μια άποψη (των Gupta και Singhal) υποστηρίζει ότι υπάρχουν τυχαία ευθυγραμμισμένες μοριακές ράβδοι, ενώ σύμφωνα με άλλη (των Werner et al.) υποστηρίζεται ότι η άμορφη φάση αποτελείται από ανακατεμένες μοριακές αλυσίδες.

Στην φάση με τάξη, οι ακανόνιστα περιελισσόμενες (και όμως εκταμένες) ατακτικές αλυσίδες του πολυμερούς, είναι εξαγωνικά τοποθετημένες. Εξαιτίας των ισχυρών διαμοριακών δυνάμεων αυτή η φάση των εξαγωνικών στήλων συμπεριφέρεται ως στερεό και συχνά αναφέρεται ως (διδιάστατος) κρύσταλλος. Η διαφορά των δύο μοντέλων φαίνεται καθαρά στο **Σχήμα 1.6**. Η κατάσταση πρέπει να είναι ακόμα πιο περίπλοκη στην περίπτωση των συμπολυμερών [32, 33, 35].

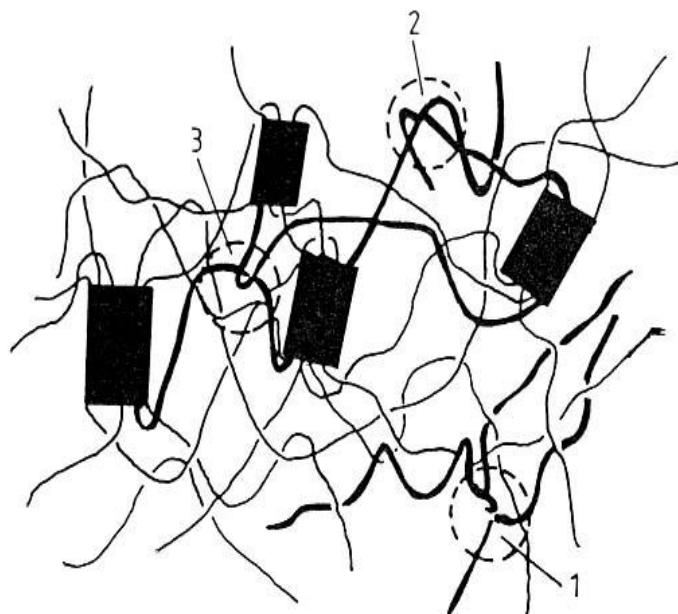


Σχήμα 1.6. Μοντέλα δομής ακρυλικών ινών (α) μοντέλο των Warner, Uhlman και Peebles, (β) μοντέλο των Gupta και Singhal [7]

Σύμφωνα με το μοντέλο των Werner et al, οι ίνες αποτελούνται από επιμήκη κενά και ινίδια μεγέθους 100 Å με 1000 Å. Τα ινίδια περιέχουν δυο δομές: η πρώτη αποτελείται από δεσμίδες ραβδόσχημων ακολουθιών (κρυσταλλικές περιοχές), μεγέθους 50 Å με 100 Å κατά μήκος του ινιδίου και διάμετρο ράβδου περίπου 6 Å. Οι ράβδοι δεν είναι σε τέλεια ευθυγράμμιση ως προς τα άκρα τους. Οι ακρυλικές ραβδοί μπορεί να θεωρηθούν η στερεά έκδοση των διαταραγμένων αμφιφιλικών μεσοφασικών υγρών κρυστάλλων (distorted amphiphilic middle phase liquid crystal). Μέσα στις ράβδους οι κυανομάδες βρίσκονται σε διαφορετικές γωνίες ως προς τον άξονα της ίνας και εισδύουν στις παράπλευρες ράβδους, αλλά τείνουν να αλληλοαπωθούν κατά μήκος μιάς συγκεκριμένης ράβδου. Η δεύτερη δομή που περιέχεται στα μονοϊνίδια είναι παρεμβαλλόμενες άμορφες περιοχές μεγέθους 30 Å με 70 Å, αποτελούμενες από βρόγχους, αναδιπλώσεις, μπλεξίματα (entanglements), ατέλειες, ακολουθίες συμμονομερών, προσαρτημένες αλυσίδες (tie chains) κλπ. Η παρατηρούμενη έλλειψη τάξης είναι αντίστοιχη με αυτή που αναμένεται να έχει και ένα τρισδιάστατο ημικρυσταλλικό πολυμερές όπως το πολυαιθυλένιο. Το μοντέλο αυτό είναι λογικό και ιδιαίτερα εντυπωσιακό, αλλά και οι ίδιοι οι συγγραφείς παραδέχονται ότι είναι δύσκολο ν' αποδειχτεί μονοσήμαντα, δεδομένης της εξαιρετικά μικρής διαφοράς πυκνότητας ανάμεσα στην κρυσταλλική και την άμορφη φάση [33]. Πάντως, οι τυπικές διαστάσεις των περιοχών κατά μήκος της ίνας είναι 40 Å για τις περιοχές χωρίς τάξη και 80 Å για τις περιοχές με τάξη, ενώ από την μελέτη ακτίνων X υπολογίστηκαν για την περιοχή με τάξη οι πλευρικές αποστάσεις των ράβδων σε 5.3 Å και η απόσταση μεταξύ των διαδοχικών κυανομάδων σε 3.0 Å [7].

Η μελέτη του PAN με DSC διόγκωσης (swelling DSC; SDSC), έδειξε ότι η δομή των ακρυλικών ινών εμφανίζει μια παρακρυσταλλική περιοχή, ένα άμορφο υπόβαθρο και απότομες κορυφές των πλεγμάτων. Συγκεκριμένα, υπάρχουν τρεις κορυφές πλεγμάτων: προ-παρακρυσταλλική και μετα-παρακρυσταλλικές I και II, οι οποίες

φαίνονται στο **Σχήμα 1.7**. Στην μετα-παρακρυσταλλική κορυφή I τα πλέγματα είναι δυνατόν να ξεμπλέξουν με απομάκρυνση της αλυσίδας από το μπλέξιμο, αλλά για την μεταπαρακρυσταλλική κορυφή II το ξέμπλεγμα απαιτεί την τήξη των κρυσταλλιτών. Η ενέργεια των πλεγμάτων λαμβάνεται ως 1.75 kcal/mol, τιμή που είναι ανάμεσα στην ενέργεια δεσμού van der Waals και την ενέργεια δεσμού υδρογόνου. Κατά ένα περίεργο τρόπο, οι κορυφές των πλεγμάτων μπορεί να εμφανίζονται και μετά την παρακρυσταλλική περιοχή, ανάλογα με τις συνθήκες θερμικής διαμόρφωσης. Η παρακρυσταλλική περιοχή παρατηρείται όταν γίνει επεξεργασία των ακρυλικών ινών με ατμό σε θερμοκρασίες άνω των 140 °C. Σε μια τέτοια περίπτωση, η κίνηση κάποιων μακρομορίων είναι τόσο απότομη, ώστε μπορούν να διαπλέξουν το άμορφο υπόβαθρο και να σχηματίσουν πλέγματα. Τέτοια μακρομόρια πιθανώς είναι ελεύθερα στα δύο τους άκρα και μπορεί να εξαλειφθούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες [7].



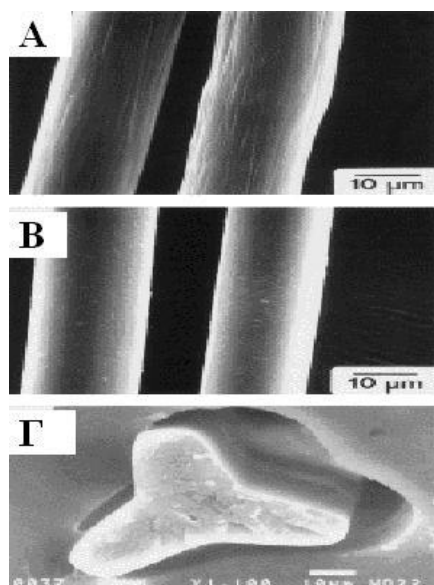
Σχήμα 1.7. Περιοχές πλεγμάτων των ακρυλικών ινών: (1) Προ- παρακρυσταλλική κορυφή πλεγμάτων, (2) μετα- παρακρυσταλλική κορυφή πλεγμάτων τύπου I, (3) μετα-παρακρυσταλλική κορυφή πλεγμάτων τύπου II [7]

Η ανόπτηση των ινών PAN επιδρά τόσο στην αι- μετάπτωση (που εμφανίζεται στην περιοχή 80- 85°C), όσο και στην παρακρυσταλλική μετάπτωση. Η ανάλυση με δυναμική μηχανική φασματοσκοπία (DMA) έδειξε ότι ανεξαρτήτως του προσανατολισμού τους, οι ίνες PAN εμφανίζουν μετάπτωση στους 63 °C. Επίσης, στη λιγότερο προσανατολισμένη ίνα υπάρχει μια επιπλέον κορυφή στους 150 °C που δεν υπάρχει στην προσανατολισμένη ίνα.

Με την ανόπτηση επηρεάζεται η μετάπτωση, γίνεται πιο έντονη και μετατοπίζεται στους 100 °C. Επιπλέον, ενώ στην έντονα επιμηκυμένη ίνα εμφανίζεται μείωση του συντελεστή αποθήκευσης (storage modulus) στην περιοχή των 110 °C, που οφείλεται στην αι- μετάπτωση, στην ανοπτημένη ίνα δεν εμφανίζεται τέτοιου είδους μετάπτωση. Εμφανίζεται όμως ελαφριά αύξηση του μέτρου απωλειών στην περιοχή 100- 140 °C, αποδιδόμενη πιθανότατα στην εκρόφηση της υγρασίας με την θέρμανση. Η θερμοκρασία της παρακρυσταλλικής μετάπτωσης των ανοπτημένων ινών εντοπίζεται στους 80- 85 °C, αλλά στις μη ανοπτημένες η θερμοκρασία αυτή μετατοπίζεται κοντά στους 60 °C. Επίσης, η διαμοριακή απόσταση σε θερμοκρασία δωματίου στις ανοπτημένες ίνες είναι κατά 0.5 % μεγαλύτερη σε σχέση με τις μη ανοπτημένες. Αυτό φανερώνει, ότι η ανόπτηση προκαλεί αλλαγή της δομής [36].

Η δομή και η μορφολογία των ινών PAN ινοποιημένων από τήγμα (melt-spun) δεν διαφέρει ποιοτικά σε σχέση με τις αντίστοιχες από ινοποίηση μέσω διαλύματος (solution-spun). Οι ίνες από τήγμα έχουν ίσο ή και καλύτερο προσανατολισμό από εμπορικές ίνες ινοποιημένες μέσω διαλύματος (solution-spun), ενώ έχουν πιο λεία εξωτερική επιφάνεια και η διατομή τους μπορεί να μεταβληθεί, όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 1.8**. Ο τανυσμός τους (post-drawing) επιφέρει δραματικές επιπτώσεις στην αύξηση του μοριακού προσανατολισμού, ενώ η θερμική τους ανόπτηση (heat setting ή annealing) αυξάνει το μέγεθος των «κρυστάλλων» (ουσιαστικά 2-διάστατων τάξεων, όχι 3-διάστατων δομών), χωρίς να θυσιάζεται ο μοριακός προσανατολισμός. Τέλος, με χρήση πολυμερών μεγαλύτερων μοριακών βαρών αυξάνεται ο προσανατολισμός [32].

Μια ιδιαίτερη κατηγορία είναι οι ακρυλικές ίνες υψηλής αντοχής, όπου για την δομή τους έχει προταθεί η περιγραφή από ένα μοντέλο κρυστάλλου εκτεταμένης αλυσίδας (extended-chain crystal model) και όχι κάποιο μοντέλο των δύο φάσεων [7, 32].

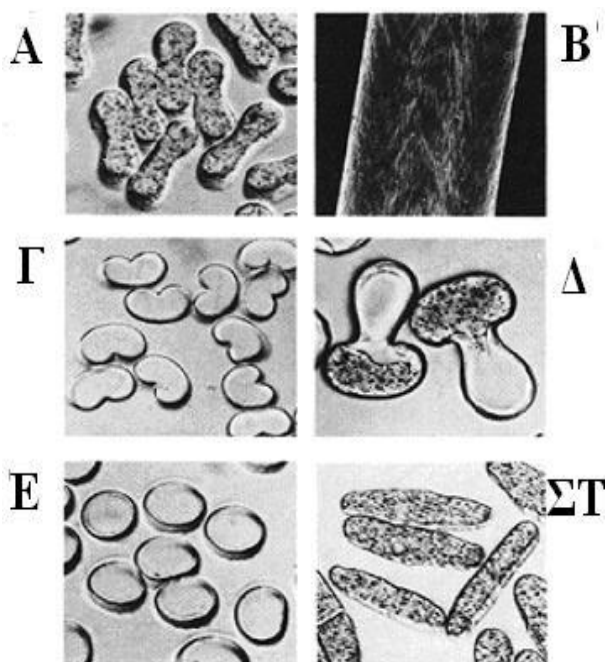


Σχήμα 1.8. Χαρακτηριστικά ακρυλικών ινών από ινοποίηση τήγματος: (Α) εξωτερική επιφάνεια ίνας παραγόμενης με ινοποίηση από διάλυμα, (Β) εξωτερική επιφάνεια ίνας παραγόμενης με ινοποίηση από τήγμα, (Γ) διατομή της ίνας από ινοποίηση τήγματος [32]

1.5.3. Ιδιότητες ινών πολυακρυλονιτριλίου

Οι ακρυλικές (acrylic fibers) και μοντακρυλικές (modacrylic fibers) ίνες πωλούνται κυρίως στην μορφή κομμένης ίνας, με μικρές ποσότητες ινών απείρου μήκους να πωλούνται σε Ευρώπη και Ιαπωνία. Τα μήκη των κομμένων ινών είναι μεταξύ 25 και 150 mm, αναλόγως της χρήσης. Ο τίτλος της ίνας είναι μεταξύ 1.3 και 17 dtex (1.2- 15 den). Πιο συνήθης τίτλος είναι τα 3.2 dtex (3.0 den). Στη μικροσκοπική εξέταση μπορεί να εμφανιστούν δύο χαρακτηριστικές διαφορές μεταξύ των ακρυλικών και των μοντακρυλικών ινών. Στο **Σχήμα 1.9** δίνονται ενδεικτικά φωτογραφίες από μικροσκόπιο ακρυλικών και μοντακρυλικών ινών. Η πρώτη δείχνει, ότι οι ακρυλικές ίνες έχουν συνήθως διατομή με στρογγυλές, νεφροειδείς ή σχήματος κόκαλου, ενώ οι μοντακρυλικές έχουν σχήμα ακανόνιστο στρογγυλό μέχρι σχήμα ημισελήνου. Επίσης, οι μοντακρυλικές μπορεί να περιέχουν πιγμεντόμορφα σωματίδια οξειδίου του αντιμονίου που βελτιώνουν την αντιπυρική ικανότητα της ίνας. Γενικότερα, η διατομή των ινών καθορίζεται από το αρχικό πολυμερές, την διεργασία ινοποίησης και τις συνθήκες ινοποίησης και είναι αυτή που καθορίζει

πολλές ιδιότητες της ίνας, όπως το λούστρο, την κατακράτηση της υγρασίας και τις μηχανικές ιδιότητες της ίνας [3, 27].

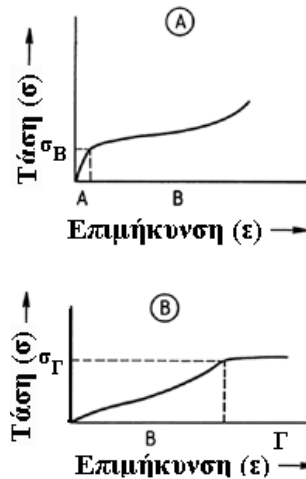


Σχήμα 1.9. Διατομές και εξωτερικές επιφάνειες ακρυλικών ινών (Α) ξηρής ινοποίησης, αποστιβωμένη, (Β) εξωτερική επιφάνεια της Α, (Γ) υγρή ινοποίηση, (Δ) δίλοβη, ξηρή ινοποίηση, ενός συστατικού, αποστιβωμένη, (Ε) μοντακρυλική, ξηρή ινοποίηση, (ΣΤ) μοντακρυλική, υγρή ινοποίηση, αποστιβωμένη [27]

Οι μηχανικές ιδιότητες των κομμένων ακρυλικών ινών είναι χαμηλές (αντοχή σε εφελκυσμό- tenacity- της τάξης των 2.7- 3.6 cN/dtex, αρκετά χαμηλότερη από τις άλλες συνθετικές ίνες- αλλά μεγαλύτερη του μαλλιού και παραπλήσια του βαμβακιού) και όπως το νάιλον είναι αρκετά ευαίσθητες στην υγρασία. Η αντοχή όμως των απείρου μήκους ακρυλικών ινών είναι αρκετές φορές μεγαλύτερη, ενώ γενικά αυτού του είδους οι ίνες παρουσιάζουν εντελώς διαφορετική μηχανική συμπεριφορά σε σχέση με τις προηγούμενες.

Η ελαστική συμπεριφορά των ακρυλικών ινών είναι παρόμοια με του μαλλιού, δηλαδή με μεγάλη παραμόρφωση και ελαστική επαναφορά. Για αυτό και τα ακρυλικά και μοντακρυλικά εντάσσονται στην ίδια κατηγορία με τα μάλλινα, δίνοντας υφάσματα με χαρακτηριστική μαλακή αφή [3, 6, 26].

Στο **Σχήμα 1.10** δίνονται τα τυπικά διαγράμματα τάσης (stress) – επιμήκυνσης (strain) για εμπορικές ακρυλικές ίνες. Συγκεκριμένα, το διάγραμμα τάσης-επιμήκυνσης της ακρυλικής πρόδρομης ίνας δείχνει μια αρχική ελαστική περιοχή με ορισμένο σημείο διαρροής (yield point), ακολουθούμενη από περιοχή πλαστικής παραμόρφωσης με αυξανόμενη αντίσταση στην παραμόρφωση μέχρι το σημείο θραύσης. Η αρχική ελαστική περιοχή έχει αποδοθεί από τον Rosenbaum στην αντιστρεπτή ισχυροποίηση (strengthening) των αναδιπλωμένων μορίων ενάντια στην ενδομοριακή άπωση των γειτονικών διπύλων. Οι αλυσίδες αρχίζουν να κινούνται η μια ως προς τις άλλες στο σημείο διαρροής, επειδή ξεπερνιούνται οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των αλυσίδων. Σύμφωνα με τον Watt η ροή και ισχυροποίηση των μη προσανατολισμένων (non-aligned) αλυσίδων προκαλεί πιο ομοιόμορφη κατανομή φορτίου ανάμεσα στις αλυσίδες, έτσι ώστε πρέπει να αντιμετωπιστεί η συνεκτική ενέργεια περισσότερων διπύλων, κάτι που εξηγεί την αντίσταση στην ροή μέχρι την θραύση [27, 35].



Σχήμα 1.10. Διάγραμμα τάσης- επιμήκυνσης ακρυλικών ινών. (A) $T < T_e$, (B) $T > T_e$. T_e =θερμοκρασία μετάπτωσης δεύτερης τάξεως, σ_B και σ_Γ = σημεία όπου μικρή αύξηση της τάσης προκαλεί μεγάλη επιμήκυνση [34]

Η αντοχή των ακρυλικών ινών στον ήλιο και την θερμοκρασία είναι πάρα πολύ καλές. Χαρακτηριστικό είναι ότι οι μηχανικές τους ιδιότητες δεν μειώνονται ακόμα και με θέρμανση για δύο ημέρες στους $150\text{ }^\circ\text{C}$, ενώ μετά από έκθεση στον ήλιο για 1.5 χρόνο διατηρούν περισσότερο από το 70% της μηχανικής τους αντοχής. Επίσης, μπορούν να διατηρήσουν το μήκος τους ακόμα και όταν εκτεθούν σε θερμά υγρά ή αέρια, ενώ παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή σε μύκητες, βακτηρίδια και έντομα. Αξιοσημείωτη είναι και η αντοχή τους σε πυρηνική ακτινοβολία, καλύτερη όλων των συνθετικών ινών. Μάλιστα, με μικρές δόσεις ακτινοβολίας οι μηχανικές ιδιότητες τους αυξάνουν. Επιπλέον, η αντοχή των ακρυλικών ινών σε χημικούς παράγοντες είναι γενικά πάρα πολύ καλή. Συγκεκριμένα, παρουσιάζουν πάρα πολύ καλή αντίσταση στους συνήθεις διαλύτες, στα έλαια, στα λιπαντικά και στα ανόργανα άλατα, καλή αντίσταση στα ανόργανα οξέα, ικανοποιητική αντίσταση στα αραιά αλκάλια, αλλά διαλύονται γρήγορα στα πυκνά, θερμά αλκαλικά διαλύματα και στους ισχυρά πολικούς οργανικούς διαλύτες. Τέλος, οι ακρυλικές ίνες έχουν καλύτερη συμπεριφορά έναντι της φωτιάς σε σχέση με τις περισσότερες άλλες υφάνσιμες ίνες, φυσικές ή συνθετικές, ενώ με χρήση αλογονούχων συμμονομερών στο αρχικό πολυμερές (όπως συνήθως συμβαίνει στις μοντακρυλικές, με εισαγωγή βινυλιδενοχλωριδίου, βινυλοχλωρίου ή βινυλοβρωμίου) οι ίνες αποχτούν αυτοσβενύμενες ιδιότητες [1-3, 5, 6, 27].

1.6. Εφαρμογές ινών πολυακρυλονιτριλίου

Οι ακρυλικές ίνες εκτιμώνται ιδιαίτερα για την ζεστασιά που παρέχουν, την καλή τους διόγκωση, την υψηλή ελαστικότητα, την αντοχή σε βακτηρίδια και μύκητες κλπ. Από μία έρευνα που έγινε στην Δυτική Ευρώπη και την Κίνα, φαίνεται ότι η κύρια τελική εφαρμογή των ακρυλικών γίνεται στις υφάνσιμες ύλες (knitwear) [44]. Αν και τα τελευταία χρόνια οι ακρυλικές ίνες έχουν εκτοπιστεί από τις βαμβακερές ίνες σε κάποιες από τις παραδοσιακές αγορές ένδυσης, εν τούτοις για πολλούς λόγους (πχ. λόγω της σταθεροποίησης των παραδοσιακών αγορών και λόγω των καινοτομιών που προωθούν οι παραγωγοί ακρυλικών ινών), το μέλλον των ακρυλικών ινών εμφανίζεται σχετικά ευόιο [38, 39].

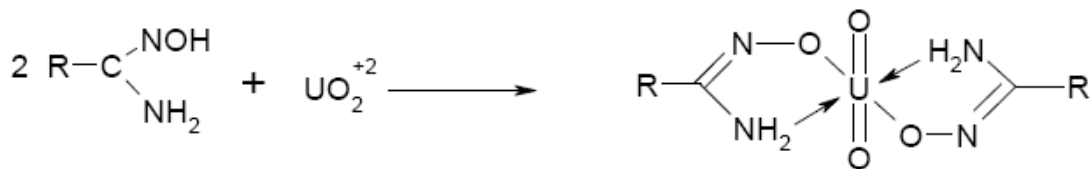
Εξαιτίας της έντονης επένδυσης κεφαλαίων που έγινε στις αρχές της δεκαετίας του 1970 στις ακρυλικές ίνες, αυτή την εποχή εμφανίζεται έντονο πρόβλημα υπερπαραγωγής. Χαρακτηριστικά, το 1981 η παγκόσμια ζήτηση ακρυλικών ήταν $2.1 \cdot 10^9$ kg ενώ η παραγωγή έφτανε τα $2.6 \cdot 10^9$ kg. Κατά συνέπεια, οι τιμές είναι

χαμηλές από το 1977. Από εκείνη την εποχή είχαν γίνει ελάχιστες επενδύσεις σε εργοστάσια και εξοπλισμό και έχουν περικοπεί οι εργασίες σε έρευνα και ανάπτυξη. Χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι η du Pont, από τους πρωτοπόρους στα ακρυλικά και της οποίας η ίνα Orlon είχε φτάσει να είναι συνώνυμο της ακρυλικής ίνας, έχει ήδη αποσυρθεί από την αγορά, προβάλλοντας ως λόγο την μικρή κερδοφορία. Η κατάσταση όμως αντιστράφηκε, από τις αρχές τις δεκαετίας του 1990, και κυρίως μετά το 1994, όταν στον τομέα των ακρυλικών ινών εισέβαλλε δυναμικά η Κίνα, με επενδύσεις σε τεχνολογία και καινούργιες εγκαταστάσεις. Το αποτέλεσμα όλων αυτών είναι σήμερα η Κίνα να είναι η πρώτη χώρα στην παραγωγή ακρυλικών ινών σε παγκόσμιο επίπεδο. Μετά το 1994, η ετήσια αύξηση της παραγωγής ακρυλικών ινών στην Κίνα υπερκάλυπτε την ταυτόχρονη μείωση της παραγωγής σε πολλές άλλες χώρες. Το παράδειγμά της ακολούθησαν και άλλες ασιατικές χώρες (κυρίως Ινδία και Ταϊλάνδη). Επίσης, πολύ δυναμική παρουσία στον τομέα των ακρυλικών ινών εμφανίζει (τουλάχιστον μέχρι το 2001) η Τουρκία, που είναι η δεύτερη σε μέγεθος παραγωγός χώρα στο κόσμο. Το 1999 εκτιμήθηκε ότι η ζήτηση σε παγκόσμιο επίπεδο για ακρυλικές ίνες μέχρι το 2004 θα ξεπερνούσε τα $3 \cdot 10^9$ kg. [3, 28, 37, 39- 42]. Ένα δείγμα της ωριμότητας της αγοράς των ακρυλικών ινών είναι το γεγονός, ότι η προβλεπόμενη πριν από 5 χρόνια τιμή προσεγγίζει την πραγματική παραγωγή του 2004 (η οποία ανήλθε στα $2.8 \cdot 10^9$ Kg) [38].

Ένας από τους τομείς στον οποίο αναμένεται, ότι θα αυξηθεί η χρήση ακρυλικών ινών είναι ο τομέας της πυροπροστασίας, όπου οι ακρυλικές ίνες υπερτερούν και με κατάλληλες τροποποιήσεις μπορούν να μετατραπούν εύκολα σε αυτοσβενύμενες [5, 6, 37]. Αντιπυρικά πρόσθετα χρησιμοποιούνται σε ίνες από ομοπολυμερές και συμπολυμερές του AN με οξικό βυνίλιο. Θαμπές (dull) ακρυλικές ίνες χρήσιμες για μοκέτες, χαλάκια και κουβέρτες παράγονται με ανάμειξη (blending) σε ποσοστό 0.4% θειικού βαρίου (κοκκομετρίας 0.4 μ m) με συμπολυμερές AN/MA/ αλλυλ-σουλφονικό νάτριο, πριν την ινοποίηση [7, 37]. Για την βελτίωση των αντιπυρικών ικανοτήτων των ακρυλικών ινών (που λόγω του χαμηλού οριακού αριθμού οξυγόνου-LOI που έχουν, θεωρούνται εύφλεκτες), έχουν προταθεί διάφορες μέθοδοι. Μια από αυτές είναι η τροποποίηση των ινών με συνδυασμό υδατικών διαλυμάτων του υδρίτη της υδραζίνης ($\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) και διαλυμάτων οξικών αλάτων δισθενών μετάλλων $[\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ όπου M: Cu^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} ή Ni^{+2}], σε θερμοκρασία 90°C. Με αυτή την επεξεργασία οι κυανομάδες μετατρέπονται μερικώς σε μια κυκλική συζευγμένη δομή. Οι τροποποιημένες ίνες έχουν γρηγορότερη απώλεια μάζας σε σχέση με τις μη τροποποιημένες, αλλά αντίθετα προς τις μη τροποποιημένες, αφήνουν πισσώδες υπόλειμμα. Επίσης, η ποσότητα των εκλυόμενων τοξικών αερίων κατά την καύση των ινών (όπως HCN, CH_3CN , $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$ κλπ.) είναι πολύ μικρότερη στην περίπτωση των τροποποιημένων ινών [41].

Εκτός από τις κύριες χρήσεις των ακρυλικών ινών στην κλωστοϋφαντουργία και στην παραγωγή ινών άνθρακα έχει μελετηθεί η χρήση τους και σε άλλα πεδία. Για παράδειγμα, μια διαφορετική εφαρμογή των ακρυλικών ινών στηρίζεται στην ικανότητα που διαθέτουν οι ακρυλικές ίνες που έχουν υποστεί αμιδοξίμιωση (amidoximation) της κυανομάδας [μετατροπή των νιτριλομάδων $-\text{C}\equiv\text{N}$ σε ομάδες $-\text{C}(\text{NH}_2)\text{NOH}$], να απορροφούν ιόντα ουρανίου από υδατικά διαλύματα **Σχήμα 1.11**. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το τροποποιημένο πολυακρυλονιτρίλιο στις χαμηλές θερμοκρασίες (4°C) έχει πολύ υψηλή απορρόφηση ουρανίου στην περιοχή pH 3- 8 (πλησιάζει το 100 %), ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες (70°C) η μεγαλύτερη απορρόφηση γίνεται στις ακραίες περιοχές τιμών του pH. Γενικά φαίνεται, ότι το τροποποιημένο πολυακρυλονιτρίλιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικό μέσο για την προσυμπύκνωση του ουρανίου από φυσικά ύδατα, ειδικότερα δε σε

ψυχρές περιοχές και τους κρύους μήνες του χρόνου [26]. Υπάρχουν ακόμα πολλές παρόμοιες εφαρμογές τροποποιημένων ιών PAN στον τομέα προστασίας του περιβάλλοντος, όπως στην εφαρμογή τους ως προσροφητικών μέσων για την απομάκρυνση μεταλλικών ιόντων και τον καθαρισμό υγρών απόβλητων [41] ή την παραγωγή ιονεναλλακτικών ρητινών [42].



Σχήμα 1.11. Αντίδραση δέσμευσης ιόντων ουρανολίου από αμιδοξυμιωμένο PAN [34].

Τέλος, πολύ μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση των ιών PAN στην παραγωγή μεμβρανών ασύμμετρων κενών ιών (asymmetric hollow fiber membranes). Οι συγκεκριμένες μεμβράνες χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα στην υπερδιήθηση, στην νανοδιήθηση, στην αντίστροφη ώσμωση και την υπερεξάτμιση (pervaporation) [43-45].

1.7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 1^{ου} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

1. Simitzis, J.C.; *Polyacrylonitrile*, in **Handbook of Thermoplastics** (ed. Olabisi, O.), Marcel Dekker, New York, 1997, p. 177- 201.
2. Wu, M.M.; *Acrylonitrile and Acrylonitrile Polymers*, in **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, J. Wiley, New York, 2002, από την σελίδα του Διαδικτύου: <http://www.mrw.interscience.wiley.com/epst/articles/pst010/frame.html>
3. Knorr, R.S.; *Fibers, Acrylic*, in **Kirk- Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, J. Wiley, New York, 1994, από την σελίδα του Διαδικτύου: <http://www.mrw.interscience.wiley.com/kirk/articles/acryknor.a01/frame.html>
4. Ziemba, G.P.; *Acrylonitrile Polymers*, in **Encyclopedia of Polymer Science and Technology** (ed. Mark, H.F.; Gaylord, N.G.; Bikales, N.M.), Vol. 1, J. Wiley Interscience, New York, 1964, p. 380- 383, 413-414.
5. Cernia, E.; *Acrylic Fibers*, in **Man-Made Fibers** (ed. Mark, H.F.; Atlas, S.M.; Cernia, E.), Vol. 3, J. Wiley Interscience, New York, 1968, p. 135-198.
6. Moncrieff, R.W.; **Man- Made Fibres**, Newnes- Butterworths, London, 1975, p.547-593.
7. Sen, K.; Hajir Bahrami, S.; Bajaj, P.; **High- Performance Acrylic Fibers**, J.M.S.- Rev. Macromol. Chem. Phys., C36 (1996), 1-76.
8. Matyjaszewski, K.; Jo, S.M.; Paik, H.-J.; Gaynor, S.G.; **Synthesis of well- defined polyacrylonitrile by atom transfer radical polymerization**, *Macromolecules*, 30 (1997), 6398- 6400.
9. Masson, J.; *Copolymer reactivity ratios*, in **Polymer Handbook** (ed. Brudrup, J.; Immergut, E.H.; Grulke, E.A.), 4th ed., Wiley Interscience, New York, 1999, II/194- II/200.
10. Devasia, R.; Reghunadhan Nair, C.P.; Ninan, K.N.; **Polyacrylonitrile precursors for carbon fiber with imidocarboxylic acid units: copolymerization of acrylonitrile with maleimidobenzoic acid**, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.*, A39 (2002), 693- 708.
11. Devasia, R.; Reghunadhan Nair, C.P.; Ninan, K.N.; **Solvent and kinetic unit effects in the copolymerization of acrylonitrile with itaconic acid**, *Eur. Polym. J.*, 38 (2002), 2003-2010.
12. Heinrich- Olive, G.; Olive, S.; **Molecular interactions and macroscopic properties of polyacrylonitrile and model substances**, *Adv. Polym. Sci*, 32 (1979), 124-152.
13. Minagawa, M.; Okada, Y.; Nouchi, K.; Sato, Y.; Yoshii, F.; **Tacticity, molecular-weight- distribution relationships in stereoregular polyacrylonitrile prepared by electron beam irradiation canal polymerization**, *Colloid Polym. Sci.*, 278 (2000), 757- 763.
14. Jung, K.T.; Hwang, D.K.; Shul, Y.G.; Han, H.S.; Lee, W.S.; **The preparation of isotactic polyacrylonitrile using zeolite**, *Materials Letters*, 53 (2002), 180- 185.
15. Katsutaya, K.; Hatanaka, K.; Matsuzaki, K.; Minagawa, M.; **Assignment of finely resolved ¹³C NMR spectra of polyacrylonitrile**, *Polymer*, 42 (2001), 6323- 6326.
16. Hu, X.; Johnson, D.J.; Tomka, J.G.; **Molecular modeling of the structure of polyacrylonitrile fibers**, *J. Text. Inst.*, 86 (1995), 322- 331
17. Bashir, Z.; **The hexagonal mesophase in atactic polyacrylonitrile: a new interpretation of the phase transitions in the polymer**, *J. Macromol. Sci.- Physics*, B40 (2001), 41- 67.

18. Hu, X.P.; Hsieh, Y.-L.; **Structure of acrylic fibers prior to cyclization**, *Polymer*, **38** (1997), 1491-1493.
19. Allen, R.A.; Ward, I.M.; Bashir, Z.; **An investigation into the possibility of measuring an 'X-ray modulus' and new evidence for hexagonal packing in polyacrylonitrile**, *Polymer*, **35** (1994), 2063-2071.
20. Ermakov, I.V.; Rebrov, A.I.; Litmanovich, A.D.; Plate, N.A.; **Alkaline hydrolysis of polyacrylonitrile, 1. Structure of the reaction products**, *Macromol. Chem. Phys.*, **201** (2000), 1415-1418.
21. Minagawa, M.; Kanoh, H.; Tanno, S.; Satoh, M.; **Glass-transition temperature (T_g) of free-radically prepared polyacrylonitrile by inverse gas chromatography, 2. Molecular-weight dependence of T_g of two different types of aqueous polymers**, *Macromol. Chem. Phys.*, **203** (2002), 2481-2487.
22. Krul', L.P.; Nareiko, E.I.; Krakodeev, D.V.; Grinyuk, E.V.; Rybak, A.S.; Skakovskii, E.D.; Tychinskaya, L.Y.; **^{13}C NMR study of the structure of products formed in base hydrolysis of Nitron D polyacrylonitrile fiber**, *Russian J. Appl. Chem.*, **76** (2003), 978-980.
23. Krentsel, L.B.; Kudryavtsev, Y.V.; Rebrov, A.I.; Litmanovich, A.D.; Plate, N.A.; **Acidic hydrolysis of polyacrylonitrile: effect of neighboring groups**, *Macromolecules*, **34** (2001), 5607- 5610.
24. Katragadda, S.; Gesser, H.D.; Chow, A.; **The extraction of uranium by amidoximated orlon**, *Talanta*, **45** (1997), 257- 263.
25. Rebenfeld, L.; *Fibers, Survey*, in **Kirk- Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, J. Wiley, New York, 1994, από την σελίδα του Διαδικτύου: <http://www.mrw.interscience.wiley.com/kirk/articles/survrebe.a01/frame.html>
26. Jaffe, M.; Menzel, J.D.; Bessey, W.E.; *Fibers*, in **Thermal Characterization of Polymeric Materials**, (ed. Turi, E.A.), 2nd ed., Vol. 2, Academic Press, San Diego, 1997, pp.1767- 1950.
27. Nogaj, A.; Carlhans, S.; *Fibers, 4. Synthetic Organic, 5. Polyacrylonitrile fibers*, in **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, J. Wiley, N. York, 2002, από την σελίδα του Διαδικτύου: http://www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/articles/a10_567/ frame.html
28. Craig, J.P.; Knudsen, J.P.; Holland, V.F.; **Characterization of acrylic fiber structure**, *Textile Res. J.*, **32** (1962), 435- 448.
29. Peebles, L.H.; **Carbon fibers. Formation, structure and properties**, CRC Press, Boca Raton, 1995, p. 43-47.
30. Mittal, J.; Mathur, R.B.; Bahl, O.P.; **Post spinning modification of PAN fibers- a review**, *Carbon*, **35** (1997), 1713- 1722.
31. Qin, J.; **The enhancement of microvoids in acrylic fibers**, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44** (1992), 1095-1105.
32. Davidson, J.A.; Jung, H.-T.; Hudson, S.D.; Persec, S.; **Investigation of molecular orientation in melt- spun high acrylonitrile fibers**, *Polymer*, **41** (2000), 3357- 3364.
33. Warner, S.B.; Uhlmann, D.R.; Peebles Jr. L.H.; **Oxidative stabilization of acrylic fibers. Part 3: Morphology of polyacrylonitrile**, *J. Mater. Sci.*, **14** (1979), 1893- 1900.
34. Edie, D.D.; **The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers**, *Carbon*, **36** (1998), 345- 362.
35. Jain, M.J.; Abhiraman, A.S.; **Conversion of acrylonitrile- based precursor fibres to carbon fibres Part 1 A review of the physical and morphological aspects**, *J. Mater. Sci.*, **22** (1987), 278- 300.

36. Rizzo, P.; Guerra, G.; Auriemma, F.; **Thermal transitions of polyacrylonitrile fibers**, *Macromolecules*, 29 (1996), 1830- 1832.
37. Bajaj, P.; Agrawal, A.K.; Dhand, A.; Kasturia, N.; Hansraj; **Flame retardation of acrylic fibers: an overview**, *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C40 (2000), 309-337.
38. Hajduk, F.; *Abstract*, in **Acrylic and modacrylic fibers**, Chemical Economics Handbook (CEH) Report, January 2005.
39. Aizenshtein, E.M.; **World chemical fibre and thread production in 2003**, *Fibre Chemistry*, 36 (2004), 467-482.
40. Xu, J.Z.; Tian, C.M.; Ma, Z.G.; Gao, M.; Gua, H.Z.; Yao, Z.H.; **Study on the thermal behaviour and flammability of the modified polyacrylonitrile fibers**, *J. Therm. Anal. Cal.*, 63 (2001), 501-506.
41. Deng, S.; Bai, R.; Chen J. P.; **Behaviors and mechanisms of copper adsorption on hydrolyzed polyacrylonitrile fibers**, *J. Colloid Interface Sci.*, 260 (2003), 265-272.
42. Shunkevich, A.A.; Akulich, Z.I.; Mediak G.V.; Soldatov V.S.; **Acid–base properties of ion exchangers. III. Anion exchangers on the basis of polyacrylonitrile fiber**, *Reactive and Functional Polym.*, 63 (2005), 27-34.
43. Kim, C.; Yun H.G.; Lee, K.H.; **Preparation of asymmetric polyacrylonitrile membrane with small pore size by phase inversion and post-treatment process**, *J. Membr. Sci.*, 199 (2002), 75–84.
44. Musale, D.A.; Kumar A.; Pleizier, G.; **Formation and characterization of poly(acrylonitrile)/chitosan composite ultrafiltration membranes**, *J. Membr. Sci.*, 154 (1999), 163- 173.
45. Yang M.C.; Tong, J.H.; **Loose ultrafiltration of proteins using hydrolyzed polyacrylonitrile hollow fiber**, *J. Membr. Sci.*, 132 (1997), 63- 71.

2. ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΙΝΩΝ ΠΟΛΥΑΚΡΥΛΟΝΙΤΡΙΛΙΟΥ: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

2.1. Γενικά

Ένα από τα πιο ακριβά στάδια της παραγωγής ινών άνθρακα από ακρυλικές ίνες είναι αυτό της οξειδωτικής σταθεροποίησης (oxidative stabilization) των ακρυλικών ινών [1- 7]. Σε αυτό το σημείο πρέπει να γίνει μια διευκρίνιση: στην βιβλιογραφία ο όρος «σταθεροποίηση» χρησιμοποιείται πολλές φορές καταχρηστικά, αποδιδόμενη ουσιαστικά σε κάθε θερμική επεξεργασία με παρατεταμένη θέρμανση σε χαμηλές σχετικά θερμοκρασίες (200-400 °C), παρουσία αέρα, αν και οι τελικές ίνες που προκύπτουν από τις διάφορες επεξεργασίες δεν είναι πάντα σταθεροποιημένο υλικό (με την ακριβή έννοια του όρου, ο οποίος θα αναλυθεί στο κεφάλαιο 3.4). Έτσι, λοιπόν, η χρήση του όρου: «σταθεροποίηση» θα περιοριστεί μόνο στις περιπτώσεις επεξεργασιών, όπου το τελικό υλικό που προκύπτει, είναι όντως σταθεροποιημένο, ενώ οι άλλες επεξεργασίες θα αναφέρονται ως «οξειδωτική θερμική επεξεργασία», παρ' ότι στην αντίστοιχη παραπομπή η ίδια διεργασία πιθανότατα θα αναφέρεται ως «οξειδωτική σταθεροποίηση».

Αν και γενικά τα χημικά και φυσικά φαινόμενα που συμβαίνουν κατά την οξειδωτική θερμική επεξεργασία είναι ποικίλα και αρκετά περίπλοκα, η βασική αντίδραση της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας ενέχει τον πολυμερισμό των παράπλευρων νιτριλομάδων της μακρομοριακής αλυσίδας προς δημιουργία κυκλικών δομών, που είναι γνωστές με την ονομασία «πολυμερή τύπου ανεμόσκαλας» (ladder polymer). Η θερμική επεξεργασία μπορεί να γίνει είτε σε αδρανή ατμόσφαιρα είτε σε αέρα (γενικότερα, σε οξειδωτική ατμόσφαιρα). Σε αδρανή ατμόσφαιρα η επεξεργασία ολοκληρώνεται γρήγορα, δίνει όμως ίνες άνθρακα με χαμηλές μηχανικές ιδιότητες και με χαμηλή απόδοση σε άνθρακα (η μάζα των ινών μετά από επεξεργασία στους 1000 °C είναι μόλις το 30- 40 % της αρχικής μάζας), ενώ στην οξειδωτική ατμόσφαιρα η επεξεργασία ολοκληρώνεται πιο αργά, παράγει ίνες με υψηλές μηχανικές ιδιότητες, ενώ η απόδοση σε άνθρακα είναι υψηλότερη (αντίστοιχα, η μάζα των ινών μετά από επεξεργασία στους 1000 °C είναι περίπου το 60 % της αρχικής μάζας).

Η πολυπλοκότητα των φαινομένων που εμπλέκονται στην θερμική επεξεργασία έχει ως αποτέλεσμα να δημιουργούνται δυσκολίες στην τεχνική διεξαγωγή της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας, η οποία, αν και αποτελεί αντικείμενο έρευνας εδώ και πάρα πολλά χρόνια, παρόλα αυτά επιδέχεται περαιτέρω βελτίωση. Είναι αξιοσημείωτο, ότι ακόμα και ασήμαντες βελτιώσεις στις ιδιότητες της πρόδρομης ίνας και της θερμικής επεξεργασίας, μπορεί να επιφέρουν μεγάλες βελτιώσεις στις ιδιότητες των ινών άνθρακα [1-7].

2.2. Πρόδρομες ίνες πολυακρυλονιτριλίου

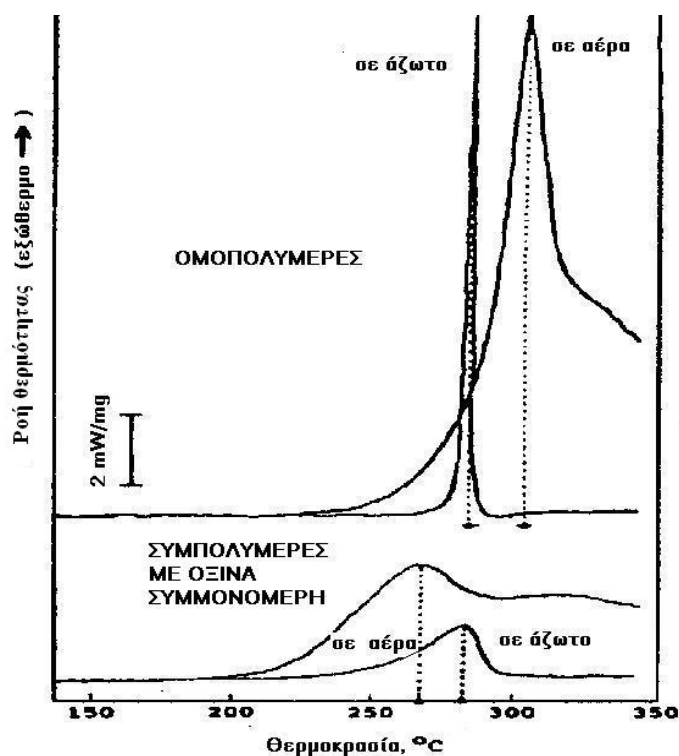
2.2.1. Επίδραση πολυμερούς

2.2.1.1. Είδος πολυμερούς

Μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν την θερμική επεξεργασία είναι το είδος του πολυμερούς, από το οποίον αποτελούνται οι ίνες PAN.

Ενδεικτικά, στο **Σχήμα 2.1** δίνονται οι καμπύλες DSC του ομοπολυμερούς PAN και ενός συμπολυμερούς του με όξινα συμμονομερή σε ατμόσφαιρα αζώτου και αέρα, για ταχύτητα θέρμανσης 5 °C/min. Φαίνεται ότι η έντονα εξώθερμη αντίδραση των νιτριλίων πάνω από τους 200 °C γίνεται πολύ πιο απότομα στο ομοπολυμερές από ότι στο συμπολυμερές, όπου η αντίδραση ξεκινά σε χαμηλότερη θερμοκρασία και η θερμότητα της αντίδρασης εκλύεται σε ευρύτερη θερμοκρασιακή περιοχή. Η διαφορά είναι ακόμα πιο έντονη, όταν η θέρμανση γίνεται σε ατμόσφαιρα αζώτου [1-9].

Όταν οι αντιδράσεις κυκλοποίησης γίνονται με μηχανισμό ελευθέρων ριζών, έχει παρατηρηθεί, ότι το στάδιο της ανάπτυξης είναι γρήγορο, γεγονός που οδηγεί σε υπερβολική παραγωγή θερμότητας κατά την θερμική επεξεργασία. Δεδομένου ότι το PAN είναι κακός αγωγός της θερμότητας, η υπερβολική θερμότητα που εκλύεται έχει ως αποτέλεσμα την σύντηξη ή τήξη των ινών. Γι' αυτόν το λόγο προτιμάται ο ιοντικός μηχανισμός προόδου, που επιτυγχάνεται με χρήση συμπολυμερών αντί ομοπολυμερούς PAN. Επιπλέον, τα συμμονομερή αυξάνουν την ευκινησία των πολυμερών αλυσίδων και μειώνουν την θερμοκρασία έναρξης της κυκλοποίησης. Ένα υψηλότερο περιεχόμενο (0.5 – 2 % w/w) συμμονομερούς αυξάνει τον απαιτούμενο χρόνο για θερμική οξειδωτική σταθεροποίηση, αν και ελαττώνει την απόδοση σε άνθρακα [4, 6].



Σχήμα 2.1. Σύγκριση των εξωθέρμων ομοπολυμερούς PAN και συμπολυμερούς του ακρυλονιτριλίου με όξινα συμμονομερή (ταχύτητα θέρμανσης 5 °C/min) [1, 6, 9]

Η χρήση συμμονομερών στο PAN επιφέρει γενικότερα πολλές αλλαγές στην συμπεριφορά του πολυμερούς. Η χρήση συμμονομερών βινυλικών οξέων (μεθακρυλικό οξύ- MAA και ιτακονικό οξύ- IA) επιδρά στην υαλώδη μετάπτωση, τήξη, κρυστάλλωση και στην θερμο- οξειδωτική αποικοδόμηση των συμπολυμερών PAN. Βρέθηκε ότι η υαλώδης μετάπτωση του ομοπολυμερούς είναι στην περιοχή 65-72 °C (όπου σημειωτέον, στο DSC εμφανίζεται ως ενδόθερμη κορυφή, αντί για την συνήθη βηματική ή σιγμοειδή μεταβολή της γραμμής βάσης που έχει συνδεθεί με την υαλώδη μετάπτωση των συνήθων πολυμερών) και παρατηρήθηκε επίσης μια ακόμη μετατόπιση της γραμμής βάσης στους 130-135 °C, ενώ σε κάποια συμπολυμερή

παρατηρήθηκε μια επιπλέον μετατόπιση της γραμμής βάσης κάτω από τους 70 °C. Με μετρήσεις DSC υψηλής πίεσης εμφανίζεται σημαντική μείωση της θερμοκρασίας τήξεως του PAN στους 186 °C, υπό την επίδραση της αυτογενούς παραγόμενης πίεσης των υδρατμών. Με δεύτερη θέρμανση μετατοπίζεται η τήξη των πολυμερών σε υψηλότερη θερμοκρασία σε σχέση με αυτήν που παρατηρείται στην πρώτη θέρμανση. Στα συμπολυμερή η θερμοκρασία τήξης και η θερμότητα τήξης είναι μικρότερες σε σχέση με το ομοπολυμερές. Τα συμπολυμερή με IA εμφανίζουν επίσης δύο ενδόθερμες κορυφές τήξης. Όμως, στην καμπύλη απόψυξης εμφανίζουν μια μόνο εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης [10].

Σε σχέση με τις αντιδράσεις κατά την οξειδωτική θερμική επεξεργασία, τα όξινα συμμονομερή επιδρούν δίνοντας έντονη αντίδραση έναρξης. Η συγκριτική μελέτη ομοπολυμερούς PAN και συμπολυμερούς του που περιέχει 2.5 % ιτακονικό οξύ, έδειξε ότι το όξινο συμμονομερές όχι μόνο εκκινεί την κυκλοποίηση των νιτριλίων σε χαμηλότερη θερμοκρασία (σε σχέση με το ομοπολυμερές), αλλά επίσης διευκολύνει τις επιπλέον οξειδωτικές αντιδράσεις σε ατμόσφαιρα αέρα [11]. Αντίστοιχα συμπεράσματα προέκυψαν και από την μελέτη συμπολυμερών του ακρυλονιτριλίου με ακρυλικό οξύ (AA), μεθακρυλικό οξύ (MAA) και ιτακονικό οξύ (IA) [12]. Οι καμπύλες DSC των πολυμερών εμφανίζουν σε ατμόσφαιρα αέρα μια διπλή κορυφή, με υπέρθεση ανάμεσά τους. Η διπλή κορυφή μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη δύο εξώθερμων φαινομένων, των αντιδράσεων της οξείδωσης και της κυκλοποίησης, οι οποίες να μεν διεξάγονται κατά το μάλλον ή το ήττον ταυτόχρονα, από την άλλη όμως πλευρά η έναρξη της οξείδωσης προηγείται της έναρξης της κυκλοποίησης [11, 12]. Οι αντιδράσεις κυκλοποίησης θεωρείται επίσης ότι οδηγούν στην σχάση των αλυσίδων και την συνεπακόλουθη έκλυση HCN, CO₂ και CO [12]. Γενικά, η εισαγωγή μιας μικρής ποσότητας όξινου συμμονομερούς χαμηλώνει σημαντικά την θερμοκρασία έναρξης του εξώθερμου και την αντίστοιχη θερμοκρασία της κορυφής, που προσδιορίζονται σε ατμόσφαιρα αζώτου. Αυτό αποδίδεται στο όξινο συμμονομερές που μπορεί να διεγείρει την αντίδραση κυκλοποίησης των νιτριλομάδων [6], σύμφωνα με το μηχανισμό που περιγράφεται στο κεφάλαιο 3.1.3. Η συνολική θερμότητα του εξώθερμου αυξάνεται σε σχέση με αυτή του ομοπολυμερούς, δεικνύοντας αύξηση του ρυθμού της αντίδρασης κυκλοποίησης στο συμπολυμερές σε σχέση με την αντίστοιχη του ομοπολυμερούς [6]. Προκειμένου για την πραγματική ενθαλπία της εξώθερμης αντίδρασης που προσδιορίζεται από μετρήσεις DTA ή DSC, έχουν αναφερθεί τιμές μεταξύ -5 έως -11 kcal/ mol CN του πολυμερούς. Συγκεκριμένα : -7.4 kcal/ mol CN [13], -5 έως -6 kcal/ mol CN [14], -8 έως -11 kcal/ mol CN [15], -6 kcal/ mol CN [16] και 6.1 kcal/ mol CN [6, 17].

Υπολογισμοί με βάση τα δεδομένα ενέργειας δεσμών υποδηλώνουν ότι οι αντιδράσεις οξείδωσης και κυκλοποίησης πιθανόν συνεισφέρουν σε ποσοστά 76 % και 24 %, αντίστοιχα στον συνολικό εξώθερμο που μετράται [6, 11], αλλά με την αύξηση του ποσοστού του συμμονομερούς, ο βαθμός κυκλοποίησης μειώνεται και ο βαθμός οξείδωσης αυξάνεται [12]. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του IA, πέραν του ποσοστού 1.87 mol % του συμμονομερούς, η πτώση του βαθμού κυκλοποίησης είναι απότομη. Αντίθετα, στο ακρυλικό οξύ (AA) η αντίδραση γίνεται απότομα (σε ένα στάδιο), όπως εξ άλλου συμβαίνει και στο ομοπολυμερές. Η απώλεια μάζας είναι μικρότερη στα συμμονομερή σε σχέση με το ομοπολυμερές. Όμως, όταν το ποσοστό του συμμονομερούς γίνει μεγαλύτερο του 2 mol %, τότε η απώλεια μάζας αυξάνει. Ως πιθανή αιτία γι' αυτό θεωρείται η αύξηση της αντίδρασης αφυδρογόνωσης, που μειώνει τον ρυθμό της έντονα εξώθερμης κυκλοποίησης. Η επίδραση των συμμονομερών ακολουθεί την σειρά [6, 12]:



Η ανωτερότητα του ιτακονικού οξέος σε σχέση με τα άλλα οξέα αποδίδεται στο ότι περιέχει δύο καρβοξυλικές ομάδες, γεγονός που αυξάνει την πιθανότητα αλληλεπίδρασης ανάμεσα σε καρβοξυλικές και νιτριλικές ομάδες. Το ΙΑ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακόμα και ως πρόσθετο, αλλά τότε είναι λιγότερο δραστικό σε σχέση με το όταν χρησιμοποιείται ως συμμονομερές [6, 12].

Όμοια δράση με τα όξινα συμμονομερή έχουν τα αμίδια, αλλά η επίδραση που ασκούν είναι λιγότερο έντονη σε σχέση με τα οξέα. Συνδυασμός οξέος και αμιδίου είναι επίσης ικανός να επιταχύνει τις αντιδράσεις κυκλοποίησης [3, 6].

Από την άλλη μεριά, οι ακρυλικοί εστέρες δεν δρουν ως διεγέρτες της κυκλοποίησης, αλλά παρουσιάζουν απομειωτική επίδραση (dumping effect) κατά την κυκλοποίηση, δηλαδή ουσιαστικά την επιβραδύνουν. Εξαίρεση αποτελεί το οξικό βινύλιο (vinyl acetate, VAc), όπου ως συμμονομερές οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού της κυκλοποίησης. Η παρουσία εστέρων μειώνει την απόδοση σε άνθρακα σε σχέση με το ομοπολυμερές, ειδικότερα δε το MMA δίνει μικρότερη απόδοση σε άνθρακα σε σχέση με το MA [4, 3, 6].

Αν και τα εστερικά συμμονομερή δεν φαίνεται να έχουν κάποια επωφελή επίδραση στο θέμα των αντιδράσεων κυκλοποίησης, ασκούν όμως σημαντική επιρροή στην δομή της πρόδρομης ίνας και της τελικής ίνας άνθρακα [18, 19]. Εστερικά συμμονομερή με ογκώδεις υποκαταστάτες μειώνουν την κρυσταλλικότητα και το μέγεθος των κρυσταλλιτών, αλλά αυξάνουν την κινητικότητα των τμημάτων των αλυσίδων. Αυτή η μεγαλύτερη κινητικότητα έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση του προσανατολισμού και των μηχανικών ιδιοτήτων της πρόδρομης ίνας και της τελικής ίνας άνθρακα. Από την άλλη μεριά, ο ογκώδης εστερικός υποκαταστάτης οδηγεί σε μικρότερο βαθμό κυκλοποίησης και σε μεγαλύτερη απώλεια μάζας, με αποτέλεσμα οι αντίστοιχες ίνες άνθρακα να έχουν χαμηλότερο μέσο προσανατολισμό και μηχανικές ιδιότητες [1, 4].

Για ακόμα καλύτερα αποτελέσματα έχει προταθεί η χρήση τριπολυμερών του PAN. Ένα παράδειγμα είναι ο συμπολυμερισμός του AN με συνδυασμό δύο συμμονομερών του ακρυλονιτριλίου, του ακρυλικού 2-αιθυλεξυλίου (2-ethylhexyl acrylate, 2-EHA- το οποίο αυξάνει τον κρυσταλλικό προσανατολισμό στο PAN) και του ιτακονικού οξέος (IA- το οποίο μειώνει την θερμοκρασία έναρξης της κυκλοποίησης), προκειμένου να παραχθούν συμπολυμερείς πρόδρομες ίνες PAN που θα μετατραπούν σε ίνες άνθρακα. Η εισαγωγή του ΙΑ ακόμη και σε μικρά ποσοστά (0.5 mol %) μειώνει πολύ τις θερμοκρασίες έναρξης και κορυφής του εξώθερμου στο DSC, αλλά μεγαλύτερες αναλογίες του ΙΑ στο αρχικό μίγμα επιφέρουν μείωση της ταχύτητας του συμπολυμερισμού. Με εισαγωγή 1.5 mol % 2-EHA στην πρόδρομη ίνα PAN μπορεί να βελτιωθεί τόσο ο προσανατολισμός, όσο και οι μηχανικές ιδιότητες των πρόδρομων ινών PAN και των τελικών ινών άνθρακα. Όμως, με μεγαλύτερα ποσοστά 2-EHA, αν και αυξάνει ο προσανατολισμός των ινών PAN, μειώνεται ο βαθμός κρυσταλλικότητας και το μέγεθος των κρυσταλλιτών. Τις καλύτερες μηχανικές ιδιότητες έχουν οι ίνες από το συμπολυμερές με 0.5 mol % ΙΑ και 1.5 mol % 2-EHA. Βεβαίως, το πρόβλημα σε τέτοιου είδους πολυμερισμούς είναι η μεγάλη τους ευαισθησία σε τεχνικές λεπτομέρειες. Για παράδειγμα, εκτιμάται ότι η σειρά με την οποία προστίθενται τα ΙΑ και 2-EHA στο συμμονομερές είναι δυνατόν να επιδράσει σημαντικά στις αντιδράσεις κυκλοποίησης και στις ιδιότητες των ινών (πρόδρομων και τελικών) [20].

Στην πορεία της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας παίζει ρόλο και ο διεγέρτης του πολυμερισμού του PAN (για την ακρίβεια: των ριζών που προέρχονται από τον διεγέρτη και βρίσκονται στα μακρομόρια του PAN). Η μελέτη της θερμικής επεξεργασίας σε αδρανή ατμόσφαιρα ομοπολυμερών ακρυλονιτριλίου, τόσο ενός

εμπορικού όσο και εργαστηριακά παρασκευασμένων (με διεγέρτη πολυμερισμού H₂O₂ σε διάφορες αναλογίες), έδειξε ότι ο διεγέρτης παίζει σημαντικό ρόλο στην διεργασία της αποικοδόμησης του πολυμερούς.

Συγκεκριμένα, το εμπορικό δείγμα (του οποίου η μέθοδος παραγωγής δεν αναφέρεται) έχει την μεγαλύτερη θερμοκρασία έναρξης αποικοδόμησης και την μεγαλύτερη απώλεια μάζας, ενώ κατά την διάσπασή του δεν εκλύεται νερό, σε αντίθεση με τα εργαστηριακά παρασκευασμένα πολυμερή [21].

Μια άλλη παράμετρος που επιδρά στην οξειδωτική θερμική επεξεργασία είναι η τεχνική με την οποία παράγεται το πολυμερές των ινών PAN. Η μέθοδος παραγωγής επηρεάζει την κρυσταλλικότητα του παραγόμενου πολυμερούς (η χρήση νερού ή τολουενίου δίνει υλικό πιο άμορφο). Στον πολυμερισμό με τεχνική διαλύματος με διαλύτη DMF θεωρείται, ότι μόρια DMF παραμένουν εγκλωβισμένα στο τελικό προϊόν, πιθανόν λόγω της δέσμευσης DMF από τα μόρια του PAN. Αυτή η ποσότητα του διαλύτη μπορεί να θεωρηθεί, ότι δρα ως πλαστικοποιητής στο πολυμερές ή ίσως επίσης μπορεί να δημιουργεί σύμπλοκα με τα μακρομόρια του πολυμερούς. Επιπλέον και η θερμική επεξεργασία επηρεάζεται από την μέθοδο παραγωγής. Συγκεκριμένα, το εξώθερμο που παρατηρείται στο DSC διαφέρει, τόσο στην ένταση του εξωθέρμου, όσο και στην περιοχή θερμοκρασιών που αυτή εκλύεται, ανάλογα με την τεχνική με την οποία παράχθηκε το PAN, ιδιαίτερα πάλι στην περίπτωση του πολυμερισμού με τεχνική διαλύματος με διαλύτη DMF. Η μέθοδος Py-GC-MS, είναι ένα ισχυρό εργαλείο για την μελέτη της θερμικής διάσπασης PAN, το οποίον έχει υποστεί διαφορετικές επεξεργασίες. Με την πυρόλυση των πολυμερών γίνεται έκλυση εγκλωβισμένου διαλύτη και προϊόντων θερμικής διάσπασης, όπως παράγωγα πυριδίνης και αρωματικά νιτρίλια. Τα δύο τελευταία μπορεί να προέρχονται από δομές κυκλοποιημένου PAN που δεν έχουν αλλοιωθεί πλήρως από την πυρόλυση. Επίσης, στα προϊόντα της πυρόλυσης έχουν αναγνωριστεί αλκυδινιτρίλια, τα οποία και συνδέονται με την τελική διάσπαση κυκλικών δομών με εξαμελείς δακτυλίους λόγω έντονης θέρμανσης [22].

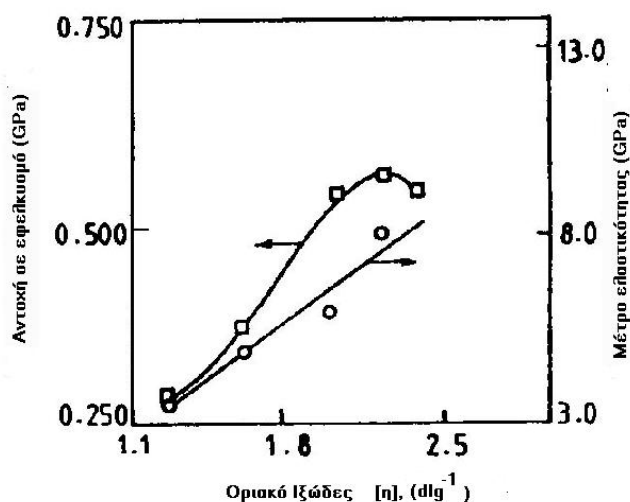
2.2.1.2. Μοριακό βάρος πολυμερούς

Σε σχέση με την επίδραση του μοριακού βάρους, συνιστάται γενικά τα πρόδρομα ακρυλικά πολυμερή να διαθέτουν υψηλές τιμές μοριακού βάρους, συνήθως της τάξης του 10⁵ ή και ακόμα μεγαλύτερες, και βαθμό διασποράς μοριακού βάρους 2-3 (M_w/M_n). Κατά αυτό τον τρόπο παράγονται ίνες με αυξημένη κρυσταλλικότητα, μεγαλύτερο μέγεθος κρυσταλλιτών και βελτιωμένο προσανατολισμό. Έχει μελετηθεί η σχέση μεταξύ των χαρακτηριστικών των συμπολυμερών ακρυλονιτρίλιου, των συνθηκών δημιουργίας της ίνας και των μηχανικών ιδιοτήτων των πρόδρομων ινών. Παρατηρήθηκε, ότι η αντοχή σε εφελκυσμό και το μέτρο ελαστικότητας των πρόδρομων ινών αυξάνει με το οριακό ιξώδες του πολυμερούς **Σχήμα 2.2** [6].

Σε ακρυλικά πολυμερή παραγόμενα με διαφορετικές τεχνικές πολυμερισμού παρατηρείται μεγάλη διασπορά τιμών της κορυφής του εξωθέρμου της κυκλοποίησης των νιτριλομάδων (250- 300 °C) [6]. Αν και οι διαφορές αυτές μεταξύ των πολυμερών από διαφορετικές τεχνικές αποδίδονται σε ενεργές ομάδες ή μοριακές ατέλειες, όπως υπολείμματα («θραύσματα») διαλύτη ή εναμινονιτρίλικές και κετενιμινικές δομές, πιο πρόσφατες μελέτες δείχνουν ότι ο κύριος τρόπος που επιδρούν οι διαφορετικές τεχνικές στην θερμική κατεργασία είναι πιθανότατα μέσω των ατελειών από διακλαδώσεις της κύριας αλυσίδας (main-chain branching) [3, 4, 6]. Επίσης, δεν παρατηρείται εξάρτηση της κορυφής του εξωθέρμου από το μοριακό βάρος του πολυμερούς για τιμές οριακού ιξώδους [η]>1, ανεξαρτήτως της τεχνικής πολυμερισμού που χρησιμοποιήθηκε [6].

Για τον υπολογισμό βέλτιστης τιμής μοριακού βάρους του πολυμερούς για παραγωγή ινών άνθρακα, μελετήθηκε ένα σύστημα ακρυλονιτριλίου και μεθακρυλικού μεθυλίου συγκεκριμένης σύστασης με διαφορετικό μοριακό βάρος. Τα συμπολυμερή παρασκευάστηκαν εργαστηριακά και έχουν οριακό ιξώδες $[\eta]$ (το οποίο είναι ανάλογο του μοριακού βάρους του πολυμερούς) μεταξύ 1.25 και 2.36 και διαφορετικές κατανομές μοριακού βάρους. Πολυμερή με τιμές οριακού ιξώδους μικρότερες από 1.25 θεωρείται ότι θα δώσουν ίνες που δεν έχουν καλές μηχανικές ιδιότητες και ότι πολυμερή με τιμές οριακού ιξώδους μεγαλύτερες από 2.36 είναι τεχνικά δύσκολο να ινοποιηθούν. Τα πολυμερή που μελετήθηκαν είχαν είτε ευρεία κατανομή μοριακών βαρών, όπου το ποσοστό πολυμερούς με $1 < [\eta] < 3$ ήταν μεταξύ 35-38 % είτε ήταν πολυμερή με σχετικά στενή κατανομή, όπου το αντίστοιχο ποσοστό ήταν της τάξης του 78 %. Παρατηρείται ότι όταν αυξάνει το $[\eta]$, τόσο το μέτρο ελαστικότητας, όσο και η αντοχή σε εφελκυσμό των παραγόμενων θερμικά επεξεργασμένων ινών αυξάνει, λόγω αύξησης του ποσοστού και της τάξης της παρακρυσταλλικής φάσης, καθώς και λόγω της αύξησης του μοριακού προσανατολισμού με αυξανόμενο αριθμό οριακού ιξώδους. Το πολυμερές με $[\eta]$ στην περιοχή 2.00- 2.36, δίνει ίνες PAN που έχουν τη μεγαλύτερη παράμετρο προσανατολισμού της παρακρυσταλλικής περιοχής (μέχρι 93%), οι οποίες είναι ικανές να υποστούν την μεγαλύτερη θερμική επιμήκυνση και να δίνουν θερμικά επεξεργασμένες ίνες με τις καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Σε αυτή την περιοχή τιμών οριακού ιξώδους, το πολυμερές με στενή κατανομή μοριακών βαρών (δηλ. το πολυμερές με κλάσμα με $1 < [\eta] < 3$ της τάξης 78 %), είναι και αυτό που δίνει τις ίνες με καλύτερες ιδιότητες [23].

Για την διεξοδικότερη μελέτη κατά πόσο η κατανομή του μοριακού βάρους επηρεάζει στις ιδιότητες ινών PAN που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή ινών άνθρακα, μελετήθηκαν συμπολυμερή ακρυλονιτριλίου και μεθακρυλικού μεθυλίου που παρασκευάζονται εργαστηριακά, με οριακό ιξώδες μεταξύ 2.10 και 2.24. Αντί της κατανομής του μοριακού βάρους χρησιμοποιείται η κατανομή οριακού αριθμού ιξώδους (intrinsic viscosity), το οποίο συμβολίζεται $[\eta]$. Τα πολυμερή ινοποιήθηκαν από διαλύματά τους σε DMF. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι, ενώ η αντοχή σε εφελκυσμό δεν μεταβάλλεται αισθητά, το μέτρο ελαστικότητας εξαρτάται από την ποσότητα του υλικού με $[\eta]$ μεταξύ 1 και 3. Η βέλτιστη αναλογία του συγκεκριμένου κλάσματος στο πολυμερές προσδιορίζεται σε περίπου 70 % [24].



Σχήμα 2.2. Εξάρτηση της αντοχής σε εφελκυσμό και του μέτρου ελαστικότητας πρόδρομων ινών (AN/ MMA= 97/ 3 % w/w) σε σχέση με το οριακό ιξώδες του αρχικού πολυμερούς [6]

Η ανάλυση έδειξε, ότι το ποσοστό του παρακρυσταλλικού υλικού εξαρτάται από την αναλογία των κλασμάτων οριακού ιξώδους, με το μεγαλύτερο ποσοστό παρακρυσταλλικού υλικού να εντοπίζεται στις ίνες που περιέχουν κλάσμα με οριακό ιξώδες μεταξύ 1 και 3 της τάξης του 70 % w/w, ενώ ο παράγοντας μοριακού προσανατολισμού και ο βαθμός προσανατολισμού της παρακρυσταλλικής φάσεως δεν αλλάζουν αισθητά. Με συσχέτιση μηχανικών και δομικών ιδιοτήτων των ινών προκύπτει ότι οι αλλαγές της αντοχής σε εφελκυσμό εξαρτώνται κυρίως από τον μοριακό προσανατολισμό των ινών και τον προσανατολισμό της παρακρυσταλλικής περιοχής, ενώ το μέτρο ελαστικότητας εξαρτάται από το βαθμό παρακρυσταλλικότητας και την μέση διάσταση της παρακρυσταλλικής περιοχής (όταν ο βαθμός προσανατολισμού της ίνας δεν αλλάζει σημαντικά) [24].

2.2.2. Επίδραση των συνθηκών ινοποίησης

Προκειμένου οι ίνες PAN να μπορούν να υποστούν επεξεργασία σε ικανοποιητικό βαθμό, απαραίτητο είναι να μην έχουν επιφανειακές ατέλειες, πορώδη δομή ή να εμφανίζουν εξωτερική επιδερμίδα. Για την αποφυγή των παραπάνω, προτιμάται η κροκίδωση να γίνεται με αργό ρυθμό, προκειμένου οι πρόδρομες ίνες να αποχτήσουν την επιθυμητή δομή. Η μείωση του πορώδους και η αποφυγή της δημιουργίας επιδερμίδας επιτυγχάνεται με την διατήρηση των ινών σε κατάσταση πήγματος. Για αυτό τον λόγο συνιστάται υψηλή συγκέντρωση διαλύτη, χαμηλή θερμοκρασία κροκίδωσης και χρόνος παραμονής στο λουτρό κροκίδωσης της τάξης των 10 sec. Για την βελτίωση του προσανατολισμού των μακρομορίων (και κατά συνέπεια των μηχανικών ιδιοτήτων των ινών) οι ίνες κατά την κροκίδωσή τους υφίστανται επιμήκυνση, η οποία περιορίζεται από την ταχύτητα συλλογής της ίνας και τον ρυθμό κροκίδωσης. Με την διατήρηση των ινών σε μορφή πήγματος είναι δυνατή η επίτευξη μεγαλύτερων επιμηκύνσεων, διότι στην κατάσταση πήγματος οι δυνάμεις συνοχής μεταξύ των μακρομορίων είναι μειωμένες λόγω της παρεμβολής μορίων διαλύτη. Σε αυτή την περίπτωση, η επιμήκυνση οδηγεί στην δημιουργία μορφολογίας προσανατολισμένου δικτύου με σχετικά ομογενή κατανομή πόρων και μεγέθους κενών [3,6].

Προκειμένου η επεξεργασία των ινών PAN να γίνει πιο γρήγορα και αποτελεσματικά, είναι απαραίτητο η πρόδρομη ίνα να είναι λεπτή (με τιμή του ντενιέ 1-1.2, δηλαδή να έχουν μέση διάμετρο μονοϊνιδίου 10-15 μm), γιατί με αυτό τον τρόπο:

- μπορεί να γίνει καλύτερα η απαγωγή θερμότητας,
- γίνεται πιο ομοιόμορφη διάχυση των αέριων παραπροϊόντων,
- αποφεύγεται η δημιουργία δομής πυρήνα- επιφάνειας κατά την διατομή της ίνας λόγω ανομοιόμορφων αντιδράσεων κυκλοποίησης και
- μειώνεται η πιθανότητα δημιουργίας ατελειών από την στιγμιαία δημιουργία αερίων [1, 4, 8].

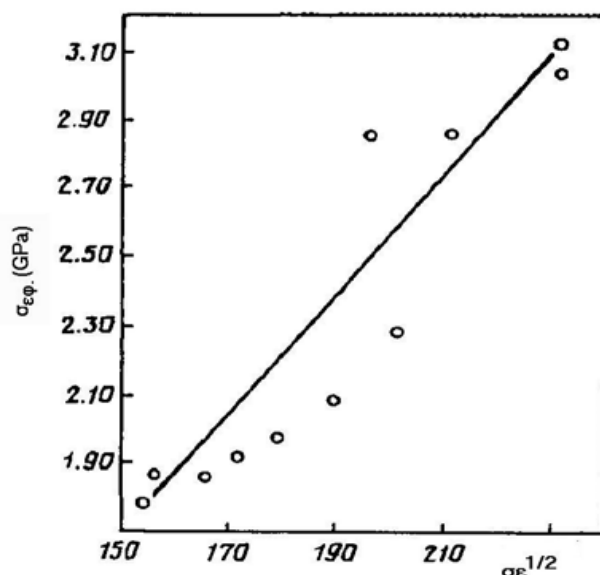
Επίσης, οι ίνες χαμηλού ντενιέ έχουν λιγότερες ατέλειες ανά μονάδα μήκους και συνεπώς υψηλότερες τιμές μηχανικών ιδιοτήτων. Εκτός από την λεπτότητα, μεγάλο ρόλο στην οξειδωτική θερμική επεξεργασία παίζει και η διατομή της ίνας. Προτιμώνται λεπτές και μη κυκλικές διατομές, που εμφανίζουν μεγαλύτερη εξωτερική επιφάνεια και καλύτερη ροή θερμότητας. Έτσι, ίνες με τριλοβική διατομή θεωρείται ότι θα έχουν υποστεί καλύτερη επεξεργασία και θα δίνουν ίνες άνθρακα με μεγαλύτερες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με ακρυλικές ίνες με κυκλική διατομή [1, 4, 6].

Η ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση της κυκλοποίησης επηρεάζεται από τον διαλύτη της ινοποίησης. Έχει παρατηρηθεί ότι ισχύει η παρακάτω σειρά [3, 6]:



Η μέθοδος ξηρού ψεκασμού/ υγρής ινοποίησης βελτιώνει τον προσανατολισμό των μακρομορίων (και τις μηχανικές ιδιότητες των ινών) σε σχέση με την μέθοδο υγρής ινοποίησης με άμεσο ψεκασμό. Η συγκεκριμένη μέθοδος διαθέτει και επιπλέον πλεονεκτήματα, όπως την επίτευξη παραγωγής ίνας μεγαλύτερης λεπτότητας και ελεγχόμενης μη κυκλικής διατομής [4, 6].

Η μελέτη της εξάρτησης της αντοχής των ινών άνθρακα από τις ιδιότητες των αρχικών ινών PAN, έδειξε, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2.3**, ότι η αντοχή σε εφελκυσμό των ινών άνθρακα εξαρτάται γραμμικά από την ποσότητα: $\sigma^* \varepsilon^{1/2}$ των πρόδρομων ινών PAN (συντελεστής γραμμικής προσαρμογής: 0.93), όπου σ : αντοχή σε εφελκυσμό και ε : αντίστοιχη επιμήκυνση θραύσης των ινών PAN [25]. Με βάση την παραπάνω συσχέτιση, έχει προταθεί η ποσότητα $\sigma^* \varepsilon^{1/2}$ να θεωρείται, ότι εκφράζει την ενέργεια θραύσης της ίνας, και ότι όσο μεγαλύτερη τιμή έχει τόσο πιο κατάλληλη δομή να θεωρείται ότι έχει η ακρυλική ίνα, προκειμένου να μετατραπεί σε ίνα άνθρακα. Με αυτό τον τρόπο βρίσκεται, ότι υπάρχει σχέση, όχι μόνο ανάμεσα στην χημική δομή του πολυμερούς και τις παραγόμενες ίνες άνθρακα, αλλά και μεταξύ της υπερμοριακής δομής του PAN (όπως αυτή προκύπτει μετά την ινοποίηση) και της αντοχής των παραγόμενων ινών άνθρακα. Η υπερμοριακή δομή των ινών PAN θεωρείται ότι επηρεάζεται από τις συνθήκες κροκίδωσης του πολυμερούς. Για αυτό το λόγο, θεωρείται ότι η έντονη επιμήκυνση των ινών PAN μετά την ινοποίηση δεν βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες της τελικής ίνας άνθρακα, γιατί ο μεγάλος βαθμός επιμήκυνσης θα δημιουργήσει ατέλειες στην υπερμοριακή δομή της ίνας PAN [25]. Πρέπει όμως να σημειωθεί, ότι αυτό το συμπέρασμα δεν έγινε δυνατόν να διασταυρωθεί από την υπόλοιπη βιβλιογραφία.



Σχήμα 2.3. Εξάρτηση αντοχής σε εφελκυσμό ινών άνθρακα ως προς την ποσότητα $\sigma^* \varepsilon^{1/2}$ των αντίστοιχων πρόδρομων ινών PAN [25]

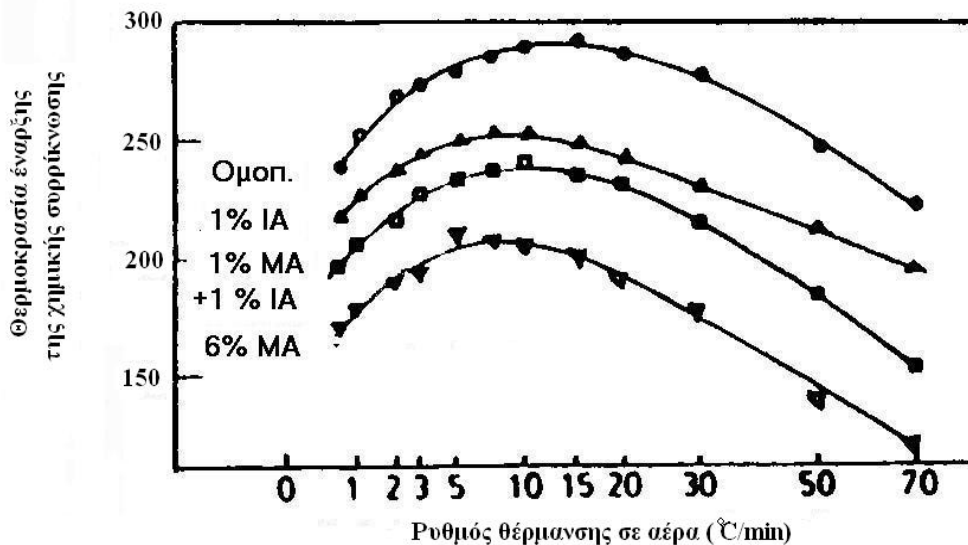
2.3. Χαρακτηριστικά θέρμανσης (θερμοκρασία- χρόνος) και θερμικής διαδικασίας (συνεχές- διαλείπον έργο)

2.3.1. Χαρακτηριστικά θέρμανσης (θερμοκρασία- χρόνος)

Στην βιβλιογραφία, τα θερμοκρασιακά όρια της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας είναι συνήθως οι 200 °C (κάτω όριο) και οι 300 °C (άνω όριο) [1, 6, 26, 27]. Σε άλλες περιπτώσεις τα όρια είναι μετατοπισμένα, για παράδειγμα αναφέρονται ως κάτω όριο θερμοκρασίες από τους 180 °C [4] μέχρι τους 240 °C [28], ενώ για το άνω όριο έχει αναφερθεί, ότι η επεξεργασία πρέπει να φτάνει μέχρι και τους 380 °C [29, 30] και σε άλλες περιπτώσεις το άνω θερμοκρασιακό όριο της επεξεργασίας ανέρχεται μέχρι τους 400 °C [5]. Από την άποψη της χρονικής διάρκειας της επεξεργασίας, συνήθως δεν γίνεται ακριβής αναφορά σε κάποιο συγκεκριμένο χρόνο και πολλές φορές γίνεται απλά νύξη για «παρατεταμένη/ εκτεταμένη θέρμανση», (prolonged/ extended heating), «πολλές ώρες θέρμανσης» ή «επεξεργασία από 1 έως 24 ώρες» [1, 4- 6, 26- 30]. Από ότι φαίνεται, στο ερώτημα του ποιο είναι το ιδανικό χρονικό διάστημα, στο οποίο μπορεί να γίνει η μετατροπή των ινών PAN σε ένα ικανοποιητικά επεξεργασμένο υλικό, η απάντηση δεν είναι τόσο συγκεκριμένη και μονοσήμαντη. Η συνηθισμένη απάντηση που δίνεται σε τέτοιες περιπτώσεις, είναι απλά: «ο κατάλληλος χρόνος επεξεργασίας είναι ο χρόνος που επαρκεί προκειμένου να γίνει η σταθεροποίηση».

Η διεργασία της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας είναι φαινόμενο, στο οποίο λαμβάνει χώρα σημαντική μεταφορά μάζας και θερμότητας και που ελέγχεται από την διάχυση. Είναι λοιπόν φανερό, ότι η διεργασία επηρεάζεται έντονα από τις θερμοκρασίες που διεξάγεται η θερμική επεξεργασία, καθώς και τον χρόνο που διαρκεί. Υπερβολική θέρμανση κατά την οξειδωτική θερμική επεξεργασία οδηγεί στο κάψιμο της ίνας, ενώ η ανεπαρκής θέρμανση οδηγεί σε μη σταθεροποιημένες ίνες, που είναι πολύ πιθανόν να διαλυθούν (κυριολεκτικά: να εκραγούν- blow out) κατά την ανθρακοποίηση. Γίνεται αντιληπτό ότι είναι απαραίτητη η εύρεση ενός βέλτιστου προγράμματος θερμικής επεξεργασίας [6].

Ο κύκλος της θερμικής επεξεργασίας εξαρτάται από την θερμοκρασία διεγέρσεως (T_i) της αντίδρασης κυκλοποίησης, η οποία κατευθύνεται από τη φύση και τη σύνθεση του πρόδρομου πολυμερούς και την ταχύτητα θέρμανσης, **Σχήμα 2.4**. Η εξάρτηση της T_i σε σχέση με την ταχύτητα θέρμανσης είναι παραβολική. Κατά συνέπεια μία υψηλότερη T_i θα μπορούσε να απαιτεί θερμική επεξεργασία σε υψηλότερη θερμοκρασία, ευθύς ως επιτευχθεί η θερμοκρασία T_i , η αντίδραση συρρίκνωσης θα εξακολουθήσει να γίνεται αργά, εφόσον η θέρμανση είναι ισοθερμοκρασιακή. Για να συνεχιστεί η κυκλοποίηση με ικανοποιητικό βαθμό, είναι αναγκαίο να συνεχιστεί η θέρμανση πέραν από την θερμοκρασία T_i . Η αριστοποίηση των παραμέτρων της θερμικής επεξεργασίας για ένα ορισμένο πολυμερές (AN/MA/IA, 93:6:1 % κ.β.) προσδιορίστηκε για μία ταχύτητα θέρμανσης 5 °C/min μέχρι την θερμοκρασία T_i , και κατόπιν με 1 °C/min μέχρι τους 270 °C. Αντί για την υιοθέτηση ενός συνεχούς κύκλου θέρμανσης μερικοί ερευνητές έχουν επίσης προτείνει βηματική θέρμανση κατά τη διάρκεια της σταθεροποίησης. Πιστεύεται ότι το πολυακρυλονιτρίλιο έχει μακρομόρια ποικίλου βαθμού προσανατολισμού. Για μία δεδομένη θερμοκρασία μακρομόρια με ένα ορισμένο προσανατολισμό και ενέργεια ενεργοποίησης μπορούν να κυκλοποιηθούν. Κατά συνέπεια, ο θερμικός κύκλος μπορεί να διαιρεθεί σε διάφορα βήματα για να επιτευχθεί βηματική σταθεροποίηση μέσα σε μία συντομότερη χρονική περίοδο [4, 6,31].



Σχήμα 2.4. Επίδραση του ρυθμού θέρμανσης στην θερμοκρασία έναρξης αντιδράσεων κυκλοποίησης (Ti) [6]

Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι αντίθετα με ότι ήταν παλαιότερα αποδεκτό, οι αντιδράσεις κυκλοποίησης δεν ολοκληρώνονται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Με βάση αυτό το δεδομένο έχει προταθεί να γίνεται ισοθερμοκρασιακή επεξεργασία, προκειμένου να εκκινηθούν/ προοδεύσουν (initiate/ propagate) οι αντιδράσεις κυκλοποίησης στην κρυσταλλική φάση, αλλά προκειμένου αυτές να ολοκληρωθούν είναι απαραίτητες υψηλές θερμοκρασίες (έως περίπου τους 380 °C). Όμως, επειδή η παρατεταμένη θέρμανση σε υψηλές θερμοκρασίες οδηγεί σε αποικοδόμηση του πολυμερούς, θεωρείται ότι θα ήταν προτιμότερο να γίνεται η επεξεργασία των ινών σε προφίλ σταθερής αύξησης της θερμοκρασίας μέχρι υψηλές θερμοκρασίες (~380 °C), έτσι ώστε οι ίνες να εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες για σύντομα χρονικά διαστήματα και να αποτρέπονται αντιδράσεις αποικοδόμησης. Σε μια τέτοια διεργασία, πιθανολογείται ότι θα μειώνεται και η περιεκτικότητα του τελικού προϊόντος σε υδρογόνο (που με την σειρά του θα μειώνει την πιθανότητα δημιουργίας πίσσας κατά την ανθρακοποίηση). Όμως, από πλευράς μετατροπής, καθώς και από την άποψη των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος (ίνα άνθρακα), η προτεινόμενη μέθοδος φαίνεται να υστερεί (και δη σημαντικά). Την άποψη ότι η οξειδωτική θερμική επεξεργασία πρέπει να γίνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες ήρθαν να ενισχύσουν και άλλα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, από τις μετρήσεις DSC (και συγκεκριμένα από την δεύτερη εξώθερμη κορυφή στην περιοχή των 300 °C, που αποδίδεται σε αντιδράσεις διαμοριακής αρωματοποίησης), εκτιμάται ότι η επεξεργασία δεν ολοκληρώνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες (δηλαδή σε 250 °C), συνεπώς είναι απαραίτητη η επεξεργασία σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες (μέχρι 400 °C). Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν αυτή των πρόβλεψη: με οξειδωτική θερμική επεξεργασία για 1 min σε ατμόσφαιρα αέρα στους 400 °C (μετά, όμως, από επεξεργασία μέχρι τους 250 °C, με ρυθμό θέρμανσης 1 °C/min) η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνει στις τελικές ίνες άνθρακα κατά 28 % και το μέτρο ελαστικότητας κατά 9 %. Συνεπώς, προτείνεται ότι η οξειδωτική θερμική επεξεργασία πρέπει να προχωρεί σε θερμοκρασίες μεταξύ 350 °C και 400 °C για την παραγωγή υψηλής ποιότητας ινών άνθρακα [29, 30]. Η σκοπιμότητα μια τέτοιας επεξεργασίας είναι αμφισβητήσιμη, δεδομένου ότι, στην πάγια μεθοδολογία παραγωγής ινών άνθρακα,

οι θερμικά- οξειδωτικά επεξεργασμένες ίνες PAN υφίστανται ούτως ή άλλως πυρόλυση μέχρι τους 600 °C, πριν την κυρίως ανθρακοποίηση τους [4].

2.3.2. Χαρακτηριστικά θερμικής διαδικασίας (συνεχές-διαλείπον έργο)

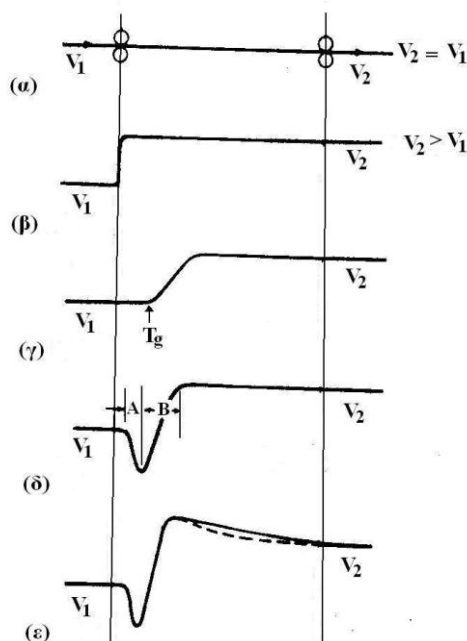
Η οξειδωτική θερμική επεξεργασία των ακρυλικών ινών μπορεί να γίνει είτε σε διεργασία διαλείποντος έργου είτε σε συνεχούς έργου. Η πρώτη διεργασία είναι αυτή που χρησιμοποιείται συνήθως σε εργαστηριακό επίπεδο, διότι είναι τεχνικά πιο απλή και οι μεταβλητές ελέγχου είναι πολλές (ταχύτητα θέρμανσης, θερμοκρασία, χρόνος παραμονής, ατμόσφαιρα, ασκούμενη τάση κλπ.), κάτι που επιτρέπει την διεξοδικότερη μελέτη της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας. Επίσης, σημαντικό είναι, ότι με διεργασίες διαλείποντος έργου είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν επεξεργασίες σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες. Η διεργασία συνεχούς έργου είναι αυτή που εφαρμόζεται στην βιομηχανία, δεδομένου ότι είναι σαφέστατα πιο οικονομική, λόγω καλύτερης αποδοτικότητας και μεγαλύτερης ταχύτητας. Το είδος της διεργασίας παίζει και αυτό σημαντικό ρόλο στην οξειδωτική θερμική επεξεργασία, όπως έχει καταγραφεί στην βιβλιογραφία [6, 7, 30].

Ένα πολύ σημαντικό θέμα είναι η σύγκριση της ισοθερμοκρασιακής οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας σε σχέση με την οξειδωτική θερμική επεξεργασία με σταθερή αύξηση θερμοκρασίας (constant temperature ramp- up). Η μελέτη της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας σε φούρνο ασυνεχούς λειτουργίας, όπου οι ίνες PAN συγκρατούνταν, είτε έχοντας σταθερά τα άκρα τους ή με άσκηση σταθερού φορτίου (όποτε γινόταν ελεύθερη συρρίκνωση ή επιμήκυνση των ινών), έδειξε ότι το μέτρο ελαστικότητας των θερμικά επεξεργασμένων ινών υπό σταθερό μήκος μειωνόταν μέχρι τους 314 °C. Επίσης, οι ίνες που είχαν αφεθεί να συρρικνωθούν ελεύθερα εμφάνισαν μεγάλη επιμήκυνση θραύσης στην δοκιμή εφελκυσμού [29].

Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η περίπτωση που δεν αλλάζει το θερμικό πρόγραμμα, αλλά η ίδια η διαμόρφωση της διεργασίας. Μια τέτοια περίπτωση είναι η μελέτη της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας σε σωληνωτό φούρνο σε δύο διαμορφώσεις, με την πρώτη διαμόρφωση να είναι ασυνεχούς έργου, ενώ η δεύτερη συνεχούς. Κατά την πρώτη διαμόρφωση μετράται η τάση που αναπτύσσουν οι ίνες. Στην αρχή οι ίνες εμφανίζουν τάση συρρίκνωσης, που έχει μέγιστο στην περιοχή των 140- 150 °C και ακολουθεί πτώση της τάσης μέχρι μιας περιοχής κορεσμού (plateau region). Η συμπεριφορά αυτή παρατηρήθηκε μέχρι την περιοχή θερμοκρασίας που ξεκινά να γίνεται αλλαγή χρώματος της ίνας (180 °C), αποδόθηκε στην εντροπική ανάκτηση (entropic recovery) του επιμηκυμένου υλικού της ίνας και θεωρείται ότι εξαρτάται από τις λεπτομέρειες επεξεργασίας της ακρυλικής ίνας, ενώ δεν σχετίζεται με τις αντιδράσεις κυκλοποίησης. Στην συνέχεια της επεξεργασίας, αφού μεσολαβήσει μια περίοδος επώασης (incubation time), εμφανίζεται δευτερογενής συρρίκνωση (secondary shrinkage), που ως προς τον χρόνο μπορεί να είναι γραμμική ή παραβολική συνάρτηση, ανάλογα με την θερμοκρασία της επεξεργασίας και την λεπτότητα της ίνας [7].

Στην διεργασία συνεχούς έργου, η συμπεριφορά των ινών μέσα στον φούρνο ήταν περίπλοκη. Για την ερμηνεία της είναι απαραίτητο να γίνει μια λεπτομερής ανάλυση του υλικού και της συμπεριφοράς του. Αρχικά, θεωρείται ως ένα ιδανικό ελαστομερές, το οποίο διέρχεται ανάμεσα από δυο σετ κυλίνδρων (ρολών). Αν οι ταχύτητες των κυλίνδρων είναι ίσες, τότε η στιγμιαία ταχύτητα θα είναι η ίδια σε όλη την ζώνη ελκυσμού **Σχήμα 2.5α**. Αν αυξηθεί η ταχύτητα εξόδου, το ελαστομερές θα εκλυθεί αμέσως μόλις περάσει το πρώτο σετ κυλίνδρων, με αποτέλεσμα η καμπύλη

τοπικής ταχύτητας να έχει μορφή, όπως αυτή που φαίνεται **Σχήμα 2.5β** (απότομη-στιγμαία σχεδόν- αύξηση της τοπικής ταχύτητας και παραμονή στην τελική τιμή μέχρι την έξοδο από την περιοχή ελκυσμού) [7].

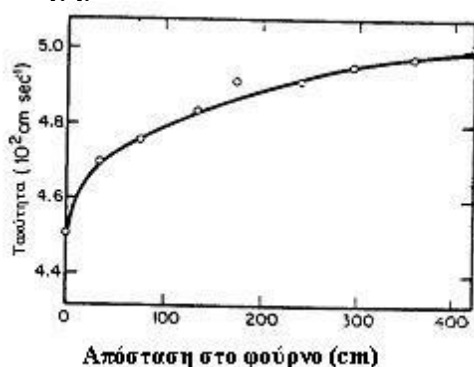


Σχήμα 2.5. Πρόβλεψη με διάφορα μοντέλα της μεταβολής τάσεως συναρτήσει της απόστασης σε φούρνο οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας συνεχούς έργου (α) ιδανικό ελαστομερές χωρίς επιμήκυνση, (β) ιδανικό ελαστομερές επιμηκνόμενο, (γ) ημικρυσταλλικό υλικό, χωρίς επιμήκυνση, (δ) ημικρυσταλλικό υλικό επιμηκνόμενο, (ε) ημικρυσταλλικό υλικό επιμηκνόμενο, με αντίδραση συρρίκνωσης. Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει την περίπτωση μη ολοκληρωμένης αντίδρασης. v_1 : ταχύτητα εισόδου ίνας στον φούρνο, v_2 : ταχύτητα εξόδου ίνας από τον φούρνο [7]. Για περισσότερες λεπτομέρειες βλ. κείμενο.

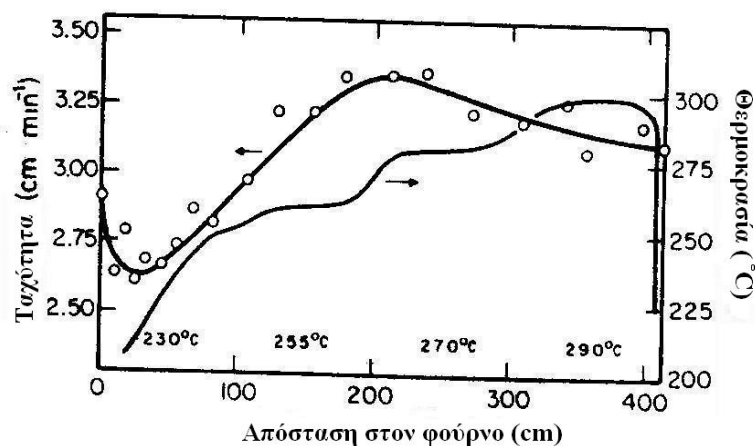
Αν το ιδανικό ελαστομερές αντικατασταθεί από ένα μη προσανατολισμένο, ημικρυσταλλικό πολυμερές (με, πχ., 40 % κρυσταλλικότητα) και εφαρμοστεί κατάλληλο θερμοκρασιακό προφίλ ανάμεσα στους κυλίνδρους, τότε (θεωρώντας ότι γίνεται ομοιογενής επιμήκυνση του υλικού) το πολυμερές θα αρχίσει να επιμηκνύεται, όταν η θερμοκρασία πλησιάσει την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g). Η παρουσία των κρυσταλλικών περιοχών στο πολυμερές και η ιξωδοελαστική φύση του υλικού πάνω από το T_g αναμένεται να παρατείνουν την περιοχή επιμήκυνσης. Η αναμενόμενη συμπεριφορά για ένα τέτοιο υλικό φαίνεται στο **Σχήμα 2.5γ** και είναι αυτή που μετρείται, όταν χρησιμοποιείται ίνα PAN, η οποία δεν έχει επιμηκνυθεί κατά την ινοποίησή της, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2.6**. Όταν μια προηγουμένως προσανατολισμένη ημικρυσταλλική ίνα υφίσταται την ίδια θερμοκρασιακή κλίση και βαθμό ελκυσμού που περιγράφηκε παραπάνω, οφείλει αρχικά να επιβραδύνεται πλησίον της T_g (περιοχή A, **Σχήμα 2.5δ**) λόγω εντροπικής ανάκτησης, κατόπιν να επιταχύνεται μέσα στην περιοχή B προκειμένου να αποκτήσει τον τελικό βαθμό προσανατολισμού, ο οποίος είναι μεγαλύτερος από αυτόν που είχε αρχικά. Η κλίση ανάμεσα στην ταχύτητα εισόδου και της ελάχιστης ταχύτητας οφείλει να εξαρτάται στην ασκούμενη τάση στην ίνα. Εάν, η επαναπροσανατολισμένη ημικρυσταλλική ίνα υποστεί τώρα μια αντίδραση σε υψηλές θερμοκρασίες, η οποία θα επιφέρει συρρίκνωση, αναμένεται ένα προφίλ ταχύτητας της μορφής που φαίνεται στο **Σχήμα 2.5ε**. Η δευτερεύουσα συρρίκνωση, απαιτεί ένα συμψηφιστικό ποσόν πρόσθετου ελκυσμού. Αυτό συμβαίνει σε εκείνη την περιοχή της πορείας της ίνας, όπου η ίνα παρουσιάζει την ελάχιστη αντίσταση (δηλαδή στο ακρυλικό υλικό που δεν έχει αντιδράσει, μετά την εντροπική συρρίκνωση και όχι στο

σταθεροποιημένο υλικό) για να παραχθεί ένα μέγιστο στο ίχνος της τοπικής ταχύτητας. Στο **Σχήμα 2.5ε** φαίνονται δύο περιπτώσεις: η συνεχής γραμμή θα προέκυπτε αν οι χημικές αντιδράσεις που οδηγούν στην συρρίκνωση παρέμεναν ανολοκλήρωτες, ενώ η διακοπτόμενη γραμμή αντιπροσωπεύει υλικό, στο οποίο η σταθεροποίηση είναι πλήρης πριν η ίνα εξέλθει του φούρνου. Η αναμενόμενη συμπεριφορά που φαίνεται στο **Σχήμα 2.5ε** αντιστοιχεί πολύ καλά με τα πειραματικά αποτελέσματα **Σχήμα 2.7** [7].

Το πρόβλημα της παραπάνω ερμηνείας είναι ότι το PAN δεν μπορεί να θεωρηθεί απλά ως ένα κοινό ημικρυσταλλικό υλικό, διότι η δομή του είναι πιο περίπλοκη. Επίσης, δεν αναφέρεται αν επιδρά στην μορφή της καμπύλης η κινητική των αντιδράσεων κυκλοποίησης. Το στοιχείο αυτό φαίνεται να συνεισφέρει στην περίπλοκη συμπεριφορά της πραγματικής ταχύτητας των ινών στην τελευταία ζώνη του φούρνου, όπου η θεωρητική καμπύλη δεν περιγράφει την μεταβολή της ταχύτητας ικανοποιητικά **Σχήμα 2.7**.



Σχήμα 2.6. Μεταβολή τοπικής ταχύτητας συναρτήσει της απόστασης στον φούρνο οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας για την μη ταυσομένη ίνα PAN, στους 180 °C [7]



Σχήμα 2.7. Μεταβολή τοπικής ταχύτητας συναρτήσει της απόστασης και κατανομή θερμοκρασίας σε φούρνο οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας ταυσομένης ίνας (από συμπολυμερές PAN με 7 % οξικό βινύλιο), σε αέρα. Σύγκριση πειραματικών αποτελεσμάτων (σημεία) με την καμπύλη (ε) του Σχήματος Σ2-5 [7]

Η ταχύτητα για την διεργασία της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας είναι μια σημαντική παράμετρος, η οποία περιγράφεται στην διεργασία διαλείποντος έργου με την παράμετρο: «ρυθμός θέρμανσης», ενώ στην διεργασία συνεχούς έργου από την ταχύτητα οξειδώσεως/ διέλευσης της ίνας. Η επίδραση του ρυθμού θέρμανσεως κατά την διάρκεια της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας (ή της ταχύτητας οξειδώσεως/ διέλευσης- oxidation/ travelling speed) στις ιδιότητες των παραγόμενων ινών άνθρακα σε διεργασίες διαλείποντος έργου και συνεχούς έργου, μελετήθηκε με ίνα εργαστηριακά παρασκευασμένη, η οποία υπέστη οξειδωτική θερμική επεξεργασία σε

φούρνους συνεχούς ή διαλείποντος έργου, χωρίς μεταβολή μήκους της ίνας, με διαφορετικές ταχύτητες οξειδωσης και στην συνέχεια ανθρακοποιήθηκε. Στην διεργασία ασυνεχούς έργου και για ρυθμούς θέρμανσης μικρότερους των 10 °C/min, οι ιδιότητες των επεξεργασμένων ινών και των αντίστοιχων ινών άνθρακα επηρεάζονται ελάχιστα από την ταχύτητα θέρμανσης, αλλά με αύξηση του ρυθμού στους 20 °C/min μειώνεται η αντοχή σε εφελκυσμό (τόσο της οξειδωμένης ίνας όσο και της ίνας άνθρακα). Αυτό αποδίδεται σε υπερθέρμανση της ίνας, που προκαλεί την συγκόλληση (ή τήξη) μακρομορίων με μικρό μοριακό βάρος, ενώ και η ύπαρξη περισσότερων μεγάλων πόρων (διαμέτρου >1μm) σε αυτές τις ίνες συνηγορεί προς αυτή την κατεύθυνση. Δευτερευόντως, ανάλογα με τον ρυθμό θέρμανσης αυξάνεται και ο αριθμός των μικρών πόρων, κάτι που αποδίδεται στο σκίσιμο (scission) κάποιων μακρομορίων, πάλι λόγω υπερθέρμανσης. Αντίστοιχα συμπεράσματα προκύπτουν από την διεργασία συνεχούς έργου, όπου για ταχύτητες οξειδωσης μέχρι 5 m/min δεν αλλάζουν οι ιδιότητες, ενώ με αύξηση της ταχύτητας διέλευσης στα 7 m/min οι μηχανικές ιδιότητες μειώνονται αισθητά (και αυξάνει ανάλογα το πορώδες). Τέλος, διαπιστώνεται ότι με αύξηση της τελικής θερμοκρασίας μειώνεται το όριο πάνω από το οποίο επιδρά η ταχύτητα οξειδωσης [32].

Για την διεξαγωγή επιτυχούς οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας μεγάλο ρόλο παίζει το πρόγραμμα θέρμανσης. Όταν μελετήθηκαν τρία προγράμματα σταδιακής θερμικής οξειδωτικής επεξεργασίας για μια ορισμένη ίνα, όπου στο πρώτο έγινε ισοθερμοκρασιακή επεξεργασία, στο δεύτερο έγινε η επεξεργασία με βηματικό πρόγραμμα και μεγαλύτερη τελική θερμοκρασία και στο τρίτο επεξεργασία που χαρακτηρίζεται ως υπερσταθεροποίηση (overstabilization- μέγιστη θερμοκρασία 300 °C), φάνηκε ότι οι επεξεργασμένες με την βηματική επεξεργασία ίνες περιέχουν μεγαλύτερο ποσοστό πολυμερούς με δομή ανεμόσκαλας, σε σχέση με τις ισοθερμοκρασιακά επεξεργασμένες ίνες. Επίσης, η ίδια μελέτη έδειξε ότι οι ίνες που υπέστησαν το πρόγραμμα υπερσταθεροποίησης έχουν υποστεί μερική αποικοδόμηση, γεγονός το οποίο επιδρά αρνητικά στην ανθρακοποίηση. Αποτέλεσμα είναι ότι και οι τελικές ίνες άνθρακα από υπερσταθεροποιημένο υλικό έχουν μειωμένες μηχανικές ιδιότητες [33].

Η συγκριτική μελέτη οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας ινών τόσο σε φούρνο διαλείποντος έργου (κυκλοφορίας αέρα), με συνθήκες: α) ελεύθερη συρρίκνωση, β) σταθερού μήκους και γ) σταθερού φορτίου, όσο και σε συνεχούς έργου σωληνωτό φούρνο με σταθερή ταχύτητα νήματος (ίσες ταχύτητες εισόδου και εξόδου της ίνας), έδειξε ότι οι φυσικές μεταβολές που συμβαίνουν πριν την έναρξη των αντιδράσεων κυκλοποίησης εξαρτώνται από τους εξωτερικά επιβαλλόμενους διαστασιολογικούς περιορισμούς. Αρχικά, σε αυτά τα πρώτα στάδια, παρατηρείται ισχυρή τάση για βελτίωση της έκτασης και της τελειότητας της παράπλευρης τάξης, ανεξάρτητα αν υπάρχουν περιορισμοί ή όχι. Η τάση αυτή είναι λιγότερο έντονη, όταν υπάρχει αυξημένη τάξη στην αρχική ακρυλική ίνα. Αντίθετα, η εφαρμογή περιορισμών στο μήκος είναι αποφασιστικής σημασίας στην χαλάρωση του προσανατολισμού στις παράπλευρα διαταραγμένες (laterally disordered) περιοχές. Η μείωση του προσανατολισμού σε αυτή την φάση είναι δραματική, όταν δεν τίθεται περιορισμός στην συρρίκνωση των ινών. Όμως, ακόμα και με περιορισμούς στην μεταβολή του μήκους, ένα μέρος των διαταραγμένων περιοχών θα υποστεί τουλάχιστον μερική χαλάρωση. Σε αυτές τις περιοχές αποδίδεται η δημιουργία δομικών ατελειών στις τελικές ίνες άνθρακα. Βρέθηκε επίσης ότι η κρίσιμη τάση αστοχίας και η τάση που δημιουργείται σε κάθε επίπεδο της επιβαλλόμενης παραμόρφωσης (ή αντίστοιχα η παραμόρφωση σε κάθε επίπεδο επιβαλλόμενης τάσης), αλλάζει κατά την διάρκεια της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας [27, 34].

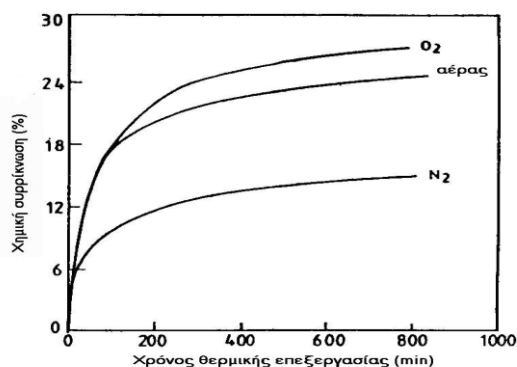
Γενικά, για την αριστοποίηση των παραμέτρων οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας σε συνεχούς έργου διεργασία, θεωρείται συχνά απαραίτητο να γίνεται μελέτη των ιδιοτήτων τόσο των επεξεργασμένων ινών, όσο και των ιδιοτήτων των τελικών ινών άνθρακα. Επίσης, πολλές φορές για την εκτίμηση του βέλτιστου προγράμματος θέρμανσης χρησιμοποιούνται αποτελέσματα από το DSC. Μέσω αυτού μπορεί, για παράδειγμα, να εντοπιστεί η θερμοκρασία συγκόλλησης των μονοϊνιδίων, θερμοκρασία την οποία συχνά προτείνεται να μην ξεπερνά η οξειδωτική θερμική επεξεργασία [33]. Σε κάποιες περιπτώσεις έχει προταθεί ο διαχωρισμός της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας σε τρία τουλάχιστον στάδια: το αρχικό στάδιο γρήγορων μορφολογικών αναδιατάξεων, το δεύτερο στάδιο όπου θα γίνονται αντιδράσεις κυρίως στην άμορφη φάση και η ακόλουθη ζώνη με τις αντιδράσεις να

προχωρούν στις περιοχές με τάξη. Ο λόγος είναι ότι η κρίσιμη τάση αστοχίας αλλάζει κατά την διάρκεια της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας, συνεπώς το προφίλ θερμοκρασίας- τάσης/ παραμόρφωσης- χρόνου που μπορεί να εφαρμοστεί κατά την οξειδωτική θερμική επεξεργασία περιορίζεται. Για αυτό τον λόγο προτείνεται ως απαραίτητη για τον ορθότερο έλεγχο η χρήση μιας διεργασίας οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας πολλαπλών σταδίων (multistage) [27, 34].

Βάσει λοιπόν της έρευνας σε σχέση με το είδος της διεργασίας, οι περισσότερες αλλαγές που έχουν προταθεί για τον εξοπλισμό της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας έχουν να κάνουν με μετατροπές στο θερμικό προφίλ της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας. Αυτό επιτυγχάνεται είτε με αλλαγή του θαλάμου θερμοτικής κατεργασίας, είτε με πολλαπλούς θαλάμους, είτε με διαφορετικές περιοχές θέρμανσης. Κατά αυτό τον τρόπο μειώνεται η ένταση του εξώθερμου της αντίδρασης και ελέγχεται η έκλυση των αερίων παραπροϊόντων [6, 35].

2.3.3. Οξειδωτική ατμόσφαιρα κατά την θερμική επεξεργασία

Η διεργασία της θερμικής επεξεργασίας των ινών PAN επηρεάζεται έντονα από το περιβάλλον της αντίδρασης κατά την θερμική επεξεργασία. Το οξυγόνο δρα με δύο τρόπους: από την μια, εκκινεί τις αντιδράσεις κυκλοποίησης δημιουργώντας ενεργά κέντρα (λήψη οξυγόνου στην επεξεργασμένη ίνα 8-12 %), ενώ από την άλλη αναστέλλει την αντίδραση αυξάνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης. Έτσι, ενώ στον αέρα η αντίδραση ξεκινά σε χαμηλότερη θερμοκρασία, παραμένει αργή και η θερμότητα εκλύεται σε μεγαλύτερη θερμική περιοχή και, συνεπώς, η βλάβη στην ίνα από την εκλυόμενη θερμότητα θα είναι μικρότερη. Επιπλέον, σύμφωνα με ανάλυση του φάσματος IR, ο ρυθμός εξαφάνισης νιτριλίων σε ατμόσφαιρα αέρα είναι μεγαλύτερος, από ότι σε ατμόσφαιρα αζώτου [5, 6].



Σχήμα 2.8. Συρρίκνωση ινών πολυακρυλονιτριλίου κατά την θερμική επεξεργασία τους στους 215°C και σε διαφορετική ατμόσφαιρα [6]

Η θερμική επεξεργασία σε οξειδωτική ατμόσφαιρα, παράλληλα με την κυκλοποίηση, συνδέεται και με την διεξαγωγή αντιδράσεων αφυδρογόνωσης. Κατά αυτό τον τρόπο δημιουργούνται διπλοί δεσμοί στην αλυσίδα του πολυμερούς, που είναι μικρότερου μήκους από τους αρχικούς μονούς δεσμούς άνθρακα- άνθρακα. Για αυτό και η θερμική επεξεργασία σε οξειδωτική ατμόσφαιρα έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη χημική συρρίκνωση σε σχέση με την αδρανή ατμόσφαιρα, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο **Σχήμα 2.8**. Μάλιστα, είχε παλαιότερα προταθεί η χρήση αδρανούς ατμόσφαιρας ως μια εναλλακτική πρόταση στην οξειδωτική θερμική επεξεργασία και ως ένας τρόπος να γίνουν καλύτερα αντιληπτές οι μεταβολές σε υψηλές θερμοκρασίες των ινών PAN. Η ανάλυση ακτίνων X φανερώνει, ότι με την επεξεργασία σε ατμόσφαιρα αργού και υψηλές θερμοκρασίες δημιουργούνται δύο ξεχωριστές δομές. Αν και οι δομές αυτές δεν έχουν ερμηνευθεί, εικάζεται ότι ανταποκρίνονται σε κυκλοποιημένα, χαμηλής πυκνότητας, τμήματα πολυμερούς αλυσίδας η μια δομή και σε αρωματικοποιημένα, υψηλής πυκνότητας, τμήματα πολυμερούς αλυσίδας η άλλη. Αντίστοιχα, όταν η οξειδωτική θερμική επεξεργασία γίνεται σε αργό, η αφυδρογόνωση είναι πολύ αργή, πιστεύεται όμως ότι μπορεί να προχωρήσει σε ευρύτερη θερμική περιοχή, που μπορεί τελικά να οδηγήσει στην παραγωγή ινών άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας. Όμως η διεργασία αυτή έχει μικρή μετατροπή και για αυτό είναι οικονομικά ατελέσφορη [6, 29].

Για την αύξηση του ρυθμού των αντιδράσεων κυκλοποίησης έχουν προταθεί διάφορα οξειδωτικά περιβάλλοντα, όπως τα NO_2 , Br_2/O_2 , HCl/O_2 , SO_2 και NH_3/O_2 , με τα δύο τελευταία να έχουν προξενήσει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον. Το SO_2 πιστεύεται, ότι δρα με πολλαπλό τρόπο: αποδεσμεύει οξυγόνο που χρησιμοποιείται στις αντιδράσεις κυκλοποίησης, προκαλεί ταχύτερη αφυδρογόνωση των μεθυλενομάδων, απομακρύνει την παραγόμενη αμμωνία (μέσω της δημιουργίας αλάτων) και τέλος δημιουργεί γέφυρες C-S-C ανάμεσα στα μακρομόρια (δίνοντας έτσι μια άκαμπτη δομή). Για το σύστημα NH_3/O_2 , η αμμωνία πιστεύεται ότι δρα ως καταλύτης της κυκλοποίησης και ως πλαστικοποιητής του πολυμερούς. Όμως, έχει παρατηρηθεί, ότι το σύστημα είναι αποτελεσματικό μόνο στην περίπτωση που δεν υπάρχουν όξινα συμμομερή στην πρόδρομη ίνα. Η μελέτη των μεταβολών στην δομή των ινών και στην χημεία της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας, όταν στα αέρια της ατμόσφαιρας υπάρχει και αμμωνία, έγινε με την οξειδωτική θερμική επεξεργασία ακρυλικών ινών από ομοπολυμερές και από δύο διαφορετικά συμπολυμερή, σε διεργασία ασυνεχούς έργου, σε διάφορες θερμοκρασίες και συστάσεις ατμόσφαιρας (άζωτο, αέρας ή συνδυασμός αέρα/ αμμωνίας). Η επεξεργασία τόσο του ομοπολυμερούς, όσο και του συμπολυμερούς με 2% MA είναι γρηγορότερη παρουσία αμμωνίας στην ατμόσφαιρα, όμως δεν παρατηρήθηκε επιτάχυνση των αντιδράσεων κυκλοποίησης στις ίνες με το όξινο συμμομερές. Επίσης, πάλι παρουσία αμμωνίας, εντοπίστηκε ότι δημιουργούνται ομάδες αμιδικού τύπου, ειδικά στα αρχικά στάδια της θερμικής επεξεργασίας. Θεωρείται, ότι η αμμωνία δρα ως πυρηνόφιλο αντιδραστήριο, αρχικά μέσω του αδέσμευτου ζεύγους ηλεκτρονίων που διαθέτει, διεγείρει γρηγορότερα τις αντιδράσεις κυκλοποίησης και κατά δεύτερο λόγο μετατρέποντας τις ακρυλικές ομάδες που υπάρχουν (που δεν έχουν μεγάλη ικανότητα διέγερσης των κυκλοποιήσεων) στις πιο δραστικές ομάδες ακρυλαμίδης. Καθώς λοιπόν η έναρξη γίνεται γρήγορα και μπορεί να συμβεί σε πολλαπλά σημεία, η πρόοδος των αντιδράσεων κυκλοποίησης θεωρείται ότι θα γίνει πολύ πιο γρήγορη. Η στοιχειακή ανάλυση δείχνει, ότι κατά την θερμική επεξεργασία παρουσία αμμωνίας μειώνεται το οξυγόνο και αυξάνεται το άζωτο που υπάρχει στην ίνα, σε σχέση με την θερμικά επεξεργασμένη σε αέρα ίνα. Η διαφορά αυτή

αποδίδεται σε δομές αμίνης- μίνης και αμιδίου που έχουν δημιουργηθεί στις περιοχές της αντίδρασης, όταν υπάρχει αμμωνία στην ατμόσφαιρα. Οι θερμικά επεξεργασμένες στο μίγμα αέρα/ αμμωνίας ίνες έχουν υποστεί διασταυρώσεις πλέγματος, αλλά όχι όσες οι θερμικά επεξεργασμένες σε αέρα ίνες. Από τις μετρήσεις ακτίνων X φάνηκε, ότι στην ατμόσφαιρα παρουσία αμμωνίας, ανεξαρτήτως της επίδρασης της στην χημεία της αντίδρασης, η απώλεια πλευρικής τάξης ήταν πιο γρήγορη σε όλες τις πρόδρομες ίνες. Ο λόγος για αυτή την μείωση θεωρείται, ότι είναι η έντονη έλξη μεταξύ αμμωνίας και κυανομάδας, που οδηγεί στην δημιουργία συμπλέγματος μεταξύ τους [6, 36].

Ως επιπλέον μέθοδοι ενίσχυσης της θερμικής επεξεργασίας έχουν προταθεί η ακτινοβόληση με ακτίνες ή με υπερηχητικά κύματα κατά την οξειδωτική θερμική επεξεργασία. Όπως και στην περίπτωση της επεξεργασίας ινών με ακτινοβολίες, πρέπει να υπάρχει προσεκτικός έλεγχος της δόσης της ακτινοβολίας, γιατί εκτός της κυκλοποίησης γίνεται και σχάση των μακρομορίων, η οποία μειώνει τις μηχανικές ιδιότητες των τελικών ινών άνθρακα [6, 37].

2.3.4. Ασκούμενη τάση στις ίνες κατά την θερμική επεξεργασία

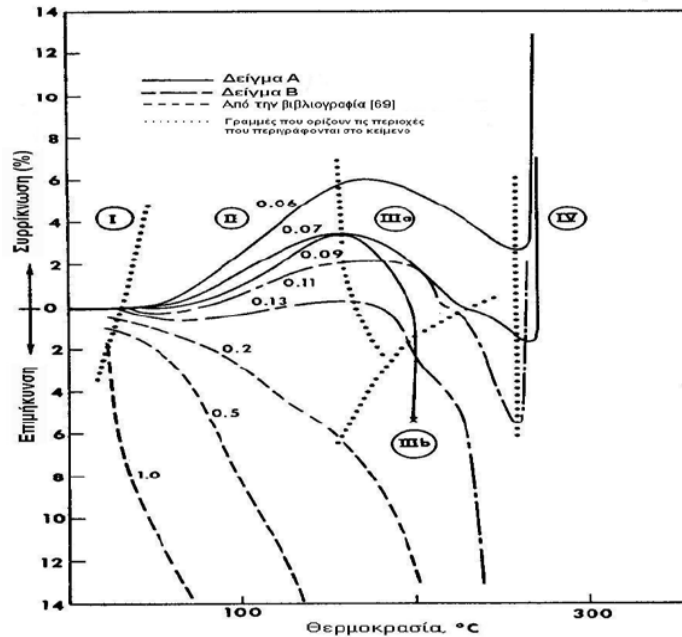
Οι ερευνητές που μελετούν την θερμική επεξεργασία των ινών εκφράζουν την τάση που ασκείται σε αυτές κατά την θερμική τους επεξεργασία κυρίως με δύο τρόπους: είτε ως δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας (με μονάδες MPa) [48], είτε ως δύναμη ανά μονάδα τίτλου (λεπτότητας) της ίνας. Πιο συνηθισμένες μονάδες είναι mg ή g δύναμης (f) ανά (p) ντενιέ ίνας, με συμβολισμό: mgpd/ mgfpd ή gpd/ gfpd, αντίστοιχα [29, 30,42].

Οι ακρυλικές ίνες εμφανίζουν χαρακτηριστική συρρίκνωση κατά την διάρκεια της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας τους, που οφείλεται σε φυσικά φαινόμενα και χημικές αντιδράσεις. Η φυσική συρρίκνωση προέρχεται από την εντροπική ανάκτηση των μορίων, που λόγω της επιμήκυνσής τους κατά την παραγωγή, βρίσκονται σε διαμορφώσεις υψηλής ενέργειας. Η χημική συρρίκνωση συνδέεται με την δημιουργία του πολυμερούς τύπου ανεμόσκαλας και της απώλειας προσανατολισμού των μακρομορίων, με συνεπαγόμενη επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες των επεξεργασμένων ινών [3, 4, 6].

Παλαιότερα είχε προταθεί ότι, εκτός από την μείωση της συγκέντρωσης των νιτριλομάδων κατά την διάρκεια της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η συρρίκνωση των ινών για την παρακολούθηση της προόδου των αντιδράσεων κυκλοποίησης. Μάλιστα, οι Bahl και Manocha έδειξαν ότι η συρρίκνωση της πρόδρομης ίνας PAN αυξάνει με την θερμοκρασία θερμικής κατεργασίας. Για κατεργασία των πρόδρομων ινών μεταξύ 180 °C και 215 °C χωρίς την άσκηση κάποιου φορτίου ή τάσης, παρατήρησαν συρρίκνωση της τάξης του 24 % και βαθμό αρωματοποίησης 50 %. Κατά την γνώμη τους, και υπό αυτές τις συνθήκες, η βέλτιστη συρρίκνωση κατά την θέρμανση για την επίτευξη του επιθυμητού επιπέδου επεξεργασίας θα πρέπει να είναι μέχρι 24 %. Η χημική συρρίκνωση που δημιουργείται κατά την αντίδραση κυκλοποίησης, είναι συνάρτηση της φύσης και της σύστασης του πρόδρομου πολυμερούς. Η εισαγωγή συμμοномерών στην αλυσίδα του μακρομορίου αυξάνει την κινητικότητα των τμημάτων των αλυσίδων και εκκινεί τις αντιδράσεις κυκλοποίησης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αυτό θεωρήθηκε η αιτία για την οποία οι ακρυλικές ίνες από συμπολυμερές εμφανίζουν μεγαλύτερη χημική συρρίκνωση σε σχέση με τις ίνες από ομοπολυμερές [6, 31]. Όμως, τα τελευταία χρόνια βρέθηκε ότι το μεγαλύτερο μέρος της μακροσκοπικής μεταβολής μήκους

ανταποκρίνεται στην μεταβολή μήκους κατά την διάρκεια της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας μόνο της άμορφης περιοχής του PAN. Ως εκ τούτου, έχει εκφραστεί η άποψη ότι οι μετρήσεις συρρίκνωσης/ επιμήκυνσης δεν είναι από μόνες τους ικανές να αποτελέσουν ικανοποιητικό κριτήριο για την βελτιστοποίηση των συνθηκών της διεργασίας [29].

Έχει μελετηθεί αρκετά η συμπεριφορά των ινών PAN κατά την οξειδωτική θερμική τους επεξεργασία, με διαφορετικά ασκούμενα φορτία. Το μεγαλύτερο βάρος έχει δοθεί στην συνδυασμένη μελέτη των φυσικών και χημικών φαινομένων μεταβολής μήκους. Όταν μελετήθηκε η θερμική οξειδωτική επεξεργασία ινών από ομοπολυμερές PAN σε ένα ειδικό (σωληνωτού τύπου) κάθετο φούρνο, μελετήθηκε η μεταβολή μήκους για θερμική επεξεργασία με αύξηση θερμοκρασίας (άγνωστη ταχύτητα θέρμανσης), έγινε φαινομενολογική προσέγγιση με την κατασκευή του διαγράμματος θερμοκρασίας-μεταβολής μήκους των ινών. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 2.9**, ανάλογα με την θερμοκρασία και την μεταβολή του μήκους ορίζονται περιοχές. Στην περιοχή I (μέχρι την θερμοκρασία των 40 °C), οι ίνες έχουν ουσιαστικά ελαστική συμπεριφορά, ενώ στην περιοχή II (μέχρι την θερμοκρασία των 160 °C), αναλόγως του εφαρμοζόμενου φορτίου οι ίνες επιμηκύνονται (μεγάλο φορτίο) ή συρρικνώνονται (μικρό φορτίο). Στις περιοχές III_a και III_b (μέχρι τους 260 °C), οι ίνες επιμηκύνονται- και ειδικότερα στην περιοχή III_b με επιταχυνόμενο ρυθμό, όπου μπορεί και να σπάσουν. Τέλος, στην περιοχή IV (πάνω από τους 260 °C) σταματάει η επιμήκυνση των ινών και ξεκινάει συρρίκνωσή τους, μέχρι ενός τελικού μήκους. Αυτού του είδους τα διαγράμματα είναι μάλλον δύσκληστα, διότι οι περιοχές που ορίζονται είναι ουσιαστικά με βάση την ασκούμενη τάση, μια παράμετρο που δεν φαίνεται ξεκάθαρα σε αυτό το διάγραμμα, ενώ επίσης παραλείπεται εντελώς ο χρόνος, ο οποίος είναι επίσης πολύ κρίσιμη παράμετρος. Η συμπεριφορά στην περιοχή II αποδίδεται στην φυσική τάση των μακρομορίων, λόγω των ενδομοριακών διπολικών απώσεων, να αποχτήσουν μια αναδιπλωμένη ή ελικοειδή μορφή. Η επιμήκυνση στην περιοχή III_a αποδίδεται στην μείωση των διπολικών αλληλεπιδράσεων, που οδηγεί στην επανεπιμήκυνση των διπλωμένων αλυσίδων μέχρι περίπου το αρχικό μήκος. Σε αυτό το σημείο οι ίνες γίνονται πιο άκαμπτες, λόγω του ότι ένα σημαντικό τμήμα των αλυσίδων είναι πλέον πλήρως επανεκτεταμένες. Η παραπέρα παραμόρφωση των ινών στην περιοχή III_b συμβαίνει μέσω μη αντιστρεπτής (πλαστικής) ροής. Τέλος, στην περιοχή IV μπορεί να θεωρηθεί ότι οι χημικές μεταβολές λόγω των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σταματούν την περαιτέρω πλαστική ροή και προκαλούν συστολή των ινών [42]. Βεβαίως, η χρησιμότητα ορισμού των παραπάνω περιοχών περιορίζεται αποκλειστικά στο συγκεκριμένο σύστημα φούρνου- ίνας PAN.



Σχήμα 2.9 Μεταβολή μήκους ινών PAN υπό τάση κατά την θερμική επεξεργασία ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η τιμή που αναφέρεται πλησίον κάθε καμπύλης είναι το ασκούμενο φορτίο στην ίνα (σε grd). Δείγμα A: ίνα ομοπολυμερούς PAN από υγρή ινοποίηση παρασκευασμένη εργαστηριακά, Δείγμα B: εμπορική ίνα ομοπολυμερούς PAN από ξηρή ινοποίηση. Οι διακεκομμένες γραμμές έχουν προκύψει από επανασχεδιασμό των δεδομένων μεταβολής μήκους άλλου άρθρου [43]. Οι στικτές γραμμές δείχνουν τα όρια των περιοχών (περισσότερες λεπτομέρειες αναφέρονται στο αντίστοιχο κείμενο) [42].

Πιο γενική και εκτεταμένη ανάλυση της συρρίκνωσης των ινών PAN έγινε με την χρήση θερμομηχανικής ανάλυσης ινών PAN (thermomechanical analysis, TMA), με σκοπό να μελετηθεί η σχέση του μηχανισμού συρρίκνωσης και της προόδου της κυκλοποίησης του PAN. Η ανάλυση της ισοθερμοκρασιακής, σταθερού μήκους επεξεργασίας ινών PAN έδειξε, ότι οι τάσεις που εμφανίστηκαν, παρουσιάζουν τρεις χαρακτηριστικές ζώνες:

- 1) Ζώνη σύντομης απότομης αύξησης της τάσης, όταν η θερμοκρασία ξεπερνά την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του PAN. Αποδίδεται στην εμφάνιση των «παγωμένων» εσωτερικών τάσεων στην ίνα, λόγω απούαλωσης (devitrification) των άμορφων περιοχών των ινών και στην μετάβασή τους σε υψηλή ελαστική κατάσταση.
- 2) Ζώνη σύντομης απότομης μείωσης των εσωτερικών τάσεων, αποδιδόμενη στην χαλάρωση των μακρομορίων που βρίσκονται σε διαμόρφωση ανισορροπίας (nonequilibrium conformations) στην άμορφη περιοχή. Οι δύο πρώτες περιοχές θεωρείται ότι αντανάκλουν την ιστορία (προεπεξεργασία) των ινών και δεν εμφανίζονται, αν η ίνα αφεθεί να χαλαρώσει πριν την οξειδωτική θερμική επεξεργασία.
- 3) Ζώνη σταδιακής αύξησης της τάσης λόγω της εντροπικής ελαστικότητας (entropic elasticity) και των αντιδράσεων κυκλοποίησης. Ο πρώτος παράγοντας (εντροπική ελαστική τάση) εξαρτάται από την θερμοκρασία (η συνεισφορά του αυξάνει σε υψηλότερες θερμοκρασίες) και μειώνεται συναρτήσει του βαθμού κυκλοποίησης (λόγω αύξησης της ακαμψίας των μακρομορίων). Εξαιτίας της θερμοκρασιακής εξάρτησης της εντροπικής ελαστικής τάσης -και σε περίπτωση οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας με μη σταθερή θερμοκρασιακή βαθμίδα- αναμένεται να υπάρχουν κυματοειδείς μεταβολές στην τάση που θα αντανάκλουν το θερμοκρασιακό προφίλ [44]. Πάντως, η θεώρηση αυτή των δύο διαφορετικών φαινομένων συρρίκνωσης, της τάσης συρρίκνωσης λόγω εντροπικής ελαστικότητας και λόγω των αντιδράσεων

κυκλοποίησης, ως ενός ενιαίου φαινομένου δεν είναι ιδιαίτερα σωστή, δεδομένου ότι η συμπεριφορά τους είναι εντελώς διαφορετική.

Παρόμοια αποτελέσματα έδωσε και η μελέτη της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας ακρυλικών ινών σε διεργασία διαλείποντος έργου, με διαμόρφωση σταθερών άκρων. Η τάση αρχικά μειώνεται μέχρι τους 90 °C (θεωρείται ότι οφείλεται σε μοριακή διεργασία, όπως πχ. ερπυσμός, σε θερμοκρασίες κάτω του T_g του PAN- θεωρούμενο ως περίπου 80 °C), από 90 ως 150 °C η τάση αυξάνεται, ενώ από τους 150 °C ως τους 200 °C η τάση εξασθενεί. Σε ακόμη μεγαλύτερες θερμοκρασίες, η περιοχή μεταξύ 200 και 340 °C μπορεί να χωριστεί σε δύο περιοχές, όπου στην αρχική φάση εμφανίζεται αύξηση της τάσης, ενώ στην συνέχεια η τάση εξασθενεί. Η ένταση του φαινομένου εξαρτάται από την ατμόσφαιρα και το φαινόμενο είναι πιο έντονο, όσο λιγότερο είναι το οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Αυτό αποδίδεται στο γεγονός, ότι η προσρόφηση οξυγόνου και η γρήγορη απώλεια υδρογόνου σε θερμοκρασίες 175- 267 °C, οδηγεί σε μια «ρευστόμορφη» (“fluid-like”) δομή, ικανή να αποφύγει την συσσώρευση τάσης, μέσω σχισίματος (cleavage) ή ξεγλιστρήματος (slippage) των αλυσίδων. Σε θερμοκρασίες άνω των 320 °C, το οξυγόνο προκαλεί αντιδράσεις διαμοριακών διασταυρώσεων πλέγματος και αποτρέπει τον μηδενισμό της τάσης, όπως συμβαίνει όταν η θέρμανση γίνεται σε ατμόσφαιρα αργού. Αξιοσημείωτο είναι επίσης το γεγονός, ότι για δεδομένη ατμόσφαιρα, η συμπεριφορά της ίνας για θερμοκρασίες άνω των 200 °C είναι ανεξάρτητη της τάσης που έχουν ταυστεί οι ίνες [30].

Από την ανάλυση των καμπυλών συρρίκνωσης/ επιμήκυνσης, όταν χρησιμοποιήθηκε δυναμικό πρόγραμμα θέρμανσης, βρέθηκε ότι η συρρίκνωση προκύπτει ως αποτέλεσμα τριών διεργασιών:

1) Χαλάρωση των εσωτερικών τάσεων στην αρχική ίνα που δημιουργήθηκαν κατά την ινοποίηση. Οι εσωτερικές τάσεις θεωρείται, ότι προέρχονται από τις διαμορφώσεις υψηλής ενέργειας (non equilibrium conformations) που εξαναγκάζονται να λάβουν τα μακρομόρια κατά την επιμήκυνση των ινών (orientational drawing). Η συρρίκνωση που προκαλείται από αυτό τον παράγοντα θεωρείται μη αντιστρεπτή, αλλά μπορεί να εξαλειφθεί πριν ξεκινήσει η οξειδωτική θερμική επεξεργασία. Η χαλάρωση των εσωτερικών τάσεων συμβαίνει ακόμα και αν το μήκος της ίνας διατηρηθεί σταθερό.

2) Συρρίκνωση ως αποτέλεσμα του θερμοελαστικού φαινομένου, οφειλόμενη στην προσπάθεια των μακρομορίων να αλλάξουν διαμόρφωση, όταν αλλάζει η θερμοκρασία (εντροπική ελαστική δύναμη- entropic elastic force). Αυτό το είδος συρρίκνωσης θεωρείται αντιστρεπτό [44]. Μια παρόμοια ερμηνεία αναφέρει, ότι η παρατηρούμενη συρρίκνωση είναι μια εντροπικά προκαλούμενη (entropydriven) διαδικασία, με τυχαίοποίηση του πολυμερούς κυρίως στην άμορφη περιοχή. Αναφέρεται ότι αυτή η διεργασία μοιάζει με παρατηρήσεις σε υψηλά προσανατολισμένες θερμοπλαστικές ίνες, όπου έκθεση σε θερμοκρασία κοντά ή πάνω από το σημείο τήξεως προκαλεί τυχαίοποίηση και συρρίκνωση κατά τον άξονα της ίνας [30].

3) Συρρίκνωση ως αποτέλεσμα των αντιδράσεων κυκλοποίησης. Αυτό το είδος συρρίκνωσης είναι μη αντιστρεπτό [44]. Οι αντιδράσεις θεωρείται, ότι είναι αντιδράσεις ενδομοριακής κυκλοποίησης και οδηγούν στην απώλεια των ισχυρών συνεκτικών διαμοριακών δεσμών Van der Waals μεταξύ των νιτριλομάδων των γειτονικών αλυσίδων. Το γεγονός, ότι δεν παρατηρείται έντονη μεταβολή του μήκους, όταν οι αντιδράσεις κυκλοποίησης περάσουν στην κρυσταλλική περιοχή, αποδίδεται στο ότι η δομή είναι πλέον αρκετά χαλαρωμένη (well relaxed) και μπορεί

να εξομαλύνει εύκολα εντοπισμένες μεταβολές των διαμοριακών δυνάμεων συνοχής [30].

Σε παρόμοια περίπτωση, όταν πραγματοποιήθηκε οξειδωτική θερμική επεξεργασία ινών PAN με διεργασία διαλείποντος έργου στην διαμόρφωση σταθερής τάσης με ελάχιστο φορτίο (1 mgpd), αρχικά στην περιοχή 100 °C με 150 °C εμφανίστηκε συρρίκνωση. Επίσης, πάνω από τους 150 °C εμφανίζεται έντονη συρρίκνωση (πιο έντονη, όσο πιο πολύ οξυγόνο έχει η ατμόσφαιρα). Μετά τους 375 °C για ατμόσφαιρα οξυγόνου ή αέρα η συρρίκνωση αυξάνει απότομα λόγω οξειδωτικής αποικοδόμησης, οδηγώντας τελικά στο σπάσιμο της ίνας. Αντίθετα, σε ατμόσφαιρα αργού οι ίνες σε θερμοκρασίες άνω των 340 °C επιμηκύνονται. Σε τέτοιες θερμοκρασίες πάντως, οι ίνες είναι πλέον εξαιρετικά εύθραυστες. Έτσι, αν και θέρμανση απουσία οξυγόνου οδηγεί στη μέγιστη θερμική τάση (αντίθετα με την διαίσθηση), δίνει και την ελάχιστη συρρίκνωση. Το πείραμα σταθερής τάσης με το μεγάλο φορτίο φαίνεται να επιβεβαιώνει αυτή την «ρευστόμορφη» φύση της δομής παρουσία οξυγόνου [30].

Η χημική συρρίκνωση προέρχεται από τις αντιδράσεις κυκλοποίησης, που δημιουργούν διπλούς δεσμούς και την δομή τύπου ανεμόσκαλας. Αυτοί οι διπλοί δεσμοί είναι μικρότερου μήκους από τους απλούς δεσμούς και έτσι δημιουργείται η χημική συρρίκνωση. Η συρρίκνωση κατά τις αντιδράσεις κυκλοποίησης είναι απαραίτητο να συμβεί, προκειμένου να διατηρηθεί η συνέχεια της ακρυλικής ίνας. Όμως, για καλύτερη επεξεργασία πρέπει να μειωθεί η φυσική συρρίκνωση. Για αυτό τον λόγο είναι απαραίτητη η εφαρμογή ενός βέλτιστου φορτίου [6]. Η επίδραση του φορτίου στον προσανατολισμό των ακρυλικών ινών κατά την οξειδωτική θερμική επεξεργασία ινών PAN μελετήθηκε σε συνεχούς έργου διεργασία, με εφαρμογή διαφορετικών προφίλ ασκούμενης τάσης. Τα αποτελέσματα δείχνουν, ότι το μέτρο ελαστικότητας των επεξεργασμένων ινών σχετίζεται άμεσα με την αλλαγή του προσανατολισμού κατά την επεξεργασία και ότι ο βαθμός αρωματισμού δεν αλλάζει σημαντικά με την εφαρμογή διαφορετικών τάσεων κατά την οξειδωτική θερμική επεξεργασία (για ίδιο χρόνο επεξεργασίας). Βρέθηκε επίσης, ότι είναι αποδοτικότερο να γίνεται επιμήκυνση της ίνας πριν την έναρξη των αντιδράσεων κυκλοποίησης [45]. Σε αυτό έρχονται να συναινέσουν και άλλα αποτελέσματα, ότι δηλαδή η πορεία των αντιδράσεων κυκλοποίησης και οξείδωσης δεν επηρεάζονται σημαντικά από την άσκηση φορτίου στις ίνες κατά την οξειδωτική θερμική επεξεργασία (τουλάχιστον στην περιοχή φορτίων μεταξύ 500 και 1000 cN) [46]. Επίσης, έχει καταγραφεί, ότι με την οξειδωτική θερμική επεξεργασία υπό τάση, οι ίνες διατηρούν τον προσανατολισμό τους μέχρι μετατροπής περίπου 50 % και μόνο μετά αρχίζει ο προσανατολισμός τους να μειώνεται [47].

Όμως, δεν είναι σε όλες τις περιπτώσεις ίδιες οι απαιτήσεις για ασκούμενη τάση κατά την θερμική οξειδωτική επεξεργασία. Για παράδειγμα, διαφορετική αντιμετώπιση του θέματος γίνεται στην περίπτωση των ενεργοποιημένων ινών άνθρακα (activated carbon fibers, ACF). Η διαφορά στην συγκεκριμένη παραγωγική διαδικασία, έγκειται στο ότι η ζητούμενη βελτιστοποίηση προσβλέπει, ώστε οι τελικές ίνες να έχουν καλύτερη απορροφητικότητα και όχι μηχανικές ιδιότητες. Σε μια σχετική μελέτη φάνηκε ότι η καλύτερη εφαρμοζόμενη τάση για τις μηχανικές ιδιότητες (η οποία βρέθηκε ότι είναι 8.1 MPa) των ινών άνθρακα δεν ταυτίζεται με αυτή που αποδίδει ίνες με μεγαλύτερη ικανότητα απορρόφησης SO₂ (η οποία βρέθηκε ότι είναι 2.5 MPa), μάλιστα οι ίνες που έχουν τις καλύτερες μηχανικές ιδιότητες είναι αυτές που έχουν την μικρότερη απορροφητική ικανότητα (δηλαδή ότι ένας εκτεταμένος προσανατολισμός κατά την αξονική διεύθυνση της ίνας δεν βοηθά την ικανότητα απορρόφησης της τελικής ACF) [48].

Για την παραγωγή των υψηλών επιδόσεων ινών άνθρακα, έχει υποστηριχθεί η άποψη από κάποιους ερευνητές, ότι η απώλεια του προσανατολισμού στα αρχικά στάδια της θερμικής οξειδωτικής επεξεργασίας επηρεάζει την θέση των νιτριλίων που συμμετέχουν στις αντιδράσεις κυκλοποίησης. Υπό αυτή την προοπτική, για να επιτευχθεί καλύτερη επεξεργασία, θεωρείται απαραίτητο να ελαχιστοποιηθεί η απώλεια του προσανατολισμού, δηλαδή να περιοριστεί η συρρίκνωση. Σε αυτό το πλαίσιο αποχτάει βαρύνουσα σημασία η άσκηση τάσης κατά την διάρκεια της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας, καθώς αποτρέπει να χαλαρώσουν τα μακρομόρια και να χάσουν τον προσανατολισμό. Επιπλέον, η άσκηση τάσεως θεωρείται πως βελτιώνει την επεξεργασία, επειδή λόγω της περιστροφής γύρω από δεσμούς C-C βρίσκονται περισσότερα νιτρίλια στην επιθυμητή θέση για να κυκλοποιηθούν. Η ποσότητα της απαιτούμενης για την επεξεργασία τάσης θα εξαρτάται από την ποσότητα της θερμικής συρρίκνωσης που αναμένεται να έχει η ίνα [6]. Ο προ-τανυσμός (prestretching) των ινών PAN επιδρά στη μεταβολή του μήκους κατά την οξειδωτική θερμική επεξεργασία. Ίνες που τανύστηκαν με διαφορετικούς τελικούς βαθμούς επιμήκυνσης στους 170 °C και στην συνέχεια μελετήθηκε η ελεύθερη συρρίκνωσή τους σε συνθήκες αυξανόμενης θερμοκρασίας με ελεγχόμενο ρυθμό θέρμανσης και διαφορετικές συνθήκες ατμόσφαιρας, έδειξαν, ότι ενώ η φυσική συρρίκνωση (που αποδίδεται στην χαλάρωση των μακρομορίων στην άμορφη φάση- disordered phase- των ινών PAN) δεν φαίνεται να επηρεάζεται ούτε από την ατμόσφαιρα, ούτε από τον ρυθμό θέρμανσης, αντίθετα η χημική (δευτερεύουσα) συρρίκνωση είναι μεγαλύτερη όσο πιο γρήγορη είναι η θέρμανση, ανεξαρτήτως της σύνθεσης της ατμόσφαιρας. Το γεγονός αποδίδεται όχι τόσο στην χημική αντίδραση, όσο στην τήξη κρυσταλλικών περιοχών (ordered domains) και την συνεπαγόμενη μοριακή χαλάρωση αυτών των περιοχών, που συμβαίνει συγχρόνως με την χημική αντίδραση και υποβοηθείται από το εξώθερμο της, οπότε αύξηση της ταχύτητας θέρμανσης οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού και της εκτάσεως των φαινομένων. Από την άλλη πλευρά, οι τανυσμένες ίνες υπέστησαν φυσική συρρίκνωση ανάλογη του τανυσμού τους: οι ίνες που αρχικά συρρικνώθηκαν έφτασαν μέχρι απόσβεσης της φυσικής συρρίκνωσης τους. Η εξήγηση που δίνεται, σχετίζεται με την αύξηση του προσανατολισμού των μακρομορίων στις άμορφες περιοχές και στην χαλάρωσή τους στην περιοχή της φυσικής συρρίκνωσης. Οι μορφολογικές μεταβολές που επιβλήθηκαν με τον προ-τανυσμό δεν φαίνεται να επηρεάζουν σημαντικά την έκταση της χημικής συρρίκνωσης, αλλά από τις μετρήσεις του DSC φαίνεται, ότι τελικά η επιμήκυνση των ακρυλικών ινών διευκολύνει τις αντιδράσεις κυκλοποίησης, αλλά παρουσία οξυγόνου το εξώθερμο μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Για το τελευταίο στοιχείο, ως πιθανή εξήγηση δίνεται το ότι η αύξηση του προσανατολισμού δίνει ίνες, όπου δυσχεραίνεται η διάχυση του οξυγόνου, οπότε και η οξείδωση επιβραδύνεται [49]. Πάντως, όπως ήδη αναφέρθηκε, άλλοι ερευνητές υποστηρίζουν ότι η χημεία των αντιδράσεων κυκλοποίησης δεν επηρεάζεται από τον προ-τανυσμό [45, 46].

Εν τέλει, φαίνεται ότι η συρρίκνωση λόγω των αντιδράσεων κυκλοποίησης (ή δευτερεύουσα συρρίκνωση ή χημική συρρίκνωση) είναι ένα αναπόφευκτο φαινόμενο, το οποίο επιπλέον δεν είναι σωστό να παρεμποδιστεί.

2.4. Χημικές αντιδράσεις κατά τη διάρκεια της θερμοοξειδωτικής επεξεργασίας

2.4.1. Πολυμερισμός νιτριλομάδας (αντιδράσεις κυκλοποίησης)

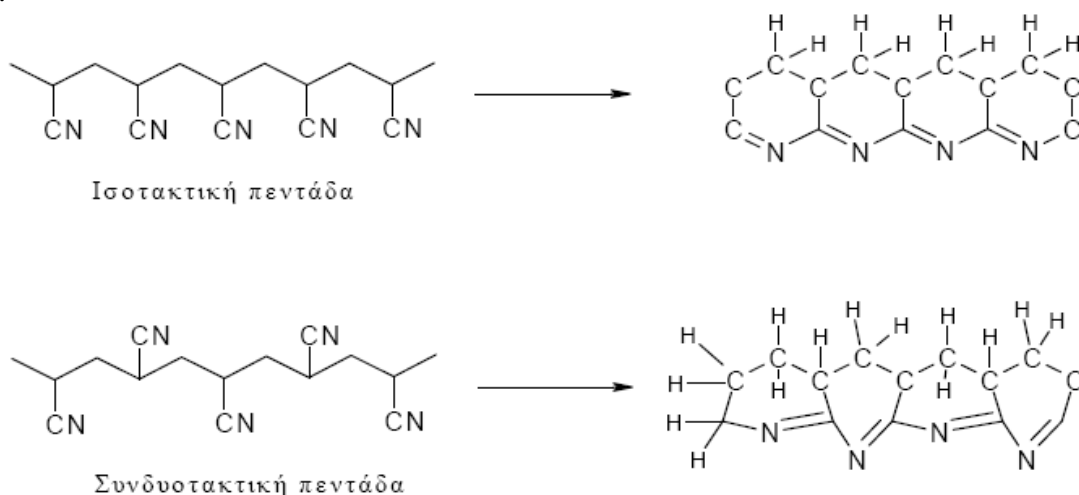
Η μελέτη των δομικών αλλαγών που προκύπτουν κατά την θερμική επεξεργασία του PAN, έδειξε η ότι συμπεριφορά του PAN έχει ομοιότητες, σε πολλά σημεία, με γνωστούς μηχανισμούς θερμικής αποικοδόμησης πολυμερών. Η αντίδραση πολυμερισμού των νιτριλομάδων (πιο σωστά: ολιγοπολυμερισμός των νιτριλομάδων, δεδομένου ότι δεν αντιδρούν περισσότερες από 3-5 νιτριλομάδες), ακολουθεί τρία ευκρινή στάδια: έναρξη, πρόοδο και τερματισμό. Ανάλογα με το είδος του υπάρχοντα διεγέρτη μπορεί να λειτουργούν διαφορετικοί μηχανισμοί έναρξης, αλλά οι δύο πιο συνήθεις μηχανισμοί είναι ο μηχανισμός ελευθέρων ριζών και ο ιοντικός μηχανισμός. Ο πρώτος λειτουργεί σε ομοπολυμερες PAN, όπου απουσιάζουν άλλα είδη διεγέρτη, όποτε οι ελεύθερες ρίζες δημιουργούνται με σχάση των δεσμών $-C\equiv N$ και έναρξη των αντιδράσεων κυκλοποίησης. Σε τέτοιες περιπτώσεις η έναρξη είναι το ελέγχον στάδιο. Όμως, όταν υπάρχει ένα ιοντικό είδος στο πολυμερές, τότε η κυκλοποίηση εκκινεί με ιοντικό μηχανισμό [50, 51].

Μετά την έναρξη, η κυκλοποίηση προχωρεί είτε με μηχανισμό ελευθέρων ριζών είτε με ιοντικό μηχανισμό. Ο τερματισμός πραγματοποιείται, όταν μια νιτριλομάδα παραπλεύρως του αναπτυσσόμενου άκρου αποτυγχάνει να αντιδράσει. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε διάφορους λόγους, όπως η μη ύπαρξη κοντινής νιτριλομάδας, η προσθήκη υδρογόνου στην ελεύθερη ρίζα και δημιουργία αμμωνίας, ο συνδυασμός δύο αναπτυσσόμενων αλυσίδων, η στερεοχημική παρεμπόδιση κλπ [50].

Σχετικά με την πρόοδο της κυκλοποίησης στα διαφορετικά δομικά μέρη των ακρυλικών ινών, οι γνώμες των ερευνητών δίστανται. Το βασικό πρόβλημα για τους προτεινόμενους μηχανισμούς είναι, ότι δεν έχει γίνει ακόμα εφικτό ο έλεγχος και η επαλήθευσή τους. Η κλασική αντίληψη θέλει την αντίδραση κυκλοποίησης να ξεκινά στην διαταραγμένη (άμορφη) περιοχή, που θεωρείται ότι διαθέτει μεγαλύτερη κινητικότητα των τμημάτων των αλυσίδων και προχωρεί διαμέσου των σύντομων ισοτακτικών ακολουθιών ή όταν η περιστροφή μιας νιτριλομάδας ως προς έναν δεσμό ατόμων άνθρακα την φέρνει στην περιοχή ενός ενεργού κέντρου. Η θερμότητα που παράγεται μαζί με την παρεχόμενη θερμότητα αυξάνει την θερμοκρασία στις κρυσταλλικές περιοχές, οπότε ξεπερνώνται οι διαμοριακές δυνάμεις και επιτρέπεται στην κυκλοποίηση να προχωρήσει και στην κρυσταλλική περιοχή, προκαλώντας μείωση στο μέγεθος και στον προσανατολισμό των κρυσταλλιτών [50]. Όμως, με την μελέτη περίθλασης ακτίνων X σε επεξεργασμένες ίνες, παρατηρήθηκε, ότι η κρυσταλλική δομή του PAN τείνει να βελτιωθεί στα αρχικά στάδια της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας (μέχρι χρόνου 30 min), αλλά στην συνέχεια εκφυλίζεται σταδιακά προς μια άμορφη φάση. Από την άλλη, οι μηχανικές ιδιότητες των επεξεργασμένων ινών μειώνονται μονότονα συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας, αν και η επιμήκυνση θραύσης αυξάνει μονότονα. Το γεγονός, ότι η κρυσταλλική δομή δεν μεταβάλλεται στους μικρούς χρόνους επεξεργασίας την ίδια στιγμή που οι μηχανικές ιδιότητες των ινών μειώνονται, αποδίδεται στο ότι οι αντιδράσεις ξεκινούν στην άμορφη περιοχή των ινών [52]. Πιο λεπτομερώς, έχει προταθεί ένας μηχανισμός όπου η πρόοδος της αντίδρασης κυκλοποίησης λαμβάνει χώρα σταδιακά στις διαφορετικές περιοχές της ίνας, με την σειρά: (1) άμορφη περιοχή στην επιφάνεια της ίνας, (2) άμορφη περιοχή στο εσωτερικό της ίνας, (3) περιοχή με τάξη στην επιφάνεια της ίνας και (4) περιοχή με τάξη στο εσωτερικό της ίνας. Με χρήση ινών PAN μεγαλύτερης λεπτότητας τα στάδια (2) και (3) μπορεί να πραγματοποιούνται

ταυτόχρονα ή ακόμα και το στάδιο (3) να προηγείται του σταδίου (2), ανάλογα με την μεταφορά θερμότητας και την ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση κυκλοποίησης για τις άμορφες και τις κρυσταλλικές περιοχές [53]. Όμως, πιο πρόσφατα αποτελέσματα έρχονται να αμφισβητήσουν την κλασική άποψη, αποδεικνύοντας ότι οι αντιδράσεις κυκλοποίησης γίνονται από την αρχή τόσο στην άμορφη όσο και στην κρυσταλλική περιοχή [47].

Επειδή η κυκλοποίηση, όπως ήδη αναφέρθηκε, προχωρεί διαμέσου των σύντομων ισοτακτικών ακολουθιών ή όταν η περιστροφή μιας νιτριλομάδας ως προς έναν δεσμό ατόμων άνθρακα την φέρνει στην περιοχή ενός ενεργού κέντρου, θεωρείται γενικά απαραίτητη η τοποθέτηση των νιτριλομάδων στα μακρομόρια κατά κανονικό τρόπο (ισοτακτικά ή συνδυοτακτικά). Πολλοί ερευνητές υποστηρίζουν, ότι η αντίδραση κυκλοποίησης είναι στερεοειδική και γίνεται κατά προτίμηση στις ισοτακτικές ακολουθίες με *cis*- διαμόρφωση. Ρώσοι ερευνητές έδειξαν ότι στο ισοτακτικό PAN οι αντιδράσεις κυκλοποίησης γίνονται γρηγορότερα σε σχέση με το ατακτικό PAN. Τις απόψεις αυτές συμμαρτίζουν και οι Coleman et al., που χρησιμοποίησαν προσομοίωση του PAN για να προτείνουν ότι η κυκλοποίηση *all-trans* ισοτακτικών ακολουθιών θα είναι πιο προτιμητέα. Αντίθετη άποψη έχουν εκφράσει οι Chen et al., που αναφέρουν, ότι η αντίδραση είναι μη στερεοειδική. Σύμφωνα με αυτούς και οι συνδυοτακτικές ακολουθίες είναι το ίδιο ικανές για κυκλοποίηση, αλλά δίνουν ένα πτυχωτό σύστημα συγκολλημένων δακτυλίων. Επίσης, με αποχρωματισμό οξειδωτικά θερμικά επεξεργασμένων ιών PAN φάνηκε ότι οι αντιδράσεις κυκλοποίησης δεν αλλάζουν την αναλογία των στερεοειδικών διαμορφώσεων του πολυμερούς, κάτι που σημαίνει ότι ο πολυμερισμός του νιτριλίου δεν επηρεάζεται από την τακτικότητα του πολυμερούς. Πάντως, θεωρητικά το σύστημα που προκύπτει από κυκλοποίηση συνδυοτακτικών ακολουθιών φαίνεται να είναι μεγαλύτερης ενέργειας και θα πρέπει να είναι δυσμενέστερο σε σχέση με το σύστημα επίπεδων δακτυλίων που προκύπτουν από τις ισοτακτικές ακολουθίες [50, 54]:

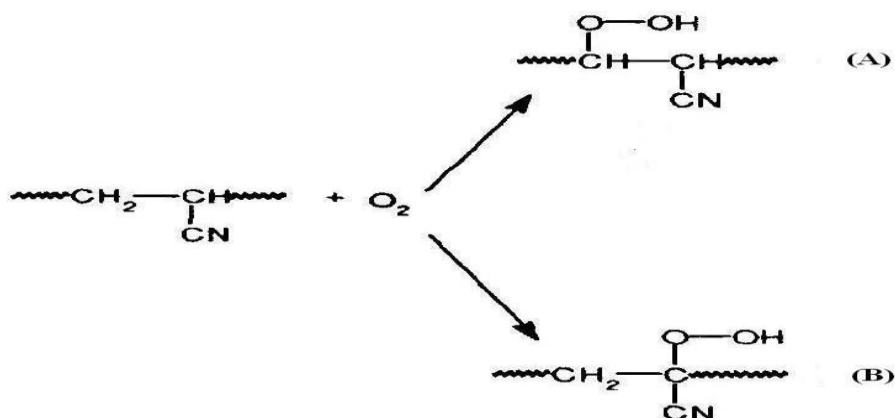


2.4.2. Ρόλος οξυγόνου

Από τον πρώτο καιρό που μελετήθηκε η θερμική επεξεργασία των ιών PAN, είχε γίνει αντιληπτό ότι η θερμική επεξεργασία των ιών γινόταν πιο αποδοτικά όταν η ατμόσφαιρα που χρησιμοποιείται ήταν οξειδωτική και αυτός είναι ένας από τους λόγους που η διεργασία στην βιβλιογραφία συνήθως ονομάζεται: «οξειδωτική σταθεροποίηση». Το οξυγόνο, το αέριο που χρησιμοποιείται στην πράξη για την

επίτευξη οξειδωτικής ατμόσφαιρας κατά την θερμική επεξεργασία, επιδρά στην χημεία των αντιδράσεων με πολλούς τρόπους. Καταρχάς, από την απορρόφηση οξυγόνου από τις ίνες εντοπίζεται, ότι εμφανίζεται οξείδωση σε χαμηλή θερμοκρασία (150- 160 °C), αλλά πιο σημαντική είναι η οξείδωση που γίνεται στους 240-380 °C. Οι δύο αντιδράσεις είναι πιθανότατα ανεξάρτητες μεταξύ τους και ακολουθούν διαφορετικούς μηχανισμούς. Η οξείδωση σε υψηλή θερμοκρασία γίνεται στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή που διεξάγονται και οι αντιδράσεις κυκλοποίησης της νιτριλομάδας, αλλά οι δύο αντιδράσεις είναι δυνατόν σε κάποιες περιπτώσεις να εμφανιστούν ως χωριστά φαινόμενα σε μετρήσεις DSC. Συγκεκριμένα, οι αντιδράσεις κυκλοποίησης εμφανίζονται όταν γίνεται θέρμανση με χαμηλό ρυθμό, σε θερμοκρασίες μικρότερες των 310 °C. Από την άλλη, η οξείδωση υποδηλώνεται στο DSC ως ένα πλατύ εξώθερμο που ξεκινά στους 245-250 °C και κορυφώνεται στους 325 °C. Αυτή η οξείδωση θεωρείται ότι πραγματοποιείται στις περιοχές της ίνας που δεν έχουν ήδη κυκλοποιηθεί, με πιο πιθανές υποψήφιες περιοχές αυτές που προέρχονται από την τήξη των περιοχών με υψηλή τάξη (που δεν έχουν ήδη αντιδράσει πλήρως κατά την κυκλοποίηση) [46].

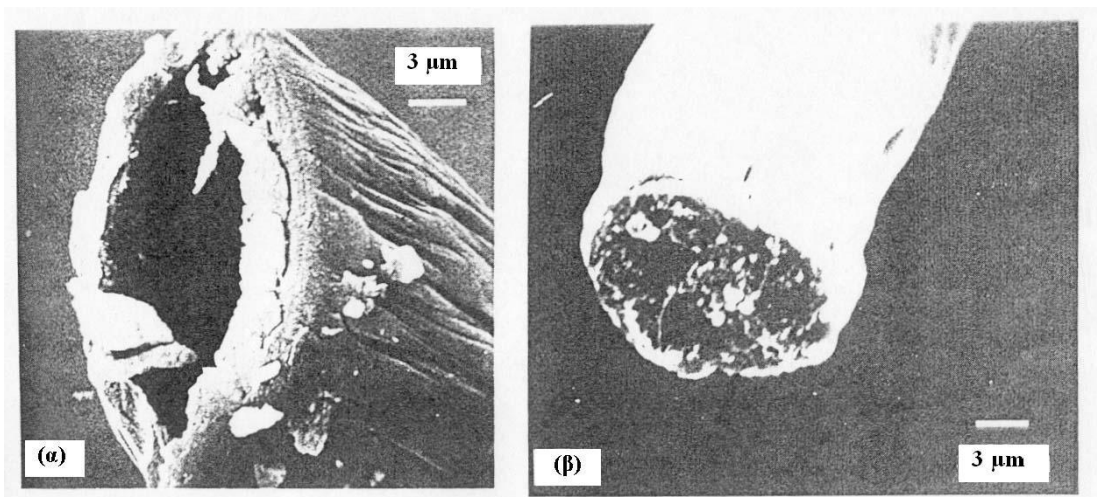
Σημαντικό ρόλο στις αντιδράσεις κυκλοποίησης παίζει η δημιουργία υδροϋπεροξειδίων στο PAN. Έχει αποδειχτεί ότι το PAN είναι πολυμερές που οξειδώνεται εύκολα, σε τέτοιο βαθμό, ώστε αμέσως μετά την παραγωγή του, ακόμα και αν αυτή πραγματοποιήθηκε σε ατμόσφαιρα αζώτου, εντοπίζεται κάποια οξείδωση μέσω της χημειοφωταύγειας. Στο **Σχήμα 2.10** φαίνεται ένας προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού υδροϋπεροξειδίων στο μόριο του PAN. Στην δομική μονάδα του PAN οξειδώνεται πιο εύκολα η β- θέση (**Σχήμα 2.10A**) ως προς το νιτρίλιο από ότι η α- θέση (**Σχήμα 2.10B**). Εκτιμάται ότι τα υδροϋπεροξειδία σχηματίζονται στις αντίστοιχες θέσεις με μια αναλογία 3:1. Στο φάσμα χημειοφωταύγειας εμφανίζεται μια κορυφή στους 160 °C, που σχετίζεται με τους χρωμοφόρους δακτυλίους υδροναφθιριδίνης (hydronaphthiridine rings) και αποδίδεται στην δημιουργία υπεροξειδίων στην περιοχή αυτών των δακτυλίων. Γενικά, η δημιουργία υδροναφθιριδικών και ακριδονικών δακτυλίων με την θερμική οξείδωση, όπως και με άλλες οξειδωτικές επεξεργασίες του PAN, συνοδεύεται με σημαντική συγκέντρωση υδροϋπεροξειδίων. Το σπουδαιότερο σχηματιζόμενο υδροϋπεροξειδίο εμφανίζει απορρόφηση στο υπέρυθρο στα 3370 cm⁻¹ και είναι αυτό που δίνει εκπομπή στο φάσμα χημειοφωταύγειας στους 160 °C. Η δομή του είναι αυτή ενός υδροϋπεροξειδίου που δημιουργείται στην άκρη μιας ακολουθίας υδροναφθιριδίνης, στην περιοχή ενός διπλού δεσμού. Το συγκεκριμένο είδος παίζει σημαντικό ρόλο στην δημιουργία ακριδονικών δομών. Αυτή η πρόταση μπορεί να δικαιολογήσει την μεγάλη περιεκτικότητα σε ακριδόνες στις σταθεροποιημένες ίνες. Η ακριδόνη που σχηματίζεται θεωρείται, ότι βρίσκεται σε διεγερμένη κατάσταση και η ενέργεια της διεγερμένης κατάστασης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ισομερίωση ή να εκπεμπουθεί ως χημειοφωταύγεια. Τα υδροϋπεροξειδία μπορεί να θεωρηθεί, ότι εκκινούν τις αντιδράσεις κυκλοποίησης των νιτριλομάδων, μέσω της δημιουργίας από την διάσπασή τους ελευθέρων ριζών μικρού μοριακού βάρους [55]. Όμως, στην παραπάνω περιγραφή δεν γίνεται καμία αναφορά στην δημιουργία ομάδων ακρυλαμίδης από την προσβολή των νιτριλομάδων ως ένα άλλο πιθανό προϊόν, η οποία είχε εντοπιστεί σε οξειδωτικά επεξεργασμένες ίνες PAN [56-58].



Σχήμα 2.10. Δομές υδροϋπεροξειδίων που παράγονται κατά την θερμική επεξεργασία πολυακρυλονιτριλίου [78]

Κατά την διάρκεια της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας εισέρχεται οξυγόνο στην δομή του πολυμερούς σε ποσοστό 8-10 %. Το οξυγόνο αυτό προσδένεται στο πολυμερές με διάφορες μορφές, όπως κετονικές, εποξειδικές, αλκοολικές και λακτονικές. Οι Morita et al. πρότειναν μια δομή πολυμερούς με διάφορα οξυγονούχα τμήματα στις πλήρως επεξεργασμένες ίνες: 40 % ακρυδονικοί δακτύλιοι, 30 % ναφθριδινικοί δακτύλιοι, 20 % υδروναφθριδινικοί δακτύλιοι και 10 % άλλες δομές [50, 55].

Κατά την οξειδωτική θερμική επεξεργασία, είναι δυνατόν η επιδερμίδα της ίνας να οξειδωθεί νωρίς και να εμποδίσει την διάχυση του οξυγόνου στο εσωτερικό της ίνας. Σε μια τέτοια περίπτωση δημιουργείται φαινόμενο επιδερμίδας- πυρήνα όπως στο **Σχήμα 2.11**, όπου ο βαθμός οξείδωσης είναι διαφορετικός για την κάθε περιοχή. Το φαινόμενο αυτό συνεπάγεται την ατελή απαγωγή της εκλυόμενης θερμότητας, που με την σειρά της συνοδεύεται από δυσάρεστα συνεπακόλουθα, όπως την ανομοιόμορφη αύξηση της θερμοκρασίας και την τήξη ή την σύντηξη του πολυμερούς στον πυρήνα [50]. Όμως, η μελέτη του φαινομένου με συνδυασμό μεθόδων [59] έδειξε ότι, όταν δημιουργείται επιδερμίδα, η μετατροπή των νιτριλομάδων είναι πιο μεγάλη στο πυρήνα της ίνας και όχι στην εξωτερική επιφάνεια. Αυτή η συμπεριφορά θεωρείται, ότι μπορεί να αποδοθεί σε ένα μηχανισμό, όπου η εκλυόμενη θερμότητα από τις αντιδράσεις κυκλοποίησης στην επιφάνεια εγκλωβίζεται στον πυρήνα της ίνας και οδηγεί σε γρηγορότερη μετατροπή των νιτριλομάδων. Όταν παρατηρείται διζωνική δομή στην διατομή της ίνας, ο ρυθμός της συνολικής θερμικής επεξεργασίας ελέγχεται από την διάχυση του οξυγόνου στο εσωτερικό της ίνας και η διεργασία χαρακτηρίζεται ως ελεγχόμενη από την διάχυση (diffusion- limited), ενώ η αύξηση του οξυγόνου στην ίνα κατά την επεξεργασία είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου επεξεργασίας. Κατά την διάρκεια της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας η διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ μανδύα- πυρήνα προχωρεί προς το κέντρο της ίνας, αλλά, δεδομένου ότι η σταθερά διάχυσης του οξυγόνου στο επεξεργασμένο υλικό υπολογίζεται στην περιοχή των 10-12 cm²sec⁻¹, το οξυγόνο είναι δύσκολο να διαχυθεί διαμέσου της επιδερμίδας της ίνας. Από την άλλη, όταν παρατηρείται ομοιόμορφη δομή στην διατομή της ίνας, η διεργασία χαρακτηρίζεται ως ελεγχόμενη από την αντίδραση (reaction- limited) και η αύξηση του οξυγόνου είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου. Για να αποφευχθεί το φαινόμενο επιδερμίδας- πυρήνα, χρησιμοποιούνται πρόδρομες ίνες χαμηλού ντενιέ, με λεπτή και επίπεδη διατομή [50, 7].



Σχίμα 2.11. Φαινόμενο επιδερμίδας- πυρήνα σε θερμικά επεξεργασμένες ίνες στους 240 οC για 80 λεπτά, όπως φαίνεται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (α) θερμικά επεξεργασμένη ίνα (από συμπολυμερές AN με ακρυλικό μεθύλιο και ιτακονικό οξύ: 93/ 6/ 1, λεπτότητα ίνας: 3.8 denier) που αναπτύχθηκε διαφορά μεταξύ επιδερμίδας-πυρήνα, από την οποία έχει αφαιρεθεί ο πυρήνας με προσβολή θειϊκού οξέος, (β) θερμικά επεξεργασμένη ίνα (από συμπολυμερές AN με οξικό βινύλιο: 93/7, λεπτότητα ίνας: 1.2 denier) χωρίς εμφάνιση επιδερμίδας [7].

2.4.3. Χημικές αντιδράσεις (συγκεντρωτικά)

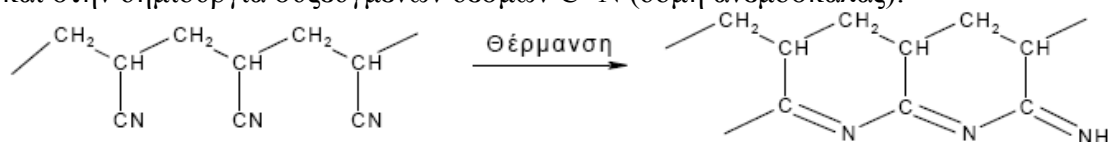
Οι κυριότερες αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά την οξειδωτική θερμική επεξεργασία είναι οι παρακάτω [50, 56, 58, 60-63]:

1) Δημιουργία δεσμών C=C στον κορμό της αλυσίδας (αφυδρογόνωση):



Η θέρμανση σε χαμηλές θερμοκρασίες (~200 °C) προκαλεί αφυδρογόνωση δίνοντας συζευγμένους δεσμούς C=C στον κορμό της αλυσίδας, κάτι που προσδίδει μεγαλύτερη σταθερότητα στην δομή. Η αντίδραση αφυδρογόνωσης προηγείται της κυκλοποίησης και μπορεί να διεξάγεται ταυτόχρονα και μετά την κυκλοποίηση [50, 47, 55, 64]. Από την μελέτη της θερμικής επεξεργασίας σε δευτεριωμένο στην α-θέση PAN αποδεικνύεται, ότι η διάσπαση δεν γίνεται να ξεκινά από αφυδρογόνωση του τριτοταγούς άνθρακα [50, 47, 55, 64].

2) Ενδομοριακός ολιγομερισμός των νιτριλίων, ο οποίος οδηγεί στην κυκλοποίηση και στην δημιουργία συζευγμένων δεσμών C=N (δομή ανεμόσκαλας):

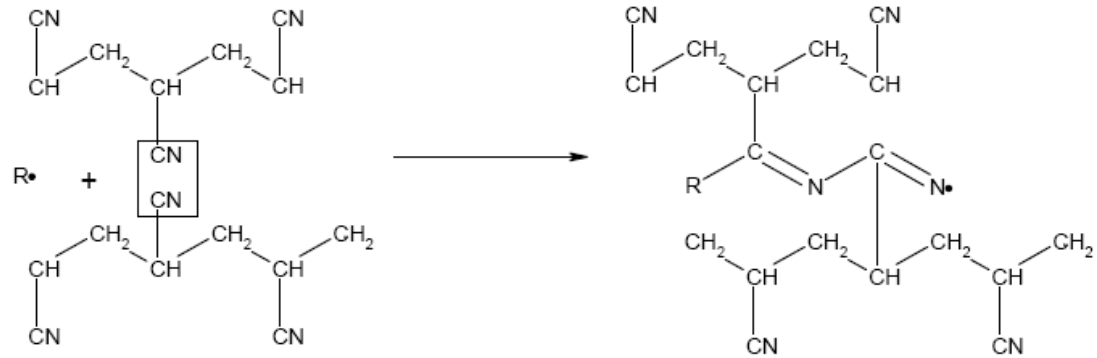


Η παραπάνω αντίδραση, που οδηγεί στην δημιουργία εξαμελούς δακτυλίου, είναι αποδεκτή ως η κύρια αντίδραση. Το άζωτο του νιτριλίου δημιουργεί δεσμό με τον άνθρακα του νιτριλίου που είναι γειτονικό (παράπλευρα) στην αλυσίδα του πολυμερούς, παράγοντας συζευγμένους δεσμούς C=N στην δομή και δημιουργώντας εξαμελείς δακτυλίους. Η κυκλοποίηση του PAN περιγράφεται ως αυτοεπιταχυνόμενη και εκρηκτική στον χαρακτήρα αντίδραση μετά από μια περίοδο επώασης.

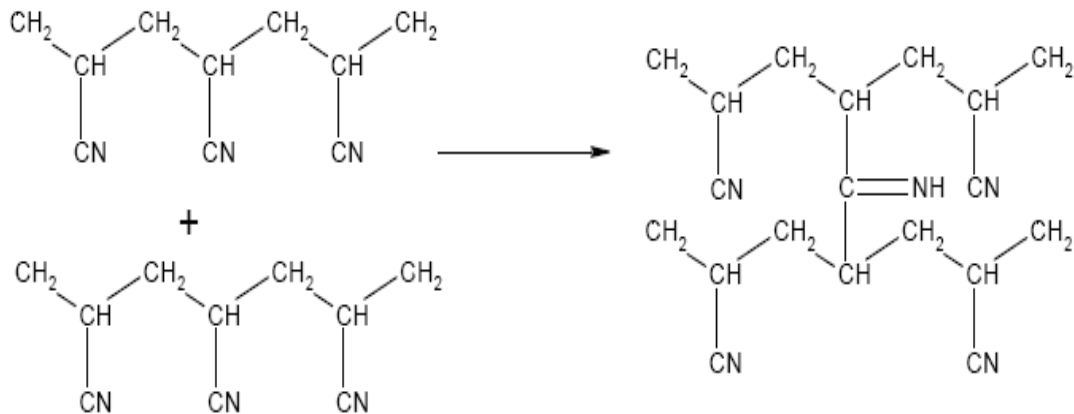
Οι θερμοτονισμοί της αφυδρογόνωσης και της κυκλοποίησης είναι -242.67 kJ mol⁻¹ και - 58.57 kJ mol⁻¹, αντίστοιχα. Για αυτό τον λόγο, εξ άλλου, στην οξειδωτική

θερμική επεξεργασία προτιμώνται γενικά αργοί ρυθμοί θέρμανσης. Οι παραπάνω αντιδράσεις πραγματοποιούνται ανεξάρτητα από την χρησιμοποιούμενη ατμόσφαιρα [50, 47, 55, 64].

3) Διαμοριακές διασταυρώσεις πλέγματος, στις οποίες περιλαμβάνονται οι νιτριλομάδες:

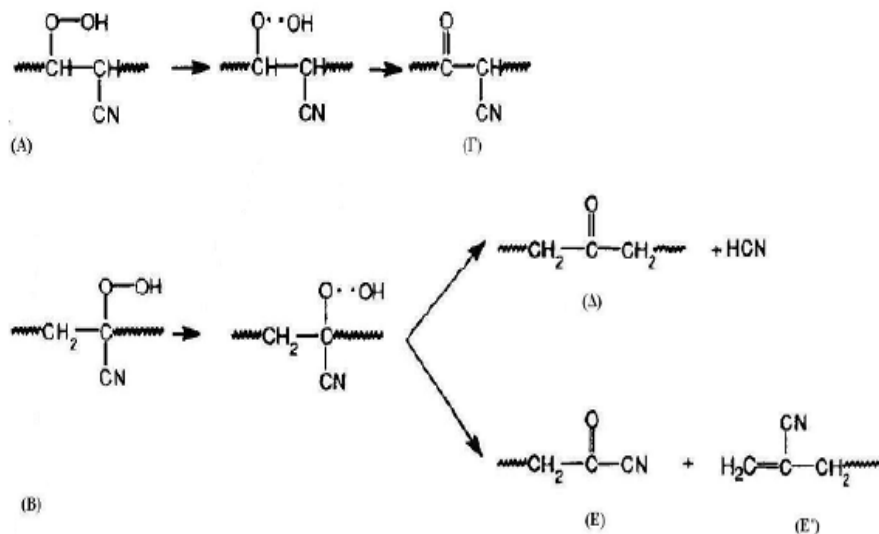


4) Διασταυρώσεις πλέγματος όπου περιλαμβάνονται αζωμεθινικοί δεσμοί:



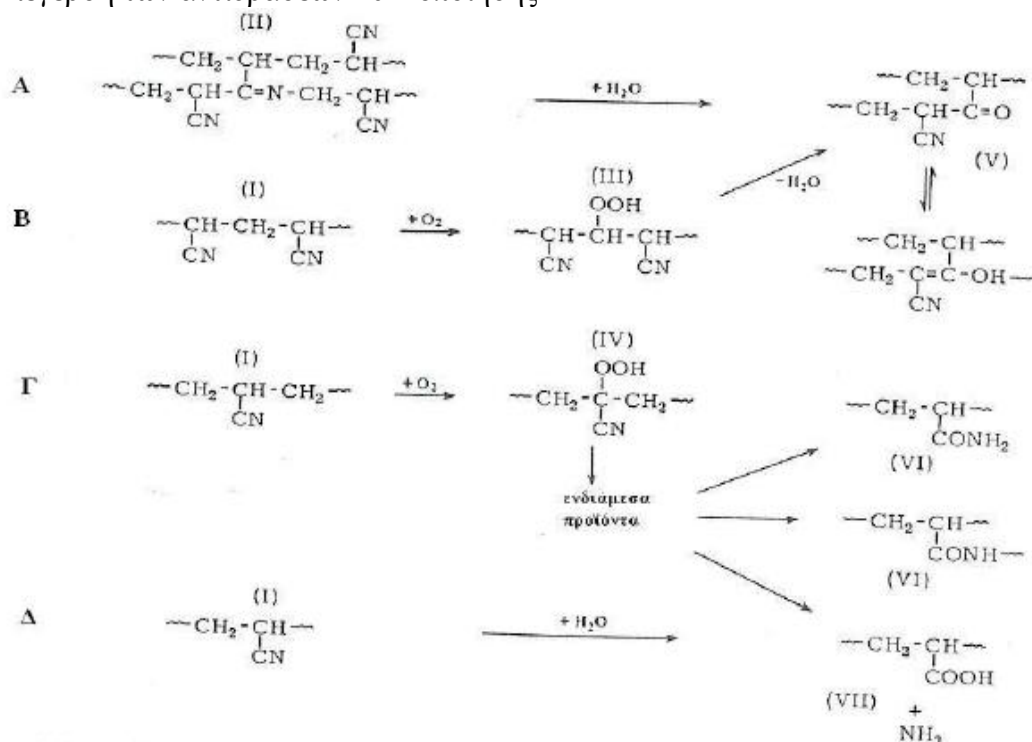
Πάνω από τους 300 °C το οξυγόνο βοηθάει να δημιουργηθούν διαμοριακές διασταυρώσεις (αντιδράσεις 3 και 4), ενώ η επεξεργασία θεωρείται, ότι ολοκληρώνεται περίπου στους 380 °C [30].

5) Αντιδράσεις οξειδώσεως



Όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 2.10**, η οξείδωση του PAN μπορεί να γίνει με προσβολή των ανθράκων του κορμού του μακρομορίου, δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο υδροϋπεροξειδία. Συγκεκριμένα, η β- θέση (**Σχήμα 2.10A**) ως προς το νιτρίλιο προσβάλλεται πιο εύκολα από ότι η α- θέση (**Σχήμα 2.10B**). Η διάσπαση των υδροϋπεροξειδίων στη β-θέση (A) δίνει αλκοξειδική ρίζα, η οποία μπορεί να υποστεί ετερολυτική ή ομολυτική σχάση με απώλεια ρίζας OH και να δώσει β-κετονιτρίλιο (V). Τα υδροϋπεροξειδία (B) εκλύοντας υδροκυάνιο σχηματίζουν γ-κετονιτρίλιο (Δ) ή μπορούν να υποστούν σχάση αλυσίδας (E, E') [50, 47, 55, 64].

6) Διέγερση των αντιδράσεων κυκλοποίησης



Η περίπτωση A στηρίζεται στην ύπαρξη ελαττωματικών θέσεων στο πολυμερές, οι περιπτώσεις B και Γ φανερώνουν την προσβολή του πολυμερούς από το οξυγόνο και η περίπτωση Δ την δράση του νερού σε αυτό. Τα δρώντα ως διεγέρτες β-κετονιτρίλια (V) δημιουργούνται ως ενδιάμεσα προϊόντα από την υδρόλυση των ελαττωματικών θέσεων (II), όπως επίσης και από την αποσύνθεση των υπεροξειδίων (III) που έχουν δημιουργηθεί από την οξείδωση του πολυακρυλονιτρίλιου. Η οξειδωτική επεξεργασία του πολυακρυλονιτρίλιου στον αέρα, μπορεί επίσης να οδηγήσει στη δημιουργία υπεροξειδίων (IV) ή στην οξείδωση των νιτρίλομάδων προς καρβονικά οξέα (VII) και αμίδια (VI). Όλες αυτές οι χαρακτηριστικές ομάδες δρουν ως καταλύτες κυκλοποίησης. [56, 58, 60-63]. Με τη διάσπαση του PAN σε συνθήκες κενού εκλύονται διάφορα αέρια, τα σημαντικότερα από τα οποία είναι τα υδροκυάνιο, ακρυλονιτρίλιο, άλλα μικρού μοριακού βάρους νιτρίλια, καθώς επίσης και δικυάνιο [50].

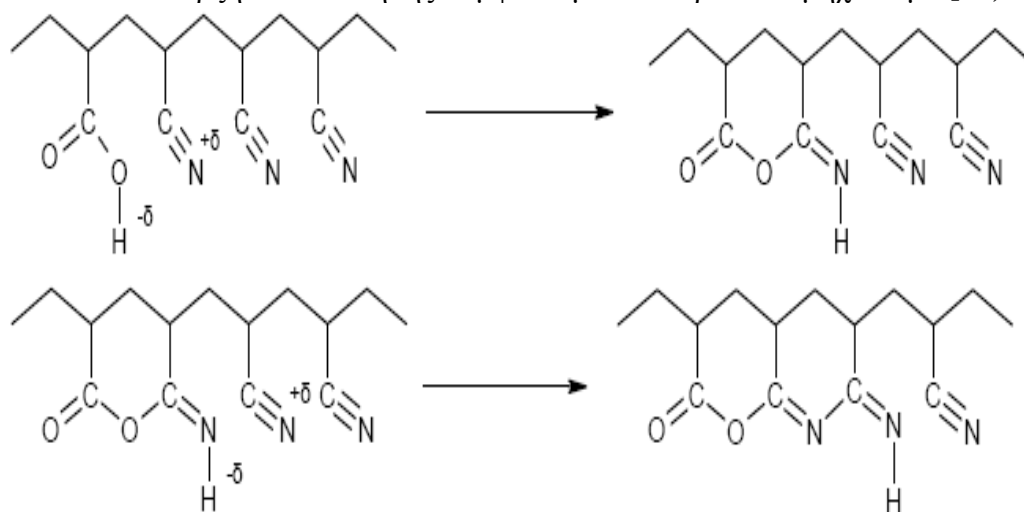
Με θέρμανση του PAN σε αδρανή ατμόσφαιρα, αρχικά γίνεται πολυμερισμός των νιτρίλομάδων, που μπορεί να ξεκινήσει από ένα νιτρίλιο, εκτός και αν υπάρχει μια πιο πυρηνόφιλη ομάδα στο μόριο. Η αντίδραση διακόπτεται από την παρουσία δεσμών κεφαλή- κεφαλή στην αλυσίδα του πολυμερούς. Η αμμωνία και το υδροκυάνιο εκλύονται στην ίδια θερμοκρασία και μόνο μετά το πέρας της κυκλοποίησης. Σε κάπως μεγαλύτερες θερμοκρασίες εκλύονται oligομερή από τις μη

κυκλοποιημένες περιοχές του μακρομορίου. Η θερμοκρασία έναρξης της αποικοδόμησης καθορίζεται από την ευκολία με την οποία προχωρεί η κυκλοποίηση. Η απώλεια των ολιγομερών είναι το στοιχείο που επιδρά πιο έντονα στην ποσότητα του μη πτητικού υπολείμματος. Από πλευράς μηχανισμού, η θερμική διάσπαση μπορεί να θεωρηθεί ως μια σταδιακή δημιουργία πολυτεροαρωματικών δακτυλίων από την κυκλοποίηση ισοτακτικών ακολουθιών στην αλυσίδα του μακρομορίου, η οποία οδηγεί στην έκλυση αμμωνίας και (παρουσία δραστικής ρίζας) υδροκυανίου [21].

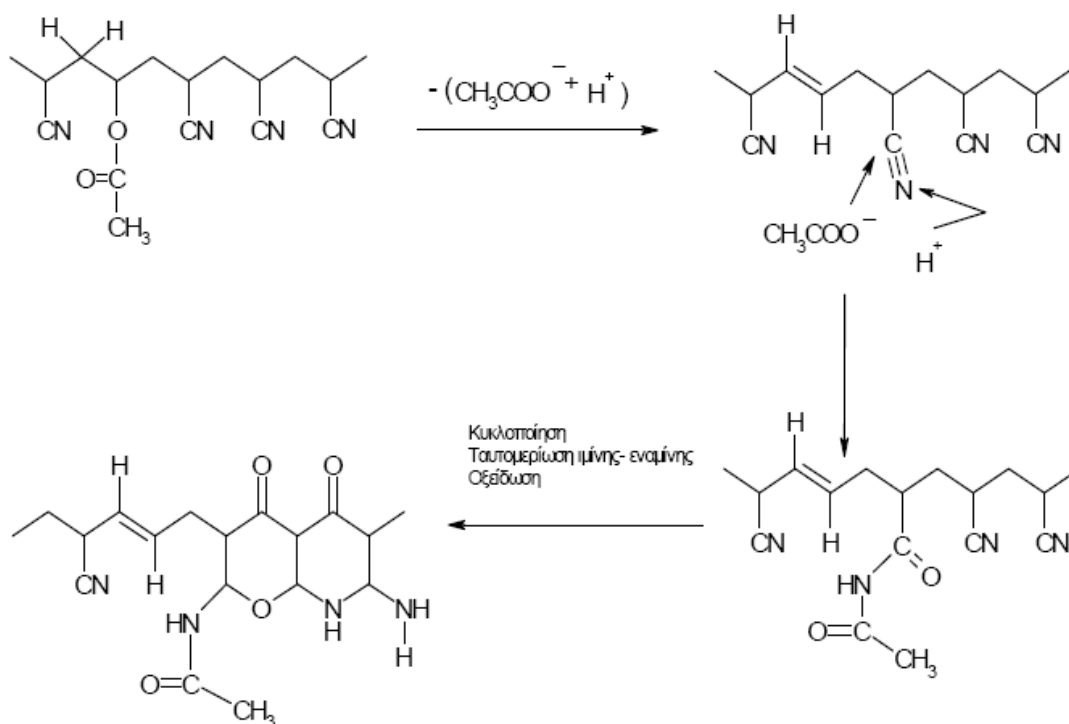
Τα αέρια παραπροϊόντα της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας είναι HCN, NH₃, H₂, CO₂ και CO. Η έκλυση των HCN, CO₂ και CO προέρχεται από την σχάση των αλυσίδων, ενώ η NH₃ προέρχεται από την δημιουργία ιμινικών δομών και το H₂ από την αντίδραση αφυδρογόνωσης. Η έκλυση αζωτούχων αερίων (δηλ. HCN, NH₃ και N₂) περιλαμβάνει την απομάκρυνση νιτριλομάδας και υδρογόνου από το μακρομόριο, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει στην δημιουργία κενών και να αφήσει μη κυκλοποιήσιμα κενά, εμποδίζοντας έτσι την πρόοδο της κυκλοποίησης. Για αυτόν το λόγο, για καλύτερα αποτελέσματα, είναι απαραίτητο να ελέγχεται η έκλυση αερίων και κυρίως του HCN [50].

Τα προηγούμενα που αναφέρθηκαν για τις δυνατότητες διέγερσης της κυκλοποίησης

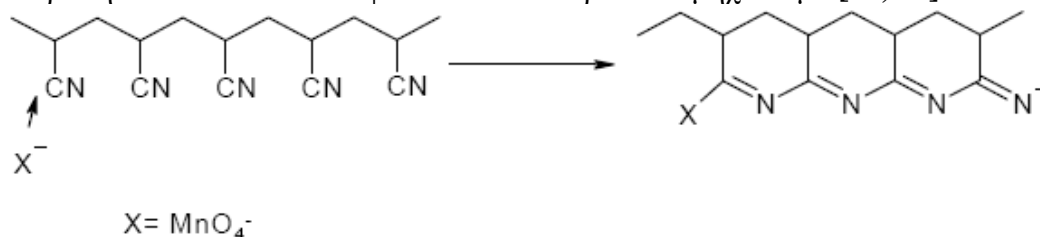
ισχύουν για ομοπολυμερές πολυακρυλονιτριλίου. Προκειμένου για συμπολυμερή του PAN ισχύουν όλα τα προηγούμενα, καθόσον περιέχεται η δομική μονάδα ακρυλονιτριλίου σε αυτό, αλλά υπάρχει επίσης ένας επιπλέον ρόλος της δομικής μονάδας του συμμονομερούς. Συγκεκριμένα, τα όξινα συμμονομερή μπορούν να προκαλέσουν έναρξη κυκλοποίησης σύμφωνα με τον παρακάτω μηχανισμό [50, 11]:



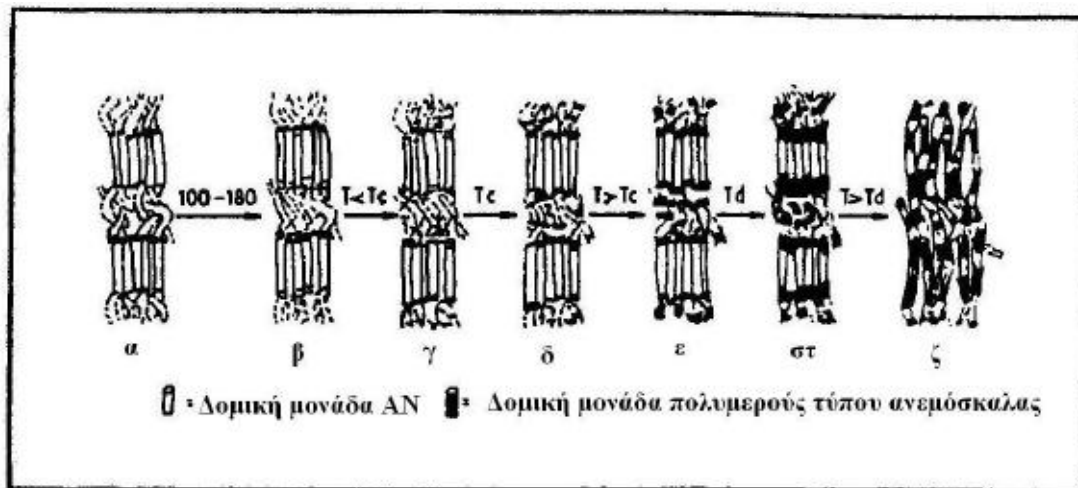
Όπως ήδη αναφέρθηκε, το οξικό βινύλιο, σε αντίθεση με τους άλλους ακρυλικούς εστέρες, ως συμμονομερές οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού της κυκλοποίησης. Αυτό αποδίδεται στην δημιουργία οξικού ανιόντος, το οποίο στην συνέχεια δρα ως διεγέρτης στις αντιδράσεις κυκλοποίησης, όπως φαίνεται στον παρακάτω μηχανισμό [50, 3, 65]:



Επίσης, η διαπύση των ιών PAN από ενώσεις μετάλλων μετάπτωσης ή από συγκεκριμένα οργανικά αντιδραστήρια πριν την οξειδωτική θερμική επεξεργασία, οδηγεί στην επιλεγόμενη καταλυτική τροποποίηση των ιών, διότι αυτές οι ουσίες μπορούν να δράσουν ως καταλύτες στις αντιδράσεις κυκλοποίησης. Η καταλυτική επίδραση των ιόντων MnO_4^- φαίνεται στον παρακάτω μηχανισμό [50, 38]:



Η γενικά αποδεκτή πορεία της προόδου των αντιδράσεων κυκλοποίησης στις διάφορες φάσεις των ιών έχει προταθεί από τους Ko et al. [66]. Σύμφωνα με την ερμηνεία αυτή, η δημιουργία του πολυμερούς τύπου ανεμόσκαλας ξεκινά στην άμορφη φάση (ή αλλιώς, περιοχή χωρίς τάξη). Κατά το πρώτο στάδιο οι κρυσταλλίτες θεωρείται ότι δρουν ως διασταυρώσεις πλέγματος συγκρατώντας τα μακρομόρια. Στην συνέχεια η αντίδραση διαδίδεται στην κρυσταλλική φάση με πλήρη καταστροφή της τάξης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.12 [23]. Παρόμοιους μηχανισμούς έχουν προτείνει κατά καιρούς και άλλοι ερευνητές [50, 30, 29].



Σχήμα 2.12. Μετατροπή του PAN σε πολυμέρες τύπου ανεμόσκαλας κατά την θερμική επεξεργασία. (α) η μοριακή δομή αλυσίδων των ινών PAN, (β) ένα μικρό ποσοστό δομικών μονάδων AN μεταβαίνει από την φάση χωρίς τάξη στις περιοχές με τάξη, (γ) πάνω από τους 180 °C ξεκινούν οι αντιδράσεις κυκλοποίησης στην φάση χωρίς τάξη, (δ) σε θερμοκρασία T_c δομικές μονάδες AN αρχίζουν να μετατρέπονται σε πολυμέρες τύπου ανεμόσκαλας στα όρια των μοριακών ράβδων, (ε) η ποσότητα του πολυμερούς τύπου ανεμόσκαλας αυξάνει, (στ) σε θερμοκρασία T_d η ποσότητα του πολυμερούς τύπου ανεμόσκαλας φτάνει το σημείο κορεσμού, (ζ) σε θερμοκρασία πάνω από T_d οι δομικές μονάδες AN μετατρέπονται πολύ γρήγορα σε πολυμέρες τύπου ανεμόσκαλας. T_c = θερμοκρασία κρυσταλλικής μετάβασης, T_d = θερμοκρασία αποικοδόμησης των κρυσταλλιτών [65].

Εν κατακλείδι, αν και πολλές από τις πλευρές της χημείας των αντιδράσεων που συμβαίνουν κατά την οξειδωτική θερμική επεξεργασία θεωρείται ότι έχουν περιγραφεί σε ικανοποιητικό βαθμό, οι προτεινόμενοι μηχανισμοί δεν έχουν τεκμηριωθεί πλήρως, κυρίως λόγω της αδιαλυτότητας των προϊόντων [1].

2.5. Δομή και ιδιότητες επεξεργασμένων ινών

2.5.1. Δομή επεξεργασμένων ινών

2.5.1.1. Χημική δομή

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η δομή των θερμικά επεξεργασμένων ινών PAN δεν είναι εύκολο να αναλυθεί, εξαιτίας του ότι το υλικό είναι αδιάλυτο. Ως εκ τούτου, οι αναλύσεις δομής που γίνονται στις επεξεργασμένες ίνες είναι με μεθόδους ανάλυσης στερεάς φάσης.

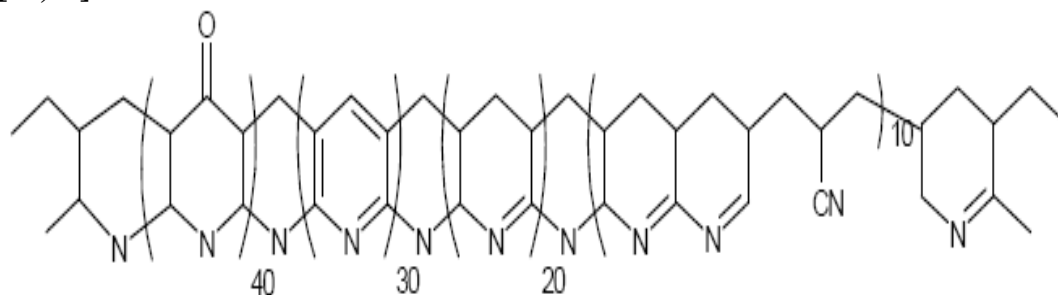
Μια πρώτη προσέγγιση στην χημική δομή του οξειδωτικά θερμικά επεξεργασμένου σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους PAN, έγινε με τη μέθοδο της πυρόλυσης-αέριας χρωματογραφίας (Py- GC). Στα πυρογράμματα εμφανίζονται τα θραύσματα (μονομερή, διμερή, τριμερή κλπ) που προέρχονται από την διάσπαση της πολυμερικής αλυσίδας, αρωματικές κυανιούχες ενώσεις προερχόμενες από δομές που προκύπτουν από αφυδρογόνωση ή/ και αφυδροκυάνωση, ενώ παραμένει και στερεό υπόλειμμα ως αποτέλεσμα των αντιδράσεων κυκλοποίησης. Οι κορυφές των αερίων της διάσπασης της αλυσίδας μειώνονται μονοτονικά ως προς τον χρόνο κατεργασίας, με εντονότερη μείωση στα μεγάλα θραύσματα (τριμερή κλπ), γεγονός που δείχνει, ότι το μέσο μήκος ακολουθίας δομικών μονάδων μειώνεται συναρτήσει του χρόνου οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας. Στις πιο έντονα επεξεργασμένες ίνες οι κορυφές στα πυρογράμματα είναι μικρότερης έντασης, αν και οι κυανιούχες αρωματικές ενώσεις συνεχίζουν να εκλύονται με σχετικά υψηλή ένταση. Αυτό σημαίνει, ότι το περιεχόμενο της επεξεργασμένης ίνας σε συζευγμένες πολυενικές δομές είναι αυξημένο. Όμως, από την σύγκριση των μηχανικών αντοχών των παραγομένων ινών άνθρακα προκύπτει, ότι οι εκτεταμένες συζευγμένες δομές πολυενίου που

δημιουργούνται με την έντονη θέρμανση μπορεί να δώσουν μη επιθυμητές τελικές δομές στην ανθρακοποιημένη ίνα [69].

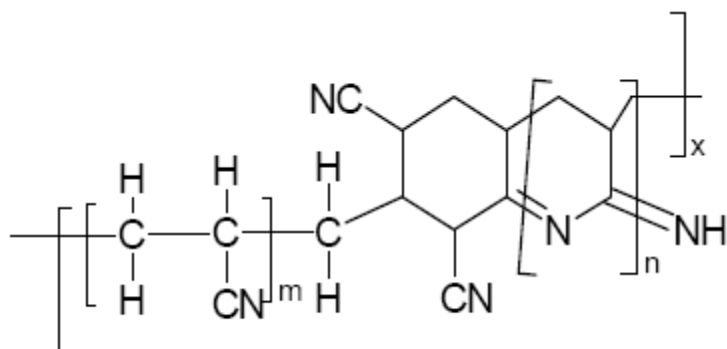
Τα περισσότερα σημαντικά στοιχεία για την χημική δομή των οξειδωτικά θερμικά επεξεργασμένων ινών προέρχονται από την φασματοσκοπία CP/MAS ^{13}C NMR. Η ανάλυση των φασμάτων NMR δείχνει ότι υπάρχουν δύο περιοχές: η περιοχή των αλειφατικών sp^3 ανθράκων μεταξύ 20 και 40 ppm (κορυφές από CH_2 και CH , που όμως δεν ξεχωρίζουν και εμφανίζονται στο φάσμα ως μια κορυφή στα 30 ppm) και η χαμηλή περιοχή των sp^2 και sp ανθράκων μεταξύ 100 και 200 ppm (κορυφές από $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ και $\text{C}\equiv\text{N}$). Στο αρχικό πολυμερές εμφανίζονται μόνον οι κορυφές στα 30, 122 και 185 ppm, που αντιστοιχούν σε CH_2/CH , $\text{C}\equiv\text{N}$ και $\text{C}=\text{O}$. Με την οξειδωτική θερμική επεξεργασία εμφανίζονται καινούργιες κορυφές μεταξύ 115 και 177 ppm. Σε περίπτωση έντονης θερμικής επεξεργασίας, η κορυφή των αλειφατικών ανθράκων δεν είναι δυνατόν να μετρηθεί, αλλά παραδόξως, παραμένει η κορυφή των κυανομάδων στα 122 ppm (με πολύ μικρότερη ένταση βεβαίως). Η επιβίωση αυτών των υπολειπόμενων νιτριλομάδων αποδίδεται στην πρόσδεσή τους με τις συζευγμένες πολυενικές δομές. Σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας, η συνεισφορά των αντιδράσεων αφυδρογόνωσης ή/και αφυδροκυάνωσης οδηγεί στην δημιουργία συζευγμένων πολυενικών δομών [69]. Σε άλλες όμως περιπτώσεις, στο φάσμα ^{13}C NMR στερεάς κατάστασης του θερμικά επεξεργασμένου υλικού δεν παρατηρήθηκαν καθόλου δομές πυριδίνης (αναμένονταν να δώσουν κορυφή στην περιοχή των 200 ppm) [64].

Πιθανόν όμως αυτό να οφείλετο στο ότι στην συγκεκριμένη εργασία οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν μοιάζουν περισσότερο ικανές να προξενήσουν διάσπαση/αποικοδόμηση των ινών.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το γενικώς παραδεκτό μοντέλο της χημικής δομής των σταθεροποιημένων ινών είναι αυτό που πρότειναν οι Morita et al., μια δομή πολυμερούς με διάφορα οξυγονούχα τμήματα: 40 % ακρυδονικοί δακτύλιοι, 30 % ναφθριδινικοί δακτύλιοι, 20 % υδροναφθριδινικοί δακτύλιοι και 10 % άλλες δομές [50,55]:



Πρέπει να σημειωθεί, ότι η κυκλοποίηση δεν προχωρεί, όπως υποστηρίζεται παλαιότερα, προς το σχηματισμό μακρών συμπυκνωμένων συστημάτων δακτυλίων με μακροσκελείς ανεμόσκαλες, αλλά μόνο προς κοντά μόνο- ή ολίγο- κυκλικά συστήματα δακτυλίων. Αυτό οφείλεται από τη μία πλευρά σε θερμοδυναμικούς λόγους, διότι σε θερμοκρασία δωματίου το ανώτατο όριο σταθεροποίησης για γραμμικούς συμπυκνωμένους ετεροκυκλικούς δακτυλίους που περιέχουν άζωτο είναι οι πέντε δακτύλιοι. Από την άλλη πλευρά, για λόγους στερεοτακτικότητας αναμένονται μικρού μήκους ακολουθίες, εξαιτίας της ατακτικότητας του πολυακρυλονιτριλίου. Σε αυτό συμφωνεί η πλειονότητα των ευρενητών, ότι με την πρόοδο της κυκλοποίησης δεν μεγαλώνει το μήκος των ακολουθιών, αλλά αυξάνει ο αριθμός των κυκλοποιημένων τμημάτων. Για το κυκλοποιημένο PAN φαίνεται πιθανή η παρακάτω δομή [16,63,70,71]:



$v = 0.5 - 5$, $\mu = 0 - 2$, $x =$ βαθμός πολυμερισμού

Η πιο συνήθης μέθοδος για την ανάλυση της χημικής δομής των επεξεργασμένων ινών είναι η φασματοσκοπία υπερώθρου (FTIR). Αν και τα FTIR δεν είναι τόσο αναλυτικά όσο τα φάσματα NMR, η μεγαλύτερη ευκολία καταγραφής και εκτίμησής τους, όπως και το γεγονός ότι τα αποτελέσματά τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν, ως ένα βαθμό τουλάχιστον και για ποσοτικές αναλύσεις, τα καθιστούν από τις πιο εύχρηστες μεθόδους ανάλυσης. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ανάλυση της κορυφής της κυανομάδας ως αποτελούμενης από την κανονική κορυφή των νιτριλίων στα 2240 cm^{-1} και από ένα ώμο (shoulder) στα 2200 cm^{-1} , που αποδίδεται (με επιφύλαξη) σε συζευγμένους ή/ και β -άμινο-τύπους νιτριλίου. Έχει προταθεί να χρησιμοποιηθεί ο λόγος της εντάσεως των δύο κορυφών, ώστε να γίνουν αντιληπτές οι διαφορές της επεξεργασίας μεταξύ δειγμάτων, τα οποία εμφανίζουν την ίδια απορρόφηση στην κορυφή των νιτριλίων [68]. Όταν μελετήθηκε η οξειδωτική θερμική επεξεργασία του PAN σε μορφή φιλμ, βρέθηκε ότι ο λόγος της έντασης της κορυφής των νιτριλίων προς το πάχος του φιλμ μειωνόταν μονοτονικά συναρτήσει του χρόνου θερμικής επεξεργασίας του φιλμ στον αέρα, ακόμα και στα αρχικά στάδια και σε χαμηλές θερμοκρασίες ($130 \text{ }^\circ\text{C}$). Το φάσμα του υπερώθρου της περιοχής $1500 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ αναλύεται σε μια σειρά από κορυφές, οι οποίες εμφανίζονται σε όλα τα φάσματα επεξεργασμένου PAN, αλλά με διαφορετική κατά περίπτωση ένταση. Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα του FTIR με αυτά του NMR, είναι δυνατόν να ερμηνευθούν οι κορυφές και να γίνει απόδοσή τους σε συγκεκριμένες ομάδες [64].

Γενικά πάντως, τέτοιες απόπειρες λεπτομερούς ανάλυσης των φασμάτων δεν τυχαίνουν πάντα ευρύτερης αποδοχής, πρώτον γιατί κάποιες κορυφές δεν εμφανίζονται ξεκάθαρα (λόγω αλληλοεπικάλυψης) και δεύτερον γιατί κάποιες κορυφές βρίσκονται στις περιοχές, όπου εμφανίζονται κορυφές λόγω της ατμοσφαιρικής υγρασίας. Ως αποτέλεσμα, μερικές φορές εμφανίζονται αντικρουόμενες ερμηνείες για κάποιες δομές.

2.5.1.2. Φυσική δομή

Η ανάπτυξη της φυσικής δομής των οξειδωτικά θερμικά επεξεργασμένων ινών PAN εμφανίζει μεγάλες μεταβολές. Στα αρχικά στάδια της επεξεργασίας εμφανίζεται αύξηση της πλευρικής τάξης (lateral order) και του προσανατολισμού, καθώς τα μακρομόρια τείνουν να αναδιαταχθούν [50, 34]. Η διαδικασία του προσανατολισμού εκκινεί στην φάση χωρίς τάξη, εξαιτίας της μεγαλύτερης κινητικότητας των τμημάτων σε αυτή την περιοχή, προκαλώντας έτσι αύξηση του συνολικού προσανατολισμού. Όμως, με την έναρξη των χημικών αντιδράσεων, οι δομικές παράμετροι, όπως η πλευρική τάση και ο προσανατολισμός σημειώνουν απότομη

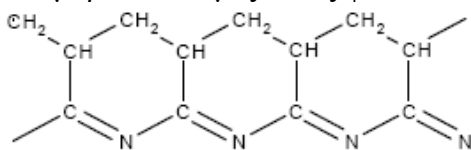
μείωση. Με την πρόοδο των αντιδράσεων κυκλοποίησης αναπτύσσεται μια θολή κορυφή στο φάσμα περίθλασης ακτίνων X σε γωνία $2\theta = 22.5^\circ$, η οποία πλησιάζει την κορυφή του κρυσταλλικού επιπέδου (002) των τελικών ινών άνθρακα. Προς το τέλος της επεξεργασίας, στο φάσμα περίθλασης ακτίνων X εμφανίζονται δύο πλατιές και θολές κορυφές, φανερώνοντας σημαντική απώλεια της αρχικής τάξης που υπήρχε στις ίνες PAN. Επίσης υποδηλώνουν την συνύπαρξη δύο τάξεων, η μια από το μέρος της τάξης της αρχικής ίνας που παρέμεινε και η άλλη από την αναπτυσσόμενη τάξη στοίβαξης (stacking order) [50].

Μια ελαφρώς διαφορετική ερμηνεία των μεταβολών προκύπτει από την μελέτη των φασμάτων SAXS. Φάνηκε, ότι κατά την διάρκεια της επεξεργασίας εμφανίζονται και εξαφανίζονται δύο κορυφές, οι οποίες ερμηνεύονται ως δημιουργία και καταστροφή δύο διαφορετικών στρωματικών μεσοφάσεων (χαρακτηρισμό που συχνά δίνουν οι μελετητές στις περιοχές με τάξη). Αυτό σημαίνει, ότι η στρωματική δομή δεν προκύπτει ως μια διεργασία αυτο-διαφοροποίησης μιας αρχικής στρωματικής δομής. Η πρώτη κορυφή είναι σχετικά στενή και εμφανίζεται στην περιοχή 220- 310 °C αποδιδόμενη σε μια φάση με το όνομα: φάση α. Παρουσιάζει περίοδο 13 nm και οι στρωματώσεις της θεωρείται ότι αποτελούνται από παρθένα και κυκλοποιημένα τμήματα αλυσίδων του PAN. Η κινητική της δημιουργίας της φάσης α εξαρτάται από την θερμοκρασία και την σύσταση της ίνας. Η δεύτερη κορυφή, ονομαζόμενη: φάση β, εμφανίζεται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 350 °C και παρουσιάζει περίοδο περίπου 5 nm. Σε αυτή την περίπτωση, οι στρωματώσεις αποτελούνται από κυκλοποιημένες και αρωματοποιημένες ακολουθίες αλυσίδας PAN. Ενδιαφέρον είναι, ότι και οι δύο φάσεις παρουσιάζουν απόκλιση του κύριου άξονα των στρωματώσεων ως προς τον άξονα της ίνας (γωνία απόκλισης- tilt angle) περίπου 15°. Η αιτία αυτής της απόκλισης πιθανόν οφείλεται στην ανάπτυξη πλισαρισμένης (pleated) δομής κατά την θερμική χαλάρωση των ινών [72].

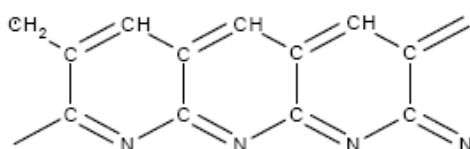
Από την μέτρηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων των αρχικών, των θερμικά επεξεργασμένων και των αρωματοποιημένων ινών PAN, φάνηκε, ότι η διηλεκτρική συμπεριφορά των ινών PAN και η κυκλοποιημένη μορφή είναι εξαιρετικά ευαίσθητες στην παρουσία συμμοномерών στο πολυμερές. Στο κυκλοποιημένο ομοπολυμερές εμφανίζεται μια ασθενής χαλάρωση, ενώ στο κυκλοποιημένο συμπολυμερές εμφανίζονται δύο ασθενή φαινόμενα χαλάρωσης. Αντίθετα, στα πλήρως αρωματοποιημένα πολυμερή δεν εμφανίζονται φαινόμενα χαλάρωσης, ενώ στις αρχικές ίνες PAN εντοπίστηκε μια ισχυρή χαλάρωση, τόσο στο ομοπολυμερές, όσο και στο συμπολυμερές, η οποία είναι θερμικά ενεργοποιούμενη διεργασία (εξαρτάται από την θερμοκρασία με μια σχέση τύπου Arrhenius) [73]. Οι μεταπτώσεις στο κυκλοποιημένο PAN πιθανόν να έχουν σχέση με τις στρωματικές μεσοφάσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω [72]. Φαίνεται δηλαδή, ότι τουλάχιστον σε κάποιες επεξεργασίες, είναι πιθανό να δημιουργούνται δύο φάσεις με τάξη στο επεξεργασμένο PAN.

Η ηλεκτρονική δομή του σταθεροποιημένου PAN υπολογίστηκε προκειμένου να συσχετιστούν οι μεταβολές της ηλεκτρονικής δομής με το φωτοηλεκτρονικό (XPS) του φάσμα. Ως πρώτη προσέγγιση, η μοριακή δομή του θερμικά επεξεργασμένου PAN (τυπικά σε θερμοκρασίες 200-300 °C) χαρακτηρίστηκε ως δομή συγκολλημένων δακτυλίων με συζευγμένους δεσμούς μόνο στην μια πλευρά, η αποκαλούμενη και πολυαιθυλενο-μεθινεϊμίνη, δηλαδή θεωρείται ότι αποτελείται από μια αλυσίδα πολυαιθυλενίου που συνδέεται με δεσμούς C-C με αλυσίδα πολυμεθινεϊμίνης (polymethineimine). Πρέπει να σημειωθεί, ότι αυτού του είδους οι δομές είναι κυκλοαλειφατικές και όχι αρωματικές, συνεπώς δεν είναι συνεπίπεδες. Από την άλλη, το αρωματοποιημένο PAN (τυπικά σε θερμοκρασίες πάνω από τους

300 °C) θεωρείται ότι έχει μοριακή δομή πλήρως συζευγμένων συγκολλημένων δακτυλίων, ονομαζόμενη πολυπυριδινό- πυριδίνη (polyryridinopyridine), που είναι επίπεδο μόριο. Οι δομές αυτές φαίνονται σχηματικά παρακάτω [74]:



Πολυαιθυλενο- μεθινειμίνη



Πολυπυριδινό- πυριδίνη

Παρόλο που οι παραπάνω δομές (όπως και οι ίδιοι οι συγγραφείς παραδέχονται) απλά προσεγγίζουν την δομή των πραγματικών μορίων, τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την θεωρητική ανάλυση είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά φάσματα XPS, κάτι που σημαίνει ότι το προτεινόμενο μοντέλο εξέλιξης της μοριακής δομής είναι κατά βάση ορθό [74].

2.5.2. Ιδιότητες επεξεργασμένων ινών

2.5.2.1. Μηχανικές ιδιότητες

Οι καμπύλες φορτίου- επιμήκυνσης των ινών PAN κατά τα διαφορετικά στάδια της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας δείχνουν αρχικά ελαστική συμπεριφορά, ακολουθούμενη από πλαστική παραμόρφωση. Η αντοχή σε εφελκυσμό των πρόδρομων ινών εμφανίζει συνεχή μείωση με την πρόοδο των αντιδράσεων κυκλοποίησης, λόγω της σταδιακής μείωσης της ενέργειας συνοχής ανάμεσα στις μοριακές αλυσίδες. Όμως, με αύξηση της τάσης κατά την οξειδωτική θερμική επεξεργασία, η μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό είναι μικρότερη, λόγω βελτίωσης στον προσανατολισμό. Το μέτρο ελαστικότητας των ινών δείχνει αρχικά βελτίωση, λόγω της αυτο- αναδιάταξης των μακρομορίων, ακολουθούμενη από απότομη μείωση στην έναρξη των χημικών αντιδράσεων, όπως αντίστοιχα παρατηρείται και μείωση της τάξης στο πολυμερές. Στα τελικά στάδια της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας το μέτρο ελαστικότητας βελτιώνεται, λόγω του πολυμερούς τύπου ανεμόσκαλας που δημιουργείται και της στοίβαξης (stacking) των μακρομορίων. Η μεταβολή της επιμήκυνσης έχει την ακριβώς αντίθετη συμπεριφορά σε σχέση με το μέτρο ελαστικότητας. Τέλος, οι αλλαγές είναι πιο έντονες, όσο μεγαλύτερο φορτίο ασκείται στις ίνες κατά την οξειδωτική θερμική επεξεργασία [50].

Η ανάλυση του πλάτους των κορυφών (broadline) του ^1H NMR έδειξε, ότι το κυκλοποιημένο PAN έχει ικανότητα μαλάκωσης (resoftening capacity) [51]. Βεβαίως, αυτή η ικανότητα δεν φαίνεται να επηρεάζει την συμπεριφορά του κυκλοποιημένου PAN σε μακροσκοπικό επίπεδο, δεδομένου ότι οι οξειδωτικά θερμικά επεξεργασμένες ίνες PAN δεν είναι θερμοπλαστικές, αλλά συμπεριφέρονται ως ψαθυρό υλικό.

Πολύ μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η συμπεριφορά των οξειδωτικά θερμικά επεξεργασμένων ινών στην τριβή ίνας με ίνα (fibre- on- fibre abrasion). Η μελέτη της τριβής για οξειδωτικά θερμικά επεξεργασμένες ακρυλικές ίνες έγινε χρησιμοποιώντας μία μέθοδο στην οποία δύο παράπλευρα μήκη ίνας έρχονται σε επαφή το ένα με το άλλο σε μια γεωμετρία -ελικοειδούς- διαπλοκής (twisted

geometry) και τρίβονται το ένα τμήμα με το άλλο με εφαρμογή κυκλικής καταπόνησης. Αν και οι μετρήσεις παρουσιάζουν έντονη διασπορά, εντονότερες συνθήκες οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας οδηγούν σε μείωση της αντοχής σε τριβή, που πιθανότατα να σχετίζονται με την επίδραση που επιφέρουν στην αντοχή σε τριβή κάποιες αλλαγές στην δομή. Η μελέτη των ινών μετά την θραύση λόγω τριβής και σε ενδιάμεσες χρονικές περιόδους δείχνει, ότι οι ίνες ανάλογα με την επεξεργασία παρουσιάζουν δύο τρόπους φθοράς, με την πρώτη να είναι κυρίως πλαστική φθορά (για μικρούς χρόνους επεξεργασίας), ενώ η δεύτερη είναι ουσιαστικά ψαθυρή φθορά (για μεγαλύτερους χρόνους επεξεργασίας). Η διαφορά στην συμπεριφορά αποδίδεται στην επεξεργασία: κατά την τριβή μπορεί γενικά να υποθεθεί, ότι η επιφανειακή τάση δημιουργεί ρωγμές στην επιφάνεια της ίνας. Στο PAN θεωρείται, ότι οι κρυσταλλίτες, δρώντας ως σημεία τερματισμού των ρωγμών («crack- stoppers»), θα απαγορεύσουν την άμεση πρόοδο της ρωγμής διαμήκους της ίνας. Συνεπώς η πορεία της ρωγμής θα είναι μπλεγμένη, αλλάζοντας από πλάγια στις διακρυσταλλικές περιοχές προς σχεδόν διαμήκη στα όρια των κρυσταλλιτών. Εκτός από την μεγαλύτερη αντοχή σε τριβή, η δομή αυτή αναμένεται να δώσει ινώδεις μορφολογίες θραύσης, όπως αυτές που παρατηρήθηκαν στα δείγματα με μικρό βαθμό μετατροπής. Αντίθετα, μόλις η δομή γίνει ουσιαστικά άμορφη (ή στην πραγματικότητα, ο αριθμός και το μέγεθος των κρυσταλλιτών γίνουν τέτοια που πλέον δεν αλληλοεπικαλύπτονται), οι ρωγμές που δημιουργούνται, μπορούν να προχωρήσουν ανεμπόδιστα κατά μήκος της ίνας. Αυτό οδηγεί στην ψαθυρή συμπεριφορά που παρατηρείται στους μεγάλους χρόνους επεξεργασίας [75].

2.5.2.2. Φυσικές ιδιότητες

Το σπουδαιότερο χαρακτηριστικό των θερμικά επεξεργασμένων ακρυλικών ινών είναι η θερμοανθεκτικότητά τους, σε σημείο μάλιστα να έχει προταθεί η χρήση τους καθαρά σε εφαρμογές πυροπροστασίας. Στην βιβλιογραφία υπάρχει τουλάχιστον μια αναφορά, όπου παράχθηκαν θερμοανθεκτικές ίνες χρησιμοποιώντας εμπορική ακρυλική ίνα. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι οι τιμές του LOI είναι πάνω από το 40%, όταν, συγκριτικά, τα συνηθισμένα αντιπυρικά έχουν γύρω στο 28 %, ενώ δεν εντοπίστηκε κάποια απόλυτη συσχέτιση μεταξύ της θερμοανθεκτικότητας και της έκτασης της αντίδρασης, του ποσοστού του οξυγόνου ή της πυκνότητας των επεξεργασμένων ινών, άλλα υπάρχει μια βέλτιστη επιμήκυνση, όπου επιτυγχάνεται η μεγαλύτερη θερμοανθεκτικότητα [76].

Η πιο εύκολα παρατηρήσιμη αλλαγή στις ίνες κατά την οξειδωτική θερμική επεξεργασία είναι η αλλαγή του χρώματος, που αλλάζει από λευκό σε κίτρινο, σε καφετί και τελικά σε γυαλιστερό μαύρο. Η σταδιακή αλλαγή του χρώματος των ινών από κίτρινο σε μαύρο σχετίζεται με την πρόοδο της επεξεργασίας. Από την μελέτη του φάσματος UV-Vis των σταθεροποιημένων διαλυμάτων φαίνεται, ότι κατά την οξείδωση δεν μεταβάλλεται η συχνότητα απορρόφησης (εμφανίζεται απορρόφηση μόνο σε μια συχνότητα- 325 nm), αλλά η ένταση της απορρόφησης, γεγονός που σημαίνει ότι δεν αλλάζει το είδος των χρωμοφόρων ομάδων, αλλά μόνο η συγκέντρωσή τους. Η ύπαρξη καρβονυλίων αναμένεται να επιφέρει βαθυχρωμική μετατόπιση και αύξηση του πλάτους της συχνότητας απορρόφησης. Ο χρωματισμός του PAN αποδίδεται στην δημιουργία των συζευγμένων ακολουθιών με δεσμούς C=N, που αναφέρονται ως δομή πολυενίου [50, 53, 64].

Η πυκνότητα των οξειδωτικά θερμικά επεξεργασμένων ινών αυξάνει συναρτήσει της επεξεργασίας, φτάνοντας στη σταθερή τιμή των 1.58 g cm⁻³ για μεγάλους χρόνους επεξεργασίας. Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία θερμικής επεξεργασίας, τόσο πιο μικρό είναι το χρονικό διάστημα που χρειάζεται για να επιτευχθεί αυτή η τιμή

πυκνότητας. Η αύξηση της πυκνότητας αποδίδεται στην πυκνότερη τοποθέτηση των αλυσίδων, πράγμα που γίνεται δυνατό με την κυκλοποίηση των νιτριλομάδων. Όμως, η γραμμική πυκνότητα (λεπτότητα) των σταθεροποιημένων ινών τείνει να μειώνεται για μεγάλες τιμές πυκνότητας του υλικού. Αυτό οφείλεται στην απώλεια μάζας λόγω αποικοδόμησης κατά την οξειδωτική θερμική επεξεργασία. Έχει παρατηρηθεί, ότι η πυκνότητα των ινών άνθρακα μειώνεται με αύξηση της πυκνότητας της σταθεροποιημένης ίνας. Φαίνεται λοιπόν, ότι υπάρχει μια βέλτιστη τιμή πυκνότητας των οξειδωτικά θερμικά επεξεργασμένων ινών, στην οποία οι ίνες άνθρακα που παράγονται τελικά διαθέτουν τις καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Για επίτευξη υψηλότερης αντοχής σε εφελκυσμό των ινών άνθρακα, οι οξειδωτικά θερμικά επεξεργασμένες ίνες πρέπει να έχουν πυκνότητα 1.34- 1.39 g* cm⁻³ [50].

Στο οξειδωτικά θερμικά επεξεργασμένο PAN, καθώς και στο ντοπαρισμένο με FeCl₃, έχουν εντοπιστεί μη γραμμικά οπτικά φαινόμενα τρίτης τάξης. Η τιμή της δραστικής τρίτης τάξεως μη γραμμικής διαπερατότητας (συμβολισμός: χ₍₃₎) είναι αρκετά υψηλή. Το μεγαλύτερο μέρος της μη γραμμικής απόκρισης προέρχεται από σχετικά μακρόβια (9- 5 ps) μοριακά είδη. Το ντοπάρισμα οδηγεί στην τροποποίηση της τρίτης τάξεως μη γραμμικής οπτικής συμπεριφοράς, όμως, ανάλογα με τις συνθήκες του ντοπαρίσματος, μπορεί να οδηγήσει είτε σε ενίσχυση, είτε σε μείωση της δραστικής μη γραμμικής συμπεριφοράς [77].

Οι οξειδωτικά θερμικά επεξεργασμένες ίνες είναι υγροσκοπικές- απορροφούν υγρασία 8 % κ. β. ή και ακόμα περισσότερο, όταν οι ακρυλικές απορροφούν 0.5 με 1 % κ.β. Επιπλέον, με την υγρασία οι ίνες διαστέλλονται, όπως οι ίνες από βαμβάκι, μαλλί ή νάυλον, σε θερμοκρασίες μέχρι τους 160 °C. Η υγροσκοπικότητα αποδίδεται σε ισχυρές δευτερεύουσες δυνάμεις μεταξύ των μοριακών τμημάτων στις σταθεροποιημένες ακρυλικές ίνες, που μπορούν να δημιουργήσουν δεσμούς Van der Waals με το νερό και έτσι το υλικό να χαλαρώσει ή να διογκωθεί (relax or swell)[78].

2.5.2.3. Χημικές ιδιότητες

Η αντοχή σε διαλύτες, πυκνά οξέα και αλκάλια των οξειδωτικά θερμικά επεξεργασμένων ινών είναι πάρα πολύ μεγάλη. Όμως, οι επεξεργασμένες ίνες αποχρωματίζονται υπό την επίδραση θερμών διαλυμάτων υποχλωρικού αλκαλίου (alkaline hypochlorite solutions), κάτι που σημαίνει, ότι η προσβολή της ίνας από υποχλωριώδη ιόντα οδηγεί στην επιλεκτική χημική αποικοδόμηση του σταθεροποιημένου υλικού. Η εξέταση της προσβολής των ινών, τόσο με άμεση μέτρηση (μικροσκοπική παρατήρηση της ίνας κατά μήκος την στιγμή που γίνεται η προσβολή), όσο και με έμμεση (μικροσκοπική παρατήρηση της διατομής της ίνας μετά από επεξεργασία συγκεκριμένης χρονικής διάρκειας), έδειξε ότι υπάρχουν δυο συμπεριφορές αποχρωματισμού. Αυτές αναφέρονται ως τύπου I (όπου εμφανίζεται μια καθαρή εξωτερική ζώνη γύρω από την περίμετρο της ίνας, η οποία μένει ως υπόλειμμα και αυξάνει συναρτήσει του χρόνου εις βάρος της εσωτερικής χρωματιστής ζώνης) και ως τύπου II (όπου δεν δημιουργείται αυτή η ζώνη και στο τέλος της αντίδρασης δεν υπάρχει υπόλειμμα). Η πρώτη συμπεριφορά παρατηρείται στις μερικώς επεξεργασμένες ίνες, ενώ η δεύτερη στις πλήρως επεξεργασμένες ίνες. Η αντίδραση ακολουθεί κινητική μηδενικής τάξης, αντίστοιχη με την κινητική διάλυσης στερεού υπό έλεγχο αντίδρασης ή συναγωγής. Ο χρόνος επώασης μειώνεται με αύξηση του χρόνου οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας. Η ταχύτητα αποχρωματισμού αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας διεξαγωγής της αντίδρασης και αύξηση του χρόνου επεξεργασίας. Η υπολογιζόμενη ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης είναι της τάξης των 6 kcal/mol, το οποίο συνεπάγεται ότι η αντίδραση γίνεται πολύ εύκολα. Ο μηχανισμός του αποχρωματισμού φαίνεται να είναι ίδιος με

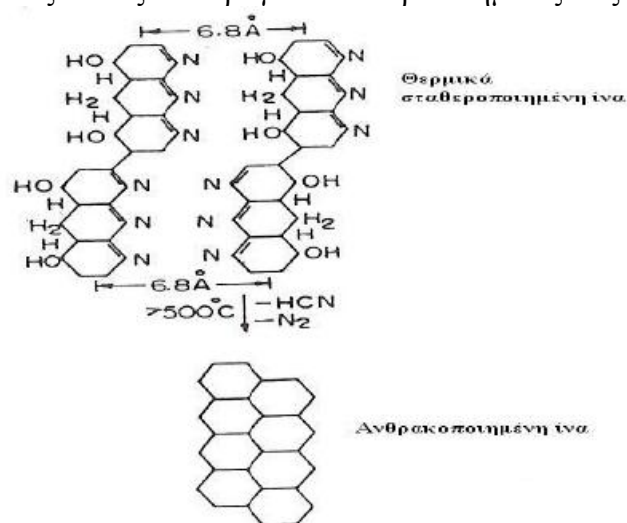
αυτόν της προσβολής της πυριδίνης από υποχλωρικά ιόντα: γίνεται διάνοιξη του δακτυλίου με προσβολή στο πυρηνόφιλο άζωτο και επακόλουθη προσβολή οποιασδήποτε παραμένουσας ακορεστότητας [54].

Επίσης, αναφέρεται ότι οι θερμικά επεξεργασμένες ίνες PAN έχουν αναγωγική ικανότητα. Συγκεκριμένα, θερμικά επεξεργασμένες ίνες, εμβαπτίστηκαν σε $\text{AuCl}_3 \cdot \text{HCl}$ και βρέθηκε, ότι οι ίνες έχουν προσροφήσει ιόντα χρυσού, αλλά όταν η ίνα ήταν θερμικά επεξεργασμένη σε αργό έχει ανάξει πλήρως τον χρυσό, ενώ επεξεργασμένη στον αέρα ίνα τον είχε ανάξει μερικώς. Η πιθανότερη εξήγηση για αυτή την συμπεριφορά είναι η διαφορά σε οξυγονούχες ομάδες μεταξύ των δύο ινών, που φυσικά είναι πολύ μεγαλύτερη στην επεξεργασμένη σε αέρα ίνα, αν και η επεξεργασμένη σε αργό ίνα διαθέτει κάποιες οξυγονούχες ομάδες [79].

2.6. Σταθεροποίηση ινών πολυακρυλονιτριλίου

Η οξειδωτική σταθεροποίηση είναι μια διεργασία, μέσω της οποίας οι ίνες PAN μετατρέπονται σε σταθεροποιημένες ίνες PAN, ένα υλικό θερμοανθεκτικό, άτηκτο και άφλεκτο, το οποίον είναι ικανό να υποστεί πυρόλυση σε πολύ υψηλή θερμοκρασία χωρίς να χάσει την συνοχή του [1, 50, 80]. Η δομή των σταθεροποιημένων ινών PAN χαρακτηρίζεται ως τύπου ανεμόσκαλας (ladder polymer), επειδή το τελικό υλικό αποτελείται σε μεγάλο ποσοστό από συγκολλημένους αρωματικούς δακτυλίους σε μια δομή που μοιάζει με ανεμόσκαλα, Σχήμα 2.13 [1, 3, 5, 21, 38, 50, 65, 80-82].

Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο χρησιμοποιείται ο όρος σταθεροποίηση για κάθε θερμική επεξεργασία σε αυτήν την θερμοκρασιακή περιοχή, αν και δεν είναι όλες αυτές οι επεξεργασίες ικανές να παράγουν σταθεροποιημένες ίνες.



Σχήμα 2.13. Δομή των θερμικά σταθεροποιημένων ινών PAN, οι οποίες με πυρόλυση πάνω από 500 °C οδηγούν σε συμπυκνωμένες δομές και ακολούθως σε ανθρακοποιημένη ίνα [82].

Η σταθεροποίηση γίνεται συνήθως ως θερμική επεξεργασία παρατεταμένης θέρμανσης σε θερμοκρασίες 200- 400 °C, παρουσία αέρα [1, 3, 50, 65, 80, 81], ενώ σε άλλες περιπτώσεις αναφέρεται, ότι η επεξεργασία πρέπει να ξεπερνά τις 5 ώρες σε θερμοκρασίες κοντά στους 220 °C [83]. Σε άλλες περιπτώσεις προτείνονται επεξεργασίες δυναμικής θέρμανσης με ταχύτητες 1-3 °C/min σε θερμοκρασίες 260-280 °C [82, 84].

Οι περισσότεροι ερευνητές συμφωνούν, ότι ο μόνος σίγουρος τρόπος για να καταλάβει κάποιος αν μια επεξεργασμένη ίνα PAN είναι σταθεροποιημένη, είναι να την πυρολύσει και να δει αν η ίνα άνθρακα που παρήγαγε έχει τις επιθυμητές

ιδιότητες. Δεδομένου όμως ότι η πυρόλυση είναι δύσκολη, ακριβή και χρονοβόρα και δεν είναι εφικτό να χρησιμοποιείται σε κάθε περίπτωση, για αυτό τον λόγο έχουν προταθεί και κάποια άλλα κριτήρια, με τα οποία μπορεί να κριθεί, αν οι επεξεργασμένες ίνες είναι σταθεροποιημένες ή όχι [1]. Βεβαίως, τα κριτήρια αυτά δεν είναι αλάνθαστα και πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή: είναι πολύ πιθανό σε κάποιες περιπτώσεις να οδηγούν σε εσφαλμένα συμπεράσματα [1, 80].

Μια θερμικά επεξεργασμένη ίνα θεωρείται κατάλληλα σταθεροποιημένη για να μετατραπεί σε ίνα άνθρακα, όταν είναι άφλεκτη και περιέχει οξυγόνο σε ποσοστό περίπου 8% [1] ή κατά άλλους ερευνητές 6 % [83], 10 % [65] ή μεταξύ 8 και 11 % [1, 85] ή 8 και 12 % [80, 84]. Ένας άλλος δείκτης που έχει προταθεί είναι το χρώμα των ινών, το οποίο από λευκό στις αρχικές ίνες PAN έχει γίνει μεταξωτό μαύρο (silky black) [1, 85]. Επίσης, μια απλή και εύκολη δοκιμή, με την οποία ελέγχεται, αν μια οξειδωμένη ίνα είναι κατάλληλα σταθεροποιημένη ή όχι είναι η απευθείας έκθεση της ίνας σε φλόγα σπύριτου. Αν η φλόγα διατηρεί μπλε χρώμα (δηλαδή δεν δημιουργείται μια κιτρινωπή λάμψη) και η ίνα δεν σπάει, τότε η ίνα είναι άφλεκτη, αλλά αυτό δεν αποκλείει την περίπτωση να είναι υπερσταθεροποιημένη (overstabilized), δηλαδή να έχει υποστεί υπερβολική επεξεργασία και κατά συνέπεια, εκτεταμένη θερμική αποικοδόμηση [1]. Μια άλλη παράμετρος μέσω της οποίας ελέγχεται, αν έχει ολοκληρωθεί η σταθεροποίηση είναι η πυκνότητα των τελικών ινών. Αν και αυτή εξαρτάται και από την πυκνότητα της αρχικής ίνας, σε πολλές περιπτώσεις αναφέρεται ότι οι πλήρως σταθεροποιημένες ίνες έχουν πυκνότητα γύρω στο 1.6 g/cm³ [1], άλλοι ερευνητές ισχυρίζονται ότι για την παραγωγή ινών άνθρακα με υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό η πυκνότητα των θερμικά επεξεργασμένων ινών PAN πρέπει να είναι μεταξύ 1.34 και 1.39 g/cm³ [50] και άλλοι πως η πυκνότητα πρέπει να αυξηθεί από 1.17 g/cm³ στην ίνα PAN σε 1.40 g/cm³ [84]. Επίσης έχουν προταθεί και άλλες δοκιμές, πιο περίπλοκες, με τις οποίες μπορεί να ελεγχθεί, κατά πόσον είναι μια ίνα σταθεροποιημένη, όπως η απορρόφηση υγρασίας, το περιεχόμενο υδρογόνου [1] ή η μεταβολή της τάσης συρρίκνωσης [86], οι οποίες όμως απαιτούν χρονοβόρες αναλύσεις.

Εκτός από τις παραδοσιακές δοκιμές, μεγάλο ενδιαφέρον υπάρχει και για την εφαρμογή θερμοανλυτικών και φασματοσκοπικών μεθόδων. Το πλεονέκτημα αυτών των μεθόδων είναι ότι μπορεί να μετρηθεί με αρκετή ευκολία και σχετική ακρίβεια ο βαθμός μετατροπής των διαφόρων αντιδράσεων που συμβαίνουν κατά την θερμική επεξεργασία. Συνήθως αυτές οι μέθοδοι χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της μετατροπής ως συνάρτηση των παραμέτρων επεξεργασίας. Οι πιο συνηθισμένες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι η φασματοσκοπία FTIR [10, 64, 69, 87], η περίθλαση ακτίνων X [52, 45, 88] και το DSC [10 - 12 ,20, 36, 87,]. Όμως, ακόμα δεν έχει επιχειρηθεί να γίνει κάποια σύνδεση μεταξύ του βαθμού μετατροπής των επεξεργασμένων ινών PAN και του κατά πόσον αυτές οι ίνες είναι σταθεροποιημένες, υπερσταθεροποιημένες ή μη σταθεροποιημένες. Πιθανόν αυτό οφείλεται στο ότι ο βαθμός μετατροπής που αντιστοιχεί στην σωστή σταθεροποίηση είναι συνάρτηση των κατά περίπτωση μεταβλητών, όπως η σύσταση του αρχικού πολυμερούς.

Τελικά, η οξειδωτική σταθεροποίηση είναι η μετατροπή των ινών PAN με κατάλληλη οξειδωτική θερμική επεξεργασία σε σταθεροποιημένο υλικό, ικανό με επακόλουθη πυρόλυση να μετατραπεί σε ίνες άνθρακα με ικανοποιητικές ιδιότητες.

2.7. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

1. Peebles, L.H.; **Carbon fibers. Formation, structure and properties**, CRC Press, Boca Raton, 1995, p. 7-26.
2. Grassie, N.; Scott, G.; **Polymer degradation & stabilization**, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1988, p. 49-55, 82.
3. Rajalingam, P.; Radhakrishnan, G.; **Polyacrylonitrile precursor for carbon fibers**, J.M.S.- Rev. Macromol. Chem. Phys., C31 (1991), 301-310.
4. Gupta, A.K.; Paliwal, D.K.; Bajaj, P.; **Acrylic precursors for carbon fibers**, J.M.S. Rev. Macromol. Chem. Phys., C31 (1991), 1-89.
5. Henrici-Olive, G.; Olive, S.; **The chemistry of carbon fiber formation from polyacrylonitrile**, Adv. Polym. Sci., 51 (1983), 1-60.
6. Bajaj, P.; Roopanwal, A.K.; **Thermal stabilization of acrylic precursors for the production of carbon fibers: an overview**, J.M.S.- Rev. Macromol. Chem. Phys., 37 (1997), 97- 147.
7. Warner, S.B.; Peebles, L.H. Jr; Uhlmann, D.R.; **Oxidative stabilization of acrylic fibers. Part 2: Stabilization dynamics**, J. Mater. Sci., 14 (1979), 565- 572.
8. Chen, J.C.; Harrison, I.R.; **Modification of polyacrylonitrile (PAN) carbon fiber precursor via post- spinning plasticization and stretching in dimethyl formamide (DMF)**, Carbon, 40 (2002), 25- 45.
9. Fitzer, E.; **PAN- based Carbon Fibers- present state and trend of the technology from the viewpoint of possibilities and limits to influence and to control the fiber properties by the process parameters**, Carbon, 27 (1989), 621.
10. Bajaj, P.; Sreekumar, T.V.; Sen, K.; **Thermal behavior of acrylonitrile copolymers having methacrylic and itaconic acid comonomers**, Polymer, 42 (2001), 1707- 1718.
11. Gupta, A.K.; Paliwal, D.K.; Bajaj, P.; **Effect of an acidic comonomer on thermooxidative stabilization of polyacrylonitrile**, J. Appl. Polym. Sci., 58 (1995), 1161- 1174.
12. Gupta, A.K.; Paliwal, D.K.; Bajaj, P.; **Effect of the nature and mole fraction of acidic comonomer on the stabilization of polyacrylonitrile**, J. Appl. Polym. Sci., 59 (1996), 1819- 1826.
13. Grassie N. McGuchan R.; **Pyrolysis of Polyacrylonitrile and Related Polymers- V. Thermal analysis of polyacrylonitrile in the presence of additives**, Europ. Polym. J., 7 (1971), 1503- 1514.
14. Hay J. N.; **Thermal reactions of polyacrylonitrile**, J. Polym. Sci.; A6 (1968), 2127-2135.
15. Turner W.N., Johnson F. C.; **Pyrolysis of acrylic fiber in inert atmosphere. I. Reactions up to 4000**, J. Appl. Polym. Sci.; 13 (1969), 2073- 2084.
16. Grassie N.; McGuchan R.; **Pyrolysis of Polyacrylonitrile and Related Polymers- VI. Acrylonitrile copolymers containing carboxylic acid and amide structures**, Europ. Polym. J.; 8 (1972), 257- 269.
17. Grassie N.; McGuchan R.; **Pyrolysis of Polyacrylonitrile and Related Polymer- VII**, Europ. Polym. J., 8 (1972), 865-878.
18. Simitzis, J.; **Einfluss von MA-Copolymergehalt der PAN-Fasern auf ihr Pyrolyseverhalten während der Oxidation**, Coll. Polym. Sci., 255 (1977), 1074-1085.
19. Simitzis, J.; **Einfluss von MA-Copolymergehalt der PAN-Fasern auf ihr**

Pyrolyseverhalten während der Verkokung zur Herstellung von Kohlenstoff-Fasern, Coll. Polym. Sci., 255 (1977), 948-953.

20. Tsai, J.S.; Lin, C.H.; **Effect of comonomer composition on the properties of polyacrylonitrile precursor and resulting carbon fiber**, J. Appl. Polym. Sci., 43 (1991), 679- 685.
21. Xue, T.J.; McKinley, M.A.; Wilkie, C.A.; **The thermal degradation of polyacrylonitrile**, Polym. Degr. Stabil., 58 (1997), 193- 202.
22. Sanchez- Soto, P-J.; Aviles, M.A.; del Rio, J.C.; Gines, J.M.; Pasqual, J.; Perez-Rodriguez, J.L.; **Thermal study of the effect of several solvents on polymerization of acrylonitrile and their subsequent pyrolysis**, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 58-59 (2001),155- 172.
23. Mikolajczyk, T.; Krucinska, I.; Kamecka- Jedrzejczak, K.; **Correlation between copolymer characteristics, conditions of fiber formation and mechanical properties of PAN carbon fiber precursor Part II: Effect of intrinsic viscosity of acrylonitrilemethyl methacrylate copolymer on mechanical properties**, Textile Res. J., 59 (1989),557- 561.
24. Mikolajczyk, T.; Krucinska, I.; **Correlation between copolymer characteristics, conditions of fiber formation and mechanical properties of PAN carbon fiber precursor Part I: Effect of copolymer intrinsic viscosity distribution on mechanical properties**, Textile Res. J., 59 (1989), 536- 540.
25. Serkov, A.T.; Zlatoustova, L.A.; **Properties and use of chemical fibres. Strength of a carbon fibre as a function of the physicomechanical properties of the initial polyacrylonitrile fibre**, Fibre Chemistry, 32 (2002), 279- 281.
26. Newell, J.A.; *Carbon fibers*, in **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, J. Wiley, New York, 2004, από την σελίδα του Διαδικτύου: <http://www.mrw.interscience.wiley.com/epst/articles/pst039/frame.html>
27. Jain, M.J.; Abhiraman, A.S.; **Conversion of acrylonitrile- based precursor fibres to carbon fibres Part 1 A review of the physical and morphological aspects**, J. Mater. Sci., 22 (1987), 278- 300.
28. Simitzis, J.C.; *Polyacrylonitrile*, in **Handbook of Thermoplastics** (ed. Olabisi, O.), Marcel Dekker, New York, 1997, p. 177- 201.
29. Gupta, A.; Harrison, I.R.; **New aspects in the oxidative stabilization of PAN-based carbon fibers: II**, Carbon, 35 (1997), 809- 818.
30. Gupta, A.; Harrison, I.R.; **New aspects in the oxidative stabilization of PAN-based carbon fibers**, Carbon, 34 (1996), 1427- 1445.
31. Bahl, O.P.; Manocha, L.M.; **Effect of preoxidation conditions on mechanical properties of carbon fibers**, Carbon, 13 (1975), 297- 300.
32. Tsai, J.-S.; **Comparison of batch and continuous processes for producing carbon fibre based on PAN fibre**, J. Mater. Sci. Lett., 16 (1997), 361- 362.
33. Ko, T.-H.; **Influence of continuous stabilization on the physical properties and microstructure on PAN- based carbon fibers**, J. Appl. Polym. Sci., 42 (1991), 1949- 1957.
34. Balasubramanian, M.; Desai, P.; **Conversion of acrylonitrile- based precursor fibres to carbon fibres Part 2 Precursor morphology and thermooxidative stabilization**, J. Mater. Sci., 22 (1987), 301- 312.
35. Rogers, J.H.; Albus, E.T.; Sprague, P.S.; Wimberger, R.J.; **Oxidation oven**, US Patent 6,027,337, Feb. 22, 2000.

36. Bhat, G.S.; Peebles, L.H. Jr.; Abhiraman, A.S.; Cook, F.L.; **Rapid stabilization of acrylic fibers using ammonia: effect on structure and morphology**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 49 (1993), 2207- 2219.
37. Dietrich, J.; Hirt, P.; Herlinger, H.; **Electron- beam- induced cyclisation to obtain Cfibre precursors from polyacrylonitrile homopolymers**, *Eur. Polym. J.*, 32 (1996), 617- 623.
38. Mittal, J.; Mathur, R.B.; Bahl, O.P.; **Post spinning modification of PAN fibers-areview**, *Carbon*, 35 (1997), 1713- 1722.
39. Mathur, R.B.; Bahl, O.P.; Mittal, J.; **Advances in the development of highperformance carbon fibres from PAN precursor**, *Composites Sci. & Techn.*, 51 (1994), 223- 230.
40. Simitzis, J.; **Einfluss der γ - Bestrahlung auf das Pyrolyseverhalten der Polyacrylonitril-(PAN)Fasern**, *Atomkernenergie/ Kerntechnik*, 33 (1979), 52-56.
41. Simitzis, J.; **Untesuchung des Pyrolyseverhaltens und der Eigenschaften der mit γ - Strahlen vorbehalten Polyacrylonitril-(PAN)Fasern**, *Atomkernenergie/ Kerntechnik*, 38 (1981), 205-210.
42. Layden, G.K.; **Tensile response of polyacrylonitrile fibers during air heating**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 15 (1971), 1709-1715.
43. Rosenbaum, S.; **Polyacrylonitrile fiber behavior. I. Mechanisms of tensile response**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9 (1965), 2071-2084.
44. Kalashnik, A.T.; Panichkina, O.N.; Rudinskaya, G.Ya.; Serkov, A.T.; **Shrinkage mechanisms in thermooxidative stabilization of acrylic fibres**, *Fibre Chemistry*, 33 (2001), 132- 139.
45. Tsai, J.-S.; **Orientation change for polyacrylonitrile precursor during oxidation**, *J. Mat. Sci. Lett.*, 13 (1994), 1162- 1163.
46. Kalashnik, A.T.; **The role of different factors in creation of the structure of stabilized acrylic fibres**, *Fibre Chemistry*, 34 (2002), 10- 17.
47. Dalton, S.; Heatley, F.; Budd, P.M.; **Thermal stabilization of acrylonitrile fibers**, *Polymer*, 40 (1999), 5531- 5543.
48. Lee, J.K.; Shim, H.J.; Lim, J.C.; Choi, G.J.; Kim, Y.D.; Min, B.G.; Park, D.; **Influence of tension during oxidative stabilization on SO₂ adsorption characteristics of polyacrylonitrile (PAN) based activated carbon fibers**, *Carbon*, 35 (1997), 837- 843.
49. Wang, P.H.; **Aspects on prestretching of PAN precursor: shrinkage and thermal behavior**, *J. Polym. Sci.*, 67 (1998), 1185- 1190.
50. Bajaj, P.; Roopanwal, A.K.; **Thermal stabilization of acrylic precursors for the production of carbon fibers: an overview**, *J.M.S.- Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C37 (1997), 97- 147.
51. Martin, S.C.; Liggat, J.J.; Snape, C.E.; **In situ NMR investigation into the thermal degradation and stabilisation of PAN**, *Polym. Deg. Stabil.*, 74 (2001), 407- 412.
52. Mukhopadhyay, S.K.; Zhu, Y.; **Structure- property relationships of PAN precursor fibers during thermo- oxidative stabilization**, *Textile Res. J.*, 65 (1995), 25-31.
53. Tsai, J.-S.; **Cyclization propagation path during oxidation of polyacrylonitrile fibre**, *J. Mater. Sci. Lett.*, 13 (1994), 1448- 1450.
54. Chen, S.S.; Herms, J.; Peebles, L.H. Jr; Uhlmann, D.R.; **Oxidative stabilization of acrylic fibers. Part 5: The decolouration reaction**, *J. Mater. Sci.*, 16 (1981), 1490- 1510.

55. Memetea, L.T.; Billingham, N.C.; Then, E.T.H.; **Hydroperoxides in polyacrylonitrile and their role in carbon- fibre formation**, Polym. Deg. & Stab., 47 (1995), 189- 201.
56. Kirby, J.R.; Brandrup, J.; Peebles, L.H.; **On the chromophore of polyacrylonitrile. II. The presence of ketonic groups in polyacrylonitrile**, Macromolecules, 1 (1968), 53- 59.
57. Brandrup, J.; Kirby, J.R.; Peebles, L.H.; **On the chromophore of polyacrylonitrile. III. The mechanism of ketone formation in polyacrylonitrile**, Macromolecules, 1 (1968), 59-63.
58. Brandrup, J.; Peebles, L.H.; **On the chromophore of polyacrylonitrile. IV. Thermal oxidation of polyacrylonitrile and other nitrile-containing compounds**, Macromolecules 1 (1968), 64-72.
59. Kikuma, J.; Warwick, T.; Shin, H.-J.; Zhang, J.; Tonner, B.P.; **Chemical state analysis of heat- treated polyacrylonitrile fiber using soft X-ray spectrochemistry**, J. Electron. Spectrosc. Ralat. Phenom., 94 (1998), 271- 278.
60. Fitzer E.; Fiedler A. K.; Müller, D.J.; **Zur Herstellung von Kohlenstoff- Fasern mit hohem Elastizitätsmodul und hoher Festigkeit**, Chemie-Ing.-Techn., 43 (1971), 923- 931.
61. Peebles L.H.; Bradrup J.; **A chemical means of distinguishing between conjugated (carbon = carbon)_x and conjugated (carbon = nitrogen)_x bonds**, Macromolekulare Chem., 98 (1966), 189- 203.
62. Brandrup, J.; **On the chromophore of polyacrylonitrile. V. The oxidation of isobutyronitrile**, Macromolecules 1 (1968), 72-79.
63. Friedlander H. N.; Peebles L. H.; Brandrup, J.; Kirby J. R; **On the chromophore of polyacrylonitrile. VI. Mechanism of color formation in polyacrylonitrile**, Macromolecules 1 (1968), 79-86.
64. Fochler, H.S.; Mooney, J.R.; Ball, L.E.; Boyer, R.D.; Grasseli, J.G.; **Infrared and NMR spectroscopic studies of the thermal degradation of polyacrylonitrile**, Spectrochimica Acta, 41A (1985), 271- 278.
65. Gupta, A.K.; Paliwal, D.K.; Bajaj, P.; **Acrylic precursors for carbon fibers**, J.M.S. Rev. Macromol. Chem. Phys., C31 (1991), 1-89.
66. Ko, H.T.; Lin, C.H.; Ting, H.Y.; **Structural changes and molecular motion of polyacrylonitrile fibers during pyrolysis**, J. Appl. Polym. Sci, 37 (1989), 553- 566.
67. Grove, D.A.; Abhiraman, A.S.; **A mathematical model of solid- state thermooxidative stabilization of acrylic fibers**, Carbon, 30 (1992), 451-457.
68. Grove, D.A.; Abhiraman, A.S.; **Mathematical model of solid- state thermo-oxidative stabilization of acrylic precursors for carbon fibers**, Proceedings of XVIII Biennial Conference on Carbon, (1987), 34-35.
69. Unami, T.; Itoh, T.; Ohtani, H.; Tsuge, S.; **Structural study of polyacrylonitrile fibers during oxidative thermal degradation by pyrolysis- gas chromatography, solidstate ¹³C nuclear magnetic resonance, and Fourier transform infrared spectroscopy**, Macromolecules, 23 (1990), 2460- 2465.
70. Grassie N.; McGuchan N.; **Pyrolysis of Polyacrylonitrile and Related Polymers- III. Thermal analysis of preheated polymers**, Eur. Polym. J., 7 (1971), 1357- 1371.
71. Grassie N.; McGuchan N.; **Pyrolysis of Polyacrylonitrile and Related Polymers- II. Effect of sample preparation on the thermal behavior of polyacrylonitrile**, Eur. Polym. J., 7 (1971), 1091- 1104.
72. Thuenemann, A.F.; Ruland, W.; **Lamellar mesophases in polyacrylonitrile: a**

- synchrotron small- angle X- ray scattering study**, *Macromolecules*, 33 (2000), 2626-2631.
73. Thuenemann, A.F.; **Dielectric relaxation of polyacrylonitrile in its pristine and cyclized stage**, *Macromolecules*, 33 (2000), 1790- 1795.
74. Bredas, J.L.; Salaneck, W.R.; **Electronic– structure evolution upon thermal treatment of polyacrylonitrile: a theoretical investigation**, *J. Chem. Phys.*, 85 (1986), 2219- 2226.
75. Zhu, Y.; Wilding, M.A.; Mukhopadhyay, S.K.; **Fibre- on- fibre abrasion in oxidised polyacrylonitrile**, *J. Text. Inst.*, 87 (1996), 417-430.
76. Ko, T.-H.; **Preparation of flame resistant fibers from polyacrylonitrile fibers**, *Mat. Chem. Phys.*, 38 (1994), 289- 296.
77. Pospisil, J.; Samic, M.; Zieba, J.; **Third- order nonlinear optical properties of a ladder polymer obtained by pyrolysis of polyacrylonitrile**, *Eur. Polym. J.*, 34 (1998), 899- 904.
78. Warner, S.B.; Peebles, L.H. Jr; Uhlmann, D.R.; **Oxidative stabilization of acrylic fibers. Part 4: Moisture sensitivity**, *J. Mater. Sci.*, 14 (1979), 2764- 2765.
79. Wang, P.; Hong, K.; Zhu, Q.; **The reduction property of thermally treated polyacrylonitrile fibers**, *Polymer*, 37 (1996), 5533- 5535.
80. Jain, M.J.; Abhiraman, A.S.; **Conversion of acrylonitrile- based precursor fibres to carbon fibres Part 1 A review of the physical and morphological aspects**, *J. Mater. Sci.*, 22 (1987), 278- 300.
81. Mathur, R.B.; Bahl, O.P.; Mittal, J.; **Advances in the development of highperformance carbon fibres from PAN precursor**, *Composites Sci. & Techn.*, 51 (1994), 223- 230.
82. Bahl, O.P.; Shen, Z.; Gerard Lavin, J.; Ross, R.A.; *Manufacture of carbon fibers*, in **Carbon fibers** (ed. Donnet, J.-B.; Wang, T.K.; Rebouillat, S.; Peng, J.C.M.), 3rd ed., Marcel Dekker, New York, 1998, pp. 1-84.
83. Oberlin, A.; Bonnamy, S.; Lafdi, K.; *Structure and texture of carbon fibers*, in **Carbon fibers** (ed. Donnet, J.-B.; Wang, T.K.; Rebouillat, S.; Peng, J.C.M.), 3rd ed., Marcel Dekker, New York, 1998, pp. 85-159.
84. Chung, D.D.L.; **Carbon fiber composites**, Butterworth- Heinmann, Boston, 1994, pp. 3-78.
85. Manocha, L.M.; *Carbon fibers*, in **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**, Elsevier, 2001, pp.906-916.
86. Ogawa, H.; Sato, K.; **Oxidation behavior of polyacrylonitrile fibers evaluated by the new stabilization index**, *Carbon*, 33 (1995), 783- 788.
87. Zhu, Y.; Wilding, A.; Mukhopadhyay, S.K.; **Estimation, using infrared spectroscopy, of the cyclization of poly(acrylonitrile) during the stabilization stage of carbon fibre production**, *J. Mat. Sci.*, 31 (1996), 3831- 3837.
88. Tsai, J.-S.; **Comparison of batch and continuous processes for producing carbon fibre based on PAN fibre**, *J. Mater. Sci. Lett.*, 16 (1997), 361- 362.

3. ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

3.1. Γενικά

Ίνες άνθρακα παρασκευάστηκαν για πρώτη φορά το 1879 από τον T. Edison με πυρόλυση κυτταρινικών ινών. Αυτές οι ίνες όμως είχαν πολύ μικρή μηχανική αντοχή, αλλά χρησιμοποιήθηκαν ως νήματα πυρακτώσεως σε ηλεκτρικούς λαμπτήρες. Πολύ μικρή ομοιότητα με αυτές τις ίνες έχουν οι ίνες άνθρακα της σύγχρονης τεχνολογίας, οι οποίες εμφανίζουν πολύ υψηλή μηχανική αντοχή και πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας και ταυτόχρονα χαμηλή πυκνότητα. [1]

Για πρώτη φορά παρασκευάστηκαν εύκαμπτες ίνες άνθρακα το 1959 πάλι με βάση την κυτταρίνη (στη μορφή rayon). Το 1961 ο A. Shindo παρασκεύασε ίνες άνθρακα με βάση το πολυακρυλονιτρίλιο, ανοίγοντας έτσι πρακτικά τον δρόμο για την ανάπτυξη ενός νέου υλικού τεχνολογικής σημασίας. Την ανάπτυξη αυτή διευκόλυνε γύρω στα 1960 η ανάγκη για νέα υλικά της αεροναυπηγικής και της διαστημικής βιομηχανίας, όπου είχε διαπιστωθεί ότι οι ίνες υάλου (που από το 1941 εφαρμόζοντο σε άλλους τομείς ως “ενισχυμένος πολυεστέρας με ίνες υάλου”) δεν μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ουσιαστικά σε αυτές τις βιομηχανίες λόγω του χαμηλού μέτρου ελαστικότητάς τους, παρά την υψηλή μηχανική αντοχή τους. Αυτό συνετέλεσε στην εντατικοποίηση της έρευνας σχετικά με νέα υλικά, καρπός της οποίας υπήρξε η ανάπτυξη των υψηλού μέτρου ελαστικότητας ινών βορίου και ινών άνθρακα. Έτσι έγινε ένα σημαντικό βήμα για την εφαρμογή πολυμερών ενισχυμένων με ίνες για την κατασκευή σημαντικά ελαφρότερων και ανθεκτικότερων αντικειμένων, τα οποία υφίστανται έντονες και ποικίλες απαιτήσεις καταπονήσεων [1].

Οι ίνες άνθρακα με βάση το PAN αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό των παραγομένων ινών άνθρακα (περισσότερο από το 70 % της παγκόσμιας παραγωγής). Στην δεκαετία του 1970 προτάθηκε η παραγωγή ινών άνθρακα από πίσσα και εισήλθαν στην παραγωγή τέτοιου είδους ίνες άνθρακα, οι οποίες εκτιμάτο ότι για λόγους φθηνής πρώτης ύλης θα αντικαθιστούσαν τελικά πλήρως το PAN. Παρόλα αυτά, οι συγκεκριμένες ίνες δεν έχουν καταφέρει να ανταγωνιστούν τις ίνες άνθρακα από PAN σε επίπεδο αντοχής σε εφελκυσμό (αν και έχουν γενικά μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας), ενώ και στο επίπεδο κόστους η διαφορά τους είναι μικρή (και μάλιστα, οι ίνες άνθρακα από μεσοφασική πίσσα έχουν αρκετά μεγαλύτερο κόστος από τις ίνες άνθρακα από PAN, με τυπικά κόστη 90 \$/ kg και 60 \$/ kg, αντίστοιχα [2]) με αποτέλεσμα οι ίνες άνθρακα από πίσσα να δρουν συμπληρωματικά στις ίνες άνθρακα από PAN και όχι ανταγωνιστικά [1- 6].

Γενικά οι ίνες άνθρακα είναι ένα από τα σπουδαιότερα υλικά που χρησιμοποιούνται σε τομείς υψηλής τεχνολογίας, χάρις στον συνδυασμό πάρα πολύ καλών ιδιοτήτων, όπως χαμηλή πυκνότητα, υψηλή αντοχή, καλή αντίσταση σε χημικούς και περιβαλλοντικούς παράγοντες και ικανότητα να αντέχουν στις υψηλές θερμοκρασίες. Χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο ως μέσο ενίσχυσης με χαμηλής πυκνότητας μήτρες, αλλά οι εφαρμογές τους είναι στην πραγματικότητα πολύ ευρύτερες και τα πεδία εφαρμογών τους ολοένα και διευρύνονται [7].

3.2. Πρόδρομα υλικά για την παραγωγή ινών άνθρακα

3.2.1. Πολυακρυλονιτρίλιο (PAN)

Σε σχέση με όλα τα άλλα πρόδρομα υλικά, το PAN αποδείχτηκε το πιο κατάλληλο για την παραγωγή ινών άνθρακα από πλευράς συνολικού περιεχόμενου άνθρακα (67%), υψηλότερης απόδοσης σε άνθρακα (~54 %, περισσότερο από το 80 % με βάση τον περιεχόμενο άνθρακα), κατεργασίας, δομής, ιδιοτήτων και κόστους. Ως αποτέλεσμα, όπως ήδη αναφέρθηκε, οι ίνες άνθρακα με βάση το PAN αποτελούν

σήμερα περισσότερο από το 70 % της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής ινών και χρησιμοποιούνται στην πλειοψηφία των υψηλής τεχνολογίας συνθέτων υλικών [4].

Η θερμική σταθερότητα των ινών PAN αναγνωρίστηκε αμέσως μετά την ανάπτυξή τους στην δεκαετία του 1940. Εκείνη την περίοδο, οι μόνες γνωστές ίνες που δεν τήκονταν κάτω από τις θερμοκρασίες εξανθράκωσης, οπότε μπορούσαν να διατηρήσουν τον ινώδη χαρακτήρα σε αυτές τις θερμοκρασίες, ήταν οι ίνες ομοπολυμερούς PAN και οι κυτταρινικές ίνες. Η πρώτη αναφορά στην βιβλιογραφία ότι οι ίνες PAN μπορούν να καταστούν αντιτυρικές με θερμική επεξεργασία στους 200 °C, σε αδρανή ατμόσφαιρα ή αέρα, έγινε το 1950. Λίγο αργότερα εισήχθησαν στην αγορά αντιτυρικά υφάσματα με βάση τις ίνες PAN, με την κοινή ονομασία «μαύρο ορλόν». Η πρώτη εκτεταμένη μελέτη στην ανθρακοποίηση και γραφίτοποίηση του PAN έγινε από τον Shindo στην Ιαπωνία το 1959, όπου αμέσως φάνηκε η αξία της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας πριν την ανθρακοποίηση. Αν και οι μηχανικές ιδιότητες των πρώτων ινών άνθρακα από PAN ήταν πολύ καλύτερες από τις αντίστοιχες ίνες άνθρακα από rayon εκείνης της εποχής, με τα σημερινά δεδομένα δεν μπορούν να θεωρηθούν ούτε υψηλής αντοχής, αλλά ούτε υψηλού μέτρου ελαστικότητας. Ένα από τα προβλήματα ήταν, ότι δεν υπήρχαν εκείνη την εποχή κατάλληλες πύργους ίνες PAN για μετατροπή σε ίνες άνθρακα. Είτε περιείχαν λάθος συμμοномерές, είτε η δομή τους ήταν ακατάλληλη, είτε είχαν πάρα πολλές ατέλειες και ακαθαρσίες. Η κατάλληλη ίνα υπήρχε στην Βρετανία και η μελέτη της από την ομάδα των Watt, Johnson et al. στο Royal Aircraft Establishment (RAE) αποτέλεσε την βάση για την ανάπτυξη ινών άνθρακα υψηλής ποιότητας. Το 1965 αυτή η ομάδα ερευνητών έδειξε, ότι για την παραγωγή ινών άνθρακα μεγάλης αντοχής και υψηλού μέτρου ελαστικότητας είναι απαραίτητος ο τανυσμός των ακρυλικών ινών κατά την σταθεροποίηση. Η ίδια ομάδα ανακάλυψε, ότι εκτός από την παραγωγή ινών άνθρακα υψηλού μέτρου με επεξεργασία στους 2500 °C (που τις ονόμασαν τύπου I), με θερμική επεξεργασία στην περιοχή 1000-1500 °C παράγονται ίνες άνθρακα με πολύ μεγαλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό, ίνες που ονόμασαν τύπου II [4, 8, 9].

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στις ιδιότητες των ινών άνθρακα από PAN μεγάλο ρόλο παίζουν οι ιδιότητες των πύργων ινών PAN, που με την σειρά τους εξαρτώνται από το αρχικό πολυμερές και τις συνθήκες ινοποίησης. Το PAN που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ινών άνθρακα υψηλής αντοχής ή υψηλού μέτρου ελαστικότητας είναι συμπολυμερές μεγάλου μοριακού βάρους (μέσο μοριακό βάρος $\sim 2.6 \cdot 10^5$), όπου τουλάχιστον 90 % του περιεχομένου είναι δομικές μονάδες ακρυλονιτριλίου. Συνήθη συμμοномерή είναι ο ακρυλικός μεθυλεστερας, το ιτακονικό οξύ, το μεθακρυλικό οξύ, η ακρυλαμίδα, τα άλατα τεταρτοταγούς αμμωνίου ή αμίνης ή συνδυασμός κάποιων από τα παραπάνω. Σχετικά με τις συνθήκες ινοποίησης έχει βρεθεί, ότι ακρυλικές ίνες προερχόμενες από ινοποίηση μέσω διαλυμάτων ανόργανων αλάτων αποτελούν, από πολλές πλευρές, καλύτερο πρόδρομο υλικό για την παραγωγή ινών άνθρακα. Το τρισδιάστατο πλέγμα των ινιδίων που υπάρχει στις ίνες PAN, το οποίο είναι γενικά παράλληλα διευθετημένο ως προς τον άξονα της ίνας, φαίνεται ότι είναι ο πρόδρομος του γραφενικού (graphene) πλέγματος που αναπτύσσεται με την ανθρακοποίηση. Για την παραγωγή ινών άνθρακα χρησιμοποιούνται ακρυλικές ίνες από υγρή, ξηρά και ινοποίηση τήγματος, αν και πλέον οι μεγαλύτεροι παραγωγοί ινών άνθρακα χρησιμοποιούν ως μέθοδο ινοποίησης του PAN τον ξηρό ψεκασμό/υγρά κλώση, που οδηγεί σε βελτιωμένες ίνες άνθρακα. Οι συνθήκες ινοποίησης επιδρούν και αυτές στις ιδιότητες των τελικών ινών. Για παράδειγμα, έχει βρεθεί, πως για βελτίωση των παραγόμενων ινών άνθρακα είναι απαραίτητο η ινοποίηση να γίνει σε συνθήκες καθαρού δωματίου. Για την παραγωγή υψηλής ποιότητας ινών άνθρακα

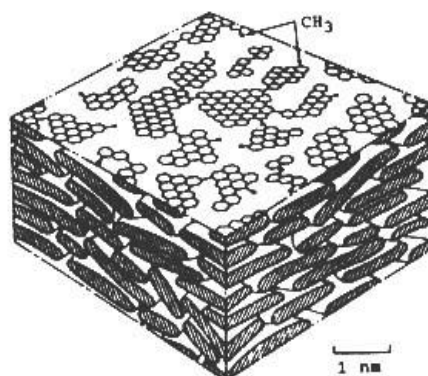
είναι απαραίτητη η χρήση πρόδρομων ινών PAN με μικρή διάμετρο (0.7- 1.2 denier), καλύτερο δυνατόν προσανατολισμό, μεγαλύτερο κατά το δυνατόν κρυσταλλικό περιεχόμενο και μικρή ενέργεια ενεργοποίησης για την κυκλοποίηση. Για αυτούς τους λόγους, οι ίνες PAN που χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες για την παραγωγή ινών άνθρακα παράγονται κάτω από ειδικές ελεγχόμενες συνθήκες και ονομάζονται διεθνώς SAF (special acrylic fibers) [4, 8, 10]. Όμως, πρέπει να σημειωθεί ότι η μορφολογία που αναπτύσσεται κατά την ινοποίηση μπορεί να είναι πολύ διαφορετική, ανάλογα με τις συνθήκες αυτής της διεργασίας. Οι πρόδρομες ίνες με διαφορετικές μορφολογίες, πάρα την ίδια χημική σύσταση και το ίδιο ντενιέ, μπορεί να χρειάζονται αρκετά διαφορετικές συνθήκες σταθεροποίησης και ανθρακοποίησης προκειμένου να παράγουν ίνες άνθρακα με καλές μηχανικές ιδιότητες [11].

Μεγάλο ρόλο στην παραγωγή ινών άνθρακα παίζει και η επεξεργασία μετά την ινοποίηση των πρόδρομων ακρυλικών ινών. Για παράδειγμα, έχει αναφερθεί, ότι η τροποποίηση με υπερμαγγανικό κάλιο οδηγεί σε πλήρη γραφίτοποίηση σε θερμοκρασία χαμηλότερη κατά 200 °C. Η επεξεργασία των τροποποιημένων ινών σε θερμοκρασίες άνω των 2000 °C δίνει ίνες με μεγαλύτερη πυκνότητα, καλύτερο προτιμώμενο προσανατολισμό (preferred orientation), μικρότερο βαθμό τυχαιοποίησης (degree of randomness), μεγαλύτερο μέγεθος στοίβαξης (stacking size), μικρότερη ηλεκτρική αντίσταση και υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας (βελτίωση της τάξης 20- 40 % σε κάθε περίπτωση), αλλά όμως μικρότερη αντοχή σε εφελκυσμό. Η πιθανότερη εξήγηση για τα παραπάνω είναι, ότι το μαγγάνιο δρα ως καταλύτης για την γραφίτοποίηση και στο τελικό προϊόν το μαγγάνιο είναι τοποθετημένο στα όρια των κρυσταλλικών επιπέδων, οπότε και δημιουργεί ισχυρούς χημικούς δεσμούς με τα π-βενζενικά συμπλέγματα του άνθρακα ανάμεσα σε δύο γραφίτικά στρώματα (δίνοντας ένα σύνθετο τύπου σάντουιτς) [12].

3.2.2. Πίσσα

Η διεργασία της παραγωγής ινών άνθρακα από πίσσα στηρίζεται στην παρατήρηση που έκανε ο Otani το 1963, δηλαδή ότι κάποιες πίσσες είναι ινοποιήσιμες και μπορούν να μετατραπούν σε ίνες άνθρακα. Η εισαγωγή τέτοιων ινών άνθρακα στην αγορά, οι οποίες ανήκουν στην κατηγορία των ινών χαμηλού μέτρου ελαστικότητας, έγινε το 1970. Το 1976 κατασκευάστηκαν οι πρώτες ίνες υψηλού μέτρου ελαστικότητας με βάση την μεσοφασική πίσσα [9]. Οι πίσσες αποτελούν μια ευρεία κατηγορία πολυαρωματικών και κυκλοαλειφατικών υδρογονανθράκων (με 3-8 συγκολλημένους δακτυλίους) που περιέχουν γραμμικές αλειφατικές πλευρικές αλυσίδες, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.1**. Προέρχονται από την διύλιση του πετρελαίου, την καταστροφική απόσταξη του γαιάνθρακα ή των φυσικών ασφάλτων, από την πυρόλυση του PVC, ή από την πυρόλυση ενός αριθμού καθαρών ενώσεων, όπως το ναφθαλένιο, τα μεθυλοναφθαλένια, τα ανθρακένια κλπ. Πίσσα μπορεί να παραχθεί ακόμα και από αζωτούχες πρώτες ύλες, δηλαδή και από το PAN. Η πίσσα από PAN προκύπτει με θέρμανση μέχρι τους 300 °C σε ατμόσφαιρα αργού. Σε μια τέτοια περίπτωση, δημιουργούνται αρωματικές δομές πυριδινικού τύπου, αλλά σε υψηλότερες θερμοκρασίες μετατρέπονται σταδιακά σε τετραεδρικό άζωτο. Όταν γίνεται οξειδωση μετά την πυρόλυση της πίσσας του PAN, τα πυριδινικά άζωτα μετατρέπονται σε πυριδονικά [13]. Τα μοριακά βάρη των πολυαρωματικών είναι μεταξύ 200 και 1000 και εξαιτίας τις μεγάλης διασποράς στο μέγεθος που εμφανίζουν οι φυσικές πίσσες (προερχόμενες πχ. από ορυκτό άνθρακα ή πετρέλαιο), η τήξη τους γίνεται σε ευρεία περιοχή. Η παρατεταμένη θέρμανση στους 400- 500 °C μιας ισοτροπικής πίσσας με υψηλό αρωματικό περιεχόμενο (διεργασία που αναφέρεται ως θερμικός πολυμερισμός), παράγει ένα ανισότροπο, υγροκρυσταλλικό υλικό,

χαρακτηριζόμενο ως μεσοφασική πίσσα, αποτελούμενο από πολυαρωματικές δομές. Η αντίδραση διαμόρφωσης, όπως και ο βαθμός μετατροπής της μεσοφασικής πίσσας εξαρτάται από τον λόγο υδρογόνου προς άνθρακα των αρωματικών πισσών και την θερμοκρασία της κατεργασίας. Εκτός από τον θερμικό πολυμερισμό, μεσοφασική πίσσα μπορεί να παραχθεί και με άλλες τεχνικές, όπως εκχύλιση με διαλύτη, υπερκρίσιμη εκχύλιση, ή καταλυτικό πολυμερισμό [4, 5].



Σχήμα 3.1. Δομή μεσοφασικής πίσσας [5]

Η πίσσα ινοποιείται μέσω τήγματος. Όμως, παρ' ότι η ινοποίηση μέσω τήγματος είναι- φαινομενικά- πιο απλή διεργασία σε σχέση με την ινοποίηση μέσω διαλύματος του PAN, οι τεχνικές δυσκολίες που δημιουργεί η πρώτη ύλη είναι πάρα πολύ μεγάλες. Οι πίσσες που χρησιμοποιούνται τήκονται σε υψηλές θερμοκρασίες (αναφέρονται θερμοκρασίες της τάξης των 360 °C), ενώ αν το χρησιμοποιούμενο υλικό είναι μίγμα ισοτροπικής και ανισοτροπικής πίσσας, τότε ελλοχεύει ο κίνδυνος να γίνει διαχωρισμός φάσεων κατά την ινοποίηση. Η ρεολογική συμπεριφορά των πισσών χαρακτηρίζεται ως αυτή των ψευδοπλαστικών υγρών με θιξοτροπικό χαρακτήρα. Χαρακτηριστική είναι η πολύ υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης ροής των πισσών (100- 200 kJ/mol, την στιγμή που ο πολυεστέρας έχει 54 kJ/mol), κάτι που καθιστά την ρεολογική τους συμπεριφορά εξαιρετικά ευαίσθητη στην θερμοκρασία [4, 5, 8].

Η διάμετρος της ίνας ελέγχεται από τις τεχνικές παραμέτρους της ινοποίησης (όπως την ταχύτητα περιτύλιξης), αλλά το πιο σημαντικό είναι, ότι είναι δυνατόν να μεταβληθεί η μορφολογία της διατομής της ίνας αλλάζοντας τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της ροής και της φιλιέρας. Μάλιστα, σε αυτό το επίπεδο έχουν προταθεί και θεωρητικά μοντέλα για την πρόβλεψη της διατομής ινών άνθρακα από πίσσα, χρησιμοποιώντας θεωρίες για την ιξωδοελαστική συμπεριφορά νηματικών υγρών κρυστάλλων σε συνδυασμό με την γεωμετρική θεώρηση εισαγωγής ατελειών δομής στην διατομή της ίνας. Τα αποτελέσματα δείχνουν, ότι μπορεί να προβλεφθεί η δημιουργία δύο δομών: της επίπεδης ακτινικής (planar radial) και της επίπεδης πολικής (planar polar). Η πρώτη δομή (επίπεδη ακτινική) προτιμάται στις χαμηλές θερμοκρασίες και με παχύτερες ίνες, ενώ η δημιουργία της δεύτερης δομής προωθείται από την ύπαρξη υψηλών θερμοκρασιών και λεπτότερων ινών [4, 5, 8, 14].

Προκειμένου οι ίνες πίσσας να μην τακούν ή συγκολληθούν μεταξύ τους κατά την θερμική επεξεργασία υψηλών θερμοκρασιών, είναι απαραίτητη η σταθεροποίησή τους. Κατ' αναλογία με τις ίνες PAN, η σταθεροποίηση γίνεται με θέρμανση για 2-3 h γύρω στους 250°C, σε ατμόσφαιρα αέρα, αν και σε αυτή την περίπτωση ο ταυνοσμός των ινών δεν είναι απαραίτητος. Η σταθεροποίηση εξαρτάται από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T_g) της πίσσας: οι πίσσες με υψηλό T_g σταθεροποιούνται σε

μεγαλύτερες θερμοκρασίες, όπου η διάχυση του οξυγόνου γίνεται ταχύτερα και άρα απαιτείται μικρότερος χρόνος κατεργασίας. Αν η σταθεροποίηση γίνει σε ανεπαρκή χρόνο, δημιουργείται βαθμίδα συγκέντρωσης οξυγόνου κατά την ακτίνα της ίνας και μπορεί να δημιουργηθεί φαινόμενο επιδερμίδας- πυρήνα [1, 5, 6].

3.2.3. Κυτταρίνη

Οι ίνες άνθρακα από αναγεννημένη κυτταρίνη (rayon) ήταν οι πρώτες που παρήχθησαν εμπορικά και παρέμειναν κυρίαρχες μέχρι και τις αρχές της δεκαετίας του 1970. Αν και πλέον η πλειοψηφία των παραγόμενων ινών άνθρακα προέρχεται είτε από ίνες PAN είτε από μεσοφασική πίσσα, η πυρόλυση των κυτταρινικών ινών και η ανάπτυξη ινών άνθρακα με μεγάλο μέτρο ελαστικότητας από αυτές είναι σημαντική από την πλευρά της βασικής χημείας της ανθρακοποίησης. Για την παραγωγή ινών άνθρακα χρησιμοποιείται μια ειδική, υψηλής κρυσταλλικότητας ίνα, η οποία δεν πρέπει να περιέχει ατέλειες ή εγκλείσματα. Στην αρχή γίνεται θερμοκρασιακή επεξεργασία χαμηλής θερμοκρασίας (200- 400°C), κατά προτίμηση σε ατμόσφαιρα αέρα για να σταθεροποιηθούν οι ίνες, ακολουθούμενη από πυρόλυση στους 1000 °C σε αδρανή ατμόσφαιρα. Κατά τα αρχικά στάδια της διάσπασης της λευογλυκοζάνης υπάρχει έκλυση H₂O, CO, CO₂, CH₄ κλπ. αερίων, ενώ στην συνέχεια γίνεται επαναδιάταξη των επιπέδων. Η έκλυση αυτών των αερίων σημαδεύει τον τραυματισμό του βασικού κορμού της ίνας και προκαλούν την απώλεια μεγάλης ποσότητας άνθρακα από την ίνα, για αυτό και η τελική απόδοση σε εξανθράκωμα της κυτταρίνης είναι μόλις 10- 15%. Αυτά είναι τα πιο σπουδαία στάδια της παραγωγής ινών άνθρακα από κυτταρίνη. Η υψηλή κρυσταλλική τάξη του πρόδρομου υλικού χάνεται εξαιτίας της διάσπασης των γλυκοζιδικών δεσμών κατά την πυρόλυση, με αποτέλεσμα γραμμική συρρίκνωση της τάξης του 20- 25 % και μείωση της διατομής κατά 40- 60 %. Οι ίνες άνθρακα από κυτταρίνη είναι μικρής πυκνότητας (1.6- 1.7 g/ cm³), μικρής αντοχής σε εφελκυσμό (400- 600 GPa) και με μέτρο ελαστικότητας 30- 50 GPa. Τέτοιου είδους ίνες είναι καλές μόνο για μη κατασκευαστικές εφαρμογές, όπως ως ενεργοποιημένες ίνες άνθρακα. Η κατεργασία των πρόδρομων υλικών με οξέα κατά Lewis ή αμμωνία περιορίζει την αποικοδόμηση της λευογλυκοζάνης, μειώνει την δημιουργία πίσσας και αυξάνει την απόδοση σε εξανθράκωμα. Οι ιδιότητες των ινών άνθρακα από κυτταρίνη βελτιώνονται με περαιτέρω θερμική κατεργασία στους 2500- 3000 °C, ιδιαίτερα, όταν η θερμική κατεργασία γίνει υπό τάση (γραφιτοποίηση υπό τάση). Σε αυτή την θερμοκρασιακή περιοχή οι ίνες εμφανίζουν πλαστικότητα και έτσι, με την εφαρμογή τάσης, είναι δυνατός ο προσανατολισμός των γραφιτικών επιπέδων. Αν και τέτοιες ίνες έχουν καλές μηχανικές ιδιότητες, είναι όμως εξαιρετικά ακριβές [4, 5, 10, 15].

3.2.4. Άλλα πρόδρομα υλικά

Εκτός των προαναφερθέντων υλικών, οι ίνες άνθρακα μπορούν να παραχθούν και από την ανθρακοποίηση υλικών, όπως ίνες πολυ (βινυλικής αλκοόλης), βουταδιένιο, φαινολικές ρητίνες, πολυαμίδια, πολυφαινυλένιο, πολυβενζιμιδαζόλες, πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο και πολυβινυλοχλωρίδιο. Επίσης, ένας άλλος τρόπος παραγωγής ινών άνθρακα είναι η καταλυτική χημική εναπόθεση ατμών (ανεπτυγμένες από ατμούς ίνες άνθρακα, vapor grown carbon fibers- VGCF), κατά την οποία γίνεται καταλυτική διάσπαση ενός υδρογονάνθρακα όπως το βενζόλιο, το μεθάνιο ή το προπάνιο στους 100-1500 °C παρουσία καταλύτη (μέταλλο μετάπτωσης- Fe, Ni ή Co- ή οργανομεταλλική ένωση- π.χ. φερροκένιο) [4].

Για την παραγωγή γενικής χρήσεως ινών άνθρακα έχει προταθεί η χρήση λιγνίνης. Οι αναφερόμενες στην βιβλιογραφία μέθοδοι χρησιμοποιούν μη εμπορικούς τύπους λιγνίνης, αλλά ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζει η επιλογή λιγνίνης από εμπορικά διαθέσιμους τύπους της. Σε ένα σχετικό άρθρο, προτάθηκε μια βελτιωμένη μέθοδος και εξετάστηκε, κατά πόσο είναι δυνατή η παραγωγή ινών από kraft- λιγνίνη μαλακού ξύλου (softwood kraft lignin- SWKL) και σκληρού ξύλου (hardwood kraft lignin- HWKL) και λιγνίνη τύπου Alcell. Η λιγνίνη μαλακού ξύλου δεν είναι δυνατόν να νηματοποιηθεί, γι' αυτό και δεν μπορεί να δώσει ίνες άνθρακα. Οι άλλοι δύο τύποι είναι δυνατόν να νηματοποιηθούν, ειδικότερα δε με την προσθήκη πολυαιθυλενοξειδίου- PEO διευκολύνεται η θερμική ινοποίηση. Όμως, τα μίγματα HWKL/ PEO με περιεκτικότητα σε PEO πάνω από 5 % και όλα τα μίγματα Alcell/ PEO είναι θερμικά ασταθή και παρουσιάζουν συγκόλληση των ινιδίων κατά την περαιτέρω ανθρακοποίηση. Πριν την ινοποίηση, οι λιγνίνες υφίστανται θερμική προκατεργασία, προκειμένου εν πρώτοις να απομακρυνθούν οι πτητικές ακαθαρσίες που θα διατάρασσαν την συνοχή της ίνας στην επακόλουθη ινοποίηση και κατά δεύτερον να μειωθεί η περιεκτικότητα σε υδροξύλια και οι συνεπαγόμενες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, συμπυκνώνοντας το μόριο της λιγνίνης. Η ινοποίηση με την ακόλουθη σταθεροποίηση (στους 250 °C για 1 h) προκαλεί αλλαγή του χαρακτήρα των λιγνινών, από αυτή του θερμοπλαστικού σε αυτόν του θερμοσκληρυνμένου. Αυτό επιτρέπει στις ίνες με βάση την λιγνίνη να διατηρούν την ινώδη μορφή και κατά την διάρκεια της ανθρακοποίησης. Η συνολική απόδοση των ινών άνθρακα με βάση την λιγνίνη είναι 40 % για την λιγνίνη τύπου Alcell και 45 % για την kraft λιγνίνη, μεγαλύτερη από την απόδοση της πετραιλαϊκής πίσσας (33.4%). Οι θερμοκρασίες και οι χρόνοι σταθεροποίησης και ανθρακοποίησης είναι χαρακτηριστικοί για ισοφασικές πίεσες χαμηλού σημείου τήξεως. Οι μετρούμενες μηχανικές ιδιότητες των ινών από λιγνίνη είναι ίσες ή και ανώτερες σε σχέση με τις τιμές μηχανικών ιδιοτήτων για τις αναφερόμενες στην βιβλιογραφία ίνες άνθρακα, παραγόμενες από μη εμπορικούς τύπους λιγνίνης [16].

3.3. Ανθρακοποίηση

Η ανθρακοποίηση των σταθεροποιημένων ινών γίνεται σε θερμοκρασίες πάνω από 1000 °C σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου (συνήθως άζωτο), ενώ για την παραγωγή ινών άνθρακα πολύ υψηλού μέτρου ελαστικότητας γίνεται και γραφίτιοποίηση, δηλ. θερμική επεξεργασία πάνω από τους 2000 °C, μέχρι και τους 3000 °C, σε ατμόσφαιρα αργού ή κενό. Το άζωτο δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως αδρανές αέριο πάνω από τους 2000 °C γιατί αντιδρά με τον άνθρακα προς παραγωγή κυανογενίου (cyanogen) [1, 5, 6].

Κατά την ανθρακοποίηση, οι σταθεροποιημένες ίνες χάνουν το σύνολο του μη ανθρακικού περιεχομένου τους με την μορφή πτητικών αερίων. Τα εκλύόμενα αέρια είναι [6, 11, 15] :

- I. Με βάση το άζωτο: υδροκυάνιο (HCN, κυρίως μεταξύ 600 και 900 °C), αμμωνία (NH₃, κυρίως μεταξύ 350 και 700 °C) και άζωτο (N₂, κυρίως πάνω από τους 1100 °C).
- II. Με βάση το οξυγόνο: διοξείδιο του άνθρακα (CO₂, κυρίως μεταξύ 300 και 400 °C), μονοξείδιο του άνθρακα (CO, κυρίως πάνω από τους 700 °C) και νερό (H₂O, κυρίως μεταξύ 300 και 500 °C).
- III. Αλλά απαέρια: μεθάνιο (CH₄, μεταξύ 500 και 600 °C) και υδρογόνο (H₂, κυρίως πάνω από τους 700 °C).

Η ανθρακοποίηση πρέπει να γίνεται με ελεγχόμενο χαμηλό ρυθμό, έτσι ώστε τα εκλύόμενα αέρια να μην δημιουργήσουν ατέλειες στις παραγόμενες ίνες. Όμως, στις

ίνες υψηλής αντοχής είναι απαραίτητο να διατηρηθεί ένα ποσοστό αζώτου στην δομή, προκειμένου να υπάρχει μεγαλύτερη μοριακή κινητικότητα, για αυτό και σε αυτού του τύπου τις ίνες άνθρακα η ανθρακοποίηση γίνεται με γρήγορο ρυθμό [5].

Η μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων των ινών κατά την ανθρακοποίηση συσχετίζεται με την απομάκρυνση του αζώτου. Συγκεκριμένα, με την ανθρακοποίηση οξειδωτικά θερμικά επεξεργασμένων ινών σε θερμοκρασίες μεταξύ 500 °C και 2500 °C, βρέθηκε ότι η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνει μέχρι τους 1700 °C και μετά μειώνεται, ενώ υπάρχει και μια ελαφρά καθυστέρηση της αύξησης στην περιοχή 700-800 °C. Επίσης, το μέτρο ελαστικότητας μεγαλώνει συνεχώς, η συρρίκνωση μήκους σταματά στους 1000 °C και η συρρίκνωση της διαμέτρου στους 1700 °C. Εμφανίζονται δύο περιοχές απότομης απώλειας μάζας, η πρώτη στην περιοχή 350-800 °C και η δεύτερη στην περιοχή 900- 1000 °C. Η δεύτερη περιοχή συνδέεται μέσω της στοιχειακής ανάλυσης με την απότομη απομάκρυνση του αζώτου). Η ανάλυση της κορυφής N1s του XPS δείχνει την μεταβολή των δεσμών του αζώτου, ξεκινώντας από την αρχική κορυφή των νιτριλίων ($\equiv\text{N}$) για την αρχική ίνα, στην κορυφή του δευτεροταγούς αζώτου ($=\text{N}-$) για τις πλήρως σταθεροποιημένες, στην σταδιακή δημιουργία της κορυφής τριτοταγούς αζώτου $-\text{N}<$ (το οποίο δείχνει την δημιουργία δομής αποτελούμενης από τρία πλευρικά εξάγωνα συνδεδεμένα με άζωτο), όπως και την εμφάνιση μικρής κορυφής οφειλόμενης σε οξυγονούχες ενώσεις του αζώτου. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η σύγκριση του ατομικού λόγου (atomic ratio) αζώτου προς άνθρακα που υπολογίζεται από το XPS και τον αντίστοιχο που υπολογίζεται από την στοιχειακή ανάλυση, δεδομένου ότι ο πρώτος εκφράζει την επιφάνεια και ο δεύτερος την συνολική μάζα. Στην περιοχή 700- 900°C, το άζωτο είναι πολύ λιγότερο ως προς τον άνθρακα στην επιφάνεια σε σχέση με την κύρια μάζα, ενώ θεωρείται ότι και η χημική δέσμευση του αζώτου είναι διαφορετική στην επιφάνεια (όπου επικρατεί το τριτοταγές άζωτο) από ότι στην κύρια μάζα (θεωρείται ότι εκεί το άζωτο θα είναι δευτεροταγές)- αν και αυτό το συμπέρασμα δεν μπορεί να επαληθευτεί. Σε αυτές τις διαφορές του αζώτου μεταξύ επιφάνειας και μάζας, οι οποίες δημιουργούν τάσεις στο εσωτερικό της ίνας, αποδίδεται η καθυστέρηση της αύξησης της αντοχής σε εφελκυσμό στην περιοχή 700- 800 °C [7, 17].

Η συνηθισμένη πρακτική για την ανθρακοποίηση είναι να περνούν οι σταθεροποιημένες ίνες από ένα αυξανόμενο θερμοκρασιακό προφίλ, δίνοντας χρόνους παραμονής μερικών λεπτών. Για την βελτίωση των παραγόμενων ινών άνθρακα, έχουν προταθεί διάφορες βελτιώσεις ή προσθήκες στην διεξαγωγή της ανθρακοποίησης. Μια τέτοια πρόταση είναι η ανθρακοποίηση να πραγματοποιείται σε δυο στάδια. Η ανθρακοποίηση ινών PAN σε δυο διαδοχικούς συνεχόμενους φούρνους ανθρακοποίησης, σε θερμοκρασίες 800 °C και 1200 °C αντίστοιχα, έδειξε ότι για κάθε ταχύτητα διέλευσης στον δεύτερο φούρνο εμφανίζεται μέγιστο αντοχής σε εφελκυσμό σε κάποια ταχύτητα του πρώτου φούρνου. Όσο μεγαλύτερη η ταχύτητα διέλευσης στο πρώτο στάδιο ανθρακοποίησης, σε τόσο μικρότερη ταχύτητα διέλευσης στο δεύτερο στάδιο θα εμφανιστεί το μέγιστο. Αντίστοιχη συμπεριφορά εμφανίζει και στο μέτρο ελαστικότητας. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πολύ στενή σχέση των δομών που υπάρχουν στους 800 °C (ενδιάμεση δομή ανθρακοποίησης) με αυτών στους 1200°C (τελική δομή ανθρακοποίησης) [18]. Η πρακτική αυτή είναι που έχει υιοθετηθεί πλέον από τους περισσότερους κατασκευαστές ινών άνθρακα από PAN. Στο πρώτο στάδιο η θέρμανση μέχρι τους 600 °C περίπου γίνεται αργά (ταχύτητα θέρμανσης μικρότερη από 5 °C/min), διότι σε αυτή την περιοχή γίνεται η έκλυση των περισσότερων αερίων (HCN , N_2 , H_2 κλπ) τα οποία, αν εκλυθούν απότομα, θα δημιουργήσουν μεγάλο αριθμό ατελειών. Στο δεύτερο στάδιο, μεταξύ

600 °C και 1500 °C, η θέρμανση μπορεί να γίνει με ταχύτερους ρυθμούς, διότι η πιθανότητα η ίνα να υποστεί ζημιά είναι μικρή [8, 19].

Μια άλλη τροποποίηση που παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον είναι η εφαρμογή μαγνητικού πεδίου κατά το στάδιο της ανθρακοποίησης σταθεροποιημένων ακρυλικών ινών. Με ανθρακοποίηση πρόδρομης ίνας στους 1455 K σε ατμόσφαιρα αργού, παρουσία μαγνητικού πεδίου της τάξης των 5 T και στην συνέχεια γραφίτοποίηση στους 2273 K, αυξάνει την αντοχή σε εφελκυσμό κατά 14 %. Από την ανάλυση κατανομής Weibull επιβεβαιώνεται ότι το μαγνητικό πεδίο εξαφανίζει τις επιφανειακές ατέλειες που εμφανίζονται στις ίνες άνθρακα [20].

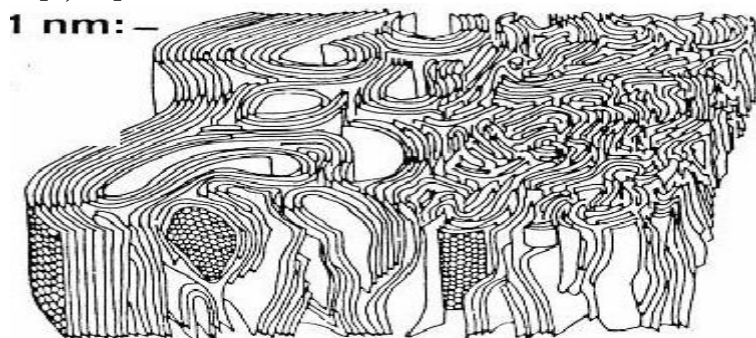
Για την καταγραφή καλής ποιότητας φασμάτων υλικών που σχετίζονται με την παραγωγή των ινών άνθρακα, όπως και τον μη καταστροφικό έλεγχο των δομικών μεταβολών κατά τα διάφορα στάδια παραγωγή ινών άνθρακα, χρησιμοποιείται και η πρόσφατα ανεπτυγμένη μέθοδος της φασματοσκοπίας υπερύθρου με αντικατοπτρισμό (mirage- FTIR, M-FTIR). Το σημαντικό με αυτή την μέθοδο είναι, ότι μπορεί να μετρήσει άμεσα (δηλαδή όχι με κάποια αραιώση, όπως στην μέθοδο παστίλιας KBr) τα φάσματα των σκουρόχρωμων -και ισχυρά απορροφητικών στο υπέρυθρο- ινών άνθρακα. Σε δοκιμή που έγινε, με οξειδωτική θερμική επεξεργασία, προ-, μερική- και πλήρη- ανθρακοποίηση, με την μέθοδο του M-FTIR έγινε δυνατό να παρατηρηθούν οι μεταβολές της δομής σε όλα τα στάδια της επεξεργασίας [21].

Ένα εξαιρετικό αναλυτικό εργαλείο για την μελέτη των αντιδράσεων της πυρόλυσης και της ανθρακοποίησης του PAN είναι το *in situ* ^1H NMR. Μέσω αυτής της μεθόδου έγινε δυνατό, στην ανθρακοποίηση χαμηλών θερμοκρασιών, να κατηγοριοποιηθούν η σταθερότητα και η αντίσταση στην δημιουργία εξανθρακώματος (char resistance) δειγμάτων προθερμασμένων σε αέρα, καθώς και η επίδραση των αντιδράσεων κυκλοποίησης που προκύπτουν από τέτοιες επεξεργασίες [22].

3.4. Δομή ινών άνθρακα

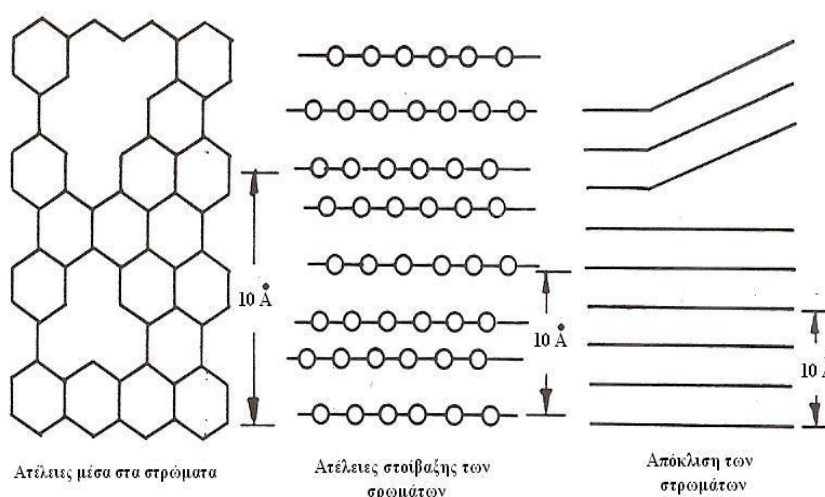
Για την μελέτη της δομής και της μορφολογίας των ινών άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί πάρα πολλές πειραματικές μέθοδοι, στις οποίες διακρίνονται μέθοδοι ανάλυσης ακτίνων X, περίθλασης ηλεκτρονίων, οπτικοί χαρακτηρισμοί, διάφορες μικροσκοπίες και φασματοσκοπίες [23, 24].

Οι ίνες άνθρακα από PAN έχουν μακροσκοπικά ινώδη δομή, παρόμοια με αυτή της πρόδρομης ίνας, αλλά αποτελούμενη από στρώματα άνθρακα, ενώ από την κρυσταλλική δομή των ινών άνθρακα απουσιάζει τρισδιάστατη τάξη, έτσι χαρακτηρίζονται ως «τυρβοστατικό γραφίτη» (turbostatic graphite), όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2 [4, 11].



Σχήμα 3.2. Μοντέλο δομής ινών άνθρακα κατά Johnson, όπου διακρίνονται τα τυρβοστατικά επίπεδα του γραφίτη [24]

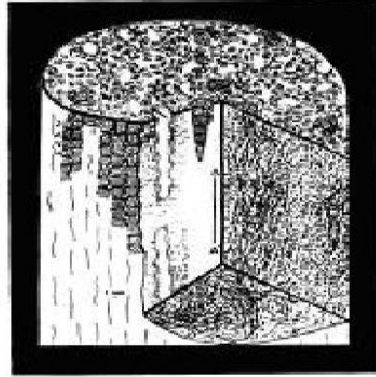
Οι ατέλειες πλέγματος (lattice defects) στην γραφική δομή αυξάνουν την αντοχή σε κάμψη των ινών άνθρακα σε σχέση με τον κρυσταλλικό γραφίτη. Όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.3**, υπάρχουν τρεις βασικοί τύποι ατελειών, συγκεκριμένα ατέλειες μέσα στα στρώματα (defects within the layer), ατέλειες ανάμεσα στα στρώματα, (κυρίως ελαττώματα στοίβαξης των στρωμάτων / stacking faults, που αυξάνουν τις αποστάσεις πλέγματος) και απόκλιση των στρωμάτων (disclinations). Τα δύο πρώτα είδη ατελειών είναι συνήθως συνδυασμένα, δηλαδή οι ατέλειες μέσα στα γραφικά στρώματα προκαλούν ελαττώματα στοίβαξης και μεγαλύτερες αποστάσεις πλέγματος. Με αυτές τις ατέλειες προκαλείται ατελής αποεντοπισμός (delocalization) των π- ηλεκτρονίων και παρεμποδίζεται η διατμητική παραμόρφωση (shear deformation) στην διεύθυνση των στρωμάτων. Στην περίπτωση της απόκλισης των στρωμάτων η διάτμηση παρεμποδίζεται λόγω της γεωμετρίας. Σε αυτή την περίπτωση, πρέπει οι αποκλίσεις να συνδυάζονται επίσης με ατέλειες μέσα στα στρώματα και ελαττώματα στοίβαξης, αλλιώς μπορεί να ενεργήσουν ως σημεία έναρξης ρωγμών (crack initiators) [6].



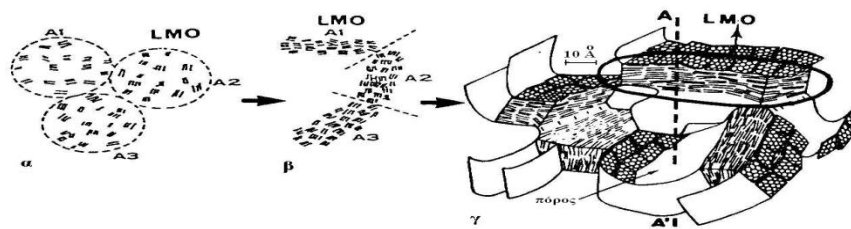
Σχήμα 3.3. Ατέλειες πλεγμάτων που εμφανίζονται στις ίνες άνθρακα (σχηματικά) [6]

Η πλήρης περιγραφή της μικροσκοπικής δομής των ινών άνθρακα από PAN προκύπτει από συνδυασμό μεθόδων όπως η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (transmission electron microscopy, TEM) στις διάφορες διαμορφώσεις της και η μικροσκοπία σάρωσης σήραγγισμού (scanning tunneling microscopy, STM). Πρώτα προσδιορίστηκε η δομή των ινών άνθρακα υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό, διότι από αυτές προκύπτουν και οι ίνες άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας. Στο **Σχήμα 3.4** φαίνεται η δομή των ινών άνθρακα υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό. Έχει λοιπόν βρεθεί, ότι στο βασικότερο επίπεδο οργάνωσης, οι ίνες άνθρακα από PAN αποτελούνται από βασικές δομικές μονάδες (basic structural units, BSU), οι οποίες έχουν δομή καμπυλωμένων πολυαρωματικών ανθρακικών στρωμάτων και μέγεθος 1 nm ή και μικρότερο. Στο πιο υψηλό επίπεδο οργάνωσης, τα BSU οργανώνονται στις τρεις διαστάσεις με αζιμουθιακή αταξία, σε περιοχές τοπικού μοριακού προσανατολισμού (local molecular orientation, LMO), οι οποίες τείνουν να διατάσσονται παράλληλα προς τον άξονα της ίνας σε συστραμμένα, διπλωμένα ή περιπλεγμένα φύλλα. Κατ' αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται επιμήκεις πόροι παράλληλοι προς τον άξονα της ίνας, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.5**. Δεδομένου ότι τα BSU είναι τυρβοστατικά και, επίσης, δεν είναι συνεκτικά στα LMO, διότι η

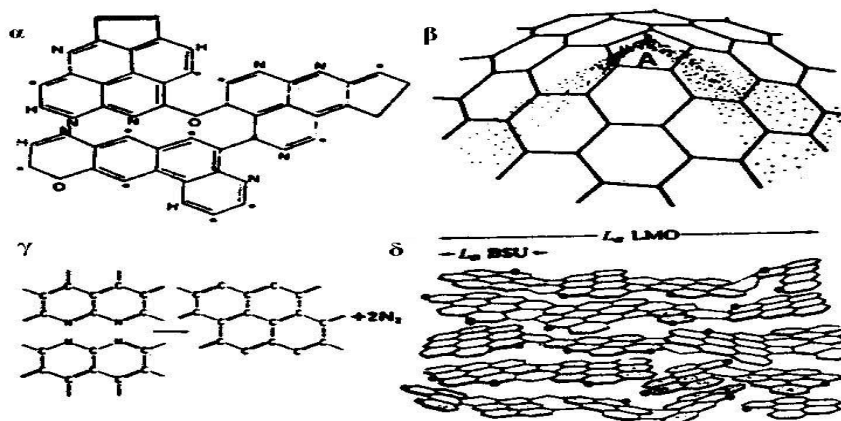
διεύθυνση του κύριου άξονά τους είναι τυχαία, οι ίνες άνθρακα είναι τυρβοστατικές. Τα γειτονικά φύλλα, όταν έρχονται σε επαφή μεταξύ τους με αζωτούχες εξέχουσες ακμές (μη προσανατολισμένα BSU), συνδέονται ισχυρά μεταξύ τους όταν απομακρύνεται το άζωτο (με τον μηχανισμό που έχει προτείνει ο Watt), όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.6**. Όμως, το άζωτο που απομένει εξασφαλίζει την ευκινησία των LMO. Από την πλευρική συνοχή προέρχεται η υψηλή αντοχή στον εφελκυσμό, ενώ από την ευκινησία των LMO προέρχεται το μικρό μέτρο ελαστικότητας [24].



Σχήμα 3.4. Δομή ινών άνθρακα υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό [24]



Σχήμα 3.5. Αναδιατάξεις των βασικών δομικών μονάδων (BSU) μέσα στις περιοχές τοπικού μοριακού προσανατολισμού (LMO) κατά την διάρκεια της ανθρακοποίησης (α) δημιουργία LMO ως απλά σύνολα BSU (A1, A2, A3), (β) διάταξη των BSU μέσα στις LMO (οργάνωση των συνόλων σε προσανατολισμένες μονάδες), (γ) δημιουργία πόρων με σύνδεση των LMO [24].

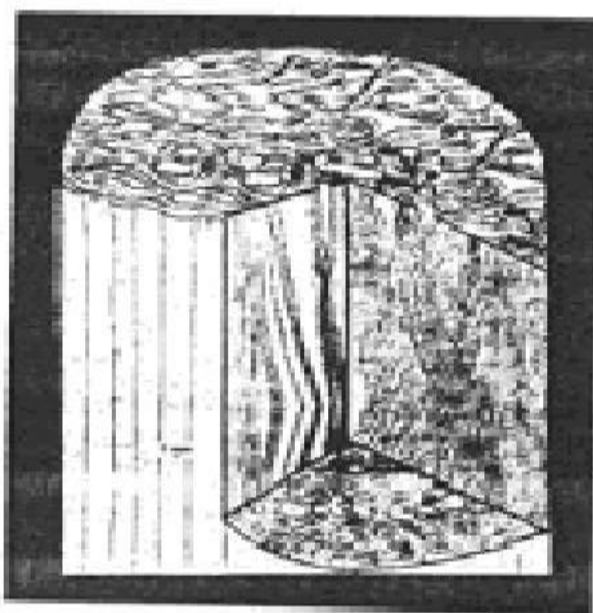


Σχήμα 3.6. (α) Πιθανό μοντέλο αφυδρογόνωσης οξειδωμένων ινών PAN, (β) δημιουργία καμπυλότητας από ένα πεντάγωνο, (γ) μηχανισμός έκλυσης αζώτου κατά Watt, (δ) σχέδιο μιας μικρής LMO που περιέχει BSU με αζωτούχες ακμές (με τελείες σημειώνονται τα άτομα του αζώτου) [24].

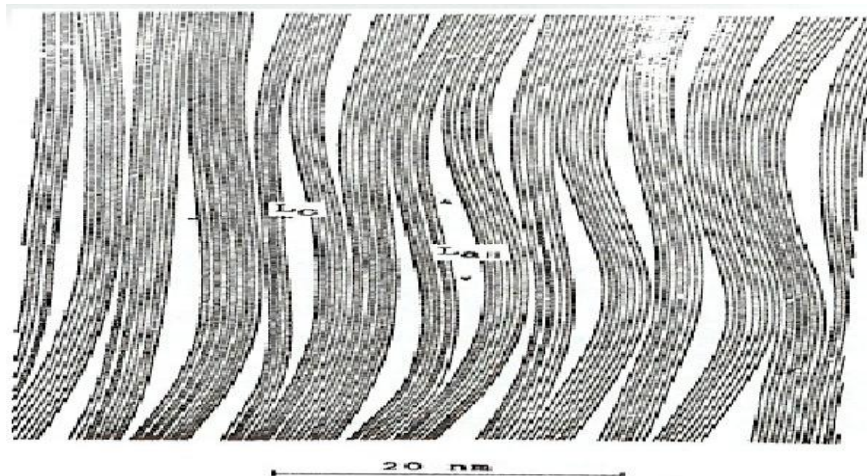
Στην περίπτωση των ινών άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας δεν υπάρχουν μεγάλες διαφορές της δομής, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 3.7**. Αυτό που γίνεται, είναι ότι τα BSU συγχωνεύονται σε διαταραγμένες, αλλά συνεχείς, ομάδες στρωμάτων, έχοντας κρατήσει περίπου το ίδιο μέγεθος των LMO. Τα διαπλεγμένα φύλλα αποτελούνται από ξεχωριστές ομάδες, ισομετρικές μα διπλωμένες και πλεγμένες, παράλληλες προς τον άξονα της ίνας. Τα φύλλα έχουν τυχαίο προσανατολισμό στον πυρήνα της ίνας, αλλά προχωρώντας προς την επιδερμίδα αποχτούν την τάση να δημιουργήσουν ομόκεντρες επιφάνειες. Επίσης, η επιφάνεια των ινών έχει κυματιστή μορφή, με περίοδο 1.5- 3 nm. Όμως, υπάρχουν ακόμα οι σταθερές αποκλίσεις που εξασφαλίζουν την μόνιμη καμπύλωση των στρωμάτων και εμποδίζουν την γραφίτοποίηση. Δεδομένου ότι τα φύλλα είναι καλύτερα οργανωμένα, έχουν λιγότερες ελαττωματικές περιοχές και έτσι λιγότερες περιπτώσεις πλευρικής δέσμευσης, για αυτό η αντοχή σε εφελκυσμό συχνά μειώνεται. Για τον ίδιο λόγο, η αύξηση της διαμέτρου των ομάδων αυξάνει πάρα πολύ το μέτρο ελαστικότητας, ενώ στην αύξηση συνεισφέρει και ο βελτιωμένος προσανατολισμός των ινιδίων [24, 25]. Παλαιότερα για τις ίνες άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας είχε προταθεί το μοντέλο ταινιών (ribbon model, **Σχήμα 3.8**) [26], το οποίο όμως πλέον δεν θεωρείται ότι περιγράφει την πραγματικότητα [6, 24].

Στις ίνες άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας, οι μέσες αποστάσεις ανάμεσα στα στρώματα είναι 0.34- 0.37 nm, αρκετά μεγαλύτερες από αυτή του καθαρού γραφίτη και οι διαστάσεις των κρυσταλλιτών είναι $L_a \sim 16-23$ nm και $L_c \sim 6.2-7.0$ nm, πολύ μικρότερες από αυτές του καθαρού γραφίτη [4].

Γενικά, η μέση απόσταση ανάμεσα στα στρώματα (συμβολισμός: $\bar{c}/2$) είναι συνάρτηση της πρώτης ύλης και της θερμοκρασίας ανθρακοποίησης. Για παράδειγμα, σε ίνες άνθρακα προερχόμενες από ίνες PAN ανθρακοποιημένες στους 1300 °C είναι 0.357 nm και μειώνεται στην τιμή των 0.345 nm όταν η τελική θερμοκρασία επεξεργασίας φτάνει τους 3000 °C, ενώ για ίνες άνθρακα προερχόμενες από πίσσα είναι 0.358 nm για ανθρακοποίηση στους 1500 °C και μειώνεται στην τιμή των 0.339 nm για επεξεργασία μέχρι τους 3000 °C. Σημειώνεται, ότι για τον κανονικό γραφίτη είναι: $(\bar{c}/2) = 0.335$ nm [6].



Σχήμα 3.7. Δομή ινών άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας [24]



Σχήμα 3.8. Δομικό μοντέλο ταινιών (ribbon model) [6, 24]

Οι ίνες άνθρακα από πίσσα αποτελούνται κατά κύριο λόγο από αξονικά προσανατολισμένα γραφενικά (graphene) επίπεδα στρώματα, τα οποία έχουν διαφορετικές εγκάρσιες μορφολογίες (transverse microstructures). Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.9, η δομή της διατομής μπορεί να είναι είτε τυχαία, είτε πολυστρωματική (σχήμα κρεμμυδιού), επίπεδη, ακτινική ή ακτινική αναδιπλούμενη. Οι μορφολογίες αυτές αναπτύσσονται κατά την διάρκεια της ινοποίησης της πίσσας και διατηρούνται και στα επόμενα στάδια της παραγωγής. Όπως ήδη αναφέρθηκε, διαφορετικές διατομές μπορούν να δημιουργηθούν μεταβάλλοντας τις συνθήκες ροής, την θερμοκρασία και την γεωμετρία της φιλιάρας. Η δομή των ινών άνθρακα από μεσοφασική πίσσα αποτελείται από στρώματα αποτελούμενα από γραφενικά επίπεδα προσανατολισμένα υπό γωνία ως προς τον άξονα της ίνας (μεταξύ 2-15°). Τα στρώματα μπορεί να είναι είτε επίπεδα, είτε διπλωμένα. Οι κρυσταλλικές διαστάσεις των στρωμάτων (L_a και L_c) είναι 54- 87 nm και 13- 30 nm, ενώ η διαστρωματική απόσταση (d_{002}) είναι 0.338- 0.340 nm. Η στρωματική δομή κάνει τις ίνες πιο ευαίσθητες σε ατέλειες. Οι ίνες άνθρακα με τυχαία ή αξονική μορφολογία διατομής έχουν υψηλότερη αντοχή σε εφελκυσμό και συμπίεση, ενώ αυτές με πολυστρωματική διατομή διακρίνονται για το μέτρο ελαστικότητας, την θερμική και την ηλεκτρική αγωγιμότητά τους [4].



Σχήμα 3.9. Διατομές ινών άνθρακα προερχόμενων από πίσσα [4]

3.5. Ιδιότητες ινών άνθρακα

Οι μηχανικές ιδιότητες των ινών άνθρακα μεταβάλλονται ανάλογα με την τελική θερμοκρασία ανθρακοποίησης και το είδος της πρώτης ύλης. Στις ίνες PAN η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνει μέχρι μια θερμοκρασία επεξεργασίας (χοντρικά τους 1500 °C,

αν και η θερμοκρασία εξαρτάται από το αρχικό πολυμερές), πέραν από την οποία μειώνεται. Αντίθετα, στις ίνες από πίσσα, η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνεται συναρτήσει της θερμοκρασίας ανθρακοποίησης, αν και παραμένει πάντοτε μικρότερη της αντίστοιχης των ινών από PAN. Τέλος, το μέτρο ελαστικότητας αυξάνει σε σχέση με την θερμοκρασία ανθρακοποίησης και για τα δύο είδη πρόδρομων ινών. Συγκεκριμένα για τις ίνες άνθρακα από PAN, στην θερμοκρασία των 600 °C το μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζει ένα σημείο καμπής (πριν από αυτή την θερμοκρασία η αύξηση του μέτρου ελαστικότητας είναι σταδιακή, ενώ μετά από αυτή την θερμοκρασία η αύξηση είναι ραγδαία) [5, 27].

Οι μηχανικές ιδιότητες των ινών άνθρακα εξαρτώνται και από το πρόδρομο υλικό. Ήδη αναφέρθηκε, ότι η αντοχή σε εφελκυσμό των ινών άνθρακα έχει γραμμική εξάρτηση με την ποσότητα $\sigma^* \varepsilon^{1/2}$ των πρόδρομων ινών PAN (σ: αντοχή σε εφελκυσμό, ε: επιμήκυνση) [28]. Έχει βρεθεί επίσης, ότι για επεξεργασία διαφορετικών ινών PAN σε ίδια τελική θερμοκρασία, σχεδιάζοντας το μέτρο ελαστικότητας της ίνας άνθρακα ως προς το μέτρο ελαστικότητας της πρόδρομης ίνας PAN, προέκυψε ευθεία γραμμή που περνάει από την αρχή των αξόνων. Η κλίση της καμπύλης είναι περίπου 20 [29]. Οι ίνες άνθρακα από μεσοφασική πίσσα που αποτελούνται από πυκνά δομημένες γραφιτικές στοιβάδες, έχουν υψηλή πυκνότητα ($>2.0 \text{ g/cm}^3$) και μέτρο ελαστικότητας κοντά σε αυτό του τέλει γραφίτη (600-700 GPa), μεγαλύτερο από το μέτρο ελαστικότητας των ινών άνθρακα από PAN [5]. Η σύγκριση της διαδικασίας παραγωγής ινών άνθρακα από ίνες PAN και ίνες μεσοφασικής πίσσας και έγινε αναφορά στις εξελίξεις που έχουν προκύψει από την έρευνα στα δύο πρόδρομα υλικά, έδειξε ότι το στάδιο που επιδρά ιδιαίτερα στις ιδιότητες των ινών άνθρακα είναι αυτό της παραγωγής των πρόδρομων ινών. Θεωρείται, ότι η εκτεταμένη μελέτη της διαδικασίας ινοποίησης στις ίνες άνθρακα με πρόδρομο υλικό τη μεσοφασική πίσσα, έκανε δυνατό τον καλύτερο έλεγχο της δομής των παραγομένων ινών, με αλλαγές στον μοριακό προσανατολισμό των παραγομένων ινών. Αυτό δεν έχει γίνει στις ίνες άνθρακα παραγόμενες από PAN, όπου έχουν μελετηθεί εκτεταμένα το θέμα της σταθεροποίησης και της ανθρακοποίησης, αλλά όχι όσο πρέπει η διαδικασία ινοποίησης. Το αποτέλεσμα είναι ότι οι ίνες άνθρακα από μεσοφασική πίσσα έχουν βελτιωθεί πάρα πολύ τα τελευταία χρόνια και μπορεί να ελεγχθεί η παραγωγή τους με τρόπο που να παράγονται ίνες με συγκεκριμένες ιδιότητες, ενώ οι ίνες άνθρακα από PAN, εκτός της μεγαλύτερης ευκολίας παραγωγής, υπερέχουν σε θέματα αντοχής σε εφελκυσμό [30].

Εκτός από τις πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, οι ίνες άνθρακα παρουσιάζουν και μια σειρά από άλλες ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Οι πιο σημαντικές είναι η υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα (που, μάλιστα, στην περίπτωση των ινών άνθρακα από αέρια φάση φτάνει τα $2000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), η καλή διαστατική σταθερότητα (λόγω του πολύ μικρού συντελεστή θερμικής διαστολής), η χημική αδράνεια, η πολύ μεγάλη αντοχή έναντι διαβρωτικών παραγόντων, η βιοσυμβατότητα και η υψηλή διαπερατότητα στις ακτίνες X. Επίσης, ενδιαφέρον έχει η θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας των ινών άνθρακα, η οποία πρόσφατα περιγράφηκε χρησιμοποιώντας ετερογενές μοντέλο ηλεκτρικής αγωγιμότητας, τροποποιημένο έτσι ώστε να λαμβάνει υπόψη την ιδιαίτερη δομή των ινιδίων της ίνας άνθρακα. Η αρχική προσέγγιση για τον υπολογισμό της αγωγιμότητας (μοντέλο Kaiser- Graham) θεωρεί την ύπαρξη δύο φάσεων, μιας μακριάς ημι- μεταλλικής και μιας κοντύτερης διαταραγμένης, που είναι δομημένα κατά την αξονική διεύθυνση, με εναλλαγή περιοχών των δύο φάσεων, σε ημι- ινιδία (quasi- fibrils). Η τροποποίηση γίνεται με την παραδοχή ότι οι ημι- μεταλλικές περιοχές χωρίζονται με παρεμβολή της διαταραγμένης φάσης και στην διεύθυνση της διατομής. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχουν

ημι-ινίδια αποτελούμενα μόνο από διαταραγμένο υλικό. Η προσαρμογή των δεδομένων της θερμοκρασιακής εξάρτησης της αγωγιμότητας γίνεται με χρήση εξισώσεων, που θεωρούν είτε μονοδιάστατες, είτε τρισδιάστατες μεταφορές φορτίων σε στερεά. Όλες οι καμπύλες που προκύπτουν έχουν πολύ καλή προσαρμογή στα πειραματικά αποτελέσματα. Θεωρείται ότι, η εξαφάνιση κάποιων χαρακτηριστικών της καμπύλης θερμοκρασιακής εξάρτησης αγωγιμότητας, που συμβαίνει με την αύξηση της τελικής θερμοκρασίας παραγωγής των ινών άνθρακα, μπορεί να εξηγηθεί από το ετερογενές μοντέλο που προτείνεται. Η ειδική θερμοκρασιακή συμπεριφορά της αγωγιμότητας της ίνας άνθρακα εξαρτάται από την δημιουργία ή/ και καταστροφή των διαφορετικών φάσεων της ίνας συναρτήσει της τελικής θερμοκρασίας παραγωγής [5, 31, 32].

Με πυρόλυση του PAN παράγεται σιδηρομαγνητική φάση, αν και η ποσότητα του μαγνητικώς ενεργού πυρολυμένου υλικού είναι μικρή, περίπου 1 % (w/w). Στο φάσμα IR των πυρολυμένων υλικών εμφανίζονται συγκεκριμένες κορυφές που μπορούν να αποδοθούν σε αρωματικές πολυκυκλικές δομές ή σε οργανικές δραστικές ομάδες. Οι μαγνητικές ιδιότητες φαίνεται να συσχετίζονται με την ύπαρξη ριζών, όπως ρίζες νιτροξειδίου και ρίζες εμφωλιασμένες ανάμεσα στα άτομα άνθρακα των δομών γραφιτικού τύπου [33].

3.6. Κατηγορίες ινών άνθρακα

Ένας τρόπος με τον οποίο είναι δυνατόν να χωριστούν σε κατηγορίες οι ίνες άνθρακα, είναι ανάλογα με το είδος του πρόδρομου υλικού. Έτσι υπάρχουν οι ίνες άνθρακα προερχόμενες από PAN, από μεσοφασική ή ισοτροπική πίσσα, από κυτταρίνη ή από άλλες πρώτες ύλες, ενώ τα τελευταία χρόνια έχουν συντεθεί ίνες άνθρακα από αντίδραση αερίων (γνωστές ως ίνες άνθρακα από αέρια φάση- vapor grown carbon fibers). Η πρώτη ύλη είναι και αυτή που καθορίζει και σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες της τελικής ίνας άνθρακα. Για παράδειγμα, οι ίνες από μεσοφασική πίσσα έχουν πολύ υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τις αντίστοιχες από ισοτροπική πίσσα, με τις τελευταίες όμως να είναι πιο φτηνές από τις πρώτες. Εκτός αυτού του διαχωρισμού, οι ίνες άνθρακα κατηγοριοποιούνται και βάσει άλλων στοιχείων. Διαχωρισμός γίνεται μεταξύ των ινών άνθρακα που παράγονται σε θερμοκρασίες 1000- 1500 °C και αυτών που θερμαίνονται πάνω από τους 2000 °C, που αναφέρονται συνήθως ως γραφιτικές ίνες, αν και αυτή η κατηγοριοποίηση δεν είναι αποδεκτή από όλους. Επίσης, για τις ίνες άνθρακα από ίνες PAN διακρίνονται οι τύποι I, II και III, με τον τύπο I να περιλαμβάνει ίνες επεξεργασμένες μέχρι 1200 °C, τον τύπο II αποτελούμενο από ίνες επεξεργασμένες πάνω από τους 1000 °C και μέχρι τους 1700 °C, ενώ ο τύπος III περιλαμβάνει ίνες επεξεργασμένες πάνω από τους 1500 °C και μέχρι τους 2800 °C [1, 2, 5]. Στις ΗΠΑ οι ίνες άνθρακα χωρίζονται σε δύο ευρείες κατηγορίες: υψηλών επιδόσεων (HP) και γενικής επίδοσης (GP). Επιπλέον, οι ίνες HP διακρίνονται σε υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό (HT) και υψηλού μέτρου ελαστικότητας (HM) [34].

Παλαιότερα είχε προταθεί να κατηγοριοποιηθούν οι ίνες άνθρακα με βάση την μέγιστη θερμοκρασία της θερμικής επεξεργασίας. Με βάση μια τέτοια κατάταξη οι κατηγορίες των ινών άνθρακα ήταν:

- Επεξεργασία με μέγιστη θερμοκρασία μέχρι 1400 °C: χαμηλής θερμικής επεξεργασίας, lht (low heat treated).
- Επεξεργασία με μέγιστη θερμοκρασία ξεκινώντας από τους 1300 °C μέχρι 2000 °C: μέσης θερμικής επεξεργασίας, iht (intermediate heat treated).

- Επεξεργασία με μέγιστη θερμοκρασία πάνω από 2000 °C: υψηλής θερμικής επεξεργασίας, hht (highly heat treated) [6].

Αν και η ονοματολογία αυτή έχει υιοθετηθεί από την IUPAC, οι κατηγορίες αυτές δεν χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα και η κατάταξη με βάση την θερμοκρασία επεξεργασίας δεν έχει τύχει ευρείας αποδοχής.

Η πιο συνηθισμένη κατηγοριοποίηση των ινών άνθρακα γίνεται με βάση τις μηχανικές τους ιδιότητες. Ειδικότερα, διακρίνονται οι εξής κατηγορίες:

- Υπερ- υψηλού μέτρου ελαστικότητας (ultra- high modulus, UHM, μέτρο ελαστικότητας >450 GPa)
- Υψηλού μέτρου ελαστικότητας (high modulus, HM, μέτρο ελαστικότητας 350- 450 GPa)
- Μέσου μέτρου ελαστικότητας (intermediate modulus, IM, μέτρο ελαστικότητας 200- 350 GPa)
- Χαμηλού μέτρου, υψηλής αντοχής (high tensile, HT, μέτρο ελαστικότητας <100 GPa, αντοχή σε εφελκυσμό > 3.0 GPa)
- Υπερ- υψηλής αντοχής (super- high tensile, SHT, αντοχή σ' εφελκυσμό >4.5 GPa) [1, 2, 5, 31].

Όπως φαίνεται από τους ορισμούς, υπάρχει αλληλοεπικάλυψη ανάμεσα στις κατηγορίες IM και HT [2].

Μια άλλη κατηγορία ινών άνθρακα είναι οι ημι-ανθρακικές ίνες (quasi- carbon fiber), δηλαδή μερικώς ανθρακοποιημένες ίνες PAN, που παράγονται με ισοθερμοκρασιακή πυρόλυση οξειδωμένων ινών PAN σε διάφορες θερμοκρασίες, στην περιοχή 400- 950 °C. Η αντίσταση στην οξείδωση των ημι- ανθρακικών ινών αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης. Η οξειδωτική συμπεριφορά των ημι- ανθρακικών ινών ακολουθεί δύο διαφορετικούς μηχανισμούς, ανάλογα της θερμοκρασίας πυρόλυσης. Οι υπολογιζόμενες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης για την οξείδωση των ημι- ανθρακικών ινών είναι μεταξύ 115.5- 161.5 kJ mol⁻¹, φανερώνοντας ότι η οξείδωση είναι ελεγχόμενη από την χημική αντίδραση και όχι από την διάχυση [35].

3.7. Εφαρμογές ινών άνθρακα

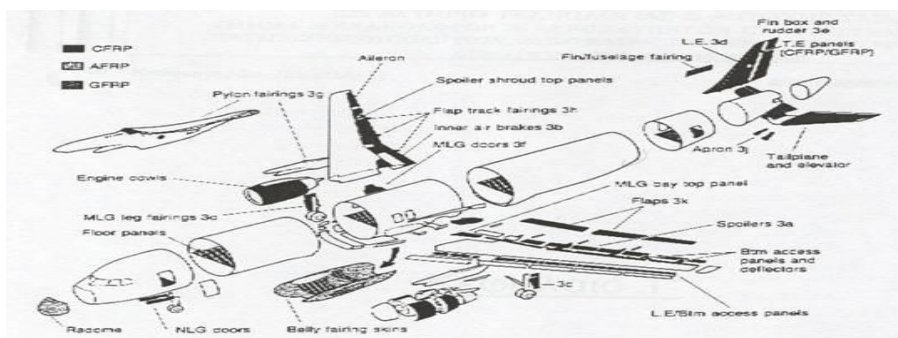
Οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο ως μέσο ενίσχυσης σε σύνθετα υλικά. Μπορούν να συνδυαστούν με σχεδόν κάθε είδους μήτρα, δηλαδή με πολυμερή, κεραμικά, ανθρακικά, τσιμέντα και μέταλλα, για την παραγωγή συνθέτων υλικών με διαφορετικές τελικές εφαρμογές. Οι περισσότερες εφαρμογές είναι με πολυμερικές μήτρες, όπου, για καλύτερη συνάφεια μεταξύ ίνας και μήτρας, οι ίνες υφίστανται ειδικές επιφανειακές κατεργασίες [4, 5, 7].

Οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται γενικά ως σύνθετο υλικό μαζί με κάποιο φέρον υλικό (matrix). Συνήθως το τελευταίο είναι κάποια ρητίνη, οπότε το σύνθετο υλικό ονομάζεται « ενισχυμένο πολυμερές με ίνες άνθρακα» (carbon fibre reinforced polymers, CFRP). Τέτοια υλικά χρησιμοποιούνται στη σύγχρονη τεχνολογία, π.χ. σε πολλά κατασκευαστικά τμήματα των υπερηχητικών αεροπλάνων, διαστημικών οχημάτων, δορυφόρων κλπ, όπου εξοικονόμηση βάρους οδηγεί σε μεγαλύτερες διαδρομές και μεγαλύτερο ωφέλιμο φορτίο. Η αυτοκινητοβιομηχανία επιδιώκει την χρησιμοποίηση αυτών των υλικών για τον σκελετό, τις πόρτες, τους τροχούς, τα φρένα κλπ, ακόμα και για την αντικατάσταση εσωτερικών τμημάτων της μηχανής. Περισσότερο από 50 kg ινών άνθρακα υπολογίζεται ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή κάθε αυτοκινήτου με σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας όχι μόνο κατά την κατασκευή του αυτοκινήτου, αλλά ακόμα περισσότερο κατά την χρήση του λόγω μικρότερης καταναλώσεως πετρελαίου, εφόσον τέτοια

υλικά αντικαταστήσουν αντίστοιχα μεταλλικά τμήματα. Άλλες εφαρμογές αφορούν τον τομέα των σπορ, την κατασκευή δεξαμενών υψηλών πιέσεων για αέρια, για προστατευτικούς σωλήνες στην εξόρυξη πετρελαίου από τη θάλασσα, την κατασκευή περιοδικά κινούμενων τμημάτων (π.χ. διαφόρων μηχανών) κλπ. Επίσης στην ανθρώπινη χειρουργική οι ίνες άνθρακα με τη μορφή των ενισχυμένων πολυμερών θα έχουν στο μέλλον ένα σημαντικό ρόλο. Ένα παράδειγμα αποτελούν πλάκες οστών στην οστεοσύνθεση λόγω της δυνατότητας να προσαρμοστούν οι μηχανικές ιδιότητες του CFRP στις ειδικές ανάγκες ελαστικής συμπεριφοράς των οστών. Ακόμα CFRP υλικά χρησιμοποιούνται σε χειρουργικά εργαλεία, όπου επίσης αξιοποιείται το πρόσθετο πλεονέκτημα ότι ούτε ο άνθρακας, ούτε το πολυμερές απορροφούν την Χ-ακτινοβολία και έτσι μπορούν να ληφθούν βελτιωμένες φωτογραφίες Χ-ακτινοβολίας "in situ" κατά τη διάρκεια της εγχειρήσεως [1].

Οι τρεις κύριοι, βέβαιοι, τομείς που εφαρμόζονται οι ίνες άνθρακα είναι ο τομέας εφαρμογών υψηλής τεχνολογίας. Σε αυτό τον τομέα περιλαμβάνεται εκτός των άλλων η αεροδιαστημική τεχνολογία, η οποία είναι και αυτή που έχει επωφεληθεί περισσότερο από τις ίνες άνθρακα. Το καλύτερο παράδειγμα είναι το διαστημικό λεωφορείο. Αν και σχεδιάστηκε την δεκαετία του 1970 με βάση ουσιαστικά τα συμβατικά υλικά, δεν θα είχε κατασκευαστεί ποτέ χωρίς τις θύρες του θαλάμου φορτίου από σύνθετα υλικά ινών άνθρακα [9]. Άλλοι τομείς που εφαρμόζονται οι ίνες άνθρακα είναι η πυρηνική τεχνολογία, ο τομέας των εφαρμογών γενικής μηχανικής και μεταφορών, που περιλαμβάνει μηχανολογικό εξοπλισμό όπως ρουλεμάν, έλικες και σασί αυτοκινήτων, ο τομέας των αθλητικών ειδών, που περιλαμβάνει μπάστουνια του γκολφ, ρακέτες τένις, ποδήλατα κλπ. Στον Πίνακα 3.1 φαίνονται αναλυτικά πως εφαρμόζονται οι ίνες άνθρακα σε σχέση με τις ιδιότητες τους [32].

Το 1993 η ζήτηση ινών άνθρακα στις ΗΠΑ ήταν $2.8 \cdot 10^3$ tn, από τους οποίους το μισό περίπου πήγε σε εφαρμογές αεροδιαστημικής και το 23 % για αθλητικά είδη. Σε κάθε ένα από αυτούς τους τομείς, οι απαιτήσεις για τις ιδιότητες των ινών άνθρακα είναι θεμελιωδώς διαφορετικές. Για παράδειγμα, η μεγάλης κλίμακας χρήση των ινών άνθρακα για αεροπλάνα Σχήμα 3.10 και διαστημικά οχήματα προέρχεται από τις επιδόσεις του υλικού και την μικρότερη κατανάλωση καυσίμου που επιφέρει η χρήση τους, ενώ ο παράγοντας κόστος του υλικού δεν είναι πρώτης προτεραιότητας. Αντίθετα, οι εφαρμογές γενικής μηχανικής και μεταφορών κυριαρχούνται από περιορισμούς κόστους του υλικού και την ανάγκη παραγωγής με υψηλούς ρυθμούς, ενώ οι απαιτήσεις για επιδόσεις δεν είναι τόσο υψηλές [32].



Σχήμα 3.10. Τα μέρη ενός αεροσκάφους που αποτελούνται από σύνθετα υλικά με ίνες άνθρακα

Ένα άλλος τομέας εφαρμογών των ινών άνθρακα στηρίζεται στην εξαιρετική θερμοανθεκτικότητά τους. Σε αυτή την κατηγορία εντάσσονται οι εφαρμογές σε φρένα αεροπλάνων και μεγάλων οχημάτων (όπου λόγω της τριβής αναπτύσσονται θερμοκρασίες πάνω από 2000 °C, στις οποίες αντέχουν μόνο τα σύνθετα υλικά τύπου

ίνες άνθρακα/ ανθρακοποιημένη μήτρα), σε τμήματα οργάνων ακριβείας όπως τηλεσκόπια και κεραίες ραντάρ (όπου λόγω του πολύ μικρού συντελεστή θερμικής διαστολής τα τμήματα διατηρούν επακριβώς τις διαστάσεις τους ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες), όπως επίσης και σε θερμικές ασπίδες στους κώνους επανείσοδου των πυραύλων (όπου το φορτίο πρέπει να προστατευτεί κατά την επανείσοδο του στην ατμόσφαιρα από τις υψηλές θερμοκρασίες και τις δυσμενείς αεροδυναμικές συνθήκες) [32].

Τα σύνθετα υλικά των ινών άνθρακα έχουν βρει εφαρμογές και στην τεχνολογία χαμηλών θερμοκρασιών. Η καταλληλότητα των ινών άνθρακα για κρυογενικές εφαρμογές στηρίζεται στο γεγονός, ότι τα σύνθετα υλικά τους διατηρούν αμετάβλητες μέχρι και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες τις τιμές αντοχής που έχουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μάλιστα, η διεπιφανειακή τάση διάτμησης (interlaminar shear stress, ILSS) βελτιώνεται, όταν η θερμοκρασία μειώνεται. Επιπλέον, οι ίνες άνθρακα έχουν πολύ καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Κατά ένα παράδοξο τρόπο, σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες οι ιδιότητες αυτές σχεδόν εξαφανίζονται, επειδή η συνεισφορά των ηλεκτρονίων σχεδόν μηδενίζεται. Αυτές οι ιδιότητες προσφέρουν δυνατότητες εφαρμογής σε παλμικούς υπεραγωγίμους ηλεκτρομαγνήτες [6].

Πίνακας 3.1. Εφαρμογές και χαρακτηριστικά συνθέτων υλικών ινών άνθρακα στην βιομηχανία [6, 32].

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΟΥ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΥΝ
Αεροδιαστημική, οδικές, σιδηροδρομικές και ναυτικές μεταφορές, αθλητικά είδη	Υψηλή αντοχή και ειδική αντοχή, χαμηλή πυκνότητα
Πύραυλοι, φρένα αεροπλάνων και αεροδιαστημικές κεραίες	Μεγάλη διαστατική σταθερότητα, μικρός συντελεστής θερμικής διαστολής, μεγάλη αντίσταση στην φθορά
Ηχητικές εγκαταστάσεις, ηχεία υψηλής πιστότητας, ρομποτικοί βραχίονες	Καλή αντικραδασμική συμπεριφορά, αντοχή, ανθεκτικότητα
Κουκούλες αυτοκινήτων, καλούπια και βάσεις για ηλεκτρονικό εξοπλισμό, βελόνες για πικαπ	Ηλεκτρική αγωγιμότητα
Χειρουργικά εργαλεία και εξοπλισμός για ακτινογραφικά μηχανήματα X, εμφυτεύματα, εφαρμογές προσθετικής χειρουργικής	Βιολογική αδράνεια και υψηλή διαπερατότητα ακτίνων X
Μηχανές υφαντουργίας, γενική μηχανική	Αντοχή στην κόπωση, αυτο-λίπανση, καλή αντικραδασμική συμπεριφορά
Χημική βιομηχανία, πυρηνικές εφαρμογές, βαλβίδες, στρόφιγγες	Χημική αδράνεια, υψηλή αντίσταση στην διάβρωση
Κρυογενικές εφαρμογές	Διατήρηση μηχανικών ιδιοτήτων σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα
Δακτύλιοι συγκράτησης μεγάλων γεννητριών, ραδιολογικός εξοπλισμός	Ηλεκτρομαγνητικές ιδιότητες

Στον τομέα των δομικών κατασκευών, οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικό του τσιμέντου σε κατασκευές με υψηλές απαιτήσεις αντοχής και ειδικά σε σεισμογενείς περιοχές. Προκειμένου να μπορούν να αναμειχθούν καλύτερα με το τσιμέντο, οι ίνες άνθρακα για αυτές τις εφαρμογές είναι κομμένες ως κοντές ίνες (short fibers, μήκους περίπου 5 mm) και όχι συνεχείς (continuous). Τα σύνθετα μήτρας τσιμέντου ενισχυμένης με κοντές ίνες άνθρακα (short carbon fiber cement-matrix composites), εμφανίζουν ελκυστικές ιδιότητες στον εφελκυσμό και στην κάμψη (attractive tensile and flexural properties), μικρή συρρίκνωση κατά την ξήρανση (drying shrinkage), υψηλή ειδική θερμότητα, χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, υψηλή αντίσταση στην διάβρωση και ασθενή θερμοηλεκτρική συμπεριφορά (thermoelectric behavior). Επιπλέον, διευκολύνουν την καθοδική προστασία των ατσάλινων ράβδων ενίσχυσης του τσιμέντου και έχουν την ικανότητα να αισθάνονται την δικιά τους επιμήκυνση (strain), φθορά και θερμοκρασία [36, 37].

Μια άλλη εφαρμογή των συνθέτων υλικών ινών άνθρακα είναι ως υλικά για ασπίδες προστασίας από τις ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες (electromagnetic interference shielding, EMI shielding), για την προστασία ψηφιακών ηλεκτρονικών κυκλωμάτων και τον περιορισμό των βλαβερών ηλεκτρομαγνητικών εκπομπών. Σε αυτή την εφαρμογή οι ίνες άνθρακα είναι κυρίαρχες, λόγω της χαμηλής τους πυκνότητας, του υψηλού μέτρου ελαστικότητας, της υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό και της υψηλής διαθεσιμότητάς τους. Σε σχέση με τις ίνες υάλου που αποτελούν την εναλλακτική λύση, οι ίνες άνθρακα είναι πιο ελκυστικές λόγω της ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας, η οποία συνδέεται με την ικανότητα προστασίας από τις ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες [38, 39].

Λόγω της μεγάλης τους ανθεκτικότητας σε χημικούς παράγοντες και παράγοντες διάβρωσης, οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται ως προστατευτικά υλικά στην χημική βιομηχανία, για παράδειγμα στην κατασκευή αγωγών μεταφοράς πυκνών οξέων που δεν παραμορφώνονται από το βάρος τους ή στην κατασκευή φυγοκέντρων αερίων που χρησιμοποιούνται στον εμπλουτισμό του ουρανίου. Πρέπει όμως να σημειωθεί, ότι η πραγματικά μεγάλη αντίσταση των ινών άνθρακα σε διαβρωτικούς παράγοντες δεν έχει γίνει πλήρως εκμεταλλεύσιμη, λόγω του ότι οι μήτρες ενίσχυσης συνήθως δεν είναι αδρανείς. Επίσης, λόγω την ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους, οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται για την προστασία από ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες, για επιφάνειες αεροπλάνων ανθεκτικές στους κεραυνούς και για αγωγίμες μεγάλες επιφάνειες διαστημικών κατασκευών. Τέλος, εξαιτίας της βιολογικής τους αδράνειας (οι ίνες άνθρακα έχουν την καλύτερη βιοσυμβατότητα από όλα τα μέχρι τώρα γνωστά υλικά), χρησιμοποιούνται στην ιατρική, ως υποκατάστατα τενόντων, στα τεχνητά μέλη, στην οστεοσυνθετική και ενδοπροσθετική χειρουργική. Επίσης, λόγω της χαμηλής απορροφητικότητας των ινών άνθρακα στην ακτινοβολία X, έχουν χρησιμοποιηθεί σε όργανα και διατάξεις ακτινογραφίας και τομογραφίας του ανθρώπινου σώματος, όπως στην κατασκευή κρεβατιών για τους ασθενείς σε ηλεκτρονικούς τομογράφους [4, 5, 32].

Εκτός από τις προαναφερόμενες ίνες άνθρακα, υπάρχει και η κατηγορία των ενεργοποιημένων ινών άνθρακα (activated carbon fibers, ACF), στις οποίες συνδυάζονται χαρακτηριστικά όπως υψηλή ειδική επιφάνεια και μικροπορώδη δομή με στενή κατανομή μεγέθους πόρων, οι οποίες βρίσκουν εφαρμογή κυρίως στον τομέα της προστασίας του περιβάλλοντος (πχ. στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από απόβλητα κλπ.). Στις ενεργοποιημένες ίνες άνθρακα, η σπουδαιότερη ιδιότητα είναι η ειδική επιφάνειά τους. Παράγονται από κυτταρίνη, αναγεννημένη κυτταρίνη

(rayon), φαινολικές ρητίνες, PAN και πίσσα, με θερμική επεξεργασία σε σχετικά χαμηλότερες θερμοκρασίες και με ενεργοποίηση των ανθρακοποιημένων ινών με κάποιο υγρό ή αέριο αντιδραστήριο [40].

Τέλος, σε ένα άλλο επίπεδο, με συνδυασμό τεχνικής παραγωγής ινών άνθρακα και τεχνικής επιστρώσεως (templating) σε υπόστρωμα πυριτίου, έγινε δυνατή η παραγωγή καθαρά μεσοπορώδους άνθρακα [41].

3.8 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 3^{ου} ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

1. Σιμιτζής, Ι.; **Τεχνολογία προηγμένων πολυμερών και συνθέτων υλικών (σημειώσεις)**, Αθήνα, 2002, σελ. 16-24.
2. Chung, D.D.L.; **Carbon fiber composites**, Butterworth- Heinmann, Boston, 1994, pp. 3-78.
3. Venner J. G.; *Carbon and Graphite fibers*, in **Kirk- Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, J. Wiley, New York, 2004, από την σελίδα του Διαδικτύου:
<http://www.mrw.interscience.wiley.com/kirk/articles/carbvenn.a01/sect6.html>
4. Manocha, L.M.; *Carbon fibers*, in **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**, Elsevier, 2001, pp.906-916.
5. Peebles, I.H.; **Carbon fibers. Formation, structure and properties**, CRC Press, Boca Raton, 1995, p. 3-94.
6. Fitzer, E.; **Carbon fibres and their composites**, Springer Verlag, Berlin, 1985, pp.4-45, 62-77.
7. Σ. Σούλης, “Οξειδωτική Σταθεροποίηση Ακρυλικών Ινών για την Παραγωγή Ινών Άνθρακα”, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2005
8. Bahl, O.P.; Shen, Z.; Gerard Lavin, J.; Ross, R.A.; *Manufacture of carbon fibers*, in **Carbon fibers** (ed. Donnet, J.-B.; Wang, T.K.; Rebouillat, S.; Peng, J.C.M.), 3rd ed., Marcel Dekker, New York, 1998, pp. 1-84.
9. Fitzer, E.; Kleinholz, R.; Tiesler, H.; Hugh Stacey, M.; DeBruyne, R.; Lefever, I.; Heine, M.; *Fibers, 5. Synthetic Inorganic* in **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, J. Wiley, New York, 2002, από την σελίδα του Διαδικτύου:
http://www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/articles/a11_001/frame.html
10. Rajalingam, P.; Radhakrishnan, G.; **Polyacrylonitrile precursor for carbon fibers**, J.M.S. Rev. Macromol. Chem. Phys., C31 (1991), 301-310.
11. Jain, M.J.; Abhiraman, A.S.; **Conversion of acrylonitrile- based precursor fibres to carbon fibres Part 1 A review of the physical and morphological aspects**, J. Mater. Sci., 22 (1987), 278- 300.
12. Ko, T.-S.; Liao, S.-C.; Lin, M.-F.; **Preparation of graphite fibres from a modified PAN precursor**, J. Mater. Sci., 27 (1992), 6071- 6078.
13. Pels, J.R.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.A.; Zhu, Q.; Thomas, K.M.; **Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis**, Carbon, 33 (1995), 1641- 1653.
14. Yan, J.; Rey, A.D.; **Theory and simulation of texture formation in mesophase carbon fibers**, Carbon, 40 (2002), 2647- 2660.
15. Henrici-Olive, G.; Olive, S.; **The chemistry of carbon fiber formation from polyacrylonitrile**, Adv. Polym. Sci., 51 (1983), 1-60.
16. Kadla, J.F. ; Kudo, S. ; Venditti, R.A. ; Gilbert, R.D. ; Compere, A.L. ; Griffith, W.; **Lignin- based carbon fibers for composite fiber applications**, Carbon, 40 (2002), 2913- 2920.
17. Mittal, J.; Konno, H.; Inagaki, M.; Bahl, O.P.; **Denitrogenation behavior and tensile strength increase during carbonization of stabilized PAN fibers**, Carbon, 36 (1998), 1327- 1330.
18. Tsai, J.-S.; **Relationship between two-stage carbonization speeds for polyacrylonitrile based carbon fibre**, J. Mater. Sci. Lett., 15 (1996), 835- 836.

19. Balasubramanian, M.; Jain, M.J.; Bhattacharya, S.K.; Abhiraman, A.S.; **Conversion of acrylonitrile-based precursor fibres to carbon fibres Part 3 Thermooxidative stabilization and continuous, low temperature carbonization**, *J. Mater. Sci.*, 22 (1987), 3864- 3872.
20. Sung, M.G.; Sassa, K.; Tagawa, T.; Miyata, T.; Ogawa, H.; Doyama, M.; Yamada, S.; Asai, S.; **Application of high magnetic field in the carbonization process to increase the strength of carbon fibers**, *Carbon*, 40 (2002), 2013- 2020.
21. Boccara, A.C.; Fournier, D.; Kumar, A.; Pandey, G.C.; **Non-destructive evaluation of carbon fiber by mirage- FTIR spectroscopy**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 63 (1997), 1785- 1791.
22. Martin, S.C.; Liggat, J.J.; Snape, C.E.; **In situ NMR investigation into the thermal degradation and stabilisation of PAN**, *Polym. Deg. Stabil.*, 74 (2001), 407- 412.
23. Morita, K.; Murata, Y.; Ishitani, A.; Murayama, K.; Ono, T.; Nakajima, A.; **Characterization of commercially available PAN (polyacrylonitrile)-based carbon fibers**, *Pure & Appl. Chem*, 58 (1986), 455- 468.
24. Oberlin, A.; Bonnamy, S.; Lafdi, K.; *Structure and texture of carbon fibers*, in **Carbon fibers** (ed. Donnet, J.-B.; Wang, T.K.; Rebouillat, S.; Peng, J.C.M.), 3rd ed., Marcel Dekker, New York, 1998, pp. 85-159.
25. Huang, Y.; Young, R.J.; **Effect of fibre microstructure upon the modulus of PAN- and pitch- based carbon fibres**, *Carbon*, 33 (1995), 97- 107.
26. Perret, R.; Ruland, W.; **Microstructure of PAN-base [polyacrylonitrile-base] carbon fibers**, *J. Appl. Cryst.*, 3 (1970), 525- 532.
27. Liu, J.; Wang, P.H.; Li, R.Y.; **Continuous carbonization of polyacrylonitrile- based oxidized fibers: aspects on mechanical properties and morphological structure**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 52 (1994), 945- 950.
28. Serkov, A.T.; Zlatoustova, L.A.; **Properties and use of chemical fibres. Strength of a carbon fibre as a function of the physicomechanical properties of the initial polyacrylonitrile fibre**, *Fibre Chemistry*, 32 (2002), 279- 281.
29. Chen, J.C.; Harrison, I.R.; **Modification of polyacrylonitrile (PAN) carbon fiber precursor via post- spinning plasticization and stretching in dimethyl formamide (DMF)**, *Carbon*, 40 (2002), 25- 45.
30. Edie, D.D.; **The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers**, *Carbon*, 36 (1998), 345- 362.
31. Misurkin, I.A.; Titov, S.V.; Dejev, M.M.; Zhuravleva, T.S.; **Temperature dependence of conductivity in polyacrylonitrile- based carbon fibrils: heterogeneous model**, *Mater. Chem. Phys.*, 64 (2000), 37- 40.
32. Rebouillat, S.; Peng, J.C.M.; Donnet, J.-B.; Ryu, S-K.; *Carbon fiber applications*, in **Carbon fibers** (ed. Donnet, J.-B.; Wang, T.K.; Rebouillat, S.; Peng, J.C.M.), 3rd ed., Marcel Dekker, New York, 1998, pp. 463-541.
33. Sentescu, R.; Jipa, S.; Sentescu, T.; Kappel, W.; Kobayashi, S.; Osawa, Z.; **IR and X-ray characterization of the ferromagnetic phase of pyrolysed polyacrylonitrile**, *Carbon*, 37 (1999), 1- 6.
34. Newell, J.A.; *Carbon fibers*, in **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, J. Wiley, New York, 2004, από την σελίδα του Διαδικτύου: <http://www.mrw.interscience.wiley.com/epst/articles/pst039/frame.html>
35. Zhao, L.R.; Jang, B.Z.; **The oxidation behavior of low- temperature heat-treated carbon fibers**, *J. Mater. Sci.*, 32 (1997), 2811- 2819.

36. Chung, D.D.L.; **Cement reinforced with short carbon fibers: a multifunctional material**, *Composites Part B: Engineering*, 31 (2000), 511-526.
37. Deng Z.; **The fracture and fatigue performance in flexure of carbon fiber reinforced concrete**, *Cem. Concr. Compos.*, 27 (2005), 131-140.
38. Chung, D.D.L.; **Materials for electromagnetic interference shielding**, *J. Mater. Eng. Perform.*, 9 (2000), 350–354.
39. Wu, J.; Chung, D. D. L.; **Increasing the electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon fiber polymer–matrix composite by using activated carbon fibers**, *Carbon*, 40 (2002), 445- 447.
40. Wang, P.H.; Liu, J.; Zho, J.; Xu, C.Y.; **Effect of heat treatment on surface properties of polyacrylonitrile- based activated carbon fibers**, *J. Mater. Sci. Lett.*, 16 (1997), 187- 189.
41. Li, Z.; Jaroniec, M.; **Silica gel- templated mesoporous carbons prepared from mesophase pitch and polyacrylonitrile**, *Carbon*, 39 (2001), 2080-2082.

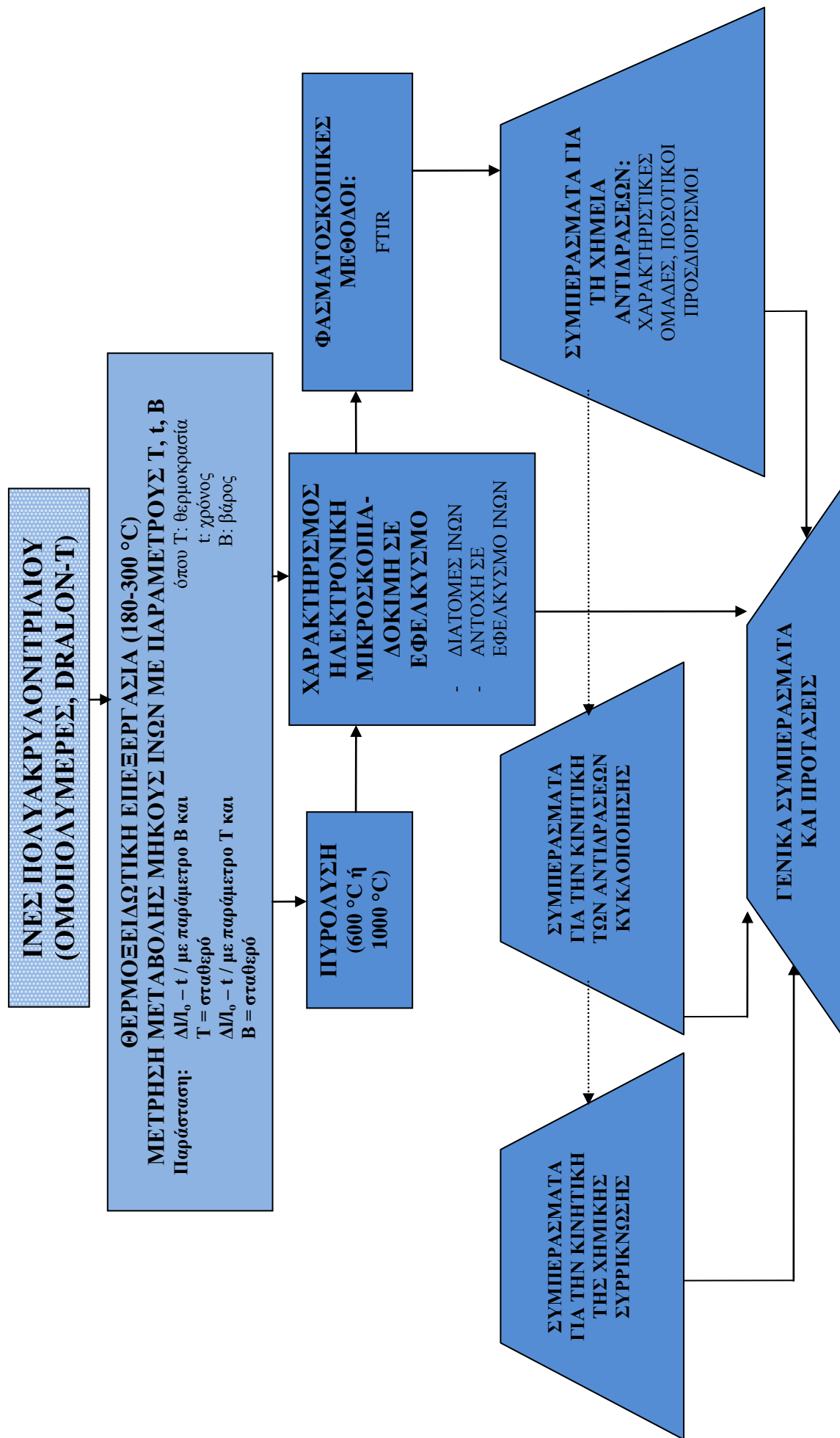
4. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Σκοπός της εργασίας είναι η οξειδωτική επεξεργασία ινών πολυακρυλονιτριλίου πράγμα που αποτελεί το πρώτο βήμα για την παραγωγή ινών άνθρακα. Ως ίνες πολυακρυλονιτριλίου θα χρησιμοποιηθούν εμπορικές ίνες ομοπολυμερούς πολυακρυλονιτριλίου. Για την οξείδωση των ινών επιλέγεται ο αέρας που αποτελεί το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο μέσο οξείδωσης και σε βιομηχανική κλίμακα. Η θερμική επεξεργασία των ινών θα μελετηθεί σε θερμοκρασίες 180 – 300 °C. Επίσης, θα μελετηθεί η συρρίκνωση των ινών, καθώς και ο τανυσμός τους με την άσκηση τάσεως.

Επιμέρους στόχους της εργασίας αποτελούν:

- I. Η οξειδωτική θερμική επεξεργασία των ινών πολυακρυλονιτριλίου θα πραγματοποιηθεί με συνδυασμό των παραμέτρων «θερμοκρασία–χρόνος– ασκούμενη τάση» και θα μελετηθεί επίσης η δομή των επεξεργασμένων ινών με διάφορες μεθόδους FTIR.
- II. Η παράσταση της μεταβολής του μήκους των ινών συναρτήσει του χρόνου για διάφορες θερμικές επεξεργασίες, το οποίο αναμένεται να προσφέρει πρόσθετες πληροφορίες για τις φυσικές και χημικές μεταβολές που οφείλονται στην επεξεργασία.
- III. Η παρουσίαση αποτελεσμάτων των μηχανικών ιδιοτήτων των θερμικά επεξεργασμένων ινών έχει σημασία και για τις επόμενες παραγωγικές βαθμίδες των ινών άνθρακα.
- IV. Η πυρόλυση των ινών πολυακρυλονιτριλίου στους 600 και 1000 °C, οι οποίες έχουν προηγουμένως θερμοξειδωτικά επεξεργαστεί, και η σύγκριση της μεταβολής του μήκους και της μάζας των πυρολυμένων αυτών ινών με αντίστοιχες που δεν έχουν υποστεί θερμοξειδωτική επεξεργασία αναμένεται να δώσει ενδιαφέροντα αποτελέσματα από επιστημονικής και τεχνολογικής απόψεως.

Σχήμα 4-1. Διάγραμμα ροής Υλικών- Διεργασιών και Μεθόδων χαρακτηρισμού.



Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5. ΙΣΟΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΗ ΘΕΡΜΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΙΝΩΝ ΠΟΛΥΑΚΡΥΛΟΝΙΤΡΙΑΙΟΥ / ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΜΗΚΟΥΣ ΙΝΩΝ

5.1. Πρώτη ύλη/ Πειραματική διάταξη

Πρώτη ύλη

Η ακρυλική ίνα που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα είναι εμπορική ίνα με την ονομασία Dralon T, της εταιρίας Bayer AG. Πρόκειται για απείρου μήκους ίνα (yarn fiber), μη στραμμένο νήμα (untwisted), που προέρχεται από ομοπολυμερές του ακρυλονιτριλίου. Στον Πίνακα 5.1 φαίνονται οι ιδιότητες της ακρυλικής ίνας.

Πίνακας 5.1. Ιδιότητες ακρυλικής ίνας Dralon T [1]

Μέθοδος ινοποίησης	Ξηρή ινοποίηση
Τανυσμός υφάνσιμης ίνας (ξηρή ατμόσφαιρα)	1 : 7
Μέσου βάρους μοριακό βάρος (ιξωδομετρικά)	90.000
Αριθμός μονοϊνιδίων	150
Μορφή διατομής μονοϊνιδίων	Νεφροειδής
Μέσο εμβαδόν διατομής μονοϊνιδίων	180 μm^2
Αντοχή σε εφελκυσμό (σ)	421 MPa
Μέτρο ελαστικότητας (E)	8918 MPa
Επιμήκυνση θραύσης	12 %
Στοιχειακή ανάλυση	C : 67.8 %
	H : 5.9 %
	N : 26.2 %
	O : 0.1 %

Φούρνος διαλείποντος έργου

Η θερμική επεξεργασία των ινών πραγματοποιείται σε ατμόσφαιρα αέρα, σε φούρνο διαλείποντος έργου, ο οποίος φαίνεται στην **Εικόνα 5.1**. Τα πειράματα που διεξήχθησαν, ήταν ισοθερμοκρασιακά, δηλαδή ο φούρνος προθερμαινόταν στην επιθυμητή θερμοκρασία πριν εισέλθουν οι ίνες σε αυτόν.

Η θερμοκρασία στο φούρνο ρυθμιζόταν μέσω ειδικού ρυθμιστή τύπου PID. Ο φούρνος λειτουργούσε με εσωτερική κυκλοφορία αέρα, έτσι ώστε να περιορίζονται οι θερμοκρασιακές διαφορές μέσα στον φούρνο κατά την διάρκεια της θέρμανσης. Το θερμοκρασιακό προφίλ στο εσωτερικό του φούρνου καταγραφόταν από τέσσερα θερμοστοιχεία που ήταν τοποθετημένα σε τέσσερα διαφορετικά σημεία του φούρνου, εκ των οποίων το ένα έπαιζε και τον ρόλο του ελεγκτικού για τον ρυθμιστή της θερμοκρασίας. Η καταγραφή των θερμοκρασιακών προφίλ σε διάφορες θερμοκρασίες έδειξε ότι, όταν λειτουργούσε σε ισοθερμοκρασιακή διαμόρφωση, ο φούρνος δεν είχε θερμοκρασιακή διαφορά ανάμεσα στα σημεία του μεγαλύτερη των ± 5 °C. Συγκεκριμένα, οι μεγαλύτερες τιμές απόκλισης παρατηρήθηκαν σε θερμοκρασίες πάνω από τους 250 °C. Για θερμοκρασίες από 200 °C και κάτω, η μέση θερμοκρασιακή διαφορά ήταν πολύ χαμηλότερη (της τάξης των ± 1 °C). Ο χρόνος που χρειαζόταν για να σταθεροποιηθεί ο φούρνος εξαρτάτο από την τιμή της θερμοκρασίας, αλλά συνήθως ήταν γύρω στην μια ώρα.



Εικόνα 5.1. Φούρνος οξειδωτικής σταθεροποίησης ινών πολυακρυλονιτριλίου διαλείποντος έργου

Διάταξη ανάρτησης ινών PAN

Οι ίνες φέρονταν στο φούρνο με διάταξη που περιλάμβανε μεταλλικό πλαίσιο, πάνω στο οποίο κρεμιόντουσαν με άγκιστρα ίνες ορισμένου μήκους. Αρχικά, οι ίνες τυλίγονταν στην αύλακα που είχε το κάθε άγκιστρο, στη συνέχεια η ίνα περνούσε μέσα από ειδική τροχαλία τύπου «μακαρά» και μετά τυλιγόταν ξανά πάνω στην αύλακα του άγκιστρου. Με αυτό τον τρόπο η κάθε ίνα που κρεμιόταν είχε δύο σκέλη. Το μήκος της ίνας μεταξύ του άγκιστρου και της τροχαλίας ήταν περίπου 20 cm και μετριόταν (πριν την έναρξη του κάθε πειράματος) με ακρίβεια 0.05 cm χρησιμοποιώντας παχύμετρο (βενιέρο) ακριβείας. Στην βάση της τροχαλίας, κρεμιόταν το ένα άκρο μεταλλικής χορδής μήκους τέτοιου, έτσι ώστε το άλλο της άκρο να βρίσκεται εκτός φούρνου. Σε αυτό το κάτω άκρο της χορδής τοποθετιόταν συγκεκριμένο βάρος, προκειμένου η ακρυλική ίνα να τανύζεται με συγκεκριμένη τάση καθ' όλη την διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας. Το κάτω άκρο της χορδής αποτελούσε και το ίχνος από το οποίο μετρούνταν οι μεταβολές του μήκους της κάθε ίνας κατά την διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας **Εικόνα 5.2**. Για τις χρησιμοποιούμενες μεταλλικές χορδές, προκαταρκτικές μετρήσεις έδειξαν αμελητέα μεταβολή μήκους στις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων.



Εικόνα 5.2. Βάρη τανυσμού της ακρυλικής ίνας

Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία είχε ως εξής: αρχικά, τα συστήματα άγκιστρο- ίνα-τροχαλία- χορδή- κατάλληλο βάρος, προσαρμόζονταν επάνω στο πλαίσιο σε συγκεκριμένες θέσεις. Έπειτα, το πλαίσιο εισερχόταν στον φούρνο χωρίς αυτός να λειτουργεί και μετριόταν με μετρητικό χάρακα το ύψος που βρίσκεται η κάτω άκρη της χορδής από την βάση του πλαισίου. Στην συνέχεια απομακρυνόταν το πλαίσιο από τον φούρνο και αμέσως μετά ετίθετο ο φούρνος σε λειτουργία. Όταν η θερμοκρασία έφτανε την επιθυμητή τιμή, εισέρχονταν στον φούρνο το πλαίσιο με τις ίνες. Η εισαγωγή του πλαισίου στον φούρνο γινόταν με προσοχή, διότι υπήρχε κίνδυνος κατά την είσοδο του πλαισίου οι ίνες να τυλιχτούν, είτε τα δύο σκέλη της κάθε ίνας, είτε και μεταξύ τους οι διάφορες ίνες. Σε περίπτωση που η ίνα τυλιγόταν, είτε κατά την είσοδο στον φούρνο, είτε μετά (κατά την διάρκεια του πειράματος), τότε θεωρείτο ότι η μεταβολή του μήκους είναι λάθος και η ίνα δεν λαμβανόταν υπόψη. Μετά από την είσοδο του μεταλλικού πλαισίου (μαζί με τις ίνες) στον φούρνο, τίθετο σε λειτουργία χρονόμετρο και ανά τακτά χρονικά διαστήματα μετριόταν (οπτικά) το ύψος που βρίσκεται η κάτω άκρη της χορδής από την βάση του πλαισίου με τον μετρητικό χάρακα. Από την μεταβολή του ύψους υπολογιζόταν η μεταβολή του μήκους της ίνας (Δl). Οι μετρήσεις γίνονταν στην αρχή πυκνά και όσο αύξανε ο χρόνος επεξεργασίας οι μετρήσεις γίνονταν πιο αραιά. Στο κάθε πείραμα ήταν δυνατό να κρεμαστούν στο πλαίσιο συνολικά μέχρι έξι διαφορετικές ίνες, σε συγκεκριμένες θέσεις του πλαισίου. Μετά το πέρας του επιθυμητού χρονικού διαστήματος, το πλαίσιο απομακρυνόταν από τον φούρνο με προσοχή (για να μην τυλιχτούν οι ίνες). Τέλος, αφού οι ίνες αποχτούσαν θερμοκρασία περιβάλλοντος, μετριόταν το τελικό μήκος των επεξεργασμένων ινών με παχύμετρο ακριβείας, ώστε να βρεθεί πόση από την παραμόρφωση που έχει επιφέρει η επεξεργασία είναι μόνιμη. Σχηματικά, η πορεία διεξαγωγής της κάθε θερμικής επεξεργασίας φαίνεται στη **Εικόνα 5.3**.

Οι ίνες υπέστησαν επεξεργασία με βάση συγκεκριμένα θερμικά προγράμματα :

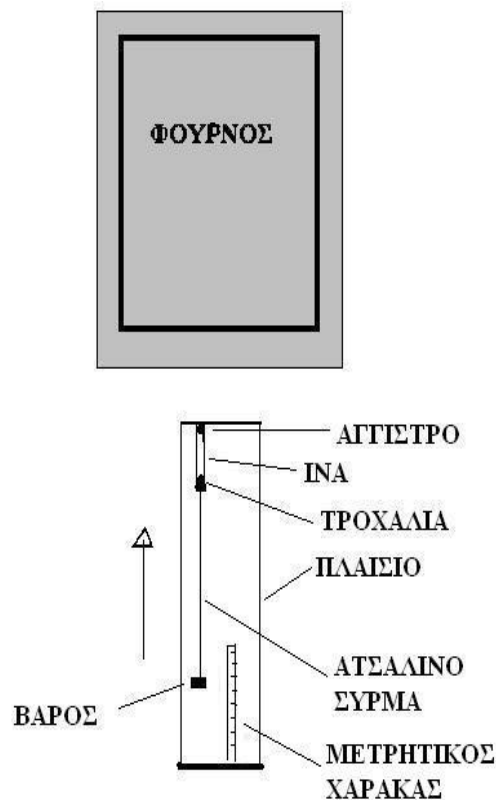
- 1) 180°C για 60 min με ασκούμενη τάση 40 gr.
- 2) 180°C για 60 min με ασκούμενη τάση 40 gr. , 220°C για 60 min με ασκούμενη τάση 25 gr.
- 3) 180°C για 60 min με ασκούμενη τάση 40 gr. , 220°C για 60 min με ασκούμενη τάση 25 gr. , 270°C για 60 min με ασκούμενη τάση 10 gr.

- 4) 180°C για 60 min με ασκούμενη τάση 40 gr. , 220°C για 60 min με ασκούμενη τάση 25 gr. , 270°C για 60 min με ασκούμενη τάση 10 gr. , 300°C για 20 min με ασκούμενη τάση 10 gr.

Η υπολογιζόμενη μεταβολή του μήκους εκφράζεται από την ανηγμένη μεταβολή μήκους ($\Delta l/l_0$, όπου l_0 = αρχικό μήκος ίνας). Οι ίνες κατά την διάρκεια της επεξεργασίας μπορεί είτε να επιμηκυνθούν, οπότε η ανηγμένη μεταβολή μήκους είναι θετικός αριθμός ($\Delta l/l_0 > 0$), είτε να συρρικνωθούν, οπότε η ανηγμένη μεταβολή μήκους είναι αρνητικός αριθμός ($\Delta l/l_0 < 0$). Τα πιθανά πειραματικά σφάλματα κατά την διάρκεια της μέτρησης ήταν [2]:

1) Σφάλματα παράλλαξης. Επειδή η μέτρηση εξαρτάται από την τοποθέτηση του σώματος του πειραματιστή, η εστίαση αλλάζει αναλόγως της θέσης του. Για τον περιορισμό του σφάλματος είναι απαραίτητο οι μετρήσεις ενός συγκεκριμένου πειράματος να πραγματοποιούνται από τον ίδιο πειραματιστή. Με αυτό ως δεδομένο, το σφάλμα παράλλαξης θεωρείται αμελητέο για μεταβολές μήκους μέχρι και 50- 60 mm, ενώ γίνεται σημαντικό όταν υπάρχουν πολύ μεγάλες μεταβολές μήκους.

2) Σφάλματα μέτρησης του ύψους του κάτω άκρου της χορδής. Η μικρότερη μεταβολή μήκους που μπορούσε να μετρηθεί με ακρίβεια ήταν 1 mm. Αυτή η τιμή ανταποκρίνεται σε % ανηγμένη μεταβολή μήκους της τάξης του $(1/205)*100 \approx 0.5 \%$. Συνεπώς, το σφάλμα μέτρησης της μεταβολής του μήκους των ινών είναι $\pm 0.5 \%$.



Εικόνα 5.3. Πορεία διεξαγωγής ισοθερμοκρασιακής επεξεργασίας ινών πολυακρυλονιτριλίου

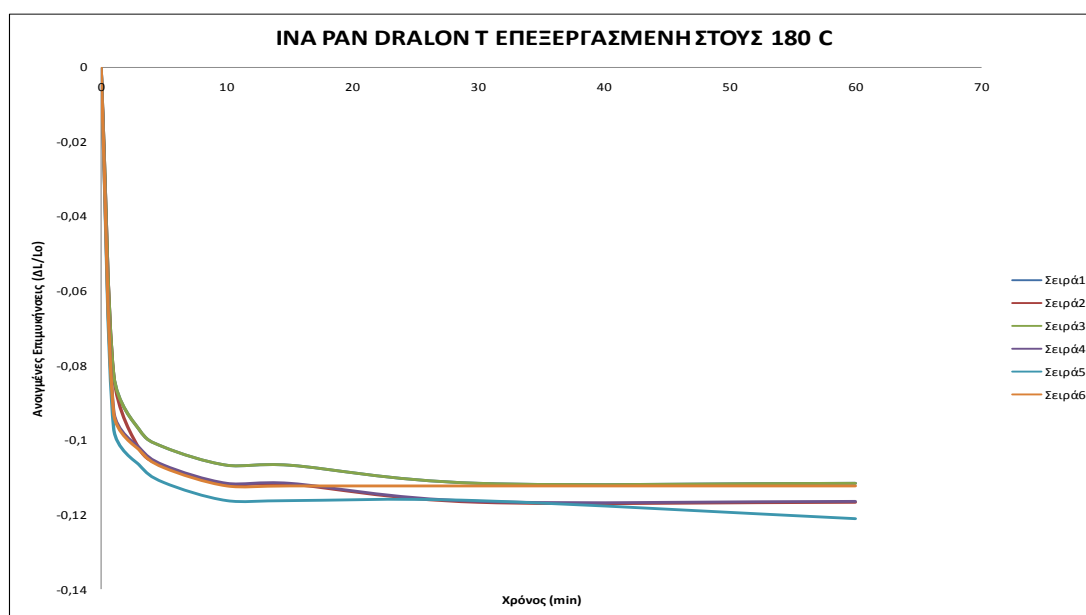
Τα αποτελέσματα δίνονται ως διαγράμματα της % ανηγμένης μεταβολής μήκους $[(\Delta l/l_0) \cdot 100, (\%)]$ ως προς τον χρόνο t , όπως φαίνεται ενδεικτικά στο **Σχήμα 5.1 έως 5.4**, αλλά στους υπολογισμούς χρησιμοποιείται η ανηγμένη μεταβολή μήκους που, για λόγους ευκολίας, από εδώ και πέρα θα αναφέρεται απλά ως μεταβολή μήκους.

5.2. Χρονική μεταβολή μήκους ινών συναρτήσει των παραμέτρων επεξεργασίας

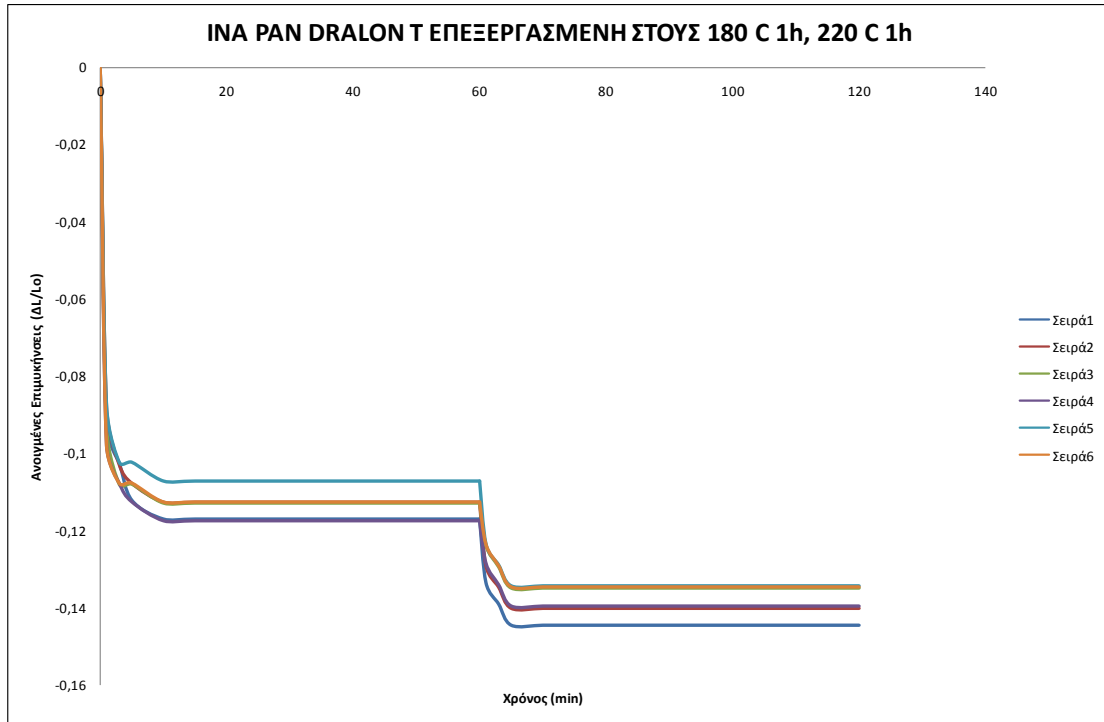
Στον **Πίνακα 5.2** παρουσιάζονται οι πειραματικές παράμετροι της θερμικής επεξεργασίας των ινών Dralon-T.

Πίνακας 5.2. Πειραματικές παράμετροι θερμικής επεξεργασίας ινών Dralon-T .

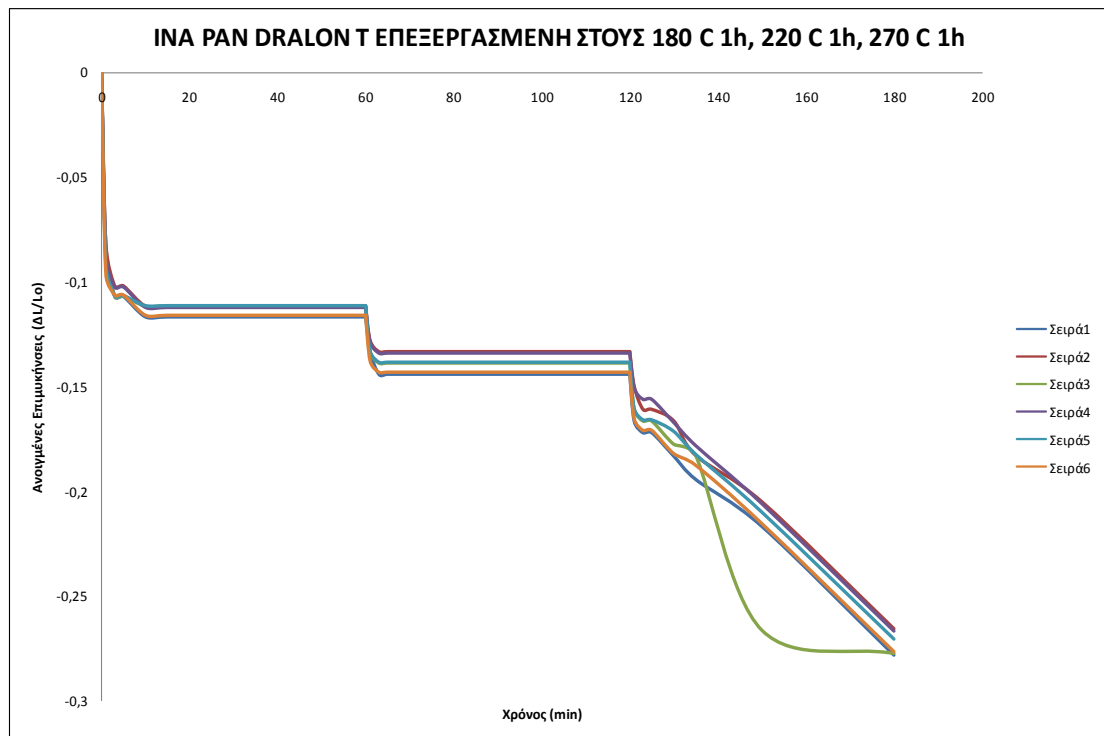
Κωδικός	ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΙΝΩΝ		
	Θερμοκρασία T (°C)	Χρόνος επεξεργασίας (min)	Εφαρμοζόμενο Βάρος (g)
DT	-	-	-
DT₁₈₀	180	60	40
DT₁₈₀₋₂₂₀	180	60	40
	220	60	25
DT₁₈₀₋₂₂₀₋₂₇₀	180	60	40
	220	60	25
	270	60	10
DT₁₈₀₋₂₂₀₋₂₇₀₋₃₀₀	180	60	40
	220	60	25
	270	60	10
	300	20	10



Σχήμα 5.1. Διάγραμμα επιμήκυνσης – χρόνου 180°C



Σχήμα 5.2. Διάγραμμα επιμήκυνσης – χρόνου 180°C, 220°C



Σχήμα 5.3. Διάγραμμα επιμήκυνσης – χρόνου 180°C, 220°C, 270°C



Σχήμα 5.4. Διάγραμμα επιμήκυνσης – χρόνου 180°C, 220°C, 270°C, 300°C

Όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα οι επιμηκύνσεις έχουν αρνητικές τιμές, οπότε σε όλες τις περιπτώσεις έχουμε συρρίκνωση των ινών Dralon-T. Στην αρχή του κάθε σταδίου παρατηρούμε μια απότομη μείωση του μήκους των ινών, η οποία στη συνέχεια σταθεροποιείται για τα στάδια των 180°C και 220°C, ενώ στα στάδια των 270°C και 300°C συνεχίζεται η συρρίκνωση, αλλά με μικρότερο ρυθμό. Τη μικρότερη συρρίκνωση οι ίνες Dralon-T την παρουσιάζουν στους 220°C, ενώ τη μεγαλύτερη στους 270°C.

6. ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΘΕΡΜΟΞΕΙΔΩΤΙΚΑ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΙΝΩΝ ΠΟΛΥΑΚΡΥΛΟΝΙΤΡΙΛΙΟΥ

6.1. Γενικά

Τα οργανικά πολυμερή εκτός από άτομα άνθρακα περιέχουν και άτομα υδρογόνου, οξυγόνου, αζώτου, θείου και αλογόνων και μάλιστα μπορούν τα άτομα οξυγόνου, αζώτου και θείου να συμμετέχουν στον κορμό της αλυσίδας του μακρομορίου. Ως ανόργανα πολυμερή χαρακτηρίζονται όλα τα πολυμερή που στον κορμό της αλυσίδας του μακρομορίου δεν περιλαμβάνονται άτομα άνθρακα ή περιλαμβάνονται άτομα άνθρακα που όμως δεν φέρουν υποκαταστάτες υδρογόνου (περίπτωση π.χ. γραφίτη) [1].

Από τα οργανικά πολυμερή με θερμική αποικοδόμησή τους απουσία οξυγόνου (**πυρόλυση**) σε θερμοκρασία κάτω από 1000 °C παράγονται ανθρακούχα πολυμερή που εκτός από άτομα άνθρακα εξακολουθούν να περιέχουν και άτομα υδρογόνου ή και άλλων στοιχείων που περιέχονταν στο αρχικό πολυμερές. Τα παραγόμενα αυτά οργανικά πολυμερή ονομάζονται επίσης και πυροπολυμερή [1]. Εάν η θερμική επεξεργασία του υλικού εξακολουθήσει και πάνω από τους 1000 °C, τότε απομακρύνονται τα άτομα των υπόλοιπων στοιχείων πέραν του άνθρακα και το υλικό μπορεί να χαρακτηριστεί γενικά ως ανθρακούχο πολυμερές. Ο τελευταίος όρος χρησιμοποιείται και ευρύτερα για το παραγόμενο υλικό, άσχετα με τη θερμοκρασία (κάτω ή πάνω από 1000 °C) της θερμικής επεξεργασίας του. Αυτή η θερμική αποικοδόμηση (πυρόλυση) ονομάζεται και ανθρακοποίηση, λόγω της μετατροπής του υλικού σε «άνθρακα» [1].

Οι ίνες πολυακρυλονιτριλίου με κατάλληλη ανθρακοποίηση μετατρέπονται σε ίνες άνθρακα που έχουν πολύ υψηλή αντοχή και μέτρο ελαστικότητας (ακαμψία). Σήμερα λοιπόν παράγονται οι ίνες άνθρακα με βάση κυρίως τις ίνες PAN. Η παραγωγή των ινών άνθρακα ακολουθεί τις εξής φάσεις:

1^η φάση: σταθεροποίηση, δηλαδή θερμική επεξεργασία μέχρι 300 °C με οξειδωση

2^η φάση: ανθρακοποίηση, μέχρι παραπάνω από 1000 °C (π.χ. 1200 °C)

3^η φάση: γραφίτοποίηση, δηλαδή θερμική επεξεργασία μέχρι παραπάνω από 2400 °C (π.χ. 2700 °C) [1]

6.2. Πειραματική διάταξη

Το βασικό μέρος της διάταξης πυρόλυσης για τη διεργασία ανθρακοποίησης ήταν ένας σωληνωτός οριζόντιος φούρνος έξι ζωνών. Ο φούρνος αποτελείτο από κεραμικό σωλήνα, ο οποίος ήταν τοποθετημένος κατά μήκος του οριζόντιου άξονα του φούρνου. Η διάταξη περιελάμβανε σύστημα παρακολούθησης και καταγραφής της θερμοκρασίας, μέσω ενός θερμοστοιχείου (NiCr-Ni). Το θερμοστοιχείο προσαρμοζόταν εντός προστατευτικού κεραμικού σωλήνα στην είσοδο του φούρνου, προς αποφυγή τυχόν επαφών με το δείγμα και συνδεόταν με καταγραφέα θερμοκρασίας (πολύμετρο), για την ένδειξη της θερμοκρασίας στη θέση του δείγματος. Χρησιμοποιούνταν ένα δεύτερο θερμοστοιχείο, που ήταν συνδεδεμένο με ρυθμιστή παροχής ηλεκτρικής ενέργειας, το οποίο εισερχόταν από το πάνω μέρος του φούρνου, για τη μέτρηση της θερμοκρασίας του φούρνου. Ακόμα η διάταξη περιελάμβανε κατάλληλη συνδεσμολογία διοχέτευσης αδρανούς αερίου N₂, με ζεύγος πλυντηρίδων όπου περιέχεται αλκαλικό διάλυμα πυρογαλλόλης για τη δέσμευση ιχθών οξυγόνου που ενδεχομένως υπήρχαν στο ρεύμα αζώτου και, τέλος, περιελάμβανε σύστημα ελέγχου της στεγανότητας της συσκευής με κατάλληλο μανόμετρο και σύστημα απομάκρυνσης των απαερίων. Για την τοποθέτηση του

δείγματος χρησιμοποιήθηκε κατάλληλος στενόμακρος κεραμικός υποδοχέας[2]. Η προαναφερθείσα διάταξη απεικονίζεται στην **Εικόνα 6.1**.



Εικόνα 6- 1. Φούρνος πυρόλυσης

6.3. Πειραματική διαδικασία

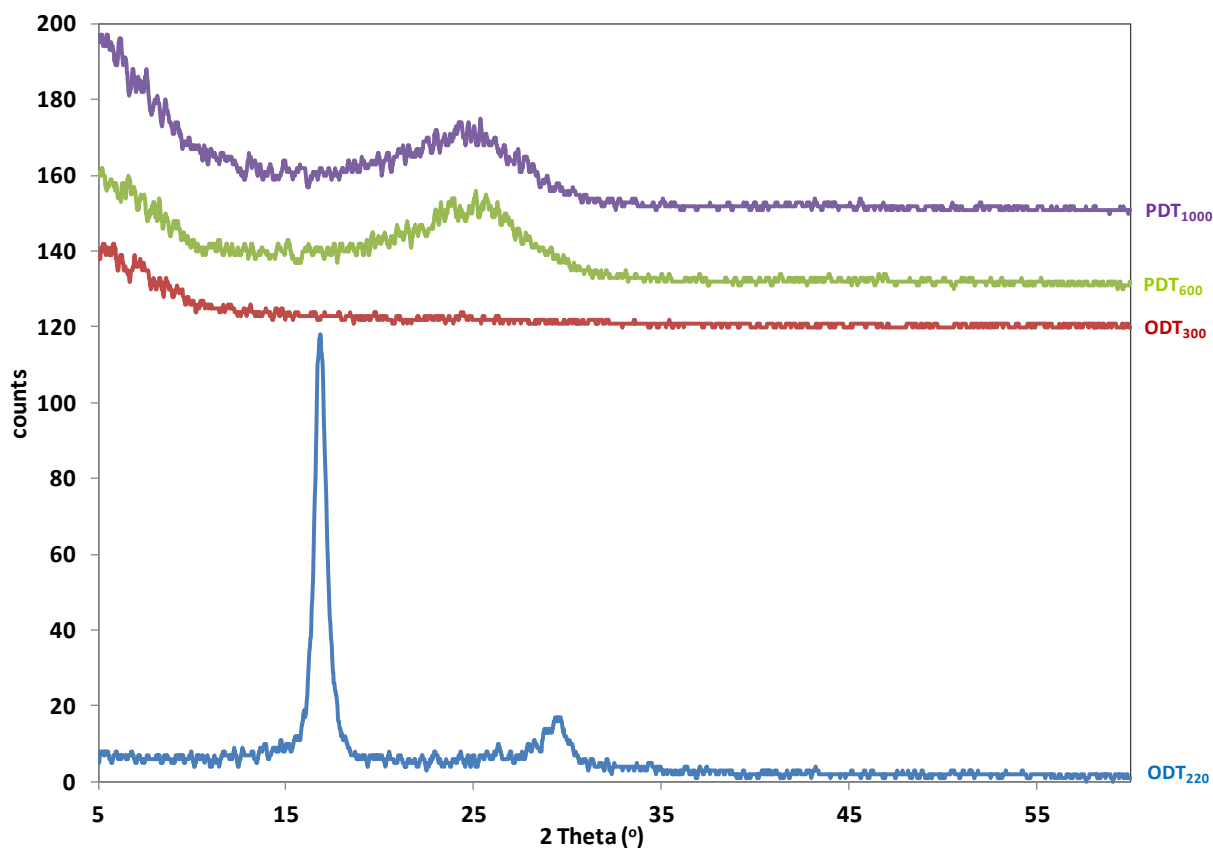
Η διεργασία της πυρόλυσης που ακολουθήθηκε ήταν η ίδια σε όλες τις περιπτώσεις των προς πυρόλυση υλικών. Για κάθε πυρόλυση χρησιμοποιούνταν περίπου 5 κομμάτια ινών, από τις ισοθερμοκρασιακά οξειδωμένες ίνες στα διάφορα προγράμματα. Οι ίνες κόβονταν σε μήκος περίπου 6-7 cm και ζυγίζονταν. Γενικά το βάρος των ινών σε κάθε πυρόλυση ήταν 50 mg.

Εν συνεχεία τοποθετήθηκαν στον κεραμικό υποδοχέα και ακολούθως μέσα στον κεραμικό σωλήνα του φούρνου κατά τέτοιο τρόπο ώστε ο υποδοχέας με το υλικό να βρίσκεται ακριβώς στο μέσο του φούρνου. Ακολούθως, έγινε ρύθμιση του θερμοστοιχείου τοποθετώντας την άκρη του σε κομμάτι πάγου και λαμβάνοντας την αντίστοιχη μέτρηση του πολύμετρου (η τάση που καταγράφηκε ήταν -0.5 mV) και στη συνέχεια το θερμοστοιχείο προσαρμόστηκε εντός προστατευτικού κεραμικού σωλήνα, ο οποίος είχε κατάλληλο πάμα με το οποίο σφραγιζόταν το άκρο του μεγάλου κεραμικού σωλήνα. Το άλλο άκρο του σωλήνα αυτού σφραγίζεται με πάμα από φελλό που παρουσιάζει αξιόλογη θερμοανθεκτικότητα. Στη συνέχεια διοχετεύτηκε αέριο άζωτο επί 5 min, για απομάκρυνση του αέρα. Ρυθμίστηκε η παροχή του αδρανούς αερίου. Η πορεία της πυρόλυσης ήταν συνεχώς υπό παρακολούθηση. Όταν η θερμοκρασία έφτανε την επιθυμητή θερμοκρασία παρέμενε στη θερμοκρασία αυτή για 30 min, ενώ μετά το πέρας του χρόνου αυτού διακοπτόταν η παροχή ηλεκτρικής ενέργειας και αφηνόταν να ψυχθεί. Η παροχή του αζώτου συνεχιζόταν μέχρι η θερμοκρασία του φούρνου να πέσει περίπου στους 60 °C, ώστε να αποφευχθεί η οξείδωση του υλικού. Η αποσφράγιση του φούρνου γινόταν την επόμενη μέρα.

6.4. Αποτελέσματα

Όπως αναφέρθηκε ήδη, πυρολύθηκαν ισοθερμοκρασιακά οξειδωμένες ίνες σε θερμοκρασίες 600 και 1000 °C.

Γίνεται σαφές ότι η προηγούμενη ισοθερμοκρασιακή οξειδωτική επεξεργασία των ινών PAN οδηγεί σε μειωμένη απώλεια βάρους και μήκους κατά την πυρόλυση, σε σχέση με τις αρχικές ίνες που πυρολύονται. Μάλιστα, όσο μεγαλύτερη η θερμοκρασία θερμοξειδωτικής επεξεργασίας των ινών, τόσο καλύτερα είναι τα αποτελέσματα, δηλαδή τόσο μικρότερες απώλειες υπάρχουν κατά την πυρόλυση. Τέλος, όσον αφορά τη θερμοκρασία πυρολύσεως, είναι φανερό ότι σε μεγαλύτερη θερμοκρασία οι ίνες υφίστανται μεγαλύτερη συρρίκνωση.



Μακροσκοπικά, με οπτική παρατήρηση, παρατηρούνται αυτές οι διαφορές.

Σχήμα 6.1. Διαγράμματα XRD των ινών DT220, DT300, PDT600 και PDT1000

Στο Σχήμα 6.1 απεικονίζονται τα διαγράμματα XRD των ινών DT220, DT300, PDT600 και PDT1000.

Η αρχική ίνα DT εμφανίζει δύο κορυφές περίθλασης στις γωνίες $2\theta=17^\circ$ και $2\theta=29^\circ$, οι οποίες αντιστοιχούν στα κρυσταλλικά επίπεδα (100) και (101) της δομής του PAN, αντίστοιχα. Η θερμο-οξειδωτικά επεξεργασμένη ίνα DT220 επίσης εμφανίζει τις δύο αυτές κορυφές, υποδηλώνοντας ότι σε αυτές τις θερμοκρασίες επεξεργασίας διατηρείται ακόμη η αρχική κρυσταλλική δομή της ίνας PAN [3,4]. Καθώς όμως η θερμο-οξειδωτική επεξεργασία συνεχίζει σε θερμοκρασία 300° C, (DT300), οι δύο κορυφές εξαφανίζονται πλήρως, υποδηλώνοντας ότι η αρχική κρυσταλλική δομή της ίνας μετασχηματίστηκε σε άμορφη [3]. Όταν η τελευταία ίνα με την άμορφη δομή, DT300 πυρολυθεί σε θερμοκρασία 600 °C παρατηρείται η

δημιουργία μιας νέας ευρείας κορυφής "καμπάνα" σε γωνία $2\theta=25^\circ$, η οποία αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο (002) της γραφιτικής δομής [5]. Η εμφάνιση αυτής της κορυφής δείχνει την έναρξη της δημιουργίας των γραφενίων και επομένως το μετασηματισμό της αρχικά πολυμερικής ακρυλικής ίνας προς ίνα άνθρακα. Ίδια δομή παρουσιάζει και η ίνα PDT1000, στην οποία η δομή γραφενίων είναι περισσότερο εκτεταμένη, καθόσον η θερμοκρασία ανέρχεται στους 1000 °C, όπου έχουν ολοκληρωθεί οι αντιδράσεις συμπύκνωσης προς δομές γραφενίων και η δομή προσομοιάζει τη γραφιτική. Η τελευταία ίνα PDT1000 εμφανίζει απόσταση $d_{(002)} = 3.51$, τιμή συγκρίσιμη με τη βιβλιογραφία για εμπορική ίνα πυρολυμένη στην ίδια θερμοκρασία [6].

7. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΜΕ ΜΕΤΑΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ FOURIER (FTIR)

7.1. Γενικά

Το φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου αποτελεί μία θεμελιώδη ιδιότητα κάθε μορίου που χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική ανάλυση για την αποσαφήνιση της δομής της ένωσης. Παρέχει, λοιπόν, πληροφορίες για την φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο και για τη διάταξη τους στο χώρο. Από τα φάσματα υπέρυθρου μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα ως προς την ύπαρξη χαρακτηριστικών ομάδων στο προς εξέταση υλικό. Αυτό συμβαίνει γιατί το ποσό της ενέργειας που απορροφάται είναι συνάρτηση του αριθμού των υπαρχόντων μορίων.

Οι απορροφήσεις στο υπέρυθρο (IR) οφείλονται στις μοριακές διεγέρσεις. Αυτές είναι οι διεγέρσεις δόνησης, παραμόρφωσης και περιστροφής, οι οποίες γίνονται στη βασική ηλεκτρονική κατάσταση (S_0). Τα φάσματα του υπέρυθρου χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην Οργανική Χημεία για την εύρεση της σύνταξης, με βάση τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις των διαφόρων ομάδων και για την ταυτοποίηση των διαφόρων ενώσεων [7,8].

Η υπέρυθρη περιοχή καλύπτει το τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος μεταξύ $\sim 0,8-300 \mu$, δηλαδή βρίσκεται ανάμεσα στην ορατή περιοχή και στην περιοχή των μικροκυμάτων. Η υπέρυθρη περιοχή του φάσματος διακρίνεται σε τρεις περιοχές [7]:

- I. Από $0,8 \mu$ έως $2,5 \mu$ (εγγύς υπέρυθρο)
- II. Από $2,5 \mu$ έως 50μ (κύριο υπέρυθρο)
- III. Από 50μ έως 300μ (άπω υπέρυθρο)

Οι διεγέρσεις δόνησης και παραμόρφωσης βρίσκονται στην περιοχή $2,5-40 \mu$, ενώ στην πράξη χρησιμοποιείται κυρίως η περιοχή $2,5-16 \mu$ ή $4000-625 \text{ cm}^{-1}$. Οι αμιγείς διεγέρσεις περιστροφής βρίσκονται στην περιοχή του άπω υπέρυθρου και κυρίως στην περιοχή των μικροκυμάτων ($\sim 25-500 \mu$).

Ενώ η διαφορά ενέργειας που αντιστοιχεί στις ηλεκτρονικές διεγέρσεις στα φάσματα UV-Vis κυμαίνεται μεταξύ $\sim 35-150 \text{ kcal/mol}$, η διαφορά που αντιστοιχεί στις διεγέρσεις δόνησης – παραμόρφωσης κυμαίνεται μεταξύ $\sim 1-10 \text{ kcal/mol}$ και στις διεγέρσεις περιστροφής μεταξύ $\sim 10^{-1}-10^{-4} \text{ kcal/mol}$. Έτσι, επειδή οι διαφορές ενέργειας περιστροφής είναι μικρές, η ταινία απορρόφησης που προκύπτει για τις διεγέρσεις δόνησης – περιστροφής είναι μικρού πλάτους και για αυτό τα φάσματα IR έχουν κορυφές απορροφήσεων (Absorption Peaks) αντί των καμπυλών απορροφήσεων που έχουν τα φάσματα UV [8].

Η φασματοφωτομετρία υπέρυθρου βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης και περιστροφής. Ως ενεργά υπέρυθρες ενώσεις χαρακτηρίζονται εκείνες οι ενώσεις που οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μια μόνιμη διπολική ροπή ή τα μόρια εκείνα που αλλάζει η διπολική ροπή κατά τη διάρκεια και της περιστροφικής και της δονητικής διαδικασίας [7].

Η περιοδική αλλαγή της διπολικής ροπής λόγω περιστροφής ή δόνησης επιτυγχάνεται μόνο σε συγκεκριμένες συχνότητες. Όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του διπόλου, τότε πραγματοποιείται απορρόφηση. Αν ένα διατομικό μόριο (H_2 , Cl_2 , N_2), δεν εμφανίζει διπολική ροπή, τότε δε διεγείρεται η περιστροφή και η δόνησή του με απορρόφηση ακτινοβολίας και άρα είναι αδρανές στην υπέρυθη φασματοφωτομετρία. Το φάσμα απορρόφησης υπέρυθρου αποτελεί μια χαρακτηριστική ιδιότητα κάθε μορίου και χρησιμεύει κυρίως στην ποιοτική ανάλυσή του. Αυτό το φάσμα απορρόφησης φανερώνει τη φύση των ατόμων που βρίσκονται στο μόριο καθώς και τη διάταξή τους στο χώρο, φανερώνει δηλαδή τη δομή μιας ένωσης (αποτελεί το δακτυλικό αποτύπωμα αυτής).

Γενικά το ποσό της ενέργειας που απορροφάται από μία ένωση είναι συνάρτηση του αριθμού των μορίων που υπάρχουν σε αυτή. Άρα και το υπέρυθρο φάσμα μας δίνει πληροφορίες για τη συγκέντρωση ενός συστατικού σε ένα δείγμα. Αυτό γίνεται συγκρίνοντας την ένταση κορυφών μιας χαρακτηριστικής ταινίας απορρόφησης προς την ένταση κορυφών της ίδιας ταινίας ενός φάσματος που περιέχει γνωστή συγκέντρωση του συγκεκριμένου συστατικού.

Στην υπέρυθη φασματοσκοπία μετράται το ποσοστό απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας από την ουσία που μελετάται. Κατά την απορρόφηση της ακτινοβολίας αυξάνονται οι δονήσεις των μορίων τα άτομα των οποίων συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς όμοιους με ελατήρια [7].

Η θεωρία των μοριακών διεγέρσεων στηρίζεται στην αρχή του αρμονικού ταλαντωτή και, κατά την κλασική άποψη, για τη συχνότητα δόνησης ν ενός σωματιδίου μάζας m και για τη δυναμική ενέργεια V του συστήματος ισχύουν οι σχέσεις (7-1) και (7-2), όπου k η σταθερά δύναμης ($F = kx$):

$$\nu = (1/2\pi)(k/m)^{0.5} \quad (7-1)$$

$$\nu = (1/2\pi)(k/m)^{0.5} \quad V = kx^2/2 \quad (7-2)$$

Το σύστημα θεωρείται ότι περιλαμβάνει το σωματίο μάζας m συνδεδεμένο με δυο ελατήρια και ότι τα άλλα δύο άκρα τους είναι ακλόνητα συνδεδεμένα, οπότε όταν το m απομακρυνθεί κατά την απόσταση x από τη θέση ισορροπίας του, τότε εκτελεί αρμονική ταλάντωση.

Επειδή το x παίρνει οποιαδήποτε τιμή, κάθε τιμή ενέργειας κατά την κλασική άποψη είναι επιτρεπτή, συμπέρασμα που κβαντομηχανικά δεν ευσταθεί.

Η ενέργεια του συστήματος προκύπτει κβαντομηχανικά αν στην εξίσωση Schrödinger με μία μονάχα διάσταση x , θέσουμε τη δυναμική ενέργεια V (5-2) του συστήματος, οπότε παίρνουμε την (7-3).

$$(-h^2/8\pi^2 m)(d^2\psi/dx^2) + kx^2/2 - \psi = E\psi \quad (7-3)$$

Η διαφορική εξίσωση (7-3) έχει λύση για ορισμένες μόνο τιμές ενέργειας E , όταν δηλαδή ισχύει:

$$E = (n + 1/2) \cdot (h/2\pi) \cdot (k/m)^{0.5} \quad \text{όπου } n = 0, 1, 2, \dots$$

Αν ληφθεί υπόψη η (7-1) τότε προκύπτει η γνωστή σχέση:

$$E = (n + 1/2) \cdot h\nu \quad (7-4)$$

Συνεπώς, η ενέργεια ενός κβαντομηχανικού ταλαντωτή μπορεί να είναι μονάχα ακέραια πολλαπλάσια του $1/2 h\nu$. Η ενέργεια με $n = 0$, $E_0 = 1/2 h\nu$, καλείται ενέργεια μηδενικού σημείου (Zero Point Energy) και υπάρχει ακόμα και στη θερμοκρασία του απολύτου μηδενός, γιατί είναι ανεξάρτητη από τις θερμικές κινήσεις των μορίων [8].

Στα πολυατομικά μόρια υπάρχουν διάφοροι τρόποι δόνησης των ατόμων από τους οποίους οι βασικότεροι είναι:

I. Δονήσεις τάσης (stretching vibrations): είναι αυτές κατά τις οποίες δύο συνδεδεμένα άτομα πάλλονται συνέχεια, με αποτέλεσμα να μεταβάλλουν την μεταξύ τους απόσταση χωρίς όμως να αλλάζει ο άξονας ή οι γωνίες δεσμού.

II. Δονήσεις κάμψης (bending vibrations): είναι αυτές οι οποίες χαρακτηρίζονται από μια συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών.

III. Δονήσεις σείσης (wagging vibrations): είναι αυτές που παράγονται όταν μια μη γραμμική μονάδα τριών ατόμων πάλλεται εντός του επιπέδου ισορροπίας που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δεσμούς.

IV. Δονήσεις αιώρησης (rocking vibrations): είναι αυτές, που συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα πάλλεται εκτός του πεδίου ισορροπίας.

V. Δονήσεις συστροφής (twisting vibrations): είναι αυτές που συμβαίνουν όταν η ίδια δομική μονάδα περιστρέφεται γύρω από το δεσμό που τη συνδέει με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου.

VI. Δονήσεις ψαλιδιού ή παραμόρφωσης (scissoring or deformation vibrations): είναι αυτές που παράγονται όταν δύο μη συνδεδεμένα άτομα κινούνται μπρος-πίσω προς τη μεταξύ τους διεύθυνση.

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, αν από ένα δείγμα περάσουν διαφορετικές συχνότητες υπέρυθρης ακτινοβολίας, στο αντίστοιχο φάσμα θα εμφανιστούν μια σειρά από ζώνες απορρόφησης σε διαφορετικούς κυματαριθμούς, που αντιστοιχούν στους τρόπους δόνησης που προαναφέρθηκαν. Με αυτόν τον τρόπο θα έχουμε πληροφορίες για τη φύση των ατόμων που αποτελούν το μόριο, τη διάταξή τους στο χώρο και τις χημικές δυνάμεις που τα συνδέουν (δακτυλικό αποτύπωμα του μορίου) [7].

Το φάσμα απορρόφησης που λαμβάνεται είναι ένα διάγραμμα με τεταγμένη την επί τοις εκατό διαπερατότητα του δείγματος και τετμημένη τον κυματαριθμό σε cm^{-1} . Τα κυριότερα χαρακτηριστικά μιας ζώνης απορρόφησης υπέρυθρου φάσματος είναι τα ακόλουθα:

I. Θέση της ζώνης: αποτελεί το κυματαριθμό της μέγιστης απορρόφησης.

II. Πλάτος ημιζώνης: είναι το φαινόμενο πλάτος της ημιζώνης και αποτελεί το πλάτος (cm^{-1}) στο ήμισυ του ύψους.

III. Ένταση: είναι η φαινόμενη μοριακή απορροφητικότητα, μετράται στο μέγιστο του peak και δίνεται από το νόμο του BEER που δίνεται από τη σχέση:

$$I = I_0$$

(7-5)

Οι παράμετροι που προαναφέρθηκαν, εκτός από τη θέση ζώνης, εξαρτώνται από την ταχύτητα σάρωσης του φάσματος και το πλάτος της σχισμής του μονοχρωμάτορα [8].

Στα υπέρυθρα φάσματα, γενικά, διακρίνονται δύο φασματικές περιοχές: η περιοχή με τις συχνότητες των χαρακτηριστικών ομάδων ($4000 - 1400 \text{ cm}^{-1}$) και η περιοχή αποτυπώσεως ($1400 - 400 \text{ cm}^{-1}$). Στην πρώτη περιοχή οφείλονται οι κύριες ζώνες απορρόφησης που προκύπτουν από τη δόνηση ομάδων με δύο μόνο άτομα και με συχνότητα χαρακτηριστική των μαζών τους και της σταθερής δύναμης που τα συνδέει. Οι δονήσεις αυτές αντιπροσωπεύουν δονήσεις θεμελιώδους τάσης και είναι με προσέγγιση ανεξάρτητες της επίδρασης του υπόλοιπου μορίου. Στην περιοχή αυτή επιτυγχάνεται η ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων.

Στην περιοχή της αποτύπωσης οι ζώνες απορρόφησης σχετίζονται με τις δονήσεις ολόκληρου του μορίου και στην περιοχή αυτή γίνεται η ταυτοποίηση ολόκληρου του μορίου [7].

Κατά τη μελέτη των φασμάτων πραγματοποιείται, αρχικά, αναγνώριση των δραστικών ομάδων που υπάρχουν στο μόριο με τη βοήθεια ειδικών πινάκων. Οι πίνακες αυτοί δίνουν τις αναμενόμενες περιοχές συχνοτήτων και έντασης για κάθε δραστική ομάδα [7].

Η ακρίβεια των ποσοτικών μετρήσεων με φασματοφωτομετρία FTIR είναι μικρή (5 – 10%) και περιορίζεται από τη χαμηλή ενέργεια της υπέρυθρης ακτινοβολίας, δηλαδή μικροί συντελεστές μοριακής απορροφητικότητας και από τη δυσκολία να ορίσουμε μια πραγματική γραμμή αναφοράς.

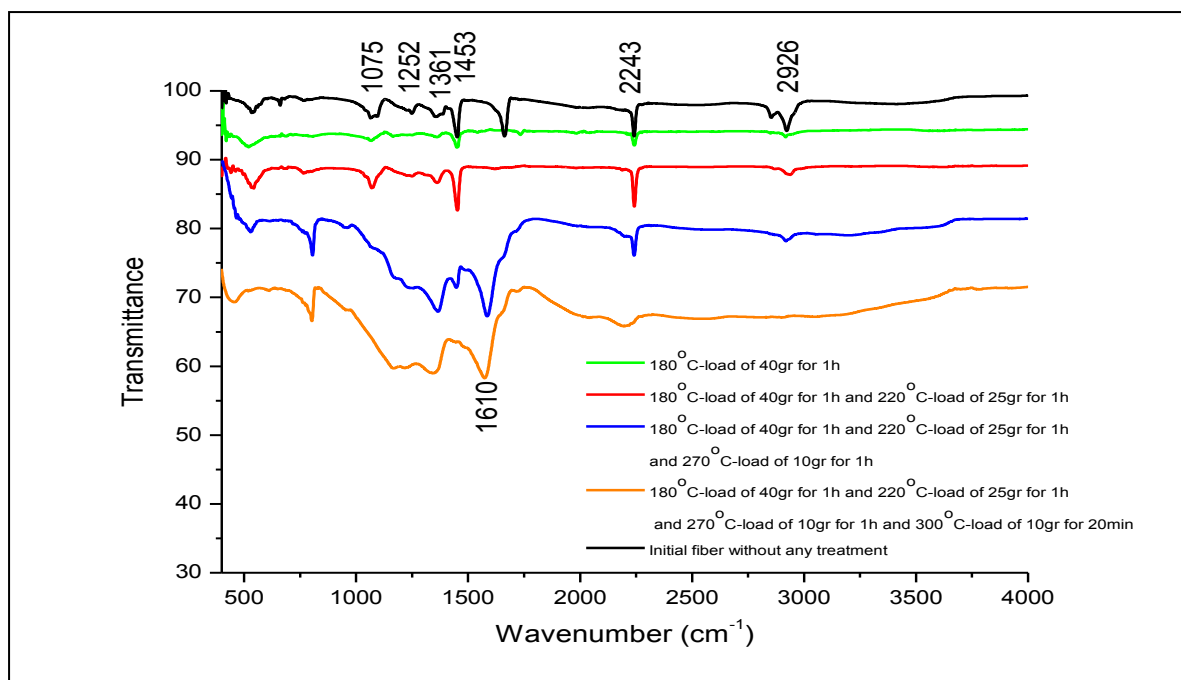
Οι κυριότερες εφαρμογές της είναι [7]:

- Η αποσαφήνιση της δομής οργανικών ενώσεων και ορισμένων ανόργανων ενώσεων.
- Ο έλεγχος της καθαρότητας των ουσιών.
- Η οργανική ποσοτική ανάλυση στη χημική βιομηχανία.

7.2. Αποτελέσματα

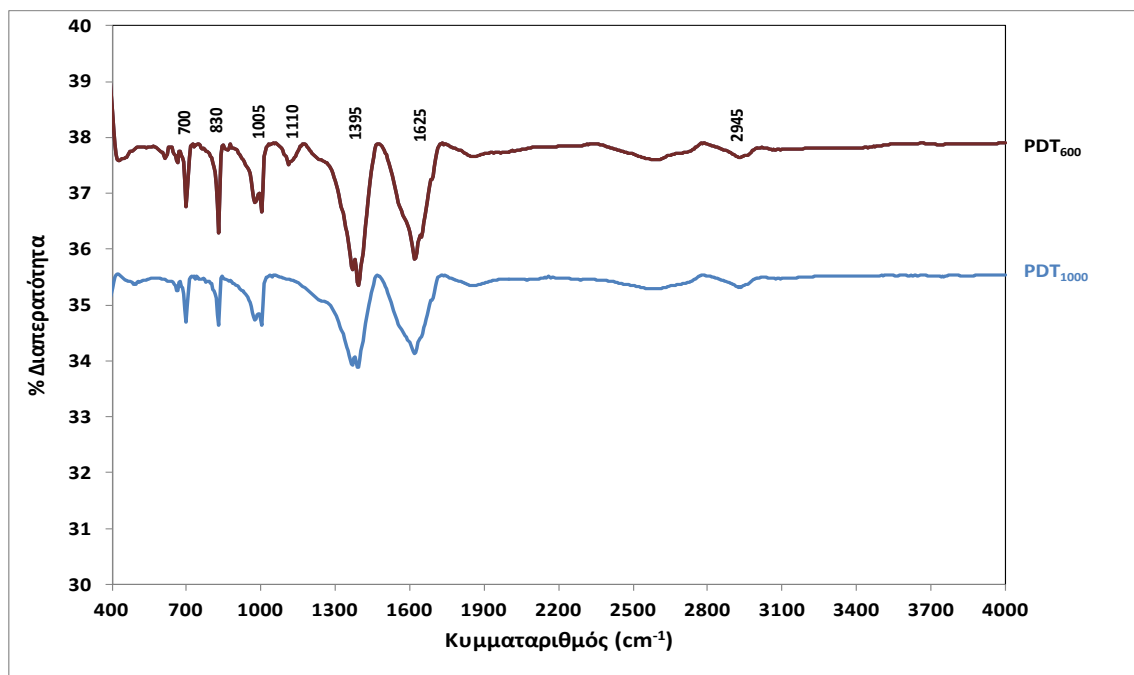
Τα φάσματα υπέρυθρου των επεξεργασμένων -ή μη- ινών λήφθηκαν μέσω Reflectance Infrared Spectroscopy χρησιμοποιώντας Perkin Elmer universal ATR sampling accessory spectrum 100 FT-IR spectrometer

Στο **Σχήμα 7.1** παρουσιάζονται τα διαγράμματα FT-IR της μη επεξεργασμένης και των επεξεργασμένων ινών Dralon-T.



Σχήμα 7.1. Διαγράμματα FT-IR της μη επεξεργασμένης ίνας και των επεξεργασμένων ινών Dralon-T.

Στο φάσμα της αρχικής ίνας DT εμφανίζεται κορυφή στα 1672 cm^{-1} που αντιστοιχεί στην κορυφή C=O από υπόλειμμα διαλύτη από την διεργασία της ινοποίησης (DMF). Στις ίνες DT₁₈₀₋₂₂₀₋₂₇₀ και DT₁₈₀₋₂₂₀₋₂₇₀₋₃₀₀, η ευρεία κορυφή στα 1610 cm^{-1} οφείλεται στο σχηματισμό συζυγών δεσμών C-C και C=C, πράγμα που αποδίδεται σε αντιδράσεις αφυδρογόνωσης καθώς και σε αντιδράσεις κυκλοποίησης της νιτριλομάδας. Η μη ύπαρξη της συγκεκριμένης κορυφής στις DT₁₈₀₋₂₂₀ και DT₁₈₀ είναι αναμενόμενη λόγω των ήπιων συνθηκών όπου δεν πραγματοποιούνται αντιδράσεις αφυδρογόνωσης και κυκλοποίησης. Η διπλή κορυφή που εμφανίζεται στις ίνες DT₁₈₀₋₂₂₀ και DT₁₈₀₋₂₂₀₋₂₇₀ στα 2926 cm^{-1} και 2870 cm^{-1} αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης C-H. Η κορυφή στα 2243 cm^{-1} η οποία εμφανίζεται σε όλες τις ίνες εκτός από την DT₁₈₀₋₂₂₀₋₂₇₀₋₃₀₀ οφείλεται σε δονήσεις τάσης των νιτριλομάδων (CN). Η κορυφή στα 1610 cm^{-1} που εμφανίζουν οι ίνες DT₁₈₀₋₂₂₀₋₂₇₀ και DT₁₈₀₋₂₂₀₋₂₇₀₋₃₀₀, αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης συζευγμένων διπλών δεσμών. Η αύξηση της κορυφής αυτής με ταυτόχρονη ελάττωση των εντάσεων των κορυφών του C-H και της CN οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η κορυφή αυτή των διπλών δεσμών οφείλεται σε αντιδράσεις κυκλοποίησης των νιτριλομάδων.



Σχήμα 7.2. Διαγράμματα FT-IR των ινών άνθρακα στους 600° C, 1000° C.

Τα φάσματα FTIR των ινών άνθρακα PDT₆₀₀ και PDT₁₀₀₀ είναι πανομοιότυπα. Σε αυτά διακρίνονται οι εξής κορυφές με βάση τη βιβλιογραφία [9] : 2945 cm⁻¹ που αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης C-H, 1395 cm⁻¹ που αντιστοιχεί σε δονήσεις παραμόρφωσης του CH₃, 700 cm⁻¹ που αντιστοιχεί σε δονήσεις παραμόρφωσης C-H «out of plane» στον αρωματικό δακτύλιο, 1005 cm⁻¹ που αντιστοιχεί σε δονήσεις κάμψης C-H «in plane», 830 cm⁻¹ και 1625 cm⁻¹ που αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης των συζυγών δεσμών C=C_{αρ. δακτ.} και/ή C=N. Η ίνα PDT₆₀₀ εμφανίζει επιπλέον την κορυφή στα 1100 cm⁻¹ που αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης της αιθερικής C-O-C ομάδος. Παρατηρείται επίσης ότι στα παραπάνω φάσματα απουσιάζει εντελώς η κορυφή των νιτριλομάδων στα 2240 cm⁻¹, καθώς και η κορυφή των καρβονυλομάδων στα 1740 cm⁻¹.

8. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΜΕΝΩΝ ΙΝΩΝ ΡΑΝ ΜΕ ΟΠΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ – ΔΟΚΙΜΗ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ

8.1. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

8.1.1. Γενικά

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope SEM) χρησιμεύει για την παρατήρηση επιφανειών και σε συνδυασμό με κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης (Energy Dispersive X-Ray Analysis, EDAX) για την στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών της υπό παρατήρηση εικόνας.

Μία ηλεκτρονική δέσμη μικρής διαμέτρου σαρώνει μία ορθογώνια περιοχή της επιφάνειας του δοκιμίου. Συγχρόνως και σε απόλυτο συγχρονισμό σαρώνεται μία αντίστοιχη επιφάνεια φθορίζουσας οθόνης που βρίσκεται στο άκρο ενός καθοδικού σωλήνα ακριβώς όπως συμβαίνει και στην οθόνη μιας συνηθισμένης τηλεόρασης.

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης προσπίπτουν στην επιφάνεια του δοκιμίου διεγείρουν μία μικρή μάζα γύρω από το σημείο της σύγκρουσης και προκαλούν τη δευτερογενή εκπομπή ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (δευτερογενή ηλεκτρόνια). Η ένταση (δηλ. ο αριθμός ανά μονάδα χρόνου) των δευτερογενών ηλεκτρονίων που εκπέμπονται σχετίζεται κυρίως με την κλίση της επιφάνειας του δοκιμίου ως προς τον άξονα της προσπίπτουσας δέσμης. Τα ηλεκτρόνια αυτά συλλέγονται από ανιχνευτή και η παραγόμενη τάση ενισχύεται και διοχετεύεται στον καθοδικό σωλήνα. Η ένταση της δέσμης που προσπίπτει πάνω στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα μεταβάλλεται ηλεκτρονικά ανάλογα με την ένταση της δέσμης των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Έτσι επάνω στην φθορίζουσα οθόνη σχηματίζεται ανάγλυφη η εικόνα της επιφάνειας που σαρώνεται πάνω στο δοκίμιο. Όταν η σάρωση είναι πολύ αργή παρατηρείται απλώς μία φωτεινή κηλίδα μεταβλητής έντασης να σαρώνει την οθόνη, όταν όμως η ταχύτητα της σάρωσης αυξηθεί πάνω από ένα όριο, τότε βλέπουμε την εικόνα. Η εικόνα μπορεί να φωτογραφηθεί, και για να γίνει αυτό πρέπει η σάρωση να είναι αρκετά αργή, ώστε η δέσμη να προσβάλλει αρκετά το φιλμ, αυτό βέβαια σε συνάρτηση με την ευαισθησία του.

Περιγραφή του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου

Τα κύρια μέρη ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι:

- η στήλη (ή κολόνα) του μικροσκοπίου
- ο θάλαμος του δοκιμίου
- το σύστημα δημιουργίας κενού
- το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου
- το σύστημα εικόνας

Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα (filament) διαμέτρου 0.25 mm, κατασκευασμένο συνήθως από βολφράμιο ή εξαβορίδιο του λανθανίου. Μια μικρή τάση εφαρμόζεται στα δύο άκρα του, ώστε διαρρέεται από ένα μικρό ρεύμα και θερμαίνεται με φαινόμενο Joule στους 2500 °C. Τα ηλεκτρόνια “εξατμίζονται” (φαινόμενο θερμιονικής εκπομπής) παράγοντας γύρω από το νήμα ένα ηλεκτρονικό νέφος. Το νήμα βρίσκεται στο άνω μέρος της στήλης του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και χρησιμεύει ως κάθοδος.

Η άνοδος (θετικά φορτισμένη σε σχέση με το νήμα με μια τάση 5 – 30 KV) βρίσκεται σε χαμηλότερη στάθμη της στήλης του μικροσκοπίου και έλκει πολύ ισχυρά τα ηλεκτρόνια που παράγονται από το νήμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να επιταχύνονται προς την άνοδο και από εκεί να μετακινούνται ευθύγραμμα προς την επιφάνεια του δοκιμίου που βρίσκεται στο κάτω μέρος της στήλης.

Για τη συμπύκνωση του ηλεκτρονικού νέφους σε δέσμη ηλεκτρονίων το νήμα περιβάλλεται από έναν κύλινδρο, αρνητικά φορτισμένο ως προς αυτό, ο οποίος δρα ως πλέγμα και εστιάζει τα ηλεκτρόνια σε μια κηλίδα διαμέτρου d_0 ακριβώς πάνω από την άνοδο. Εκεί βρίσκεται μεταλλική πλάκα τέλεια γυαλισμένη, με οπή στο κέντρο της για τη διέλευση της ηλεκτρονιακής δέσμης.

Είναι απαραίτητο για τη σωστή λειτουργία του μικροσκοπίου να υφίσταται υψηλό κενό μέσα στην κολόνα του μικροσκοπίου και στο θάλαμο δοκιμίων. Αυτό δημιουργείται μέσω μιας κλασικής αντλίας ελαίου διαχύσεως, που παράγει κενό 10^{-6} Torr ενώ τελευταία χρησιμοποιούνται στροβιλομοριακές αντλίες ώστε να μειωθεί η τάση ατμών του ελαίου, που στις αντλίες διαχύσεως συμπυκνώνεται σε μονομοριακό στρώμα στην επιφάνεια του δοκιμίου μειώνοντας τη διαχωριστική ικανότητα. Οι λόγοι που επιβάλλουν τη δημιουργία κενού είναι πολλοί. Καταρχήν, μια δέσμη ηλεκτρονίων δε μπορεί να δημιουργηθεί και να κρατηθεί σταθερή μέσα σε αέριο περιβάλλον, διότι κατά τις συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με τα άτομα του αερίου θα συνέβαιναν ενεργειακές ανταλλαγές με αποτέλεσμα σπινθήρες, ιονισμό του αερίου και διάχυση των ηλεκτρονίων προς διάφορες κατευθύνσεις. Η κίνηση των ηλεκτρονίων θα εμποδίζονταν επίσης από μόρια που μπορούν να προέρχονται από την ίδια την κολόνα ή από το παρασκεύασμα. Τα ίδια τα μόρια θα μπορούσαν να αντιδράσουν σχηματίζοντας προϊόντα που θα συμπυκνώνονταν και επάνω στο παρασκεύασμα, σκιάζοντας τις λεπτομέρειές του. Ακόμα, το νήμα που παράγει τα ηλεκτρόνια θα καιγόταν αμέσως όπως ακριβώς θα συνέβαινε σε έναν κοινό λαμπτήρα πυρακτώσεως.

Το δημιουργούμενο κενό διατηρείται με συμπληρωματική άντληση κατά τη διάρκεια της παρατήρησης. Επειδή το δοκίμιο είναι δυνατόν να απελευθερώνει εγκλεισμένα αέρια, λόγω του υψηλού κενού, πρέπει να αποφεύγονται υλικά που εμφανίζουν υψηλή τάση ατμών ή αποσυντίθενται κατά την πρόσπτωση των ηλεκτρονίων.

Μαγνητικοί Φακοί

Στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν φακοί από γυαλί για την εστίαση των ηλεκτρονίων, επειδή τα ηλεκτρόνια δεν διαθλώνται σε αυτό. Η διάθλαση των ηλεκτρονίων δηλ. η αλλαγή στην πορεία τους- η εστίαση κλπ που είναι απαραίτητα για να λειτουργήσει οποιοδήποτε μικροσκόπιο, προκαλείται από μαγνητικά πεδία που παράγονται από "κυλινδρικούς μαγνητικούς φακούς" δηλ. σωληνοειδή πηνία.

Οι μαγνητικοί φακοί έχουν το πλεονέκτημα σε σχέση με τους συνήθεις οπτικούς ότι επιτρέπουν τη ρύθμιση της εστιακής απόστασης f , ανάλογα με το ρεύμα που διαρρέει το πηνίο και την τάση επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων στη στήλη του μικροσκοπίου.

Μεγέθυνση

Επιφάνειες που έχουν υποστεί προσεκτική λείανση μπορούν να παρατηρηθούν ικανοποιητικά με μεγεθύνσεις από 10 έως 40000 φορές. Για σύγκριση υπενθυμίζουμε ότι στο οπτικό μικροσκόπιο οι κρίσιμες μεγεθύνσεις είναι από 50 έως 1200 φορές. Η καλύτερη διακριτική ικανότητα του SEM είναι 100 Å όταν το μικροσκόπιο είναι καλής ποιότητας και με άριστες συνθήκες λειτουργίας.

Το κυριότερο όμως πλεονέκτημα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι το μεγάλο βάθος πεδίου. Αυτό δίνει τη δυνατότητα να εξετάζονται και επιφάνειες ανώμαλες, χωρίς λείανση, π.χ. θραυστιγενείς επιφάνειες.

Δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια

Διάφορες ακτινοβολίες εκπέμπονται από το δοκίμιο, όταν προσπίπτουν στην επιφάνεια του τα ηλεκτρόνια της δέσμης: δευτερογενή ηλεκτρόνια, οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger και ακτίνες X. Τα δευτερογενή και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια συλλαμβάνονται από ανιχνευτές και χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό της εικόνας. Οι ακτίνες X χρησιμοποιούνται για σημειακή μικροανάλυση.

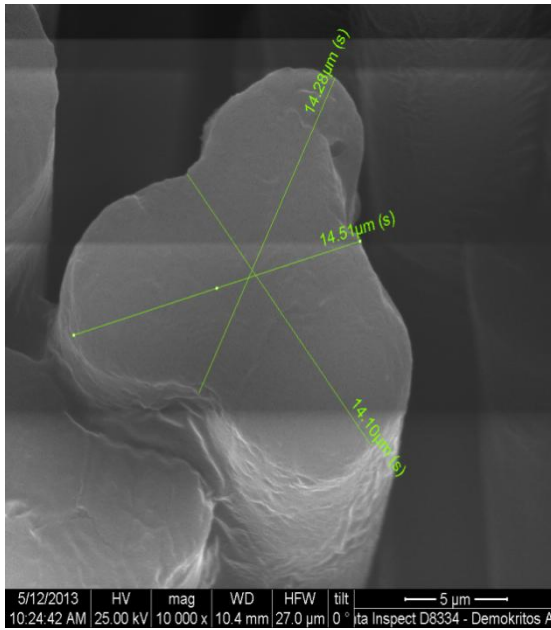
Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι ηλεκτρόνια που παράγονται από τις ανελαστικές συγκρούσεις των ηλεκτρονίων της δέσμης με το δοκίμιο και χαρακτηρίζονται από ενέργεια κάτω των 50 eV (ανελαστικές λέγονται οι συγκρούσεις που συνοδεύονται από μεταβολή της ορμής, δηλ. πρακτικά από μεταβολή της ταχύτητας). Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια εκτινάσσονται από το δοκίμιο από την πρόσκρουση των ηλεκτρονίων της δέσμης και είναι ηλεκτρόνια της στοιβάδας αγωγιμότητας (προκειμένου για μέταλλα) ή της στοιβάδας σθένους (προκειμένου για ημιαγωγούς και μονωτές), δηλ. ηλεκτρόνια χαλαρά συνδεδεμένα με τα άτομα του δοκιμίου.

Ο ανιχνευτής δευτερογενών ηλεκτρονίων τα συλλαμβάνει και τα μετατρέπει σε ηλεκτρικό σήμα για τη διαμόρφωση της εικόνας. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χρήσιμα για να δώσουν την κύρια εικόνα του δοκιμίου. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι ηλεκτρόνια της δέσμης που διαχέονται είτε ελαστικά, είτε ανελαστικά κατά την πρόσκρουση τους στην επιφάνεια του δοκιμίου.

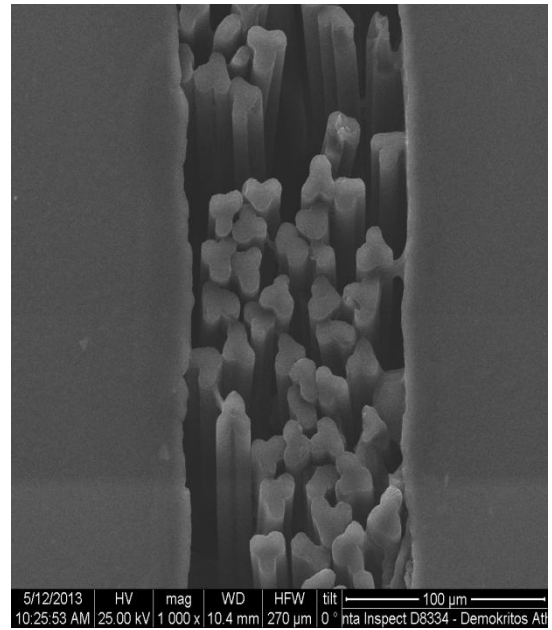
8.1.2. Αποτελέσματα

Η μορφολογία και οι διατομές των ινών μετρήθηκαν μέσω Scanning Electron Microscopy (SEM) με χρησιμοποίηση οργάνου τύπου PHILIPS Quanta Inspect (FEI Company) microscope with W (tungsten) filament 25 kV equipped, ενώ πραγματοποιήθηκε και στοιχειακή ανάλυση EDAX GENESIS (AMETEX PROCESS & ANALYTICAL INSTRUMENTS).

Στην **εικόνα 8.1.** και **8.2.** παρουσιάζεται η μορφολογία των επεξεργασμένων μονοϊνών Dralon-T. Υπολογίσθηκαν οι διατομές των μονοϊνών όλων των περιπτώσεων. Συγκεκριμένα για την ίνα DT η διατομή υπολογίσθηκε ίση με $28.102 \mu\text{m}^2$, για την DT_{180} $30.634 \mu\text{m}^2$, για την $DT_{180-220}$ $45.234 \mu\text{m}^2$, για την $DT_{180-220-270}$ $41.086 \mu\text{m}^2$ και για την $DT_{180-220-270-300}$ $26.989 \mu\text{m}^2$.

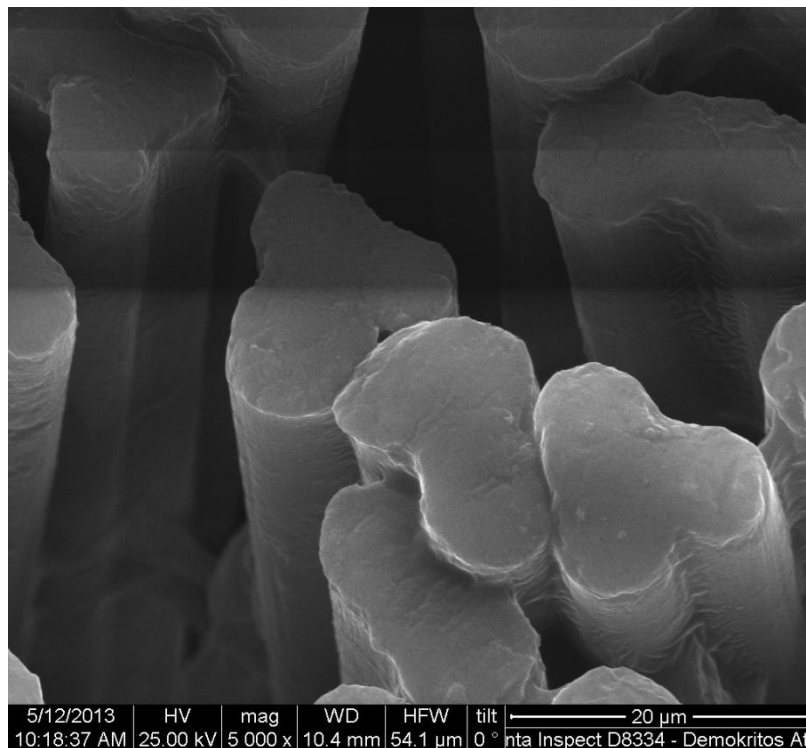


(α)



(β)

Εικόνα 8.1. Εικόνες SEM των μονοϊνιδίων Dralon-T σε μεγένθυση (α) x 10000 και (β) x 1000.



Εικόνα 8.2. Εικόνες SEM των μονοϊνιδίων Dralon-T σε μεγένθυση x 5000

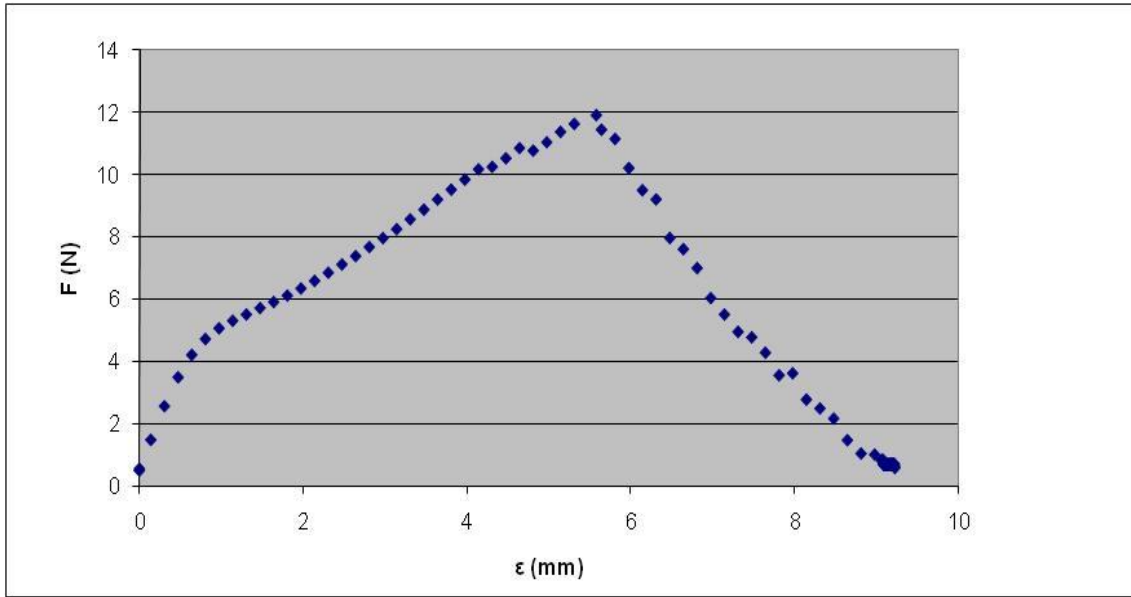
Στον **Πίνακα 8.1** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης της μή επεξεργασμένης και των επεξεργασμένων ινών Dralon-T. Παρατηρούμε ότι το ποσοστό του άνθρακα κυμαίνεται από 71.09 – 75.72 % wt., του αζώτου από 17.44-21.60 % wt και τέλος του οξυγόνου από 4.75-10.98 % wt. Η παρουσία του οξυγόνου οφείλεται στις ομάδες του καρβονυλίου από την οξείδωση του κορμού του πολυμερούς. Σε ότι αφορά το άζωτο, η μείωση του ποσοστού του οφείλεται στις κυκλοποιήσεις της νιτριλομάδας που λαμβάνουν χώρα.

Πίνακας 8.1. Αποτελέσματα EDAX.

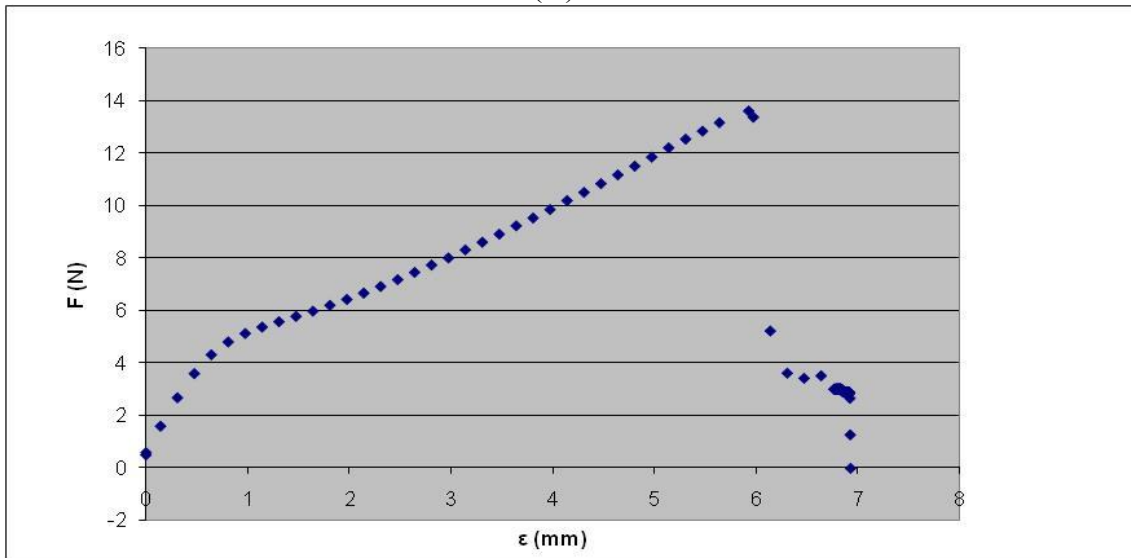
Κωδικός	Στοιχείο % (wt)		
	C	N	O
DT	72.65	20.45	6.90
DT₁₈₀	71.09	21.60	7.31
DT₁₈₀₋₂₂₀	74.88	20.37	4.75
DT₁₈₀₋₂₂₀₋₂₇₀	75.72	17.67	6.61
DT₁₈₀₋₂₂₀₋₂₇₀₋₃₀₀	71.58	17.44	10.98

8.2. Δοκιμή εφελκυσμού επεξεργασμένων ινών πολυακρυλονιτριλίου

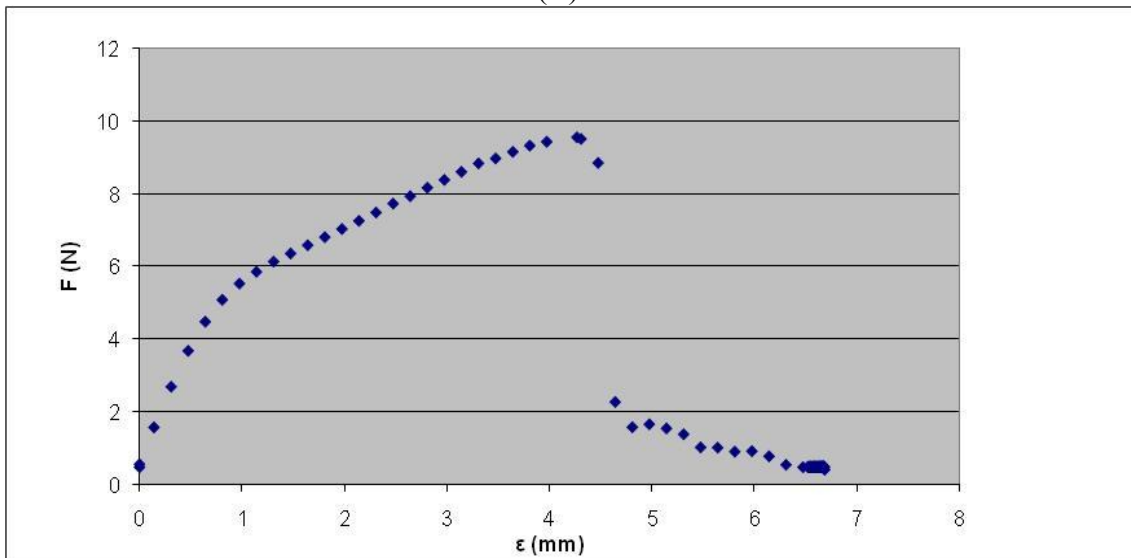
Η δοκιμή εφελκυσμού των επεξεργασμένων ινών έγινε με βάση το ASTM D2101-79 [5]. Αρχικά, κόπηκαν παραλληλόγραμμα πλαίσια από χαρτόνι διαστάσεων 150 mm x 25 mm, στα οποία ανοίχτηκε στο κέντρο παραλληλόγραμμη οπή διαστάσεων 50 mm x 12 mm. Κομμάτια ολόκληρης ίνας, μήκους περίπου 7 cm, κολλήθηκαν με απλή υγρή κόλλα στο κέντρο του πλαισίου, κατά μήκος της μεγάλης διεύθυνσης. Οι μετρήσεις έγιναν σε μηχάνημα Universal Testing Machine Zwick Testing Machines Ltd. Model:Z2.5/TN1S Ulm Germany με κεφαλή extensometer grips 100N. Τα πλαίσια των ινών τοποθετήθηκαν σταθερά στις αρπάγες της κεφαλής, οι οποίες ήταν κατακόρυφα διευθετημένες και η απόσταση μεταξύ τους ήταν 50 mm. Η τοποθέτηση γινόταν κατά τέτοιο τρόπο, ώστε η ίνα να είναι στο μέσο της κεφαλής και κατακόρυφα. Στην συνέχεια, κόβονταν με ψαλίδι και οι δύο πλευρές του χαρτινού πλαισίου. Ο εφελκυσμός γινόταν με ταχύτητα επιμήκυνσης 10 mm/min, ενώ πριν την έναρξη της μέτρησης γινόταν προ-φόρτιση των ινών με τάση 0.01-0.03 N, για να είναι τεντωμένες πριν να αρχίσει η μέτρηση. Για κάθε ίνα που μελετήθηκε, μετρήθηκαν με την δοκιμή εφελκυσμού πέντε δείγματα ίνας. Η ρύθμιση των παραμέτρων της δοκιμής, καθώς και η καταγραφή της μέτρησης (δύναμη ως προς αύξηση μήκους), γινόταν μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή που ήταν συνδεδεμένος με το μηχάνημα. Στο παρακάτω **Σχήμα 8.1** φαίνεται ένα τυπικό διάγραμμα δύναμης-επιμήκυνσης (F-Δl) που λαμβάνεται από τον υπολογιστή του μηχανήματος.



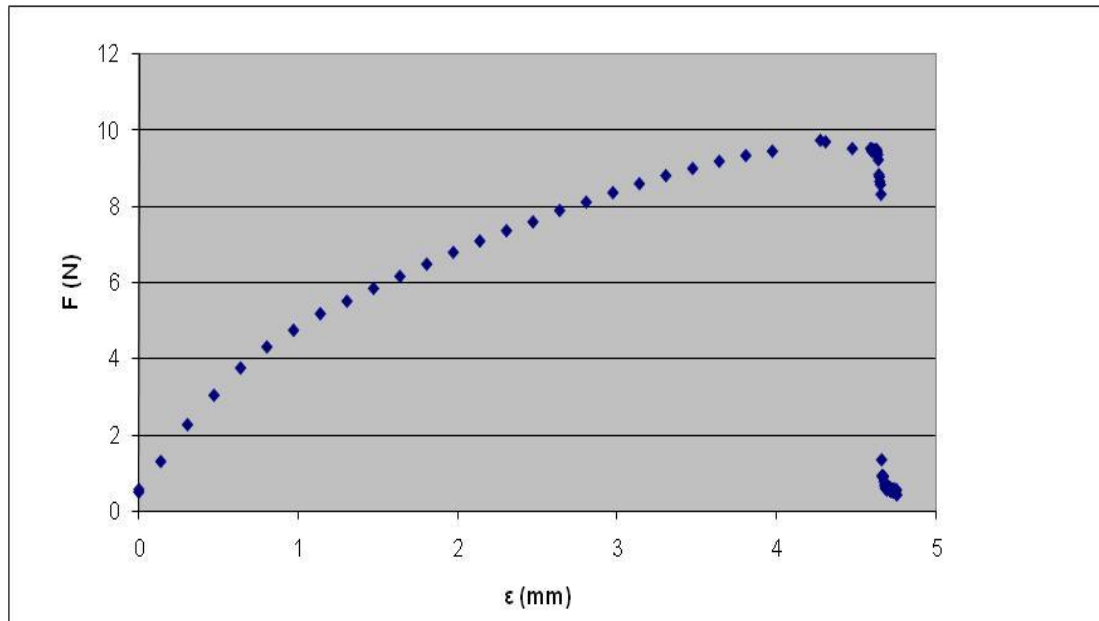
(A)



(B)



(Γ)

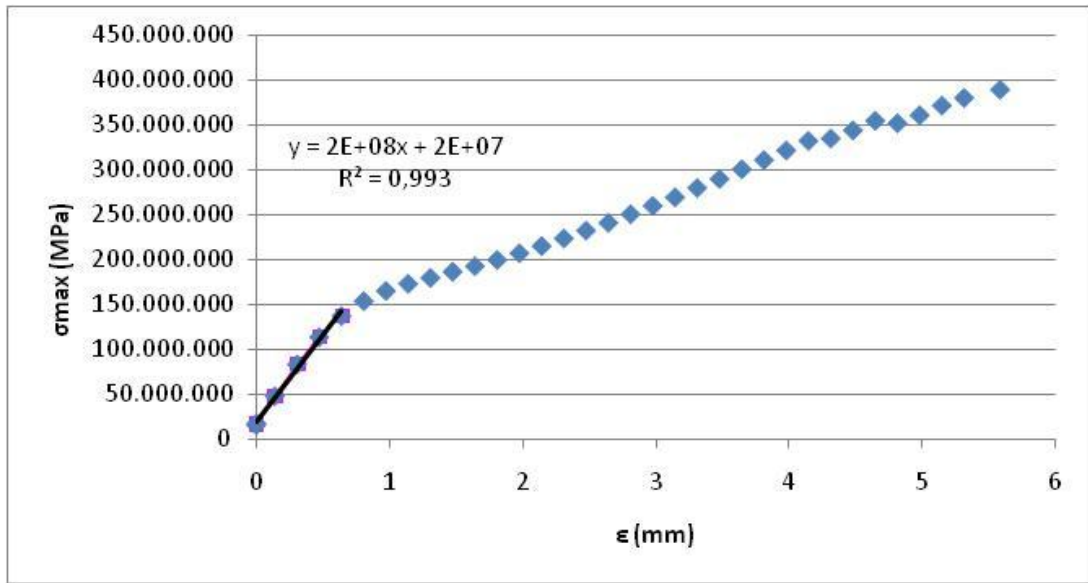


(Δ)
Σχήμα 8.1. Διαγράμματα δύναμης- επιμήκυνσης επεξεργασμένων ινών PAN
 (Α) Στους 180° C
 (Β) Στους 180° C- 220° C
 (Γ) Στους 180° C- 220° C- 270° C
 (Δ) Στους 180° C- 220° C- 270° C- 300° c

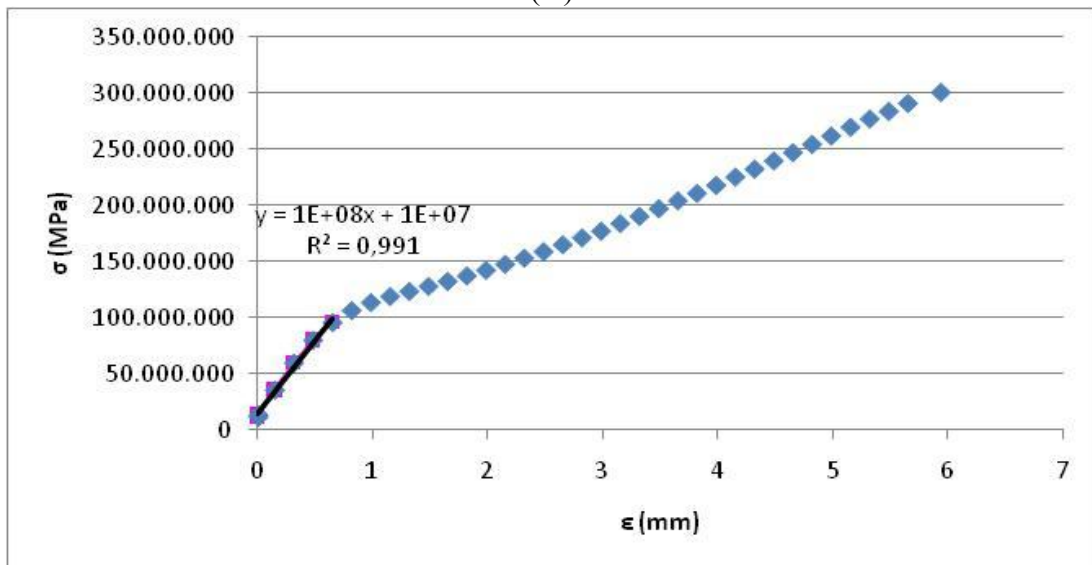
Στην μέτρηση ολόκληρων των ινών η θραύση γινόταν σταδιακά, με θραύση αριθμού μονοϊνιδίων κάθε φορά, για αυτό και στην αντίστοιχη καμπύλη F-Δl η πτώση της τιμής της δύναμης από την μέγιστη τιμή δεν είναι απότομη.

Η μετατροπή του παραπάνω διαγράμματος στην μορφή τάσης- επιμήκυνσης (σ - ϵ) γίνεται διαιρώντας την δύναμη με το εμβαδόν διατομής της συνολικής ίνας, το οποίο είναι το γινόμενο του μέσου όρου της διατομής των μονοϊνιδίων (όπως αυτός υπολογίζεται από τις μετρήσεις της οπτικής μικροσκοπίας), επί τον αριθμό των μονοϊνιδίων που αποτελούν την ίνα. Από τις καμπύλες σ - ϵ υπολογίζονται η αντοχή σε εφελκυσμό (σ_{max}) και η μέγιστη επιμήκυνση (ϵ_{max}) στο τελικό σημείο, όπως επίσης το μέτρο ελαστικότητας (Young modulus, E), η επιμήκυνση ελαστικής περιοχής (ϵ_{el}) από το πρώτο γραμμικό τμήμα της καμπύλης και, τέλος, η δύναμη θραύσης (F_{max}).

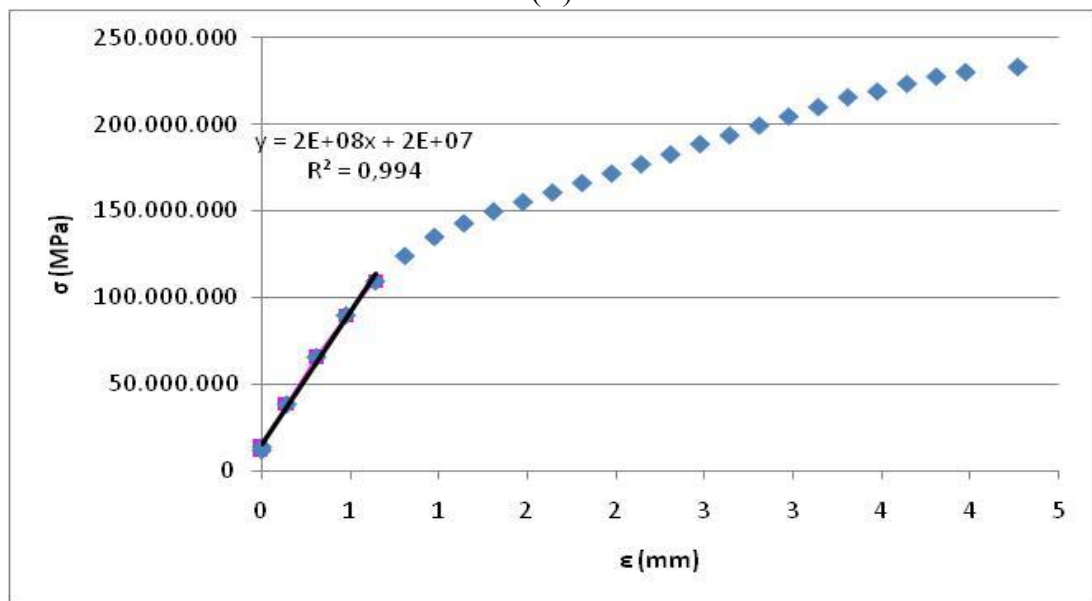
Στο **Σχήμα 8.2** δίνεται αντιπροσωπευτικά η καμπύλη τάσης- επιμήκυνσης (σ - ϵ) επεξεργασμένων ινών PAN, η οποία προκύπτει με βάση το **Σχήμα 8.1**. Διακρίνεται το αρχικό ευθύγραμμο τμήμα, από την κλίση του οποίου προσδιορίζεται το μέτρο ελαστικότητας. Η αντοχή σε εφελκυσμό είναι αυτή του μέγιστου της αντίστοιχης καμπύλης. Η τιμή του μέτρου ελαστικότητας προκύπτει ως μέση τιμή από τις τέσσερις μετρήσεις της συγκεκριμένης ίνας, ενώ η τιμή για το F_{max} προσδιορίζεται από εκείνη την καμπύλη που εμφανίζει τη μέγιστη δύναμη F **Σχήμα 8.1** και οι τιμές των σ_{max} και ϵ_{max} προσδιορίζονται από εκείνη την καμπύλη που εμφανίζει τη μέγιστη τάση **Σχήμα 8.2**.



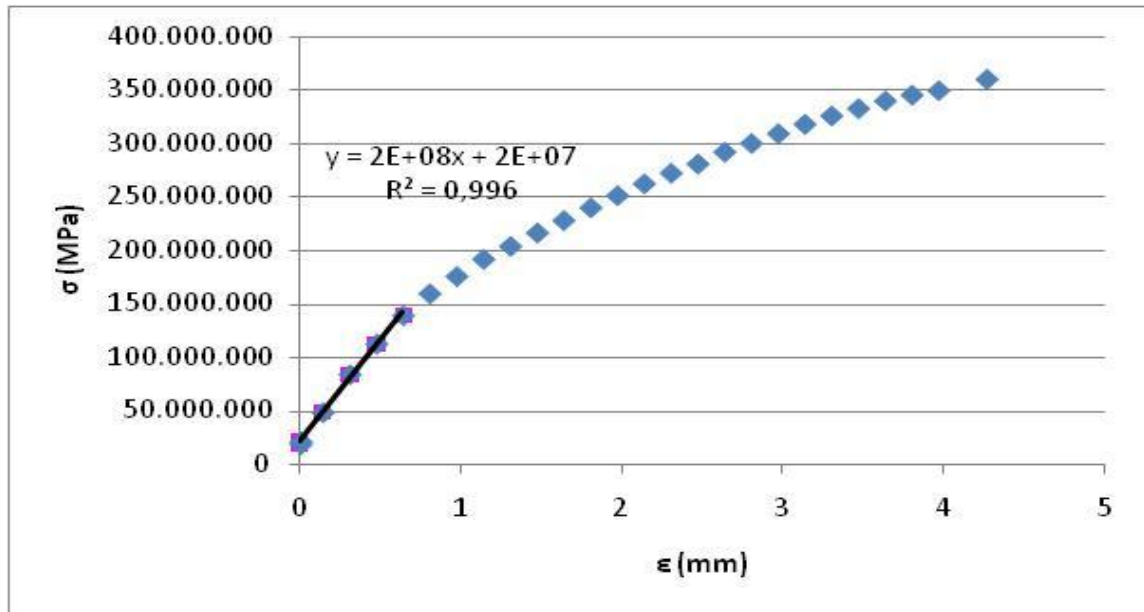
(A)



(B)



(Γ)



(Δ)

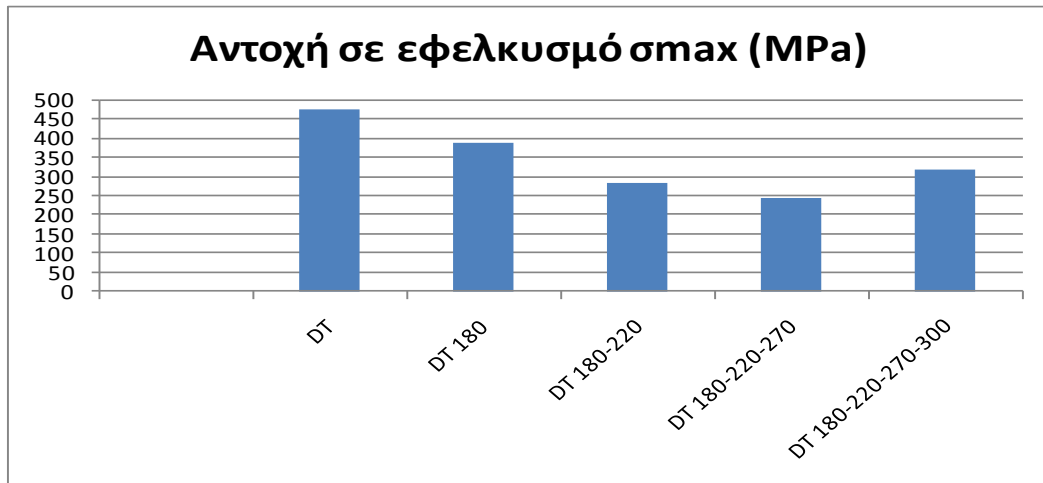
Σχήμα 8.2. Καμπύλη τάσης – επιμήκυνσης ($\sigma - \epsilon$) ινών επεξεργασμένων
 (Α) Στους 180° C
 (Β) Στους 180° C- 220° C
 (Γ) Στους 180° C- 220° C- 270° C
 (Δ) Στους 180° C- 220° C- 270° C- 300° c

Στον **πίνακα 8.2** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μηχανικών ιδιοτήτων των ινών PAN, επεξεργασμένων και μή, που μελετήθηκαν με τη δοκιμή εφελκυσμού.

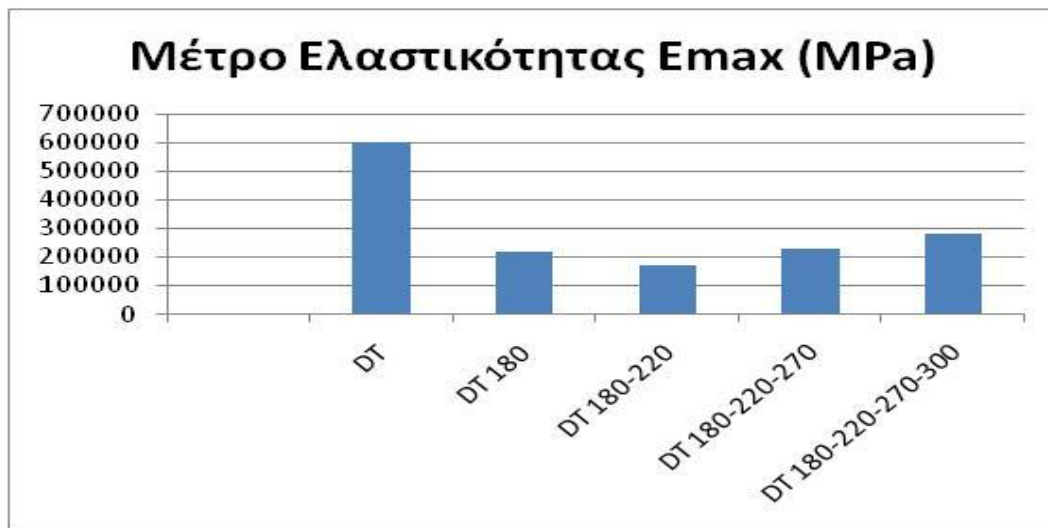
Πίνακας 8.2. Μηχανικές ιδιότητες επεξεργασμένων και μή ινών PAN

Κωδικός Ινών	Μέτρο Ελαστικότητας E _{max} (Mpa)	Αντοχή σε εφελκυσμό σ _{max} (Mpa)	Δύναμη θραύσης F _{max} (N)	Επιμήκυνση θραύσης ε _{max} (mm)
DT	600000	473,631	13,31	5,882
DT 180	220000	387,873	11,881	5,41
DT 180-220	170000	281,823	12,748	5,478
DT 180-220-270	230000	244,146	10,031	4,725
DT 180-220-270-300	280000	316,462	8,541	3,515

Η θερμική επεξεργασία των ινών PAN δημιουργεί γενικά ίνες πιο ψαθυρές σε σχέση με την πρόδρομη ίνα. Παρ'ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία επεξεργασίας οι ίνες έχουν μικρότερη δύναμη θραύσης, η ίνα DT₁₈₀₋₂₂₀₋₂₇₀₋₃₀₀ έχει μεγαλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό σε σχέση με τις ίνες που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία σε μικρότερη θερμοκρασία. Αυτό οφείλεται στην νέα δομή της ίνας μέσω των κυκλοποιήσεων. Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα γραφήματα της αντοχής σε εφελκυσμό και μέτρου ελαστικότητας των μή και επεξεργασμένων ινών.



Σχήμα 8.3. Αντοχή σε εφελκυσμό των ινών PAN



Σχήμα 8.4. Μέτρο ελαστικότητας των ινών PAN

Όπως φαίνεται και στα **Σχήματα 8.3 και 8.4**, η αντοχή σε εφελκυσμό μειώνεται μέχρι τους 270°C και αρχίζει μία μικρή αύξηση στους 300°C. Ομοίως και το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται μέχρι τους 220°C, όμως στους 270 °C αυξάνεται και συνεχίζεται η αύξηση εντονότερα στους 300 °C.

9. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Οι επιμηκύνσεις έχουν αρνητικές τιμές, οπότε σε όλες τις περιπτώσεις έχουμε συρρίκνωση των ινών Dralon-T (DT). Στην αρχή του κάθε σταδίου παρατηρούμε μια απότομη μείωση του μήκους των ινών, η οποία στη συνέχεια σταθεροποιείται για τα στάδια των 180°C και 220°C, ενώ στα στάδια των 270°C και 300°C συνεχίζεται η συρρίκνωση, αλλά με μικρότερο ρυθμό. Τη μικρότερη συρρίκνωση οι ίνες DT την παρουσιάζουν στους 220°C, ενώ τη μεγαλύτερη στους 270°C.

Στο φάσμα FTIR της αρχικής ίνας DT εμφανίζεται κορυφή στα 1672 cm^{-1} που αντιστοιχεί στην κορυφή C=O από υπόλειμμα διαλύτη από την διεργασία της ινοποίησης (DMF). Στις ίνες DT₁₈₀₋₂₂₀₋₂₇₀ και DT₁₈₀₋₂₂₀₋₂₇₀₋₃₀₀, η ευρεία κορυφή στα 1610 cm^{-1} οφείλεται στο σχηματισμό συζυγών δεσμών C-C και C=C, πράγμα που αποδίδεται σε αντιδράσεις αφυδρογόνωσης καθώς και σε αντιδράσεις κυκλοποίησης της νιτριλομάδας. Η μη ύπαρξη της συγκεκριμένης κορυφής στις DT₁₈₀₋₂₂₀ και DT₁₈₀ είναι αναμενόμενη λόγω των ήπιων συνθηκών όπου δεν πραγματοποιούνται αντιδράσεις αφυδρογόνωσης και κυκλοποίησης. Η διπλή κορυφή που εμφανίζεται στις ίνες DT₁₈₀₋₂₂₀ και DT₁₈₀₋₂₂₀₋₂₇₀ στα 2926 cm^{-1} και 2870 cm^{-1} αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης C-H. Η κορυφή στα 2243 cm^{-1} η οποία εμφανίζεται σε όλες τις ίνες εκτός από την DT₁₈₀₋₂₂₀₋₂₇₀₋₃₀₀ οφείλεται σε δονήσεις τάσης των νιτριλομάδων (CN). Η κορυφή στα 1610 cm^{-1} που εμφανίζουν οι ίνες DT₁₈₀₋₂₂₀₋₂₇₀ και DT₁₈₀₋₂₂₀₋₂₇₀₋₃₀₀, αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης συζευγμένων διπλών δεσμών. Η αύξηση της κορυφής αυτής με ταυτόχρονη ελάττωση των εντάσεων των κορυφών του C-H και της CN οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η κορυφή αυτή των διπλών δεσμών οφείλεται σε αντιδράσεις κυκλοποίησης των νιτριλομάδων.

Από τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης της μή επεξεργασμένης και των επεξεργασμένων ινών Dralon-T. Παρατηρούμε ότι το ποσοστό του άνθρακα κυμαίνεται από 71.09 – 75.72 wt.%, του αζώτου από 17.44 – 21.60 wt.% και τέλος του οξυγόνου από 4.75 – 10.98 wt.%. Η παρουσία του οξυγόνου οφείλεται στις ομάδες του καρβονυλίου από την οξείδωση του κορμού του πολυμερούς. Σε ότι αφορά το άζωτο, η μείωση του ποσοστού του οφείλεται στις κυκλοποιήσεις της νιτριλομάδας που λαμβάνουν χώρα.

Η θερμική επεξεργασία των ινών PAN δημιουργεί γενικά ίνες πιο ψαθυρές σε σχέση με την πρόδρομη ίνα. Παρ'ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία επεξεργασίας οι ίνες έχουν μικρότερη δύναμη θραύσης, η ίνα DT₁₈₀₋₂₂₀₋₂₇₀₋₃₀₀ έχει μεγαλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό σε σχέση με τις ίνες που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία σε μικρότερη θερμοκρασία. Αυτό οφείλεται στην νέα δομή της ίνας μέσω των κυκλοποιήσεων. Τέλος, η αντοχή σε εφελκυσμό μειώνεται μέχρι τους 270 °C και αρχίζει μία μικρή αύξηση στους 300 °C. Ομοίως και το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται μέχρι τους 220 °C, όμως στους 270 °C αυξάνεται και συνεχίζεται η αύξηση εντονότερα στους 300 °C.

Όταν η ίνα DT300, η οποία με βάση τα αποτελέσματα XRD παρουσιάζει άμορφη δομή, πυρολυθεί σε θερμοκρασία 600 °C (PDT₆₀₀) παρατηρείται η δημιουργία μιας νέας ευρείας κορυφής "καμπάνα" σε γωνία $2\theta=25^\circ$, η οποία αντιστοιχεί στο κρυσταλλικό επίπεδο (002) της γραφιτικής δομής. Η εμφάνιση αυτής της κορυφής δείχνει την έναρξη της δημιουργίας των γραφενίων και επομένως το μετασχηματισμό της αρχικά πολυμερικής ακρυλικής ίνας προς ίνα άνθρακα. Ίδια δομή παρουσιάζει

και η ίνα PDT₁₀₀₀, στην οποία η δομή γραφενίων είναι περισσότερο εκτεταμένη, καθώς η θερμοκρασία ανέρχεται στους 1000 °C, όπου έχουν ολοκληρωθεί οι αντιδράσεις συμπύκνωσης προς δομές γραφενίων και η δομή προσομοιάζει τη γραφιτική. Η τελευταία ίνα PDT₁₀₀₀ εμφανίζει απόσταση $d_{(002)} = 3.51$, τιμή συγκρίσιμη με τη βιβλιογραφία για εμπορική ίνα πυρολυμένη στην ίδια θερμοκρασία. Τα φάσματα FTIR των ινών άνθρακα PDT₆₀₀ και PDT₁₀₀₀ είναι πανομοιότυπα, απουσιάζει εντελώς και στα δύο φάσματα η κορυφή των νιτριλομάδων στα 2240cm^{-1} , καθώς και η κορυφή των καρβονυλομάδων στα 1740cm^{-1} , με μόνη διαφορά την ίνα PDT₆₀₀ να εμφανίζει επιπλέον την κορυφή στα 1100cm^{-1} που αντιστοιχεί σε δονήσεις τάσης της αιθερικής ομάδος.

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Προκειμένου για την περαιτέρω διερεύνηση του θέματος προτείνονται τα εξής:

- ❖ Να μελετηθεί η θερμοξειδωτική επεξεργασία των ινών πολυακρυλονιτριλίου με συνεχούς έργου διεργασίες
- ❖ Αμέσως μετά τη σταθεροποίηση τους με συνεχείς διεργασίες οι ίνες πολυακρυλονιτριλίου να οδηγούνται σε φούρνο πυρόλυσης συνεχούς έργου για την παραγωγή ινών άνθρακα
- ❖ Να μελετηθεί η δομή και ο μηχανισμός της ανθρακοποίησης των θερμοξειδωτικά σταθεροποιημένων ινών πολυακρυλονιτριλίου κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες από τους 300°C μέχρι τους 1000°C

10. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ

1. Ι. Σιμιτζής, Γ. Τσαγκάρης, «Πολυμερή και Σύνθετα Υλικά», εκδόσεις Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2007, σελ. 117-122
2. Σ. Καραμάνου, «Ανθρακούχα Προσοροφητικά Υλικά παραγόμενα από Ρητίνη Νεολάκη και Ελαιοπυρήνα», Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2006
3. Y. Wen, H. Li, G. Peng, Y. Yang and L. Liu, Materials Science-Poland, 28, 2, 2010, pp. 479-490
4. Fangfang Wu, Yonggen Lu,* Guilin Shao, Fanlong Zeng and Qilin Wu, Polym. Int. 61, 2012, pp.1394–1399.
5. Song Wang, Zhao-Hui Chen, Wu-Jun Ma, Qing-Song Ma, Ceramics International 32 (2006) 291–295.
6. L. Dobiasova, V. Stary, P. Glogar, V. Valvoda, Carbon 37 (1999) 421–425.
7. Μ.Όξενκιουν-Πετροπούλου, «ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ-ΟΠΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ», Ε.Μ.Π., Αθήνα 1997
8. Νικολάου Ε. Αλεξάνδρου, «ΓΕΝΙΚΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ (Δομή, Φάσματα, Μηχανισμοί)», Τεύχος Β', Ζήτη, Θεσσαλονίκη 1994
9. M. Jing, C. Wang, Y. Bai, B. Zhu, Y. Wang Polymer Bulletin 58, 541–551 (2007), Y. Xue, J. Liu, J. Liang, Polym. Degrad. Stabil. 98 (2013) 219-229

Βιογραφικό Σημείωμα



Κωνσταντίνος Διονυσίου Χρυσικός

Ημ/νία Γέννησης: 8 Ιουνίου 1985

Διεύθυνση: Αίαντος 3 Βριλήσσια, Τ.Κ. 15235

Τηλέφωνο: 210 8104294 & 6948461864

e-mail: xrisikon@gmail.com

Στόχος:

- Αποσχόληση σε θέση ανάλογη με το αντικείμενο των σπουδών του Χημικού Μηχανικού

Σπουδές:

- Δευτεροβάθμια Εκπαίδευση: 5^ο Ενιαίο Λύκειο Αιγάλεω
- Τριτοβάθμια Εκπαίδευση: Διπλωματούχος της Σχολής Χημικών Μηχανικών (Λίαν Καλώς), Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- Μεταπτυχιακό: 'Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών', Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
- Αναμένεται εντός του προσεχούς διμήνου η απόκτηση από το Τ.Ε.Ε. αδειας ενεργειακού επιθεωρητού κτηρίων, λεβήτων και εγκαταστάσεων θέρμανσης, εγκαταστάσεων κλιματισμού
- Εγγεγραμμένος από το 2011 στο Τ.Ε.Ε. και ασφαλισμένος στο ΤΣΜΕΔΕ

Στρατιωτικές Υποχρεώσεις:

- Έχουν εκπληρωθεί

Επαγγελματική Εμπειρία:

- Δίμηνη εξάσκηση στο εργοστάσιο «ΓΙΟΥΛΑ Υαλουργική Βιομηχανία Α.Ε.» ως βοηθός Χημικού Μηχανικού.
- Εξάμηνη απασχόληση στις εγκαταστάσεις της εταιρείας CORAL στο Πέραμα, στο τμήμα ποιοτικού ελέγχου του χημείου.

Ξένες Γλώσσες:

- Αγγλικά: Πολύ καλή γνώση, First Certificate in English, University of Cambridge (Lower).

Γνώσεις Η/Υ:

- Γνώση των πακέτων της Microsoft: Word, Excel, Access, PowerPoint – κάτοχος ECDL
- Χρήση Internet: Internet Explorer, Firefox, Outlook.

Προσωπικά Ενδιαφέροντα:

- Αθλητισμός
- Κινηματογράφος
- Λογοτεχνία

Άδεια Οδήγησης:

- Ναι (2003, Κατηγορία Β)

Συστατικές Επιστολές:

- Διαθέσιμες εφόσον ζητηθούν

Λοιπές Πληροφορίες:

- Εγγεγραμμένος στο ειδικό μητρώο ωφελουμένων για το: πρόγραμμα ΝΘΕ πτυχιούχων έως 35 ετών του Ο.Α.Ε.Δ. (επιδότηση εργοδότη με 25ευρώ ανά εργάσιμη μέρα)