



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**«ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΗΜΙΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ
ΓΡΑΜΜΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ (CFS),
ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ
ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ (CNTS) ΜΕΣΩ ΧΗΜΙΚΗΣ
ΑΠΟΘΕΣΕΩΣ ΑΤΜΩΝ (CVD)»**

**“DESIGN OF SEMI INDUSTRIAL SCALE CFS LINE AND
CVD REACTOR FOR CNTS PRODUCTION”**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Σ. ΜΠΑΛΙΑ

Διπλωματούχου Μηχανολόγου και Αεροναυπηγού Μηχανικού
Πολυτεχνείου Πατρών

ΣΥΝΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Ι. ΣΙΜΙΤΖΗΣ, Ομότιμος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2014



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

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**«ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΗΜΙΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΚΛΙΜΑΚΑΣ
ΓΡΑΜΜΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ (CFS),
ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΓΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ
ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ (CNTS) ΜΕΣΩ ΧΗΜΙΚΗΣ
ΑΠΟΘΕΣΕΩΣ ΑΤΜΩΝ (CVD)»**

**“DESIGN OF SEMI INDUSTRIAL SCALE CFS LINE AND
CVD REACTOR FOR CNTS PRODUCTION”**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Σ. ΜΠΑΛΙΑ

Διπλωματούχου Μηχανολόγου και Αεροναυπηγού Μηχανικού
Πολυτεχνείου Πατρών

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Ι. ΣΙΜΙΤΖΗΣ, Ομότιμος Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ε. ΚΟΝΤΟΥ-ΔΡΟΥΓΚΑ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2014

Πίνακας περιεχομένων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	6
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο.....	9
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....	9
1.2 ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΑ.....	10
1.3 ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	11
1.4 ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	11
1.5 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο.....	14
2. ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	14
2.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....	14
2.2 ΠΡΟΔΡΟΜΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ.....	15
2.2.1 ΠΟΛΥΑΚΡΙΛΟΝΙΤΡΙΛΙΟ (PAN).....	15
2.2.2 ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ.....	16
2.2.3 ΠΙΣΣΑ.....	17
2.2.4 ΛΙΓΝΙΝΗ.....	17
2.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΝΑΣ.....	19
2.3.1 ΙΝΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΓΜΑΤΟΣ.....	21
2.3.2 ΞΗΡΗ ΙΝΟΠΟΙΗΣΗ.....	22
2.3.3 ΥΓΡΗ ΙΝΟΠΟΙΗΣΗ.....	23
2.3.4 ΙΝΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕΣΩ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ.....	24
2.4 ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΙΝΑΣ.....	24
2.4.1 PAN.....	24
2.4.2 ΠΙΣΣΑ.....	26
2.4.3 ΛΙΓΝΙΝΗ.....	27

2.5	ΑΝΘΡΑΚΟΠΟΙΗΣΗ	28
2.5.1	ΡΑΝ	28
2.5.2	ΛΙΓΝΙΝΗ	29
2.6	ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ	32
2.6.1	ΣΥΝΘΕΤΑ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΙΝΩΝ	33
2.6.1.1	Ινώδης φάση.....	33
2.6.1.2	Φάση της μήτρας.....	33
2.6.1.3	Επίδραση του μήκους της ίνας.....	34
2.6.1.4	Προσανατολισμός και συγκέντρωση ίνας.....	35
2.7	ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....	37
2.7.1	ΟΙ ΑΡΙΘΜΟΙ	37
2.7.2	ΠΙΣΩ ΑΠΟ ΤΟΥΣ ΑΡΙΘΜΟΥΣ.....	38
2.7.3	ΤΙΜΗ ΚΑΙ ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ.....	40
2.7.4	ΑΓΟΡΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	40
2.8	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΕΙΣ.....	42
2.8.1	ΑΡΧΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ.....	42
2.8.2	ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ.....	45
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο	50
3.	ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	50
3.1	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....	50
3.2	ΣΗΜΕΡΙΝΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ.....	55
3.2.1	ΤΟΞΟ ΕΚΚΕΝΩΣΗΣ	56
3.2.2	ΕΞΑΧΝΩΣΗ ΜΕ LASER	57
3.2.3	ΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ (CVD)	57
3.3	ΜΑΖΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ CNTs.....	58
3.4	ΚΑΜΦΟΡΑ ΩΣ ΠΡΟΔΡΟΜΗ ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ	60
3.5	ΤΥΠΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ.....	62

3.5.1 FIXED-BED ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ	62
3.5.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΡΕΥΣΤΟΣΤΕΡΕΑΣ ΚΛΙΝΗΣ	63
3.6 ΣΥΣΤΗΜΑ ΠΟΥ ΕΠΙΛΕΧΘΗΚΕ	64
3.7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	65
3.7.1 ΑΡΧΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ.....	65
3.7.2. ΠΡΩΤΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΝΑΝΟΔΟ ΜΗΜΕΝΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ	66
3.7.3 ΔΕΥΤΕΡΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ.....	68
3.7.4 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	70
3.7.5 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΕΞΟΔΟΥ.....	71
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο	73
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	73
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	74

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο «Σχεδιασμός ημιβιομηχανικής κλίμακας γραμμής παραγωγής ινών άνθρακα (CFs), καθώς και αντιδραστήρα για παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) μέσω χημικής αποθέσεως ατμών (CVD)» εκπονήθηκε στη σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους ανθρώπους που συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής εργασίας, ξεκινώντας από τους συνεπιβλέποντες, τον Ομότιμο Καθηγητή Σιμιτζή Ιωάννη και τον Αναπληρωτή Καθηγητή Ζουμπουλάκη Λουκά, για την καθοδήγησή τους.

Επίσης, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον διευθυντή του τομέα ΙΙΙ : «Επιστήμη και Τεχνική των Υλικών», τον Καθηγητή Κ.Α. Χαριτίδη για την άψογη συνεργασία που είχαμε, καθώς και στο φίλο και συμφοιτητή μου Ανάγνου Σταύρο και στους υποψήφιους διδάκτορες Περιβολιώτη Δημήτρη και Κοκλιώτη Μαλαματένια για τις πολύτιμες συμβουλές που μου προσέφεραν.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, οι οποίοι ανέκαθεν με στήριζαν σε κάθε προσπάθειά μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ένα από τα χαρακτηριστικά της εποχής στην οποία ζούμε είναι η ραγδαία ανάπτυξη των τεχνολογικών εφαρμογών. Το γεγονός αυτό έχει ως συνέπεια την ανάγκη για παραγωγή προς χρήση καινούριων καινοτόμων υλικών. Στην παρούσα εργασία, εξετάζονται τρόποι βελτιστοποίησης της παραγωγής ινών άνθρακα (CFs) καθώς και νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs), σε επίπεδα διατάξεων εργαστηρίου. Τα δυο προαναφερθέντα υλικά, βάσει οικονομικών στοιχείων και αναλύσεων, προκύπτει ότι παρουσιάζουν συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση, λόγω της πληθώρας των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν. Η αεροναυπηγική, η αυτοκινητοβιομηχανία, ο τομέας ενέργειας και η ηλεκτρονική, είναι οι κυρίως κλάδοι που επωφελούνται από τις ελκυστικές ιδιότητες των ανθρακονημάτων και των νανοσωλήνων, συνεπώς είναι οι κυρίως υπεύθυνοι για την ανάγκη αύξησης της παραγωγικής τους ικανότητας. Στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας, όσο αφορά στο κομμάτι των ινών άνθρακα, εξετάστηκε η υπάρχουσα διάταξη και διαπιστώθηκαν αρκετά σημαντικά προβλήματα καθώς και περιορισμοί. Με στόχο το σχεδιασμό μιας διάταξης, η οποία θα προσομοιάζει τις συνθήκες μαζικής παραγωγής στο βέλτιστο δυνατό βαθμό, προτάθηκε καινούρια πρόταση που παρουσιάζεται στο δεύτερο κεφάλαιο της εργασίας. Στη συνέχεια το ενδιαφέρον στράφηκε στο κομμάτι των νανοσωλήνων. Η υπάρχουσα εργαστηριακή διάταξη περιλάμβανε έναν αντιδραστήρα χημικής αποθέσεως ατμών με τη συνδεσμολογία του. Στα αρχικά πειράματα που έλαβαν χώρα δεν παρατηρήθηκε παραγωγή υλικού, οπότε ήταν αναγκαίο να καταγραφούν όλα τα πιθανά προβλήματα και να προταθούν τρόποι αντιμετώπισης όμοια με την προηγούμενη περίπτωση. Συνολικά υλοποιήθηκαν δυο τροποποιήσεις, οι οποίες αφορούσαν κυρίως τη γεωμετρία και τη διαστασιολόγηση της συνδεσμολογίας. Με τα πειράματα που διεξήχθησαν επιτεύχθηκε η παραγωγή μικρής ποσότητας ινώδους δομής άνθρακα, η οποία παρατηρήθηκε μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Έχοντας όμως σαν αρχικό σκοπό την επίτευξη αποδόσεων εφάμιλλων της μαζικής παραγωγής που πραγματοποιείται από τη βιομηχανία, η προσπάθεια συγκέντρωσης των περιοριστικών παραγόντων συνεχίστηκε με αποτέλεσμα να γίνουν προτάσεις για το μέλλον.

ABSTRACT

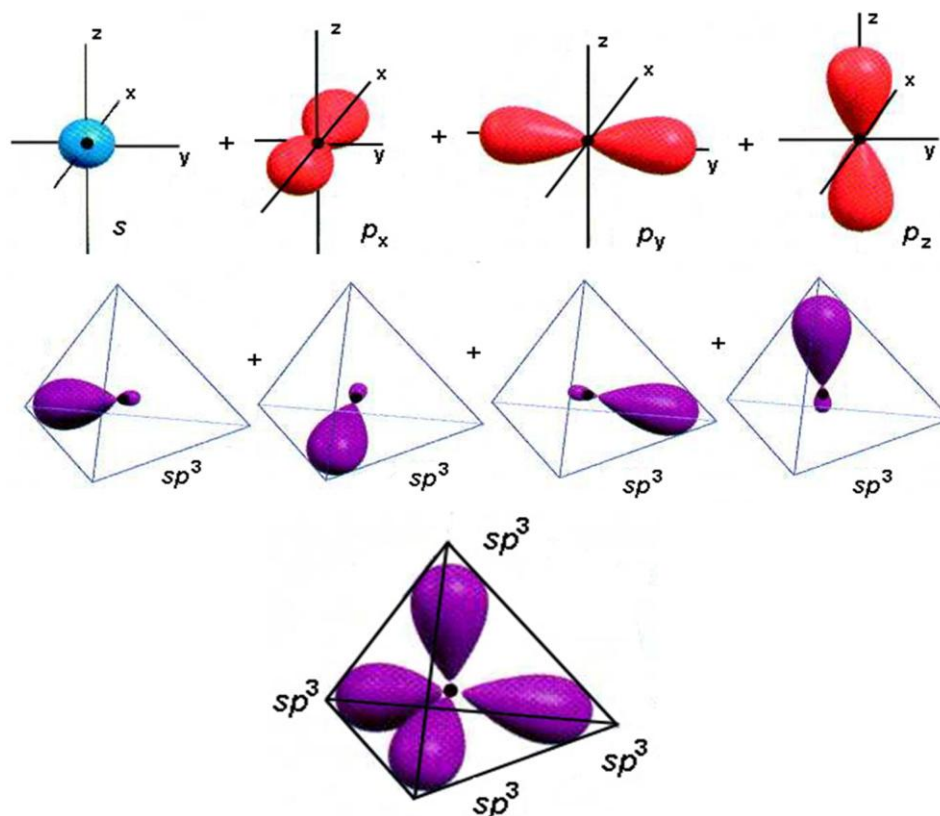
One of the characteristics of our era is the rapid development of the technological applications and as a consequence (the) production towards the use of new innovative material is becoming a demand. In this assignment, ways of amelioration of the production of carbon fibers (CFs) as well as carbon nanotubes (CNTs) are being examined closely in laboratory conditions. These two kinds of material according to economic data and analyses seem to be presenting a continually increasing demand due to the vast variety of the advantages they entail. Aircraft construction, car industry, energy sector and electronics are the major branches that are benefited by the attractive qualities of carbon fibers and nanotubes and as a result they are mainly responsible for the need of the increase of their productive ability. As far as the carbon fibers are concerned, in my assignment context, the existent lay out has been closely examined and quite a few significant problems and limitations have been observed. Aiming at designing a lay out, which will resemble the conditions of massive production at the best level possible, a new proposal has been suggested, that is being presented in the second chapter of the assignment. Following, the interest was directed to the nanotubes. The existent laboratory lay out included a reactor of chemical vapor deposition with its components. In the early experiments that were carried out, no production of material was observed, so it was essential for the possible problems to be recorded and ways of handling them to be suggested, as previously. All in all, two alterations were materialized, which had to do mainly with geometry and the selection of the components dimensions. With the experiments taking place, a production of small quantity of fibrous carbon structure was achieved, which was observed via scanning electron microscopy (SEM). Having, however, as initial goal the achievement of output equal to that of the massive production accomplished by the industry, the attempt of gathering the limiting factors continued, leading to the creation of future proposals.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Ο άνθρακας συναντάται στη φύση σε κρυσταλλική μορφή (διαμάντι) καθώς και σε άμορφη (γαιάνθρακες). Κάθε άτομο άνθρακα έχει έξι ηλεκτρόνια τα οποία καταλαμβάνουν τα $1s^2$, $2s^2$ και $2p^2$ ατομικά τροχιακά. Στην κρυσταλλική μορφή τα ηλεκτρόνια σθένους δημιουργούν τα τροχιακά $2s$, $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$ τα οποία παίζουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών. Η ανάμειξη των $2s$ και $2p$ ατομικών τροχιακών ονομάζεται υβριδισμός, οπότε στον άνθρακα μπορεί να προκύψουν τρεις πιθανοί υβριδισμοί sp , sp^2 , sp^3 . Στο ακόλουθο σχήμα απεικονίζονται οι υβριδισμοί και τα τροχιακά που προαναφέρθηκαν.

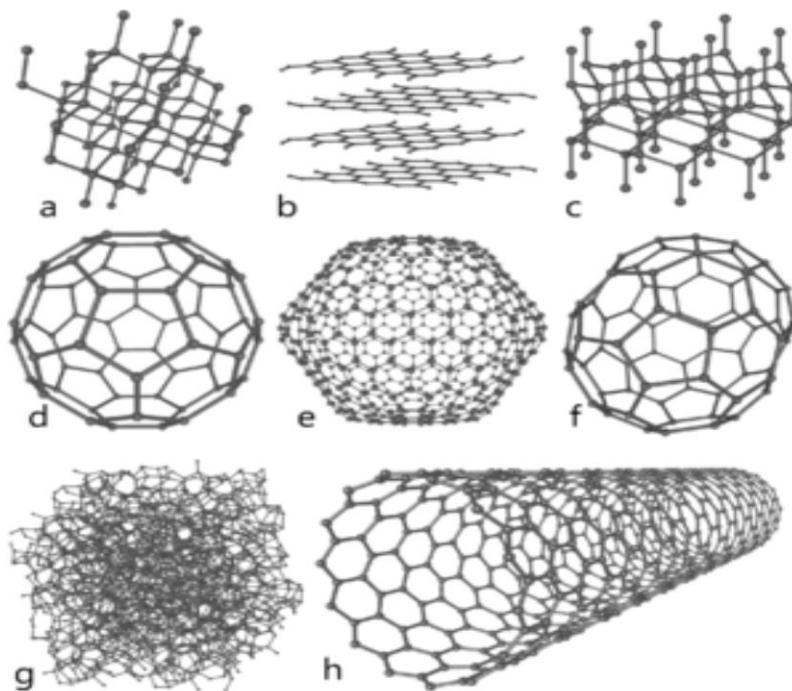


Εικόνα 1: Πιθανά τροχιακά και υβριδισμοί

Ο άνθρακας έχει την ικανότητα να σχηματίζει δεσμούς τόσο με άλλα άτομα άνθρακα καθώς και με διαφορετικά και να δίνει μακρομοριακές ενώσεις και για το λόγο αυτό θεωρείται το πιο σημαντικό στοιχείο των οργανικών ενώσεων. Ο γραφίτης και το διαμάντι θεωρούνται ως οι φυσικές κρυσταλλικές μορφές του καθαρού άνθρακα.

1.2 ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΑ

Πολλά στοιχεία και ενώσεις παρουσιάζουν κάτω από διαφορετικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας περισσότερες από μια κρυσταλλικές δομές. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται πολυμορφισμός ή διαφορετικά αλλοτροπία. Ένα χημικό στοιχείο εκτίθεται σε αλλοτροπία όταν εμφανίζεται με δύο ή περισσότερες ταυτόσημες μορφές με διαφορετική φυσική κατάσταση. Οι αλλότροπες μορφές γενικά διαφέρουν σε φυσικές ιδιότητες, όπως είναι το χρώμα και η σκληρότητα μπορεί επίσης να διαφέρουν σε μοριακή δομή ή χημική δραστηριότητα αλλά είναι συνήθως όμοιες στις περισσότερες χημικές ιδιότητες. Μέχρι το 1985 ήταν γνωστές 6 κρυσταλλικές αλλότροπες μορφές του άνθρακα: ο α- και ο β- γραφίτης, ο αδάμας, μια σπάνια εξαγωνική δομή του αδάμαντα (londaleite), ο χαοίτης και ο άνθρακας IV. Αργότερα βέβαια ανακαλύφθηκαν καινούριες μοριακές δομές του άνθρακα οι οποίες ήταν τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes), τα οποία όμως κατηγοριοποιούνται στα νανοϋλικά. Οι δομές που αναφέρθηκαν προηγουμένως έχουν σαν κοινό στοιχείο τον άνθρακα όμως η διαφορετική κρυσταλλική δομή δίνει στο καθένα ξεχωριστές ιδιότητες. Έτσι το διαμάντι παρουσιάζει μεγάλη σκληρότητα και είναι διαυγές ενώ ο γραφίτης είναι μαλακός και αδιαφανής.



Εικόνα 2: Διαφορετικές μορφές άνθρακα

Στο παραπάνω σχήμα φαίνονται 8 αλλότροπες μορφές του άνθρακα. Το a) αναπαριστά το διαμάντι το b) το γραφίτη το c) το εξαγωνικό διαμάντι τα d,e,f είναι φουλερένια, το g) είναι άμορφος άνθρακας και τέλος το h) είναι νανοσωλήνας άνθρακα. Ανάλογα με την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των γραφιτικών υλικών και τη μέθοδο της επεξεργασίας προκύπτουν α) ο πυρολιθικός γραφίτης β) ο υαλώδης άνθρακας γ) οι ίνες άνθρακα και δ) ο πολυκρυσταλλικός γραφίτης. Στην παρούσα εργασία το ενδιαφέρον θα επικεντρωθεί στις ίνες και στους νανοσωλήνες άνθρακα.

1.3 ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι ίνες άνθρακα είναι ένα υλικό τα οποίο παρουσιάζει τη μορφή του γραφίτη. Τα άτομα του άνθρακα, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως μπορεί να είναι διατεταγμένα με τη μορφή φύλλων, τα οποία αποτελούνται από εξαγωνικούς αρωματικούς δακτυλίους. Πολλά φύλλα συγκεντρωμένα δημιουργούν μια λωρίδα και κατ' επέκταση πολλές λωρίδες μαζί συγκροτούν την ίνα άνθρακα.

Οι ίνες άνθρακα έχουν μεγάλο μήκος και μικρή διάμετρο (0,005-0,010mm), ενώ η περιεκτικότητά τους σε άνθρακα είναι περίπου 99%. Η δομική μονάδα του υλικού αυτού είναι τα μονοϊνίδια, τα οποία είναι προσανατολισμένα παράλληλα στον άξονα της ίνας. Κάθε ινίδιο έχει δομή στοιβάδων, που προσομοιάζει τα γραφιτικά επίπεδα πλέγματα, τα οποία συγκροτούνται μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waals.

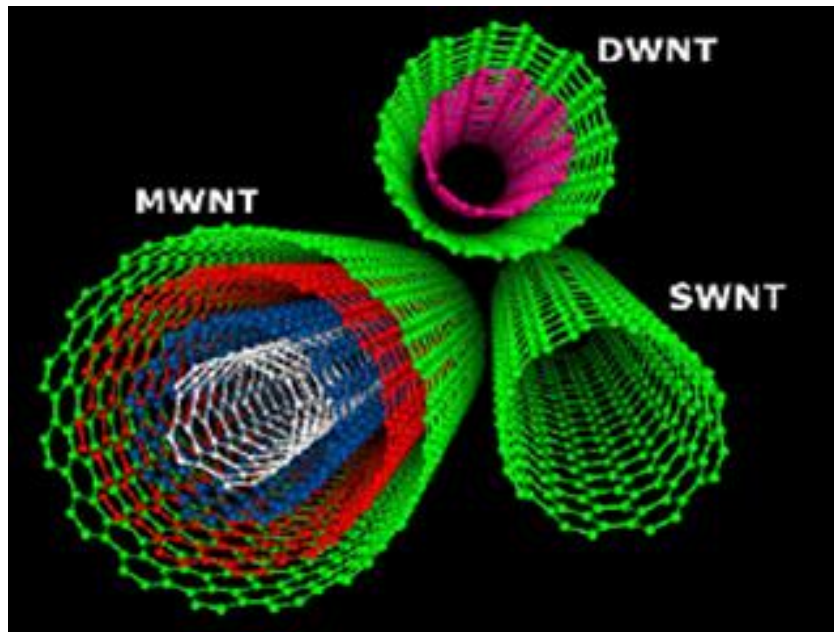
Όσο αφορά τις ιδιότητες των ανθρακονημάτων, αυτά φαίνεται να παρουσιάζουν πληθώρα πλεονεκτημάτων, γεγονός το οποίο τα καθιστά ιδιαίτερα ελκυστικά σε πολλές απαιτητικές σύγχρονες εφαρμογές. Τα πλεονεκτήματα σε γενικές γραμμές είναι, η χαμηλή τους πυκνότητα, η υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, ο χαμηλός συντελεστής θερμικής διαστολής, υψηλή θερμική αγωγιμότητα και χαμηλή ηλεκτρική αντίσταση, πολύ καλή χημική σταθερότητα, ακόμα και σε ισχυρά οξέα και άλλα. Όσο αφορά τα αρνητικά στοιχεία των ινών άνθρακα, αυτά αφορούν την ανισοτροπία που παρουσιάζουν, τη μικρή παραμόρφωση μέχρι τη θραύση, τη μικρή αντοχή τους σε θλίψη συγκριτικά με τον εφελκυσμό και την τάση οξειδωσης που έχουν όταν θερμανθούν παρουσία αέρα σε θερμοκρασίες άνω των 400° C. Επίσης, οι ιδιότητες των ανθρακονημάτων ποικίλει σε μεγάλο βαθμό και εξαρτάται από την πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται καθώς και από τη διαδικασία παραγωγής τους. Έτσι η κατηγοριοποίησή τους έχει ως εξής.

- Πολύ υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό, Super High Tensile (αντοχή σε εφελκυσμό πάνω από 4500 MPa).
- Πολύ υψηλού μέτρου ελαστικότητας ($E > 500 \text{ GPa}$) ή Ultra High Modulus
- Υψηλού μέτρου ελαστικότητας (E μεταξύ 350-500GPa), ή High Modulus
- Μεσαίου μέτρου ελαστικότητας (200-350GPa)
- Χαμηλού μέτρου ελαστικότητας και υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό ($E < 100 \text{ GPa}$ και αντοχή σε εφελκυσμό $> 3 \text{ GPa}$), ή High Tensile Fibers.

1.4 ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Ιάπωνα φυσικό S. Iijima. Είναι ομόκεντροι κύλινδροι γραφίτη, κλειστοί σε τουλάχιστον ένα άκρο με ημισφαιρική δομή, όπως οι φουλερίνες. Οι νανοσωλήνες μπορεί να είναι πολυφλουικοί (Multi Walled carbon nanotubes), με ένα κεντρικό σωλήνα να περιβάλλεται από ένα ή περισσότερα στρώματα γραφίτη, ή μονοφλουικοί (Single Walled carbon nanotubes), όπου υπάρχει μόνο ένας σωλήνας. Αυτό το υλικό παρουσιάζει μια σειρά από εξαιρετικές ιδιότητες, γεγονός το οποίο το καθιστά κατάλληλο για πολλές εφαρμογές, αλλά αυτό είναι κάτι το οποίο θα παρουσιαστεί εκτενέστερα σε επόμενο κεφάλαιο.

Όσο αφορά τους μονοφλοιικούς νανοσωλήνες, αυτοί αποτελούνται από ένα γραφιτικό φύλλο τυλιγμένο σε καθορισμένη διεύθυνση, σε σχήμα κυλινδρικό. Στα άκρα τους μπορεί να είναι κλειστοί, συνεπώς περιέχουν και πεντάγωνα στη δομή τους εκτός από εξάγωνα. Η διάμετρός τους δε ξεπερνά τα 2nm, ενώ το μήκος τους είναι περίπου 5μm. Οι πολυφλοιικοί νανοσωλήνες σε αντίθεση με τους προηγούμενους, αποτελούνται από μια σειρά γραφιτικών φύλλων. Η διάμετρός τους κυμαίνεται από 3-250nm και γενικά παρουσιάζουν κατώτερες ιδιότητες από τους μονοφλοιικούς. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα τελευταία χρόνια έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον πολυφλοιικοί νανοσωλήνες δυο τοιχωμάτων, καθώς έχουν παρόμοιες ιδιότητες με τους μονοφλοιικούς και με τη διαφορά ότι τροποποιούνται χημικά πιο εύκολα. Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζονται οι δυο αυτές κατηγορίες νανοσωλήνων.



Εικόνα 3: Μορφές νανοσωλήνων άνθρακα

1.5 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η παρούσα εργασία αποτελείται ουσιαστικά από δυο επί μέρους τμήματα. Στο πρώτο κομμάτι της, το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στη βελτιστοποίηση της ήδη υπάρχουσας εργαστηριακής διάταξης, με τη βοήθεια της οποίας παράγονται ίνες άνθρακα. Οι δυνατότητες όσο αφορά το μέγεθος της παραγωγής είναι περιορισμένες, οπότε στόχος είναι, εφόσον μελετηθεί η όλη διαδικασία και καταγραφούν όλα τα προβλήματα και οι περιορισμοί να γίνει πρόταση των βέλτιστων τροποποιήσεων. Στην προκειμένη περίπτωση βέβαια κρίθηκε αναγκαίος ο σχεδιασμός καινούριας διάταξης συνεχούς λειτουργίας, η οποία προσομοιάζει στο μέγιστο βαθμό τις συνθήκες μαζικής παραγωγής μιας βιομηχανικής μονάδας.

Στη συνέχεια η προσοχή στρέφεται στην παραγωγική διαδικασία νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) μέσω χημικής αποθέσεως ατμών (CVD). Ο στόχος είναι παρόμοιος με την προηγούμενη περίπτωση, καθώς γίνονται προτάσεις βελτιστοποίησης της

υπάρχουσας διάταξης, εξετάζοντας κάθε φορά τα αποτελέσματα που επιτυγχάνονται. Τα δυο προαναφερθέντα υλικά είναι πολύ σημαντικά για τις μελλοντικές τεχνολογικές εφαρμογές και για το λόγο αυτό η ζήτησή τους αυξάνεται συνεχώς. Αυτός λοιπόν είναι και ο λόγος, για τον οποίο στην παρούσα εργασία εξετάζονται μέθοδοι με τη βοήθεια των οποίων μπορεί να αποκτηθεί τεχνογνωσία και εμπειρία όσο αφορά την παραγωγή τους σε μεγάλη κλίμακα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

2. ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

2.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Η πρώτη ανθρακική ίνα κατασκευάστηκε από τον Thomas Edison του οποίου ο σκοπός ήταν να παράγει ένα λεπτό σύρμα για την κατασκευή ενός νέου τύπου ηλεκτρικού λαμπτήρα. Για το σκοπό αυτό επιλέχθηκε σαν πρόδρομο υλικό η κυτταρίνη, δηλαδή λεπτές ίνες από μπαμπού, οι οποίες εν συνεχεία δημιούργησαν ένα σπειροειδές πηνίο το οποίο πυρολύθηκε, οδηγώντας στη δημιουργία ενός ανθρακικού αντιστάτη. Ο αντιστάτης αυτός όταν θερμαινόταν θα μπορούσε να αποτελεί το νέο μοντέλο ηλεκτρικού λαμπτήρα. Το 1958 ο dr Roger Bacon δημιούργησε υψηλής απόδοσης ίνες άνθρακα στο τεχνικό κέντρο Union Carbide του Ohio. Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή αυτών των ινών ήταν το rayon (συνεχείς συνθετικές ίνες), αλλά η διαδικασία αποδείχτηκε αναποτελεσματική λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, καθώς και των χαμηλών τιμών των μηχανικών ιδιοτήτων. Στις αρχές όμως της δεκαετίας του 1960 η διαδικασία αναπτύχθηκε χρησιμοποιώντας σαν πρώτη ύλη το πολυακρilonιτρίλιο (PAN). Με την τεχνική αυτή η παραγόμενη ίνα άνθρακα έχει πλέον καλύτερες μηχανικές ιδιότητες καθώς και μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άνθρακα (περίπου 55%) οπότε ήταν λογικό να επικρατήσει των υπολοίπων τεχνικών όσο αφορά την παραγωγή του συγκεκριμένου υλικού.

Από το 1960 αρχίζει η εμπορευματοποίηση των ινών άνθρακα κι αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στις απαιτήσεις της αεροναυπηγικής και της αμυντικής βιομηχανίας για υλικά με μεγάλη ακαμψία και δύναμη σε συνδυασμό με μικρό βάρος. Έτσι η πολεμική αεροπορία των ηνωμένων πολιτειών και η NASA δεν άργησαν να κεφαλαιοποιήσουν την τεχνολογία παραγωγής ανθρακονημάτων. Καινούρια σύνθετα υλικά αντικατέστησαν μεταλλικές κατασκευές μεγαλύτερης μάζας, επιτρέποντας στα αεροσκάφη να γίνουν πιο ευέλικτα και τα διαστημικά λεωφορεία να μην αναπτύσσουν μεγάλες θερμοκρασίες στις επιφάνειές τους κατά την είσοδό τους στην ατμόσφαιρα.

Για πολλά χρόνια η βιομηχανία ινών άνθρακα γνώρισε πολλούς κύκλους κατά τους οποίους η ζήτηση ήταν είτε αρκετή είτε περιορισμένη. Τα τελευταία χρόνια βέβαια οι ανάγκες της σύγχρονης κοινωνίας απαιτούν όλο και περισσότερη χρήση του υλικού αυτού. Έτσι οι κατασκευαστές προσπαθούν να πάρουν δικό τους ένα μερίδιο της αγοράς δημιουργώντας μακροπρόθεσμες σχέσεις με τους πελάτες τους, προμηθεύοντάς τους σε προκαθορισμένες τιμές. Τα τελευταία 23 χρόνια ο ρυθμός ανάπτυξης της παραγωγής υπολογίζεται στο 12%, ενώ η παγκόσμια βιομηχανία παραγωγής ανθρακονημάτων παρουσιάζει αύξηση 0,9δισ δολάρια και η αγορά των ενισχυμένων σύνθετων υλικών ανέρχεται στα 9,9δισ μόνο για το έτος 2010. Η ραγδαία αυτή αύξηση στη ζήτηση για τις ανάγκες καινούριων εφαρμογών σε συνδυασμό με την έλλειψη της κύριας πρώτης ύλης που είναι το πολυακρilonιτρίλιο έχει επιφέρει σημαντική αύξηση στην τιμή του προϊόντος. Στόχος των παραγωγών ινών άνθρακα είναι να μπορούν να προβλέψουν τις μελλοντικές ανάγκες της αγοράς διατηρώντας ευελιξία στην παραγωγή εξετάζοντας ταυτόχρονα τη δημιουργία επιπρόσθετων γραμμών παραγωγής.

2.2 ΠΡΟΔΡΟΜΕΣ ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Γενικά για την παραγωγή ανθρακονημάτων ακολουθείται συγκεκριμένη διαδικασία που περιλαμβάνει τα εξής στάδια: α) νηματοποίηση β) σταθεροποίηση της ίνας γ) ανθρακοποίηση δ) γραφίτοποίηση. Κατά την νηματοποίηση παράγεται η πρόδρομη ίνα που θα δώσει τελικά την ίνα άνθρακα και έπεται η σταθεροποίηση, η οποία την προστατεύει από πιθανή τήξη λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που λαμβάνουν χώρα. Εν συνεχεία ακολουθεί η ανθρακοποίηση όπου απομακρύνονται τα ανόργανα υλικά και οι αλειφατικές ανθρακικές αλυσίδες και τέλος η γραφίτοποίηση η οποία απαιτεί πολύ υψηλές θερμοκρασίες και η παραγόμενη ίνα αποκτά τις τελικές επιθυμητές ιδιότητές της. Για την παραγωγή ινών άνθρακα υπάρχει ποικιλία στην επιλογή, όσο αφορά το πρόδρομο υλικό. Αυτές οι πρώτες ύλες αναφέρονται στη συνέχεια.

2.2.1 ΠΟΛΥΑΚΡΙΛΟΝΙΤΡΙΛΙΟ (PAN)

Σε σχέση με άλλα πρόδρομα υλικά το PAN φαίνεται να είναι το πιο κατάλληλο για την παραγωγή ινών άνθρακα από πλευράς συνολικού περιεχόμενου άνθρακα, απόδοσης σε άνθρακα, δομής ιδιοτήτων και κόστους. Σήμερα η παραγωγή με βάση το PAN αντιπροσωπεύει περίπου το 70% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής. Το πολυακρίλονιτρίλιο μπορεί να πολυμεριστεί από το τοξικό ακρυλονιτρίλιο με ένα περιεχόμενο 5% κατά βάρος μονομερούς. Τα συμμονομερή όπως για παράδειγμα το ακρυλικό μεθύλιο χρησιμοποιούνται για να βελτιστοποιηθεί η κατεργασιμότητα της ίνας. Οπότε όσο μεγαλύτερη η ποσότητα των ακρυλικών εστέρων, τόσο ο σχηματισμός της ίνας προχωράει πιο ομαλά κατά τη διάρκεια της πήξης. Η ενσωμάτωση συμμονομερούς μπορεί επίσης να βελτιώσει τις μηχανικές ιδιότητες του ανθρακονήματος και αυτό οφείλεται στην αύξηση του μοριακού προσανατολισμού τόσο στο πρόδρομο υλικό, όσο και στην ίνα άνθρακα. Όξινα συμμονομερή όπως το ιτακονικό και το ακρυλικό οξύ, διευκολύνουν την αντίδραση κυκλοποίησης κατά τη σταθεροποίηση. Συνήθως τα συμπολυμερή με βάση το PAN που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση ανθρακονημάτων έχουν μοριακά βάρη που κυμαίνονται από 70000 έως και 260000 g/mol. Το διαλυτικό μέσο που θα χρησιμοποιηθεί μπορεί να είναι το νερό, καθώς επίσης το DMF το $ZnCl_2$ και το NaSCN ανάλογα βέβαια με τον τρόπο

που θα γίνει η ινοποίηση.

Τα συμπολυμερή με βάση το PAN περιέχουν πολικές νιτριλομάδες, οπότε είναι λογικό να υπάρχει έντονη αλληλεπίδραση μεταξύ των αλυσίδων. Τα μονομερή του PAN υφίστανται θερμικά επαγόμενη κυκλοποίηση κάτω όμως από το σημείο τήξης. Αυτό καθιστά την ινοποίηση από τήγμα PAN αδύνατη, εκτός εάν προστεθούν μεγάλες ποσότητες πρόσθετων διαλύτη. Επίσης πρέπει να σημειωθεί ότι για τη ώρα καμία διαδικασία ινοποίησης μέσω τήγματος δεν έχει κατορθώσει να φτάσει την ποιότητα που επιτυγχάνεται με τη μέθοδο της υγρής ινοποίησης και για το λόγο αυτό η τελευταία προτιμάται. Το ιξώδες του διαλύματος πρέπει να είναι εντός κάποιων ορίων καθώς έτσι διευκολύνεται η ινοποίηση. Ακόμα, για να παραχθούν ίνες άνθρακα με καλές μηχανικές ιδιότητες, είναι απαραίτητο η ινοποίηση να γίνεται σε συνθήκες καθαρού δωματίου και οι παραγόμενες ίνες πολυακρίλονιτρίλιου να είναι μικρής διαμέτρου (0,7-1,2denier). Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι κατά την ινοποίηση η μορφολογία που τελικά προκύπτει μπορεί να ποικίλει ανάλογα με τις συνθήκες της

εκάστοτε διεργασίας. Αυτό σημαίνει ότι οι πρόδρομες ίνες παρά την ίδια χημική σύσταση και την ίδια διατομή, αν έχουν διαφορετική μορφολογία απαιτούν διαφορετικές συνθήκες σταθεροποίησης και ανθρακοποίησης προκειμένου να παραχθούν αποδεκτές ίνες άνθρακα.

Μεγάλο ρόλο στην παραγωγή ανθρακονημάτων παίζει και η επεξεργασία μετά την ινοποίηση των πρόδρομων ακρυλικών υλικών. Συγκεκριμένα έχει αναφερθεί, ότι η τροποποίηση με υπερμαγγανικό κάλιο οδηγεί σε πλήρη γραφίτοποίηση σε θερμοκρασία μικρότερη κατά 200 βαθμούς κελσίου. Η επεξεργασία των τροποποιημένων ινών σε θερμοκρασίες άνω των 2000 έχει ως αποτέλεσμα ίνες με πιο μεγάλη πυκνότητα, καλύτερο προτιμώμενο προσανατολισμό, πιο μικρό βαθμό τυχαιοποίησης, μεγαλύτερο μέγεθος στοιβάξης και πιο μεγάλο μέτρο ελαστικότητας, αλλά όμως μικρότερη αντοχή σε εφελκυσμό.

2.2.2 ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ

Η κυτταρίνη είναι ένα θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές και ανήκει στους πολυσακχαρίτες. Αποτελείται από περισσότερα των 10000 μορίων γλυκόζης τα οποία σχηματίζουν ευθείες αλυσίδες. Είναι η πιο διαδεδομένη οργανική ένωση και οι μακρές της αλυσίδες ενώνονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου, έχοντας ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ισχυρών πλεγμάτων. Ακόμα οι πρώτες ίνες που παρήχθησαν εμπορικά προερχόντουσαν από αναγεννημένη κυτταρίνη (Rayon) και η χρήση τους άρχισε να περιορίζεται σημαντικά στις αρχές του 1970.

Η διαδικασία που ακολουθείται για την μετατροπή της κυτταρίνης σε ίνες άνθρακα έχει ήδη περιγραφεί. Πιο συγκεκριμένα περιλαμβάνει τη διαδικασία της νηματοποίησης, της οξείδωσης, τη διαδικασία της σταθεροποίησης σε περιβάλλον με αέρα ή οξυγόνο, καθώς την ανθρακοποίηση και τη γραφίτοποίηση. Στη σταθεροποίηση παρατηρείται κερματισμός της αλυσίδας ή αποπολυμερισμός. Εξαιτίας αυτού, η σταθεροποίηση υπό πίεση δεν ενδείκνυται για την παραγωγή ινών από PAN. Η σταθεροποίηση είναι μία οξειδωτική διεργασία που περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια: 1) Απομάκρυνση της φυσικής υγρασίας της ίνας σε θερμοκρασία 25-150°C. 2) Αφυδάτωση των ινών κυτταρίνης σε θερμοκρασία 150-240°C. 3) Σπάσιμο της δομής της κυτταρίνης με ταυτόχρονη έκλυση νερού, μονοξειδίου και διοξειδίου σε θερμοκρασία 240-400°C. 4) Σχηματισμός αρωματικών δακτυλίων. Η ανθρακοποίηση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες από 400-700°C όπου υπερσχύει η δημιουργία στιβάδων παρόμοιων του γραφίτη. Η γραφίτοποίηση πραγματοποιείται στους 700-2700°C και είναι απαραίτητη η εφαρμογή τάσης. Κατά τον σχηματισμό της γραφίτικής δομής καταστρέφεται ο προσανατολισμός της ίνας της κυτταρίνης και η γραφίτική ίνα που προκύπτει δεν παρουσιάζει προσανατολισμό. Η διαδικασία της γραφίτοποίησης πραγματοποιείται σε θερμοκρασία της τάξης των 3000°C. Η επιβολή πίεσης στην θερμοκρασία αυτή έχει σαν αποτέλεσμα τον προσανατολισμό των γραφίτικών επιπέδων λόγω της πλαστικότητας την οποία αποκτούν μέσω πολλαπλής ολισθητικής λειτουργίας των γραφίτικών επιπέδων, καθώς και του φαινομένου της διάχυσης. Σήμερα δεν παράγονται ίνες άνθρακα με βάση την κυτταρίνη. Αυτό οφείλεται αφενός στην χαμηλή απόδοση της παραγωγής ινών άνθρακα από κυτταρίνη (20-30% από κυτταρίνη σε σχέση με την παραγωγή ινών άνθρακα από PAN όπου η απόδοση κυμαίνεται στο 55%). Ένα ακόμη μειονέκτημα της παραγωγής ινών άνθρακα από κυτταρίνη αποτελεί το γεγονός ότι ο προσανατολισμός των γραφίτικών

στοιβάδων γίνεται κατά την γραφίτοποίηση, η οποία πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες πάνω από 2000°C, σε αντίθεση με τις ίνες από πολυακρilonιτρίλιο όπου ο προσανατολισμός με τανυσμό γίνεται κατά το στάδιο της σταθεροποίησης σε θερμοκρασίες 200-300°C.

2.2.3 ΠΙΣΣΑ

Ένα ακόμα πρόδρομο υλικό για την παραγωγή ινών άνθρακα είναι η πίσσα διαφόρων μορφών, όπως η πετρελαϊκή άσφαλτος, η λιθανθρακόπισσα κλπ κι επίσης χρησιμοποιείται κατά κόρον στην Ιαπωνία. Στην περίπτωση αυτή η παραγωγική διαδικασία περιλαμβάνει αρχικά θερμική επεξεργασία πάνω από 350 C κατά την οποία πρώτη ύλη μετατρέπεται σε μεσοφασική πίσσα, η οποία είναι ανισότροπη και περιλαμβάνει τμήματα υγρών κρυστάλλων. Στη συνέχεια λαμβάνει χώρα η νηματοποίηση και με τον τρόπο αυτό οι ίνες αποκτούν μεγάλο αξονικό προσανατολισμό. Η σταθεροποίηση στην περίπτωση της πίσσας απαιτεί μεγάλη θερμοκρασία (περίπου 2000 C) και αυτό συντελεί στην παραγωγή ανθρακικών ινών με πολύ μεγάλο μέτρο ελαστικότητας (7×10^5 Mpa), αλλά σε καμία περίπτωση οι ίνες αυτές δεν συγκρίνονται με αυτές που παράγονται με βάση το πολυακρilonιτρίλιο. Θερμική επεξεργασία σε θερμοκρασίες μέχρι 3000°C προκαλεί ανακατάταξη των γραφιτικών στοιβάδων, η οποία ενισχύεται περισσότερο με ταυτόχρονο τανυσμό της ίνας.

Σε αντίθεση με άλλες πρώτες ύλες, όσο αφορά την πίσσα εντοπίζονται αρκετές τεχνικές δυσκολίες κατά τη διαδικασία νηματοποίησής της. Η θερμοκρασία τήξης της πίσσας είναι αρκετά υψηλή και σε περίπτωση που το χρησιμοποιούμενο υλικό είναι μίγμα ισοτροπικής και ανισοτροπικής πίσσας, υπάρχει κίνδυνος να γίνει διαχωρισμός φάσεων κατά την ινοποίηση. Ακόμα ένα άλλο χαρακτηριστικό είναι η μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησεως ροής του υλικού αυτού, πράγμα το οποίο συνεπάγεται εξαιρετικά ευαίσθητη ρεολογική συμπεριφορά σε σχέση με τη θερμοκρασία.

Η διάμετρος της ίνας ελέγχεται από τις τεχνικές παραμέτρους της νηματοποίησης, αλλά επίσης σημαντικό είναι το γεγονός ότι αυτή μπορεί να μεταβληθεί αλλάζοντας τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της ροής και της φιλιέρας. Η εμπειρία δείχνει ότι μπορεί να προβλεφτεί η παραγωγή δυο τύπων μορφολογιών. Η πρώτη είναι η επίπεδη ακτινική και προτιμάται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και με ίνες μεγαλύτερης διαμέτρου, ενώ η δεύτερη είναι η επίπεδη πολική και προωθείται από την ύπαρξη υψηλών θερμοκρασιών και πιο λεπτών ινών.

2.2.4 ΛΙΓΝΙΝΗ

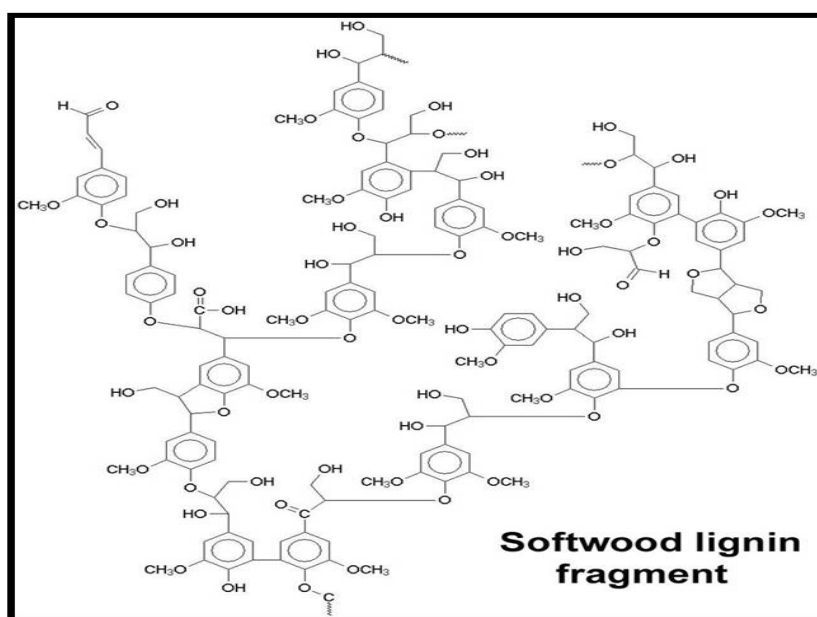
Η λιγνίνη είναι μια από τις πλέον διαδεδομένες φυσικές πολυμερές ενώσεις και πιο συγκεκριμένα η δεύτερη μετά την κυτταρίνη και αποτελεί συστατικό των τοιχωμάτων του ξύλου και διαφόρων φυτικών ειδών. Η ουσία αυτή έχει τρισδιάστατη δομή και αποτελείται από ομάδες φαινυλοπροπανίου συνδεδεμένες μεταξύ τους με δεσμούς C-C ή C-O. Σε μεγάλο βαθμό η λιγνίνη προκύπτει ως υποπροϊόν κατά την παραγωγή ξυλοπολτού για τη βιομηχανία χαρτιού και κατά την όξινη υδρόλυση του ξύλου για τη δημιουργία σακχάρων και άλλων χημικών ενώσεων. Εκτός από τη φυσική λιγνίνη

όμως υπάρχει και τεχνητή, η οποία έχει διαφορετική δομή εξαιτίας των χημικών μεταβολών που υφίσταται κατά τη διάρκεια της χημικής πολτοποίησης και επίσης χαρακτηρίζεται από μικρότερο μοριακό βάρος.

Η σκέψη να χρησιμοποιηθεί η λιγνίνη ως πρώτη ύλη για την παραγωγή ανθρακονημάτων υπάρχει εδώ και σαράντα περίπου χρόνια. Η πρώτη ίνα άνθρακα βασισμένη στη λιγνίνη κατασκευάστηκε όπως αναφέρει ο Schmidl το 1964 στην Ιαπωνία, με βάση θειολιγνίνη, αλκαλική λιγνίνη και λιγνοσουλφονικά άλατα. Η πρώτη εμπορική ίνα προερχόμενη από λιγνίνη παρήχθη το 1970 από τη Nirron Chemical αλλά οι κακές μηχανικές ιδιότητες του προϊόντος είχε ως αποτέλεσμα την εγκατάλειψη του όλου εγχειρήματος.

Πρόσφατα έχει γίνει αξιόλογη έρευνα πάνω στο συγκεκριμένο ζήτημα στο Oak Ridge National Laboratory. Μελετήθηκε λοιπόν η δυνατότητα παραγωγής ινών άνθρακα από μείγμα λιγνίνης καθώς αυτή έχει χαμηλό κόστος, προοπτικές για μεγάλη παραγωγή και άλλες ελκυστικές ιδιότητες. Το τελικό συμπέρασμα των ερευνών συνοψίζεται στο γεγονός ότι η ίνα μπορεί να σταθεροποιηθεί, να ανθρακοποιηθεί, να γίνει γραφίτιοποίηση και τελικά έχουμε μεγάλη απόδοση παραγωγής για το τελικό προϊόν. Η λιγνίνη όμως εμπεριέχει και διάφορα άλλα συστατικά όπως άμμο, άλατα και άλλα διάφορα χημικά που προκύπτουν από τη διαδικασία πολτοποίησης τα οποία πρέπει να απομακρύνονται, αν σκοπός είναι η εμπορική εκμετάλλευση των ανθρακονημάτων.

Όσο αφορά τη δομή της λιγνίνης, αυτή είναι ένα πολύπλοκο, άμορφο, κυκλικό και τυχαίο πολυμερές. Μονάδες φαινυλοπροπανίου συνιστούν τη ραχοκοκαλιά, οι οποίες συνδέονται τυχαία με μια ποικιλία σταυροδεσμών. Σε γενικές γραμμές τα χαρακτηριστικά της ουσίας αυτής συνοψίζονται στα εξής παρακάτω : 1) μονάδες φαινυλοπροπανίου 2) μη επαναλαμβανόμενη δομή 3) είναι άμορφο και τυχαίο πολυμερές και 4) συνδέεται ομοιοπολικά με υδατάνθρακες.



Εικόνα 4: Χημικός τύπος λιγνίνης μαλακού ξύλου

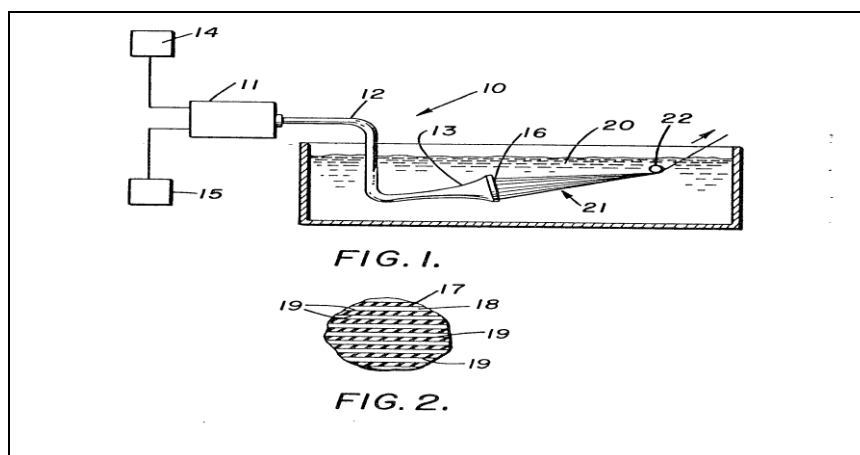
Η λιγνίνη συναντάται σε διάφορες παραλλαγές, οπότε γεννάται το ερώτημα ποιός τύπος της είναι καταλληλότερος για την παραγωγή ινών άνθρακα. Σε σχετικό άρθρο εξετάστηκε κατά πόσο είναι δυνατή η παραγωγή ινών από λιγνίνη μαλακού ξύλου (softwood kraft lignin) σκληρού ξύλου (hardwood kraft lignin) και τύπου Alcell (αλκαλική). Η μαλακού ξύλου δεν μπορεί να ινοποιηθεί οπότε είναι ακατάλληλη, ενώ οι άλλοι δυο τύπου μπορούν και μάλιστα με την προσθήκη πολυαιθυλενοξειδίου-PEO. Πριν όμως τη διαδικασία της ινοποίησης η πρόδρομη ουσία υφίσταται θερμική προεργασία προκειμένου να απομακρυνθούν οι πτητικές ακαθαρσίες και να μειωθεί η περιεκτικότητα σε υδροξύλια. Κατόπιν ακολουθεί η σταθεροποίηση της ίνας και ο χαρακτήρας του υλικού μεταβάλλεται από θερμοπλαστικό σε θερμοσκληρυνόμενο.

Συνοψίζοντας, η παραγωγή ινών άνθρακα γενικής χρήσης είναι εφικτή χρησιμοποιώντας ως πρόδρομα υλικά τη λιγνίνη σκληρού ξύλου και την τύπου Alcell καθώς η τιμή τους είναι ιδιαίτερα ελκυστική σε σχέση με το πολυακρυλονιτρίλιο, το οποίο όμως δίνει ίνες με πολύ καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Το εύρος της περιεκτικότητας σε άνθρακα των προϊόντων κυμαίνεται περίπου στο 40% για την Alcell λιγνίνη και στο 45% για τη σκληρού ξύλου λιγνίνη. Ακόμα οι μέθοδοι με τις οποίες παράγεται το τελικό προϊόν είναι πολλά υποσχόμενες όσο αφορά τη βελτίωσή τους ώστε να παράγονται ανθρακονήματα με πιο καλές μηχανικές ιδιότητες.

2.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΝΑΣ

Υπάρχουν δυο τύποι συνθετικών ινών, οι ημισυνθετικές ή αλλιώς κυτταρινικές ίνες και οι 100% συνθετικές ίνες. Στην δεύτερη κατηγορία εμπίπτουν οι πολυεστερικές ίνες το νάilon οι ακρυλικές οι μοδακρυλικές καθώς και οι ίνες πολυολεφίνης, ενώ στη δεύτερη ανήκουν οι ίνες οξικού κυτταρινικού άλατος και οι προερχόμενες από βισκόζη.

Οι ημισυνθετικές ίνες παράγονται από φυσικά πολυμερή, όπως για παράδειγμα η κυτταρίνη. Οι εξολοκλήρου συνθετικές όμως είναι προϊόντα πολυμερισμού μικρότερων χημικών δομικών μονάδων. Οι ίνες παράγονται από τον εξαναγκασμό της ροής ενός ιξώδους ρευστού διαμέσου των οπών ενός κυκλικού συνήθως εξαρτήματος το οποίο ονομάζεται φιλιέρα και στη συνέχεια τα σχηματιζόμενα ινίδια στερεοποιούνται. Ακολουθεί σχετική σχηματική αναπαράσταση.



Εικόνα 5: Αναπαράσταση ινοποίησης

Όσο αφορά τις συνθετικές ίνες αυτές παράγονται με δυο ευδιάκριτους τρόπους : την ινοποίηση μέσω τήγματος και μέσω διαλύματος. Η πρώτη διαδικασία χρησιμοποιεί θερμότητα ώστε να λιώσει το πολυμερές και να επιτευχθεί το κατάλληλο ιξώδες στο ρευστό ώστε να γίνει δυνατή η δημιουργία της ίνας μέσω της φιλιέρας. Η δεύτερη διαδικασία (μέσω διαλύματος), απαιτεί συνήθως μεγάλες ποσότητες οργανικών διαλυτών, οι οποίοι διαλύουν το προς νηματοποίηση πολυμερές και σχηματίζουν ρευστό διάλυμα πολυμερούς κατάλληλο για το επόμενο στάδιο της εκβολής (extrusion).

Επίσης υπάρχει και ένας άλλος τρόπος παραγωγής ινών που όμως δεν είναι τόσο διαδεδομένος, η ινοποίηση μέσω αντιδραστηρίων (reaction spinning). Σύμφωνα με τον τρόπο αυτό ο σχηματισμός των ινιδίων γίνεται από προπολυμερή και μονομερή, τα οποία πολυμερίζονται στη συνέχεια και σταυροσυνδέονται, ενώ τα ινίδια έχουν ήδη σχηματιστεί. Στον παρακάτω πίνακα παραθέτονται κάποιες συνθετικές ίνες και ο τρόπος με τον οποίο αυτές παράγονται.

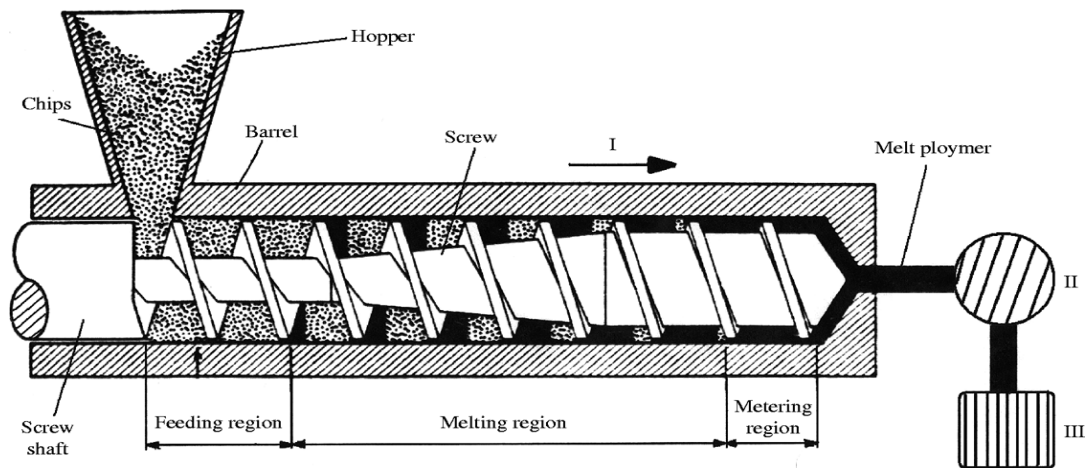
Μέθοδος ινοποίησης	Τύπος ίνας
Ινοποίηση τήγματος	πολυεστέρας νάιλον 6 νάιλον 66 πολυολεφίνη
Ξηρή ινοποίηση	οξική κυτταρίνη τριοξική κυτταρίνη ακρυλικό μοδακρυλικό vinyon spandex
Υγρή ινοποίηση	ακρυλικό μοδακρυλικό
Ινοποίηση μέσω αντίδρασης	spandex, rayon

Πίνακας 1: Μέθοδοι ινοποίησης και τύποι ίνας

Ο τρόπος με τον οποίο θα νηματοποιηθεί ένα συγκεκριμένο πολυμερές καθορίζεται από ποικίλους παράγοντες όπως για παράδειγμα το σημείο τήξης, τη σταθερότητα του τήγματος και τη διαλυτότητά του σε οργανικούς και ανόργανους διαλύτες. Αφού το πολυμερές νηματοποιηθεί ακολουθούν μια ή και περισσότερες διεργασίες ώστε να επιτευχθούν οι επιθυμητές ιδιότητες. Αυτές οι διαδικασίες είναι η έκπλυση, ο τανυσμός, το φινίρισμα, το πλισάρισμα (crimping), η ξήρανση, ο τεμαχισμός και η επεξεργασία με ατμό.

2.3.1 ΙΝΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΓΜΑΤΟΣ

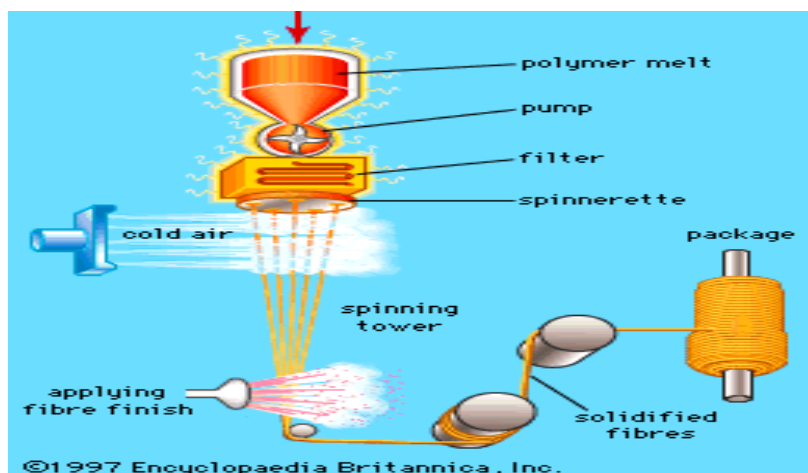
Όπως έχει ήδη αναφερθεί προηγουμένως με τη μέθοδο αυτή φέρουμε το πολυμερές μέσω θέρμανσης σε κατάλληλο ιξώδες ώστε να μπορεί να γίνει η εκβολή από τη φιλιέρα (extrusion). Χρησιμοποιείται για πολυμερή τα οποία δεν αποσυντίθενται στις θερμοκρασίες που πραγματοποιείται η εκβολή. Η τήξη μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, αλλά η κυρίαρχη τάση είναι αφού γίνει το λιώσιμο, η εκβολή να πραγματοποιηθεί άμεσα με ηλεκτρικά θερμαινόμενο κοχλία. Η προηγούμενη περιγραφή αποδίδεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Source: Tadmor and Klein (1970)

Εικόνα 6: Ινοποίηση μέσω εκβολής

Εναλλακτικά το τηγμένο πολυμερές κατεργάζεται σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου, συνήθως αζώτου και μετρίεται με ακρίβεια μέσω μηχανικής αντλίας. Το τήγμα εκβάλλεται με σταθερό ρυθμό και υψηλή πίεση μέσω της φιλιέρας σε ένα ψυχρότερο ρεύμα αέρα, που στερεοποιεί τα ινίδια. Ακόμα χρησιμοποιούνται λιπαντικά και λάδια φινιρίσματος στις ίνες κατά το τύλιγμά τους. Κατά το τύλιγμα υπάρχει ένας οδηγός ο οποίος μετατρέπει τα ξεχωριστά ινίδια σε μια ενιαία κλωστή η οποία αποτελείται από 15 έως 100 ινίδια. Ακολουθεί σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας.

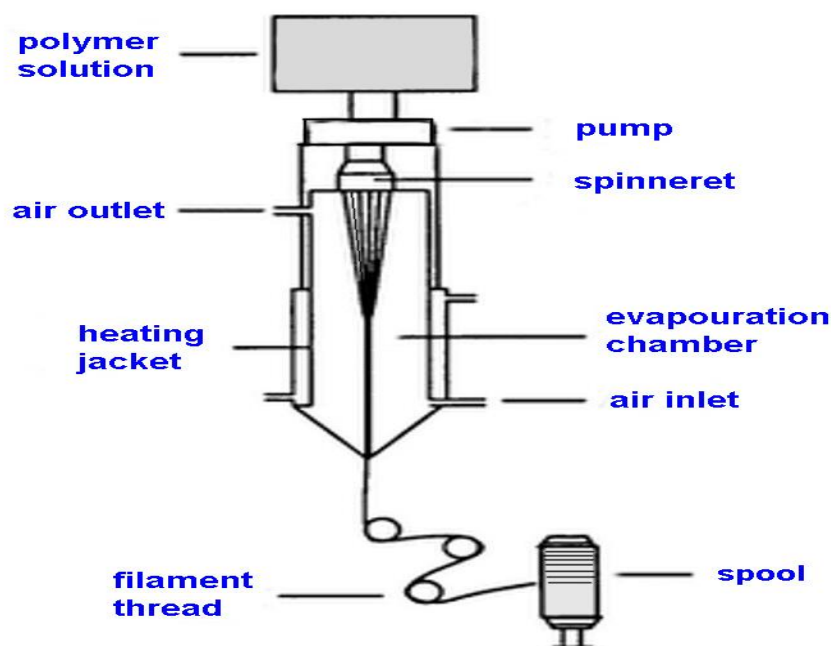


Εικόνα 7: Ινοποίηση τήγματος

Εφόσον κατά τη διαδικασία αυτή παραγωγής νήματος δε χρησιμοποιούνται διαλύτες οι εκπομπές πτητικών οργανικών ουσιών είναι αρκετά περιορισμένες σε σχέση με τις άλλες τεχνικές. Οι όποιες ανεπιθύμητες εκπομπές οφείλονται σε λάδια και λιπαντικά που προσθέτονται ώστε να αποκτηθούν απαραίτητες ιδιότητες, όπως λίπανση και στατική καταστολή. Αυτές οι ουσίες εξατμίζονται, συμπυκνώνονται και συνασπίζονται ως αιωρήματα.

2.3.2 ΞΗΡΗ ΙΝΟΠΟΙΗΣΗ

Η τεχνική αυτή ξεκινά με τη διάλυση του πολυμερούς σε ένα οργανικό διαλύτη. Το διάλυμα αναμειγνύεται με πρόσθετα και φιλτράρεται ώστε να παραχθεί ένα ρευστό διάλυμα, το οποίο στη συνέχεια εκβάλλεται μέσω της φιλιάρας προς το σχηματισμό ινιδίων σε μια περιοχή που παρέχεται θερμαινόμενο αέριο. Με τον τρόπο αυτό εξατμίζεται ο διαλύτης και έτσι στερεοποιούνται τα ινίδια. Η τεχνική αυτή προτιμάται για ευκολοδιάλυτα πολυμερή, όπως οξική κυτταρίνη και ακρυλικά. Ακολουθεί σχηματική αναπαράσταση.

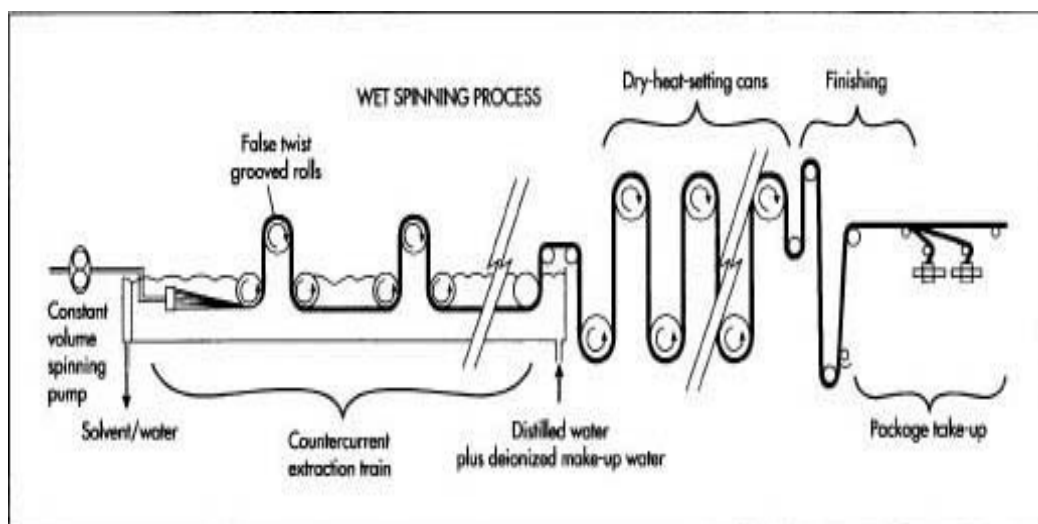


Εικόνα 8: Μέθοδος ξηρής ινοποίησης

Η ξηρή ινοποίηση τήγματος είναι διαδικασία κατά την οποία εκπέμπονται τα μεγαλύτερα ποσά πτητικών οργανικών ουσιών ανά παραγόμενη ίνα. Οι εκπομπές που προκαλούν μόλυνση στο περιβάλλον περιλαμβάνουν πτητικά υπολείμματα μονομερών, οργανικούς διαλύτες, πρόσθετα καθώς και άλλες ενώσεις που χρησιμοποιούνται κατά την παραγωγική διαδικασία.

2.3.3 ΥΓΡΗ ΙΝΟΠΟΙΗΣΗ

Η υγρή ινοποίηση διαλύματος χρησιμοποιεί και αυτή διαλύτες ώστε να ρευστοποιηθεί το πολυμερές και στη συνέχεια να νηματοποιηθεί. Στην προκειμένη περίπτωση οι διαλύτες είναι διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF), διμεθυλακεταμίδιο (DMAc), ή ακετόνη, ή κάποιο ασθενές ανόργανο οξύ, όπως ο χλωριούχος ψευδάργυρος και το ένυδρο θειοκυανικό νάτριο. Οι φιλιέρες που χρησιμοποιούνται για βιομηχανική παραγωγή έχουν από 10000 έως και 60000 οπές διαμέτρου από 0,05-0,4 mm. Στην υγρή ινοποίηση επίσης το πολυμερές εκβάλλεται σε υγρό λουτρό που περιέχει μείγμα διαλύτη/ μη διαλύτη και ονομάζεται κροκιδωτικό μέσο. Κατά την κροκίδωση γίνεται μεταφορά μάζας με δυο τρόπους : με τη διάχυση του διαλύτη έξω από την εκβαλλόμενη πολυμερική μάζα και μέσα στο λουτρό κροκίδωσης, καθώς και με τη διάχυση του κροκιδωτικού παράγοντα (coagulating agent) από το λουτρό κροκίδωσης μέσα στα πρωτοϊνίδια. Ακολουθεί σχηματική αναπαράσταση της υγρής ινοποίησης.



Εικόνα 9: Μέθοδος υγρής ινοποίησης

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ικανότητα ινοποίησης ενός ακρυλικού συμπολυμερούς είναι : η σύσταση του λουτρού κροκίδωσης, η θερμοκρασία κροκίδωσης, ο ρυθμός εκβολής και ο ρυθμός συλλογής της ίνας.

Η μικροδομή της ίνας δημιουργείται στο λουτρό κροκίδωσης και για το λόγο αυτό οι συνθήκες κροκίδωσης είναι αποτέλεσμα εκτενούς μελέτης. Το κρίσιμο σημείο της διεργασίας είναι η μετάβαση των πρωτοϊνιδίων από την υγρή στη στερεή φάση. Στο λουτρό κροκίδωσης δυο είναι οι πιθανές μεταπτώσεις φάσεως από την υγρή στη στερεά. Η πρώτη είναι η καταβύθιση του πολυμερούς προς δημιουργία στερεού και είναι ανεπιθύμητο φαινόμενο, καθώς οι παραγόμενες ίνες έχουν χαμηλές μηχανικές ιδιότητες. Το επιθυμητό είναι η μετάπτωση σε πήγμα που χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη δεσμών υδρογόνου και διπολικών δεσμών ανάμεσα στο πολυμερές και τα μόρια του διαλύτη. Η συγκέντρωση του λουτρού κροκίδωσης είναι ρυθμίσιμη προκειμένου να παραχθεί η επιθυμητή μικροδομή. Οπότε χαμηλή συγκέντρωση συμβάλλει θετικά στη γρήγορη απομάκρυνση του διαλύτη, αλλά ταυτόχρονα οδηγεί και στη δημιουργία σκληρής επιδερμίδας σε κάθε μονοϊνίδιο, που τελικά μειώνει την

ταχύτητα απομάκρυνσης του διαλύτη και υπάρχουν πιθανότητες για τη δημιουργία μακροπόρων. Βέβαια η υψηλή συγκέντρωση του λουτρού κροκίδωσης, επιφέρει πιο πυκνή μικροδομή, αλλά η απομάκρυνση του διαλύτη γίνεται με αργό ρυθμό και ελλοχεύει κίνδυνος συγκόλλησης των ινιδίων.

Ο λόγος ελκυσμού, που είναι ο λόγος της ταχύτητας περιτύλιξης των ινών στον κύλινδρο συλλογής της ίνας προς την ταχύτητα συμπιεσμένης ροής στη φιλιέρα, συνήθως παίρνει τιμές μικρότερες της μονάδας. Όμως μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η ταχύτητα της ελεύθερης εκβαλλόμενης ροής, οπότε οι τιμές του λόγου ελκυσμού γίνονται μεγαλύτεροι της μονάδας. Στο λουτρό κροκίδωσης γίνεται επιμήκυνση ή χαλάρωση της ίνας, όταν μεταβάλλεται ο λόγος της ταχύτητας απομάκρυνσης των ινών από το λουτρό προς την ταχύτητα με την οποία εκβάλλεται το διάλυμα ινοποίησης μέσω της φιλιέρας (λόγος ελκυσμού). Συνήθως οι τιμές είναι πιο μικρές από τη μονάδα αλλά αυτό δε σημαίνει ότι οι ίνες δεν επιμηκύνονται στο λουτρό. Οι ίνες αμέσως μετά την απομάκρυνσή τους από τη φιλιέρα αυξάνουν τον όγκο τους και η ταχύτητα μειώνεται. Η διόγκωση απορρέει από την ελαστικότητα του διαλύματος ινοποίησης, η οποία του επιτρέπει να αποθηκεύσει ενέργεια προερχόμενη από τις διατμητικές τάσεις που ενεργούν κατά την είσοδο και διαδρομή διαμέσου του τριχοειδούς της φιλιέρας.

2.3.4 ΙΝΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕΣΩ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Όπως και στις δυο προηγούμενες τεχνικές, η αφετηρία είναι η προετοιμασία ενός ρευστού διαλύματος, το οποίο παράγεται από τη διάλυση ενός πολυμερούς με μικρό μοριακό βάρος, όπως για παράδειγμα ο πολυεστέρας για την παραγωγή ινών spandex, με τη βοήθεια κατάλληλου καταλύτη και αντιδραστηρίου, όπως για παράδειγμα το δι-ισοκυανικό. Στη συνέχεια το διάλυμα ωθείται μέσω των οπών της φιλιέρας σε διάλυμα που περιέχει διαμίνη, πράγμα το οποίο παραπέμπει στην υγρή ινοποίηση. Το χαρακτηριστικό αυτής της τεχνικής είναι ότι οι τελικοί σταυροδεσμοί στις αλυσίδες του πολυμερούς του ινιδίου αναπτύσσονται αφού το υλικό περιτυλιχθεί. Τα βήματα πριν την περιτύλιξη είναι η ξήρανση και η λίπανση. Οι εκπομπές των ανεπιθύμητων πτητικών ουσιών είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με την υγρή και ξηρή ινοποίηση.

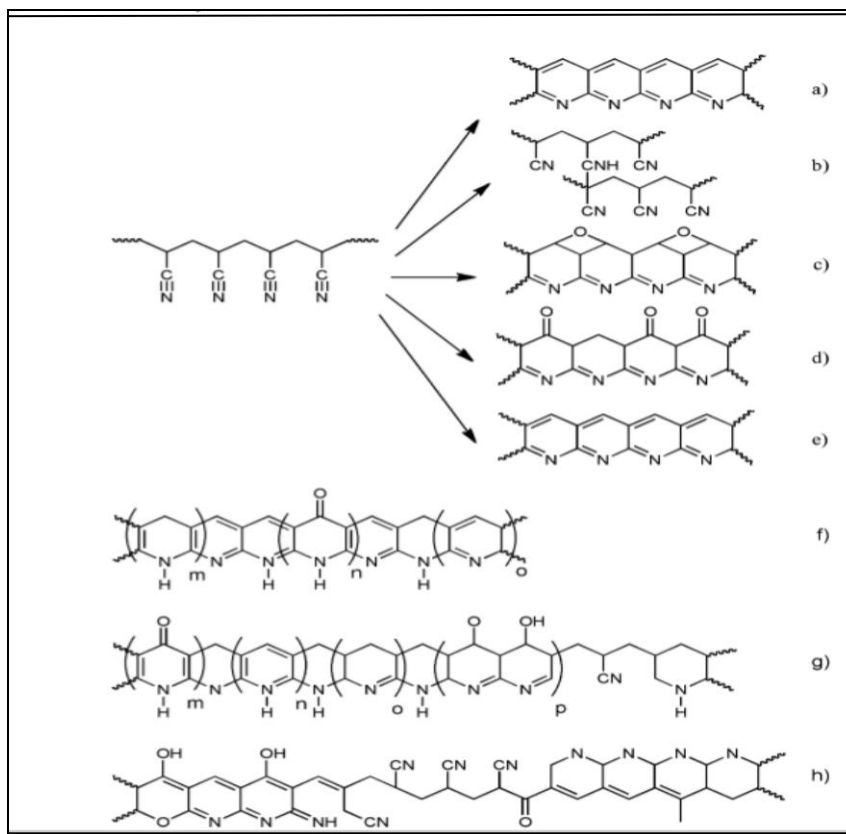
2.4 ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΙΝΑΣ

2.4.1 PAN

Όταν το πρόδρομο υλικό για την παραγωγή ινών άνθρακα είναι το πολυακριλονιτρίλιο, τότε αυτό πρέπει πρώτα να σταθεροποιηθεί προκειμένου να είναι δυνατή η διαδικασία της ανθρακοποίησης. Κατά τη σταθεροποίηση οι αλυσίδες του πολυμερούς αποκτούν μια ετεροαρωματική δομή, παρόμοια κατά κάποιο τρόπο με τη μεταγενέστερη φάση του άνθρακα. Αυτή η μετατροπή είναι γνωστή και ως κυκλοποίηση. Η κυκλοποίηση πραγματοποιείται απουσία οξυγόνου επειδή οι νιτριλομάδες υφίστανται διαμοριακή κυκλοποίηση, ωστόσο για την παραγωγή

υψηλής ποιότητας ινών συνήθως χρησιμοποιείται οξυγόνο για να βοηθήσει τις διαμοριακές αντιδράσεις.

Η διαδικασία της σταθεροποίησης είναι αρκετά σύνθετη περιλαμβάνοντας πληθώρα αντιδράσεων και μόλις τις τελευταίες δεκαετίες έχει γίνει σχετική μελέτη. Έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα όσο αφορά την κυκλοποίηση των μορίων του PAN τα οποία φαίνονται παρακάτω.



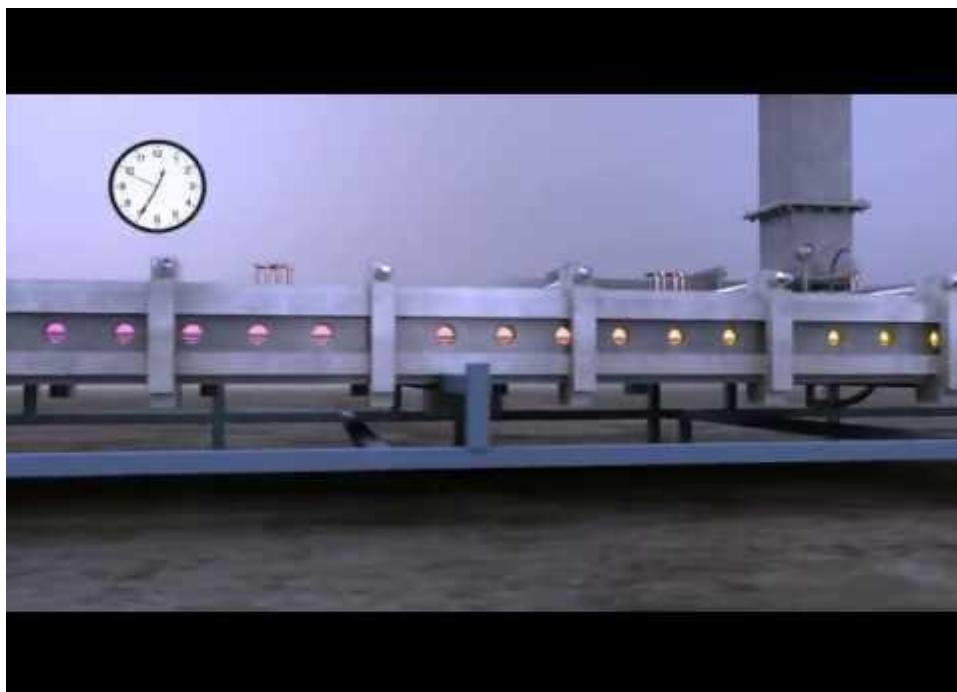
Εικόνα 10: Στάδια σταθεροποίησης της ίνας πολυακρυλονιτριλίου

Στην εικόνα a) φαίνεται μια αφυδατωμένη και κυκλοποιημένη δομή και συνήθως είναι προϊόν της σταθεροποίησης σε χαμηλή θερμοκρασία. Στην επόμενη εικόνα b), απεικονίζεται μια δομή με σταυροδεσμούς αζωμεθίνης, η οποία προτάθηκε από τον Schutz. Εφόσον και οι δυο δομές δεν περιέχουν οξυγόνο, οι Standage και Matkowshi πρότειναν μια οξειδωμένη δομή όμοια με αυτής της εικόνας c). Οι Watt και Konkin πρότειναν τη δομή που απεικονίζεται στην d) και τέλος ο Friedlander έκανε λόγο για τη δομή που παρουσιάζεται στην εικόνα 2e). Κάποιοι ερευνητές όμως προσπάθησαν να συμπεριλάβουν διαφορετικές δομές στα οξειδωμένα μόρια. Έτσι λοιπόν οι Clarke, Bailey και Clarke, Goodhew πρότειναν τις δομές που φαίνονται στα σχήματα 2f, 1g και 2h αντίστοιχα. Νιτριλομάδες οι οποίες δεν έχουν αντιδράσει, φαίνονται στις εικόνες 2g και h και αυτό οφείλεται στις τυχαίες θέσεις εισαγωγής και στην ατακτική φύση του πολυακρυλονιτριλίου.

Το στάδιο της κυκλοποίησης παρουσία οξυγόνου, περιλαμβάνει μια ισχυρά εξώθερμη αντίδραση, έχοντας ως συνέπεια την έκλυση θερμότητας ειδικά σε μεγάλες παρτίδες πρόδρομης ίνας. Αυτή η παράμετρος πρέπει πάντα να ελέγχεται προσεχτικά διότι μπορεί να έχει αρνητικό αντίκτυπο στις ίνες άνθρακα που θα παραχθούν. Η μοναδική

χρησιμότητα που έχει η προσθήκη των όξινων μονομερών, όπως για παράδειγμα το ιτακονικό οξύ, είναι να κάνουν πιο χαμηλή τη θερμοκρασία έναρξης της κυκλοποίησης και να διευρύνουν το θερμοκρασιακό εύρος των εξόθερμων αντιδράσεων.

Ωστόσο ο ρόλος του οξυγόνου δεν είναι μόνο υποστηρικτικός όσο αφορά τους ενδομοριακούς σταυροδεσμούς αλλά αφυδατώνει την κύρια αλυσίδα άνθρακα, οπότε βοηθάει στην αρωματοποίηση. Ένα ποσοστό της τάξης του 8-10% σε οξυγόνο στις σταθεροποιημένες πρόδρομες ίνες έχει αναφερθεί ως η βέλτιστη ποσότητα. Επίσης έχει γίνει έρευνα για την αντικατάσταση του οξυγόνου από άλλους οξειδωτικούς παράγοντες όπως το SO₂, το HCl και το Br₂ αλλά όλοι φαίνεται να είναι οικονομικά ασύμφοροι. Υπάρχουν και εναλλακτικές μέθοδοι σταθεροποίησης, μερικές από τις οποίες είναι η επεξεργασία πλάσματος, η επεξεργασία με τη χρήση δέσμης ηλεκτρονίων και μικροκυμάτων, οι οποίες μελετώνται με σκοπό να μειωθεί ο χρόνος και η κατανάλωση ενέργειας.



Εικόνα 11: Σταθεροποίηση της ίνας με φούρνους μικροκυμάτων

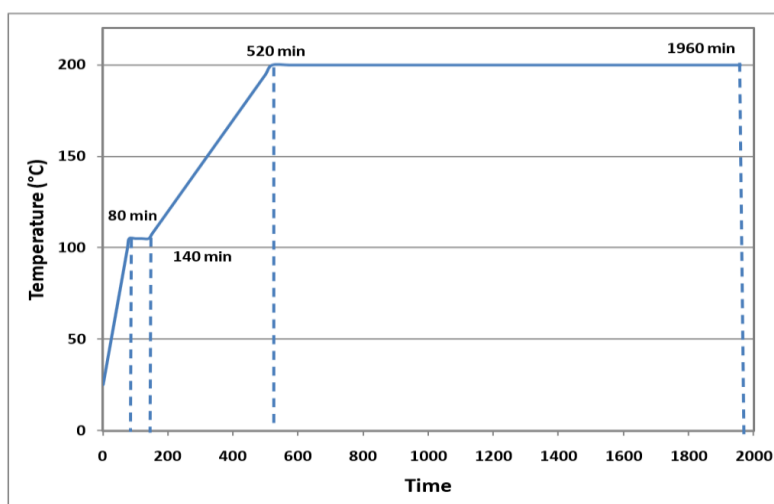
2.4.2 ΠΙΣΣΑ

Όταν το πρόδρομο υλικό για την παραγωγή ινών άνθρακα είναι η πίσσα, η διαδικασία της σταθεροποίησης της ίνας γίνεται με παρόμοιο με τον προηγούμενο τρόπο. Εφόσον έχει δημιουργηθεί η μεσοφάση, εφαρμόζεται ένα θερμοκρασιακό εύρος από 250-350 βαθμούς και δημιουργούνται κατάλληλοι σταυροδεσμοί ώστε να δημιουργηθεί μια μη τηκόμενη ίνα. Ο χρόνος και η θερμοκρασία της οξείδωσης εξαρτώνται από τη δομή της πρώτης ύλης. Επίσης οι ίνες πρόκειται να υποστούν μια επιπλέον θέρμανση πριν την καρβονοποίηση στους 700-900 βαθμούς, έτσι ώστε να απομακρυνθούν όλες οι πτητικές ουσίες. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ίνες άνθρακα που παράγονται με βάση την πίσσα, έχουν καλό προσανατολισμό όσο αφορά τα στρώματα άνθρακα, αλλά ο ορθογωνικός προσανατολισμός των φύλλων ποικίλει

ανάλογα με τις συνθήκες της κλώσης. Όσο αφορά το συγκεκριμένο κομμάτι, γίνονται προσπάθειες να βελτιωθεί το σχήμα και η γεωμετρία της φιλιέρας που χρησιμοποιείται.

2.4.3 ΛΙΓΝΙΝΗ

Όπως και με τα προηγούμενα πρόδρομα υλικά που αναφέρθηκαν, έτσι και οι ίνες που προέρχονται από λιγνίνη, προκειμένου να μετατραπούν σε ανθρακονήματα πρέπει να περάσουν από το στάδιο της σταθεροποίησης. Αυτή η διαδικασία αποτρέπει το υλικό να μαλακώσει και να παραμορφωθεί, καθώς επίσης καθιστά τις ίνες της λιγνίνης πιο ανθεκτικές στη θερμοκρασία. Ο θερμοπλαστικός χαρακτήρας της λιγνίνης αλλάζει κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της θερμοσκλήρυνσης, επιτρέποντας στις ίνες να διατηρήσουν τη μορφολογία τους για τη διαδικασία της καρβονοποίησης που ακολουθεί. Η σταθεροποίηση μπορεί να γίνει σε δυο στάδια. Κατά το πρώτο οι ίνες της λιγνίνης θερμαίνονται από θερμοκρασία δωματίου στους 105 βαθμούς με ρυθμό 1 βαθμό/λεπτό. Στη συνέχεια οι ίνες θερμαίνονται από τους 105 στους 200 βαθμούς με ρυθμό 0.25°C/min. Το τελευταίο στάδιο της διεργασίας απαιτεί παραμονή στη θερμοκρασία των 200°C για διάστημα 24 ωρών, με σκοπό να οξειδωθεί η λιγνίνη και να αυξηθεί η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (Tg), ούτως ώστε να μειωθεί η εξάτμιση των ουσιών χαμηλού μοριακού βάρους κατά την καρβονοποίηση. Κατά τη σταθεροποίηση συμβαίνουν λοιπόν διάφορες αλλαγές και η πρώτη που παρατηρείται αφορά το χρώμα της ίνας το οποίο από καφέ μετατρέπεται σε μαύρο. Επίσης μετά το τέλος της διαδικασίας το υλικό έχει υποστεί απώλεια μάζας, συρρίκνωση όσο αφορά το μήκος του και παρατηρείται ακόμα μια τάση της ίνας να μπερδεύεται και να τυλίγεται. Η συρρίκνωση του υλικού οφείλεται στο γεγονός ότι τα μόρια της λιγνίνης ανακατατάσσονται με τη θερμοκρασιακή επιβολή, ενώ προηγουμένως ήταν ευθυγραμμισμένα. Στο διάγραμμα που παραθέτεται απεικονίζεται διαγραμματικά ολόκληρο το στάδιο της σταθεροποίησης.



Διάγραμμα 1: Χρόνος συναρτήσεως της θερμοκρασίας για το στάδιο της σταθεροποίησης

Όπως προαναφέρθηκε η αύξηση της τιμής όσο αφορά τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης είναι κάτι αναμενόμενο και συμβαίνει ακόμα και όταν ρυθμός θέρμανσης του υλικού είναι μικρός. Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνεται η μεταβολή της

θερμοκρασίας αυτής για δείγματα διαφορετικών τύπων λιγνίνης πριν και μετά το στάδιο της σταθεροποίησης. Η μείωση που παρατηρείται στην πρώτη περίπτωση, κατά την οποία η λιγνίνη λαμβάνεται με άντληση νερού, δείχνει αλλαγή στη δομή της και πιθανότατα οφείλεται στην αποσύνθεση λόγω θερμοκρασιακής επιβολής.

Λιγνίνη	Tg προ σταθεροποίησης	Tg μετά τη σταθεροποίηση
0% GL	167	160
6% GL	109	156
Alcell	108,6	155

Πίνακας 2: Μεταβολή της Tg σε διαφορετικούς τύπους λιγνίνης

2.5 ΑΝΘΡΑΚΟΠΟΙΗΣΗ

2.5.1 PAN

Η ανθρακοποίηση των σταθεροποιημένων ινών γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 1000°C) σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου, ενώ για την παραγωγή ανθρακονημάτων πολύ υψηλού μέτρου ελαστικότητας είναι απαραίτητα και η γραφίτοποίηση, η οποία απαιτεί θερμική κατεργασία πάνω από τους 2000°C και μπορεί να φτάσει μέχρι και τους 3000°C. Κατά την ανθρακοποίηση οι ίνες χάνουν όλο το μη ανθρακικό τους περιεχόμενο με τη μορφή πτητικών αερίων. Τα αέρια που εκλύονται περιγράφονται στη συνέχεια.

- Με βάση το άζωτο : υδροκυάνιο (μεταξύ 600°C και 900°C), αμμωνία (μεταξύ 350°C και 700°C) καθώς και άζωτο από τους 1100°C και άνω.
- Με βάση το οξυγόνο : διοξείδιο του άνθρακα (300-400°C), μονοξείδιο του άνθρακα (από 700°C και πάνω) και νερό (300-500°C).
- Άλλα απαέρια : μεθάνιο (500-600°C) καθώς και υδρογόνο (κυρίως πάνω από τους 700°C).

Η ανθρακοποίηση πρέπει να γίνεται με ελεγχόμενο και αργό ρυθμό, ούτως ώστε τα αέρια που εκλύονται να μη δημιουργήσουν ατέλειες στις παραγόμενες ίνες. Κάτι τέτοιο όμως δε συμβαίνει στα υψηλής αντοχής ανθρακονήματα, διότι κρίνεται απαραίτητο να δεσμευτεί ένα ποσοστό αζώτου στη δομή ώστε να υπάρχει πιο μεγάλη μοριακή κινητικότητα, οπότε το στάδιο της ανθρακοποίησης πραγματοποιείται με γρήγορο ρυθμό. Κατά την ανθρακοποίηση οι μηχανικές ιδιότητες των ινών αλλάζουν και το γεγονός αυτό σχετίζεται με την απομάκρυνση του αζώτου. Ειδικότερα για

θερμοκρασιακό εύρος από 500°C έως περίπου 1700°C, η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνει και στη συνέχεια μειώνεται. Ακόμα, το μέτρο ελαστικότητας αυξάνει συνεχώς, η συρρίκνωση του μήκους σταματά στους 1000°C και της διαμέτρου στους 1700°C.

Μια συνηθισμένη πρακτική για την ανθρακοποίηση είναι να περνούν οι σταθεροποιημένες ίνες από ένα αυξανόμενο θερμοκρασιακό προφίλ, δίνοντας χρόνους παραμονής μερικών λεπτών. Με στόχο τη βελτίωση της ποιότητας των παραγόμενων ανθρακονημάτων έχουν διατυπωθεί διάφορες προτάσεις για αλλαγή της διεξαγωγής του σταδίου της ανθρακοποίησης. Μια καλή ιδέα είναι η διαδικασία αυτή να γίνεται σε δυο στάδια, δηλαδή σε δυο διαδοχικούς φούρνους. Ωστόσο σημαντικό ρόλο κατά την εφαρμογή αυτή παίζει η ταχύτητα διέλευσης της ίνας από τον κάθε φούρνο. Οι περισσότεροι κατασκευαστές ινών άνθρακα με βάση το PAN ακολουθούν πλέον αυτή την τεχνική. Πιο συγκεκριμένα, στην αρχή της ανθρακοποίησης η ίνα θερμαίνεται με αργό ρυθμό (μικρότερος από 5°C/ min) μέχρι τους 600°C, διότι σε αυτές τις θερμοκρασίες απομακρύνονται οι πιο πολλές πτητικές ουσίες. Σε περίπτωση που ο ρυθμός θέρμανσης κατά το στάδιο αυτό γίνει πιο γρήγορος οι έκλυση ουσιών θα είναι απότομη, με συνέπεια το σχηματισμό ατελειών. Το δεύτερο κομμάτι της ανθρακοποίησης αφορά θερμοκρασιακό εύρος από 600-1500°C, όπου η ταχύτητα μπορεί να είναι μεγαλύτερη λόγω της μικρότερης πιθανότητας να υποστεί κάποια ζημιά η ίνα.

2.5.2 ΛΙΓΝΙΝΗ

Όταν γίνεται ανθρακοποίηση ίνας με πρόδρομο υλικό την πίσσα ο ρυθμός της θέρμανσης είναι περίπου 5°C/min σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου και λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις που αναδιοργανώνουν τη δομή του υλικού. Κάτι παρόμοιο συμβαίνει και για την περίπτωση της λιγνίνης καθώς αναπτύσσονται διαμοριακοί σταυροδεσμοί στη δομή της. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως κατά την ανθρακοποίηση του πολυακρυλονιτριλίου απομακρύνεται πληθώρα ουσιών όπως νερό, αμμωνία, υδροκυάνιο, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα, άζωτο και μεθάνιο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του βάρους, με τη λιγνίνη να μην αποτελεί εξαίρεση. Επειδή η λιγνίνη στη δομή της περιέχει άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο οι πτητικές ουσίες που αναμένεται να εξατμιστούν είναι νερό, μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα, υδρογόνο και μεθάνιο. Το αργό χρησιμοποιείται για να αραιώσει τη συγκέντρωση των τοξικών αερίων, αλλά και για να αποτρέψει την είσοδο ατμοσφαιρικού αέρα στο φούρνο, κάτι το οποίο θα μπορούσε να προκαλέσει την ανάφλεξη της ίνας.

Όπως είναι αναμενόμενο, μετά τη διαδικασία της ανθρακοποίησης, το ποσοστό της περιεκτικότητας σε άνθρακα αυξάνει. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες πριν και μετά την ανθρακοποίηση, δειγμάτων για διαφορετικούς τύπους λιγνίνης από παλιά πειράματα. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα ανθρακονήματα του εμπορίου με βάση το PAN παρουσιάζουν περιεκτικότητα της τάξης του 95% ενώ αυτά με βάση την πίσσα μπορεί να ξεπεράσουν το 97%.

Λιγνίνη	Ποσοστό άνθρακα πριν την ανθρακοποίηση (%)	Ποσοστό άνθρακα μετά την ανθρακοποίηση (%)
0%GL	64,7	98,1
6%GL	63,4	95,3
αλκαλική	64,4	98
PANEX 35 (a)	-	95
P 25(b)	-	97

Πίνακας 3: Ποσοστό άνθρακα πριν και μετά την ανθρακοποίηση

Όπως μπορεί εύκολα κάποιος να παρατηρήσει από τα παραπάνω στοιχεία οι περιεκτικότητες σε άνθρακα που επιτυγχάνονται με τη λιγνίνη είναι πάνω από 95%, τιμές δηλαδή παρόμοιες με αυτές που δίνουν η πίσσα και το PAN. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικό ώστε να γίνει περισσότερη έρευνα πάνω στη λιγνίνη σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή ινών άνθρακα.

Ο μετασχηματισμός της πρώτης ύλης στο τελικό προϊόν παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον όσο αφορά το κόστος που απαιτείται για το όλο εγχείρημα. Προφανώς μικρή παραγωγή ανθρακονήματος συνεπάγεται και αυξημένο κόστος. Η μετατροπή των ινών της λιγνίνης σε ίνες άνθρακα, κατά τη διάρκεια της σταθεροποίησης και της ανθρακοποίησης μετρήθηκε με βάση την απόδοση των διεργασιών. Το κλάσμα απόδοσης όσο αφορά τη σταθεροποίηση (Y_{ts}) ορίζεται ως ο λόγος της μάζας της ίνας μετά το τέλος της διεργασίας, προς την αρχική μάζα της ίνας. Παρομοίως ορίζεται και το κλάσμα απόδοσης για την ανθρακοποίηση (Y_c). Το συνολικό κλάσμα απόδοσης είναι το γινόμενο των δυο προηγούμενων. Στον πίνακα που ακολουθεί εμπλέκονται οι τρεις παραπάνω έννοιες συναρτήσει διαφορετικής προέλευσης ινών άνθρακα.

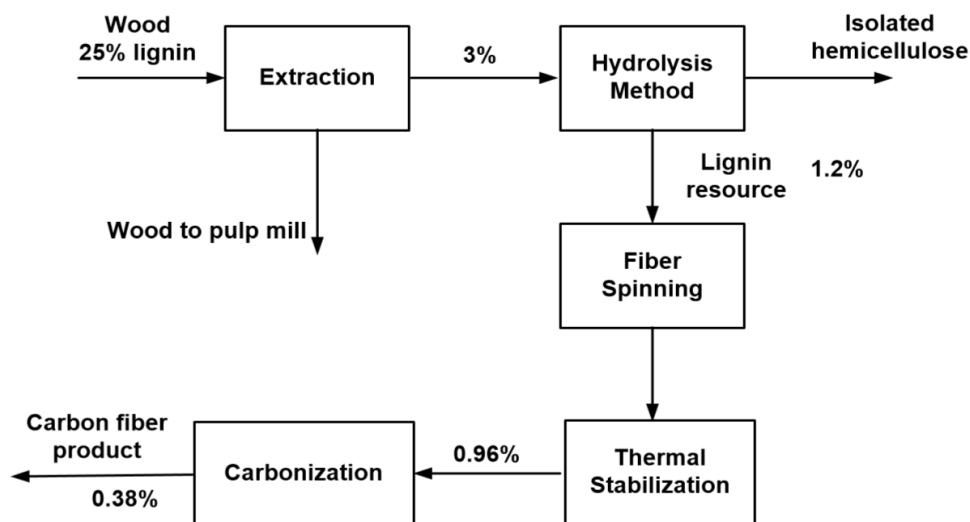
Προέλευση δείγματος ίνας άνθρακα	Κλάσμα απόδοσης σταθεροποίησης (Y _{ts} %)	Κλάσμα απόδοσης ανθρακοποίησης (Y _c %)	Συνολικό κλάσμα απόδοσης (Y _{tot} %)
Αλκαλική λιγνίνη	82,4	42,7	35,2
0% GL	80,2	39,9	32
6%GL	82	40,2	32,9
Αλκαλική λιγνίνη*	97	46,2	40
Kraft λιγνίνη*	94,4	51,2	45,7
Αιθανικό οξύ*	88	40,1	32,7
Πίσσα*	110	80	33,4

Πίνακας 4: Κλάσματα αποδόσεως συναρτήσει διαφορετικών δειγμάτων ινών άνθρακα

*Οι ίνες άνθρακα έχουν σα βάση προκατεργασμένες πρώτες ύλες (π.χ. για τη λιγνίνη θερμική προκατεργασία υπό κενό για μια ώρα στους 145°C).

Όπως φαίνεται υπάρχει σημαντική διαφορά στο κλάσμα απόδοσης της ανθρακοποίησης και της σταθεροποίησης. Βέβαια όσο αφορά την ανθρακοποίηση, το μικρό ποσοστό είναι κάτι το αναμενόμενο, λόγω της απομάκρυνσης των μικρού μοριακού βάρους πτητικών ουσιών. Η λιγνίνη σκληρού ξύλου (Kraft lignin) παρουσιάζει αρκετά μεγάλο ποσοστό καθώς επίσης και η αλκαλική, αλλά συγκριτικά με την απόδοση της πίσσας η οποία είναι 80% είναι αρκετά μικρότερες. Αυτό συμβαίνει διότι η πίσσα έχει πολύ μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άνθρακα (90%) σε σχέση με τη λιγνίνη σκληρού ξύλου (περίπου 62%).

Εξετάζοντας το συνολικό κλάσμα απόδοσης όσο αφορά το τελικό προϊόν, διαπιστώνεται μια διακύμανση με εύρος από 30%-40+%. Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι στην περίπτωση αυτή η πίσσα παρά το υψηλό ποσοστό περιεκτικότητας σε άνθρακα παρουσιάζει πιο μικρή απόδοση συγκριτικά με τη λιγνίνη σκληρού ξύλου (Kraft lignin). Στη συνέχεια ακολουθεί διάγραμμα το οποίο απεικονίζει τη συνολική πορεία της παραγωγικής διαδικασίας που ακολουθείται για την παραγωγή ανθρακονημάτων χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη το ξύλο. Το ποσοστό της λιγνίνης στο ξύλο είναι περίπου 25% και ακολουθεί η διαδικασία της εξόρυξής της. Μετά από αυτό το βήμα περίπου το 3% της μάζας του ξύλου συλλέγεται με τη μορφή λιγνίνης. Εν συνεχεία με την εφαρμογή της υδρόλυσης που αποσκοπεί στην απομόνωση των στερεών κομματιών ξύλου, απομένει τελικά ένα ποσοστό της τάξεως του 1,2% που αποτελεί και την πρώτη ύλη για τις ίνες άνθρακα. Από το 1,2 %, μετά τη διαδικασία της σταθεροποίησης θα απομείνει περίπου το 0,96% και τελικά με το πέρας και της ανθρακοποίησης το 0,36% της μάζας του ξύλου θα μετατραπεί σε ίνες άνθρακα.

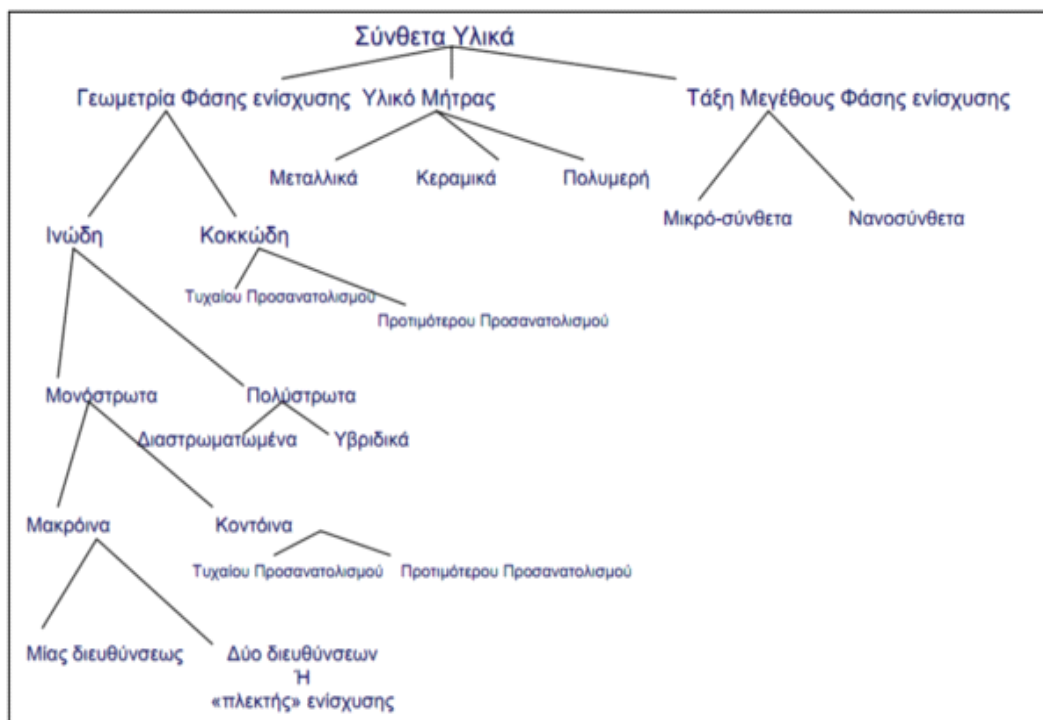


Εικόνα 12: Αναπαράσταση ολόκληρης της διαδικασίας παραγωγής ινών από λιγνίνη

2.6 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Σύνθετο μπορεί να θεωρηθεί κάθε πολυφασικό υλικό, το οποίο επιδεικνύει ένα μεγάλο ποσοστό από τις ιδιότητες και των δυο επιμέρους φάσεων, ώστε τελικά να επιτυγχάνεται πιο καλός συνδυασμός. Έτσι λοιπόν σύμφωνα με την προηγούμενη παραδοχή μπορούν να επιτευχθούν επιθυμητές ιδιότητες συνδυάζοντας επιλεκτικά δύο ή και περισσότερα υλικά. Οι φάσεις από τις οποίες θα αποτελείται το σύνθετο υλικό πρέπει να είναι χημικά ανόμοιες και να διαχωρίζονται μεταξύ τους μέσω διακριτής επιφάνειας. Είναι λοιπόν λογικό, τα κράματα των μετάλλων και τα κεραμικά υλικά να μην εμπίπτουν στην κατηγορία των σύνθετων, καθώς οι πολλαπλές φάσεις τους σχηματίζονται ως αποτέλεσμα φυσικών φαινομένων.

Πολλά σύνθετα υλικά αποτελούνται συνολικά από δυο φάσεις. Η μια από αυτές είναι η μήτρα, η οποία είναι μια συνεχής που περιβάλλει το άλλο υλικό, που ονομάζεται και διεσπαρμένη φάση. Οι ιδιότητες των σύνθετων υλικών, είναι συνάρτηση των ιδιοτήτων της κάθε φάσης, της αναλογίας των δυο υλικών, καθώς και της γεωμετρίας της διεσπαρμένης φάσης.



Εικόνα 13: Ταξινόμηση σύνθετων υλικών

Ένας τρόπος όσο αφορά την ταξινόμηση των σύνθετων υλικών απεικονίζεται στην πιο πάνω εικόνα και μπορεί κάποιος να διακρίνει τρεις κατηγορίες : τα σύνθετα με ενίσχυση κόκκων, με ενίσχυση ινών και τα δομικά σύνθετα υλικά (φυλλώδη υλικά). Στην παρούσα εργασία επειδή το αντικείμενο μελέτης είναι οι ίνες άνθρακα η κατηγορία για την οποία θα γίνει αναφορά είναι αυτή με την ενίσχυση ινών.

2.6.1 ΣΥΝΘΕΤΑ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΙΝΩΝ

Το μεγαλύτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον το παρουσιάζει η κατηγορία εκείνη στην οποία το διεσπαρμένο υλικό έχει τη μορφή ίνας μέσα στη μήτρα. Τέτοια υλικά σχεδιάζονται με στόχο την υψηλή αντοχή και τη μεγάλη δυσκαμψία τους, οπότε η κατηγορία αυτή παρουσιάζει μεγάλες τιμές ειδικής αντοχής και ειδικού μέτρου ελαστικότητας. Επίσης αυτά τα υλικά μπορεί να είναι είτε ισότροπα είτε ανισότροπα.

2.6.1.1 Ινώδης φάση

Ένα σπουδαίο χαρακτηριστικό των περισσοτέρων υλικών, ειδικά των ψαθυρών, είναι ότι οι ίνες μικρής διαμέτρου είναι πολύ πιο ανθεκτικές από το αντίστοιχο υλικό από το οποίο αποτελούνται. Η πιθανότητα παρουσίας μιας επιφανειακής ατέλειας, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε θραύση, ελαχιστοποιείται με την ελάττωση του όγκου του υλικού κι αυτό είναι κάτι που χρησιμοποιείται προς όφελος των ινωδών σύνθετων υλικών. Ακόμα, να σημειωθεί το γεγονός ότι τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως μέσο ενίσχυσης, έχουν υψηλές εφελκυστικές αντοχές. Τα υλικά αυτά ταξινομούνται στις παρακάτω κατηγορίες και η ταξινόμηση αφορά τη διάμετρο και τον τύπο τους.

- Βελόνες
- Ίνες
- Σύρματα

Οι βελόνες είναι πολύ λεπτοί μονοκρυσταλλοί στους οποίους ο λόγος του μήκους προς τη διάμετρο παρουσιάζει μεγάλες τιμές. Λόγω του μικρού μεγέθους τους έχουν μεγάλο βαθμό κρυσταλλικότητας και σπάνια παρουσιάζουν ατέλειες. Βέβαια, παρά τις πολύ καλές ιδιότητές τους, αυτού του τύπου η ενίσχυση δεν προτιμάται σήμερα λόγω του υψηλού τους κόστους και λόγω της δυσκολίας που παρουσιάζουν ως προς την ενσωμάτωσή τους μέσα σε μια μήτρα. Στα βελονοειδή κατατάσσονται, ο γραφίτης, το καρβίδιο του πυριτίου, το νιτρίδιο του πυριτίου και η αλούμινα.

Τα υλικά που ταξινομούνται ως ίνες, είναι είτε πολυκρυσταλλικά, είτε άμορφα με μικρή διάμετρο. Σε γενικές γραμμές είναι είτε πολυμερή ή κεραμικά (πχ αραμιδικά πολυμερή, γυαλί, άνθρακας, βόριο, αλούμινα και νιτρίδιο του πυριτίου).

Όσο αφορά την τελευταία κατηγορία, δηλαδή τα σύρματα, αυτά έχουν σχετικά μεγάλες διαμέτρους και είναι υλικά όπως το ατσάλι, το μολυβδαίνιο και το βολφράμιο.

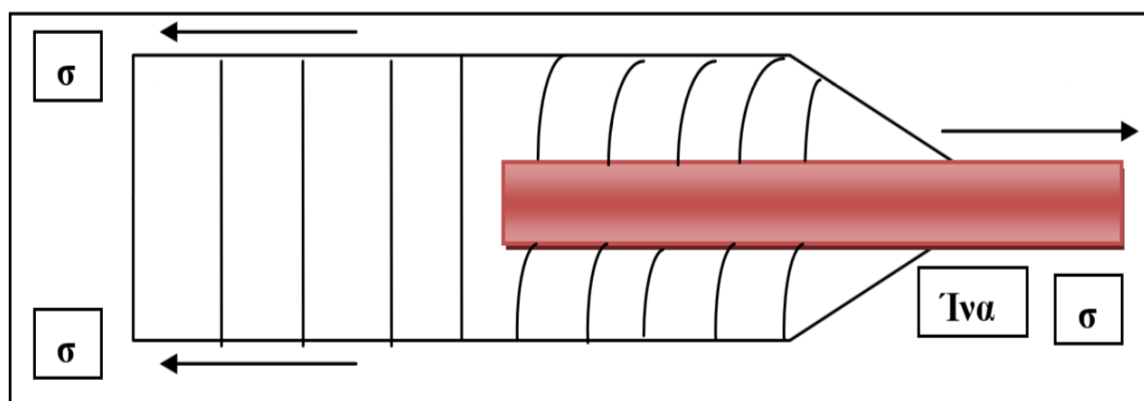
2.6.1.2 Φάση της μήτρας

Η φάση της μήτρας των ινωδών σύνθετων μπορεί να είναι μεταλλική, πολυμερές ή ακόμα και κεραμική. Σε γενικές γραμμές τα μέταλλα και τα πολυμερή χρησιμοποιούνται ως υλικό μήτρας, καθώς παρουσιάζουν επιθυμητό βαθμό ολκιμότητας. Όσο αφορά τα σύνθετα κεραμικής μήτρας, το μέσο ενίσχυσης προστίθεται για λόγους δυσθραυστότητας κυρίως. Οι εποξειδικές ρητίνες είναι γενικά ακριβές και εκτός των εμπορικών εφαρμογών, χρησιμοποιούνται σε πολύ μεγάλο βαθμό στην αεροναυπηγική. Χαρακτηριστικό τους είναι επίσης ότι έχουν πιο καλές μηχανικές ιδιότητες από τους πολυεστέρες και μεγάλη αντοχή στην υγρασία. Για εφαρμογές όπου απαιτείται αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται τα

πολυιμίδια, των οποίων το όριο σε συνεχή χρήση είναι 230° C. Επίσης οι θερμοπλαστικές ρητίνες υψηλών θερμοκρασιών έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν σε αεροναυπηγικές εφαρμογές και τέτοια υλικά είναι η πολύ-αιθερ-αιθερ-κετόνη (PEEK), το πολυφαινυλοσουλφίδιο (PPS) και το πολυαιθεριμίδιο (PEI).

2.6.1.3 Επίδραση του μήκους της ίνας

Τα μηχανικά χαρακτηριστικά των σύνθετων υλικών με ενίσχυση ινών, εξαρτώνται όχι μόνο από τα χαρακτηριστικά της ίνας, αλλά και από το βαθμό κατά τον οποίο ένα εφαρμοζόμενο πεδίο μεταφέρεται από τη μήτρα στις ίνες. Όσο αφορά τη μεταφορά αυτού του πεδίου, σημαντικό ρόλο παίζει το μέγεθος του διεπιφανειακού δεσμού μεταξύ μήτρας και υλικού ενίσχυσης. Καθώς εφαρμόζεται μια εφελκυστική τάση, τότε ο δεσμός που προαναφέρθηκε παύει να υφίσταται και ως αποτέλεσμα η μήτρα παραμορφώνεται, οπότε και παύει να υπάρχει μεταφορά φορτίου από τη μήτρα στα άκρα της ίνας. Ακολουθεί σχετική σχηματική αναπαράσταση.



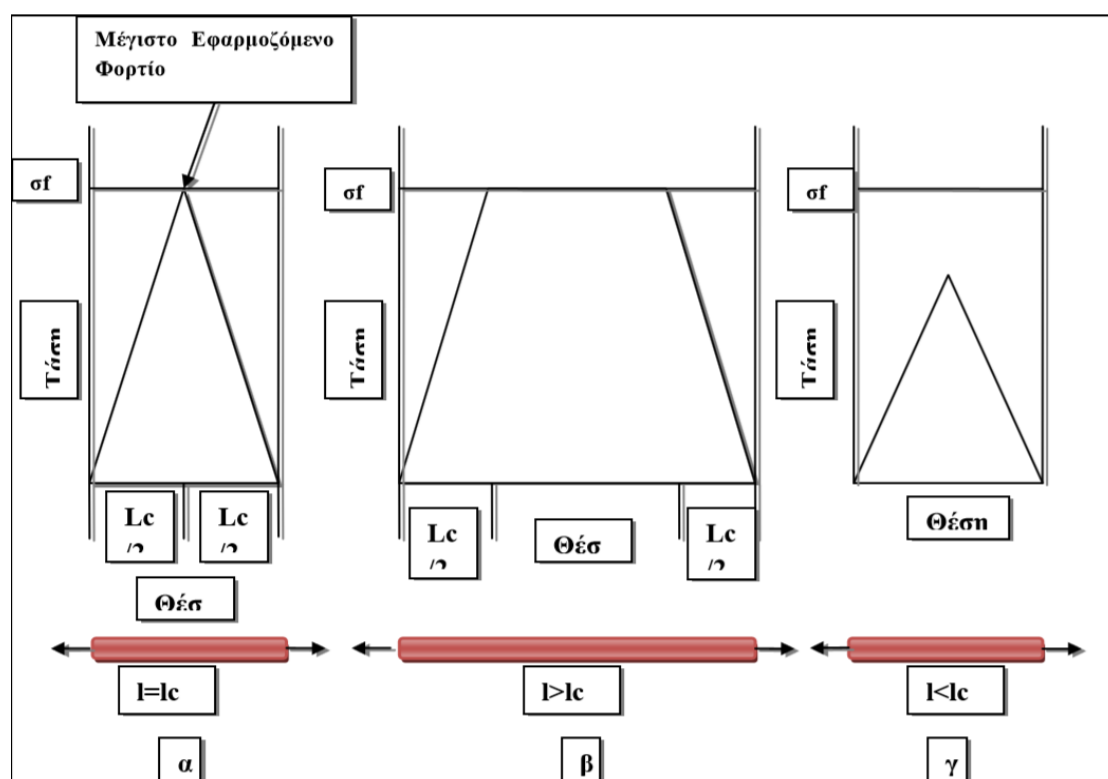
Εικόνα 14: Σύνθετο υλικό με ενίσχυση ίνας υπό τάση

Για τη σωστή ενίσχυση της αντοχής και της δυσκαμψίας του υλικού, το μήκος της ίνας που το ενισχύει δεν μπορεί να είναι τυχαίο. Υπάρχει μια κρίσιμη τιμή, η που ονομάζεται και κρίσιμο μήκος l_c και εξαρτάται από τη διάμετρο της ίνας, την τελική εφελκυστική αντοχή (σ_f) καθώς και από την αντοχή του δεσμού μεταξύ της μήτρας και της ίνας (τ_c). Το κρίσιμο μήκος εκφράζεται από την παρακάτω σχέση :

$$l_c = \sigma_f / 2\tau_c$$

Το σχήμα α στην παρακάτω εικόνα απεικονίζει την τάση σε συνάρτηση με τη απόσταση στην περίπτωση που το μήκος της ίνας, είναι ίσο με το κρίσιμο μήκος και το μέγιστο φορτίο επιτυγχάνεται μόνο στο κέντρο της ίνας. Όσο το μήκος της ίνας αυξάνεται, τόσο πιο αποτελεσματική γίνεται και η ενίσχυση του υλικού. Αυτό εξάλλου είναι φανερό και στο σχήμα β, το οποίο αναπαριστά γραφικά την κατανομή

της τάσης συναρτήσει της αξονικής θέσεως, για μήκη μεγαλύτερα του κρίσιμου, όταν η τάση που εφαρμόζεται είναι ίση με την αντοχή της ίνας. Τέλος το σχήμα της περίπτωσης γ αναφέρεται σε μήκη πιο μικρά του κρίσιμου. Στην περίπτωση αυτή η ενίσχυση του υλικού είναι αναποτελεσματική, διότι όπως παρατηρείται και από το γράφημα δεν είναι δυνατό να γίνει πλήρης μεταφορά του ασκούμενου φορτίου από τη μήτρα στην ίνα. Πρακτικά αυτού του τύπου η εφαρμογή εμπίπτει στην κατηγορία ενίσχυσης με σωματίδια. Σημαντική βελτίωση στις μηχανικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού παρατηρείται όταν οι ίνες είναι συνεχείς, δηλαδή όταν ισχύει η σχέση $l > 15l_c$.



Εικόνα 15: Επίδραση του μήκους της ίνας στην ενίσχυση του υλικού

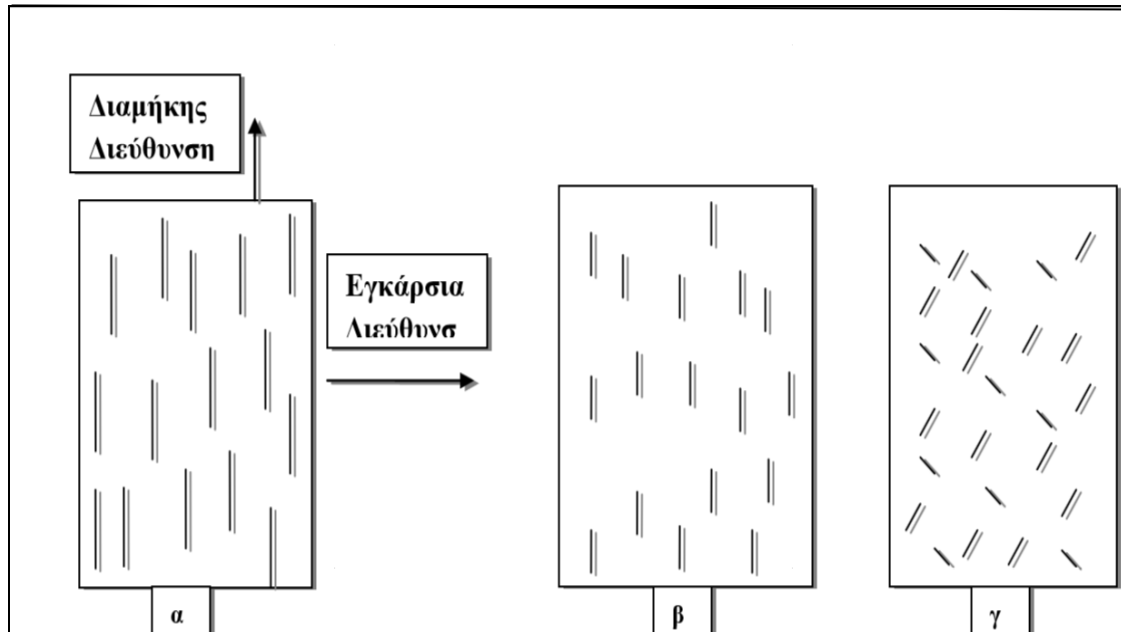
2.6.1.4 Προσανατολισμός και συγκέντρωση ίνας

Όπως αναφέρεται και στον τίτλο, η ταξινόμηση, ο προσανατολισμός, η συγκέντρωση αλλά και η κατανομή του υλικού ενίσχυσης, έχουν σημαντικότερη επίδραση στην αντοχή και στις άλλες ιδιότητες του σύνθετου υλικού. Σχετικά με τον προσανατολισμό, υπάρχουν δυο πιθανά σενάρια.

- Παράλληλη ευθυγράμμιση του άξονα των ινών σε μοναδική διεύθυνση
- Πλήρως τυχαία ευθυγράμμιση

Στη σχηματική αναπαράσταση που ακολουθεί και συγκεκριμένα στην πρώτη περίπτωση οι ίνες είναι τελείως ευθυγραμμισμένες, ενώ στην περίπτωση β

απεικονίζονται ασυνεχείς και ευθυγραμμισμένες ίνες. Στην τελευταία περίπτωση (γ) γίνεται αντιληπτός ο τυχαίος προσανατολισμός, ή αλλιώς οι μερικώς προσανατολισμένες ίνες.



Εικόνα 16: Αναπαράσταση της γεωμετρίας της ίνας κατά την ενίσχυση

Όταν η κατανομή των ινών είναι ομοιόμορφη, οι ιδιότητες είναι σε γενικές γραμμές καλύτερες. Όταν η τάση εφαρμόζεται κατά τη διεύθυνση των ινών, η αντοχή του σύνθετου είναι μεγάλη. Στην περίπτωση όπου η εφαρμοζόμενη τάση είναι κάθετη προς τη διεύθυνση της ίνας, η αντοχή του σύνθετου υλικού δεν είναι επιθυμητή. Σύμφωνα με το νόμο των μιγμάτων για τα ινώδη σύνθετα, το μέγιστο μέτρο ελαστικότητας δίνεται από την ακόλουθη σχέση :

$$E_c = E_m * V_m + E_f * V_f$$

Όπου E_c το μέτρο ελαστικότητας του σύνθετου, E_m και E_f της μήτρας και της ίνας αντίστοιχα, ενώ V_m και V_f είναι οι αναλογίες κατά όγκο για τη μήτρα και τις ίνες. Επίσης ισχύει η σχέση :

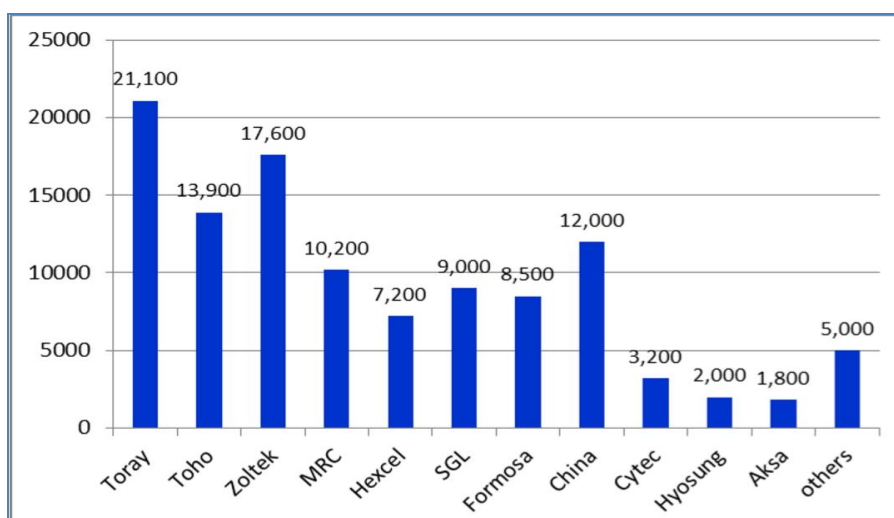
$$V_m + V_f = 1$$

2.7 ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

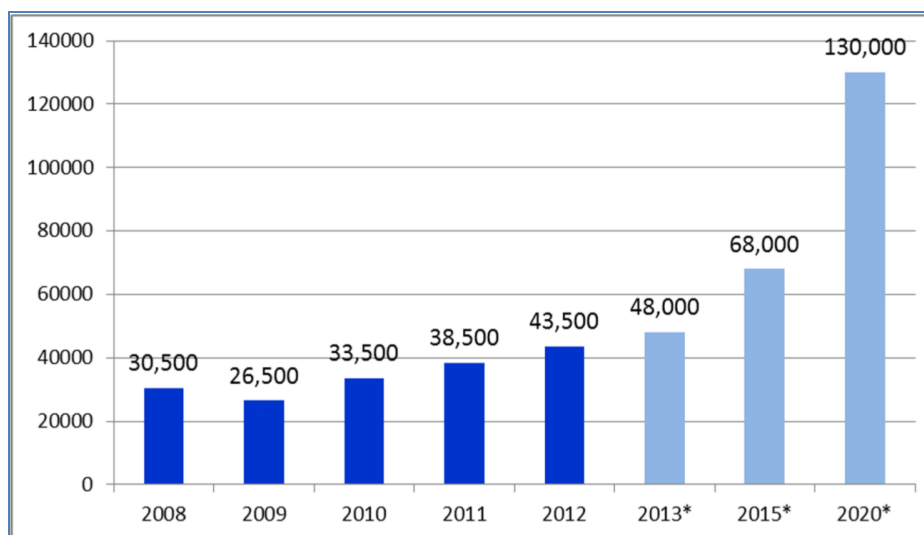
2.7.1 ΟΙ ΑΡΙΘΜΟΙ

Το έτος 2012 η παγκόσμια ονομαστική παραγωγική ικανότητα σε ίνες άνθρακα ήταν 111.785 μετρικούς τόνους, εκ των οποίων οι 72.145 αντιστοιχούν σε μικρές συσκευασίες και οι 39.640 σε μεγάλες. Μέχρι το έτος 2016 η παραγωγική ικανότητα αναμένεται να φτάσει τους 156.845 μετρικούς τόνους, ενώ το 2020 θα εκτοξευτεί στις 169.300. Βέβαια, στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι υπάρχει διαφορά ανάμεσα στην ονομαστική παραγωγική ικανότητα και στην πραγματική παραγωγή, καθώς κατά τη διαδικασία της σύνθεσης των ινών παρουσιάζονται δυσκολίες. Για παράδειγμα, το έτος 2012 η αποδοτικότητα ήταν περίπου 60% αλλά παρουσιάζει όμως συνεχής τάσεις για βελτίωση. Το 2016, η αποδοτικότητα της παραγωγικής διαδικασίας αναμένεται να αγγίξει το 68% και το 2020 εκτιμάται ότι θα φτάσει το 72%.

Όσο αφορά τη ζήτηση της παγκόσμιας αγοράς σε ανθρακονήματα, το έτος 2012 έφτασε τους 47.220 μετρικούς τόνους. Είναι φυσικό βέβαια, λόγω των αυξημένων απαιτήσεων ακόμα και σε καθημερινές εφαρμογές, η ζήτηση του συγκεκριμένου προϊόντος να έχει ισχυρά ανοδικές τάσεις. Οι προβλέψεις της αγοράς, εκτιμούν ότι η ζήτηση για το 2016 θα φτάσει τους 74.740 μετρικούς τόνους και το 2020 τους 102.460. Αν και η αποδοτικότητα της παραγωγής ινών άνθρακα αυξάνεται, δεν θα αποφευχθεί η παρουσία ελλείμματος μεταξύ ζήτησης και παραγωγής. Το έλλειμμα αυτό θα έχει την τάση να μειώνεται, καθώς ήδη υπάρχουσες εταιρίες επεκτείνονται και καινούριες εισέρχονται ανταγωνιστικά στο χώρο. Παρακάτω ακολουθούν γραφήματα τα οποία αναπαριστούν την παραγωγική ικανότητα ανά κατασκευαστή και την παγκόσμια ζήτηση ανά χρόνο.



Διάγραμμα 2: Παραγωγική ικανότητα ανά κατασκευαστή



Διάγραμμα 3: Παγκόσμια ζήτηση σε ίνες άνθρακα (τόνοι)

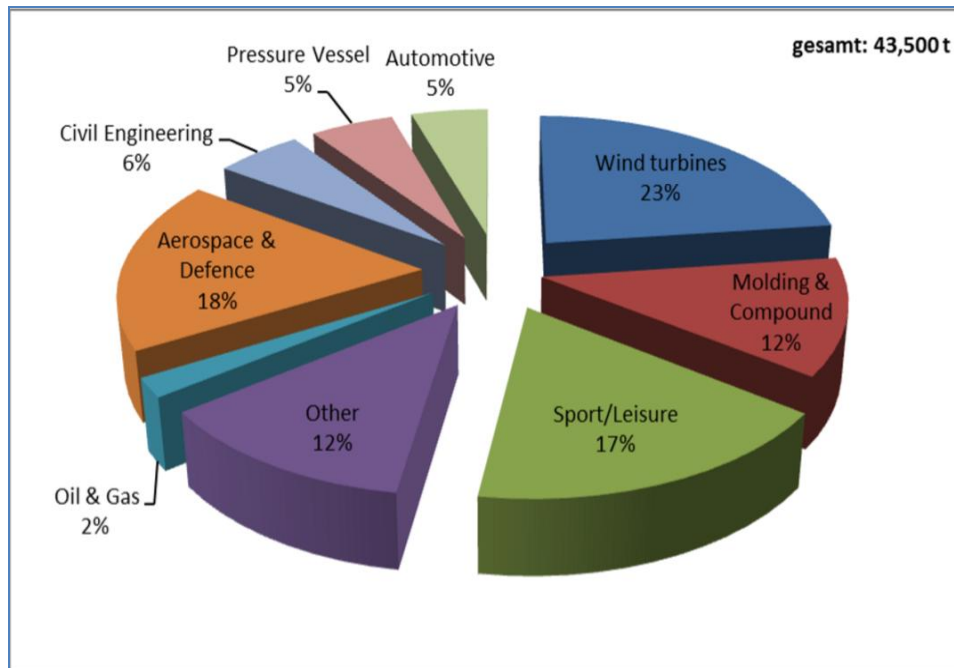
2.7.2 ΠΙΣΩ ΑΠΟ ΤΟΥΣ ΑΡΙΘΜΟΥΣ

Οι συνιστώσες της αγοράς που διαμορφώνουν την προσφορά και τη ζήτηση, είναι πολυάριθμες και πολύπλοκες. Ωστόσο είναι γεγονός, ότι μια μικρή μεταβολή κάποιων δεικτών, έχουν την ικανότητα να επιφέρουν σημαντικές αλλαγές στην αγορά των ανθρακονημάτων.

Στην κορυφή αυτής της λίστας των δεικτών είναι η αυτοκινητοβιομηχανία, η οποία φαίνεται να είναι σε μια μακροπρόθεσμη φάση συνεχόμενης αύξησης όσο αφορά τη χρήση ινών άνθρακα σε μέρη και εξαρτήματα των οχημάτων. Μάλιστα πιστεύεται ότι κάποιες εταιρίες με την υιοθέτηση επιπρόσθετων τεχνικών θα μπορούσαν να παράγουν μεγάλες ποσότητες ινών άνθρακα με σκοπό τη χρήση τους σε καθημερινά αυτοκίνητα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα της προηγούμενης υπόθεσης αποτελεί ένα ηλεκτρικό πεντάθυρο αυτοκίνητο, το BMW i3, η ετήσια παραγωγή του οποίου φτάνει τα 30.000 κομμάτια. Το συγκεκριμένο μοντέλο, είναι καινοτόμο καθώς ο κλωβός θαλάμου των επιβατών είναι κατασκευασμένος από ανθρακονήματα. Η προμήθεια των ανθρακονημάτων γίνεται από την ίδια τη BMW σε συνεργασία με την SGL, οι οποίες προχώρησαν στη δημιουργία γραμμής παραγωγής για το συγκεκριμένο σκοπό στο Moses Lake. Πιστεύεται ότι το παράδειγμα αυτό έχει πολύ καλές προοπτικές, όσο αφορά τη χρήση ινών άνθρακα, ίσως πιο καλές και από την αεροδιαστημική.

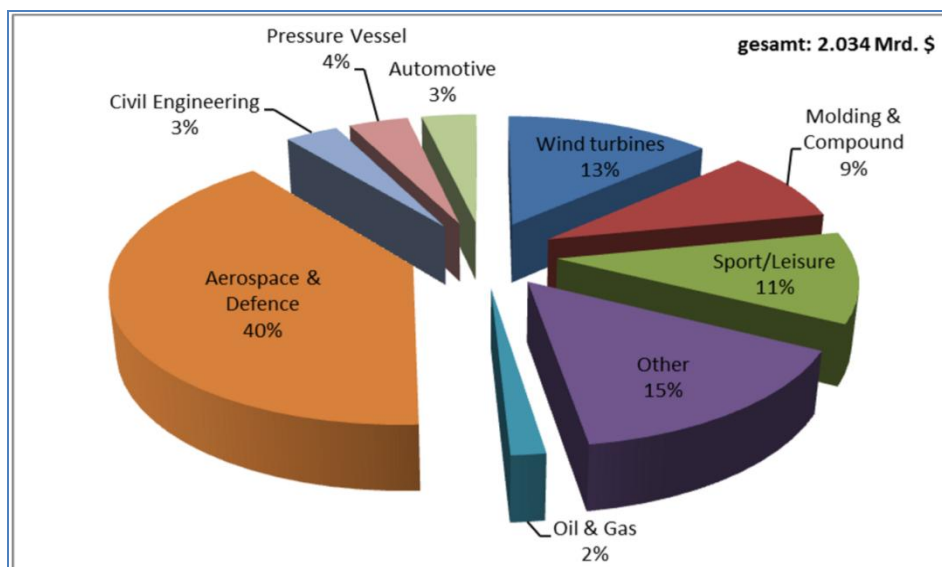
Ο τομέας ενέργειας έπεται στη λίστα με τους ευαίσθητους δείκτες, καθώς το μέλλον των ανθρακονημάτων στην περίπτωση αυτή φαντάζει αβέβαιο. Οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται κυρίως στα πτερύγια των ανεμογεννητριών και επειδή η ανάπτυξη του τομέα αυτού επικεντρώθηκε σε αιολικά πάρκα, πρόσφατα φάνηκε ότι οι κατασκευαστές πτερυγίων θα καταλάωναν τεράστιες ποσότητες ανθρακονημάτων. Ωστόσο η πρόσφατη λήξη της έκπτωσης φόρου στην παραγωγή αιολικής ενέργειας στις ΗΠΑ και η υπαγόρευση του Πεκίνου για μείωση της επέκτασής της στην Κίνα,

έκαναν την κατάσταση πιο δύσκολη. Το έτος 2012 αυτός ο τομέας κατανάλωσε 15000 μετρικούς τόνους σε ίνες άνθρακα και για τα έτη 2016 και 2020 η ζήτηση εκτιμάται ότι θα κυμανθεί στις 23.440 και 36.840 αντίστοιχα. Η προηγούμενη πρόβλεψη θέτει τον τομέα ενέργειας στην κορυφή της ζήτησης, αλλά τα πράγματα όμως είναι αρκετά ρευστά, καθώς οι αριθμοί αλλάζουν συνεχώς. Ακολουθεί σχηματική αναπαράσταση που αναπαριστά την κατανάλωση ανθρακονημάτων ανά τομέα για το έτος 2012.



Διάγραμμα 4: Κατανάλωση ανθρακονημάτων ανά τομέα

Επίσης ακολουθεί γράφημα εσόδων ανά τομέα.



Διάγραμμα 5: Προέλευση εσόδων από την πώληση ανθρακονημάτων

2.7.3 ΤΙΜΗ ΚΑΙ ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ

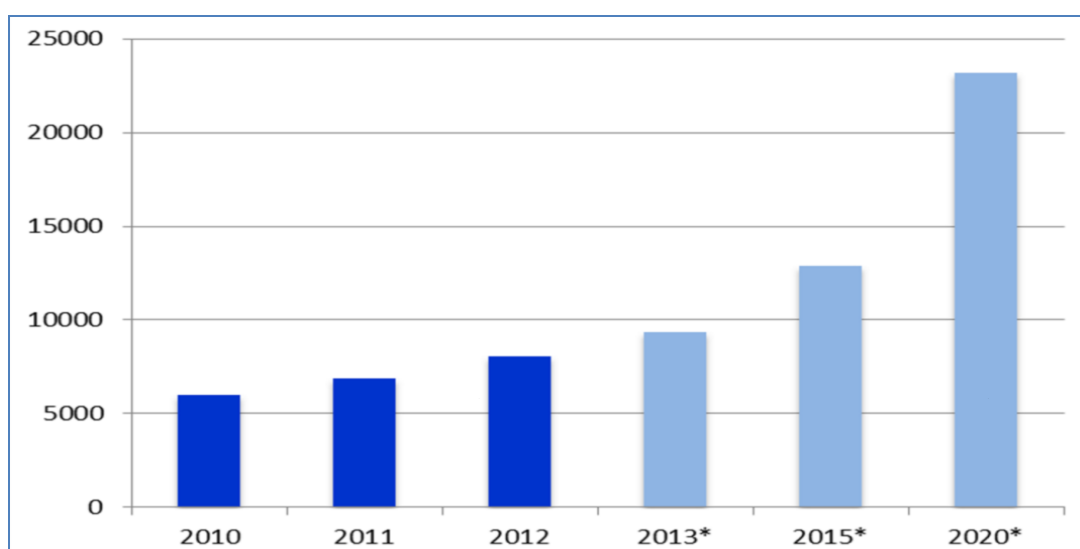
Η τιμή των ινών άνθρακα είναι ένα θέμα που έχει συζητηθεί αρκετά, καθώς αποτελεί έναν βασικό παράγοντα για το αν θα χρησιμοποιηθεί το εν λόγω υλικό σε κάποια εφαρμογή. Μάλιστα δεν είναι λίγες οι φορές όπου η αγορά και χρήση ινών άνθρακα, μέχρι σήμερα είναι ασύμφορη με αποτέλεσμα η υλοποίηση μιας πιθανής κατασκευής να απορρίπτεται. Για πολλά χρόνια υπήρχε η πεποίθηση, ότι υπάρχει η δυνατότητα να παράγονται φθηνότερα ανθρακονήματα από εναλλακτικές πρώτες ύλες και όχι από πολυακριλονιτρίλιο (PAN), το οποίο εκτοξεύει την τιμή του προϊόντος. Η λογική είναι, ότι όσο πιο φθηνή είναι η πρώτη ύλη τόσο πιο φθηνό θα είναι και το τελικό προϊόν. Η λιγνίνη, βάση ερευνών, θα μπορούσε να αποτελεί λύση στο πρόβλημα της τιμής, αν και προσφάτως το ενδιαφέρον έχει στραφεί προς την πολυολεφίνη. Βέβαια, όσο αφορά την κατασκευή ινών άνθρακα από εναλλακτικές πρώτες ύλες, αντιμετωπίζεται το πρόβλημα των κατώτερων μηχανικών ιδιοτήτων και ειδικά του μέτρου ελαστικότητας και το γεγονός αυτό είναι αρκετά σημαντικό στις υψηλών απαιτήσεων εφαρμογές. Ωστόσο τα σενάρια σχετικά με την πολυολεφίνη είναι αρκετά αισιόδοξα και εκτιμάται ότι η απόδοση της παραγωγής από το συγκεκριμένο πρόδρομο υλικό μπορεί να αγγίξει το 86%.

Με βάση οικονομικά στοιχεία, όσο αφορά την τιμή των ινών άνθρακα, η ζήτηση θέτει την τιμή των 5 δολαρίων ανά λίβρα ως τη ιδανική. Η χρήση εναλλακτικών πρόδρομων πρώτων υλών αν και δεν μπορεί να δεσμευτεί σε κάτι τέτοιο, κοστίζει σίγουρα λιγότερο από την τεχνική παραγωγής με PAN. Σε γενικές γραμμές η ιδέα αυτή έχει μέλλον και αφορά εφαρμογές λιγότερο απαιτητικές ως προς τις μηχανικές ιδιότητες (πχ αυτοκινητοβιομηχανία). Επίσης υπάρχει πάντα το περιθώριο για βελτίωση των τεχνικών αυτών (καινοτομίες στις διαδικασίες οξειδωσης και ανθρακοποίησης). Επίσης, γίνονται και κάποιες προσπάθειες για φθηνότερη παραγωγή με βάση ακρυλικές ίνες οι οποίες έχουν πιο χαμηλό κόστος σε σχέση με το PAN. Οι εταιρίες ORNL και SGL ήδη βρίσκονται σε πολύ καλό δρόμο και πιστεύεται ότι είναι σε θέση να κατεβάσουν το κόστος στα 19,3\$/kg τη στιγμή που ο στόχος της ζήτησης είναι 5\$/lb=11\$/kg. Μακροπρόθεσμα με βελτίωση της πρώτης ύλης, μέσω της ινοποίησης τμήματος η τιμή μπορεί να μειωθεί περισσότερο και να φτάσει τα 15\$/kg. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι μέχρι το 2017 οι έρευνες θα έχουν αποδώσει καρπούς και με βάση την πολυολεφίνη θα παράγεται πολυακριλονιτρίλιο και στη συνέχεια ανθρακονήματα, των οποίων η τιμή θα είναι χαμηλότερη από το κατώφλι ζήτησης, περίπου 10,5\$/kg. Με βάση τα παραπάνω οι κατασκευαστές ινών άνθρακα κατηγοριοποιούνται ως προς το τελικό προϊόν που παράγουν και συνεπώς ως προς το μέτρο ελαστικότητας της ίνας.

2.7.4 ΑΓΟΡΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Η αεροδιαστημική αγορά παραμένει ο πιο σημαντικός καταναλωτής ανθρακονημάτων υψηλού μέτρου ελαστικότητας. Τα αεροσκάφη Boeing 787 και το Airbus A350XWB έχουν οδηγήσει την αλυσίδα τροφοδοσίας των ινών άνθρακα σε μια περίοδο σταθερότητας. Τα δυο προηγούμενα μοντέλα σημείωσαν μεγάλο αριθμό πωλήσεων το έτος 2012. Για τα έτη 2011 και 2012 χρησιμοποιήθηκαν συνολικά για αεροκατασκευές 4.264 και 4.717 μετρικοί τόνοι σύνθετων υλικών αντίστοιχα. Τα

σύνθετα με ίνες άνθρακα ως μέσο ενίσχυσης αντιπροσωπεύουν περίπου το 80% των προαναφερθέντων αριθμών. Μάλιστα, περίπου το 35% επί του προηγούμενου ποσοστού κατασκευάζεται με τη χρήση αυτοματισμών και αυτό είναι κάτι το οποίο θα ακολουθήσει ισχυρά ανοδική πορεία στο άμεσο μέλλον. Επίσης, υπάρχει μεγάλη πιθανότητα, η χρήση συνθέτων με ανθρακονήματα στα αεροσκάφη, να κερδίσει κι άλλο έδαφος, καθώς η κατασκευή της ατράκτου από τα υλικά αυτά φαίνεται αρκετά ελκυστική σαν ιδέα. Το αντίπαλο δέος στην περίπτωση αυτή είναι το αλουμίνιο, το οποίο αντιπροσωπεύει το 48% επί των πρώτων υλών της ζήτησης στην αεροδιαστημική τεχνολογία. Το χαμηλό βάρος όμως των ανθρακονημάτων, εν προκειμένω είναι μεγάλο πλεονέκτημα και για το λόγο αυτό οι μηχανικοί στρέφονται όλο και πιο πολύ στη χρήση συνθέτων. Στο παρακάτω διάγραμμα, απεικονίζεται σε τόνους ανά έτος, η χρήση ινών άνθρακα από την αεροδιαστημική.



Διάγραμμα 6: Ετήσια κατανάλωση της αεροδιαστημικής σε τόνους ανθρακονημάτων

2.8 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΕΙΣ

2.8.1 ΑΡΧΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Η πειραματική διάταξη του εργαστηρίου, η οποία έχει χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν για την παραγωγή ινών άνθρακα φαίνεται στις παρακάτω φωτογραφίες.



Εικόνα 17



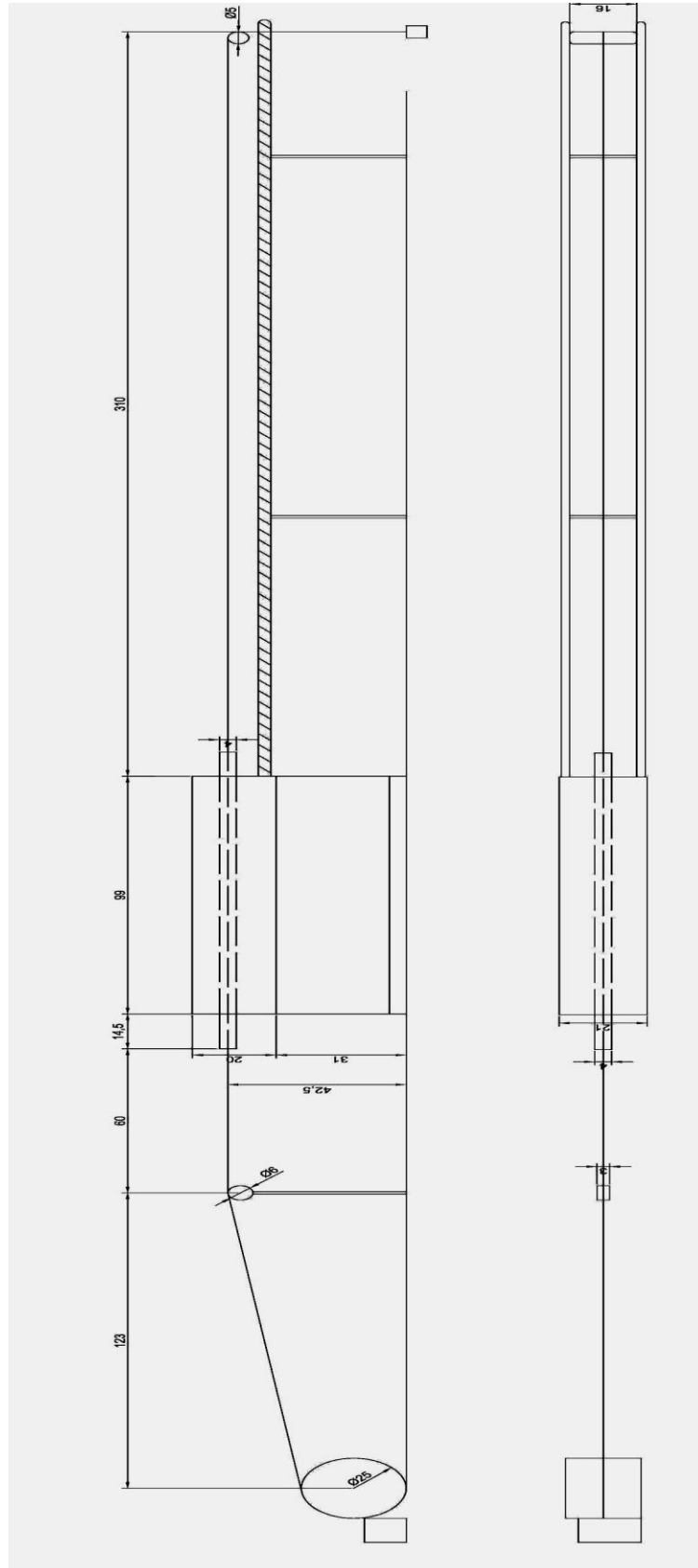
Εικόνα 18

Μπορεί εύκολα κάποιος να διακρίνει το φούρνο μέσα από τον οποίο διέρχεται η ίνα του πολυακρilonιτριλίου, ο οποίος αποτελείται από επτά ζώνες. Στο ένα άκρο της

διάταξης έχει εγκατασταθεί κατάλληλος μηχανισμός που σκοπό έχει να συγκρατεί την ίνα και στο άλλο άκρο της έχει τοποθετηθεί ένας κινητήρας, ο οποίος μετακινεί την ίνα και την οδηγεί μέσα στο φούρνο. Πρέπει να αναφερθεί ότι η ίνα συγκρατείται με συρματόσχοινο και έχει συγκεκριμένο μήκος (περίπου 1m). Καθώς ο κινητήρας περιστρέφει το ράουλο, η ίνα οδηγείται με σταθερή ταχύτητα προς το φούρνο και ταυτόχρονα μαζί της μετακινείται και η βάση που την συγκρατεί, καθώς αυτή βρίσκεται πάνω σε οδηγό σιδηρόδρομο. Κατά τη διαδικασία της σταθεροποίησης αλλά και της ανθρακοποίησης απαιτείται και η εφαρμογή τάσης στην ίνα και για το λόγο αυτό στο αρχικό ράουλο έχει τοποθετηθεί κάθετο βάρος, το οποίο μπορεί να αυξομειώνεται καθώς οι απαιτήσεις για τανυσμό είναι διαφορετικές για τις διάφορες θερμοκρασίες. Ακολουθούν φωτογραφίες του κινητήρα και του κρεβατιού καθώς και μηχανολογικό σχέδιο της διάταξης.



Εικόνα 19: Επιμέρους στοιχεία διάταξης

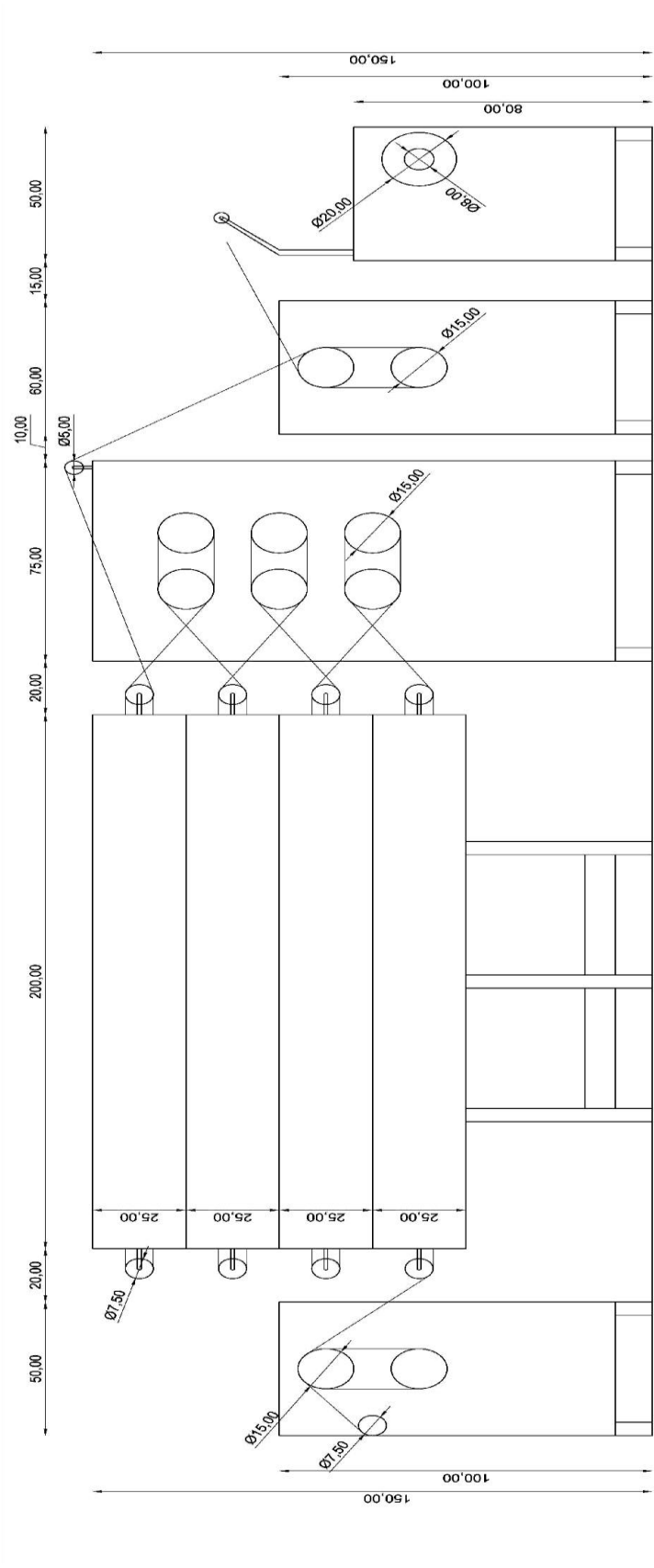


Μηχανολογικό σχέδιο 1

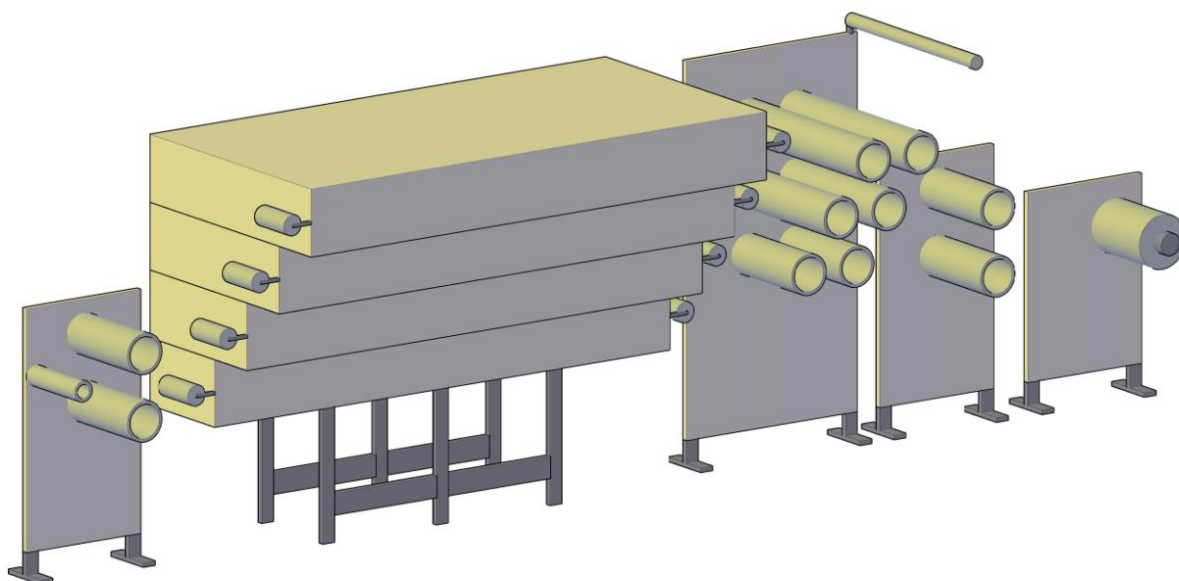
Η προαναφερθείσα διάταξη παρουσιάζει αρκετά μειονεκτήματα. Ένα πολύ σημαντικό αρνητικό στοιχείο είναι το γεγονός ότι χρησιμοποιεί ίνα πεπερασμένου μήκους, η οποία όταν ολοκληρώσει τη διέλευσή της από το φούρνο η διαδικασία πρέπει να σταματήσει ώστε χειροκίνητα να επαναφερθεί στο σημείο εκκίνησης και η θερμοκρασία του φούρνου να ρυθμιστεί στην καινούρια απαιτούμενη τιμή. Κάτι τέτοιο είναι αρκετά χρονοβόρο και φυσικά δεν προσομοιάζει την παραγωγή ινών άνθρακα σε μεγάλη κλίμακα. Ακόμα ο φούρνος δε διαθέτει σύστημα αυτομάτου ελέγχου της θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα να απαιτείται συνεχής έλεγχος μέσω θερμοστοιχείου και κάποιες διορθώσεις στη ρύθμιση της θερμοκρασίας ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη ακρίβεια. Σημαντικό είναι επίσης και το γεγονός ότι η μέγιστη θερμοκρασία του φούρνου είναι 1100° C καθώς αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για την παραγωγή υλικού με τις επιθυμητές ιδιότητες.

2.8.2 ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ

Οι περιορισμοί και τα μειονεκτήματα της ήδη υπάρχουσας διάταξης, οδήγησαν στο σχεδιασμό καινούριας. Στόχος είναι, το καινούριο σύστημα να μπορεί να προσομοιώσει στο μέγιστο δυνατό βαθμό τον τρόπο παραγωγής ανθρακονημάτων σε βιομηχανική κλίμακα. Για να γίνει εφικτό κάτι τέτοιο η λειτουργία της καινούριας διάταξης πρέπει να είναι συνεχής και αυτοματοποιημένη και επίσης η ίνα που χρησιμοποιείται να μην έχει πεπερασμένο μήκος, ώστε να μπορεί να επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή παραγωγή. Ακολουθεί μηχανολογικό σχέδιο της προτεινόμενης διάταξης σταθεροποίησης το οποίο είναι βασισμένο σε διάταξη της γερμανικής εταιρίας **DIENES**.



Μηχανολογικό σχέδιο 2



Μηχανολογικό σχέδιο 3

Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό υπάρχουν ριζοσπαστικές τροποποιήσεις στη διάταξη. Το κυριότερο ίσως σημείο είναι ο φούρνος, ο οποίος αρχικά θα χρησιμοποιείται για τη σταθεροποίηση της ίνας. Όπως φαίνεται από το σχέδιο αυτός αποτελείται από τέσσερα επίπεδα, τα οποία θα έχουν διαφορετική θερμοκρασία το καθένα. Θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν τέσσερις φούρνοι με παράλληλη σύνδεση, αλλά η εξοικονόμηση χώρου στην περίπτωση μιας εργαστηριακής διάταξης είναι αρκετά σημαντικός παράγοντας. Οι θερμοκρασίες των διαφορετικών επιπέδων θα διατηρούνται σταθερές στις προκαθορισμένες τιμές μέσω αυτομάτου ελέγχου. Η κίνηση της ίνας γίνεται από αριστερά προς τα δεξιά και η εισαγωγή της γίνεται στο κατώτερο επίπεδο του φούρνου το οποίο έχει και την πιο μικρή θερμοκρασία (180° C), εφόσον χρησιμοποιείται ίνα πολυακρυλονιτριλίου. Στη συνέχεια μέσω των κυλίνδρων που είναι τοποθετημένοι στον διπλανό πίνακα η ίνα οδηγείται στα επόμενα επίπεδα τα οποία έχουν πιο μεγάλες θερμοκρασίες και τελικά καταλήγει στο τέταρτο και τελευταίο με τη μέγιστη θερμοκρασία να φτάνει περίπου τους 310° C. Το προϊόν συλλέγεται στο ράουλο του δεξιού πίνακα και είναι έτοιμο για το τελικό στάδιο της ανθρακοποίησης. Κάθε ζεύγος κυλίνδρων παίρνει κίνηση από ηλεκτροκινητήρα μέσω ιμάντα, οι οποίοι με τη σειρά τους ελέγχονται από PLC πλακέτα, ώστε να ρυθμίζεται αυτόματα η ταχύτητα του κάθε ζεύγους. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι η ταχύτητα του κάθε ζεύγους κυλίνδρων είναι διαφορετική ώστε να εξασφαλίζεται διαφορετική τάση στην ίνα, ανάλογα με τη θερμοκρασία του επιπέδου στο οποίο βρίσκεται. Επίσης, τα ράουλα δεν είναι παράλληλα συνδεδεμένα μεταξύ τους, αλλά το ένα από τα δυο παρουσιάζει μια μικρή κλίση (δ) και αυτό συμβαίνει για να αποφευχθεί η ολίσθηση της ίνας στην επιφάνειά τους.

Κατά τη διαδικασία της οξειδωσης της ίνας υπάρχουν και κάποιοι άλλοι παράγοντες οι οποίοι πρέπει να ληφθούν υπόψη. Η χρήση αερίου κατά τη διάρκεια της

διαδικασίας κρίνεται γενικά απαραίτητη και υπάρχουν τρεις συνολικά δυνατότητες επιλογής.

1. Χρήση αέρα με φυσική ροή
2. Χρήση οξυγόνου
3. Διοχέτευση αέρα συγκεκριμένης ροής

Η πρώτη περίπτωση είναι και η πιο απλή, καθώς δεν απαιτείται κάποια συνδεσμολογία, αλλά όμως παρουσιάζεται δυσκολία όσο αφορά την απομάκρυνση των παραγόμενων αερίων. Όταν διοχετεύεται οξυγόνο, οι συνθήκες οξειδωσης βελτιστοποιούνται, έχοντας όμως σαν αντίκτυπο αυξημένες χρηματικές δαπάνες. Αρκετά σύνηθες φαινόμενο είναι η χρήση αέρα ο οποίος διέρχεται της οπής του φούρνου με συγκεκριμένη ροή. Είναι λιγότερο δραστικός σε σχέση με το οξυγόνο αλλά παρουσιάζει και πιο μικρό κόστος. Οι απαιτήσεις σε παροχή αερίου διαφέρουν ανάλογα με το θερμοκρασιακό επίπεδο. Το κατώτερο επίπεδο της διάταξης, το οποίο όπως έχει αναφερθεί, ρυθμίζεται στην πιο μικρή θερμοκρασία ουσιαστικά δεν παρουσιάζει την ανάγκη για χρήση επιπρόσθετης ροής, αλλά όμως καθώς η θερμοκρασία αυξάνει σταδιακά ανά επίπεδο, η χρήση αέρα ή οξυγόνου κρίνεται απαραίτητη. Επίσης, η κατεύθυνση της ροής του αερίου είναι ένας ακόμα παράγοντας που χρειάζεται ρύθμιση, αλλά στη συγκεκριμένη περίπτωση της προτεινόμενης διάταξης κάτι τέτοιο δεν ισχύει. Συνήθως υπάρχει ο προβληματισμός για το αν η κατεύθυνση του αερίου θα είναι ίδια ή αντίθετη με την κίνηση της ίνας, όμως στη συγκεκριμένη διάταξη η ίνα διέρχεται δυο φορές από όλα τα επίπεδα εκτός του πρώτου. Αυτό συνεπάγεται ομόροη και αντίροη κατεύθυνση ταυτόχρονα.

Εξίσου σημαντική παράμετρος είναι και η απομάκρυνση των παραγόμενων αερίων, όχι μόνο από τις σωληνώσεις στις οποίες λαμβάνουν χώρα οι οξειδωτικές αντιδράσεις αλλά και από τον εργοταξιακό χώρο. Αυτή η παράμετρος μπορεί να αντιμετωπιστεί με τη δημιουργία κατάλληλου συστήματος κενού, το οποίο θα προσαρμόζεται πάνω σε διανοιγμένες οπές στο ένα άκρο των σωλήνων κάθε επιπέδου. Το σύστημα κενού θα τοποθετηθεί ακριβώς απέναντι από την παροχή του αερίου ώστε να διευκολύνεται η ροή του.

Άλλη μια σημαντική παράμετρος είναι και η επιλογή της γραμμικής ταχύτητας της ίνας. Δεδομένου ότι οι χρόνοι παραμονής της ίνας σε κάθε θερμοκρασιακό επίπεδο είναι συγκεκριμένοι, η γραμμική της ταχύτητα εξαρτάται άμεσα από το μήκος του φούρνου. Έτσι λοιπόν, μεγάλο μήκος φούρνου συνεπάγεται και μεγάλη ταχύτητα διέλευσης και κατ' επέκταση παραγωγή σταθεροποιημένης ίνας σε μικρότερο χρονικό διάστημα.

Με την προτεινόμενη διάταξη λοιπόν, η σταθεροποίηση της ίνας προσομοιάζεται στο μέγιστο δυνατό βαθμό με βιομηχανικού τύπου γραμμή εγκατάστασης. Η διαδικασία επίσης είναι συνεχούς έργου και αυτοματοποιημένη, συνεπώς σε σύγκριση με την αρχική διάταξη έχει τη δυνατότητα για πιο μεγάλη παραγωγή σε μικρότερο χρονικό

διάστημα. Το επόμενο βήμα το οποίο είναι η ανθρακοποίηση μπορεί να ακολουθεί παρόμοια διαδικασία σταδιακής θερμοκρασιακής επιβολής.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

3. ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

3.1 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν προσφάτως αναδειχτεί ως ένα από τα πιο σημαντικά νανοϋλικά, καθώς έχουν πολύ καλές προοπτικές να πυροδοτήσουν την επόμενη βιομηχανική επανάσταση. Οι νανοσωλήνες άνθρακα ή CNTs (carbon nanotubes) παρουσιάζουν πληθώρα επιθυμητών ιδιοτήτων, όπως εξαιρετική ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, έχουν διάμετρο μικρότερη των 100nm και συνεπώς παρουσιάζουν μεγάλη αναλογία μήκους/διάμετρο και άριστες μηχανικές ιδιότητες. Τέλος η τιμή τους επίσης είναι αρκετά ελκυστική. Όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά του υλικού αυτού, του δίνουν πολλές προοπτικές όσο αφορά τη χρησιμότητά του σε μια πληθώρα εφαρμογών, όπως για παράδειγμα σε ηλεκτρονικές συσκευές, βιοαισθητήρες, τρανζίστορ, εκπομπούς ηλεκτρονίων, μπαταρίες λιθίου, κύτταρα αποθήκευσης υδρογόνου, διατάξεις ηλεκτροστατικής εκκένωσης καθώς και σε εφαρμογές ηλεκτρικής θωράκισης.

Πολλά προϊόντα που εμπεριέχουν νανοσωλήνες άνθρακα έχουν ήδη κυκλοφορήσει στην αγορά, όπως ρακέτες, μπαστούνια του γκολφ και χόκεϋ, σανίδες για surfing, εξαρτήματα συστημάτων μαζικής μεταφοράς καυσίμων, πρόσθετα ηλεκτροδίων από μπαταρίες καθώς και διάφορα πλαστικά με πρόσθετα CNTs. Οι καλές μηχανικές ιδιότητες των πολυφλοιϊκών νανοσωλήνων σε συνδυασμό με ειδικά θερμοπλαστικά όπως το πολυανθρακικό, το πολυαιθεριμίδιο, και η πολυαιθερική κετόνη, έχουν χρησιμοποιηθεί σε αποστειρωμένους χώρους για την παρασκευή κυκλωμάτων ηλεκτρονικών υπολογιστών και σκληρών δίσκων, επειδή τα υλικά αυτά διαχέουν το στατικό ηλεκτρισμό με συνέπεια να μην προσκολλώνται αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας.

Σήμερα περισσότερες από 100 εταιρίες ανά τον κόσμο κατασκευάζουν CNTs και μέσα στα επόμενα πέντε χρόνια ο αριθμός τους αναμένεται να ξεπεράσει τις 200, ενώ οι οργανισμοί που ασχολούνται με την έρευνα και την ανάπτυξη των υλικών αυτών είναι περίπου 1000. Οι νανοσωλήνες άνθρακα αυτή τη στιγμή αντιπροσωπεύουν το 28% επί του μεριδίου της αγοράς που αφορά τη συνολική ζήτηση σε νανοϋλικά. Την πρωτιά στην παραγωγή τους κατέχει η Ασία και ακολουθούν η βόρεια Αμερική και η ευρωπαϊκή ένωση. Ο παρακάτω πίνακας δείχνει κάποιες εφαρμογές των νανοσωλήνων που αφορούν το παρόν και το μέλλον καθώς και τα χαρακτηριστικά τους συγκεντρωτικά.

	Εφαρμογές μεγάλου όγκου	Εφαρμογές περιορισμένου όγκου	Χαρακτηριστικά
Παρόν	Αθλητικός εξοπλισμός όπως ρακέτες, μπαστούνια του γκολφ ,πρόσθετα ηλεκτροδίων σε μπαταρίες, πρόσθετα πλαστικών	Ηλεκτρόδια μπαταριών, σκελετοί και κατάστρωμα πλοίων, πτερύγια ανεμογεννήτριας, προεμποτίσματα, αισθητήρες, επίπεδες οθόνες	Εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες Πολύ καλή χημική σταθερότητα
Κοντινό μέλλον (λιγότερο από 5 χρόνια)	Διαφανή αγώγιμα φιλμ, οθόνες εκπομπής πεδίου και LCD, ηλεκτρόδια για κυψέλες καυσίμων, μελάνια εκτύπωσης, κόλλες	Συσκευές μνήμης, ηλεκτρόδια αποθήκευσης υδρογόνου, βιοαισθητήρες, συστήματα θερμικής διαχείρισης	Πολύ καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα Μεγάλη επιφάνεια (1000m ² /g)
Μακρινό μέλλον (μεγαλύτερο από 5 χρόνια)	Καλώδια τροφοδοσίας, κατασκευή σύνθετων με εφαρμογές στην αεροναυπηγική, στην αυτοκινητοβιομηχανία και σε διατάξεις φωτοβολταϊκών	Τρανζίστορ επίδρασης πεδίου, συστήματα διανομής φαρμάκων στο ανθρώπινο σώμα	Διακεκριμένες οπτικοηλεκτρονικές ιδιότητες

Πίνακας 5: Εφαρμογές των νανοσωλήνων

Η παγκόσμια αγορά CNTs έχει ολιγοπωλιακή φύση και κυριαρχείται από λίγους προμηθευτές-παραγωγούς, οι οποίοι δρουν σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας. Η παγκόσμια αγορά νανοσωλήνων έκλεισε για το έτος 2010 στα 668,3 εκατομμύρια δολάρια, με την αξία των πολυφλοϊκών να ανέρχεται στα 631,5 εκατομμύρια και των μονοφλοϊκών στα 36,8. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι προβλέψεις, όπου και εκτιμάται ότι η αξία τους θα φτάσει τα 1,1 δισεκατομμύρια δολάρια μέχρι το 2016 με ρυθμό αύξησης 10.5% το χρόνο. Είναι λογικό να παρουσιάζεται συνεχώς αυξημένη ζήτηση για το υλικό αυτό, καθώς η πληθώρα των εφαρμογών όπου μπορεί να χρησιμοποιηθεί (πλαστικά, σύνθετα, ηλεκτρονικά, ενέργεια κλπ.) το καθιστά απαραίτητο συστατικό της βιομηχανίας.



Διάγραμμα 7: Πρόβλεψη της αγοράς CNTs για τα επόμενα 5 χρόνια

Στο παραπάνω σχήμα η αύξηση της παραγωγής γίνεται και οπτικά αντιληπτή. Οι νανοσωλήνες βρίσκονται γενικά σε ανάκαμψη με την τιμή τους να μειώνεται σε συνδυασμό με βελτιωμένες ιδιότητες και διαθεσιμότητα.

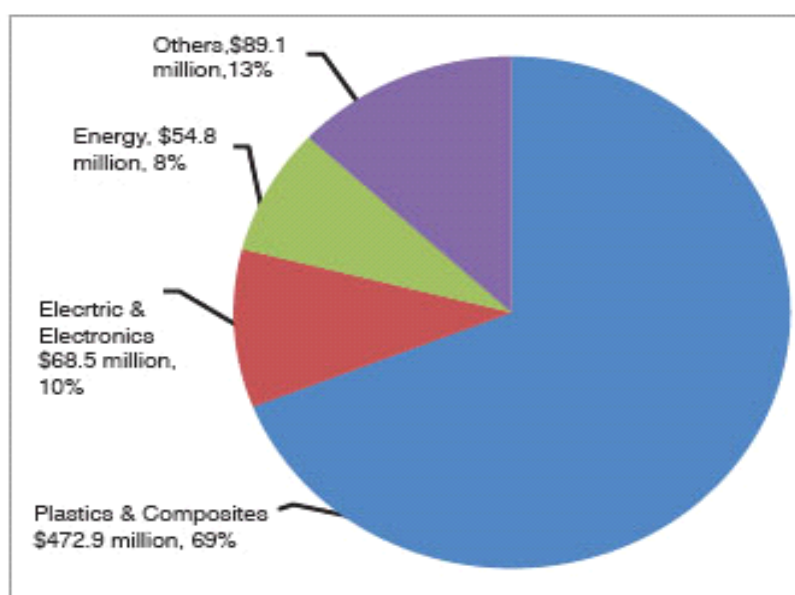
Μόνο περίπου το 25% της παγκόσμιας παραγωγικής ικανότητας σε CNTs παρήχθη το 2010, ενώ η μέση παραγωγή για το έτος 2016 αναμένεται να φτάσει το 40-50%. Επίσης στο τέλος του 2010 η παραγωγή έφτασε τους 2500 μετρικούς τόνους και αναμένεται να φτάσει μέχρι το 2016 τους 12800 με ετήσιο ρυθμό αύξησης 32,5%. Όσο αφορά το μερίδιο της παραγωγής του ίδιου έτους ανά ήπειρο η Ασία έρχεται πρώτη με παραγωγή 1122,6 μετρικούς τόνους (44,2%), ακολουθεί η βόρεια Αμερική με 740,1 τόνους (29,2%) και τελευταία είναι η Ευρώπη με μια παραγωγή της τάξης των 608,5 τόνων (24%).

Η τεράστια αυτή παραγωγική ικανότητα της Ασίας οφείλεται στη σημαντική παρουσία της αγοράς ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών, η οποία κυριαρχείται από την Ιαπωνία, τη νότια Κορέα, την Ταϊβάν, την Κίνα και τη Σιγκαπούρη. Το 2010 οι ΗΠΑ κατέλαβαν την πρωτιά στο μερίδιο αγοράς νανοσωλήνων, ενώ η Ιαπωνία κατέλαβε τη δεύτερη θέση μπροστά από την Κίνα και τη Γερμανία. Η Ιαπωνία κατέχει ηγετική θέση στην παραγωγή CNTs, συμπεριλαμβανομένων πολυφλοϊικών και μονοφλοϊικών, αλλά η Κίνα και η νότιος Κορέα κερδίζουν έδαφος με γρήγορους ρυθμούς. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση η Γαλλία αναμένεται να αναλάβει ηγετικό ρόλο στην παραγωγή νανοσωλήνων. Επίσης, με τον καιρό το υλικό αυτό θα γίνεται όλο και πιο σημαντικό σε αναπτυσσόμενες χώρες όπως η Κίνα και η Ινδία, λόγω της μεγάλης παραγωγής σε πλαστικά, σύνθετα και ηλεκτρονικά είδη.

Μέσα στα επόμενα πέντε χρόνια η παραγωγή των νανοσωλήνων θα κάνει μεγάλο άλμα. Οι πολυφλοϊικοί νανοσωλήνες άνθρακα θα φτάσουν τους 12766 μετρικούς τόνους μέχρι το 2016 και θα χρησιμοποιούνται κυρίως σε πολυμερή και σύνθετα βρίσκοντας εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία, σε μηχανικά μέρη όσο αφορά την αεροδιαστημική, σε μπαταρίες λιθίου και σε άλλες αγορές. Η αύξηση της

παραγωγής των μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων θα είναι σταθερή, αλλά όχι όμως τόσο μεγάλη, όπως στην προηγούμενη περίπτωση κι αυτό λόγω της υψηλής τους τιμής και της περιορισμένης προσαρμοστικότητας.

Η αγορά των νανοσωλήνων άνθρακα αντιμετωπίζει μεγάλο έλλειμμα ανάμεσα στην προσφορά και τη ζήτηση λόγω της χαμηλής χρησιμοποίησής τους από τους τελικούς χρήστες. Για να γεφυρωθεί το κενό αυτό, οι κατασκευαστές θα πρέπει να ναι έτοιμοι να κεφαλαιοποιήσουν τη μελλοντική ζήτηση, της οποίας η αύξηση αναμένεται ραγδαία. Το μεγαλύτερο μερίδιο αγοράς CNTs αναλώνεται σε εφαρμογές που απαιτούνται πλαστικά και σύνθετα υλικά, με τις πωλήσεις να φτάνουν τα 472,9 εκατομμύρια δολάρια για το 2010, ποσό το οποίο αντιπροσωπεύει το 69% της συνολικής αγοράς. Τα πλαστικά και τα σύνθετα υλικά θα παραμείνουν οι σημαντικότερες αγορές μέχρι το 2016. Οι βιομηχανίες ηλεκτρολογικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού κατέχουν ένα μερίδιο της τάξης του 10% και έπεται ο τομέας ενέργειας κατέχοντας το 8% της αγοράς. Από το έτος 2016 και μετά η αγορά των ηλεκτρονικών κατά πάσα πιθανότητα θα πραγματοποιήσει μεγάλη διεύδυση και φυσικά σε αυτό θα παίξουν ρόλο οι ιδιότητες των νανοσωλήνων, οι οποίοι επιτρέπουν στους κατασκευαστές ηλεκτρονικών να ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις της αγοράς σε ποικιλία εφαρμογών, συμπεριλαμβάνοντας οθόνες, διασυνδέσεις, συσκευές αποθήκευσης, μνήμες και άλλα. Ο τομέας της ενέργειας επίσης πρόκειται να γνωρίσει μεγάλη άνθιση, καθώς θα γίνει βελτιστοποίηση της απόδοσης σε πληθώρα εφαρμογών, όπως μπαταρίες, πτερύγια ανεμογεννητριών, φωτοβολταϊκά και άλλα διάφορα μέσα στα επόμενα πέντε με δέκα χρόνια. Ακολουθεί σχήμα προς καλύτερη κατανόηση του μεριδίου της αγοράς που έχει διαμορφωθεί.

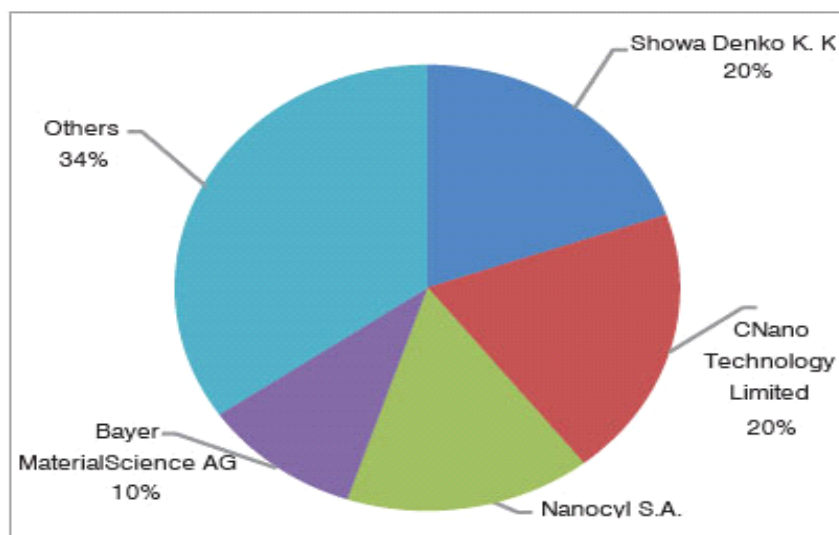


Διάγραμμα 8: Μερίδιο της αγοράς CNTs ανά βιομηχανικό κλάδο

Σήμερα η ζήτηση των νανοσωλήνων επηρεάζεται από μια πληθώρα παραγόντων-συνιστωσών οι οποίοι παρουσιάζονται στη συνέχεια.

- Υπάρχει ανάγκη να αντικατασταθεί η εύθραυστη και ακριβή επικάλυψη από οξείδιο του κασσιτέρου-ινδίου (ITO) που χρησιμοποιείται μέχρι σήμερα σε οθόνες LCD, ηλιακά κύτταρα, οθόνες αφής και οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (OLED), από μηχανικά ανθεκτικότερες επικαλύψεις από CNTs.
- Τα εξαρτήματα του αυτοκινήτου που έρχονται σε επαφή με το καύσιμο πρέπει να έχουν ιδιότητες ηλεκτροστατικής απαλλαγής και μάλιστα συνίσταται μέγιστη ειδική αντίσταση 106ohm/cm. Κατάλληλο εναλλακτικό υλικό και σε αυτή την περίπτωση θα μπορούσε να είναι τα CNTs.
- Προαναφέρθηκε ότι οι νανοσωλήνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ενίσχυση των πλαστικών (αυτοκινητοβιομηχανία, δομικά στοιχεία, αεροδιαστημική), και σε εφαρμογές που απαιτούνται ιδιότητες αγωγιμότητας. Υψηλότερη αναλογία των νανοσωλήνων σε πλαστικά, συνεπάγεται καλές τιμές αγωγιμότητας σε μέτρια φορτία.
- Λόγω των μοναδικών αγωγίμων και ημιαγωγίμων ιδιοτήτων των CNTs, η ζήτησή τους έχει αυξηθεί για συσκευές μνήμης, αποθήκευσης κ.α. αντικαθιστώντας το πυρίτιο.
- Ακόμα, υπάρχει ανάγκη για πιο μεγάλα πτερύγια ανεμογεννητριών (>60m), καλύτερη ποιότητα αλλά και απόδοση, καθώς αυτά υποβάλλονται σε μεγαλύτερες καταπονήσεις κατά τη λειτουργία τους. Επίσης το βάρος είναι ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας, επειδή παίζει ρόλο στην απόδοση. Οι νανοσωλήνες για ακόμα μια φορά είναι η καλύτερη λύση καθώς έχουν πολύ μικρό βάρος, μεγάλη αντοχή σε μηχανικές καταπονήσεις και παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή σε κρούση, συνεπώς εγγυώνται καλύτερη λειτουργία και πιο μεγάλη διάρκεια ζωής.
- Επίσης υπάρχει έκρηξη στη ζήτηση για προηγμένες ιατρικές συσκευές και για την υγειονομική περίθαλψη.

Παρότι υπάρχουν παραπάνω από 100 κατασκευαστές νανοσωλήνων ανά τον κόσμο, το μεγαλύτερο μερίδιο (66%) το κατέχουν μόνο τέσσερις. Αυτό φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.



Διάγραμμα 9: Μερίδιο της αγοράς CNTs ανά εταιρία

Αξίζει να σημειωθεί επίσης το γεγονός ότι πολλοί κολλοσοί όπως οι IBM, Intel, Samsung, Renault, Yonex, Hexcel ήδη δουλεύουν πάνω στην ανάπτυξη μιας ποικιλίας σύγχρονων καθώς και μελλοντικών εφαρμογών με νανοσωλήνες, ώστε να αξιοποιηθούν από διάφορους βιομηχανικούς κλάδους.

Το κόστος αγοράς CNTs αναμένεται να μειωθεί κατά 15% περίπου μέσα στα επόμενα πέντε χρόνια, εφόσον η παραγωγική ικανότητα αυξάνεται και η παραγωγή γίνεται πιο μαζικά. Μια μονάδα με δυνατότητα παραγωγής 400τόνους/έτος (Akerma) έχει θέσει ως στόχο τους 2011, ενώ η Bayer MaterialScience AG έχει οραματιστεί να χτίσει μια μονάδα βιομηχανικής κλίμακας με δυνατότητα παραγωγής 3000 μετρικού/έτος για την περίοδο 2012-2013. Οι μεγάλες πολυεθνικές όπως οι Showa Denko K.K, Akerma Inc., Toray Industries, και Bayer MaterialScience AG, έχουν επεκτείνει τα επίπεδα παραγωγής τους, αλλά το ίδιο παράδειγμα έχουν ακολουθήσει και μικρότερες εταιρίες από Κίνα και Ρωσία παράγοντας σημαντικά πιο φθηνά CNTs.

3.2 ΣΗΜΕΡΙΝΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

Οι πρώτοι νανοσωλήνες που κατασκευάστηκαν, δημιουργήθηκαν με την τεχνική της ηλεκτρικής εκκένωσης τόξου. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές με τις οποίες παράγονται νανοσωλήνες, οι οποίες παρουσιάζονται στη συνέχεια. Αξίζει βέβαια να σημειωθεί ότι ανεξάρτητα από τη μέθοδο που ακολουθείται για τη σύνθεση, η δομή του νανοσωλήνα σχηματίζεται με τον ίδιο τρόπο και το μόνο που αλλάζει είναι ο τρόπος σχηματισμού. Έτσι λοιπόν έχουμε τρεις κύριες τεχνικές παραγωγής CNTs.

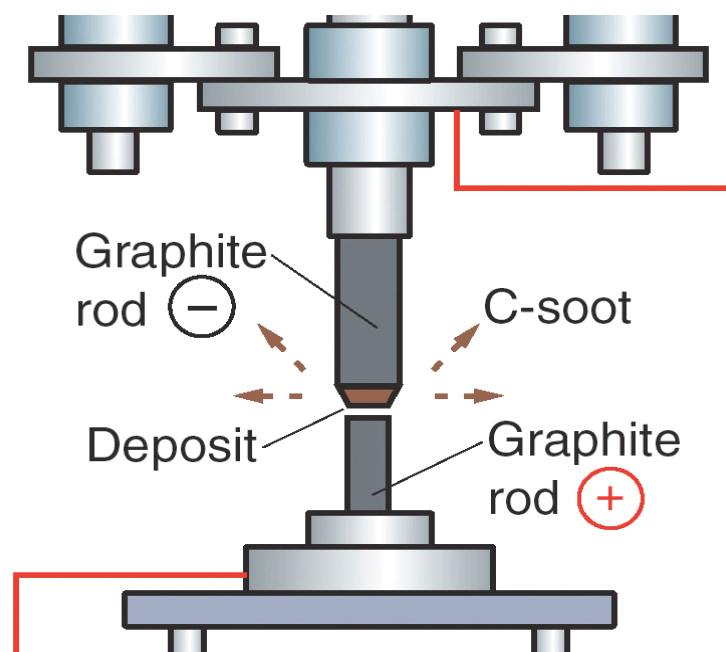
- Τόξου εκκένωσης (arc-discharge)
- Εξάχνωση με laser (laser ablation)

- Χημική απόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition)

3.2.1 ΤΟΞΟ ΕΚΚΕΝΩΣΗΣ

Όπως προαναφέρθηκε αυτή ήταν η πρώτη τεχνική που εφαρμόστηκε από τον Iijima το 1991 και τυχαία οδήγησε στη δημιουργία CNTs, ενώ στην πραγματικότητα το πείραμα προοριζόταν για παραγωγή φουλερενίων.

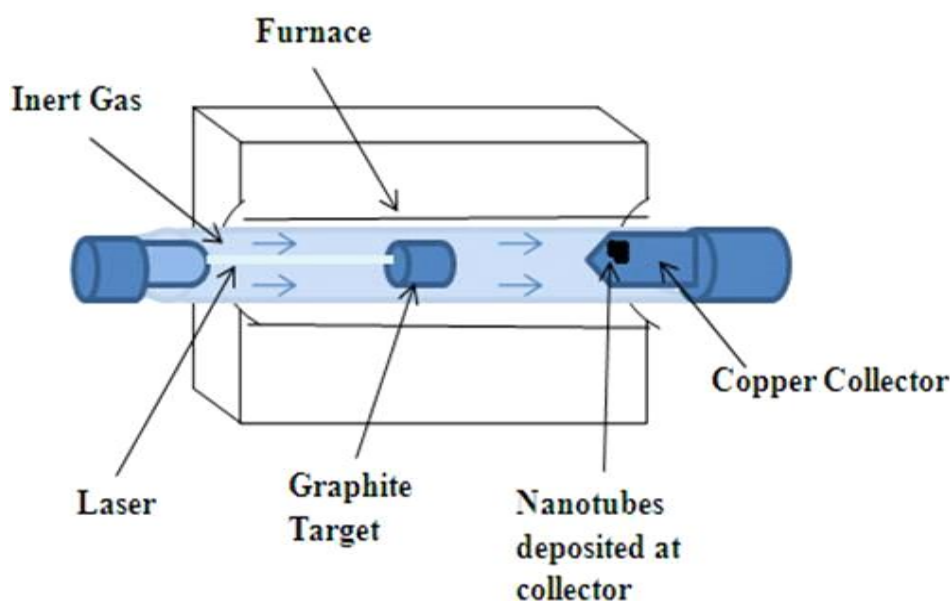
Αυτή η μέθοδος απαιτεί δυο ράβδους από γραφίτη, η μια εκ των οποίων λειτουργεί ως άνοδος ενώ η άλλη ως κάθοδος και στα άκρα τους εφαρμόζεται τάση συνεχούς ρεύματος. Η απόσταση των ηλεκτροδίων είναι περίπου 1mm, το ρεύμα που τα διαπερνά παίρνει τιμές από 50-100 A και η τάση που εφαρμόζεται περίπου 20V, ενώ απαραίτητη είναι και μια γραμμική παροχής αδρανούς αερίου. Αρχικά δεν υπάρχει ρεύμα με την επιβολή της τάσης, αλλά καθώς ο μηχανισμός φέρει τις δυο ράβδους συνεχώς πιο κοντά τότε σταδιακά δημιουργείται τόξο το οποίο σταθεροποιείται. Η άνοδος είναι πιο θερμή από την κάθοδο κι αυτό οφείλεται στις συγκρούσεις των ηλεκτρονίων, οπότε το φαινόμενο της εξάχνωσης πραγματοποιείται στην άνοδο. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι θερμοκρασίες στην περιοχή του τόξου φτάνουν τους 4000K. Μετά από λίγα λεπτά παρατηρούνται τα σχηματιζόμενα υλικά στην κάθοδο τα οποία είναι γραφιτικά συσσωματώματα, εκ των οποίων και νανοσωλήνες. Με τον τρόπο αυτό παράγονται ως επί το πλείστον πολυφλοϊικοί νανοσωλήνες, αλλά με τη ρύθμιση παραμέτρων όπως οι διαστάσεις των ράβδων και χρήση καταλύτη, μπορεί να οδηγήσει και στο σχηματισμό μονοφλοϊικών. Ακολουθεί σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής.



Εικόνα 20: Αναπαράσταση τεχνικής τόξου εκκένωσης

3.2.2 ΕΞΑΧΝΩΣΗ ΜΕ LASER

Αυτή η τεχνική όπως και η προηγούμενη αρχικά χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή φουλερενίων. Με τον καιρό όμως βελτιώθηκε και τελικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή νανοσωλήνων απλού τοιχώματος. Κατά την τεχνική αυτή ένα laser χρησιμοποιείται για να εξαερώσει ένα γραφιτικό στόχο μέσα σε φούρνο ελεγχόμενης ατμόσφαιρας και θερμοκρασίας περίπου 1200° C. Για να υπάρχει παραγωγή CNTs, στον γραφιτικό στόχο γίνεται προσθήκη καταλύτη κοβαλτίου και νικελίου και στη συνέχεια το παραγόμενο υλικό συλλέγεται πάνω σε ένα υδρόψυκτο στόχο. Ακολουθεί σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου.



Εικόνα 21: Αναπαράσταση τεχνικής laser ablation

Οι δυο μέθοδοι που προαναφέρθηκαν περιορίζονται από τον όγκο του δείγματος που μπορούν να παράγουν σε σχέση με την ποσότητα της πηγής άνθρακα. Ακόμα, μετά την παραγωγή του υλικού είναι απαραίτητος ο καθαρισμός έτσι ώστε να διαχωριστούν οι νανοσωλήνες από τα ανεπιθύμητα παραπροϊόντα. Έτσι λοιπόν, λόγω αυτών των περιορισμών γεννήθηκε το κίνητρο για την ανάπτυξη νέων τεχνικών παραγωγής, όπως για παράδειγμα η CVD.

3.2.3 ΧΗΜΙΚΗ ΑΠΟΘΕΣΗ ΑΤΜΩΝ (CVD)

Η πιο απλή, αλλά και πιο ελκυστική μέθοδος για την παραγωγή νανοσωλήνων είναι η χημική απόθεση ατμών. Αυτή η τεχνική είναι κατάλληλη για μεγάλης κλίμακας παραγωγή σε πιο μικρή θερμοκρασία και με μειωμένο κόστος. Ακόμα υπάρχει η δυνατότητα να ελέγχεται η διάμετρος, το μήκος, η μορφολογία καθώς και ο ρυθμός ανάπτυξης του παραγόμενου υλικού, μεταβάλλοντας το μέγεθος των καταλυτικών σωματιδίων και τις συνθήκες της απόθεσης. Αξίζει επίσης να σημειωθεί ότι με τον τρόπο αυτό δημιουργούνται ελάχιστες προσμείξεις, ενώ τα εγκλωβισμένα καταλυτικά

σωματίδια συνήθως βρίσκονται στις άκρες των CNTs, καθιστώντας εύκολη τη διαδικασία καθαρισμού τους. Για την επίτευξη της τεχνικής αυτής απαιτείται η παρασκευή του καταλύτη. Ο καταλύτης που χρησιμοποιείται στη CVD αποτελείται συνήθως από σωματίδια μετάλλου μετάπτωσης (πχ Fe, Ni, Co) ή μείγμα των προηγούμενων διεσπαρμένα σε διάφορα υποστρώματα όπως Si, MgO, , ζεόλιθους και ορυκτά. Πρέπει να σημειωθεί ότι το υπόστρωμα παίζει σημαντικό ρόλο, καθώς έχει να κάνει με τη δραστηριότητα του καταλύτη και την ποιότητα του παραγόμενου υλικού. Οι κρυσταλλίτες του μετάλλου αλληλεπιδρούν με το υπόστρωμα και επηρεάζεται η τάση συσσωμάτωσης των καταλυτικών σωματιδίων σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτή η παράμετρος παίζει σημαντικό ρόλο στη διάμετρο που θα έχουν οι παραγόμενοι νανοσωλήνες. Ακόμα η φύση του καταλύτη παίζει ρόλο στο ρυθμό ανάπτυξης των CNTs, την καθαρότητα και τα δομικά χαρακτηριστικά τους και όπως είναι λογικό άλλοι ευνοούν την ανάπτυξη μονοφλοιικών και άλλοι αυτή των πολυφλοιικών. Γενικά κατά την τεχνική CVD η διάσπαση της πηγής άνθρακα και η ανάπτυξη των νανοσωλήνων, ενεργοποιούνται από την καταλυτική ουσία.

Οι πιο συνηθισμένες πηγές άνθρακα που χρησιμοποιούνται για τη μέθοδο αυτή είναι το μεθάνιο, το αιθυλένιο, το βενζόλιο, το ξυλόλιο και το μονοξειδίο του άνθρακα. Σε παλαιότερη εργασία οι Endo et al. ανέφεραν την ανάπτυξη CNTs από πυρόλυση βενζολίου στους 1100° C, ενώ οι Tacaman et al. παρασκεύασαν πολυφλοιικούς νανοσωλήνες στους 700° C χρησιμοποιώντας πρόδρομη ουσία το ακετυλένιο. Στις δυο προαναφερθείσες περιπτώσεις ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια σιδήρου. Αξίζει στο σημείο αυτό να αναφερθεί ότι οι πρώτοι μονοφλοιικοί νανοσωλήνες παράχθηκαν από τους Dai et al. από CO παρουσία νανοσωματιδίων μολυβδαινίου, ενώ αργότερα αυτό επιτεύχθηκε από σχεδόν όλες τις πρόδρομες ουσίες που έχουν αναφερθεί. Το 2002 οι Maguyama et al. ανέφεραν την πετυχημένη σύνθεση πολύ καθαρών μονοφλοιικών νανοσωλήνων σε χαμηλή θερμοκρασία από αλκοόλη σε υπόστρωμα ζεόλιθου, το οποίο είχε εμποτιστεί με σίδηρο και κοβάλτιο. Έκτοτε η αιθανόλη θεωρείται μία από τις πιο δημοφιλείς πρώτες ύλες για την παραγωγή CNTs.

Η μέχρι τώρα εμπειρία έχει αποδείξει, ότι εφόσον χρησιμοποιείται η χημική απόθεση ατμών ως μέθοδος, για μικρές τιμές θερμοκρασιακού εύρους (600-900° C) ευνοείται η ανάπτυξη πολυφλοιικών νανοσωλήνων, σε αντίθεση με πιο μεγάλες τιμές (900-1200° C) που γενικά αναπτύσσονται μονοφλοιικοί. Ακόμα, οι πρώτοι είναι πιο εύκολο να παραχθούν από μια πληθώρα πρόδρομων ουσιών, σε αντίθεση με τους δεύτερους, οι οποίοι απαιτούν τη χρήση συγκεκριμένων υδρογονανθράκων όπως μονοξειδίο του άνθρακα, μεθάνιο και κάποιους άλλους οι οποίοι παρουσιάζουν πιο μεγάλη σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες.

3.3 ΜΑΖΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ CNTs

Οι αναφορές των εργασιών που έχουν γίνει μέχρι σήμερα παρέχουν τη βασική γνώση που αφορά τη χημεία της σύνθεσης των νανοσωλήνων. Ωστόσο, κάτι τέτοιο δεν είναι αρκετό για το σχεδιασμό βιομηχανικών αντιδραστήρων διότι πρέπει να λυθούν προβλήματα που αφορούν τον καταλύτη και τη μεταφορά θερμότητας και μάζας στον

αντιδραστήρα. Για παράδειγμα από πλευρά μορφολογίας, οι νανοσωλήνες δεν μπορούν να θεωρηθούν ομοιόμορφη ουσία. Η ταχύτητα της κίνησής τους και οι ιδιότητες που αφορούν τη μεταφορά μάζας και θερμότητας, είναι διαφορετικές από αυτές των ρευστών και επίσης είναι δύσκολο να κατεργαστούν. Ο μηχανισμός ανάπτυξης των CNTs ακολουθεί μια ροή συγκρότησης από κάτω προς τα πάνω, κάτι το οποίο αποτελεί ένα ξεχωριστό γεγονός. Ωστόσο η μαζική παραγωγή νανοσωλήνων μπορεί να θεωρηθεί ως μια συνεχής διαδικασία με μακροσκοπική ροή. Για να γίνει λόγος για μαζική παραγωγή, η ανάπτυξη των νανοσωλήνων δεν πρέπει να μελετηθεί μόνο σε ατομικό επίπεδο, αλλά είναι αναγκαίο να ληφθεί υπόψη η νανοδομή τους, καθώς και η αρχιτεκτονική σύμφωνα με την οποία διαμορφώνονται. Βέβαια, υπάρχει ένα γνωστικό χάσμα ανάμεσα στη μικροσκοπική και μακροσκοπική κλίμακα, το οποίο χρήζει περαιτέρω έρευνας. Σε γενικές γραμμές η διαδικασία μαζικής παραγωγής νανοσωλήνων συνοψίζεται στα εξής παρακάτω τμήματα.

1. Αυτοδόμηση των CNTs σε ατομικό επίπεδο, συμπεριλαμβάνοντας τις συνθήκες και το μηχανισμό ανάπτυξής τους, επιλογή και σχεδίαση του καταλύτη και ελεγχόμενη σύνθεση των νανοσωλήνων ξεχωριστά. Πολλά χαρακτηριστικά καθορίζονται στο στάδιο αυτό, όπως για παράδειγμα ο αριθμός των τοιχωμάτων, η διάμετρος, το μήκος, η κρυσταλλικότητα κ.α.
2. Καθώς αναπτύσσεται η δομή των νανοσωλήνων, σχηματίζονται και κάποιες συμπυκνωμένες δομές από CNTs. Αυτή η τάση για δημιουργία συμπυκνωμένων δομών, είναι η γέφυρα μεταξύ της ατομικής δομής και της μαζικής παραγωγής.
3. Το τρίτο τμήμα αφορά τα φαινόμενα μεταφοράς και την κινητική των νανοσωλήνων, συμπεριλαμβάνοντας την υδροδυναμική, τη μεταφορά μάζας και θερμότητας και την απενεργοποίηση του καταλύτη. Οι νανοσωλήνες μπορούν να οργανωθούν και να ευθυγραμμιστούν τυχαία σε συγκεκριμένα συσσωματώματα, όπως συμβαίνει και με τα πολυμερή. Λόγω των ξεχωριστών ιδιοτήτων που έχουν οι νανοσωλήνες, η τροποποίηση της υδροδυναμικής συμπεριφοράς των νανοϋλικών στον αντιδραστήρα, είναι το κύριο πρόβλημα αλλά ταυτόχρονα και το κλειδί για το σωστό σχεδιασμό αντιδραστήρα μαζικής παραγωγής.
4. Στο σημείο αυτό πρέπει να ληφθούν υπόψη οι περιβαλλοντολογικές επιπτώσεις που μπορεί να επιφέρει η μαζική παραγωγή CNTs. Ο σκοπός είναι να βελτιωθεί η καθημερινότητα, μέσω της χρήσης προηγμένων υλικών και επειδή τα υλικά αυτά γίνονται συνεχώς πιο δημοφιλή, κρίνεται αναγκαίο να μελετηθούν όλοι οι πιθανοί κίνδυνοι.

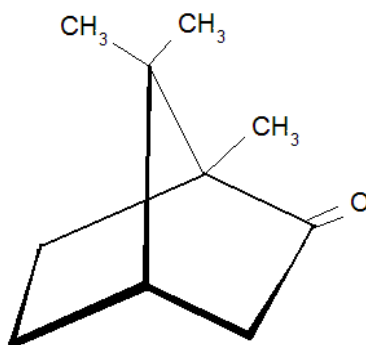


Εικόνα 22: Αντιδραστήρας CVD βιομηχανικού τύπου

Στην παραπάνω εικόνα γίνεται αντιληπτό το μέγεθος ενός βιομηχανικού τύπου αντιδραστήρα. Με τέτοιου τύπου διατάξεις μπορεί να επιτευχθεί παραγωγή της τάξης των 3kg/h.

3.4 ΚΑΜΦΟΡΑ ΩΣ ΠΡΟΔΡΟΜΗ ΠΡΩΤΗ ΥΛΗ

Όσο αφορά τις πρώτες ύλες που μπορούν να χρησιμοποιηθούν δεν έχει αναφερθεί καθόλου η καμφορά. Αυτή η ουσία συλλέγεται εύκολα από το αντίστοιχο δέντρο και είναι άσπρη κρυσταλλική, συμπεριλαμβάνοντας μια μοριακή δομή τύπου κελιού. Εδώ και πολλά χρόνια η καμφορά αξιοποιείται από την ιατρική σε χώρες της Ασίας, αλλά παραμένει σχετικά άγνωστη στον δυτικό πολιτισμό. Μια από τις εφαρμογές της σήμερα είναι η χρήση της ως πλαστικοποιητής. Επειδή είναι φυσικό προϊόν, αποτελεί ταυτόχρονα οικολογική λύση για τις διάφορες εφαρμογές και επίσης είναι εύκολο να καλλιεργηθεί και να παραχθεί σε μεγάλες ποσότητες, γεγονός που την καθιστά ανανεώσιμη.



Εικόνα 23: Η δομή του μορίου της καμφοράς

Η πρώτη φορά που χρησιμοποιήθηκε καμφορά στον τομέα της ναυτεχνολογίας ήταν από την ομάδα των Sharon et al. οι οποίοι ανέφεραν τη σύνθεση φουλερενίων. Το γεγονός αυτό πυροδότησε την ιδέα για παραγωγή CNTs με βάση την καμφορά. Από

τότε έχει γίνει αρκετή έρευνα και προσπάθεια πάνω στο κομμάτι αυτό με ιδιαίτερα ενθαρρυντικά αποτελέσματα, καθώς έχουν παραχθεί πολυφλουικοί και μονοφλουικοί νανοσωλήνες σε υποστρώματα χαλαζία και πυριτίας με την τεχνική της χημικής απόθεσης ατμών.

Ερευνητές του πανεπιστημίου του Meijo ανέφεραν τεράστια παραγωγή νανοσωλήνων από καμφορά. Χρησιμοποιώντας έναν απλό CVD αντιδραστήρα (γυάλινος σωλήνας μήκους ενός μέτρου και διαμέτρου 55mm) και 12 γραμμάρια καμφοράς πάνω σε 0,6g σκόνης ζεολίθου εμποτισμένης με σίδηρο και κοβάλτιο, παράγααν 6,6g νανοσωλήνων καθαρότητας μεγαλύτερης της τάξης του 91%. Πριν από την έναρξη της διαδικασίας το σκαφίδιο του ζεολίθου είχε μήκος 1,5mm και μετά τη διεκπεραίωση του πειράματος αυξήθηκε στα 150mm και για το λόγο αυτό οι συγγραφείς του άρθρου κάνουν λόγο για «gigas CNTs growth». Η αποδοτικότητα του συστήματος καμφορά-νανοσωλήνες για την συγκεκριμένη περίπτωση είναι λίγο μεγαλύτερη από 50%, ποσοστό μεγαλύτερο από όλες τις άλλες πρόδρομες ουσίες. Έχουν γίνει πολλές άλλες μελέτες που αφορούν το συγκεκριμένο ζήτημα οι οποίες καταλήγουν σε μεγάλες παραγωγές νανοσωλήνων. Τα συμπεράσματα των περισσότερων μελετών είναι αποτέλεσμα της παρατήρησης μέσω της μικροσκοπίας. Από βιομηχανικής απόψεως όμως η αποδοτικότητα-παραγωγικότητα της διαδικασίας υπολογίζεται με βάση το ποσό της πρώτης ύλης που χρησιμοποιείται προς το τελικό προϊόν και η σχετική βιβλιογραφία των νανοσωλήνων παρουσιάζει έλλειμμα ως προς το κομμάτι αυτό. Πρόσφατα διεξήχθη έρευνα από τους Montoro et al. η οποία συνέκρινε την αποτελεσματικότητα που έχουν διάφορες αλκοόλες και κετόνες ως πρώτη ύλη για την παραγωγή CNTs. Η πιο αποδοτική ουσία βρέθηκε ότι είναι η ακετόνη (πιο κατάλληλη κι από την αιθανόλη) κι αυτό το γεγονός ενισχύει την άποψη για την καταλληλότητα της καμφοράς μιας και αυτή ανήκει στην οικογένεια με τις κετόνες. Ακόμα, πιο πρόσφατα οι Musso et al. μελέτησαν τη θερμική αποσύνθεση της καμφοράς, της κυκλοεξανόλης και της αιθανόλης στους 900°C, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη φερροσίνη και το αποτέλεσμα ήταν ότι η καμφορά έδωσε την πιο μεγάλη παραγωγή σε νανοσωλήνες με ταυτόχρονα την πιο καλή κρυσταλλικότητα.

Η αποτελεσματικότητα της καμφοράς μπορεί να αποδοθεί σε πληθώρα παραγόντων οι οποίοι συνοψίζονται περιληπτικά παρακάτω.

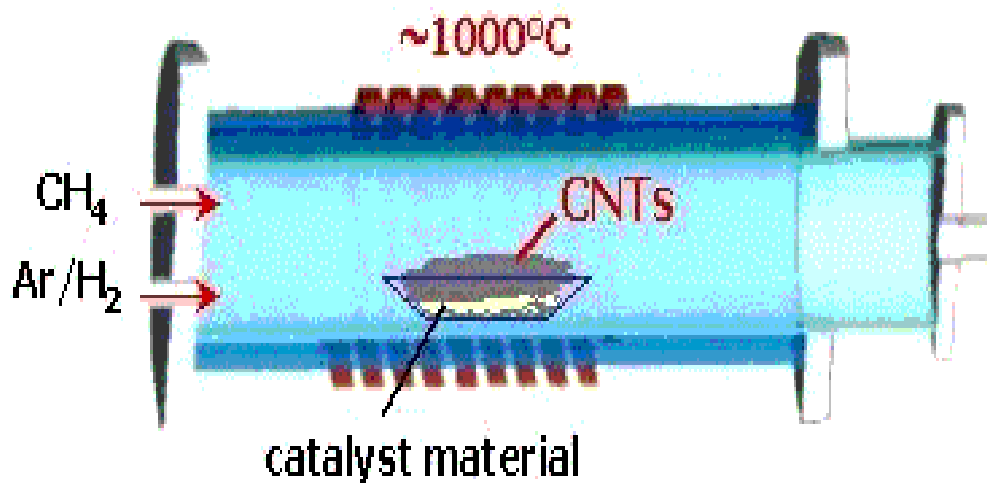
- Οι δομές άνθρακα τύπου κελιού, προσφέρουν ευκολία στο μετασχηματισμό σε φουλερένια και CNTs.
- Η ανάπτυξη νανοσωλήνων σε μορφή δακτυλίου, θεωρητικά οδηγεί σε πιο μεγάλους ρυθμούς σύνθεσης του προϊόντος.
- Πρόδρομες ουσίες με μεγάλη περιεκτικότητα σε άνθρακα (79% κατά βάρος για την καμφορά), οδηγούν σε πιο μεγάλες παραγωγές.
- Η αφθονία σε υδρογόνο και η παρουσία του οξυγόνου στο μόριο της καμφοράς, συνεπάγεται καλό συντονισμό όσο αφορά τη μείωση οξειδίων των μετάλλων καθώς και του άμορφου άνθρακα.

3.5 ΤΥΠΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΩΝ

Στην ενότητα που ακολουθεί θα εξεταστούν τα ήδη των αντιδραστήρων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη μέθοδο χημικής απόθεσης ατμών.

3.5.1 FIXED-BED ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ

Οι οριζόντιοι αντιδραστήρες παραδοσιακά χρησιμοποιούνται εδώ και καιρό για τη σύνθεση CNTs. Το υπόστρωμα με τον καταλύτη που αποτελούν την καταλυτική κλίνη (bed) τοποθετούνται στο κέντρο της ισοθερμοκρασιακής περιοχής του αντιδραστήρα σε στερεή μορφή (fixed bed). Οι ατμοί της πηγής του άνθρακα εισέρχονται στον αντιδραστήρα για περίπου 10-60 λεπτά όπου και λαμβάνει χώρα η σύνθεση των νανοσωλήνων. Για πιο μεγάλους χρόνους απόθεσης υπάρχει ο κίνδυνος δημιουργίας άμορφου άνθρακα. Στη συνέχεια ο σωλήνας, ο οποίος μπορεί να είναι είτε γυάλινος είτε από ανοξείδωτο χάλυβα, αφήνεται να ψυχθεί οπότε και συλλέγονται οι παραχθέντες νανοσωλήνες. Ακολουθεί σχηματική αναπαράσταση αυτού του τύπου του αντιδραστήρα.



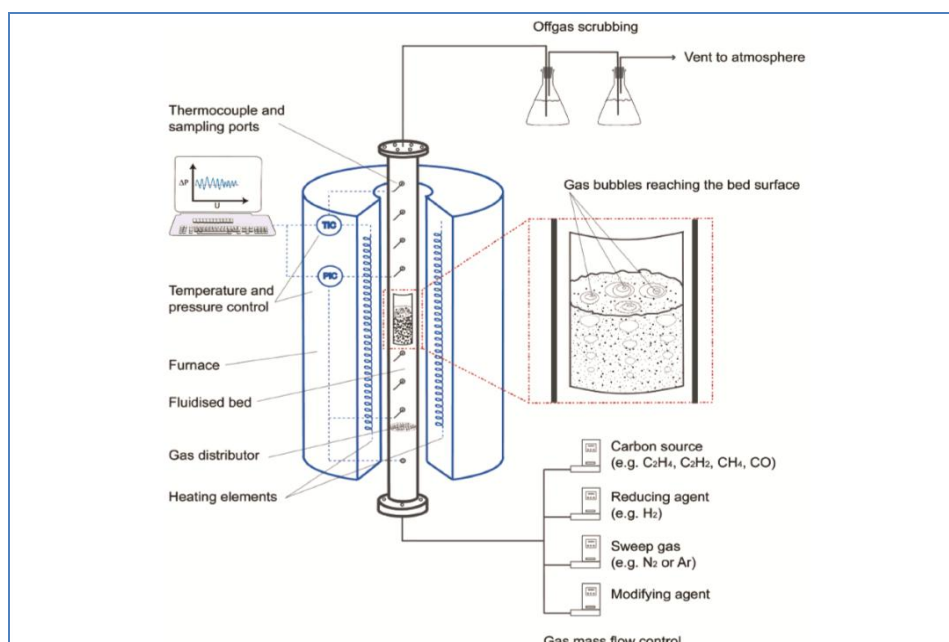
Εικόνα 24: Αντιδραστήρας σταθερής κλίνης

Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι η σχετική με αυτού του τύπου τον αντιδραστήρα βιβλιογραφία, σχετίζεται με τη μελέτη του μηχανισμού ανάπτυξης των νανοσωλήνων μέσω της χημικής απόθεσης ατμών. Επίσης σε παλιότερες μελέτες που έχουν γίνει φαίνεται να χρησιμοποιείται ποσότητα καταλύτη μικρότερη του ενός γραμμαρίου. Μεγαλύτερες ποσότητες σε σκόνη καταλύτη μένουν στο κάτω μέρος της κλίνης με συνέπεια να αντιμετωπίζονται περιορισμοί διάχυσης, οπότε και μειώνεται η συνολική δραστηριότητα του καταλύτη. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και πειραματικώς, καθώς το συνολικό ποσό άνθρακα που εναποτίθεται όταν χρησιμοποιείται ένα

γραμμάριο καταλύτη είναι το ίδιο με αυτό της περίπτωσης που χρησιμοποιείται μισό. Άλλες πειραματικές μελέτες έχουν αποδείξει ότι σημαντικό ρόλο για τη σύνθεση CNTs παίζει και η επιφάνεια επαφής. Έτσι, χρησιμοποιώντας δυο σκαφίδια με τη ίδια ποσότητα καταλύτη αντί του ενός η παραγωγή νανοσωληνών μπορεί σχεδόν να τριπλασιαστεί. Βέβαια, αυτό είναι ανασταλτικός παράγοντας όσο αφορά τη χρήση αυτού του είδους αντιδραστήρα, για τη σύνθεση CNTs σε μεγάλη κλίμακα.

3.5.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΡΕΥΣΤΟΣΤΕΡΕΑΣ ΚΛΙΝΗΣ

Εκτός της σταθερής κλίνης, υπάρχει και άλλος τύπος διάταξης που αξιοποιείται από τη μέθοδο της χημικής απόθεσης ατμών και είναι ο αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης (fluidized bed), ο οποίος προάγει τη διαδικασία σύνθεσης νανοσωληνών άνθρακα. Παρακάτω φαίνεται και σχηματικά μια τυπική διάταξη του τύπου αυτού.



Εικόνα 25: Αντιδραστήρας ρευστοστερεάς κλίνης

Όπως φαίνεται τα κύρια μέρη του συστήματος είναι ένας κυλινδρικός σωλήνας τοποθετημένος κάθετα σε ένα φούρνο υψηλών θερμοκρασιών και επίσης υπάρχει η δυνατότητα οι παράμετροι της διαδικασίας να ελέγχονται από υπολογιστικό σύστημα. Ακόμα, συνηθίζεται να εγκαθίστανται συστήματα τα οποία μειώνουν τη ροή της εξόδου, καθαριστές των εξερχόμενων αερίων και κυκλώνες, για περιβαλλοντικούς κυρίως λόγους.

Μια τέτοια διάταξη μπορεί να παρομοιαστεί με ένα κρεβάτι, μέσα στο οποίο υπάρχουν σωματίδια τα οποία συμπεριφέρονται ως ρευστό. Η πτώση της πίεσης κατά μήκος του κρεβατιού αυξάνεται καθώς αυξάνει η ταχύτητα του ρευστού (U) εξαιτίας της τριβής. Με την αύξηση της U , η άνωση που ασκείται από το ρευστό στα σωματίδια

αυξάνεται μέχρι να εξισωθεί με το βάρος τους. Η ρευστοποίηση λαμβάνει χώρα στο σημείο αυτό με ελάχιστο ρυθμό ρευστοποίησης ο οποίος συμβολίζεται με \dot{m} . Γενικά οι ρευστοστερεές κλίνες λειτουργούν στην περιοχή του συστήματος ρευστοποιητικής συσσωμάτωσης όπου η ταχύτητα είναι 3-6 φορές μεγαλύτερη από τη v_c . Η μεταφορά μάζας και θερμότητας στο σύστημα αυτό είναι η μέγιστη δυνατή.

Είναι ευρέως γνωστό ότι ο συντελεστής μεταφοράς θερμότητας από το αέριο στα σωματίδια είναι γενικά μικρός, με εύρος τιμών από 5-20 W/(K) και το γεγονός αυτό θέτει περιορισμούς σε κάθε σύστημα αερίου-στερεού. Ωστόσο η μεγάλη επιφάνεια που οφείλεται στα μικροσκοπικά σωματίδια περιορίζει το προηγούμενο πρόβλημα. Επίσης με τη μέθοδο της ρευστοστερεάς κλίνης μπορεί να γίνει ευκολότερα κατανοητός ο ρόλος της θερμοκρασίας για την ανάπτυξη των νανοσωλήνων. Καθοριστικό ρόλο εκτός της θερμοκρασίας παίζει και η μεταφορά μάζας. Η καλή ανάμιξη που επιτυγχάνεται σε καλοσχεδιασμένα συστήματα προάγει την καλή ομοιογενοποίηση παντού, χωρίς να υπάρχουν στάσιμες περιοχές. Συνεπώς όλα τα καταλυτικά σωματίδια έρχονται σε επαφή με το αέριο τροφοδοσίας και συμμετέχουν στην αντίδραση, δίνοντας μια καλύτερη ένδειξη της παραγωγής ανά μονάδα βάρους καταλύτη συγκριτικά με τους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης.

Στα πιο πολλά ετερογενή συστήματα, πιο μεγάλη διαθέσιμη επιφάνεια από καταλυτικά σωματίδια, θεωρείται πλεονέκτημα όσο αφορά τις χημικές αντιδράσεις. Για την περίπτωση της σύνθεσης νανοσωλήνων ακόμα πιο μεγάλη διαθέσιμη επιφάνεια θα ήταν εφικτή με τη χρήση νανοσωματιδίων και σχετικά με το ζήτημα αυτό ήδη έχουν αρχίσει οι σχετικές έρευνες.

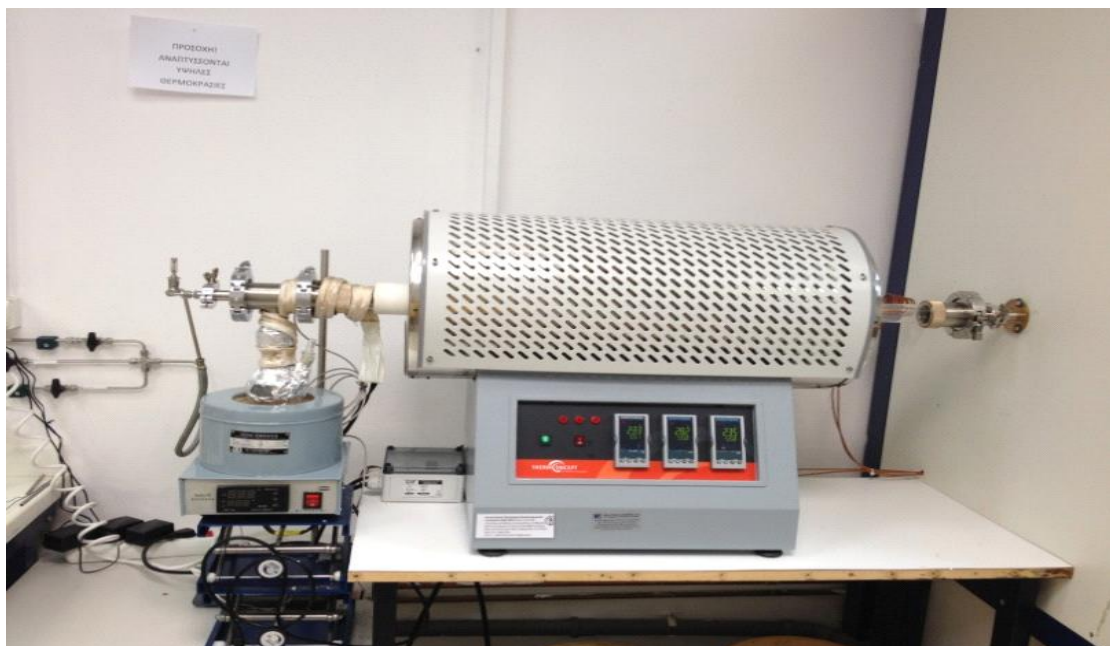
3.6 ΣΥΣΤΗΜΑ ΠΟΥ ΕΠΙΛΕΧΘΗΚΕ

Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας, το σύστημα που επιλέχθηκε για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα αποτελείται από έναν οριζόντιο φούρνο, μέσα στον οποίο τοποθετείται γυάλινος σωλήνας, όπου και πραγματοποιείται η σύνθεση των νανοσωλήνων. Σαν πρόδρομη πρώτη ύλη, επιλέχθηκε η καμφορά η οποία πριν την έναρξη του πειράματος, αναμειγνύεται με φερροσίνη.

3.7 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.7.1 ΑΡΧΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων φαίνεται στην παρακάτω φωτογραφία.

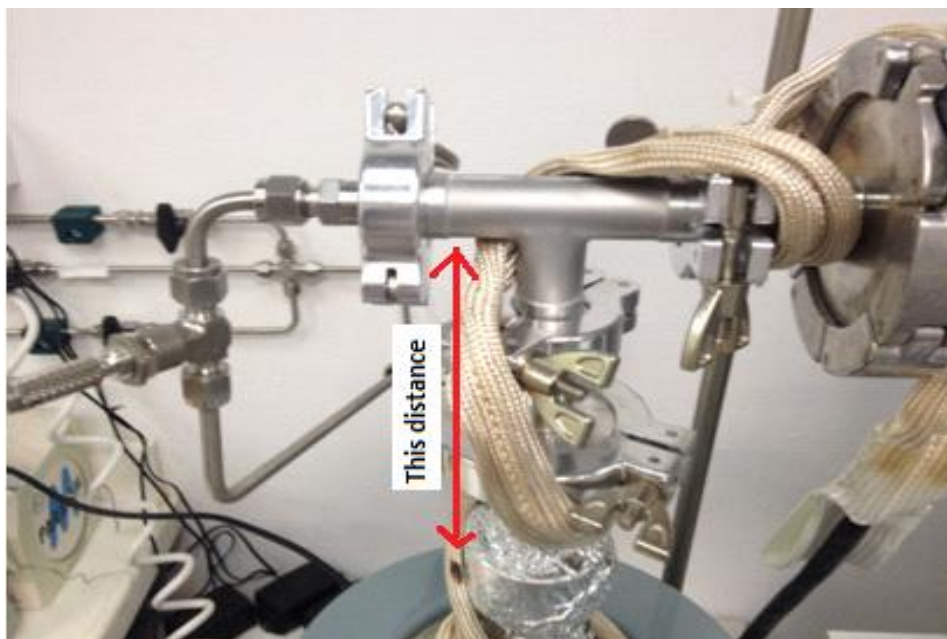


Εικόνα 26

Βασικό συστατικό της διάταξης αποτελεί ο φούρνος τριών ζωνών (μήκους 80cm) μέσα στον οποίο λαμβάνει χώρα η παραγωγή νανοσωλήνων, στο κέντρο του οποίου υπάρχει οριζόντιος κεραμικός σωλήνας εξωτερικής διαμέτρου 50mm εντός του οποίου τοποθετείται σωλήνας χαλαζία (quartz tube) εξωτερικής διαμέτρου 38mm και εσωτερικής διαμέτρου 36mm.

Ως πηγή άνθρακα έχει επιλεγεί η καμφορά και καταλύτης η φερροσίνη. Αυτό το μίγμα το οποίο βρίσκεται σε στερεή μορφή τοποθετείται μέσα σε σφαιρική φιάλη και κατόπιν επιβάλλεται θέρμανση σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από το σημείο εξάτμισης του διμερούς μίγματος των αντιδρώντων ($\sim 220^{\circ}\text{C}$) με τη βοήθεια ενός μανδύα όπως φαίνεται στην **Εικόνα 26**. Αέριο άζωτο χρησιμοποιείται ως φέρον αέριο με σκοπό να οδηγηθεί το αντιδρών μίγμα στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Στο στόμιο της φιάλης προσαρμόζεται κατάλληλη συνδεσμολογία, με εξαρτήματα από ανοξείδωτο χάλυβα, ώστε να μπορεί το αέριο που παράγεται να οδηγείται προς τον σωλήνα. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι στη στατικότητα του όλου συστήματος σημαντικό ρόλο παίζουν οι ορθοστάτες που έχουν τοποθετηθεί στην είσοδο και την έξοδο της διάταξης.

Η αρχική συνδεσμολογία της φιάλης με το σωλήνα απεικονίζεται στην **Εικόνα 27**.



Εικόνα 27

Στην παραπάνω φωτογραφία διακρίνεται και η είσοδος της ροής του αζώτου από την αριστερή πλευρά, μέσω του λεπτού σωλήνα, η οποία είναι 350ml/min. Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται η είσοδος του παραγόμενου αερίου στο εσωτερικό του φούρνου όπου η θερμοκρασία έχει ρυθμιστεί στους 800° C. Τα μειονεκτήματα αυτού του τρόπου σύνδεσης είναι η μεγάλη απόσταση του κυρίου άξονα της ροής από το στόμιο της φιάλης και η μικρή διάμετρος του ταφ, η οποία περιορίζει τη ροή. Ως αποτέλεσμα των προηγούμενων, αυτό που παρατηρήθηκε ήταν η επαναστεροποίηση των πρώτων υλών, δηλαδή της καμφοράς και της φερροσίνης στα μεταλλικά τοιχώματα των εξαρτημάτων με συνέπεια η συγκεκριμένη διάταξη να μην οδηγήσει στην παραγωγή νανοσωλήνων.

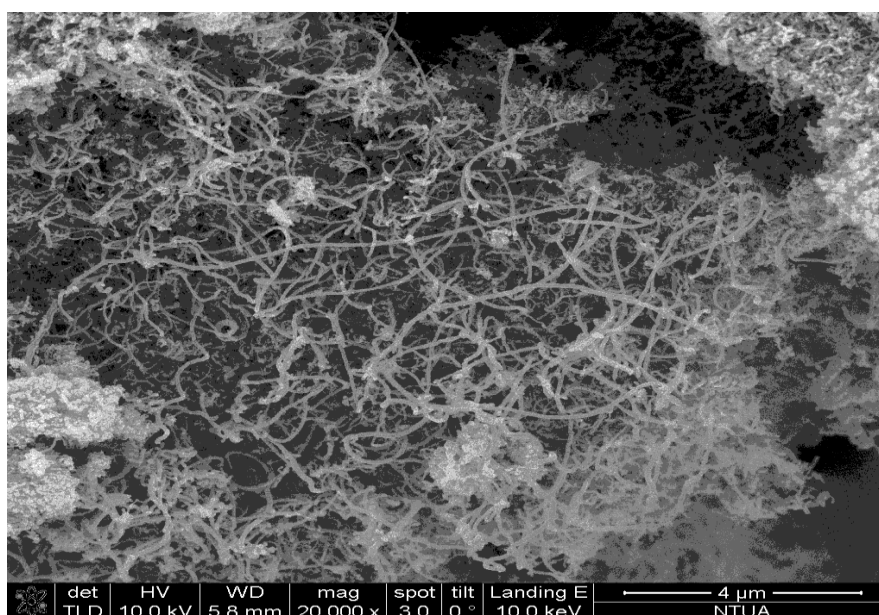
3.7.2. ΠΡΩΤΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΝΑΝΟΔΟ ΜΗΜΕΝΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Με σκοπό την αντιμετώπιση των προβλημάτων που προαναφέρθηκαν ήταν να μειωθεί η απόσταση που διανύει το αέριο μίγμα των πρώτων υλών μέχρι να φτάσει στον αντιδραστήρα. Για αυτό τον λόγο, πραγματοποιήθηκε αλλαγή της γεωμετρίας της σφαιρικής φιάλης από κάθετη σε οριζόντια. Ακολουθεί συγκριτική φωτογραφία των δυο γεωμετριών.

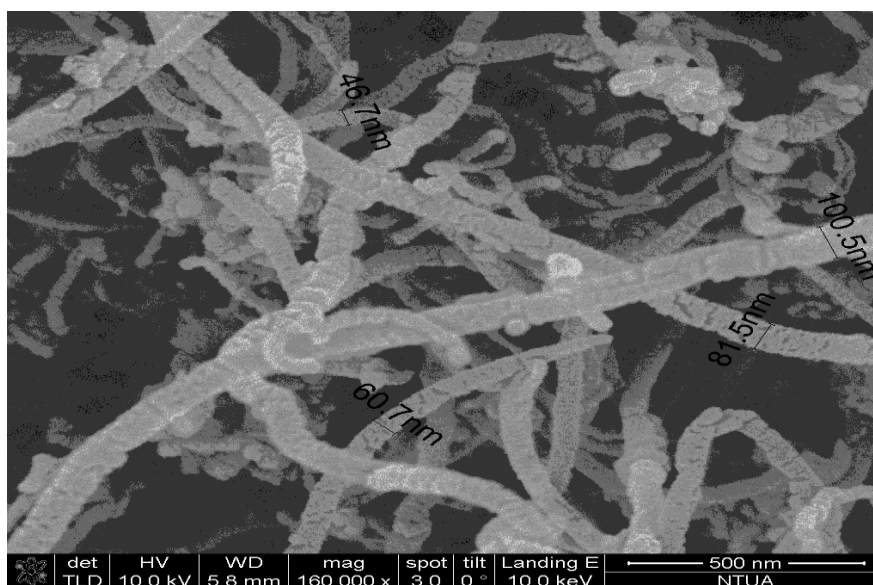


Εικόνα 28: Σύγκριση διαφορετικών γεωμετριών της φιάλης

Με την αλλαγή αυτή που πραγματοποιήθηκε στη διάταξη, το πρόβλημα της επαναστερεοποίησης ξεπεράστηκε με επιτυχία και επιτεύχθηκε παραγωγή CNTs (περίπου 0,2 gr). Πιο συγκεκριμένα οι ποσότητες των αντιδρώντων που χρησιμοποιήθηκαν, ήταν 4gr καμφοράς και 0,2gr φερροσίνης. Βέβαια, παρότι τα αποτελέσματα είναι ενθαρρυντικά σε σχέση με αυτά της αρχικής διάταξης, η ποσότητα του παραγόμενου προϊόντος είναι εξαιρετικά μικρή. Η προσοχή λοιπόν στην περίπτωση αυτή πρέπει να στραφεί στην αύξηση της παραγωγικότητας της διεργασίας η οποία συσχετίζεται άμεσα με τον ρυθμό εξάτμισης των αντιδρώντων. Στη συνέχεια παραθέτονται οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) των νανოსωλήνων που παράχθηκαν.



Εικόνα 29



Εικόνα 30

Η πρώτη εικόνα είναι μεγεθυμένη x20.000, ενώ η δεύτερη x160.000 και διακρίνονται ινώδης δομές άνθρακα. Η διάμετρος των δομών που παράχθηκαν κυμαίνεται από 45 έως 100.

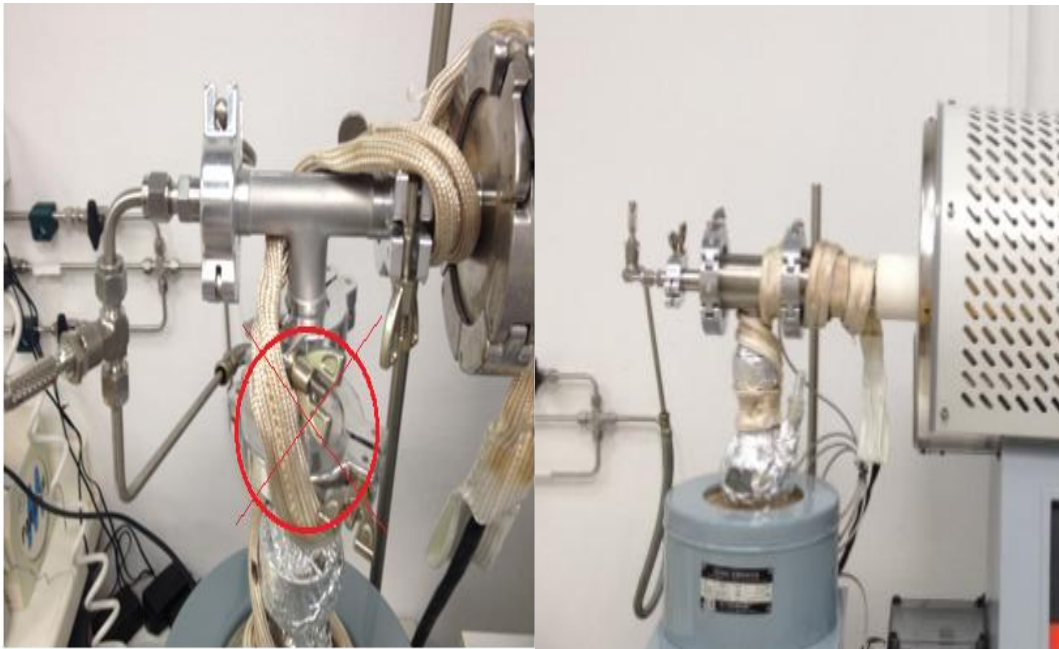
Η τροποποιημένη γεωμετρία της διάταξης πλεονεκτεί σε σύγκριση με την αρχική, καθώς πλέον έχει επιτευχθεί η παραγωγή προϊόντος. Εφόσον όμως ο σκοπός των σχεδιαστικών τροποποιήσεων είναι η βέλτιστη απόδοση του συστήματος, τα αποτελέσματα των πειραμάτων δεν είναι καθόλου ικανοποιητικά διότι η παραγωγή υλικού πραγματοποιήθηκε σε πολύ μικρές ποσότητες εν συγκρίσει με τη μάζα τροφοδοσίας. Ένα ακόμα αρνητικό στοιχείο που χρήζει άμεσης επίλυσης, είναι η άμεση εξασφάλιση μεγαλύτερης ποσότητας πρώτων υλών προς χρήση, καθώς δεν μπορεί να εκμεταλλευτεί ολόκληρος ο όγκος της φιάλης.

3.7.3 ΔΕΥΤΕΡΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ

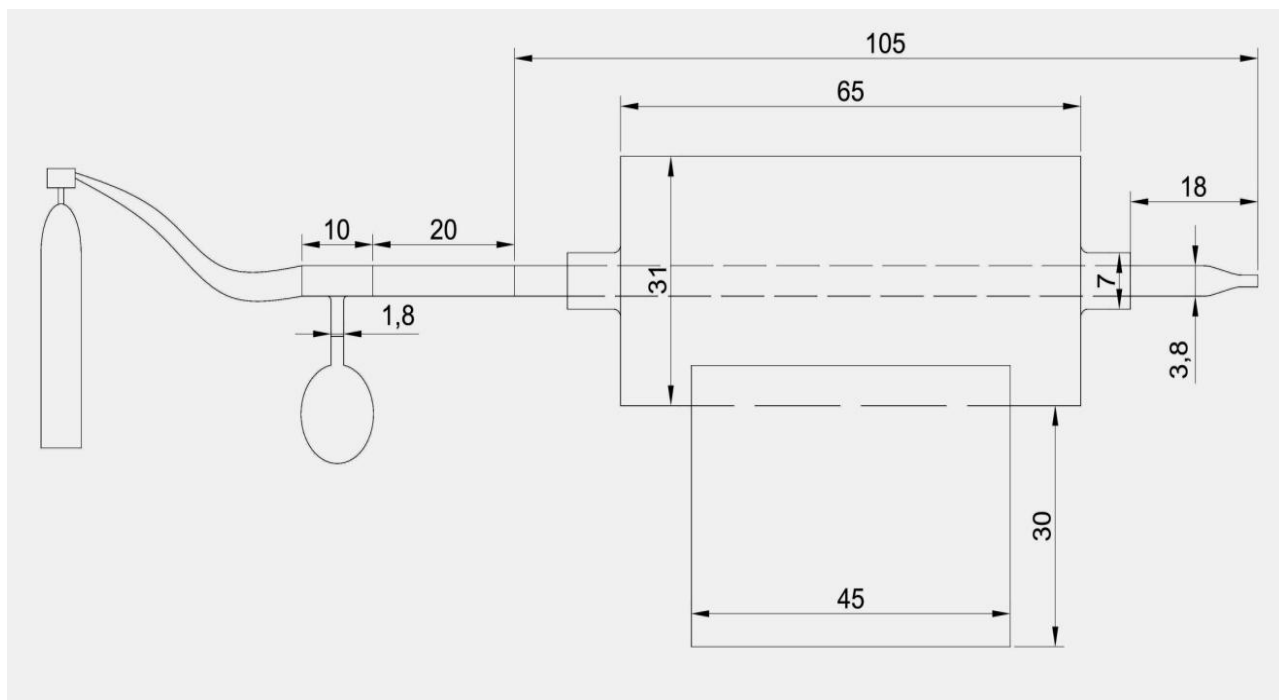
Παρόλα αυτά λοιπόν, η τροποποιημένη διάταξη συνεχίζει να παρουσιάζει προβλήματα. Κατόπιν επανεξέτασης των παραμέτρων λειτουργίας, το συμπέρασμα είναι πως η θέση της γυάλινης φιάλης είναι μειονέκτημα, καθώς δεν επιτυγχάνεται πλήρωση του όγκου της, καθώς και σωστή θέρμανση της μάζας των αντιδρώντων. Βέβαια, αποτέλεσε ένα κρίσιμο μεταβατικό στάδιο καθώς επιβεβαιώθηκε ότι η μεγάλη απόσταση που έπρεπε να διανύσουν οι ατμοί μέχρι να οδηγηθούν στον αντιδραστήρα, ήταν το κύριο πρόβλημα.

Κατά τη δεύτερη τροποποίηση, οι αλλαγές αφορούν τις διαστάσεις της συνδεσμολογίας και τη γεωμετρία της φιάλης η οποία τοποθετήθηκε ξανά στην αρχική κάθετη θέση. Για την υλοποίηση αυτής της ιδέας, ήταν απαραίτητη η σχεδίαση και κοπή καινούριου εξαρτήματος από ανοξείδωτο χάλυβα (σύνδεση ταφ),

το οποίο σκοπό έχει να διευκολύνει τη ροή των ατμών των αντιδρώντων. Η κύρια διάμετρός του είναι ίδια με αυτή του γυάλινου σωλήνα (38mm) και στο στόμιο του προσαρμόζεται απευθείας η φιάλη ώστε να επιτευχθεί η μικρότερη δυνατή απόσταση. Η παροχή του αζώτου εξασφαλίζεται από την αριστερή πλευρά του ταφ, όπως γινόταν και αρχικά. Ακόμα, ο σχεδιασμός αυτός επιτρέπει τη χρησιμοποίηση μεγαλύτερης ποσότητας αντιδρώντων (καμφορά φερροσίνη) και εκμετάλλευση ολόκληρου του όγκου της φιάλης. Η θέρμανση εξασφαλίζεται με τη χρήση μανδύα και όχι μέσω θερμαντικής πλάκας όπως στην πρώτη τροποποίηση, γεγονός το οποίο συνεισφέρει στην ομοιόμορφη μεταφορά θερμότητας. Στη συνέχεια ακολουθεί συγκριτική φωτογραφία των δυο συνδέσεων καθώς και μηχανολογικό σχέδιο της νέας διάταξης.



Εικόνα 31: Σύγκριση συνδεσμολογίας Ταφ πριν και μετά την τροποποίηση



Μηχανολογικό σχέδιο 4

Με την ολοκλήρωση των πειραμάτων μετά την ολοκλήρωση της δεύτερης τροποποίησης η παραγωγή προϊόντος ήταν παρόμοια με την προηγούμενη περίπτωση, παρά το γεγονός ότι πλέον μπορούσε να χρησιμοποιηθεί πιο μεγάλη ποσότητα καμφοράς με φερροσίνη. Η γεωμετρία της συνδεσμολογίας της πειραματικής διάταξης, λαμβάνοντας βέβαια υπόψη παρόμοιες προηγούμενες εργασίες, δε φαίνεται να αποτελεί μειονέκτημα. Είναι όμως γνωστό, ότι ο ρυθμός της παραγωγής των ατμών του προϊόντος επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη σύνθεση των νανοσωλήνων. Έχοντας πλέον μια πιο λειτουργική συνδεσμολογία, η προσοχή ως φυσικό επακόλουθο, στρέφεται στον τρόπο θέρμανσης των πρώτων υλών.

3.7.4 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Ένα ακόμα σημείο που πρέπει να αναφερθεί και αφορά το μέγεθος της παραγωγής νανοσωλήνων, είναι το υλικό από το οποίο αποτελείται ο σωλήνας. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με γυάλινο σωλήνα, όμως από σχετική έρευνα που πραγματοποιήθηκε, φαίνεται ότι ο χάλυβας υπερτερεί ως υλικό. Το πρώτο και προφανές πλεονέκτημα του ανοξειδωτού χάλυβα είναι η σκληρότητά του, γεγονός το οποίο τον καθιστά λιγότερο αναλώσιμο από το γυάλινο, καθώς κατά τη διαδικασία της τοποθέτησης και του καθαρισμού του, τα ραγίσματα και τα σπασίματα ήταν αρκετά συχνό φαινόμενο. Το άλλο πλεονέκτημα αφορά την πιο ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας. Στην περίπτωση του γυάλινου σωλήνα η παραγωγή του υλικού παρατηρήθηκε στην κεντρική περιοχή του. Όταν χρησιμοποιείται μεταλλικός σωλήνας ουσιαστικά εκμεταλλεύεται πιο μεγάλη περιοχή του φούρνου και εξάλλου ο

χάλυβας όντας σίδηρος ως επί το πλείστον, αποτελεί κατά κάποιον τρόπο από μόνος του καταλύτη. Βέβαια στην περίπτωση αυτή κρίνεται αναγκαία η προσθήκη συστήματος εξωτερικής ψύξεως του σωλήνα στα άκρα του, διότι οι υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται είναι σε θέση να επηρεάσουν τα πολυμερή υλικά που χρησιμοποιούνται για εξασφάλιση στεγανότητας στην είσοδο και την έξοδο του συστήματος. Επίσης ακόμα μια πρόταση αποτελεί η κατάργηση της γυάλινης φιάλης. Οι πρώτες ύλες θα εισάγονται στο άκρο της εισόδου του μεταλλικού σωλήνα, ώστε να παρακαμφθεί η δυσκολία που παρουσιάζουν οι ατμοί τους να εισέλθουν στον κεντρικό άξονα ροής.



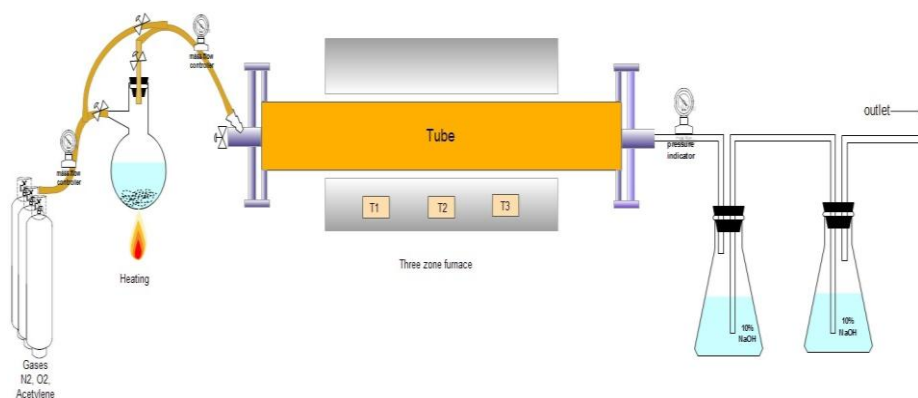
Εικόνα 32: Αντιδραστήρας με μεταλλικό σωλήνα

Στην παραπάνω εικόνα διακρίνεται μια παρόμοια διάταξη, στην οποία όμως γίνεται χρήση μεταλλικού σωλήνα. Οι βάσεις στα άκρα του έχουν τοποθετηθεί με σκοπό την καλύτερη στατικότητα του συστήματος αλλά και για να εξασφαλιστεί η μη επαφή με τα τοιχώματα της εσωτερικής κοιλότητας του αντιδραστήρα, διότι σε αντίθετη περίπτωση λόγω της ανάπτυξης μεγάλων θερμοκρασιών, υπάρχει μεγάλη πιθανότητα αστοχίας υλικού.

3.7.5 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΕΞΟΔΟΥ

Η διεξαγωγή των πειραμάτων για την παραγωγή CNTs, έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή υδρογονανθράκων λόγω ατελούς καύσης, καθώς και την μεταφορά λόγω της ροής των αερίων, νανοσωματιδίων. Τα προϊόντα αυτά, μεταφέρονται στην ατμόσφαιρα μέσω της εξόδου του συστήματος συμβάλλοντας στην ρύπανση του περιβάλλοντος. Αυτό το γεγονός αποτελεί μια σημαντική παράμετρο που αφορά την παραγωγική διαδικασία και χρήζει άμεσης αντιμετώπισης. Όσο αφορά την εργαστηριακή πειραματική διάταξη, η πρόταση για τη μείωση των ανεπιθύμητων εκπομπών συμπεριλαμβάνει την παρεμβολή δυο κλειστών γυάλινων συσκευών που εμπεριέχουν διάλυμα (NaOH), ενώ στην αρχική τα παραγόμενα αέρια οδηγούνταν στο περιβάλλον. Αυτή η προσθήκη ουσιαστικά λειτουργεί ως παγίδα κυρίως για τα σωματίδια. Ένα αντιμετωπίζεται και το πιθανό φράξιμο των σωληνώσεων λόγω της

εναπόθεσής τους στα εσωτερικά τοιχώματα, γεγονός το οποίο θα παρεμπόδιζε την ομαλή ροή των αερίων και κατ' επέκταση την ομαλή λειτουργία των πειραμάτων. Επίσης, η μείωση της διατομής λόγω του τρόπου της συνδεσμολογίας του σωλήνα από χαλαζία με το σύστημα της εξόδου, πραγματοποιούνταν απότομα και μη γραμμικά (από τα 36mm στα 9mm), παρεμποδίζοντας ως ένα βαθμό τη ροή των παραγόμενων αερίων και κατ' επέκταση τη σωστή λειτουργία ολόκληρης της διάταξης. Η πρόταση για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος περιλαμβάνει το σχεδιασμό και χρήση κατάλληλου ακροφυσίου, μέσω του οποίου επιτυγχάνεται γραμμική μείωση της διατομής από το σωλήνα στη σωλήνωση της εξόδου. Ο σχεδιασμός της εξόδου γίνεται ευκολότερα αντιληπτός με την παράθεση της εικόνας και των συγκριτικών φωτογραφιών που ακολουθούν.



Εικόνα 33: Σχέδιο διάταξης με τροποποιημένη έξοδο



Εικόνα 34: Συγκριτική φωτογραφία της εξόδου πριν και μετά την τροποποίηση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα εργασία αποτέλεσε προσπάθεια βελτιστοποίησης δυο πειραματικών διατάξεων (CFs και CNTs). Το ενδιαφέρον στην περίπτωση των ινών άνθρακα επικεντρώθηκε στον εντοπισμό των προβλημάτων – περιορισμών που συγκέντρωνε η υπάρχουσα εργαστηριακή διάταξη. Εφόσον ο σκοπός είναι ο σχεδιασμός ημιβιομηχανικού τύπου γραμμής παραγωγής, η προσοχή στράφηκε στην παραγωγική ικανότητα. Αρχικά γινόταν χρήση πεπερασμένου μήκους ίνας (PAN), η οποία όμως έπρεπε να υποστεί και κάποια χρονική καθυστέρηση καθώς μεταβαλλόταν η θερμοκρασία επεξεργασίας της. Ακόμα οι δυνατότητες του φούρνου ήταν περιορισμένες, με αποτέλεσμα τη δημιουργία περιορισμού όσο αφορά τη διαδικασία ανθρακοποίησης, καθώς κατά το στάδιο αυτό παρουσιάζει υψηλή θερμοκρασιακή επιβολή (ανάλογα με την επιθυμητή ποιότητα του προϊόντος) και μπορεί να φτάσει μέχρι και τους 3.000 C. Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψη αυτά τα γενικά συμπεράσματα που αφορούν τα αρνητικά στοιχεία της διάταξης, προτείνεται το σχέδιο μιας εντελώς καινούριας, βασισμένη στη φιλοσοφία γραμμών παραγωγής μεγάλης κλίμακας. Η λειτουργία είναι συνεχής και αυτοματοποιημένη και γίνεται χρήση ίνας άπειρου μήκους για πιο μεγάλη παραγωγή.

Παράλληλα όμως με τις ίνες άνθρακα, μελετήθηκε και διαδικασία παραγωγής νανοσωλήνων. Πιο συγκεκριμένα η μέθοδος περιλάμβανε έναν αντιδραστήρα μέσα στον οποίο λαμβάνει χώρα η παραγωγή του υλικού, μέσω της χημικής απόθεσης ατμών. Το σύστημα έκανε χρήση καμφοράς (πηγή άνθρακα) με φερροσίνη και παρουσίαζε πολλά προβλήματα, καθώς αρχικά παρουσίαζε μηδενική παραγωγή. Αυτά σε γενικές γραμμές συνοψίζονται στην επαναστερεοποίηση των αντιδρώντων πρώτων υλών στα τοιχώματα των σωληνώσεων και στην κακή διαστασιολόγηση - γεωμετρία της συνδεσμολογίας. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά δυο τροποποιήσεις με σκοπό τη βελτιστοποίηση της απόδοσης και διαπιστώθηκαν κάποια θετικά αποτελέσματα, καθώς παρατηρήθηκε παραγωγή ινώδους δομής άνθρακα, διαμέτρου από 45-100nm. Οι τροποποιήσεις αφορούσαν αλλαγή στη γεωμετρία της φιάλης μέσα στην οποία θερμαίνονται (για παραγωγή ατμών) οι πρώτες ύλες και το σχεδιασμό εκ νέου κάποιων συνδετικών εξαρτημάτων. Η απόδοση όμως της διαδικασίας με το πέρας των τροποποιήσεων ήταν πολύ μικρή σε σχέση με αυτή της βιβλιογραφίας και των γραμμών μαζικής παραγωγής. Γι αυτό το λόγο στη συνέχεια προστέθηκαν κάποιες επιπλέον προτάσεις που αφορούν την αλλαγή του υλικού του σωλήνα καθώς και τον τρόπο θέρμανσης του μίγματος καμφοράς με φερροσίνη, διότι τα προβλήματα με τη σωστή ροή των ατμών εξακολουθούν να υπάρχουν, καθώς παρατηρείται υγροποίηση στα τοιχώματα πριν προλάβουν να εισέλθουν στον κυρίως άξονα της ροής. Αυτό θα μπορούσε να ξεπεραστεί με την εξάλειψη του συστήματος θέρμανσης (φιάλη και θερμαντικός μανδύας) και την προσθήκη σκαφιδίου, το οποίο περιέχει τις πρώτες ύλες, απευθείας μέσα στον μεταλλικό πλέον σωλήνα.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Karthikeyan S. , Mahalingan P. ,2013. Carbon Nanotubes from Unconventional Resources: Part A: Entangled Multi-Walled Carbon Nanotubes and Part B: Vertically-Aligned Carbon Nanotubes. INTECH: 239-255
2. Kong J. et al. ,1998. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. Chemical Physics Letters 292: 567-574
3. Quian W. et al. ,2003. The evaluation of the gross defects of carbon nanotubes in a continuous CVD process. CARBON. 41: 2613-2617
4. Quang Duy D. et al. ,2009. Growth of carbon nanotubes on stainless steel substrates by DC-PECVD. Applied Surface Science. 256: 1065-1068
5. Musso S. et al. ,2005. Growth of vertically aligned carbon nanotubes by CVD by evaporation of carbon precursors. Diamond & Related Materials. 14: 784-789
6. Chul-Shin, Jeong Goo-Hwan, 2012. Highly efficient carbon nanotube growth on plasma pretreated stainless steel substrates. Thin Solid Films: 1-5
7. Kunadian I. et al. ,2008. Multiwalled carbon nanotube deposition profiles within a CVD reactor: An experimental study. Chemical Engineering Science. 64: 1503-1510
8. Majeed S. et al. ,2012. Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) mixed polyacrylonitrile (PAN) ultrafiltration membranes. Journal of Membrane Science : 1-9
9. Porro S. et al. ,2006. Study of CNTs and nanographite grown by thermal CVD using different precursors. Journal of Non-Crystalline Solids. 352: 1310-1313
10. Chee Howe See, Harris T. ,2007. A Review of Carbon Nanotube Synthesis via Fluidized-Bed Chemical Vapor Deposition. Ind. Eng. Chem. Res. 46: 997-1012
11. HUANG JiaQi et al. ,2011. A review of the large-scale production of carbon nanotubes: The practice of nanoscale process engineering. Chinese Science Bulletin. 57: 157-166
12. Journet K. et al. ,2012. Carbon nanotube synthesis: from large-scale production to atom-by-atom growth. Nanotechnology :1-20
13. Kumar M. , Ando Y. ,2007. Journal of Physics: Conference Series. 61:643-646
14. Bhattacharjee C. , Nath A. ,2012. Chemical Vapour Deposition (CVD) Technique and the Synthesis of Carbon Nanomaterials (CNMs). Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 4(1): 706-713
15. Afolabi A.S. et al. 2009. Continuous production of carbon nanotubes and diamond films by swirled floating catalyst chemical vapor deposition method. South African Journal of Science. 105: 278-281
16. Dasgupta K. et al. ,2011. Fluidized bed synthesis of carbon nanotubes – A review. Chemical Engineering Journal. 171: 841-869
17. Kumar M. , Ando Y. ,2008. Gigas Growth of Carbon Nanotubes. Defence Science Journal. 58: 496-503

18. Liu J. , Harris T. ,2009. Industrially scalable process to separate catalyst substrate materials from MWNTs synthesised by fluidised-bed CVD on iron/alumina catalysts. *Chemical Engineering Science*. 64: 1511-1521
19. Cassel A.M. et al. ,1999. Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal Physics Chemical*. 103: 6484-6492
20. Awadallah A. E. et al. ,2012. Synthesis of carbon nanotubes by CCVD of natural gas using hydrotreating catalysts. *Egyptian Journal of Petroleum*. 21: 101- 107
21. Kubo S. et al. ,1998. Preparation of carbon fibers from softwood lignin by atmospheric acetic acid pulping. *CARBON*. 36: 1119-1124
22. Jie-Luo. ,2010. Lignin-based carbon fiber. Master of science. University of Maine
23. Brown W. ,1967. Solution Properties of Lignin. Thermodynamic Properties and Molecular Weight Determinations. *Journal of Applied Polymer Science*. 11: 2381-2396
24. Blunk S.L. , Jenkins B.M. ,2000. Combustion Properties of Lignin Residue from Lignocellulose Fermentation. Department of Biological and Agricultural Engineering, University of California
25. Micic M. et al. ,2001. Probing the lignin nanomechanical properties and lignin-lignin interactions using the atomic force microscopy. *Chemical Physics Letters*. 347: 41-45
26. Yang H. et al. ,2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *FUEL*. 86: 1781-1788
27. Norberg I. ,2012. Carbon Fibers from Kraft Lignin. Doctoral thesis. KTH Royal Institute of Technology
28. Hilburg S.L. et al. ,2014. A universal route towards thermoplastic lignin composites with improved mechanical properties. *Polymer*. 55: 995-1003
29. Dallmeyer I. et al. ,2014. Correlation of Elongational Fluid Properties to Fiber Diameter in Electrospinning of Softwood Kraft Lignin Solutions. *Industrial & Engineering Chemical Research*. 53: 2697-2705
30. Savy D. , Piccolo A. ,2014. Physical-chemical characteristics of lignins separated from biomasses for second-generation ethanol. *BIOMASS & BIOENRGY*. 62: 58-67
31. Gordobil O. et al. ,2014. Physicochemical properties of PLA lignin blends. *Polymer Degradation and Stability*: 1-9
32. Johnson D. et al. ,1975. THE FINE STRUCTURE OF LIGNIN-BASED CARBON FIBRES. *CARBON*. 13: 321-325
33. Basova Yu. V. et al. ,1999. Effect of oxidation–reduction surface treatment on the electrochemical behavior of PAN-based carbon fibers. *Electrochemistry Communications*. 1: 540-544
34. Kadla J.F. et al. ,2002. Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. *CARBON*. 40: 2913-2920
35. Suarez-García F. et al. ,2004. Activated carbon fibers from Nomex by chemical activation with phosphoric acid. *CARBON*. 42: 1419-1426

36. Kubo S. , Kadla J.F. ,2005. Lignin-based Carbon Fibers: Effect of Synthetic Polymer Blending on Fiber Properties. *Journal of Polymers and the Environment*. 13: 1-9
37. Puziy A.M. et al. ,2008. XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons. *CARBON*. 46: 2113-2123
38. Huang Xiaosong, 2009. Fabrication and Properties of Carbon Fibers. *Materials*. 2: 2369-2403
39. Ruiz-Rosas R. et al. ,2010. The production of submicron diameter carbon fibers by the electrospinning of lignin. *CARBON*. 48: 696-705
40. Maradur P. et al. ,2012. Preparation of carbon fibers from a lignin copolymer with polyacrylonitrile. *Synthetic Metals*. 162: 453-459
41. Gang-Ping Wu et al. ,2011. Effect of Boric Acid on Oxidative Stabilization of Polyacrylonitrile Fibers. *Fibers and Polymers*. 12: 979-982
42. Nataraj S.K. et al. ,2012. *Progress in Polymer Science*. 37: 487-513
43. Frank E. et al. ,2012. Carbon Fibers: Precursors, Manufacturing, and Properties. *Macromolecular Materials and Engineering*. 297: 493-501
44. Yan Xue, et al. ,2013. Correlative study of critical reactions in polyacrylonitrile based carbon fiber precursors during thermal-oxidative stabilization. *Polymer Degradation and Stability*. 98: 219-229
45. Meiyu Wu, et al. ,2012. Optimization of stabilization conditions for electrospun polyacrylonitrile nanofibers. *Polymer Degradation and Stability*. 97: 1511-1519
46. Meijie Yu, et al. ,2006. Combined Effect of Processing Parameters on Thermal Stabilization of PAN Fibers. *Polymer Bulletin*. 57: 525-533
47. Jie Liu, et al. ,2009. Thermo-chemical reactions occurring during the oxidative stabilization of electrospun polyacrylonitrile precursor nanofibers and the resulting structural conversions. *CARBON*. 47: 1087-1095

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ **ΜΠΑΛΙΑ ΚΩΝ/ΝΟΥ Μηχ. Μηχανικού**

Επώνυμο: Μπάλιας

Όνομα: Κωνσταντίνος

Ημερομηνία γέννησης: 26/01/1984

Τόπος γέννησης: Τρίκαλα

Οικ. Κατάσταση: Άγαμος

Στρατιωτικές υποχρεώσεις: Εκπληρωμένες

Διεύθυνση κατοικίας: Ναπ. Ζέρβα 26, Αθήνα

Επικοινωνία: mpalias.konstantinos@gmail.com

Τηλέφωνο: 6948413610 (κινητό)

Σπουδές

- 2001-2011 Δίπλωμα Μηχανολόγου και Αεροναυπηγού Μηχανικού Πολυτεχνικής Σχολής Πάτρας με βαθμό 6.85. Τίτλος πτυχιακής εργασίας: *«Πειραματική διερεύνηση της αλληλεπίδρασης δεσμών εκροής από κυλινδρικά ακροφύσια με ανεμομετρία laser Doppler»*.
- 2012-2014 Μεταπτυχιακές σπουδές στο διατμηματικό πρόγραμμα: «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών» του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Ξένες Γλώσσες

- Αγγλικά (Certificate of Proficiency)

Γνώση Η/Υ

- Autocad
- Κάτοχος ECDL (Word, Excel, Power point, Internet)

Ερευνητική εμπειρία

2011-2012 Μέλος ερευνητικής ομάδας Νανομηχανικής & Νανοτεχνολογίας, Υπευθ.Καθ. Κ.Α.Χαριτίδης. Ερευνητική εργασία με τίτλο «Tribological characterization of chemical vapor deposited Co and Co₃O₄ thin films for sensing reliability in engineering applications», V.P. Tsikourkitoudi, E.P. Koumoulos, C. Mpalias, C.A. Charitidis, N. Papadopoulos, E. Hristoforou, submitted to Journal of Wear (2011).

Εργασιακή εμπειρία

Μελέτες θέρμανσης σε τεχνικό/μελετητικό γραφείο κατά το έτος 2011