



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ «ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΜΟΝΑΔΑ «ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΚΑΙ
ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ»

**«ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑ –
ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ – ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΟΝΕΩΝ
ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ: ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ, ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΚΑΙ
ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
Γιώργος Τσαγκαράκης

ΕΠΙΒΛΕΨΗ: Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ, Επίκ. Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, 2014

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν κείμενο αποτελεί την διπλωματική εργασία μου για την ολοκλήρωση του κύκλου φοίτησης στη Σχολή Χ.Μ. του Ε.Μ.Π. Η διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στην εργαστηριακή μονάδα Πολυμερών και Σύνθετων Υλικών του Τομέα ΙΙΙ «Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών» της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

Η βοήθεια και υποστήριξη κατά τη διαδικασία κατασκευής των υλικών ήταν ιδιαίτερα σημαντική από όλους τους μεταπτυχιακούς φοιτητές και διδάσκοντες στο εργαστήριο. Ιδιαίτερη συμπαράσταση για την συγγραφή του παρόντος κειμένου υπήρξε, εκτός φυσικά από τον επιβλέποντα διδάσκοντα **κ. Λουκά Ζουμπουλάκη**, Επίκουρο Καθηγητή, από την υποψήφια διδάκτορα **κ. Μαρκέλλα Πιζάνια**, χωρίς την συμβολή των οποίων η παρούσα εργασία δεν θα είχε πραγματοποιηθεί. Σημαντική επίσης συμβολή είχαν ο **κ. Γεώργιος Ψαρράς**, Επίκουρος Καθηγητής στον Πανεπιστήμιο Πατρών, για τις μετρήσεις Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας και ο **κ. Ιωάννης Ασημακόπουλος**, υποψήφιος διδάκτορας στον Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της σχολής Χ.Μ. Ε.Μ.Π. Επίσης ιδιαίτερα εποικοδομητική κρίνεται η συμβολή όλων των προπτυχιακών και μεταπτυχιακών φοιτητών που εργάστηκαν στην εργαστηριακή μονάδα Πολυμερών και Σύνθετων Υλικών της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ κατά το ακαδημαϊκό έτος 2012-2013.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της εργασίας είναι η κατασκευή στο εργαστήριο σύνθετου υλικού που έχει ως μήτρα πολυεστέρα, τόσο εργαστηριακής συνθέσεως όσο και εμπορίου, και ως πρόσθετα μεταλλικά σωματίδια ψευδαργύρου, με ή χωρίς ίνες άνθρακα.

Κατά το πρώτο στάδιο παρασκευάστηκε στο εργαστήριο πολυεστέρας τύπου MA6AA4 (60% μαλεϊκού οξέος και 40% αδιπικού οξέος), σε ειδική διάταξη πολυεστεροποίησης. Στη συνέχεια κατασκευάστηκαν δοκίμια σύνθετου υλικού με μήτρα τον εργαστηριακά παραγμένο πολυεστέρα ή πολυεστέρα εμπορίου, ενισχυμένα με μεταλλικά σωματίδια ψευδαργύρου, σε διάφορες % περιεκτικότητες (χωρίς ίνες άνθρακα) και μετρήθηκαν οι μηχανικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Ακολούθησε η κατασκευή σύνθετου υλικού που περιλαμβάνει και ενίσχυση με ίνες άνθρακα. Μετά την ολοκλήρωση της κατασκευής των σύνθετων υλικών με ίνες άνθρακα και διαφορετικά ποσοστά ψευδαργύρου, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της αντοχής σε κάμψη και διάτμηση τους και των ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους.

Συγκεκριμένα, για τα σύνθετα υλικά πολυεστέρα, χρησιμοποιήθηκε σταθερό ποσοστό ινών άνθρακα (15 % v/v) και μεταλλικές κόνεις ψευδαργύρου, Zn, σε περιεκτικότητες 0, 5, 10, 20, 30, 40 % w/w .

Μόνο τα δοκίμια σύνθετου υλικού τα οποία είναι κατάλληλα, δηλαδή παρασκευάστηκαν υπό κατάλληλες προδιαγραφές χωρίς να υπάρχει αστοχία χρησιμοποιούνται για τη διεξαγωγή μετρήσεων. Για όσα δοκίμια αστόχησαν, επαναλαμβάνεται η κατασκευή τους ώστε να υπάρχει ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα τουλάχιστον για κάθε τύπο σύνθετου.

Τα δοκίμια σύνθετων υλικών που παρασκευάστηκαν έχουν ως μήτρα εμπορικό πολυεστέρα της εταιρείας ΝΕΟΤΕΧ. Η προσπάθεια κατασκευής σύνθετων υλικών με πολυεστέρα εργαστηριακής σύνθεσης δεν κατέστη επιτυχής, καθώς παρατηρήθηκε αδυναμία σκλήρυνσης του δοκιμίου του σύνθετου υλικού με εργαστηριακό πολυεστέρα.

Μελετώντας την *θεωρητική πυκνότητα* των συνθέτων υλικών πολυεστερικής μήτρας με πρόσθετο Zn, χωρίς ίνες άνθρακα, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό ψευδαργύρου, αυξάνεται και η πυκνότητα, γεγονός απόλυτα αναμενόμενο. Οι τιμές κυμαίνονται από 1,4 (0% Zn) έως 2,02 g/cm³ (40% Zn). Τα δοκίμια με ίνες άνθρακα, 15 % v/v, παρουσιάζουν παραπλήσια πυκνότητα υλικού συγκριτικά με αυτά χωρίς ίνες.

Η *σκληρότητα* του σύνθετου υλικού που κατασκευάστηκε παρουσιάζει διαρκή αύξηση ανάλογα με το ποσοστό ψευδαργύρου % w/w ο οποίος περιέχεται στο σύνθετο.

Τα δοκίμια σύνθετου υλικού χωρίς ίνες άνθρακα παρουσιάζουν χειρότερες *μηχανικές ιδιότητες* σε σχέση με αυτά με ίνες. Επίσης, με την αύξηση του ποσοστού του πρόσθετου στο σύνθετο, η αντοχή του σε κάμψη και διάτμηση μειώνεται.

Η *αγωγιμότητα* των σύνθετων υλικών που κατασκευάστηκαν, παρά την προσθήκη των μεταλλικών κόνεων Zn διατηρείται σε πολύ μικρές τιμές.

ABSTRACT

The purpose of this work is to fabricate in the laboratory a composite material, which is made from a polyester matrix and metallic zinc particles and carbon fibers as reinforcements.

At the beginning of the experiments, a polyester of type MA6AA4 was fabricated in the laboratory, using a polycondensation reaction. Then, test pieces were fabricated from polyester reinforced with metallic zinc particles without carbon fibers and mechanical and electrical properties were measured. Afterwards the test pieces were reinforced with carbon fibers, as well. For the test pieces which were inadequate for mechanical and electrical measurements, these were abandoned the fabrication process started all over from the beginning. Only test pieces which were appropriate, i.e prepared in appropriate specifications without fail used to conduct measurements.

In the framework of the current work, composite materials were fabricated with carbon fibers (15% v /v)-polyester and metal powders of zinc, Zn levels at 0, 5, 10, 20, 30, 40% w/w. From measurements of the electrical and mechanical properties of composites, and the density and hardness of the specimens showed that:

After completion of the measurements, the results were evaluated and comparative data are given with other polymeric matrix composites such as composites of epoxy resin reinforced with metallic zinc powder and carbon fibers which are reported in the literature.

The pieces of composite material without carbon fibers exhibit poorer mechanical properties in relation to these with fiber. The conductivity of composites manufactured, despite the addition of Zn metal powder is maintained at very low values.

The present study showed that Zn acts to inhibit curing of the unsaturated polyester, and in particular where the unsaturated polyester is in vitro synthesis. This implies failure in forming the composite import in Compression Molding Machine and material loss from the side walls of the mold.

Furthermore, the electrical properties acquired by the composite material after amplification with highly conductive such as Zn do not meet the requirements of a semiconductor which means that the present composite material can not be used in applications requiring electrical conductivity.

It would be helpful if the results of the electrical and mechanical properties of this composite compared to composites which contain different type of polymeric matrix as for example neolaki or epoxy resin.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	1
1. Πολυμερή υλικά	2
1.1 Ταξινόμηση.....	2
1.2 Αντίδραση πολυμερισμού.....	3
1.2.1 Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή.....	4
1.2.2 Πολυεστεροποίηση	5
1.2.3 Πολυσυμπύκνωση.....	6
1.3 “Αγώγιμα” πολυμερή.....	8
1.3.1 Θεωρία διηλεκτρικών.....	8
1.3.2 Πολωσιμότητα.....	9
1.3.3 Θεωρία Debye	10
1.4 Κατηγορίες αγώγιμων πολυμερών	13
1.4.1 Ιοντικά αγώγιμα πολυμερή.....	13
1.4.2 Ηλεκτρονιακά αγώγιμα πολυμερή.....	14
1.5 Παραγωγή και σκλήρυνση ακόρεστου πολυεστέρα στη βιομηχανία	14
1.5.1 Πρώτες ύλες της πολυεστεροποίησης	14
1.5.2 Διαγράμματα ροής	16
2. Σύνθετα υλικά	18
2.1 Η σημασία των συνθέτων υλικών	18
2.1.1 Ταξινόμηση.....	18
2.1.2 Χαρακτηριστικά σύνθετων υλικών.....	20
2.2 Μέθοδος κατασκευής συνθέτου υλικού πολυμερικής μήτρας.....	21
2.2.1 Ορισμός	21
2.2.2 Μήτρα.....	21
2.2.3 Οργανική μήτρα	21
2.3 Σύνθετα υλικά με ίνες ως ενισχυτικά μέσα	23
2.3.1. Ενίσχυση με ίνες άνθρακα	23
2.3.2 Η δομή του ανθρακονήματος	23
2.3.3 Συνεχής μορφοποίηση σύνθετου υλικού	24
2.4 Σύνθετα υλικά με ενίσχυση σωματιδίων	26
2.5 Μηχανικές ιδιότητες σύνθετων υλικών	27

2.5.1	Παραδοχές.....	27
2.5.2	Μέτρο εφελκυσμού.....	28
2.5.3	Θερμοκρασία τήξης και υαλώδους μετάπτωσης.....	28
2.6	Εφαρμογές συνθέτων υλικών	29
3.	Ενισχυτικά μέσα και πρόσθετα	33
3.1	Ψευδάργυρος.....	33
3.2	Ίνες άνθρακα	35
3.2.1	Παραγωγή ινών άνθρακα.....	35
3.2.2	Ιδιότητες ινών άνθρακα	37
	ΣΚΟΠΟΣ	40
	Σχήμα 14. Διάγραμμα ροής διαδικασίας παραγωγής σύνθετου υλικού.....	41
	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	42
4.	Παρασκευή ακόρεστου πολυεστέρα	43
4.1	Σύνθεση πολυεστέρα σε εργαστηριακή κλίμακα	43
4.1.1	Απαιτούμενα αντιδραστήρια	43
4.1.2	Πειραματική διάταξη πολυεστεροποίησης	45
4.2	Εφαρμογές του πολυεστέρα	49
5.	Κατασκευή Σύνθετου υλικού	51
5.1	Κατασκευή συνθέτου πολυμερικής μήτρας με προσθήκη μεταλλικών κόνεων ψευδαργύρου.....	51
5.2	Κατασκευή συνθέτων υλικών ινών άνθρακα.....	52
5.2.1	Πρώτες ύλες	52
5.2.2	Προδιαπότιση ινών άνθρακα.....	52
5.2.3	Υπολογισμός απαιτούμενου αριθμού ινών άνθρακα.....	53
5.3	Μορφοποίηση	55
5.4	Εικόνες δοκιμών που κατασκευάστηκαν	57
5.5	Αποτέλεσμα της παραγωγής του ενισχυμένου συνθέτου υλικού και σχολιασμός	65
6.	Χαρακτηρισμός συνθέτων υλικών	66
6.1	Θεωρητική πυκνότητα.....	66
6.2	Σκληρότητα συνθέτων υλικών	68
7.	Μηχανικές ιδιότητες	70
7.1	Βελόμετρο	70
7.2	Αντοχή σε κάμψη	72
7.3	Αντοχή σε διάτμηση	74

8. Ηλεκτρική αγωγιμότητα συνθέτων υλικών σε συνεχές ρεύμα.....	77
8.1 Αρχή της μεθόδου	77
8.2 Διηλεκτρικές ιδιότητες	78
9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	81
9.1 Γενικά Συμπεράσματα.....	81
9.1.1 Συμπεράσματα ως προς την κατασκευή των συνθέτων υλικών	81
9.1.2 Συμπεράσματα ως προς την πυκνότητα και τη σκληρότητα των συνθέτων υλικών..	81
9.1.3 Συμπεράσματα ως προς τις μηχανικές και τις διηλεκτρικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών	82
9.2 Προτάσεις.....	84
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	85

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Πολυμερή υλικά

Ως πολυμερές ορίζεται μια χημική ουσία που αποτελείται από μόρια τα οποία σχηματίζονται με πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών μονάδων. Το μοριακό βάρος των μορίων αυτών είναι τόσο μεγάλο ώστε οι ιδιότητές του να μην διαφοροποιούνται ουσιαστικά, με την αφαίρεση μιας ή λίγων στοιχειωδών μονάδων.

Οι χημικές ενώσεις από τις οποίες παράγονται τα πολυμερή λέγονται μονομερή και έχουν υποχρεωτικά βαθμό δραστηριότητας μεγαλύτερο του δύο. Δηλαδή περιέχουν είτε διπλό δεσμό είτε δύο μονοδραστικές μονάδες.

Για παράδειγμα, κατά τον πολυμερισμό του αιθυλενίου, δομική μονάδα είναι το $-CH_2-CH_2-$ και επαναλαμβανόμενο δομικό στοιχείο το $-CH_2-$. Τα πολυμερή υλικά κατά τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την κατασκευή συνθέτων υλικών κυρίως λόγω του μειωμένου κόστους τους

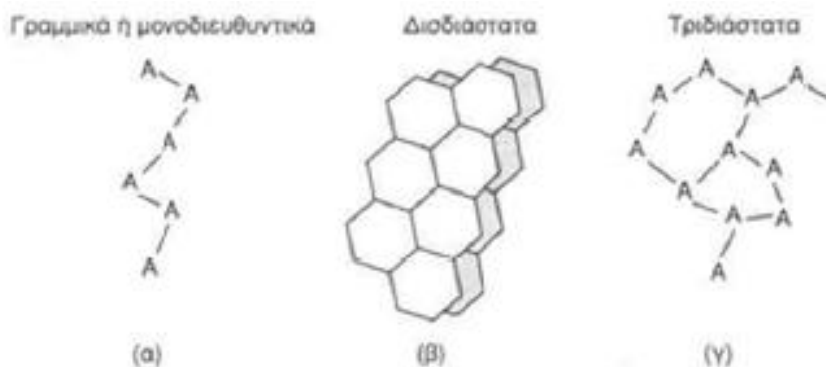
1.1 Ταξινόμηση

Υπάρχει πλήθος κριτηρίων με βάση τα οποία μπορούν τα πολυμερή να χωριστούν σε κατηγορίες. Τα κριτήρια αυτά μπορεί να σχετίζονται τόσο με στοιχεία της δομής ή της σύστασης του υλικού όσο και με μακροσκοπικές ιδιότητές του, ή ακόμα και με οικονομικούς παράγοντες [27, 1].

1. Με βάση την προέλευσή τους, τα πολυμερή διακρίνονται σε **φυσικά (natural) και συνθετικά (synthetic) πολυμερή**. Τα πολυμερή βιολογικής προέλευσης ονομάζονται **βιοπολυμερή (biopolymers)**
2. Σε **ανόργανα και οργανικά**
3. Με βάση τη χρήση τους σε πολυμερή **μαζικής παραγωγής, τεχνικά πολυμερή και ειδικά πολυμερή**
4. Με βάση τη μηχανοθερμική συμπεριφορά τους σε **θερμοπλαστικά, θερμοσκυρηνόμενα και ελαστομερή**
5. Με βάση τη σύσταση της αλυσίδας και των υποκατάστατων της σε **ομοαλυσωτά και ετεροαλυσωτά ή σε ομοπολυμερή και συμπολυμερή**.
6. Ακόμα τα πολυμερή, με κριτήριο την αρχιτεκτονική της πολυμερικής αλυσίδας, διακρίνονται σε τρεις βασικές επί μέρους κατηγορίες:
 - τα γραμμικά πολυμερή,
 - τα διακλαδισμένα πολυμερή και
 - τα δικτυωτά πολυμερή.

Οι πολυεστέρες ανήκουν στην τελευταία κατηγορία που ονομάζονται εναλλακτικά και πολυμερή διασταυρούμενων αλυσίδων. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν επίσης και η εποξειδική ρητίνη και η πολυουρεθάνη.

Στο ακόλουθο σχήμα συνοψίζεται η ταξινόμηση των πολυμερών με κριτήριο την αρχιτεκτονική τους δομή:



Σχήμα 1. Κατηγορίες πολυμερών βάσει της αρχιτεκτονικής της πολυμερικής αλυσίδας

Τέλος τα πολυμερή διακρίνονται σε είναι **άμορφα (α)**, **ημικρυσταλλικά ή κρυσταλλικά (β)**, ανάλογα με το βαθμό κρυσταλλικότητάς τους.



Σχήμα 2. Κατηγορίες πολυμερών βάσει της κρυσταλλικότητας

1.2 Αντίδραση πολυμερισμού

Πολυμερισμός ορίζεται η επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση με την οποία τα μόρια μονομερών ενώνονται, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό μορίων πολυμερούς. Οι αντιδράσεις αυτές ανάλογα με τον μηχανισμό και την κινητική τους διακρίνονται σε δύο κατηγορίες:

- τις αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού
- τις αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού.

Στο **σταδιακό πολυμερισμό**, η συγκέντρωση του μονομερούς ελαττώνεται ταχύτερα από ότι στον αλυσωτό.

Στο σταδιακό πολυμερισμό υπάρχουν όλα τα μοριακά είδη σε υπολογίσιμη συγκέντρωση μέσα στο αντιδρόν μίγμα, ενώ στους **αλυσωτούς πολυμερισμούς** υπάρχει μόνο το μονομερές, το πολυμερές και απειροελάχιστα μέρη αυξανόμενων αλυσίδων. Επίσης σημαντική διαφορά είναι ότι κατά το σταδιακό πολυμερισμό το μοριακό βάρος του πολυμερούς αυξάνεται ανάλογα με την έκταση της αντίδρασης και απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι για την επίτευξη πολυμερούς μεγάλου μοριακού βάρους. Αντίθετα κατά τον αλυσωτό πολυμερισμό μετά την έναρξη της αντίδρασης σχηματίζονται μόρια μεγάλου μοριακού βάρους.

1.2.1 Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή

Ως θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή χαρακτηρίζονται όσα κατά τη θέρμανσή τους σκληραίνουν και παραμορφώνονται με δυσκολία. Αυτό προκύπτει ως αποτέλεσμα της δημιουργίας διασταυρώσεων πλέγματος.

Οι θερμοσκληρυνόμενοι πολυεστέρες, μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο υποκατηγορίες:

- **Ακόρεστοι πολυεστέρες** (Unsaturated polyesters) οι οποίοι έχουν ως βασικό χαρακτηριστικό την ύπαρξη ακόρεστων δεσμών στη δομή της βασικής τους αλυσίδας. Πρόκειται για πολυεστέρες χαμηλού μοριακού βάρους που έχουν τη δυνατότητα να λαμβάνουν μέρος σε αντιδράσεις σκλήρυνσης με άλλα μονομερή, σχηματίζοντας πολυμερή πλέγματος. Οι ακόρεστοι πολυεστέρες διακρίνονται αναλόγως του οξέος από το οποίο έχουν προέλθει, σε οροφθαλικούς, ισοφθαλικούς, χλωρενδρικούς, βινυλικούς και πολυεστέρες διφαινόλης-Α. Χρησιμοποιούνται κυρίως ως συστατικό σύνθετων υλικών, και πιο συγκεκριμένα ως μήτρα υλικών ενισχυμένων με ίνες υάλου, γνωστά στην Ευρώπη ως GRP (glass-fiber-reinforced-plastics). Επίσης, για την ενίσχυση του ακόρεστου πολυεστέρα έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλα ενισχυτικά μέσα ,όπως για παράδειγμα ίνες άνθρακα.
- **Αλκυδικές ρητίνες** (Alkyd resins ή Alkyds) που είναι ένας ειδικός τύπος πολυεστέρα και αποτελούν προϊόντα συμπύκνωσης της γλυκερίνης (τριδραστική αλκοόλη) και διδραστικών οξέων ή ανυδριτών τους. Συνήθως στην παραγωγή τους συμμετέχουν και λιπαρά οξέα (προερχόμενα από ξηραίνόμενα ή μη έλαια), με σκοπό να μειωθεί η μέση δραστηριότητα του συστήματος αντιδρώντων και κατά συνέπεια να μην παραχθεί πολυμερές πλέγματος που είναι άκαμπτο και άτηκτο. Αν δεν συμμετέχουν λιπαρά οξέα, οι αλκυδικές ρητίνες χαρακτηρίζονται ως “ελεύθερες λιπαρών οξέων” (oil free alkyds).

Χαρακτηριστικές ιδιότητες των αλκυδικών ρητινών είναι η ανθεκτικότητα, η ευκαμψία, η καλή θερμική αντοχή, οι καλές ηλεκτρικές ιδιότητες, ο εύκολος χρωματισμός και η σταθερότητα όσον αφορά τις διαστάσεις τους. Οι ιδιότητες αυτές σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος καθιστούν τις αλκυδικές ρητίνες

ιδιαίτερα ελκυστικές για χρήση σε διάφορους τομείς της βιομηχανίας, όπως για παράδειγμα στην βιομηχανία ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών, στην αυτοκινητοβιομηχανία κλπ. Γενικά είναι πολύ διαδεδομένη η χρήση αλκυδικών ρητινών ως τελική επίστρωση, σε βάψιμο και φινίρισμα αντικειμένων.

Τα κυριότερα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή συνοδεύονται από τις χρήσεις τους συνοψίζονται στον **Πίνακα 1**.

Πίνακας 1. Χρήσεις των κυριότερων θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών

Πολυμερές	ιδιότητα-χρήση
Εποξικές ρητίνες	Μήτρα συνθέτων, κόλλες (π.χ Araldite), σύνθετα υλικά με ίνες γυαλιού (fiberglass) υψηλό κόστος
Πολυεστέρας	Εύκολη μορφοποίηση, σύνθετα υλικά, κόλλες
Φαινολικά (π.χ βακελίτης)	Δάπεδα αντοχής, ηλεκτρικές εφαρμογές, αφρώδη πολυμερή
Αμινοπλάστες	Επιτραπέζια είδη, συγκολλητικά, προστατευτικά, επικαλυπτικά
Ρητίνη ουρίας-φορμαλδεύδης	Πιάτα, Ελάσματα

1.2.2 Πολυεστεροποίηση

Πολυεστέρες είναι οι πολυμερικές ενώσεις οι οποίες περιέχουν στη δομή της βασικής τους αλυσίδας την εστερική ομάδα $-COO-$. Οι πολυεστέρες ως πολυμερή χωρίζονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες, τους **θερμοπλαστικούς** (thermoplastic polyesters) και τους **θερμοσκληρυνόμενους** πολυεστέρες (thermosetting polyesters). Παρόλο που οι ενώσεις που ανήκουν στις δύο αυτές κατηγορίες ανήκουν στην ίδια ομάδα πολυμερών, εμφανίζουν σημαντικές διαφορές τόσο στις φυσικές όσο και στις χημικές τους ιδιότητες. Κατά συνέπεια, διαφορετικές είναι οι ανάγκες τις οποίες καλούνται να εξυπηρετήσουν, καθώς επίσης και οι εφαρμογές όπου αξιοποιούνται.

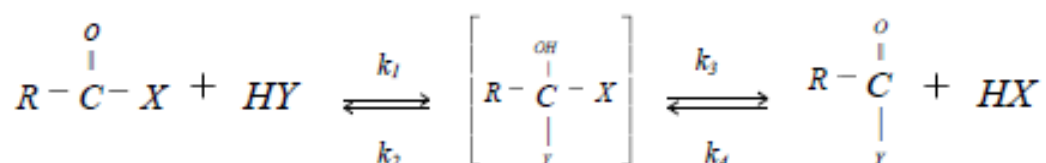
Οι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες είναι γραμμικά πολυμερή, κορεσμένα και ευδιάλυτα. Ανάλογα με το βαθμό πολυμερισμού και τα μονομερή από τα οποία παράγονται, εμφανίζονται από ιξώδη υγρά έως και στερεά. Βρίσκουν εφαρμογές κυρίως στην παραγωγή πολυεστερικών ινών, βαφών και επικαλυπτικών. Διακρίνονται ειδικότερα ανάλογα με το είδος των μονομερών που χρησιμοποιούνται σε αλειφατικούς, μερικώς αρωματικούς και αρωματικούς πολυεστέρες.

Η **πρώτη κατηγορία** θερμοσκληρυνόμενων πολυεστέρων είναι οι αλκυδικές ρητίνες. Παράγονται ως προϊόντα συμπύκνωσης της γλυκερίνης και διδραστικών οξέων ή παραγώγων τους.

Η **δεύτερη κατηγορία** είναι οι ακόρεστοι πολυεστέρες που ονομάζονται έτσι επειδή φέρουν ακόρεστους δεσμούς (διπλούς δεσμούς) στη δομή της βασικής τους αλυσίδας. Οι ακόρεστοι δεσμοί τους δίνουν τη δυνατότητα να πραγματοποιούν αντιδράσεις σκλήρυνσης με άλλα μονομερή και να σχηματίζουν διασταυρώσεις πλέγματος. Η κυριότερη εφαρμογή των ακόρεστων πολυεστέρων αφορά την κατασκευή συνθέτων υλικών με προσθήκη διαφόρων μέσων ενίσχυσης [31].

1.2.3 Πολυσυμπύκνωση

Γενικά, η σημαντικότερη αντίδραση πολυσυμπύκνωσης για τη σύνθεση γραμμικού μακρομορίου είναι μεταξύ διδραστικών παραγώγων του ανθρακικού οξέος με διόλες. Οι δραστικές ομάδες αντιδρούν σύμφωνα με τον μηχανισμό της πυρηνόφιλης υποκατάστασης:

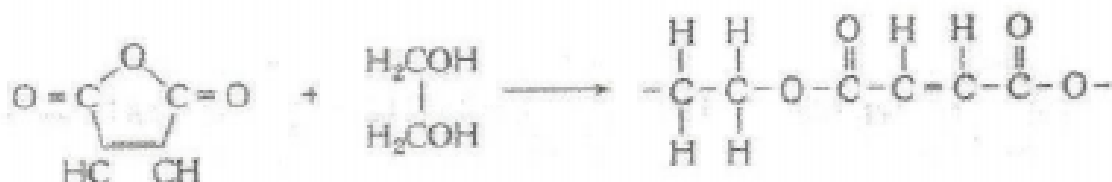


όπου $X = -OH, -OR, -OCOR, -Cl$ και $Y = -OR', -NHR'$

Το παραγόμενο παραπροϊόν ΗΧ που είναι συνήθως νερό ή αλκοόλη απομακρύνεται με κυκλοφοριακή απόσταξη.

Οι ακόρεστοι πολυεστέρες παράγονται με αντίδραση μεταξύ ακόρεστων οξέων ή ανυδριτών τους και γλυκολών είτε με παρουσία ισχυρά όξινου καταλύτη σε θερμοκρασίες περίπου 200°C είτε σε ψηλότερες θερμοκρασίες με συνεχή ανάδευση και παρουσία αδρανούς ατμόσφαιρας.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η αντίδραση πολυσυμπύκνωσης μαλεϊκού ανυδρίτη με αιθυλενογλυκόλη. Η πορεία αυτής της αντίδρασης είναι η εξής:

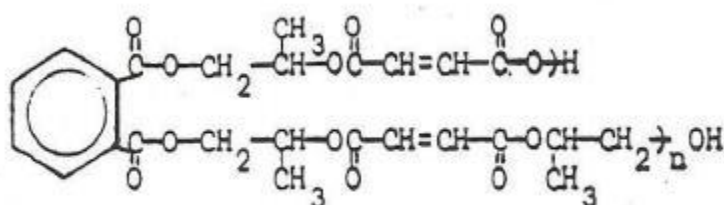


Αν και οι ακόρεστοι πολυεστέρες αποτελούν απλά προϊόντα ακόρεστων δικαρβοξυλικών οξέων με διόλες, εμφανίζουν μεγάλη ποικιλία ιδιοτήτων και

τελικών προϊόντων ανάλογα με το είδος και την αναλογία των πρώτων υλών. Η παραγωγή των ακόρεστων πολυεστέρων γίνεται ως σταδιακός πολυμερισμός. Αντίθετα, η σκλήρυνση γίνεται ως αλυσωτός πολυμερισμός στους διπλούς δεσμούς που προέρχονται από ακόρεστο οξύ ή ανυδρίτη του και στους διπλούς δεσμούς μονομερούς όπως στυρενίου στο οποίο είναι διαλυμένος ο παραγόμενος ακόρεστος πολυεστέρας.

Στην περίπτωση που η μορφοποίηση του ακόρεστου πολυεστέρα γίνεται σε πρέσα, η σκλήρυνση σε θερμοκρασία περίπου 100 °C ενώ όταν γίνεται επικάλυψη κάποιου αντικειμένου η σκλήρυνση επιτυγχάνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Στη σκλήρυνση σε υψηλή θερμοκρασία χρησιμοποιείται ως διεγέρτης το βενζουλοϋπεροξείδιο. Στη σκλήρυνση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος χρησιμοποιείται υπεροξείδιο μεθυλοαιθυλοκετόνης ή υπεροξείδιο κυκλοπεντανόνης με κάποια ένωση του κοβαλτίου, όπως ναφθενικό κοβάλτιο. Το ναφθενικό κοβάλτιο χαρακτηρίζεται ως επιταχυντής επειδή επιταχύνει τη διάσπαση του διεγέρτη [27].



Κατά τη σκλήρυνση εμφανίζονται δύο χαρακτηριστικά φαινόμενα: το ζελάρισμα και η υαλοποίηση.

Το ζελάρισμα αντιστοιχεί στο σημείο της αντίδρασης που σχηματίζονται τα πρώτα διακλαδωμένα μόρια με άπειρο μοριακό βάρος. Μακροσκοπικά αντιστοιχεί σε μια πολύ απότομη αύξηση του ιξώδους πράγμα που διευκολύνει την δυνατότητα κατεργασίας.

Η υαλοποίηση αντιστοιχεί στο σχηματισμό υαλώδους στερεού λόγω της συνέχειας της πορείας σχηματισμού πλέγματος. Ένα πλέγμα σε μια δεδομένη θερμοκρασία συμπεριφέρεται ως ελαστομερές αν τα σημεία των διακλαδώσεων είναι εύκαμπτα. Αν ελαττωθεί η θερμοκρασία ή προχωρήσει περαιτέρω η αντίδραση, τότε σχηματίζεται μια υαλώδης μάζα.

Για τη συσχέτιση μεταξύ των διπλών δεσμών με την πορεία της αντίδρασης από ιωδομετρικές αναλύσεις έχει διαπιστωθεί ότι το ζελάρισμα πραγματοποιείται όταν οι διπλοί αντιδράσουν κατά 35-40%. Συστολή όγκου πραγματοποιείται σε ποσοστό 40-60%. Η πρώτη σκλήρυνση πραγματοποιείται όταν πλέον αντιδράσει το 80% των διπλών δεσμών ενώ το βέλτιστο ποσοστό είναι 92-95%.

Μετά την σκλήρυνση μπορεί να επακολουθήσει μετασκλήρυνση του ήδη σκληρυμένου πολυεστερικού προϊόντος σε θερμοκρασία δωματίου για μερικές

εβδομάδες ή σε ψηλότερη θερμοκρασία 60-80°C για μερικές ώρες. Η διαδικασία αυτή δεν ενδείκνυται σε όλες τις περιπτώσεις. Αντίδραση μετασκλήρυνσης μπορεί να συμβεί μόνο όταν υπάρχουν ελεύθερες ρίζες που θα διεγείρουν τον πολυμερισμό. Αυτές ή υπάρχουν στο προϊόν ή δημιουργούνται με την επίδραση φωτός, και αφού ολοκληρωθεί η μετασκλήρυνση το προϊόν κιτρινίζει. Στην περίπτωση που ως μονομερές χρησιμοποιείται το στυρένιο, οι ιδιότητες του προϊόντος βελτιώνονται με την εφαρμογή μετασκλήρυνσης, ενώ όταν χρησιμοποιείται ως μονομερές το χλωροφόρμιο δεν ισχύει το ίδιο καθώς το χλωροφόρμιο (ως έντονα πτητική ουσία) εξατμίζεται αφήνοντας κενά [15, 8].

1.3 “Αγωγή” πολυμερή

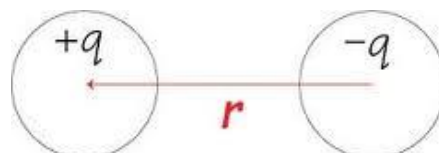
1.3.1 Θεωρία διηλεκτρικών

Τα υλικά με κριτήριο την ικανότητά τους να επιτρέπουν την κίνηση ηλεκτρικών φορτίων ταξινομούνται σε αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές. Οι όροι διηλεκτρικά και μονωτές χρησιμοποιούνται ως απόλυτα ισοδύναμοι.

Διηλεκτρικά ονομάζονται τα υλικά στα οποία το εύρος μεταξύ της περιοχής της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας είναι της τάξεως μερικών eV. Η ζώνη σθένους θεωρείται πλήρως κατειλημμένη και η ζώνη αγωγιμότητας κενή. Έτσι η διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος σε ένα τέτοιο υλικό δεν είναι πραγματοποιείται.

Οι γενικές έννοιες που διέπουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός διπόλου έχουν ως ακολούθως [1]:

Η διπολική ροπή ενός διπόλου δίνεται από την σχέση:



$$\vec{p} = qx\vec{r}$$

Αν κάθε πλεγματικό σημείο του υλικού παρουσιάζει διπολική ροπή, η συνολική ροπή στο υλικό δίνεται από την εξίσωση:

$$\vec{p} = \sum_i^n q_i x\vec{r}_i$$

Πόλωση ορίζεται η διπολική ροπή ανά μονάδα όγκου του υλικού, άρα: |

$$\vec{P} = \frac{\sum \vec{p}}{V}$$

Στην περίπτωση που το διηλεκτρικό ικανοποιεί τη συνθήκη:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$$

τότε ονομάζεται γραμμικό διηλεκτρικό.

Για τα γραμμικά διηλεκτρικά ορίζεται ο συντελεστής πόλωσης ή αλλιώς πολωσιμότητα σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\vec{p} = a \vec{E}$$

Για πολυατομικά υλικά ισχύει:

$$a = \sum_i^n \frac{p_i}{E_i}$$

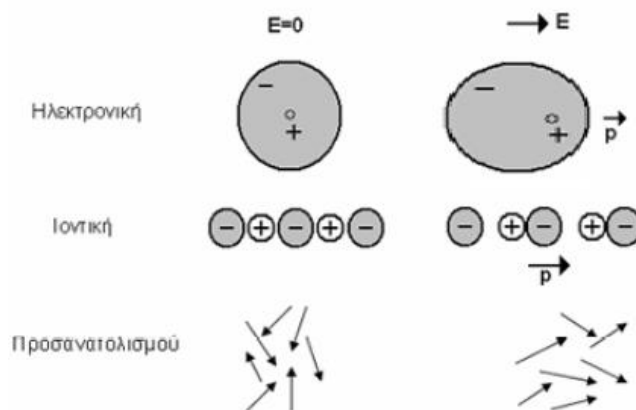
Αν και τα πολυμερή υλικά δεν επιτρέπουν την κίνηση ηλεκτρικών φορτίων, με την ενίσχυση σωματιδίων μετάλλου είναι δυνατόν να βελτιώσουν τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες και να δημιουργηθούν δίοδοι ζώνης μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας με πιθανόν αποτέλεσμα τη βελτίωση των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων.

1.3.2 Πολωσιμότητα

Όταν ένα ηλεκτρικό πεδίο δρα σε ένα μόριο, τα θετικά φορτία μετατοπίζονται προς την κατεύθυνση του πεδίου, ενώ τα αρνητικά φορτία μετατοπίζονται προς την αντίθετη κατεύθυνση, με αποτέλεσμα την πόλωση του μορίου.

Επομένως όταν στο υλικό εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο, όλα τα φορτισμένα σωματίδια θα μετατοπιστούν ανάλογα με το βαθμό ευκινησίας τους, κατά μήκος του πεδίου. Κάθε σωματίδιο συνεισφέρει στην πόλωση του υλικού και οι αντίστοιχες διαδικασίες με τις οποίες πραγματοποιείται αυτό είναι η πολωσιμότητα προσανατολισμού, η ιοντική πολωσιμότητα και η ηλεκτρονική πολωσιμότητα.

Η απεικόνιση των τριών κατηγοριών πολωσιμότητας γίνεται με το παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 3. Οι τρεις κατηγορίες πολωσιμότητας

Πιο συγκεκριμένα υπάρχουν **πέντε τύποι πολωσιμότητας [31]**: η ηλεκτρονική πολωσιμότητα, α_e , η ατομική α_a , η ιοντική α_i , η διπολική α_d και η πολωσιμότητα χώρου α_s .

Στην ηλεκτρονική πολωσιμότητα η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση του αρνητικού νέφους ηλεκτρονίων σε σχέση με το κέντρο των θετικών φορτίων. Άτομα με περισσότερα από ένα ηλεκτρόνια παρουσιάζουν ηλεκτρονική πολωσιμότητα η τιμή της οποίας είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το άτομο του υδρογόνου καθώς τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας συνεισφέρουν περισσότερο στην τιμή της πολωσιμότητας.

Η ατομική πολωσιμότητα σε ένα σύνολο μορίων προκαλείται όταν το εφαρμοζόμενο πεδίο προκαλεί μετατόπιση των ατόμων και των μορίων από τις θέσεις ισορροπίας τους.

Η διπολική πολωσιμότητα συναντάται μόνο στα υλικά που περιέχουν ομάδες με μόνιμη διπολική ροπή και προκύπτει από την περιστροφή των μόνιμων ηλεκτρικών διπολικών ροπών στην κατεύθυνση του εφαρμοζόμενου πεδίου.

Τέλος η διεπιφανειακή πόλωση ή πολωσιμότητα χώρου οφείλεται στη συσσώρευση φορτίων στις διεπιφάνειες μεταξύ φάσεων στα πολυφασικά διηλεκτρικά υλικά. Αυτός ο τύπος πόλωσης είναι γνωστός και ως φαινόμενο Maxwell-Wagner-Sillars. Σε αυτή την περίπτωση κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, τα σχηματιζόμενα δίπολα τείνουν να προσανατολιστούν παράλληλα με αυτό.

1.3.3 Θεωρία Debye

Για την ερμηνεία της συμπεριφοράς των διηλεκτρικών υλικών έχουν αναπτυχθεί διάφορες θεωρίες, που στηρίζονται στη θεωρία της διηλεκτρικής χαλάρωσης, η οποία είναι γνωστή και ως θεωρία Debye [8]. Χαλάρωση ονομάζεται η καθυστέρηση

που παρουσιάζει ένα σύστημα προκειμένου να ακολουθήσει μια εξωτερικά εφαρμοζόμενη διέγερση. Σύμφωνα με τη θεωρία Debye [21] η πόλωση μεταβάλλεται με το χρόνο σύμφωνα με την διαφορική εξίσωση:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{P - P(t)}{\tau}$$

Η σταθερά χρόνου που εμφανίζεται στην εξίσωση ονομάζεται χρόνος διηλεκτρικής χαλάρωσης. Με Ps συμβολίζεται η πόλωση στην κατάσταση ισορροπίας.

Τα περισσότερα διηλεκτρικά υλικά δεν υπακούουν στην θεωρία Debye. Αυτό συμβαίνει καθώς οι παρατηρούμενες διεργασίες δεν χαρακτηρίζονται από ένα μοναδικό χρόνο χαλάρωσης αλλά από μια κατανομή χρόνων χαλάρωσης. Επομένως αναπτύχθηκαν άλλες εμπειρικές εξισώσεις που να προσεγγίζουν καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα. Ενδεικτικά αναφέρονται οι βασικότερες εμπειρικές εξισώσεις που έχουν προταθεί [5]:

Πίνακας 2. Εμπειρικές εξισώσεις που αποδίδουν καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα από ότι οι εξισώσεις Debye

Όνομασία	Εξίσωση
Cole-Cole (1941)	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}}$
Cole-Davidson (1951)	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\{1 + i\omega\tau_0\}^\beta}$
Havriliak-Negami (1966)	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}\}^\beta}$

όπου τ_0 ο χρόνος χαλάρωσης και α μια παράμετρος με τιμές $0 < \alpha < 1$. 0

Η παράμετρος α δεν έχει φυσική σημασία, είναι εμπειρική και καθορίζεται από τη μορφή των διαγραμμάτων Cole-Cole. Για $\alpha = 0$ η εξίσωση Cole-Cole είναι ίδια με την εξίσωση Debye. Ομοίως η εξίσωση των Cole-Davidson για $\beta = 1$ ($0 < \beta < 1$) καταλήγει και αυτή στην εξίσωση Debye. Η εξίσωση των Havriliak και Negami αποτελεί μια συγχώνευση των δύο παραπάνω περιπτώσεων, οι οποίες είχαν μόνο μια παράμετρο και δεν μπορούσαν να περιγράψουν το σχήμα των μιγαδικών καμπύλων. Η σχέση Havriliak-Negami για $\beta = 1$ καταλήγει στην εξίσωση Cole-Cole, για $\alpha = 0$ στην εξίσωση των Cole-Davidson και για $\beta = 1$ και $\alpha = 0$ στην εξίσωση Debye. Με την εξίσωση αυτή επιτυγχάνεται η υπέρθεση της συμμετρικής (Cole-Cole) και της μη συμμετρικής (Cole-Davidson) κατανομής των χρόνων χαλάρωσης. Συνεπώς οι παράμετροι α και β καθορίζουν αντίστοιχα τη συμμετρική και αντισυμμετρική διεύρυνση ενός μηχανισμού σε σχέση με ένα μηχανισμό Debye.

1.3.3.1 Χρόνος χαλάρωσης

Ως χρόνος χαλάρωσης ορίζεται το αντίστροφο του ρυθμού υπερπήδησης των διπόλων ή των φορτίων πάνω από τα φράγματα δυναμικού. Η θερμοκρασία επιδρά

στους χρόνους χαλάρωσης καθώς τα δίπολα με αύξηση της θερμοκρασίας αποκτούν μεγαλύτερη κινητική ενέργεια. Σαν αποτέλεσμα τα δίπολα προσανατολίζονται πιο γρήγορα και πιο εύκολα με το ηλεκτρικό πεδίο και επομένως μειώνεται ο χρόνος χαλάρωσης.

Ειδικότερα οι εξισώσεις που έχουν προταθεί για την περιγραφή της εξάρτησης του χρόνου χαλάρωσης από τη θερμοκρασία είναι:

Πίνακας 3. Συσχέτιση θερμοκρασίας και χρόνου χαλάρωσης

Όνομασία	εξίσωση
Arrhenius	$\tau_{max} = \tau_0 \exp\left(-\frac{E_A}{K_B T}\right)$
Vogel-Fulcher-Tamann	$\tau_{max} = \tau_0 \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right)$

Στην εξίσωση Arrhenius τ_0 είναι ο προεκθετικός παράγοντας, E_A η ενέργεια ενεργοποίησης, k_B η σταθερά Boltzmann και T η θερμοκρασία. Σύμφωνα με αυτή την εξίσωση τα δίπολα κινούνται ανεξάρτητα το ένα από το άλλο και αλληλεπιδρούν μόνο με το πεδίο.

Στην εξίσωση Vogel-Fulcher-Tamann B είναι μια σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης και T_0 η θερμοκρασία Vogel. Η θερμοκρασία Vogel συνδέεται με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g). Οι παράμετροι αυτές είναι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας. Η εξίσωση Vogel-Fulcher-Tamann περιγράφει την εξάρτηση των χρόνων χαλάρωσης από τη θερμοκρασία για διεργασίες, που οφείλονται σε συνεργασιακές κινήσεις των διπόλων.

1.3.3.2 Διεργασία χαλάρωσης πολυμερικής μήτρας

Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα ονομάζονται α-, β-, γ- χαλάρωση.

Η **α-χαλάρωση** σχετίζεται με την υαλώδη μετάβαση της πολυμερικής μήτρας. Για θερμοκρασία μεγαλύτερη της T_g η πολυμερική μήτρα είναι ελαστική ενώ για τιμές μικρότερες της T_g είναι υαλώδης. Η διεργασία της α-χαλάρωσης και το φαινόμενο της υαλώδους μετάβασης, που τη συνοδεύει δεν έχουν γίνει πλήρως κατανοητά. Η μικροσκοπική περιγραφή της διεργασίας αυτής είναι ένα πρόβλημα, που απασχολεί μέχρι σήμερα την επιστήμη των πολυμερών. Η α-χαλάρωση παρουσιάζει εξάρτηση από τη θερμοκρασία, η οποία ακολουθεί την εξίσωση Vogel-Fulcher-Tamann.

Η **β-χαλάρωση** προκαλείται από τον επαναπροσανατολισμό των πλευρικών τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας. Η **γ-χαλάρωση** οφείλεται σε περιορισμένες τοπικές κινήσεις τμημάτων της πολυμερικής αλυσίδας [22]. Αυτές οι διεργασίες καταγράφονται σε υψηλότερες συχνότητες και χαμηλότερες θερμοκρασίες απ' ότι η

α-χαλάρωση και όσον αφορά στη θερμοκρασιακή τους εξάρτηση, παρουσιάζουν συμπεριφορά τύπου Arrhenius.

1.3.3.3 Φαινόμενο Maxwell-Wagner-Sillars (MWS)

Η παρουσία της ενισχυτικής φάσης στα σύνθετα πολυμερικά υλικά έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση άλλης μιας διεργασίας χαλάρωσης η οποία οφείλεται στην ενδοεπιφανειακή πόλωση (φαινόμενο Maxwell-Wagner-Sillars) [30].

Το φαινόμενο MWS εμφανίζεται σε σύνθετα συστήματα υλικών τα οποία εμφανίζουν υψηλή ηλεκτρική ετερογένεια μεταξύ των φάσεών τους. Δηλαδή αφορά υλικά τα οποία αποτελούνται από περιοχές με διαφορετική διηλεκτρική σταθερά και αγωγιμότητα.

Η φυσική ερμηνεία του φαινομένου είναι ότι τα φορτία παγιδεύονται στη διεπιφάνεια μεταξύ των διαφορετικών φάσεων με αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγάλων διπόλων τα οποία δεν ακολουθούν ακαριαία τις εναλλαγές στο ηλεκτρικό πεδίο.

Η εξάρτηση του φαινομένου MWS από τη θερμοκρασία περιγράφεται από την εξίσωση Arrhenius. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι η παρουσία του πληρωτικού μέσου επηρεάζει και τις διεργασίες χαλάρωσης που οφείλονται στην πολυμερική μήτρα (α-, β-, γ-χαλάρωση) καθόσον αλλάζει το περιβάλλον μέσα στο οποίο λαμβάνουν χώρα αυτές οι διεργασίες.

1.4 Κατηγορίες αγώγιμων πολυμερών

Οι ημιαγωγοί είναι υλικά που παρουσιάζουν μεγάλη κινητικότητα των φορέων τους, αλλά μικρότερη συγκέντρωση φορέων σε σύγκριση με τα αγώγιμα υλικά. Στα πολυμερή τα άτομα των αλυσίδων των μακρομορίων είναι πυκνά τοποθετημένα αλλά επειδή μεταξύ των αλυσίδων του μακρομορίου ενεργούν δυνάμεις τύπου van der Waals και δυνάμεις διπόλου με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η μεταφορά φορτίου. Αυτό συνεπάγεται ότι γενικά τα πολυμερή υλικά χαρακτηρίζονται ως κακοί αγωγοί ηλεκτρικού φορτίου.

Το μειονέκτημα αυτό καλύπτεται με την ανάπτυξη μιας νέας κατηγορίας υλικών και ονομάζονται ηλεκτροενεργά πολυμερή. Τα ηλεκτροενεργά πολυμερή ταξινομούνται επί μέρους σε ιοντικά αγώγιμα πολυμερή και ηλεκτρονιακά αγώγιμα πολυμερή ανάλογα με το μηχανισμό μέσω του οποίου πραγματοποιείται η μεταφορά φορτίου.

1.4.1 Ιοντικά αγώγιμα πολυμερή

Η περίπτωση αυτή αφορά τα πολυμερή που περιέχουν ιόντα, ομάδες που μπορούν να ιοντιστούν ή ιοντικά πρόσθετα. Σε όλα αυτά τα συστήματα, το νερό είναι μεγάλης σημασίας καθώς αποτελεί πηγή ιόντων, συμπεριφέρεται ως μέσο υψηλής


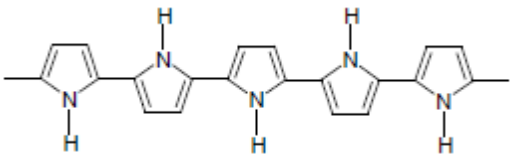
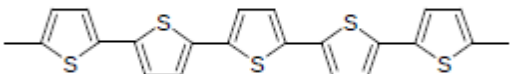
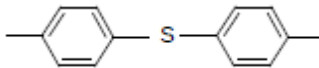
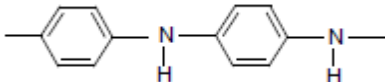
διηλεκτρικής σταθεράς ή ακόμα μπορεί να είναι η αιτία τροποποίησης της δομής του πολυμερούς.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα ιοντικού αγώγιμου πολυμερούς είναι το πολυαιθυλενοξειδίο (PEO).

1.4.2 Ηλεκτρονιακά αγώγιμα πολυμερή

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν πολυμερή στα οποία ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου είναι ηλεκτρονιακής φύσης. Χαρακτηριστικά παραδείγματα πολυμερών αυτής της κατηγορίας συνοψίζονται στον Πίνακα 4 [22,26]:

Πίνακας 4. Χημική Δομή ηλεκτρονιακά αγώγιμων πολυμερών

Όνομασία	Χημική δομή
πολυακετυλένιο (trans)	
πολυπυρρόλη	
πολυθειοφαίνιο	
πολυφαινυλοσουλφίδιο	
Πολυανιλίνη	

1.5 Παραγωγή και σκλήρυνση ακόρεστου πολυεστέρα στη βιομηχανία

1.5.1 Πρώτες ύλες της πολυεστεροποίησης

Τα μονομερή που απαρτίζουν την πολυεστερική αλυσίδα είναι τα ακόρεστα δικαρβοξυλικά οξέα, τα κορεσμένα δικαρβοξυλικά οξέα και οι γλυκόλες.

Τα ακόρεστα είναι διδραστικά και περιέχουν τουλάχιστον ένα διπλό δεσμό. Δίνουν στο τελικό προϊόν δομή με πυκνές διασταυρώσεις κάτι που δίνει στο υλικό σκληρότητα και ακαμψία. Το πιο χρησιμοποιημένο ακόρεστο δικαρβοξυλικό οξύ είναι ο **μαλεϊκός ανυδρίτης**.

Τα κορεσμένα καρβοξυλικά οξέα ταξινομούνται στα αλειφατικά οξέα όπως το αδιπικό οξύ και τα αρωματικά οξέα όπως ο οροφθαλκός ανυδρίτης, το ισοφθαλικό και το τερεφθαλικό οξύ.

Οι γλυκόλες είναι διδραστικές αλκοόλες. Χρησιμοποιούνται η προπυλενογλυκόλη και η αιθυλενογλυκόλη.

Οι πρώτες ύλες που είναι αναγκαίες για την όδευση της αντίδρασης είναι οι αναστολείς αλυσωτού πολυμερισμού, το αδρανές αέριο, συνήθως άζωτο, καταλύτες και μέσα αζεοτροπικής απόσταξης. Ο πιο σημαντικός αναστολέας είναι η υδροκινόνη που εμποδίζει αποτελεσματικά τη δημιουργία διασταυρώσεων πλέγματος που προκαλούν αύξηση στο ιξώδες. Ως καταλύτης χρησιμοποιείται ρ-τολουολοσουλφονικό οξύ. Ωστόσο η απομάκρυνση των καταλυτών από το τελικό προϊόν είναι δύσκολη και για αυτό χρησιμοποιούνται ελάχιστα. Στην απόσταξη χρησιμοποιείται τολουένιο ή ξυλένιο [14].

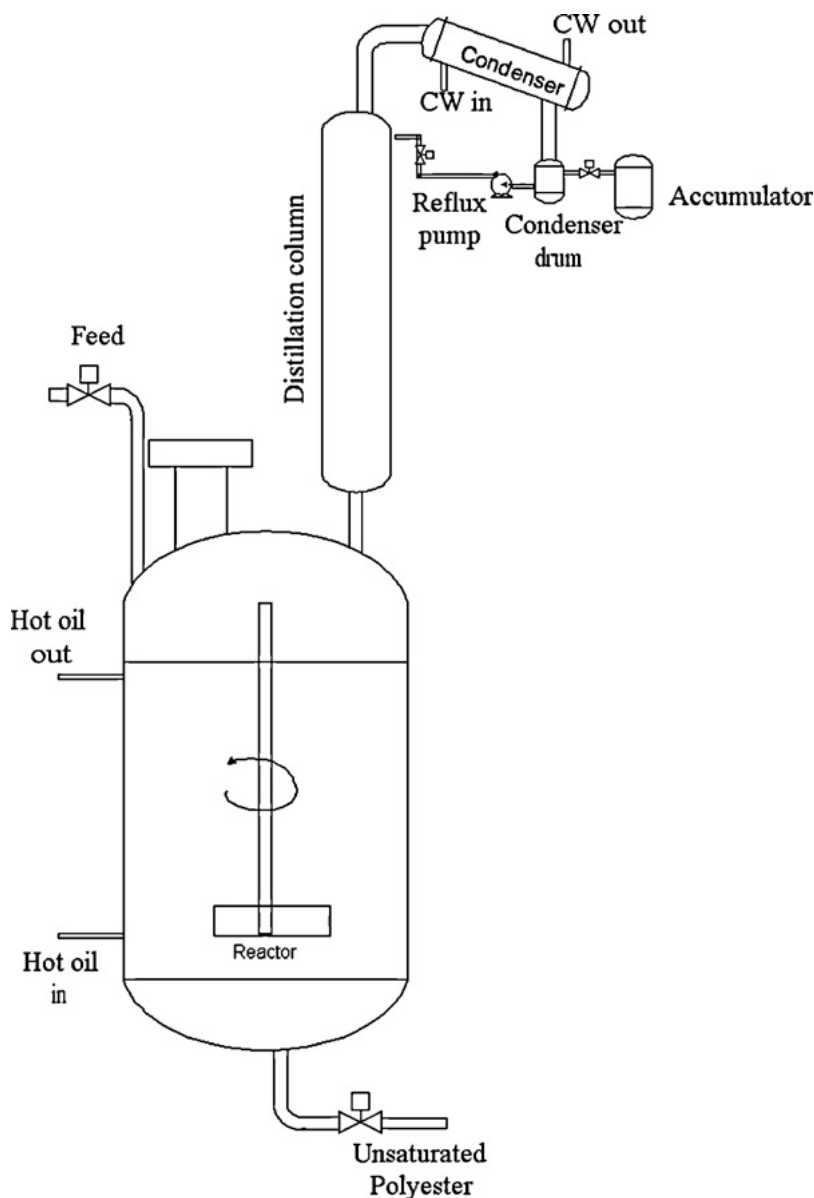
Στη βιομηχανία ακόρεστος πολυεστέρας ονομάζεται το διάλυμα προϊόντος πολυεστεροποίησης με κατάλληλο ακόρεστο οργανικό διαλύτη όπως στυρένιο. Το στυρένιο εκτός από διαλύτης είναι και το μονομερές που αντιδρά με τον πολυεστέρα για την παραγωγή σκληρού και άκαμπτου προϊόντος. Το τελικό προϊόν ονομάζεται και πολυεστερική ρητίνη.

Τα πλεονεκτήματα της πολυεστερικής ρητίνης είναι η χαμηλή πυκνότητα, η καλή αντοχή στη διάβρωση, η ταχεία σκλήρυνση χωρίς πτητικά παραπροϊόντα και οι γενικά καλές φυσικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Το βασικότερο πλεονέκτημά τους είναι το μικρότερο κόστος τους, συγκριτικά με άλλες ανταγωνιστικές ρητίνες, όπως οι φαινολικές και οι εποξειδικές [15].

Οι ακόρεστοι πολυεστέρες παράγονται σε αντιδραστήρες από ανοξειδωτο ατσάλι χωρητικότητας έως 50 τόνους, κατά παρτίδες με συνεχή ανάδευση. Η επιθυμητή θερμοκρασία των πρώτων υλών είναι 190-230°C. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται εξωτερικός μανδύας θέρμανσης και εσωτερικό σύστημα θέρμανσης μέσω σωληνώσεων.

Οι πρώτες ύλες εισάγονται μέσω αντλιών στον αντιδραστήρα. Οι πρώτες ύλες σε στερεά κατάσταση, όπως το φθαλικό οξύ, προστίθενται κατευθείαν από διατάξεις αποθήκευσης (silo) μέσω αυτόματου ρυθμιστή.

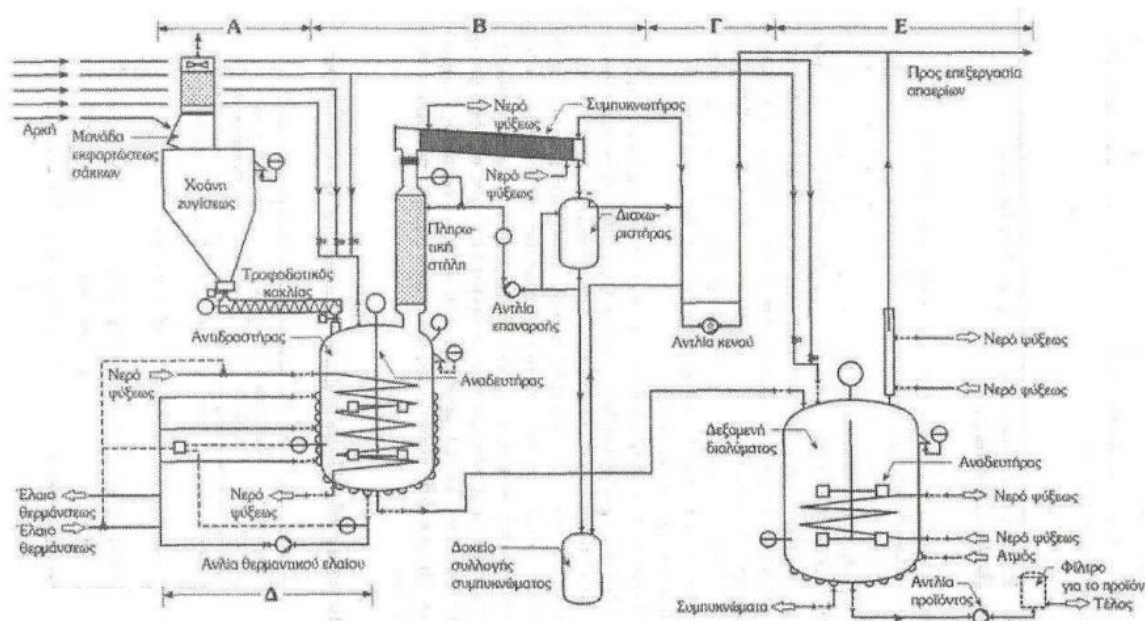
1.5.2 Διαγράμματα ροής



Σχήμα 4. Αντιδραστήρας παραγωγής ακόρεστου πολυεστέρα σε βιομηχανική κλίμακα

Όλα τα αντιδρώντα τροφοδοτούνται απευθείας στον αντιδραστήρα με εξαίρεση τα δικαρβοξυλικά οξέα όπου εφαρμόζεται μια μέθοδος δύο σταδίων. Κατά το πρώτο στάδιο τα δικαρβοξυλικά όπως το ισοφθαλικό και το τερεφθαλικό οξύ αντιδρούν με περίσσεια γλυκόλης και παράγεται καθαρό διάλυμα χαμηλού αριθμού οξέος. Κατά το δεύτερο στάδιο εισάγονται οι άλλες πρώτες ύλες της αντίδρασης. Κατά τη λειτουργία του αντιδραστήρα γίνεται περιοδική δειγματοληψία για τον προσδιορισμό του αριθμού οξέος μέσω μετρήσεων του δείκτη διάθλασης και του ιξώδους. Το νερό διαχωρίζεται από τις γλυκόλες που δεν αντέδρασαν μέσω αποστακτικής στήλης. Το αδρανές αέριο, που είναι συνήθως άζωτο, ρέει διαμέσου

του αντιδραστήρα για να αποφευχθεί η οξείδωση που προκαλεί το ζελάρισμα και τον αποχρωματισμό. Κοντά στο τέλος της αντίδρασης η παροχή αζώτου αυξάνεται ώστε να διευκολυνθεί η απομάκρυνση του νερού. Εναλλακτική μέθοδος είναι η δημιουργία κενού. Ο συνολικός χρόνος της αντίδρασης είναι 10 έως 30 ώρες [23]. Θερμοδυναμικά είναι εξώθερμη αντίδραση. Σε θερμοκρασία πάνω από 100°C σχηματίζεται μονοεστέρας μέσω διάνοιξης του δακτυλίου του ανυδρίτη. Πάνω από τους 150° C πραγματοποιείται η πολυσυμπύκνωση όπου οι μονοεστέρες αντιδρούν μεταξύ τους με ταυτόχρονη απελευθέρωση μορίων νερού. Όσο προχωρά η αντίδραση το ιξώδες του μίγματος αυξάνεται και η απομάκρυνση του νερού είναι δυσκολότερη. Για το λόγο αυτό η θερμοκρασία του μίγματος στον αντιδραστήρα βαθμιαία ανεβαίνει έως τους 220 °C [20, 9].



Σχήμα 5. Διάγραμμα ροής βιομηχανικής μονάδας για την παραγωγή ακόρεστου πολυεστέρα

Στο τμήμα Α βρίσκονται οι δοσομετρικές συσκευές στο τμήμα Β βρίσκεται η διάταξη πολυμερισμού στο τμήμα Γ παρεμβάλλεται μια αντλία κενού και στο τμήμα Δ κάτω από το νερό ψύξης διέρχεται αντλία θέρμανσης. Το τελευταίο τμήμα Ε αντιστοιχεί στη διάταξη αραίωσης.

2. Σύνθετα υλικά

2.1 Η σημασία των συνθέτων υλικών

2.1.1 Ταξινόμηση

Η ολοένα αυξανόμενη ανάγκη για καινούργια υλικά, έδωσε σημαντική ώθηση στην ανάπτυξη νέων σύνθετων υλικών. Με τον όρο σύνθετα υλικά χαρακτηρίζονται υλικά που δημιουργούνται από τις τρεις βασικές κατηγορίες υλικών μέταλλα, κεραμικά, πολυμερή και προσθετικά υλικά ανόργανα ή οργανικά σε μορφή κοκκώδη ή ινώδη. Ανάλογα με το είδος της μήτρας που δέχεται τα προσθετικά υλικά, τα σύνθετα υλικά χαρακτηρίζονται ως

- **μεταλλικά σύνθετα,**
- **κεραμικά σύνθετα** και
- **πολυμερικά σύνθετα.**

Τα ελαφρά και υψηλών προδιαγραφών σύνθετα πολυμερή υλικά αντικαθιστούν τα μέταλλα από πολλές εφαρμογές, όπως ακριβώς τα απλά πολυμερή έχουν ήδη αντικαταστήσει το χάλυβα που ήταν το κύριο κατασκευαστικό υλικό σε όγκο παραγωγής.

Η ανάπτυξη των σύνθετων υλικών οφείλεται στην πολυπλοκότητα της σημερινής τεχνολογίας, στην απαίτηση των ανθρώπων ιδιαίτερα των αναπτυσσόμενων χωρών για καλύτερο βιοτικό επίπεδο, στην εξάντληση των πηγών πετρελαίου και ανάπτυξη άλλων μορφών ενέργειας καθώς και στην εξοικονόμηση ενέργειας. Υπάρχουν όμως και δυσκολίες, αφού οι περιβαλλοντολόγοι θεωρούν τα πολυμερή σοβαρό παράγοντα υποβάθμισης του περιβάλλοντος και πιέζουν προς την κατεύθυνση της ανακύκλωσης των πλαστικών αντικειμένων.

Η χρήση των σύνθετων υλικών καλύπτει πολλές περιοχές, όπως συγκοινωνίες, κατασκευές, αντιδιαβρωτικά υλικά, ηλεκτρισμός και ηλεκτρονικά, οικιακός εξοπλισμός, αναψυχή, εξαρτήματα αεροπλάνων και διαστημοπλοίων και διάφορες άλλες εφαρμογές.

Σήμερα παράγονται περίπου 70 εκατομμύρια τόνοι συνθετικών πολυμερών το χρόνο, ενώ αναμένεται ο διπλασιασμός της ποσότητας αυτής στα επόμενα 20 χρόνια [29,31Error! Reference source not found.].

Παρακάτω συνοψίζεται η ιστορική ανασκόπηση των σύνθετων υλικών:

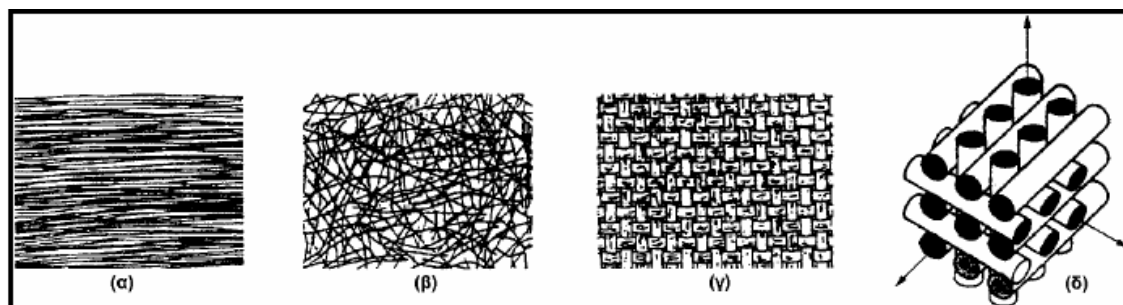
Πίνακας 5. Ιστορική Ανάπτυξη πολυμερών

Ημερομηνία (περίπου)	Υλικά
5000 π.Χ.	Πάπυρος/πίσσα (βάρκες)
1500 π.Χ.	Ξύλινα επιστρώματα
1909	Φαινολικό σύνθετο
1928	Σύνθετο ουρίας φορμαλδεΐδης
1938	Σύνθετο μελαμίνης φορμαλδεΐδης
1942	Πολυεστέρας ενισχυμένος με γυαλί
1946	Σύνθετα εποξειδικών ρητινών Νάυλον ενισχυμένο με γυαλί
1951	Πολυστυρένιο ενισχυμένο με γυαλί
1964	Πολυμερή ενισχυμένα με ίνες άνθρακα
1965	Πολυμερή ενισχυμένα με ίνες βορίου
1969	Υβριδικά συστήματα ινών άνθρακα, γυαλιού
1972	Ενισχυμένα με αραμιδικές ίνες πολυμερή
1975	Υβριδικά συστήματα αραμιδικών ινών και ινών άνθρακα

Τα σύνθετα υλικά ανάλογα με τη μορφή του ενισχυτικού μέσου ταξινομούνται σε ινώδη, στρωματικά και κοκκώδη σύνθετα. Ειδικότερα τα ινώδη σύνθετα ταξινομούνται σε δύο επιμέρους κατηγορίες:

Τα μονοδιευθυντικά σύνθετα όπου οι ίνες έχουν όλες την ίδια κατεύθυνση μέσα στο σύνθετο και τα πολυδιευθυντικά σύνθετα όπου οι ίνες έχουν πολλές διευθύνσεις. Έτσι πολυδιευθυντικά σύνθετα είναι σύνθετα με τυχαία διεύθυνση των ινών, σύνθετα με πεπλεγμένες ίνες καθώς και σύνθετα με ίνες σε τρισσορθογώνια ύφανση.

Οι τύποι διάταξης των ινών παρατίθενται στο σχήμα όπου η πρώτη περίπτωση αντιστοιχεί σε μονοδιευθυντικές ίνες, η δεύτερη περίπτωση αντιστοιχεί σε ίνες τυχαίου προσανατολισμού, η τρίτη περίπτωση αντιστοιχεί σε πλέγμα και η τελευταία σε ίνες υφασμένες σε τρισσορθογώνια πλέξη.



Σχήμα 6. Ταξινόμηση σύνθετων υλικών με κριτήριο τη μορφή του ενισχυτικού μέσου

2.1.2 Χαρακτηριστικά σύνθετων υλικών

Οι αυξανόμενες απαιτήσεις της τεχνολογίας όταν δεν ικανοποιούνται από τα ισότροπα υλικά απαιτούν την εφαρμογή νέων υλικών όπως είναι τα σύνθετα υλικά. Τα υλικά αυτά εμφανίζουν γενικά ένα συνδυασμό ιδιοτήτων ως προς τα αρχικά συστατικά τους.

Τα σύνθετα υλικά που έχουν ως ίνες οπλισμού τις ίνες άνθρακα και αραμιδικές ίνες χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα. Στον κατασκευαστικό τομέα χρησιμοποιούνται πολυμερή ενισχυμένα με ίνες γυαλιού, όταν απαιτείται κατασκευή ψηλής αντοχής, με χαμηλό ειδικό βάρος και μεγάλη ανθεκτικότητα σε μέτρια θερμοκρασία.

Συγκριτικά οι ίνες γυαλιού έχουν το μικρότερο κόστος, αλλά όταν απαιτείται μεγάλη ανθεκτικότητα σε ψηλή θερμοκρασία και ακαμψία στο υλικό, τότε αντί των ινών γυαλιού, χρησιμοποιούνται οι ίνες άνθρακα και οι αραμιδικές ίνες [27].

2.2 Μέθοδος κατασκευής συνθέτου υλικού πολυμερικής μήτρας

2.2.1 Ορισμός

Ως σύνθετο υλικό ορίζεται κάθε πολυφασικό υλικό το οποίο εμφανίζει σε μεγάλο ποσοστό τις ιδιότητες των επί μέρους φάσεων. Ως αποτέλεσμα στο σύνθετο υλικό επιτυγχάνεται ο βέλτιστος δυνατός συνδυασμός ιδιοτήτων. Τα σύνθετα υλικά επομένως αποτελούνται από δύο ή περισσότερα υλικά που διαφέρουν ως προς τις φυσικές και μηχανικές τους ιδιότητες και είναι διακριτά σε μακροσκοπικό και μικροσκοπικό επίπεδο μεταξύ τους.

Τα σύνθετα υλικά αποτελούνται από τη μήτρα, που είναι μια συνεχής φάση και από μια διεσπαρμένη φάση η οποία περιβάλλεται από τη μήτρα. Η μήτρα μπορεί να ενισχυθεί προς σχηματισμό σύνθετου υλικού είτε με κόκκους (βλ. μεταλλικά σωματίδια ψευδαργύρου) είτε με ίνες (βλ. ίνες άνθρακα).

2.2.2 Μήτρα

Η μήτρα είναι το βασικό κομμάτι του σύνθετου υλικού καθώς αναλαμβάνει την συγκρότηση μεταξύ των ινών, την προστασία των ινών από περιβαλλοντικές φθορές, τη μεταβίβαση των μηχανικών τάσεων που ασκούνται συνολικά στο σύνθετο υλικό προς τις ίνες και την ανακοπή της διάδοσης των ρωγμών που ξεκινούν σε περίπτωση θραύσης των ινών.

Τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει η μήτρα ως υλικό για να ανταπεξέλθει τον ρόλο της στην παρουσία του συνθέτου είναι: ολκιμότητα, ανθεκτικότητα, σχετική ευκαμψία και σημείο τήξης μεγαλύτερο από την μέγιστη θερμοκρασία στην οποία θα χρησιμοποιηθεί το σύνθετο υλικό. Στις συνηθισμένες περιπτώσεις η μήτρα παρουσιάζει χαμηλότερη πυκνότητα και αντοχή από την χρησιμοποιούμενη ίνα.

2.2.3 Οργανική μήτρα

Τα σύνθετα υλικά που παράγονται με χρήση κάποιου πολυμερούς ως μήτρα ονομάζονται σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας PMC (polymer composite materials). Το σύνθετο υλικό μήτρας πολυεστέρα ενισχυμένο με μεταλλικά σωματίδια ψευδαργύρου και ίνες άνθρακα ανήκει σε αυτή την κατηγορία σύνθετων υλικών.

Οι οργανικές μήτρες ανάλογα με τις ιδιότητες τους διακρίνονται σε δύο κατηγορίες: **τις θερμοπλαστικές και τις θερμοσκυρηνόμενες** μήτρες.

Οι θερμοπλαστικές μήτρες είναι πολυμερή με γραμμικές αλυσίδες. Οι μοριακές αλυσίδες συνδέονται μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waals. Οι δεσμοί αυτοί διασπώνται με αύξηση της θερμοκρασίας και το υλικό είναι μαλακότερο σε υψηλές θερμοκρασίες. Χαρακτηρίζονται από χαμηλό εμπορικό κόστος και χρησιμοποιούνται ευρύτατα. Τα πιο χαρακτηριστικά παραδείγματα θερμοπλαστικής μήτρας είναι η μήτρα πολυαιθυλενίου και η μήτρα πολυστυρενίου.

Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή αντίθετα, χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις που υπάρχει απαίτηση για καλή μηχανική απόδοση του υλικού. Με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται το πλήθος των διαμοριακών δεσμών με αποτέλεσμα τα υλικά αυτά να μετατρέπονται σε σκληρότερα και ψαθυρότερα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών που χρησιμοποιούνται ως μήτρα σε σύνθετα υλικά είναι: πολυεστέρας, εποξειδική ρητίνη και φαινολική ρητίνη.

Η κατασκευή συνθέτου υλικού ακολουθεί μεθόδους χαμηλής και ψηλής πίεσης και μεθόδους περιτύλιξης. Το πολυμερές μπορεί να είναι είτε θερμοπλαστικό, θερμοσκληρυνόμενο ή ελαστομερές. Ανάλογα με το πολυμερές, επιλέγεται η κατάλληλη μέθοδος μορφοποίησης.

Γενικά η κατασκευή χυτών αντικειμένων με μήτρα ένα θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές ξεκινά με την επιλογή της ρητίνης, ακολουθεί η διαπότιση της ίνας και η μορφοποίηση με ταυτόχρονη σκλήρυνση. Οι θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες που χρησιμοποιούνται ως μήτρες είναι πολυεστερικές και εποξειδικές.

Οι μέθοδοι που ακολουθούνται για την πολύστρωση της ίνας είναι: το υγρό θερμοπρεσσάρισμα για πολυμερές χαμηλού ιξώδους, το ξηρό θερμοπρεσσάρισμα prepreg και η περιτύλιξη των ινών.

Οι ίνες διατίθενται στο εμπόριο σε ποικιλία μηκών από 1m έως 1000m σε δεσμίδες ινιδίων που ονομάζονται και σχοινιά. Επίσης διατίθενται και ίνες μικρού μήκους περίπου 2mm και χρησιμοποιούνται ως μέσα ενίσχυσης θερμοπλαστικών **[41]**.

2.3 Σύνθετα υλικά με ίνες ως ενισχυτικά μέσα

2.3.1. Ενίσχυση με ίνες άνθρακα

Η επικρατέστερη ενίσχυση για υψηλή αντοχή και υψηλό μέτρο ελαστικότητας είναι οι ίνες άνθρακα. Οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία για την παραγωγή υψηλών επιδόσεων σύνθετων υλικών ρητινικής κυρίως μήτρας. Γενικά όταν οι προδιαγραφές ιδιοτήτων ενός υλικού αφορούν στον καλύτερο δυνατό συνδυασμό μηχανικής συμπεριφοράς και ελάττωσης του βάρους χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον ίνες άνθρακα.

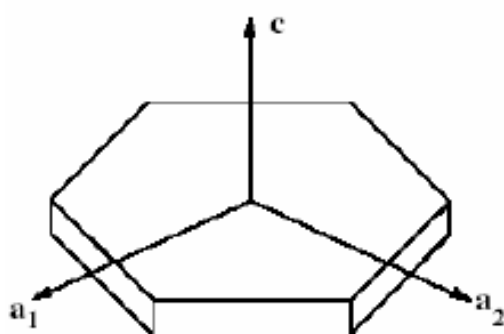
Επίσης οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται στην περίπτωση που υπάρχει ανάγκη για χαμηλή θερμική διαστολή του υλικού.

Επομένως τα ανθρακονήματα εμφανίζουν σημαντικά πλεονεκτήματα. Αυτό κυρίως οφείλεται στους ενδοατομικούς δεσμούς που σχηματίζονται μεταξύ των ατόμων του άνθρακα.

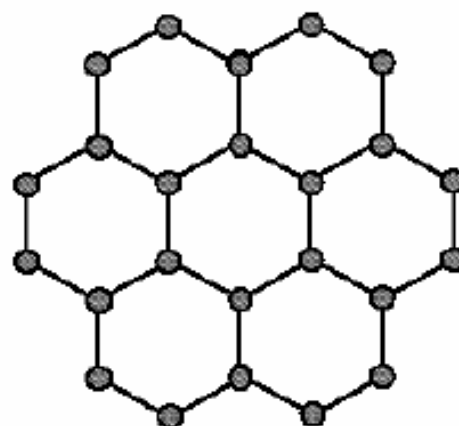
2.3.2 Η δομή του ανθρακονήματος

Ο γραφίτης αποτελείται από ανισότροπους πολυκρυσταλλίτες, των οποίων η ανισοτροπία εξαρτάται από τις συνθήκες παρασκευής τους. Το αποτέλεσμα του ισχυρού προσανατολισμού των πολυκρυσταλλιτών είναι η υψηλή αντοχή σε θραύση και ο χαμηλός συντελεστής θερμικής διαστολής. Στη γραφιτική δομή τα άτομα του άνθρακα διατάσσονται πυκνά σε εξαγωνική μορφή πλέγματος. Στις επίπεδες εξαγωνικές στρώσεις επικρατούν ισχυροί ατομικοί δεσμοί άνθρακα και παρουσιάζεται πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας. Μεταξύ γειτονικών στρώσεων επικρατούν δυνάμεις van der Waals με αποτέλεσμα το μέτρο ελαστικότητας να αποκτά χαμηλότερη τιμή.

Η εξαγωνική διάταξη παρουσιάζεται στο σχήμα[34]:



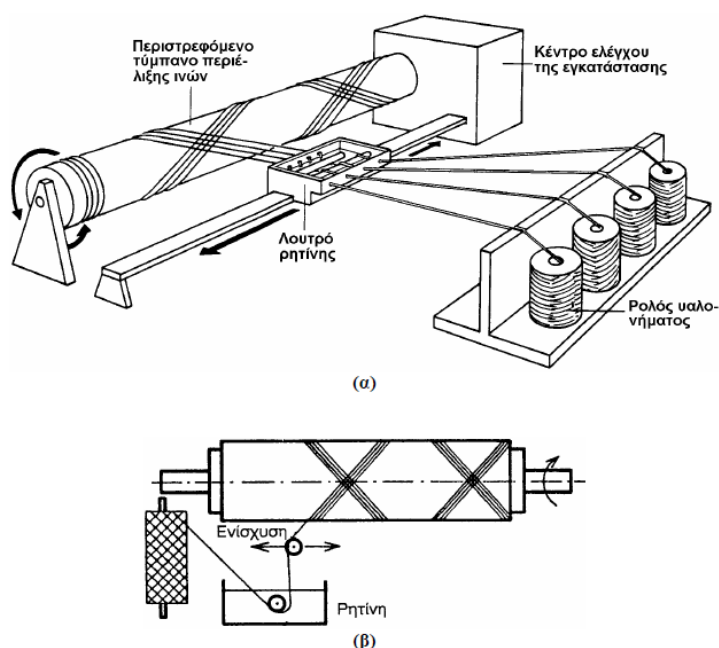
Κρύσταλλος
γραφίτη



Διάταξη ατόμων C στον
κρύσταλλο γραφίτη

2.3.3 Συνεχής μορφοποίηση σύνθετου υλικού

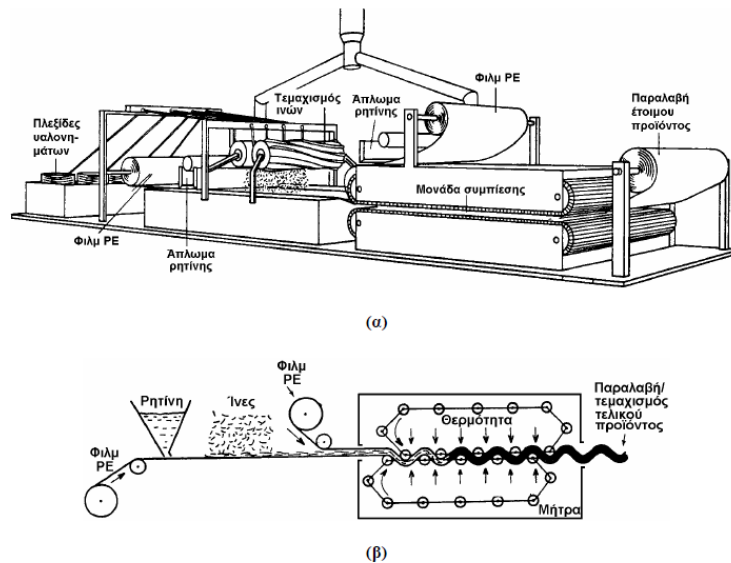
Η συνεχής μορφοποίηση σύνθετου υλικού **πραγματοποιείται με τρεις μεθόδους**. Η πρώτη μέθοδος που εφαρμόζεται στη βιομηχανία ονομάζεται περιέλιξη νήματος. Με την μέθοδο αυτή παράγονται κυλινδρικά υλικά υψηλών προδιαγραφών. Αρχικά οι ίνες εμβαπτίζονται σε λουτρό ρητίνης και στη συνέχεια περιτυλίσσονται κατευθείαν στο καλούπι με την επιθυμητή γεωμετρία. Το προϊόν που παράγεται ξηραίνεται σε ατμοσφαιρικό αέρα είτε με κλίβανο θέρμανσης. Οι πιο χαρακτηριστικές εφαρμογές των υλικών που παράγονται με περιέλιξη είναι σε δεξαμενές καυσίμων και σε αγωγούς υψηλής πίεσης. Σχηματικά η διαδικασία της περιέλιξης νήματος είναι:



Σχήμα 7. Διάταξη περιέλιξης νήματος

Η δεύτερη μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι η συνεχής μορφοποίηση ελάσματος. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στην αυτοκινητοβιομηχανία. Αφορά κυρίως παραγωγή ενισχυμένων υλικών με ίνες γυαλιού. Συνεχείς ίνες γυαλιού τεμαχίζονται σε ίνες μικρού μήκους και αποτίθενται απευθείας σε στρώμα ρητίνης που κινείται σε λεπτό φιλμ πολυαιθυλενίου. Στη συνέχεια δεύτερο στρώμα ρητίνης αποτίθεται πάνω στο πρώτο δημιουργώντας ένα υλικό που στον πυρήνα του έχει τις ενισχυτικές ίνες. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας η πλάκα του υλικού κόβεται σε επιθυμητό μέγεθος και γεωμετρία και θερμαίνεται σε μεταλλικό καλούπι υπό άσκηση υδραυλικής πίεσης σε θερμοκρασία περίπου 150°C. Τα προϊόντα που παράγονται με αυτή τη μέθοδο χαρακτηρίζονται από μεγάλες διαστάσεις και υψηλή ομοιογένεια.

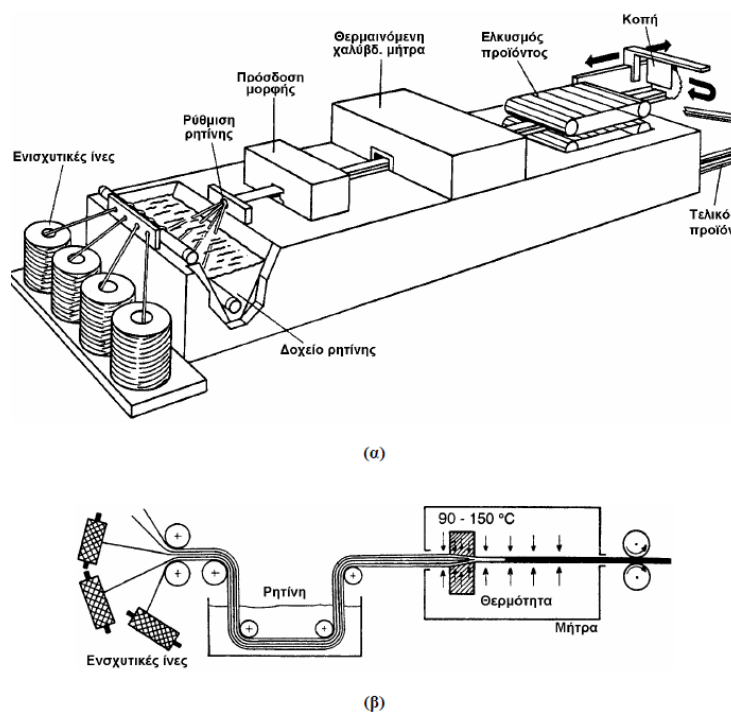
Σχηματικά η μέθοδος SMC (Sheet Moulding Process) συνοψίζεται στο σχήμα:



Σχήμα 8. Μέθοδος SMC (Sheet Moulding Process)

Η τρίτη μέθοδος συνεχούς μορφοποίησης αφορά ονομάζεται μορφοποίηση με εμβάπτιση και εφαρμόζεται όταν απαιτείται σταθερή διατομή στο τελικό προϊόν. Κατά τη διαδικασία αυτή, ίνες μεγάλου μήκους εμβαπτίζονται με συνεχή τρόπο σε λουτρό ρητίνης και οδηγούνται σε θερμαινόμενη χαλύβδινη επιφάνεια όπου το προϊόν λαμβάνει την τελική του γεωμετρική μορφή. Λόγω του ισχυρού προσανατολισμού των ινών παράλληλα με τον επιμήκη άξονα του προϊόντος διαπιστώνεται ιδιαίτερα υψηλή μηχανική αντοχή σε αυτή τη διεύθυνση.

Η μέθοδος μορφοποίησης με εμβάπτιση συνοψίζεται στο σχήμα:



Σχήμα 9. Προδιαπότιση ινών άνθρακα

2.4 Σύνθετα υλικά με ενίσχυση σωματιδίων

Ο λόγος που τα πολυμερή ενισχύονται με σωματίδια είναι είτε οικονομικός, δηλαδή για να μειωθεί το κόστος είτε για να μεταβληθούν μεμονωμένες ιδιότητες του υλικού. Έχει παρατηρηθεί γενικά ότι η επιρροή της σωματιδιακής ενίσχυσης στις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών είναι μηδαμινής σημασίας.

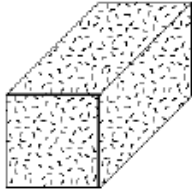
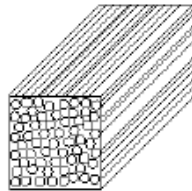
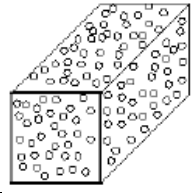
Η αντοχή του συνθέτου υλικού που παράγεται εξαρτάται από την κοκκομετρία και το είδος της σωματιδιακής ενίσχυσης και της πολυμερικής μήτρας και από την δυσθραυστότητα της μήτρας. Σε ορισμένες περιπτώσεις συνυπολογίζεται και η δυσθραυστότητα του μέσο ενίσχυσης.

Αν το υλικό της μήτρας είναι ψαθυρό τότε οι εφελκυστική και η καμπτική τάση προκαλούν μικρή παραμόρφωση πριν τη θραύση. Γενικά αναμένεται ότι σε αυτή την περίπτωση η σωματιδιακή ενίσχυση χαμηλώνει το όριο θραύσης, αυξάνει την τάση διαρροής σε θλίψη και βελτιώνει το μέτρο ελαστικότητας.

Αν η μήτρα είναι όλκιμο θερμοπλαστικό υλικό η προσθήκη σωματιδίων αναμένεται ότι μειώνει την δυσθραυστότητα. Η βασική επίδραση της σωματιδιακής ενίσχυσης σε αυτή την περίπτωση είναι η μείωση της αναλογία του όλκιμου υλικού που υπάρχει μέσα στο σύνθετο [22].

Συνολικά, η ενίσχυση της οργανικής μήτρας όπως για παράδειγμα η μήτρα πολυεστέρα που εξετάζεται, γίνεται με τους εξής τρόπους οι οποίοι συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

Πίνακας 6. Μορφολογία ενισχυμένης οργανικής μήτρας

Είδος ενίσχυσης	Εικόνα
Τυχαία κατανομή ινών στο σύνθετο	
Κατευθυνόμενη κατανομή ινών	
Ενίσχυση με σωματίδια	

2.5 Μηχανικές ιδιότητες σύνθετων υλικών

2.5.1 Παραδοχές

Οι παραδοχές που γίνονται για τον υπολογισμό των μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων υλικών είναι:

- A) Η ίνα και η μήτρα συμπεριφέρονται σαν ιδανικά ελαστικά υλικά
- B) Η διεπιφάνεια ανάμεσα στην μήτρα και την ίνα είναι αμελητέου πάχους
- Γ) Υπάρχει συμβατότητα στην παραμόρφωση της ίνας και της μήτρας και η μήτρα αποτελείται από ομοιογενές υλικό

Με βάση αυτές τις παραδοχές οι τάσεις στην ίνα και τη μήτρα δίνονται από τον τύπο:

$$\sigma_f = E_f \times e_f$$

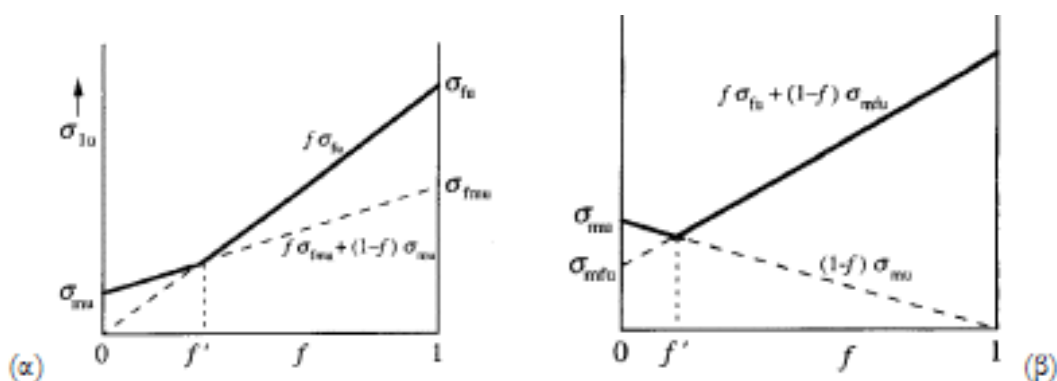
$$\sigma_m = E_m \times e_m$$

όπου ο δείκτης f αντιστοιχεί στην ίνα και ο δείκτης αντιστοιχεί στην μήτρα.

Το συνολικό φορτίο P για κλάσμα όγκου ινών ϕ , δίνεται από τον τύπο:

$$P = E_m (1-\phi) + \phi E_f$$

Η εξάρτηση της αντοχής από το κλάσμα όγκου των ινών άνθρακα στο σύνθετο φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα σε δύο περιπτώσεις. Στην περίπτωση (α) η μήτρα έχει χαμηλότερη ολκιμότητα από την ίνα και στην περίπτωση (β) η μήτρα είναι το πιο όλκιμο υλικό.



Όπως φαίνεται στο διάγραμμα σε πολύ χαμηλή τιμή του κλάσματος όγκου των ινών εμφανίζεται το παράδοξο η αντοχή του συνθέτου να είναι χαμηλότερη από την αντοχή του υλικού της μήτρας.

2.5.2 Μέτρο εφελκυσμού

Τα πολυμερή υλικά κατά το πρώτο στάδιο εκτίμησης των μηχανικών τους ιδιοτήτων υποβάλλονται στην δοκιμή εφελκυσμού. Στην περίπτωση που το πολυμερές συμπεριφέρεται καθαρά ελαστικά τότε η τάση σ , είναι ανάλογη της παραμόρφωσης ϵ , σύμφωνα με τον νόμο του Hooke:

$$\sigma = E * \epsilon$$

Η παραπάνω ισότητα ισχύει στην γραμμική περιοχή της καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης και άρα για μικρές παραμορφώσεις. Το μέτρο εφελκυσμού E έχει μετρηθεί για τις πιο χαρακτηριστικές περιπτώσεις πολυμερών. Στον πίνακα δίνονται τυπικές τιμές του μέτρου εφελκυσμού για διάφορα είδη πολυμερών:

Πίνακας 7. Τυπικές τιμές του μέτρου εφελκυσμού σε GigaPascals - GPa (Giga = 10^9) [3]

Είδος	E (GPa)
LDPE	0.2
HDPE	1.0
NYLON-66	2.0
PVS	2.5
PS	3.4
Χάλυβας	210

2.5.3 Θερμοκρασία τήξης και υαλώδους μετάπτωσης

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g αποτελεί την κρίσιμη θερμοκρασία πάνω από την οποία το πολυμερές αρχίζει να εμφανίζει όλκιμη συμπεριφορά. Η υαλώδης μετάπτωση εμφανίζεται στα άμορφα και ημικρυσταλλικά πολυμερή και αυξάνεται με την παρουσία πλευρικών ομάδων στο μόριο και με την ύπαρξη διπλών δεσμών και αρωματικών ομάδων στις αλυσίδες. Επίσης αυξάνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς.

Ως θερμοκρασία τήξης T_m , ονομάζεται η θερμοκρασία στην οποία ένα στερεό πολυμερές μετατρέπεται σε παχύρρευστο υγρό με τυχαία δομή. Όσο αυξάνεται ο βαθμός κρυσταλλικότητας του πολυμερούς τόσο αυξάνεται και η θερμοκρασία τήξης καθώς απαιτείται μεγάλη ενέργεια για τον διαχωρισμό των μορίων.

Στον πίνακα συνοψίζονται ενδεικτικές τιμές των θερμοκρασιών T_g και T_m για τους βασικότερους τύπους πολυμερών:

Πίνακας 8. Θερμοκρασίες T_g και T_m ορισμένων κοινών πολυμερών [29]

Υλικό	T _g °C	T _m °C
LDPE	-100	110
HDPE	-100	135
PP	-15	165
Nylon 66	40	265
Nylon 6	40	220
PET	70	265
PVC	80	240
PS	100	-

2.6 Εφαρμογές συνθέτων υλικών

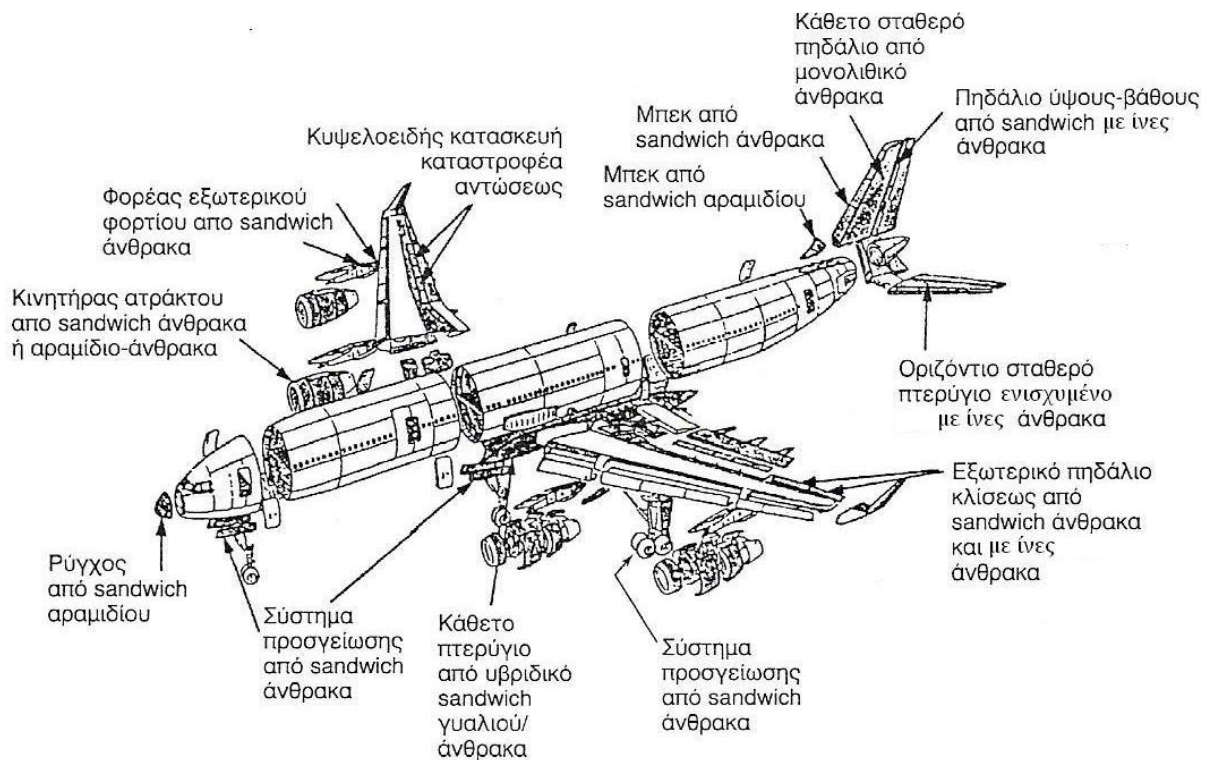
Τα σύνθετα υλικά είναι σήμερα χρησιμοποιούνται στην αεροναυπηγική, στις κατασκευές κτιρίων, στην βιομηχανία αθλητικών ειδών και στην αυτοκινητοβιομηχανία. Στα στρατιωτικά αεροσκάφη όπου απαιτείται μικρό βάρος το ποσοστό των συνθέτων είναι από 20% έως 40%.

Επομένως εμφανίζουν μεγάλο εμπορικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον. Συνοπτικά η κατανομή των σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας ανάλογα με την εμπορική τους χρήση συνοψίζεται στο σχήμα:



Σχήμα 10. Κατανομή εφαρμογών σύνθετων υλικών στη βιομηχανία [18]

- Ειδικότερα τα σύνθετα υλικά με πολυμερική μήτρα χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην αεροναυπηγική. Στο σχήμα συνοψίζονται τα τμήματα ενός αεροσκάφους Airbus A340 στα οποία εφαρμόζονται υλικά αυτής της κατηγορίας:



- Σε αυτοκίνητα και άλλα οχήματα μεταφοράς η χρήση συνθέτων έχει ως σκοπό την μείωση του βάρους του οχήματος και επομένως την εξοικονόμηση καυσίμων.
- Στα θαλάσσια οχήματα η χρησιμοποίηση συνθέτων προφυλάσσει το όχημα από διάβρωση από το θαλασσινό νερό [7].



- Επίσης σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται ήδη στις ανεμογεννήτριες των αιολικών πάρκων έτσι ώστε να βελτιωθεί η αποτελεσματικότητα παραγωγής ενέργειας και να μειωθεί η φθορά λόγω διάβρωσης [7].



- Στην κατασκευή ελικοπτέρων τύπου Super Puma τα οποία ανήκουν στην Π.Α. χρησιμοποιούνται σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες άνθρακα, όπως και το υλικό που κατασκευάζεται στο εργαστήριο.



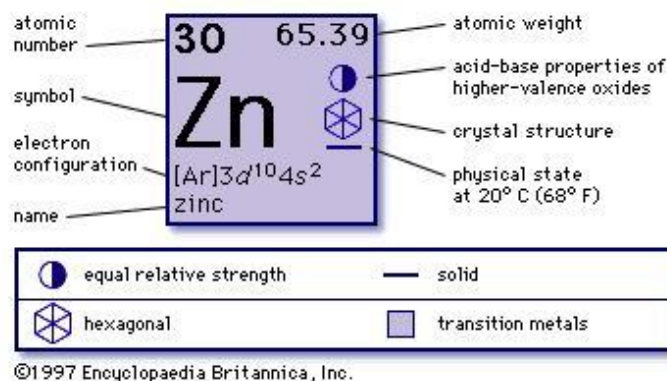
Πίνακας 9. Προηγμένα σύνθετα υλικά και εφαρμογές [37]

Κατηγορία σύνθετου υλικού	Εφαρμογές
Πολυμερικής μήτρας	
Ίνες Kevlar/ εποξική ρητίνη Ίνες γραφίτη/Πολυεστέρας	Αεροναυπηγική, ναυπηγική, αθλητικά είδη Αεροναυπηγική, Αυτοκινητοβιομηχανία
Μεταλλικής μήτρας	
Al ₂ O ₃ /Al	Κατασκευή Εμβόλων /ΜΕΚ
SiC/Al	Έδρανα/Τριβείς
SiC/Cu	Προπέλες/Πτερωτές
WC/Co (cermet)	Εργαλεία Κοπής
Κεραμικής μήτρας	
Ίνες άνθρακα/άνθρακας	Αεροναυπηγική, Αεροδιαστημική
Ίνες SiC/Si ₃ N ₄	Θερμομονωτικά υλικά
SiC/γυαλί	Αντιτριβικές Εφαρμογές

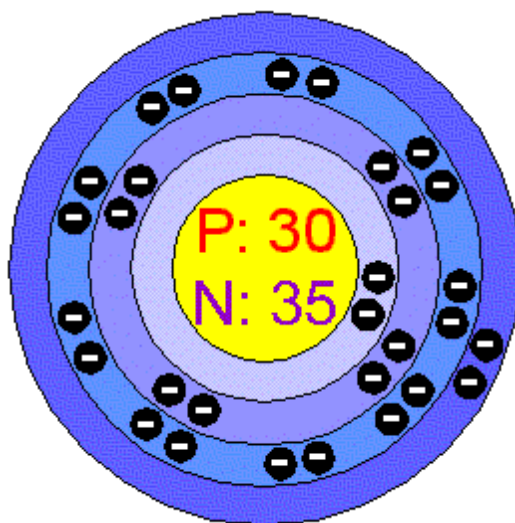
3. Ενισχυτικά μέσα και πρόσθετα

3.1 Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος, Zn, είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 30 και ατομικό βάρος 65,38. Είναι γαλαζωπό-άσπρο, λαμπερό, διαμαγνητικό μέταλλο. Η κρυσταλλική δομή του είναι εξαγωνική [38, 39].



Η ατομική δομή του Zn εμφανίζεται στον πίνακα που ακολουθεί.



Στον πίνακα που ακολουθεί εμφανίζονται τα ισότοπα του Zn και ο χρόνος ημιζωής του.

Πίνακας 10. Ισότοπα του ψευδαργύρου και χρόνου ημιζωής

ΙΣΟΤΟΠΑ	ΧΡΟΝΟΣ ΗΜΙΖΩΗΣ
Zn-62	9,26 ώρες
Zn-63	38,5 λεπτά
Zn-64	Σταθερό
Zn-65	243,8 ημέρες
Zn-66	Σταθερό
Zn-67	Σταθερό
Zn-68	Σταθερό
Zn-69	13,76 ώρες
Zn-70	Σταθερό
Zn-72	46,5 ώρες

Ο μεταλλικός ψευδάργυρος είναι σκληρός και εύθραυστος αλλά σε θερμοκρασίες από 100°C-150°C γίνεται σχετικά ελατός. Σε θερμοκρασία πάνω από 210°C το μέταλλο γίνεται πάλι εύθραυστο. Ο ψευδάργυρος είναι πολύ καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Έχει σημείο τήξης 419,53°C και σημείο βρασμού 907°C.

Στον πίνακα που ακολουθεί συνοψίζονται γενικά στοιχεία για τον ψευδάργυρο [33,40]:

Πίνακας 11: Βασικά χαρακτηριστικά ψευδαργύρου

Ιδιότητα	Τιμή
Ατομική μάζα (g/mol)	65,409
Πυκνότητα (g/cm ³)	7,14
Σημείο τήξης (K-°C)	692,68- 419.53°C
Σημείο βρασμού(K-°C)	1180 - 907 °C
Μοριακή Θερμοχωρητικότητα (J/mol. K)	25,390
Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (20 °C)	59.0 nΩ·m
Θερμική αγωγιμότητα	116 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
Ατομικός αριθμός	30
Αριθμός πρωτονίων/ηλεκτρονίων	30
Αριθμός νετρονίων	35
Κρυσταλλικό πλέγμα	εξαγωνικό
Αριθμός ενεργειακών στοιβάδων	4

3.2 Ίνες άνθρακα

Οι ίνες άνθρακα έχουν μελετηθεί εκτενώς από το 1960 λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους, όπως την υψηλή αντοχή τους (3-7 GPa), το υψηλό μέτρο ελαστικότητας (200-500 GPa), την θλιπτική αντοχή (1-3 GPa), το μέτρο διάτμησης (10-15 GPa) και την χαμηλή πυκνότητα (1,75- 2,00 g/cm³). Οι ίνες άνθρακα προέρχονται από διάφορες πύδρομες ουσίες, συμπεριλαμβανομένων των ισότροπων και των μεσοφασικών υλικών, αλλά και των ινών πολυακρυλονιτριλίων (PAN) [17].

Οι ιδιότητες των ινών άνθρακα τις καθιστούν χρήσιμα ενισχυτικά μέσα για σύνθετες εφαρμογές. Οι ίνες άνθρακα έχουν μετατραπεί σε ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό στην αεροδιαστημική βιομηχανία, ενώ η χρήση τους σε αυτοκίνητα, αθλητικά είδη και άλλες βιομηχανίες συνεχίζει να κατακτά όλο και περισσότερο έδαφος όσο το κόστος τους εξακολουθεί να μειώνεται [17,8].

3.2.1 Παραγωγή ινών άνθρακα

Ίνες άνθρακα μπορούν να παραχθούν με χρησιμοποίηση ως πρώτης ύλης:

- 1) Ινών πολυακρυλονιτριλίου (PAN),
- 2) Ινών κυτταρίνης (Rayon),
- 3) Πίσσας (κατόπιν κατάλληλης νηματοποίησης)

Πρώτο στάδιο παραγωγής των ινών άνθρακα είναι η νηματοποίηση, η οποία πραγματοποιείται υγρός και στενός στροβιλισμός και ακολουθεί τέντωμα των ινών. Στη συνέχεια γίνεται **σταθεροποίηση** της ίνας για να μην συμβεί τήξη σε ψηλή θερμοκρασία και απομακρύνονται με ανθρακοποίηση οι τυχόν προσμίξεις.

Η σταθεροποίηση χαρακτηρίζεται από δύο βασικές αντιδράσεις. Πρώτη είναι η αντίδραση κυκλοποίησης των ομάδων νιτριλίου και είναι θερμοδυναμικά εξώθερμη. Δεύτερη είναι η αφυδρογόνωση που οδηγεί σε σχηματισμό διπλού δεσμού στον κορμό του μακρομορίου.

Ακολουθεί η διαδικασία θερμικής επεξεργασίας (ανθρακοποίηση) με σκοπό την απομάκρυνση τυχόν προσμίξεων. Η ανθρακοποίηση γίνεται σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου και σε θερμοκρασία από 300 έως 1600°C. Η ανθρακοποίηση σε αντίθεση με τη σταθεροποίηση η οποία χρειάζεται από 4 ως 24 ώρες ολοκληρώνεται σε μικρούς χρόνους.

Μετά την ανθρακοποίηση ακολουθεί νέα θερμική επεξεργασία που βελτιώνει τις ιδιότητες της ίνας περισσότερο και ονομάζεται **γραφιτοποίηση**.

Η γραφιτοποίηση γίνεται μόνο αν απαιτείται στην ίνα υψηλό μέτρο ελαστικότητας. Μπορεί να φτάσει σε θερμοκρασία 3000°C υπό κενό ή παρουσία αδρανούς αερίου.

Οι ίνες άνθρακα που έχουν υποστεί γραφίτοποίηση έχουν την ονομασία γραφίτικές ίνες

3.2.1.1 Παραγωγή ινών άνθρακα από πολυακριλονιτρίλιο(PAN)

Η διαδικασία παραγωγής ακολουθεί τρία στάδια:

Οξειδωση των ινών (σταθεροποίηση). Οι πιο σημαντικές αντιδράσεις που γίνονται στη φάση αυτή είναι:

- α) Η αντίδραση κυκλοποίησης των ομάδων του νιτριλίου, η οποία συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας (εξώθερμη αντίδραση) και
- β) Η αντίδραση αφυδρογόνωσης, η οποία οδηγεί στον σχηματισμό C=C στον κορμό του μακρομορίου.
- γ) Η ανθρακοποίηση/πυρόλυση υπό τάση

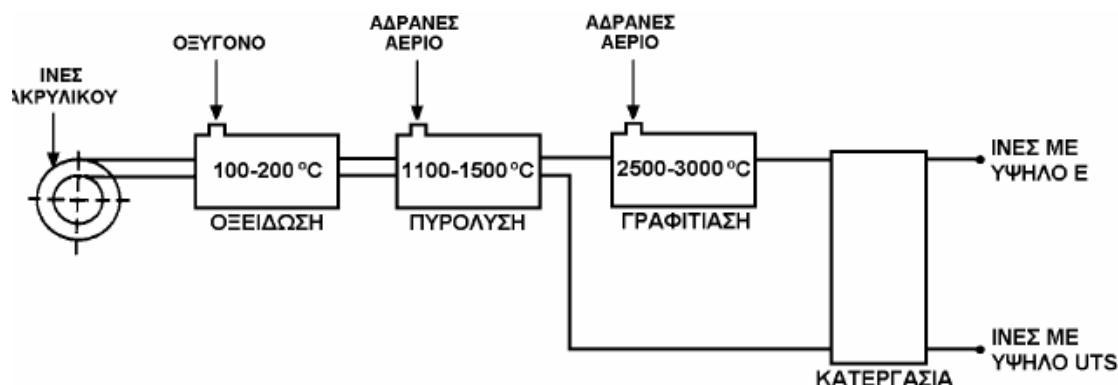
Η ανθρακοποίηση γίνεται υπό αδρανή ατμόσφαιρα συνήθως αζώτου (σε πολύ μικρότερη κλίμακα χρησιμοποιούνται ατμόσφαιρες άλλων αερίων όπως π.χ. H_2 , αργού, υδρατμών, ατμών HCl ή σε κενό) και σε θερμοκρασίες από 300 έως 1600 °C, όπου το πολυμερές πυρολύεται και μετατρέπεται σε πολυμερή άνθρακα που η δομή του προσομοιάζει με εκείνη του γραφίτη

Γραφίτοποίηση. Η γραφίτοποίηση γίνεται μόνο προκειμένου για την παραγωγή ινών άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας. Η θερμική επεξεργασία μπορεί να φτάσει σε θερμοκρασίες μέχρι και τους 3000 °C (συνήθως η γραφίτοποίηση γίνεται στους 2500°C) υπό κενό ή παρουσία αδρανούς αερίου. Ως αδρανές αέριο χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά το αργό, επειδή το άζωτο πάνω από τους 2500°C παρουσία άνθρακα σχηματίζει δικυάνιο $(CN)_2$. Συχνά η γραφίτική επεξεργασία γίνεται υπό κενό. Η γραφίτοποίηση σε θερμοκρασίες πάνω από 2500 °C δίνει ίνες τύπου I με πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας, ενώ με αυτή τη διαδικασία μειώνεται η αντοχή σε τάση εφελκυσμού.

Οι ίνες άνθρακα που έχουν υποστεί γραφίτοποίηση ονομάζονται και γραφίτικές ίνες (μόνο η δομή τους όμως προσομοιάζει προς τη δομή του γραφίτη). Η χρονική διάρκεια της φάσης αυτής είναι μικρότερη των υπολοίπων δύο.

Οι ίνες άνθρακα όταν παράγονται από PAN κατά το πρώτο στάδιο παραγωγής τους σταθεροποιούνται σε ατμοσφαιρικό αέρα και θερμοκρασία 250°C ώστε να μην συμβεί τήξη. Οι ίνες αποκτούν μαύρο χρώμα και θερμαίνονται σε θερμοκρασία 1000°C έως 1500°C. Για να διατηρηθεί ο προσανατολισμός της ίνας η θερμική επεξεργασία γίνεται με αργό ρυθμό. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας οι ίνες θερμαίνονται στους 300°C με σκοπό να βελτιωθεί η υφή και οι ελαστικές ιδιότητες.

Σχηματικά η παραγωγή ινών άνθρακα από PAN συνοψίζεται στο σχήμα :



Σχήμα 11. Παραγωγή ενισχυτικών ινών άνθρακα (50% w/w)[34]

Κατά την διαδικασία παραγωγής ινών άνθρακα είναι πολύ σημαντική η παρακολούθηση της πορείας της αντίδρασης σε συνάρτηση με την θερμοκρασία.

3.2.1.2 Παραγωγή ινών άνθρακα από κυτταρίνη

Η κυτταρίνη είναι θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές. Η σταθεροποίηση σε αυτή την περίπτωση πραγματοποιείται σε αντιδραστικό περιβάλλον για να ανασταλεί ο σχηματισμός πίσσας και να αυξηθεί ο βαθμός απόδοσης. Η διαδικασία της ανθρακοποίησης γίνεται σε θερμοκρασία 1000°C σε άζωτο. Συγκριτικά σε σχέση με την παραγωγή από PAN η διαδικασία παραγωγής από κυτταρίνη είναι πιο δύσκολη και πιο δαπανηρή.

3.2.1.3 Παραγωγή ινών άνθρακα από πίσσα

Ίνες άνθρακα παράγονται από πετρελαϊκή πίσσα και λιθανθρακόπισσα. Με θερμική επεξεργασία σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 350°C από τα υλικά αυτά παράγεται μεσοφασική πίσσα. Στη συνέχεια κατά την νηματοποίηση οι ίνες λόγω υδροδυναμικών φαινομένων αποκτούν αξονικό προσανατολισμό και με τις διαδικασίες σταθεροποίησης και ανόπτησης σε θερμοκρασία 2000°C παρασκευάζονται ίνες με πολύ μεγάλο μέτρο ελαστικότητας.

Συγκριτικά η παραγωγή ινών άνθρακα από πίσσα έχει μικρότερο κόστος αλλά οδηγεί σε ίνες με χαμηλότερες μηχανικές αντοχές [11].

3.2.2. Ιδιότητες ινών άνθρακα

Ο σχεδιασμός ενός συνθέτου υλικού με ίνες άνθρακα έχει σκοπό να κατασκευαστεί σύνθετο υλικό μεγάλης αντοχής και δυσκαμψίας με ψηλή ειδική αντοχή και μέτρο ελαστικότητας.

Ανάλογα με τη διάμετρό τους οι ινώδεις φάσεις ταξινομούνται σε βελόνες, ίνες και σύρματα. Στις βελόνες ο λόγος μήκους προς διάμετρο είναι μεγάλος και εμφανίζουν

μεγάλο βαθμό κρυσταλλικότητας. Οι βελόνες έχουν περιορισμένη χρήση λόγω του εξαιρετικά μεγάλου κόστους τους.

Οι ίνες είναι είτε πολυκρυσταλλικά είτε άμορφα υλικά και έχουν μικρή διάμετρο.

Τα σύρματα έχουν σχετικά μεγάλη διάμετρο και αποτελούνται από ασάλι, μολυβδένιο ή βολφράμιο.

Στον πίνακα που ακολουθεί συνοψίζονται τιμές των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των ινών άνθρακα:

Πίνακας 12. Χαρακτηριστικές ιδιότητες ινών άνθρακα

Χαρακτηριστικά	Ίνες υψηλής αντοχής	Ίνες υψηλής ελαστικότητας
Μέτρο ελαστικότητας(GPa)	180 - 230	350-420
Αντοχή εφελκυσμού(MPa)	2500 - 3400	1900-2300
% περιεκτικότητα C	95 - 98	99
Πυκνότητα (g/cm ³)	1.8	1.9
Μέγιστη Τ χρήσης	2000	2500

Οι ιδιότητες των ινών που παρασκευάζονται για να χρησιμοποιηθούν ως ενίσχυση σε σύνθετα υλικά συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα, για τα πλέον χαρακτηριστικά είδη ινών [5]:

Πίνακας 13. Χαρακτηριστικές ιδιότητες σύνθετων υλικών

Material	Trade name	Density, 10 ³ kg.m ⁻³	Fibre diameter, μm	Young's Modulus, GPa	Tensile Strength, GPa
High-carbon steel wire	eg. piano wire	7.8	250	210	2.8
<i>Short fibres:</i>					
α-Al ₂ O ₃ (whisker crystals)		3.96	1-10	450	20
δ-Al ₂ O ₃ + SiO ₂ (discontinuous)	Saffil (UK)	2.1	3	280	1.5
<i>Continuous fibres: (inorganic)</i>					
α-Al ₂ O ₃	FP (US)	3.9	20	385	1.8
Al ₂ O ₃ + SiO ₂ + B ₂ O ₃ (Mullite)	Nextel480 (US)	3.05	11	224	2.3
Al ₂ O ₃ + SiO ₂	Altex (Japan)	3.3	10-15	210	2.0
Boron (CVD on tungsten)	VMC (Japan)	2.6	140	410	4.0
Carbon (PAN precursor)	T300(Japan)	1.8	7	230	3.5
Carbon (PAN precursor)	T800(Japan)	1.8	5.5	295	5.6
Carbon (pitch precursor)	Thomel P755(US)	2.06	10	517	2.1
SiC (+O)	Nicalon(Japan)	2.6	15	190	2.5-3.3
SiC (low O)	Hi-Nicalon(Japan)	2.74	14	270	2.8
SiC (+O+Ti)	Tyranno(Japan)	2.4	9	200	2.8
SiC (monofilament)	Sigma	3.1	100	400	3.5
Silica (E glass)		2.5	10	70	1.5-2.0
Silica (S or R glass)		2.6	10	90	4.6
Silica (Quartz)		2.2	3-15	80	3.5
<i>Continuous fibres (organic)</i>					
Aromatic polyamide	Kevlar 49 (US)	1.5	12	130	3.6
Polyethylene (UHMW)	Spectra 1000 (US)	0.97	38	175	3.0

ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της εργασίας είναι η κατασκευή στο εργαστήριο σύνθετου υλικού που έχει ως μήτρα πολυεστέρα, τόσο εργαστηριακής συνθέσεως όσο και εμπορίου, και ως πρόσθετα μεταλλικά σωματίδια ψευδαργύρου, με ή χωρίς ίνες άνθρακα.

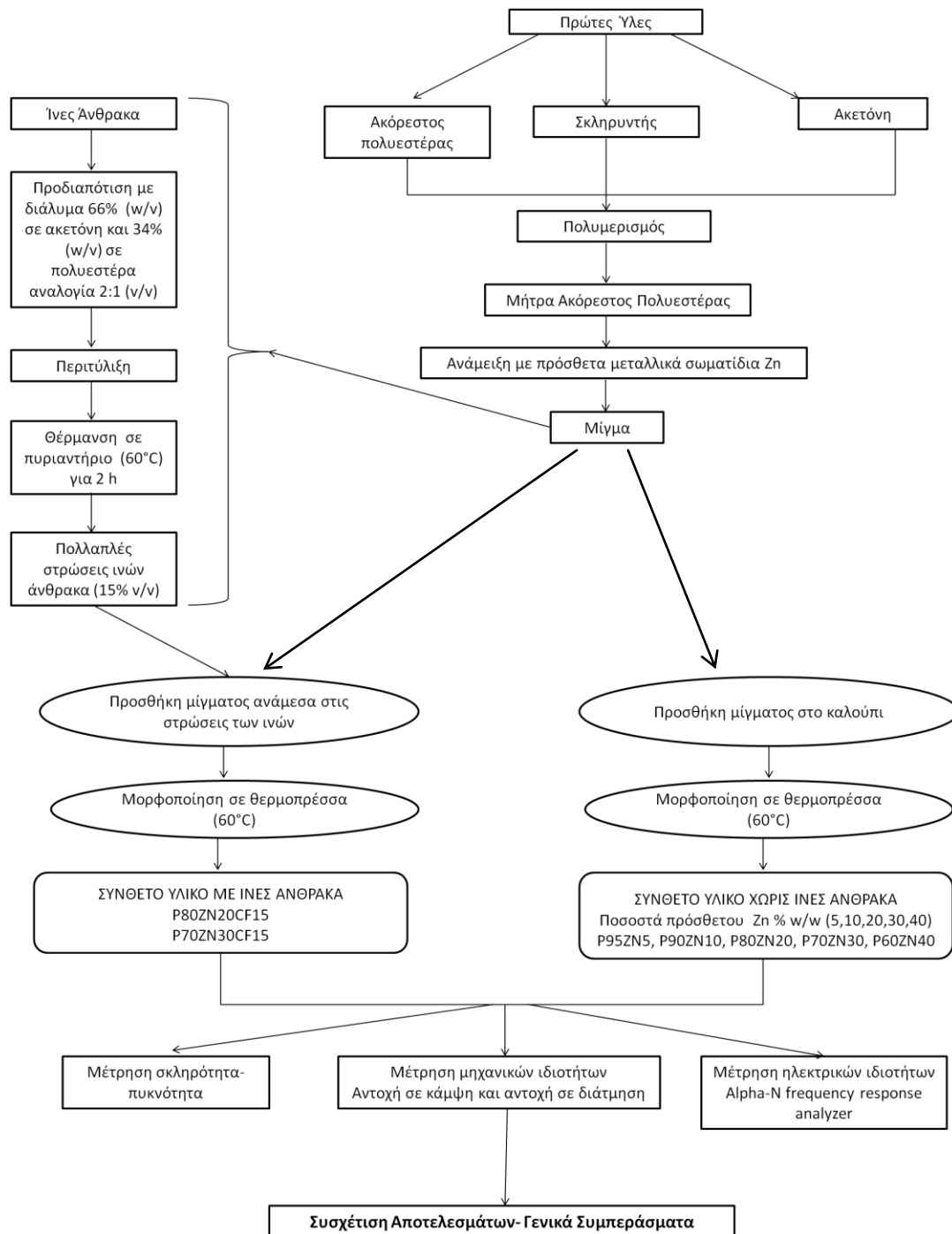
Κατά το πρώτο στάδιο θα παρασκευαστεί στο εργαστήριο πολυεστέρας τύπου ΜΑ6ΑΑ4 (60% μαλεϊκού οξέος και 40% αδιπικού οξέος), σε ειδική διάταξη πολυεστεροποίησης. Στη συνέχεια θα κατασκευαστούν δοκίμια σύνθετου υλικού με μήτρα τον εργαστηριακά παραγμένο πολυεστέρα ή πολυεστέρα εμπορίου, ενισχυμένα με μεταλλικά σωματίδια ψευδαργύρου, σε διάφορες % περιεκτικότητες (χωρίς ίνες άνθρακα) και θα μετρηθούν οι μηχανικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Ακολούθως, η κατασκευή σύνθετου υλικού θα περιλαμβάνει και ενίσχυση με ίνες άνθρακα. Μετά την ολοκλήρωση της κατασκευής των σύνθετων υλικών με ίνες άνθρακα και διαφορετικά ποσοστά ψευδαργύρου, θα πραγματοποιηθούν μετρήσεις της αντοχής σε κάμψη και διάτμηση τους και των ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους.

Θα αξιολογηθεί ο ρόλος των ινών άνθρακα στις ιδιότητες των συνθέτων υλικών, συγκρίνοντας τα σύνθετα χωρίς ίνες με αυτά με τις ίνες άνθρακα. Θα αξιολογηθεί η περιεκτικότητα % w/w Zn που επιφέρει βελτιώσεις στις ιδιότητες των συνθέτων.

Τέλος, θα αξιολογηθεί γενικά το σύνθετο υλικό πολυεστερικής μήτρας με ψευδάργυρο, με ή χωρίς ίνες άνθρακα, ως προς πιθανή χρήση του ως ενός ημιαγωγικού υλικού, με τα πλεονεκτήματα του χαμηλού κόστους και του μικρού βάρους και πυκνότητας, που προσδίδει στο σύνθετο ο πολυεστέρας.

Διάγραμμα Ροής

Παρατίθεται το διάγραμμα ροής της διαδικασίας παραγωγής σύνθετου υλικού το οποίο περιλαμβάνει πολυεστερική μήτρα ενισχυμένη με μεταλλικά σωματίδια Zn με ή χωρίς ίνες άνθρακα. Με την ολοκλήρωση της παρασκευής του συνθέτου πραγματοποιούνται μετρήσεις των μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων του.



Σχήμα 14. Διάγραμμα ροής διαδικασίας παραγωγής σύνθετου υλικού

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4. Παρασκευή ακόρεστου πολυεστέρα

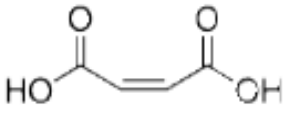

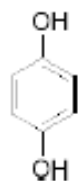
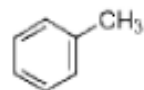
4.1 Σύνθεση πολυεστέρα σε εργαστηριακή κλίμακα

4.1.1 Απαιτούμενα αντιδραστήρια

Για την παραγωγή πολυεστέρα τύπου MA6AA4, δηλαδή πολυεστέρα περιεκτικότητας 60% σε μαλεϊκό οξύ και 40% σε αδιπικό οξύ, ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται με τις εξής πρώτες ύλες (βλ. Πίνακας 14):

- **Μαλεϊκό οξύ $C_4H_4O_4$** , σε ποσότητα 425,6 gr. Πρόκειται για ακόρεστο δικαρβοξυλικό οξύ, το οποίο είναι διδραστικό (έχει δυο καρβοξυλικές ομάδες στο μόριό τους) και περιέχει ένα διπλό δεσμό μεταξύ των ατόμων άνθρακα του μορίου του. Τα μονομερή αυτού του είδους προσδίδουν την *ακορεστότητα*, με συνέπεια να εμφανίζεται (κατόπιν σκλήρυνσης με βινυλικό μονομερές) στο τελικό προϊόν δομή με πυκνές διασταυρώσεις πλέγματος, προσδίδοντάς του σκληρότητα και ακαμψία.
- **Αδιπικό οξύ $C_6H_{10}O_4$** , σε ποσότητα 357,2 gr. Πρόκειται για κορεσμένο δικαρβοξυλικό οξύ, το οποίο οδηγεί σε εύκαμπτους πολυεστέρες μεγάλου μοριακού βάρους.
- **Αιθυλενογλυκόλη $C_2H_6O_2$** , σε ποσότητα 417,2 gr. Πρόκειται για διδραστική αλκοόλη (αλκοόλη, η οποία περιέχει στο μόριό της δύο ομάδες υδροξυλίου).
- **Υδροκινόνη $C_6H_6O_2$** σε ποσοστό 0,013% w/w επί του ακόρεστου μονομερούς δηλαδή 55,32 mg. Πρόκειται για αναστολέα του αλυσωτού πολυμερισμού, ο οποίος εμποδίζει τις πρόωρες διασταυρώσεις πλέγματος που έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους σε τέτοιο βαθμό, ώστε να μην είναι εφικτή η ομαλή ολοκλήρωση της πολυεστεροποίησης.
- **Τολουένιο $C_6H_5CH_3$** σε ποσότητα 3,5 % w/v επί του συνόλου στον αντιδραστήρα, δηλαδή 42 ml. Επίσης τοποθετούνται 17 ml στην παγίδα. Το υλικό αυτό (όπως και το ξυλένιο) σχηματίζει αζεότροπο μίγμα με το νερό της συμπύκνωσης σε θερμοκρασία πάνω από 100 °C, με σκοπό την απομάκρυνση του τελευταίου. Επιπλέον, αυτοί οι κυκλικοί υδρογονάνθρακες έχουν τη δυνατότητα να απάγουν και τυχόν διαβρωτικούς για τον πολυεστέρα ατμούς.

Πίνακας 14. Πρώτες ύλες πολυεστεροποίησης

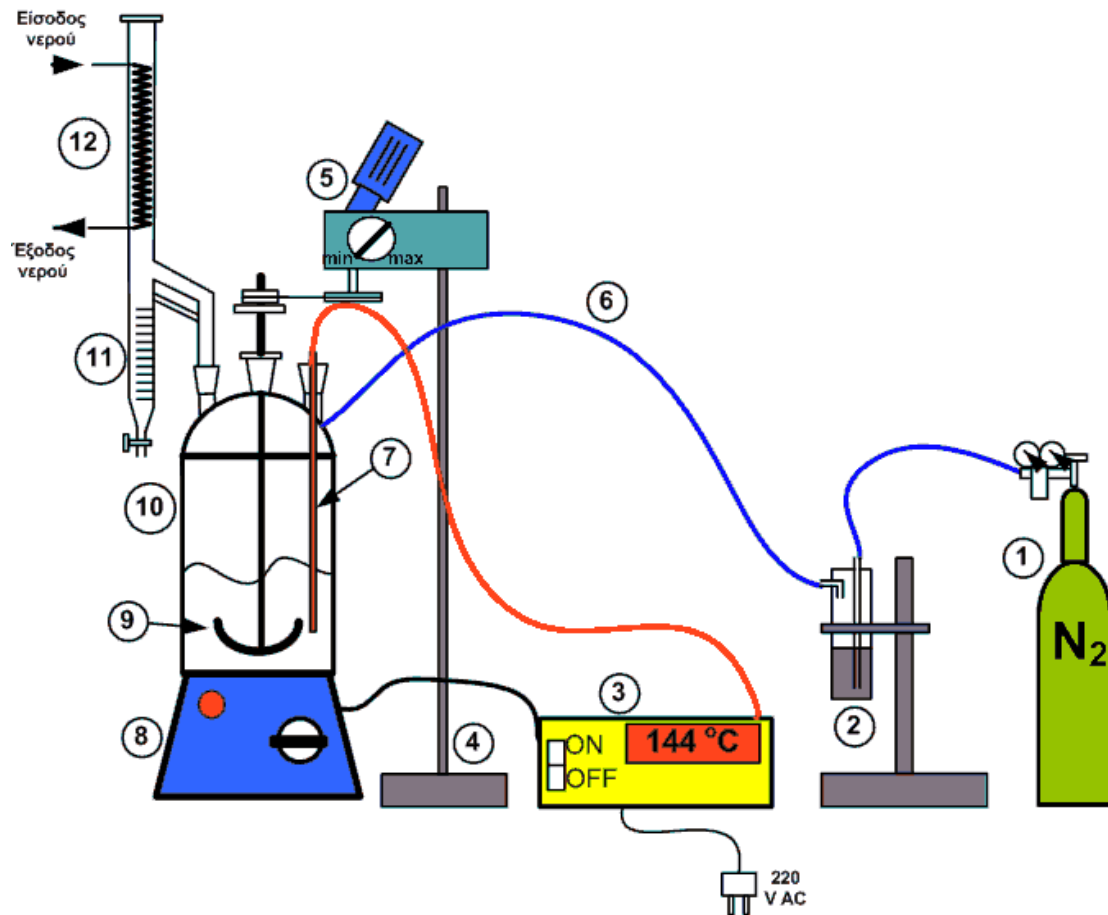
1	Μαλεικό οξύ (cis-Butenedioic acid, Toxic acid, MA)	$C_4H_4O_4$ $HOOCCH=CHCOOH$	
2	Αδιπικό οξύ (Hexanedioic acid, Adipic acid, AA)	$C_6H_{10}O_4$ $HOOC(CH_2)_4COOH$	
3	Αιθυλενογλυκόλη (1,2-Ethanediol, ethylene glycol, AG)	$C_2H_6O_2$ $HOCH_2CH_2OH$	$HO-CH_2-CH_2-OH$
4	Υδροκινόνη (1,4-Benzenediol, 1,4-Dihydroxybenzene, hydroquinone, HQ)	$C_6H_6O_2$ $C_6H_4-1,4-(OH)_2$	
5	Τολουένιο (toluene)	C_7H_8 $C_6H_5CH_3$	

4.1.2 Πειραματική διάταξη πολυεστεροποίησης

Στο εργαστήριο πραγματοποιήθηκε η διεργασία πολυεστεροποίησης για την παραγωγή πολυεστέρα τύπου MA6AA4.

Στο σχήμα απεικονίζεται η διάταξη πολυεστεροποίησης που χρησιμοποιήθηκε μέσω της οποίας επιτεύχθηκε η παραγωγή πολυεστερικής ρητίνης με τη μέθοδο της απόσταξης με ανακυκλοφορία. Τα μέρη από τα οποία αποτελείται η διάταξη (βλ. σχήμα 13) είναι:

1. Φιάλη παροχής αδρανούς αερίου (αζώτου).
2. Ειδικά διαμορφωμένη γυάλινη συσκευή (πλυντρίδα), η οποία χρησιμοποιείται για την δέσμευση οξυγόνου που τυχόν περιέχει η παροχή αζώτου, έτσι ώστε να επικρατεί απόλυτα αδρανής ατμόσφαιρα μέσα στον αντιδραστήρα.
3. Συσκευή ελέγχου της θερμοκρασίας των αντιδρώντων. Η συσκευή αυτή έχει τη δυνατότητα να ρυθμίζει την αύξηση της θερμοκρασίας, να θέτει το ανώτατο όριο θερμοκρασίας και να μετρά τη θερμοκρασία.
4. Βάση στήριξης συστήματος μηχανικής ανάδευσης.
5. Σύστημα μηχανικής ανάδευσης.
6. Παροχή αδρανούς αερίου (N_2) για την επίτευξη αδρανούς ατμόσφαιρας.
7. Θερμοστοιχείο.
8. Ηλεκτρικός μανδύας για τη θέρμανση του αντιδραστήρα.
9. Γυάλινος αντιδραστήρας όγκου 1 lt. Διαθέτει κάλυμμα που φέρει τέσσερις οπές. Μία για τον αναδευτήρα, μία για την είσοδο του αδρανούς αερίου, μία για το θερμοστοιχείο και μία για την διαχωριστική παγίδα.
10. Αναδευτήρας από teflon με πτερύγια στο κάτω άκρο του για την ανάδευση του αντιδρώντος μίγματος.
11. Διαχωριστική παγίδα για τη παραλαβή του παραγόμενου νερού.
12. Σύστημα δύο ψυκτών για τη συμπύκνωση των ατμών του νερού.



Σχήμα 12. Πειραματική διάταξη πολυεστεροποίησης



Εικόνα 1. Καπάκι αντιδραστήρα πολυεστεροποίησης

Η διάταξη αποτελείται από γυάλινο αντιδραστήρα δύο λίτρων. Το καπάκι του αντιδραστήρα έχει τέσσερις υποδοχές (βλ. Εικόνα 1). Η μια συνδέεται με την παροχή του αζώτου το οποίο πρώτα περνά από την πλυντρίδα ώστε να δεσμεύονται μόρια οξυγόνου και να αποφευχθεί το πρόωρο ζελάρισμα λόγω οξειδώσεων. Η δεύτερη υποδοχή συνδέεται με το θερμοστοιχείο που δίνει σήμα στο ρυθμιστή. Από την τρίτη κατά σειρά υποδοχή γίνεται σύνδεση με την παγίδα στην οποία εισέρχεται εξατμιζόμενο νερό και ποσότητα αιθυλενογλυκόλης. Με χρήση δύο ψυκτών υγροποιούνται και συλλέγονται σε προχοΐδα (βλ. Εικόνα 2).



Εικόνα 2. Προχοΐδα

Οι σύνδεσμοι μεταξύ των υποδοχών και των στομιών στεγανοποιούνται με χρήση σιλικόνης (Bayern Silicones, Baysilone Paste)

Από την τέταρτη υποδοχή εισέρχεται αναδευτήρας από Teflon με πτερύγια στο κάτω άκρο του. Μέσω ενός λαστιχένιου μάντα συνδέεται ο αναδευτήρας με τον κινητήρα. Ο κινητήρας προγραμματίζεται σε χαμηλή λειτουργία ώστε να μην υπάρχει έντονη ανάδευση [13].

4.2 Εφαρμογές του πολυεστέρα

Οι ακόρεστοι πολυεστέρες εμφανίζονται ως γραμμικά, υποκίτρινα ολιγομερή με μικρό βαθμό πολυμερισμού. Ανάλογα με τη χημική σύσταση και το μοριακό τους βάρος είναι από ιξώδη υγρά έως εύθραυστα στερεά. Με κριτήριο τη χημική τους σύσταση Οι ακόρεστοι πολυεστέρες διακρίνονται αναλόγως του οξέος από το οποίο έχουν προέλθει στις εξής κατηγορίες[15,2]:

- A) Οροφθαλικοί πολυεστέρες. Χαρακτηρίζονται από χαμηλό κόστος και μεγάλη ακαμψία, λόγω του φθαλικού ανυδρίτη. Δεν έχουν καλή χημική σταθερότητα και αντοχή σε ψηλές θερμοκρασίες.
- B) Ισοφθαλικοί πολυεστέρες. Έχουν ακριβότερο κόστος σε σχέση με τους οροφθαλικούς αλλά παρουσιάζουν μεγαλύτερο ιξώδες, καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και θερμική αντοχή.
- Γ) Χλωρενδρικοί πολυεστέρες. Παράγονται με χρήση ανυδριτών που περιέχουν άτομα χλωρίου ή βρωμίου και παρουσιάζουν μειωμένη αναφλεξιμότητα.
- Δ) Πολυεστέρες διφαινόλης. Η προσθήκη διφαινόλης-α στην μοριακή αλυσίδα προσδίδει στο υλικό σκληρότητα, ακαμψία και βελτιωμένη απόδοση σε ψηλές θερμοκρασίες.
- Ε) Βινυλικοί εστέρες. Χαρακτηρίζονται από αυξημένο ιξώδες και καλή αντοχή σε εφελκυσμό και διάβρωση.

Σημαντικό ποσοστό της παραγωγής ακόρεστων πολυεστέρων απορροφάται στον κλάδο των ενισχυμένων πολυμερών. Στη Γερμανία, το σχετικό ποσοστό είναι περίπου 70%. Τα ενισχυμένα πολυμερή παρουσιάζουν αυξημένο λόγο αντοχής προς βάρος, αντοχή σε κρούση αντίστοιχη με του χάλυβα και του αλουμινίου, ευκολία στη χύτευση και χαμηλή θερμική αγωγιμότητα [8].

Ωστόσο, οι ενισχυμένοι πολυεστέρες εμφανίζουν χαρακτηριστικά μειονεκτήματα που οδηγούν προβλήματα σε πολλές εφαρμογές. Χάνουν γρήγορα την αντοχή τους με την αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από 80°C. Επίσης δεν έχουν επιφανειακή σκληρότητα συγκρίσιμη με του χάλυβα ή του αλουμινίου και άρα έχουν χαμηλή αντοχή στην τριβή. Σε κόπωση μετά από επαναλαμβανόμενες επιβαρύνσεις παρουσιάζουν συγκριτικά χαμηλή αντοχή. Τέλος, ο συντελεστής ελαστικότητας που παρουσιάζουν προκύπτει σχετικά χαμηλός.

Παρά τα μειονεκτήματα αυτά, οι πολυεστερικές ρητίνες βρίσκουν πολυάριθμες εφαρμογές σε σημαντικούς κλάδους της βιομηχανίας.

Στις διάφορες εφαρμογές οι ακόρεστοι πολυεστέρες χρησιμοποιούνται ως συστήματα πολυμερούς και ενός ινόμορφου μέσου όπως ίνες γυαλιού. Το μεγαλύτερο μέρος τέτοιων υλικών απορροφά ο κλάδος της αυτοκινητοβιομηχανίας, στη δεύτερη θέση κατατάσσεται η ναυπηγική βιομηχανία και ακολουθεί η βιομηχανία παραγωγής τεχνικών κατασκευών και εξαρτημάτων [1].

Χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία παραγωγής μέσω μαζικής μεταφοράς, σε βάρκες, σκάφη αναψυχής και αυτοκίνητα. Λόγω των καλών τους διηλεκτρικών ιδιοτήτων χρησιμοποιούνται στην αεροπορική βιομηχανία για κατασκευή επικαλυμμάτων στα ραντάρ των αεροπλάνων. Στη βιομηχανία ηλεκτρικών ειδών εξαιτίας της καλής ηλεκτρικής αντίστασης παράγονται μονωτικά για κεραίες τηλεοράσεων, καλώδια και εξαρτήματα για τρανζίστορ. Επίσης, αξιοποιούνται στην κατασκευαστική βιομηχανία, όπου μπορούν να αντικαταστήσουν το γυαλί σε παράθυρα ουρανοξυστών, θερμοκήπια και εργοστάσια [8].

5. Κατασκευή Σύνθετου υλικού

5.1 Κατασκευή συνθέτου πολυμερικής μήτρας με προσθήκη μεταλλικών κόνεων ψευδαργύρου

Κατασκευάστηκαν δοκίμια πολυεστερικής μήτρας ενισχυμένα με μεταλλικά σωματίδια ψευδαργύρου με την εμπορική ονομασία Zinc Pulver πυκνότητας $\rho_c = 7,14 \text{ g/cm}^3$ και διαμέτρου $< 60 \text{ }\mu\text{m}$.

Το ποσοστό των μεταλλικών σωματιδίων ψευδαργύρου στο σύνθετο υπολογίζεται ως προς το βάρος του πολυεστέρα και κατασκευάζονται πέντε διαφορετικά σύνθετα υλικά με ποσοστά : 5% w/w, 10% w/w, 20% w/w, 30% w/w, 40% w/w. Τα δοκίμια που παρασκευάζονται ανάλογα με το ποσοστό ενίσχυσης με μεταλλικά σωματίδια Zn συμβολίζονται σύμφωνα με τον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 15. Συμβολισμοί δοκιμίων (χωρίς ίνες άνθρακα)

Ποσοστό (w/w)	Συμβολισμός	PA(% w/w)	Zn (% w/w)
5%	PA95Zn5	95	5
10%	PA90Zn10	90	10
20%	PA80Zn20	80	20
30%	PA70Zn30	70	30
40%	PA60Zn40	60	40

5.2 Κατασκευή συνθέτων υλικών ινών άνθρακα

5.2.1 Πρώτες ύλες

Για την κατασκευή των σύνθετων υλικών με μήτρα πολυεστέρα με μέσο ενίσχυσης ίνες άνθρακα και χρήση μεταλλικού αγώγιμου προσθέτου ως πρώτες ύλες χρησιμοποιείται πολυεστέρας εργοστασιακής παραγωγής (**Πολυεστέρας Neotex[®] PE/TC**), ίνες άνθρακα (Tenax hts 800 Faserverbundwerkstoffe GmbH 1600 tex) και μεταλλικά σωματίδια ψευδαργύρου (Merck,[42]). Ας σημειωθεί ότι αρχικά χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακά παραγμένος πολυεστέρας, ο οποίος όμως δεν κρίθηκε ικανός για την κατασκευή συνθέτων υλικών με Zn, καθώς δεν πραγματοποιήθηκε σκλήρυνση.



5.2.2 Προδιαπότιση ινών άνθρακα

Η διάταξη διαβροχής ινών άνθρακα που συναρμολογήθηκε κατά την διαδικασία της προδιαπότισης των ινών άνθρακα αποτελείται από ένα περιστρεφόμενο κύλινδρο ένα σύστημα καθοδήγησης, το λουτρό διαβροχής και τη μολυβδένια πλάκα περιτύλιξης.

Ο κύλινδρος περιστρέφεται γύρω από οριζόντιο άξονα και περιέχει σε περιτύλιγμα την ίνα άνθρακα. Η ίνα άνθρακα διαπερνά από το σύστημα καθοδήγησης το οποίο αποτελείται από 6 τροχαλίες με στόχο η ίνα να έχει διαρκώς κατάλληλη κλίση χωρίς να γίνονται απότομες αλλαγές στην πορεία της. Οι τροχαλίες περιστρέφονται χειροκίνητα με τη χρήση ενός μοχλού τοποθετημένου πάνω από τον κύλινδρο.

Κατά την καθοδήγησή της η ίνα περνά μέσα από λουτρό διαβροχής το οποίο είναι γεμάτο με πολυεστέρα. Το λουτρό έχει χωρητικότητα περίπου 300 ml. Με την ολοκλήρωση της διαδικασίας της προδιαπότισης ένα μέρος του πολυεστέρα παραμένει στο λουτρό και απορρίπτεται ως περίσσειμα.

Η πλάκα περιτύλιξης είναι κατασκευασμένη από μόλυβδο και έχει μήκος 20 cm και πλάτος 22 cm. Η πλάκα είναι στερεωμένη με υποστηρικτική μεταλλική κατασκευή και έχει τη δυνατότητα να περιστρέφεται γύρω από τον άξονά της που φέρει κοχλία βήματος 3,5 mm και είναι τοποθετημένος κάθετα στον άξονα της ίνας. Με την περιστροφή της πλάκας εξασφαλίζεται σταθερή απόσταση μεταξύ των παράλληλων ινών που συλλέγονται στην πλάκα κατά την διαδικασία της προδιαπότισης.

Πριν ξεκινήσει η διαβροχή των ινών η πλάκα περιτύλιξης καλύπτεται με αλουμινόχαρτο και κατόπιν ψεκάζεται με ειδικό αποκολλητικό σπρει Teflon με σκοπό να είναι εφικτή η αποκόλληση των ινών από την πλάκα.

Με την έναρξη της διαβροχής η πλάκα αρχίζει να περιστρέφεται και αφού η ίνα περάσει από το λουτρό διαβροχής τυλίγεται από τον κύλινδρο που τη συγκρατεί. Η διαδικασία ολοκληρώνεται ανάλογα με τον επιθυμητό αριθμό ινών κατά μήκος της πλάκας. Η ίνα σε αυτό το σημείο αποκόβεται και το ελεύθερο άκρο της στερεώνεται πάνω στην πλάκα.

Η διάταξη προδιαπότισης ινών άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο απεικονίζεται στην εικόνα:



Εικόνα 3. Διάταξη προδιαπότισης ινών άνθρακα στο εργαστήριο

5.2.3 Υπολογισμός απαιτούμενου αριθμού ινών άνθρακα

Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία της προδιαπότισης η πλάκα αποσυναρμολογείται από την διάταξη και συλλέγονται οι ίνες άνθρακα. Η πυκνότητα των ινών άνθρακα ρ_c δίνεται στα κατασκευαστικά στοιχεία της ίνας $\rho_c = 1,77 \text{ g/cm}^3$. Η ίνα έχει μήκος, το μήκος της πλάκας που είναι 21cm και βάρος: $w=0.3408\text{gr}$.

Ο υπολογισμός του απαιτούμενου αριθμού ινών άνθρακα προκύπτει με βάση τις διαστάσεις των δοκιμών τα οποία παρασκευάζονται. Τα δοκίμια που κατασκευάζονται έχουν μήκος 21 cm, πλάτος 1.7 cm και πάχος 0.3 cm.

Προκύπτει ότι για την κατασκευή συνθέτου ενισχυμένου 15% v/v σε ίνες άνθρακα απαιτούνται 8 ίνες άνθρακα σε κάθε δοκίμιο. Επομένως τοποθετούνται δύο στρώματα ινών άνθρακα μέσα σε κάθε δοκίμιο. Στο κάθε στρώμα τοποθετούνται 4 ίνες μαζί.

5.3 Μορφοποίηση

Αρχικά, παρασκευάζεται το μίγμα του πολυεστέρα ενώ είναι προϋπολογισμένο το ποσοστό ινών άνθρακα και ψευδαργύρου στο σύνθετο. Η ποσότητα του πολυεστέρα ζυγίζεται 30 g.

Τοποθετείται ο πολυεστέρας σε ποτήρι ζέσεως και προστίθεται σε αυτόν 3% w/w σκληρυντής σε σταγόνες. Ο σκληρυντής συνοδύει την εμπορική συσκευασία του συγκεκριμένου πολυεστέρα και είναι υπεροξείδιο της μεθυλ-αιθυλ-κετόνης (Methyl-Ethyl-Keton Peroxide, ΜΕΚΡ). Στη συνέχεια το μίγμα αναδεύεται για χρόνο μεγαλύτερο από 10 min ώστε το μίγμα να αποκτήσει μια αισθητή αύξηση του ιξώδους του χωρίς ωστόσο να προλάβει να φτάσει το σημείο της σκλήρυνσης. Σε περίπτωση που η ανάδευση υπερβεί το επιθυμητό όριο και το μίγμα σκληρυνθεί τότε απορρίπτεται. Μόλις περάσει ο απαραίτητος χρόνος προστίθεται από προζυγισμένη φιάλη ωρολογίου ο ψευδάργυρος υπό μορφή σκόνης και αναδεύεται μαζί με το υπόλοιπο μίγμα μέχρι το μίγμα να ομογενοποιηθεί πλήρως. Μόλις ομογενοποιηθεί πλήρως το μίγμα έχει αποκτήσει ένα σκούρο γκρι χρώμα.

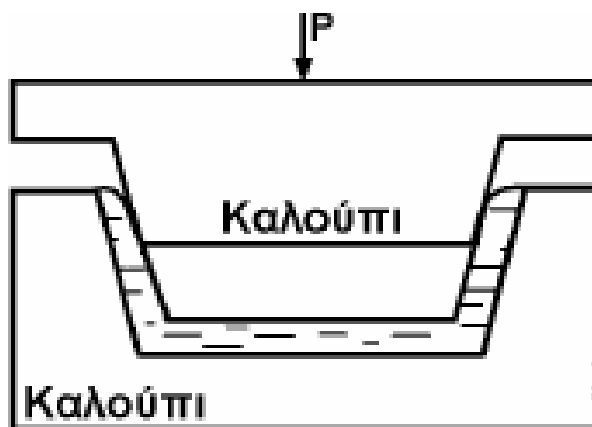
Στη συνέχεια το μίγμα από την κωνική φιάλη καλύπτει την πρώτη στρώση ινών άνθρακα οι οποίες είναι τοποθετημένες στο καλούπι της μορφοποίησης. Το καλούπι έχει ψεκασθεί με αντικολλητικό σπρέϊ Teflon έτσι ώστε μόλις ολοκληρωθεί η διαδικασία να είναι εύκολη η αφαίρεση του δοκιμίου. Αφού δημιουργηθεί το πρώτο στρώμα εφαρμόζεται η δεύτερη στρώση των 4 ινών άνθρακα και καλύπτεται με το υπόλοιπο μέρος του μίγματος. Το καλούπι στη συνέχεια τοποθετείται σε θερμοπρέσσα. Η θερμοπρέσσα Carver model 3856 CE ρυθμίζεται στους 60°C. Μόλις εισέλθει το καλούπι μορφοποίησης στη θερμοπρέσσα αφήνεται να θερμανθεί υπό υψηλό φορτίο για χρόνο 30 min. Κατά το διάστημα αυτό η πίεση είναι 8 μετρικοί τόνοι. Ο προγραμματισμός της πίεσης γίνεται χειροκίνητα με σχετικό μοχλό στο κάτω μέρος της θερμοπρέσσας όπου υπάρχει και μανόμετρο στο οποίο η ένδειξη παρέχεται σε μετρικούς τόνους. Στη συνέχεια, η θερμοπρέσσα σταματά τη λειτουργία της αλλά το καλούπι παραμένει υπό πίεση για διάστημα αρκετών ωρών με στόχο να μορφοποιηθεί πλήρως και επομένως το υλικό να αποκτήσει τις τελικές του ιδιότητες. Δηλαδή, το δοκίμιο ψύχεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό συνθήκες υψηλού φορτίου έτσι ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή μορφοποίηση.



Εικόνα 4. Θερμοπρέσσα

Μόλις περάσουν 24 περίπου ώρες το καλούπι είναι έτοιμο να αποσυμπιεστεί και απομακρύνεται από την θερμοπρέσσα. Στη συνέχεια γίνεται αποσυναρμολόγηση του καλουπιού και το δοκίμιο παραλαμβάνεται με τη χρήση μιας μεταλλικής λαβίδας. Το καλούπι καθαρίζεται πλήρως από περισεύματα υλικού που ενσωματώθηκαν στα τοιχώματά του κατά τη διάρκεια παραμονής του υλικού στη θερμοπρέσσα έτσι ώστε να είναι διαθέσιμο για καινούρια χρήση.

Στη εικόνα αναπαρίσταται το καλούπι μορφοποίησης που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του σύνθετου υλικού.



Εικόνα 5. Καλούπι μορφοποίησης σύνθετου υλικού

5.4 Εικόνες δοκιμών που κατασκευάστηκαν

Συνολικά κατασκευάστηκαν 24 δοκίμια σύνθετου υλικού .

A) Σύνθετα υλικά πολυεστερικής μήτρας με ψευδάργυρο χωρίς ίνες άνθρακα.

Παρασκευάστηκαν δύο διπλά δοκίμια αποτελούμενα από πολυεστέρα και ενίσχυση μεταλλικών σωματιδίων ψευδαργύρου, σε ποσοστά 5%, 10%, 20%, 30%, 40% w/w. Συνολικά δηλαδή κατασκευάστηκαν 20 δοκίμια.

B) Σύνθετα υλικά πολυεστερικής μήτρας με ψευδάργυρο με ίνες άνθρακα.

Πέρα των προαναφερθέντων συνθέτων υλικών, κατασκευάστηκαν και τέσσερα δοκίμια, ενισχυμένα με ίνες άνθρακα (15% v/v στο τελικό σύνθετο), με προσθήκη του ψευδαργύρου όπως παραπάνω, για λόγους σύγκρισης.

Τα δοκίμια αυτά παρήχθησαν με βάση τις διαστάσεις που καθορίζονται από τα καλούπια που απεικονίζονται στην παρακάτω εικόνα 6. Τα καλούπια πριν την είσοδό τους στη θερμοπρέσα καλύπτονται από φύλλα μολύβδου.

Στον παρακάτω Πίνακα 16 εμφανίζονται συγκεντρωτικά και με χρήση κωδικών τα σύνθετα υλικά με ίνες άνθρακα που κατασκευάστηκαν.

Πίνακας 16. Κατασκευασθέντα σύνθετα υλικά

Κωδικός συνθέτου	Περιεκτικότητα πολυεστέρα - σκληρυντή (P) (% w/w)	Περιεκτικότητα ψευδαργύρου (Zn) (% w/w)	Περιεκτικότητα Ινών άνθρακα (CF) (% v/v)
PA100Zn0CF0* ¹	100	0	0
PA100Zn0CF15	100	0	15
PA90Zn10CF15	90	10	15
PA85Zn15CF15	85	15	15
PA80Zn20CF15	80	20	15



Εικόνα 6. Καλούπια μορφοποίησης σύνθετου υλικού

¹ για λόγους σύγκρισης



Εικόνα 7. Φύλλα μολύβδου

A) Σύνθετα υλικά πολυεστερικής μήτρας με ψευδάργυρο χωρίς ίνες άνθρακα.

Ενδεικτικά παρατίθενται επιλεκτικά κάποιες φωτογραφίες των δοκιμών σύνθετων υλικών που κατασκευάστηκαν

- 1^ο ΔΕΙΓΜΑ: PA95Zn5CF0 5% w/w, (2gr Zn)



(το φαρδύ δοκίμιο σύνθετου υλικού έχει υποστεί ρωγμάτωση σε δύο σημεία)



- **2^ο ΔΕΙΓΜΑ: PA90Zn10CFO 10% w/w, (4gr Zn)**



- 3^ο ΔΕΙΓΜΑ: PA80Zn20CF0 20% w/w, (10gr Zn)



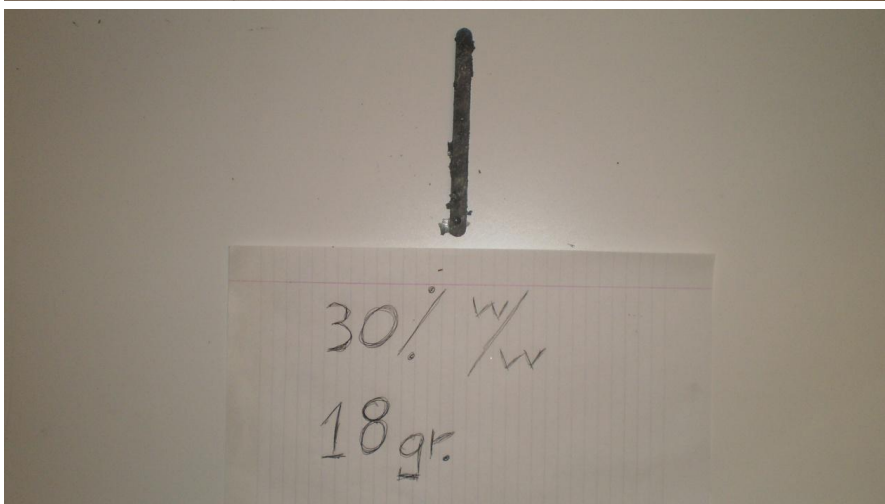
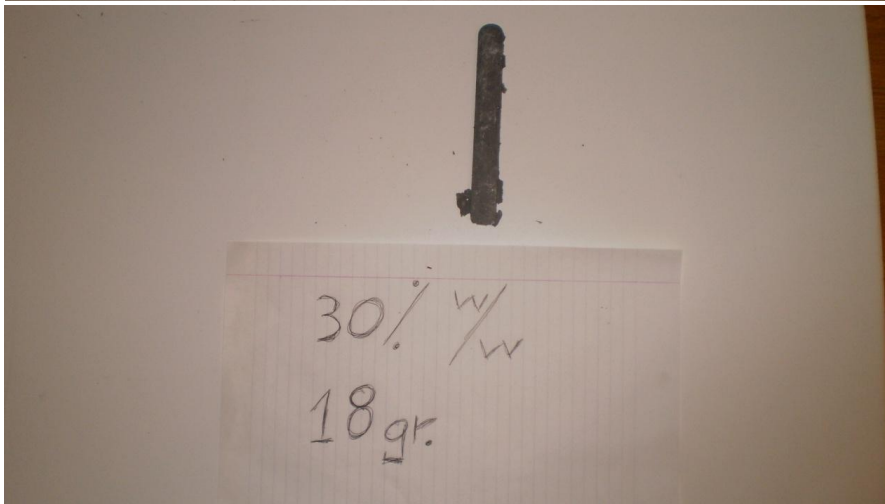
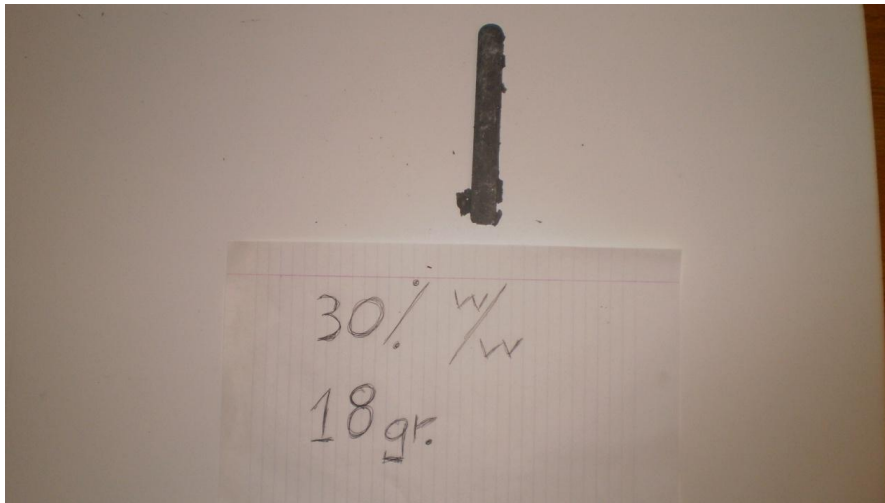
(το φαρδύ δοκίμιο έχει υποστεί θραύση σε ένα σημείο)



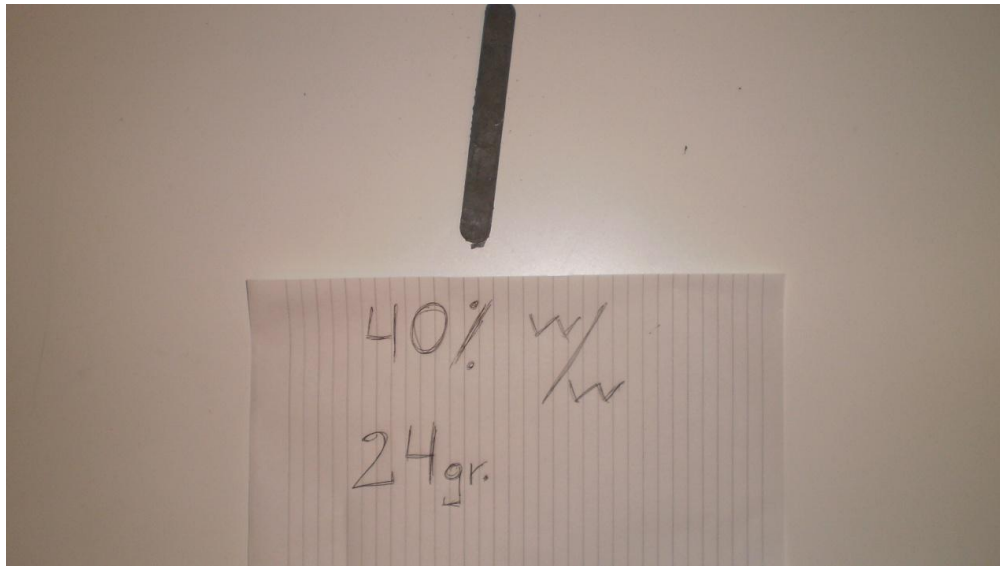
(στην επιφάνεια του δοκιμίου δημιουργήθηκαν φουσαλίδες και το δοκίμιο είναι ακατάλληλο για μετρήσεις μηχανικών αντοχών)



- 4^ο ΔΕΙΓΜΑ: PA70Zn30CFO 30%w/w, (18gr Zn)



- 5^ο ΔΕΙΓΜΑ: PA60Zn40CFO 40%w/w, (24gr Zn)



5.5 Αποτέλεσμα της παραγωγής του ενισχυμένου συνθέτου υλικού και σχολιασμός

Κατά την διαδικασία προετοιμασίας των δοκιμών πριν τοποθετηθεί το μίγμα στο καλούπι, αναδύεται έως ότου παρατηρηθεί μια αισθητή αύξηση στο ιξώδες του. Αυτό το χρονικό διάστημα μέχρι το μίγμα να γίνει παχύρευστο ονομάζεται χρόνος ζελαρίσματος. Η διαδικασία αυτή είναι καθοριστική για την επιτυχία της μορφοποίησης.

Τα δοκίμια που παρασκευάζονται αποκτούν ένα γκρι χρώμα. Όσο μεγαλύτερο το ποσοστό ψευδαργύρου, τόσο πιο έντονη η απόχρωση του γκρι στο χρώμα του δοκιμίου. Το υλικό δεν εμφανίζει καμία ευκαμψία και επιφανειακά είναι λείο.

Σημειώνεται ότι τα δοκίμια που προέκυψαν εμφανίζουν τμηματικά και κατά περίπτωση ορισμένες επιφανειακές ανωμαλίες, όπως ανοιχτούς πόρους και κενές φυσαλίδες. Η παρουσία τέτοιων ανωμαλιών υποβαθμίζει την ποιοτική εκτίμηση του υλικού. Τέτοιες αστοχίες είναι συχνά διαπιστωμένες στη διαδικασία κατασκευής υλικών με πολυμερική μήτρα αλλά δεν είναι διαπιστωμένη η αιτία δημιουργίας τους. Σε ορισμένες περιπτώσεις η αστοχία στο τελικό μορφοποιημένο δοκίμιο είναι τέτοια που υπάρχει επιφανειακή απώλεια υλικού από το δοκίμιο, με αποτέλεσμα το δοκίμιο να είναι ακατάλληλο για μετρήσεις. Στην περίπτωση αυτή, το δοκίμιο που αστόχησε απορρίπτεται και η διαδικασία κατασκευής επαναλαμβάνεται από την αρχή.

Όπως είναι φανερό από τις φωτογραφίες, η επιφάνεια ορισμένων δοκιμών δεν έχει τον επιθυμητό βαθμό λείανσης και ομοιογένειας. Αυτό οφείλεται σε αστοχία κατά τη διαδικασία παρασκευής είτε σε πρόβλημα που δημιουργήθηκε κατά τη μορφοποίηση του υλικού. Επίσης παρατηρήθηκαν φυσαλίδες αέρα σε ορισμένα μεμονωμένα τμήματα δοκιμών οι οποίες φθείρουν το υλικό και το καθιστούν υποβαθμισμένο σε ότι αφορά τις μηχανικές του ιδιότητες. Κατά την διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων, επελέγει τμήμα του συνθέτου υλικού, χωρίς επιφανειακές ανωμαλίες των δοκιμών.

6. Χαρακτηρισμός συνθέτων υλικών

6.1 Θεωρητική πυκνότητα

Η θεωρητικά υπολογισμένη πυκνότητα (d_t) των συνθέτων αποτελούμενων από πολυεστέρα και πρόσθετο Zn, υπολογίζεται από τον τύπο εύρεσης πυκνότητας μιγμάτων. Δηλαδή, για την περίπτωση των δοκιμών χωρίς ίνες άνθρακα ισχύει :

$$d_t = (1 - V_p) * d_m + V_p * d_p$$

όπου ο δείκτης m αντιστοιχεί στην μήτρα και ο δείκτης p στα σωματίδια του πρόσθετου(Zn). Επίσης, V είναι όγκος και d η πυκνότητα.

Συγκεντρωτικά εμφανίζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών στον παρακάτω πίνακα.

Όσο πιο αεροστεγώς κλεισμένο είναι το καλούπι μορφοποίησης και όσο πιο καλά είναι εγκλωβισμένο το υλικό χωρίς να διαφεύγει από τα άκρα και να εγκλωβίζεται αέρας στο υλικό, τόσο καλύτερο αναμένεται το τελικό πορώδες. Επίσης τα δοκίμια που περιλαμβάνουν ίνες άνθρακα αναμένεται να έχουν αυξημένο πορώδες σε σχέση με τα υπόλοιπα καθώς το 15% v/v στο υλικό καταλαμβάνεται από συμπαγές μέσο που διευκολύνει την πρόσφυση του μίγματος.

Η αστοχία στην παρασκευή κάποιων τύπων δοκιμίου σύνθετου υλικού πολλές φορές οφείλεται στη μη αεροστεγή κάλυψη του καλουπιού κατά την εισαγωγή του στη θερμοπρέσσα, με αποτέλεσμα το μορφοποιημένο υλικό να αποκτά ατέλειες και ρωγμές.

Κατά τον υπολογισμό της θεωρητικής πυκνότητας στην περίπτωση των δοκιμών του συνθέτου υλικού που είναι ενισχυμένα και με ίνες άνθρακα θεωρήθηκε η πυκνότητα των ινών άνθρακα ίση με 1,74 gr/cm³.

Πίνακας 17 Μέτρηση θεωρητικής πυκνότητας

ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΣ ΔΟΚΙΜΙΟΥ	ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑΣ %w/w	ΑΓΩΓΙΜΟ ΠΡΟΣΘΕΤΟ (Zn % w/w)	ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΑΣ %v/v	ΑΓΩΓΙΜΟ ΠΡΟΣΘΕΤΟ (Zn % v/v)	d_m	d_p	d_t
P100Zn0	100	0	100	0	1,4	0	1,40
P95Zn5	95	5	99,05	0,95	1,4	7,14	1,45
P90Zn10	90	10	98,02	1,98	1,4	7,14	1,51
P80Zn20	80	20	95,65	4,35	1,4	7,14	1,65
P70Zn30	70	30	92,76	7,24	1,4	7,14	1,82
P60Zn40	60	40	89,18	10,82	1,4	7,14	2,02
P80Zn20CF15	80	20	81,3	3,7	1,4	7,14	1,66
P70Zn30CF15	70	30	78,85	6,2	1,4	7,14	1,81



Σχήμα 13. Διάγραμμα θεωρητικής πυκνότητας συναρτήσει του % ποσοστού ενίσχυσης με μεταλλικές κόνεις Zn²

Όπως προκύπτει από το παραπάνω διάγραμμα, τα δοκίμια με ίνες άνθρακα παρουσιάζουν παραπλήσια πυκνότητα υλικού συγκριτικά με αυτά χωρίς ίνες.

² Αριστερά του βέλους αναπαρίστανται τα δοκίμια χωρίς ίνες άνθρακα και δεξιά αυτά που είναι ενισχυμένα και με ίνες.

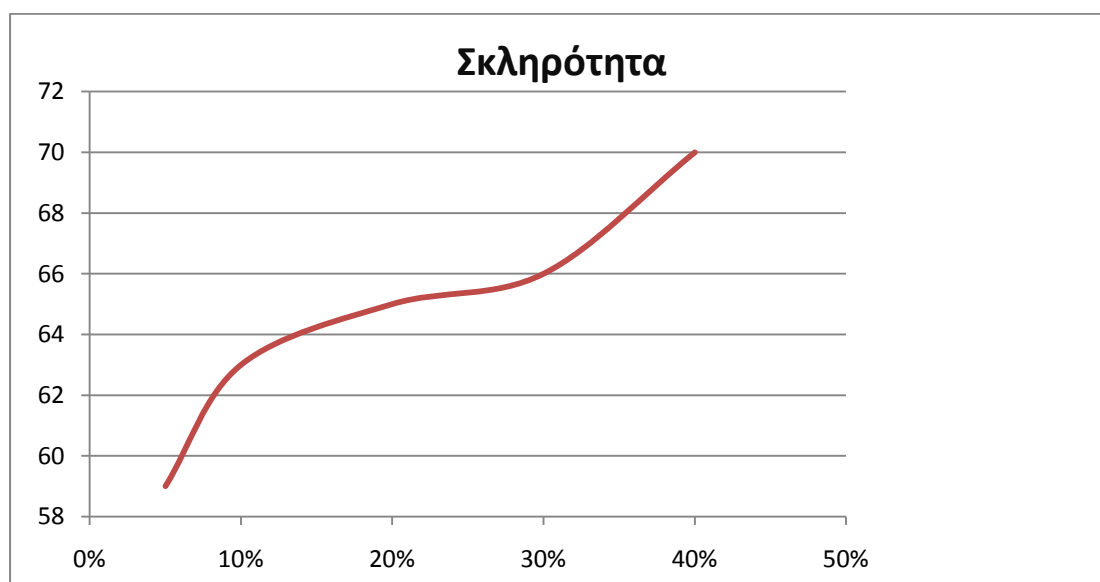
6.2 Σκληρότητα συνθέτων υλικών

Η μέτρηση της σκληρότητας των δοκιμίων που κατασκευάστηκαν γίνεται με βάση το πρότυπο ASTM D2240 με μετρητή σκληρότητας “Shore D durometer”. Το σφάλμα της μέτρησης είναι $\pm 2\%$.

Ο μετρητής σκληρότητας φέρει μια μεταλλική ακίδα η οποία τοποθετείται κάθετα στην επιφάνεια. Μόλις η ακίδα έρθει σε πλήρη επαφή με το υλικό λαμβάνεται η μέτρηση και διαβάζεται η σχετική ένδειξη σε μονάδες του μετρητή. Γίνονται 5 μετρήσεις κατά μήκος του δοκιμίου για κάθε περίπτωση υλικού. Επιλέγεται συνήθως μία ενδιάμεση τιμή σκληρότητας, από αυτές που προκύπτουν από διαδοχικές μετρήσεις, ως η πιο αντιπροσωπευτική για το υλικό. Οι μετρήσεις οι οποίες απείχαν μία τάξη μεγέθους από άλλες απορρίπτονται.

Πίνακας 18. Μετρήσεις σκληρότητας σύνθετου υλικού

Ποσοστό % Zn	Σκληρότητα Shore D durometer
5%	59, 55, 58, 60, 61
10%	62, 76, 63 , 60, 65
20%	59, 70, 61, 65 , 61
30%	70, 51, 66 , 67, 56
40%	67, 72, 70 , 73, 60



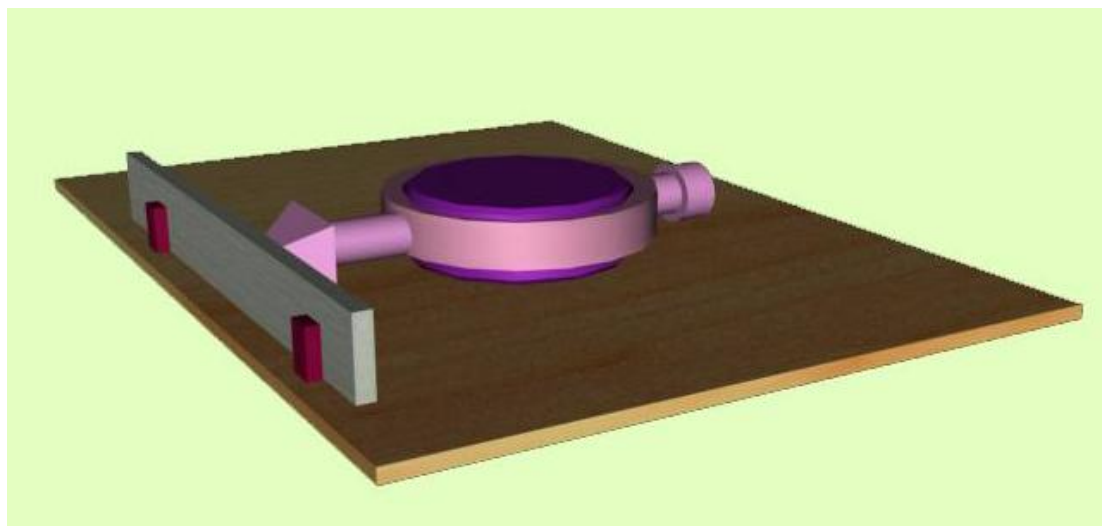
Σχήμα 14. Διάγραμμα σκληρότητας του σύνθετου υλικού σε συνάρτηση με την επί τοις εκατό προσθήκη μεταλλικών κόνεων Zn

Από τις μετρήσεις σκληρότητας που πραγματοποιήθηκαν οι οποίες απεικονίζονται στο παραπάνω διάγραμμα, παρατηρείται ότι η σκληρότητα του σύνθετου υλικού που κατασκευάστηκε παρουσιάζει διαρκή αύξηση ανάλογα με το ποσοστό ψευδαργύρου %w/w ο οποίος περιέχεται στο σύνθετο.

7. Μηχανικές ιδιότητες

7.1 Βελόμετρο

Για τις μετρήσεις αντοχής σε κάμψη και σε διάτμηση χρησιμοποιήθηκε ένα ειδικό δυναμόμετρο το οποίο μετρά σε αναλογική ένδειξη την παραμόρφωση που προκύπτει. Η διάταξη αυτή ονομάζεται βελόμετρο και απεικονίζεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 8. Μέτρηση της αντοχής σε διάτμηση και κάμψη με το βελόμετρο

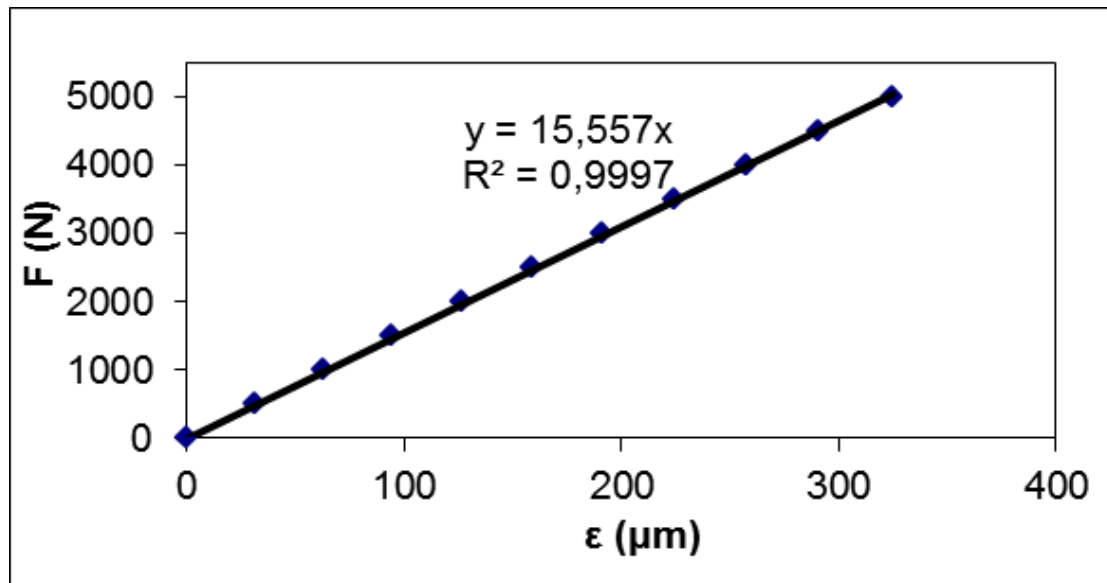
Με γκρι χρώμα απεικονίζεται το δοκίμιο και με βυσσινί οι στήλες έδρασης. Για κάμψη, η απόσταση μεταξύ των εδράσεων είναι 100 χιλιοστά και για διάτμηση 10 χιλιοστά.

Το αποτέλεσμα της μέτρησης, δηλαδή η ένδειξη του βελομέτρου, αντιστοιχεί σε δύναμη που δίνεται από τον κατασκευαστή στον Πίνακα 18:

Πίνακας 19. Πίνακας βαθμονόμησης της διάταξης του βελομέτρου

Δύναμη (N)	Παραμόρφωση
0	0
500	31.1
1000	62.6
1500	94.2
2000	126.2
2500	158.5
3000	191.1
3500	224.0
4000	257.0
4500	290.8
5000	324.6

Για να υπολογιστεί το φορτίο πολλαπλασιάζεται η ένδειξη του οργάνου επί πέντε και λαμβάνεται από τον πίνακα η τιμή της δύναμης με παρεμβολή. Αν παίρνουμε από μέτρηση ένδειξη εκτός πίνακα τότε υπολογίζεται το φορτίο με γραμμική παρεμβολή. Με βάση τα γεωμετρικά δεδομένα των δοκιμών γίνονται μετρήσεις κατά το πρώτο στάδιο σε αντοχή σε κάμψη και κατά το δεύτερο στάδιο σε αντοχή σε διάτμηση.



Σχήμα 15. Καμπύλη βαθμονόμησης της διάταξης του βελομέτρου

7.2 Αντοχή σε κάμψη

Η μέθοδος που εφαρμόζεται για την μέτρηση της αντοχής σε κάμψη ακολουθεί το πρότυπο ASTM D 790-71 ή DIN EN ISO 178 ή DIN 53 452. Τα δοκίμια έχουν μήκος 21 cm, πλάτος 1.7 cm.

Για τον υπολογισμό της αντοχής σε κάμψη εφαρμόζεται η μέθοδος των τριών σημείων όπου το φορτίο ασκείται στο μέσο της απόστασης των σημείων στήριξης. Η απόσταση των σημείων στήριξης είναι 10 cm. Η δύναμη μετράται σε δυναμόμετρο με ακρίβεια 9.81 N. Το βελόμετρο έχει ακρίβεια 1% mm.

Η αντοχή σε κάμψη δίνεται από την σχέση:

$$\sigma = (3F L) / (2bd^2)$$

όπου

F το μέγιστο φορτίο (N), L η απόσταση των σημείων στήριξης, b,d οι διαστάσεις του δοκιμίου.

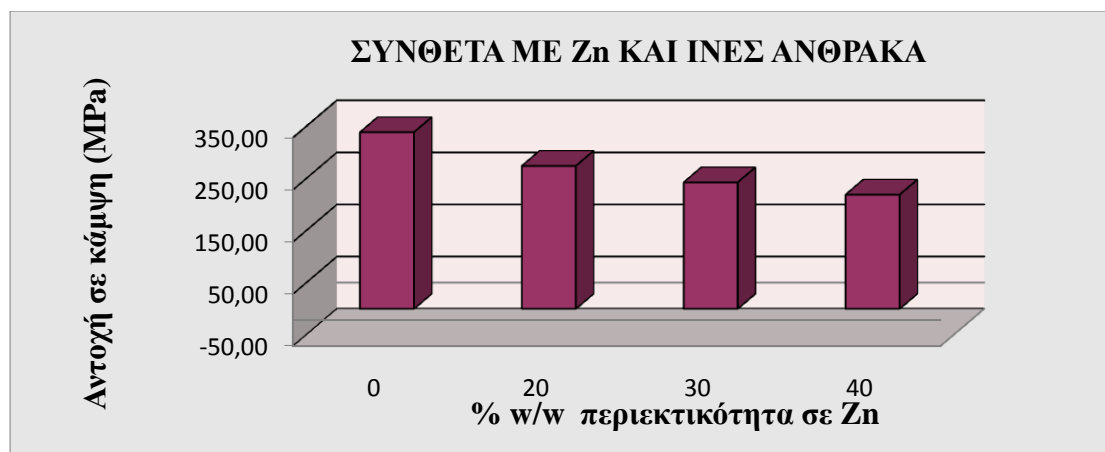
Το πάχος του δοκιμίου είναι b = 3 mm.

Το πλάτος του δοκιμίου είναι d₁= 11 mm για το μικρό δοκίμιο και d₂= 17 mm για το μεγάλο.

Οι ενδείξεις που προέκυψαν είναι:

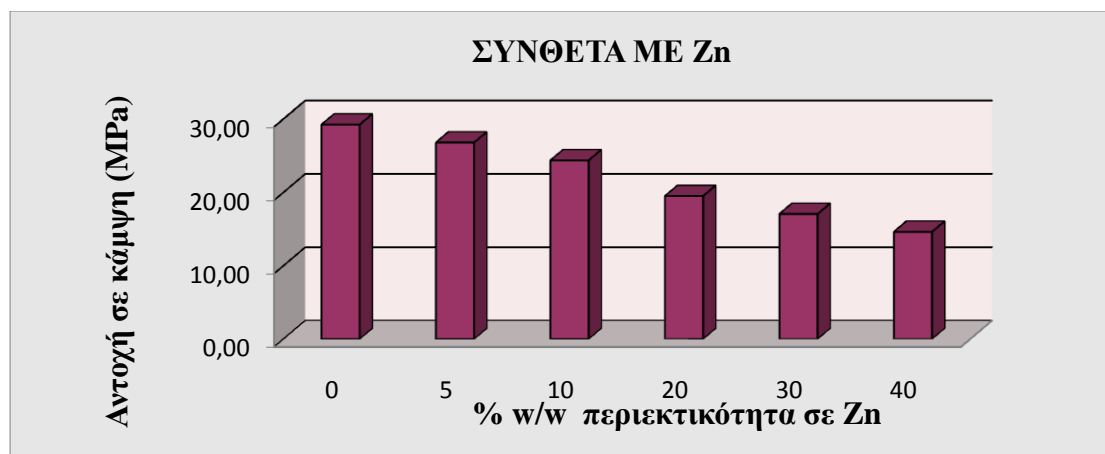
Πίνακας 20. Μετρήσεις μηχανικών ιδιοτήτων (αντοχή σε κάμψη)

Συμβολισμός Δοκιμίου	ΠΟΣΟΣΤΟ %w/w Zn	ΠΑΧΟΣ d(mm)	ΠΛΑΤΟΣ b(mm)	Ένδειξη βελομέτρ ου	F (N)	ΑΝΤΟΧΗ σ _B (MPa) σ _B
P-CF15	0	3	17	21,5	345,659164	338,88
P-Zn20-CF15	20	3	17	17,4	279,7427653	274,26
P-Zn30-CF15	30	3	17	15,4	247,5884244	242,73
P-Zn40-CF15	40	3	17	13,9	223,4726688	219,09
P	0	3	11	1,2	19,2926045	29,23
P-Zn5	5	3	11	1,1	17,68488746	26,80
P-Zn10	10	3	11	1	16,07717042	24,36
P-Zn20	20	3	11	0,8	12,86173633	19,49
P-Zn30	30	3	11	0,7	11,25401929	17,05
P-Zn40	40	3	11	0,6	9,646302251	14,62

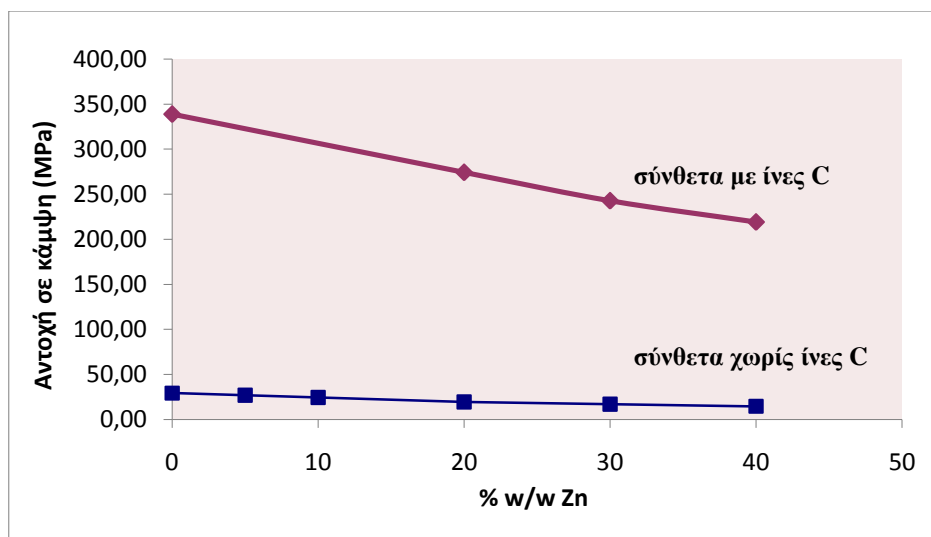


Σχήμα 16. Αντοχή σε κάμψη σύνθετων υλικών πολυεστερικής μήτρας με Zn και ίνες άνθρακα

Τα δοκίμια με ίνες άνθρακα, όπως αναμενόταν, παρουσιάζουν πολλαπλάσια αντοχή σε κάμψη σε σχέση με τα δοκίμια χωρίς ίνες άνθρακα (βλ. σχήματα 16 και 17). Η παρουσία του Zn στο σύνθετο αντίθετα, δείχνει να μειώνει την αντοχή σε κάμψη του δοκιμίου (βλ. σχήμα 19).



Σχήμα 17. Αντοχή σε κάμψη σύνθετων υλικών πολυεστερικής μήτρας με Zn



Σχήμα 18. Αντοχή σε κάμψη σύνθετων υλικών πολυεστερικής μήτρας συναρτήσει της % w/w περιεκτικότητας κόνεων Zn

Από το παραπάνω σχήμα είναι εμφανής η χρησιμότητα των ινών άνθρακα στην ενίσχυση πολυεστερικής μήτρας καθώς αυξάνει έως και 30 φορές την αντοχή σε κάμψη του κατασκευασθέντος υλικού.

7.3 Αντοχή σε διάτμηση

Η μέτρηση της αντοχής σε διάτμηση ακολουθεί το πρότυπο ASTM NORM D 2344-65 T. Συγκεκριμένα, η μέθοδος αυτή υπολογίζει την διαστρωματική διάτμηση.

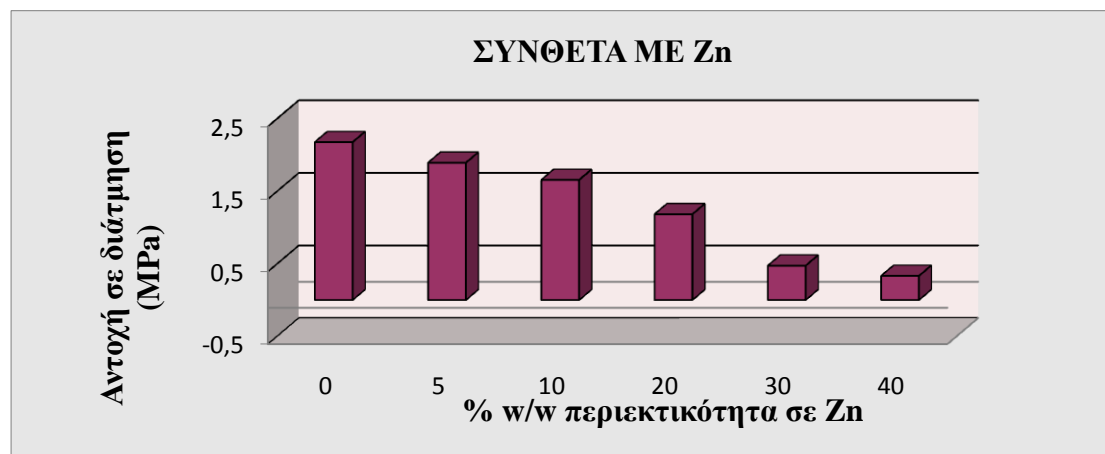
Η διαστρωματική διάτμηση δίνεται από την εξίσωση :

$$\tau = \frac{0,75F}{b \cdot d}$$

Οι ενδείξεις που προέκυψαν είναι :

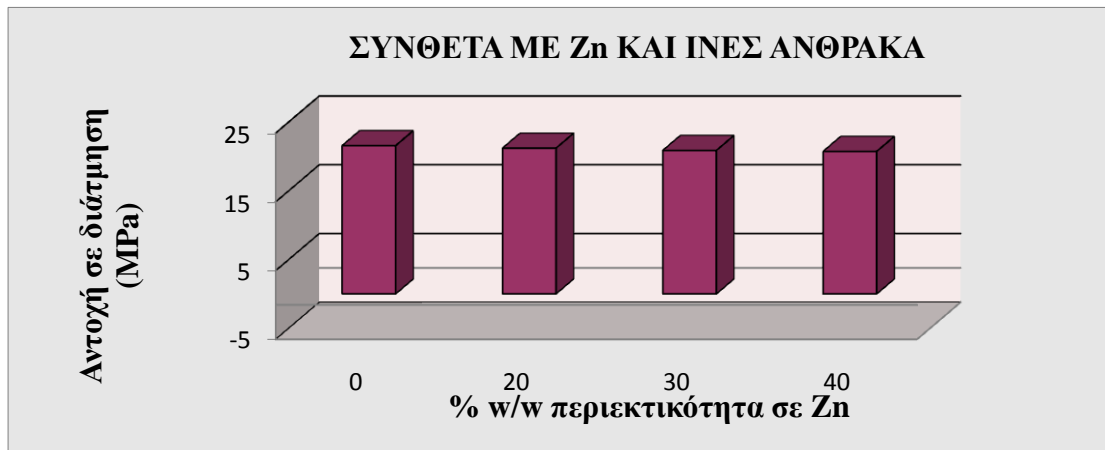
Πίνακας 21. Μετρήσεις μηχανικών ιδιοτήτων (αντοχή σε διάτμηση)

Συμβολισμός Δοκιμίου	ΠΟΣΟΣΤΟ % w/w Zn	ΠΑΧΟΣ d (mm)	ΠΛΑΤΟΣ b (mm)	Ένδειξη βελομέτρου	F (N)	ΑΝΤΟΧΗ τ_B (MPa)
P-CF15	0	3	17	92	1465,189873	21,55
P-Zn20-CF15	20	3	17	90,4	1439,873418	21,17
P-Zn30-CF15	30	3	17	89	1417,721519	20,85
P-Zn40-CF15	40	3	17	88,4	1408,227848	20,71
P	0	3	17	9,2	147,9099678	2,18
P-Zn5	5	3	17	8	128,6173633	1,89
P-Zn10	10	3	17	7	112,5401929	1,66
P-Zn20	20	3	17	5	80,38585209	1,18
P-Zn30	30	3	17	2	32,15434084	0,47
P-Zn40	40	3	17	1,4	22,50803859	0,33

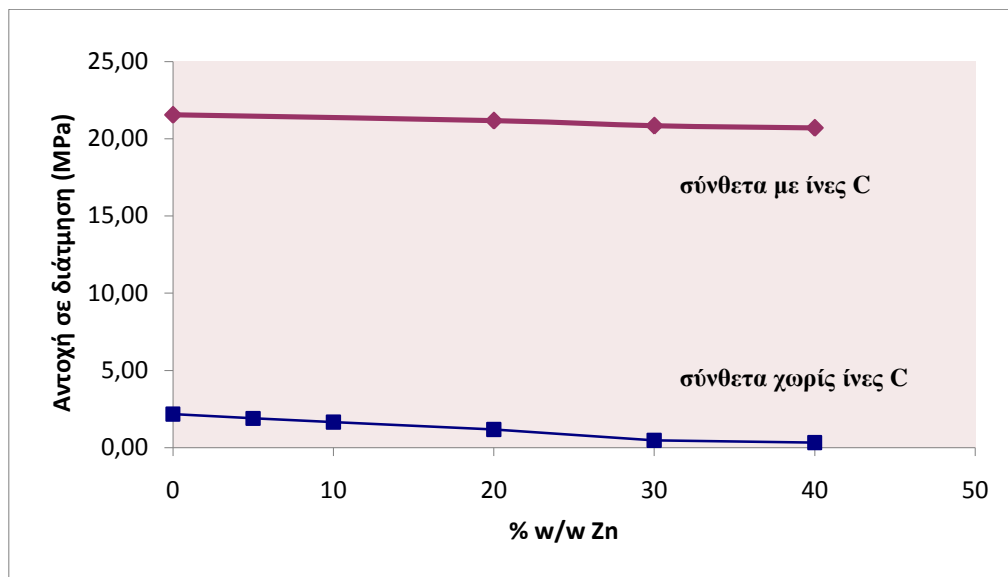


Σχήμα 19. Αντοχή σε διάτμηση σύνθετων υλικών πολυεστερικής μήτρας με Zn

Η αντοχή σε διάτμηση του σύνθετου υλικού μειώνεται αυξανόμενου του ποσοστού ψευδαργύρου (βλ. σχήμα 19). Αντίθετα τα δοκίμια με ίνες άνθρακα που παρασκευάστηκαν δεν παρουσιάζουν διακυμάνσεις ως προς την αντοχή σε διάτμηση (βλ. σχήμα 20) ανεξάρτητα του ποσοστού σε Zn.



Σχήμα 20. Αντοχή σε διάτμηση σύνθετων υλικών πολυεστερικής μήτρας με Zn και ίνες άνθρακα



Σχήμα 21. Σύγκριση αντοχής σε διάτμηση μεταξύ των δοκιμών με και χωρίς ίνες άνθρακα

8. Ηλεκτρική αγωγιμότητα συνθέτων υλικών σε συνεχές ρεύμα

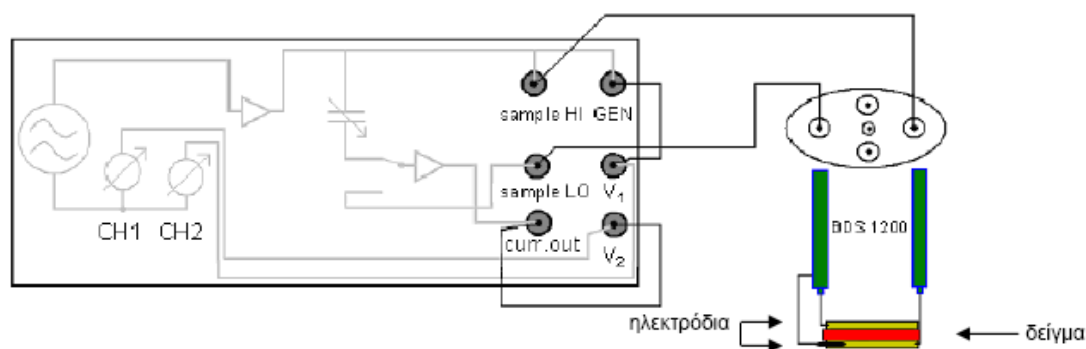
8.1 Αρχή της μεθόδου

Σύμφωνα με τον νόμο του Ohm η αντίσταση, R , που παρουσιάζει ένα υλικό στη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος έντασης I είναι $R = V / I$.

Η **ηλεκτρική αγωγιμότητα**, σ , ορίζεται ως το αντίστροφο της ηλεκτρικής αντίστασης R . Η ηλεκτρική αντίσταση είναι δυνατό να υπολογιστεί με διάφορες μεθόδους. Οι πιο χαρακτηριστικές μέθοδοι μέτρησης είναι: γέφυρα Thomson, γέφυρα Wheatstone, μετρήσεις ρεύματος-τάσης, ποτενσιοστατικές μετρήσεις στατικές μετρήσεις.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα μπορεί να υπολογιστεί είτε για τον συνολικό όγκο του υλικού είτε απλώς στην επιφάνεια του υλικού. Όταν η μέτρηση αναφέρεται σε όλο τον όγκο του υλικού η αντίσταση ονομάζεται γραμμική αντίσταση. Όταν η μέτρηση αναφέρεται στην επιφάνεια, η αντίσταση ονομάζεται επιφανειακή αντίσταση. Σε ημιαγώγιμα υλικά έχει παρατηρηθεί ότι η γραμμική αντίσταση και η επιφανειακή αντίσταση παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση.

Στην πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε, το υπό μελέτη δείγμα τοποθετείται ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια χρυσού, σχηματίζοντας έναν πυκνωτή με το δείγμα σε ρόλο διηλεκτρικού. Στο σχήμα 24 απεικονίζεται ο πυκνωτής στον οποίο εφαρμόζεται αρμονική τάση U_0 συχνότητας ω , η οποία προκαλεί την εμφάνιση στο δείγμα ρεύματος I_0 της ίδιας συχνότητας.



Σχήμα 22. Πειραματική Διάταξη Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας- Γέφυρα εναλλασσομένου Alpha-N

Για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δειγμάτων με χρήση **διηλεκτρικής φασματοσκοπίας** σε κάποιο ορισμένο εύρος συχνοτήτων, κάνουμε χρήση της γέφυρας εναλλασσόμενου Alpha-N (*Alpha-N frequency response analyzer*) της εταιρείας Nonocontrol [43]. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας έγινε με την διάταξη

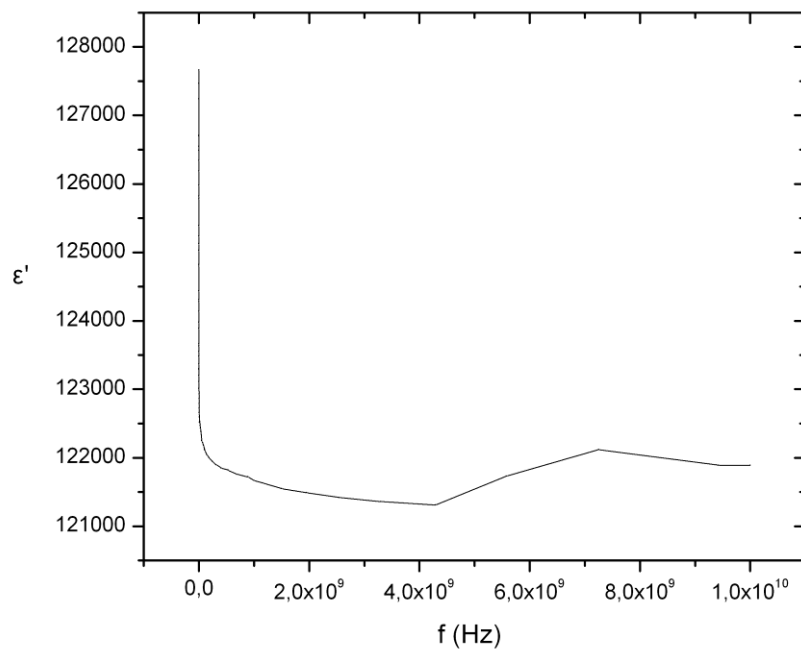
Novotherm της ίδιας εταιρείας. Η διαδικασία πειραματικής μελέτης ακολούθησε τα ισοδύναμα διεθνή πρότυπα ASTM D150 και DIN53483. Το πλάτος της εφαρμοζόμενης τάσης παρέμεινε σταθερό σε όλα τα πειράματα ίσο με 1000mV. Το εύρος συχνοτήτων εντός του οποίου διεξήχθησαν οι ισόθερμες σαρώσεις ήταν από 10-1 Hz έως 106 Hz. Σε κάθε σάρωση γίνονταν μετρήσεις των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών σε 80 διαφορετικές συχνότητες. Η ειδική αντίσταση όγκου προσδιορίστηκε σύμφωνα με τα ισοδύναμα διεθνή πρότυπα ASTM D257 και DIN59482, στο ίδιο εύρος θερμοκρασιών, με χρήση της συσκευής High- Resistance Meter 4339B της εταιρείας Agilent Technologies.

Όλα τα δείγματα υποβάλλονται σε ισόθερμες σαρώσεις συχνοτήτων. Ορίζουμε το εύρος των θερμοκρασιών, στο οποίο εξετάζουμε τα δείγματα, και το θερμοκρασιακό βήμα. Η θερμοκρασία ελέγχεται από το σύστημα Novotherm με ακρίβεια ± 0.1 °C. Ο έλεγχος και η αποθήκευση των δεδομένων γίνεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή που είναι συνδεδεμένος με τη διάταξη.

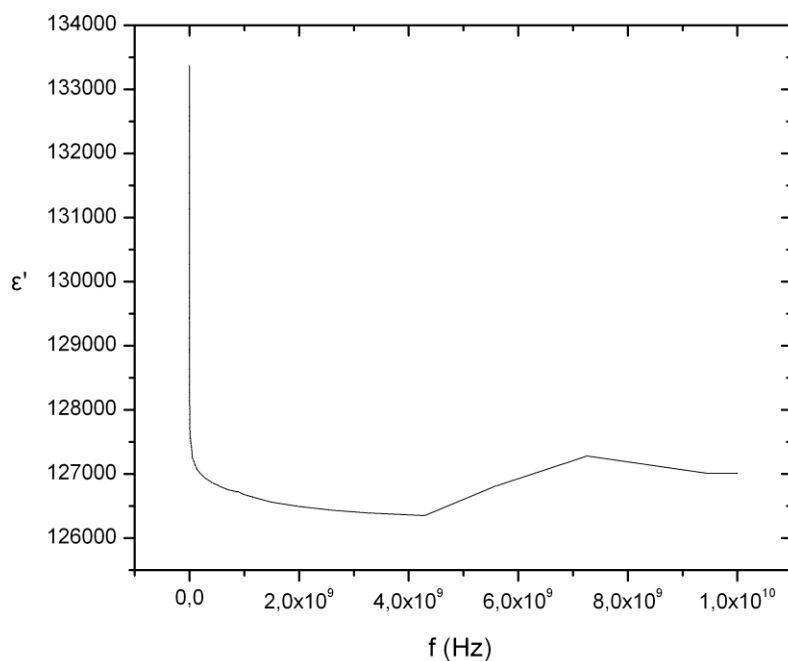
8.2 Διηλεκτρικές ιδιότητες

Τα διαγράμματα μέτρησης διηλεκτρικών ιδιοτήτων σύνθετου υλικού αφορούν τα δοκίμια σύνθετου υλικού με ποσοστά σε Zn 40% w/w και 50% w/w. Στα υπόλοιπα δοκίμια σύνθετου υλικού τα οποία παρασκευάστηκαν δεν κατέστη δυνατή η μέτρηση των διηλεκτρικών ιδιοτήτων με τη μέθοδο της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας καθώς δεν εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα σε καμιά περιοχή του διαγράμματος $\epsilon'-f$. Τα σύνθετα αυτά υλικά, δηλαδή, συμπεριφέρονται ως μονωτές.

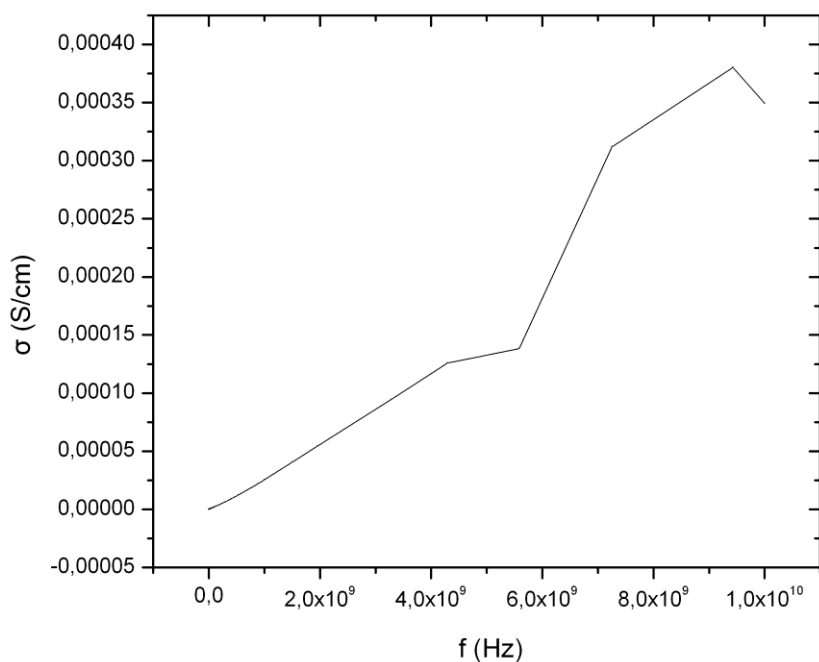
Τα διαγράμματα μέτρησης διηλεκτρικών ιδιοτήτων σύνθετου υλικού πολυμερικής μήτρας με ενίσχυση μεταλλικών κόνεων ψευδαργύρου και ινών άνθρακα που ελήφθησαν παρουσιάζονται στα Σχήματα 23-26.



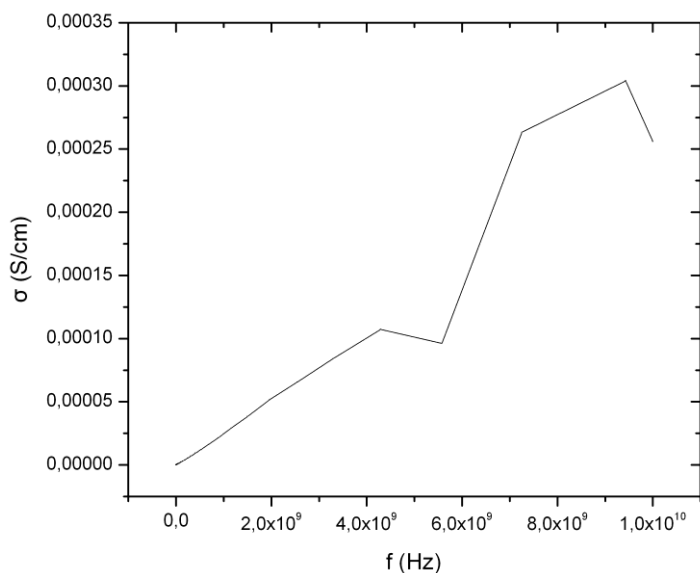
Σχήμα 23. Διάγραμμα ηλεκτρικής διαπερατότητας του συνθέτου P60Zn40 ως προς την συχνότητα.



Σχήμα 24. Διάγραμμα ηλεκτρικής διαπερατότητας του συνθέτου P50Zn50 ως προς την συχνότητα.



Σχήμα 25. Διάγραμμα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του συνθέτου P60Zn40 συναρτήσει της συχνότητας.



Σχήμα 26. Διάγραμμα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του συνθέτου P50Zn50 συναρτήσει της συχνότητας.

9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

9.1 Γενικά Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε εργαστηριακή κατασκευή συνθέτων υλικών με μήτρα πολυεστέρα, τόσο εργαστηριακής συνθέσεως όσο και εμπορίου, και ως πρόσθετα μεταλλικά σωματίδια ψευδαργύρου, με ή χωρίς ίνες άνθρακα. (σε σταθερή κατ' όγκον περιεκτικότητα 15 % v/v). Οι μεταλλικές κόνεις ψευδαργύρου, Zn προστέθηκαν στην μήτρα σε περιεκτικότητες 0, 5, 10, 20, 30, 40 % w/w .

Μόνο τα δοκίμια σύνθετου υλικού τα οποία είναι κατάλληλα, δηλαδή παρασκευάστηκαν υπό κατάλληλες προδιαγραφές χωρίς να υπάρχει αστοχία χρησιμοποιούνται για τη διεξαγωγή μετρήσεων. Για όσα δοκίμια αστόχησαν, επαναλαμβάνεται η κατασκευή τους ώστε να υπάρχει ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα τουλάχιστον για κάθε τύπο σύνθετου.

Από τις μετρήσεις της αντοχής σε κάμψη και διάτμηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των σύνθετων υλικών, αλλά και της θεωρητικής πυκνότητας και της σκληρότητας των δοκιμίων εξήχθησαν τα παρακάτω συμπεράσματα.

9.1.1 Συμπεράσματα ως προς την κατασκευή των συνθέτων υλικών

Τα δοκίμια σύνθετων υλικών που παρασκευάστηκαν έχουν ως μήτρα εμπορικό πολυεστέρα της εταιρείας ΝΕΟΤΕΧ. Η προσπάθεια κατασκευής σύνθετων υλικών με πολυεστέρα εργαστηριακής σύνθεσης δεν κατέστη επιτυχής, καθώς παρατηρήθηκε αδυναμία σκλήρυνσης του δοκιμίου του σύνθετου υλικού με εργαστηριακό πολυεστέρα.

9.1.2 Συμπεράσματα ως προς την πυκνότητα και τη σκληρότητα των συνθέτων υλικών

Μελετώντας την *θεωρητική πυκνότητα* των συνθέτων υλικών πολυεστερικής μήτρας με πρόσθετο Zn, χωρίς ίνες άνθρακα, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό ψευδαργύρου, αυξάνεται και η πυκνότητα, γεγονός απόλυτα αναμενόμενο. Οι τιμές κυμαίνονται από 1,4 (0% Zn) έως 2,02 g/cm³ (40% Zn).

Τα δοκίμια με ίνες άνθρακα, 15 % v/v, παρουσιάζουν παραπλήσια πυκνότητα υλικού συγκριτικά με αυτά χωρίς ίνες.

Η *σκληρότητα* του σύνθετου υλικού που κατασκευάστηκε παρουσιάζει διαρκή αύξηση ανάλογα με το ποσοστό ψευδαργύρου % w/w ο οποίος περιέχεται στο σύνθετο.

9.1.3 Συμπεράσματα ως προς τις μηχανικές και τις διηλεκτρικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών

ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΙΣ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

A) ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΜΕ Zn ΧΩΡΙΣ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (αντοχή σε κάμψη)

Στα σύνθετα υλικά χωρίς ίνες άνθρακα, η αντοχή σε κάμψη μειώνεται αυξανομένης της περιεκτικότητας σε ψευδάργυρο και για κάθε αύξηση 10% w/w σε Zn ο ρυθμός μείωσης της αντοχής σε κάμψη υποδιπλασιάζεται.

Η μεγαλύτερη μείωση της αντοχής σε κάμψη μεταξύ των δοκιμών που παρασκευάστηκαν παρατηρείται μεταξύ των δοκιμών με ποσοστά 5% και 10 % w/w Zn (της τάξεως του 19,1%). Μεταξύ των υπολοίπων δοκιμών σύνθετου υλικού η μείωση της αντοχής σε κάμψης εξομαλύνεται και διαμορφώνεται σε ποσοστό 10%.

B) ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΜΕ Zn ΜΕ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (αντοχή σε κάμψη)

Τα δοκίμια σύνθετου υλικού ενισχυμένα μόνο με σωματίδια Zn όπως αναμενόταν παρουσιάζουν αντοχή σε κάμψη υποπολλαπλάσια (12,6 φορές μικρότερη) των δοκιμών που είναι ενισχυμένα και με ίνες άνθρακα. Ενδεικτικά για 40% Zn στην πολυεστερική μήτρα, το σύνθετο με ίνες άνθρακα παρουσιάζει αύξηση περίπου 14 % συγκρινόμενο με το αντίστοιχο χωρίς ίνες άνθρακα.

Με την αύξηση του ποσοστού του πρόσθετου στο σύνθετο, η αντοχή του σε κάμψη μειώνεται, όπως ήταν αναμενόμενο, από 274,26 MPa (20%) έως 219,09 MPa (40%).

Γ) ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΜΕ Zn ΧΩΡΙΣ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (αντοχή σε διάτμηση)

Με την προσθήκη μεταλλικών σωματιδίων Zn η αντοχή σε διάτμηση του σύνθετου υλικού μειώνεται. Συγκρίνοντας το δοκίμιο πολυεστέρα χωρίς πρόσθετο με το σύνθετο πολυεστέρα με 40% Zn, η μείωση της αντοχής σε διάτμηση είναι ιδιαίτερα υψηλή, μάλιστα της τάξης του 80%.

Με την αύξηση του ποσοστού του πρόσθετου στο σύνθετο, η αντοχή του σε διάτμηση μειώνεται περισσότερο.

Δ) ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΜΕ Zn ΜΕ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (αντοχή σε διάτμηση)

Η ενίσχυση των δοκιμών σύνθετου υλικού με ίνες άνθρακα μεγιστοποιεί την αντοχή σε διάτμηση. Η αύξηση αυτή είναι περίπου 11,4 φορές πολλαπλάσια της τιμής που προέκυπτε για τα δοκίμια χωρίς ίνες άνθρακα. Π.χ. για προσθήκη 40% Zn

το σύνθετο με ίνες άνθρακα παρουσιάζει αύξηση κατά 62% σε σχέση με το αντίστοιχο ποσοστό Zn χωρίς ίνες άνθρακα.

Γενικά, η τιμή της αντοχής σε διάτμηση προκύπτει σχεδόν σταθερή, χωρίς μεγάλη εξάρτηση από το ποσοστό ενίσχυσης με μεταλλικά σωματίδια Zn.

ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΙΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

A) ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΣΥΝΘΕΤΟΥ P60Zn40 ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ

Η ηλεκτρική διαπερατότητα των σύνθετων υλικών αρχικά ελαττώνεται καθώς αυξάνει η συχνότητα του πεδίου και κατόπιν αυτή η αύξηση παρουσιάζει μια κάμψη ως ότου σταθεροποιηθεί. Σε χαμηλές συχνότητες εναλλαγής του πεδίου τα δίπολα που υπάρχουν, προερχόμενα από τον σκληρυντή, έχουν τη δυνατότητα να προσανατολίζονται προς το πεδίο και να ακολουθούν τις μεταβολές του, κάτι που προσδίδει μεγάλη τιμή διηλεκτρικής διαπερατότητας. Με την αύξηση της συχνότητας του πεδίου, τα δίπολα ακολουθούν τις μεταβολές του πεδίου και η διηλεκτρική διαπερατότητα ελαττώνεται μέχρι ενός σημείου.

Για το σύνθετο με 40% Zn, η ϵ' είναι περίπου 122.000 για συχνότητα της τάξης 10^9 έως 10^{10} Hz.

B) ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΔΙΑΠΕΡΑΤΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΣΥΝΘΕΤΟΥ P50Zn50 ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ

Όμοια με την περίπτωση A η ηλεκτρική διαπερατότητα του σύνθετου δοκιμίου ελαττώνεται μέχρι κάποια συγκεκριμένη τιμή και κατόπιν αυξάνεται.

Για το σύνθετο με 50% Zn, η ϵ' είναι περίπου 127.000 για συχνότητα της τάξης 10^9 έως 10^{10} Hz.

Γ) ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΣΥΝΘΕΤΟΥ P60Zn40 ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ

Η αγωγιμότητα διατηρείται σε πολύ μικρές τιμές αφού δεν υπάρχουν αγώγιμοι δρόμοι μεταξύ των κόκκων ώστε οι φορείς του ρεύματος (κυρίως ηλεκτρόνια) να κυκλοφορούν στο σύνθετο. Η μέγιστη αγωγιμότητα παρατηρείται για συχνότητα 9×10^9 Hz και ανέρχεται σε $3,7 \cdot 10^{-4}$ S/cm.

Δ) ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΣΥΝΘΕΤΟΥ P50Zn50 ΣΥΝΑΡΤΗΣΗ ΤΗΣ ΣΥΧΝΟΤΗΤΑΣ

Όμοια με την προηγούμενη περίπτωση, παρατηρούνται επίσης μικρές τιμές αγωγιμότητας με τη μέγιστη τιμή να παρατηρείται εκ νέου για συχνότητα 9×10^9 και να ανέρχεται σε $3,0 \cdot 10^{-4}$ S/cm.

9.2 Προτάσεις

Από την παρούσα εργασία προέκυψε ότι ο Zn δρα ανασταλτικά στη σκλήρυνση του ακόρεστου πολυεστέρα και ιδιαίτερα στην περίπτωση που ο ακόρεστος πολυεστέρας είναι εργαστηριακής σύνθεσης. Αυτό συνεπάγεται αστοχία στη μορφοποίηση του συνθέτου κατά την εισαγωγή στη θερμοπρέσσα και απώλεια υλικού από τα παράπλευρα τοιχώματα στο καλούπι. Θα ήταν χρήσιμο λοιπόν να μελετηθεί ο ρόλος που διαδραματίζει η μεταλλική κόνις ψευδαργύρου και πως επηρεάζει τον μηχανισμό σκλήρυνσης του πολυεστέρα, ίσως και η αλληλεπίδραση του ψευδάργυρου με τον επιταχυντή και σκληρυντή που χρησιμοποιούνται.

Επιπλέον οι ηλεκτρικές ιδιότητες που αποκτά το σύνθετο υλικό μετά από ενίσχυση με ιδιαίτερα αγώγιμο όπως είναι ο Zn δεν ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις ενός ημιαγωγού που σημαίνει ότι το παρόν σύνθετο υλικό δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές που απαιτούν ηλεκτρική αγωγιμότητα. Προτείνεται η χρήση άλλου μεταλλικού υλικού, που θα ενισχύσει πιθανά την ηλεκτρική αγωγιμότητα συνθέτου με πολυεστερική μήτρα.

Θα ήταν χρήσιμο τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών και μηχανικών ιδιοτήτων του παρόντος σύνθετου υλικού να συγκριθούν με σύνθετα υλικά τα οποία περιέχουν διαφορετικού είδους πολυμερική μήτρα όπως για παράδειγμα είτε νεολάκη είτε εποξειδική ρητίνη.

Τέλος, σκόπιμη θα ήταν η μελέτη της επίδρασης της UV-ακτινοβολίας σε ακόρεστους πολυεστέρες σε περιβαλλοντικές συνθήκες έκθεσης σε ηλιακή ακτινοβολία. Θα μπορούσε με αυτό τον τρόπο να γίνει άμεσα η συσχέτιση των ιδιοτήτων του ακόρεστου πολυεστέρα, με τις πραγματικές συνθήκες καταπόνησης που επιβάλλονται σε περιπτώσεις εφαρμογών εξωτερικού χώρου εξαιτίας της ηλιακής ακτινοβολίας, αλλά και των άλλων περιβαλλοντικών παραγόντων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Αποστολοπούλου-Καλκαβούρα Βαρβάρα, «Προσθήκη νανοσκόνης αιματίτη σε πολυμερικές μήτρες πολυστυρενίου και πολυμεθακρυλικού μεθυλίου», Διπλωματική Εργασία, Επιβλέπων Καθηγητής Λ. Ζουμπουλάκης, Ε.Μ.Π., 2011
2. Αραβανής Δ., «Σταθερότητα έναντι της UV-ακτινοβολίας μορφοποιημένων ακόρεστων πολυεστέρων», Διπλωματική Εργασία, Επιβλέπων Καθηγητής Λ. Ζουμπουλάκης, Ε.Μ.Π.
3. Βασιλείου Π., «Υλικά», Εκδόσεις ΕΜΠ
4. Bai Y, Cheng Z., Bharti V., Xu H.S. Zhang Q.M. High dielectric constant ceramic powder polymer composites applied physics letter 76
5. Boettcher C. J.: Theory of Electrical Polarization. Elsevier (1978).
6. Bryan Harris, Engineering composite materials, Institute of Mat. London, 1999
7. Campbell F.C. "Structural Composite Materials 2010", ASM International®
8. Cambell R.W. in " Encyclopedia of Materials: Science and Technology", pp 7171-7172
9. Concise W., "Encyclopedia of Polymer science and technology", third edition, p. 905-909, 1129-1135.
10. Γκερού Ελ., «Σύνθετα Υλικά εποξειδικής ρητίνης, ινών άνθρακα και μεταλλικών κόνεων ψευδαργύρου, κατασκευή, μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες», Διπλωματική Εργασία, Επιβλέπων Καθηγητής Λ. Ζουμπουλάκης, Ε.Μ.Π.
11. Jean-Baptiste Donnet, Tong Kuan Wang, Jimmy C. M. Peng, "Carbon Fibers", third edition, 1998
12. Fröhlich H.: Theory of Dielectrics. Dielectric Constant and Dielectric Loss. Ed. Oxford (1949).
13. Ασημακόπουλος Ι. «Κατασκευή και μέτρηση ιδιοτήτων σύνθετων υλικών πολυεστερικής μήτρας με πρόσθετο νανοσωματιδίων τιτανικού βαρίου», Μεταπτυχιακή Εργασία, Επιβλέπων Καθηγητής Λ. Ζουμπουλάκης, Ε.Μ.Π. 2012
14. Θεοχαρόπουλου Α.Ι. "Παραγωγή και χαρακτηρισμός ακόρεστων πολυεστέρων με βάση το μαλεϊκό οξύ και αντιτυρική επεξεργασία τους", Μεταπτυχιακή Εργασία, ΕΜΠ, 2005.

15. Καίρ Αλέξανδρος Μπέικερ, «Κατασκευή και χαρακτηρισμός σύνθετου υλικού με μήτρα πολυμεθακρυλικού μεθυλίου και πρόσθετο σίδηρο και οξειδιά του», Διπλωματική Εργασία, Επιβλέπων Καθηγητής Λ. Ζουμπουλάκης, Ε.Μ.Π., 2011.
16. Καμπούρης Εμ., «Τεχνολογία Πολυμερών», Τόμος Ι, Β έκδοση, Αθήνα 1985, σελ. 29-72
17. Krishan K. Chawla, "Composite Materials, Science Engineering, Second Edition", USA 1998, p 23-27.
18. Lees J.K., A.K. Hangar, R.L. McCullough, Composite Materials, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Willey & Sons, Inc. ,New York, 2000.
19. Μανωλόπουλου Ε. "Αντιπυρική προστασία ακόρεστων πολυεστέρων βασιζόμενων σε φθαλικό ανυδρίτη", Διπλωματική εργασία, Επιβλ. Καθηγητής Ι. Σμιτζής Αθήνα, Οκτώβριος 2004, σελ. 9-12, 14-17, 143-152.
20. Meyer T., J. Keurentjes, "Handbook of Polymer reaction engineering", Wiley-VCH, Volume 2, p.860, 869-886.
21. Psarras G.C., Manolakaki E., Tsangaris G.M., "Dielectric dispersion and ac conductivity in iron particles loaded polymer composites", Composites, part A (2003)
22. Ricardson M.O.W., "Polymer Engineering Composites", Applied Science Publishers, London, 1977, pp. 1-35, 68-69, 318-361, 412-555.
23. Richardson T.L, E. Lokensgard «Βιομηχανικά Πλαστικά, Θεωρία και Εφαρμογές» Εκδόσεις ΙΩΝ, Πρώτη Ελληνική έκδοση, σελ. 556-559
24. Runt J. P., Fitzgerald J.J.: Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials. American Chemical Society (1997).
25. Sezai Sarac A., "Electropolymerization", Encyclopedia of polymer science and technology, vol.6, Wiley and sons, 2006
26. Shirakawa H., E.J. Lewis, A. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers halogen derivatives of polyacetylene Chem Comm.
27. Σμιτζής Ι., Τσαγκάρης Γ., "Υλικά ΙΙ", ΕΜΠ, Αθήνα, Σεπτέμβριος 2002, σελ.1-39, 81.
28. Σμιτζής Ι., "ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ- ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ", ΕΜΠ, Αθήνα, 2010
29. Σμιτζής Ι., Τσαγκάρης Γ, Ζουμπουλάκης Λ, "Πολυμερή και Σύνθετα Υλικά ΕΜΠ, Αθήνα, 2010, σελ. Α' μέρους 1 – 105, σελ. Β' μέρους 11 – 59.

30. Starkweather H.W., Avakian P.: Conductivity and electric modulus in polymers, J Polym Sci B, Polym Phys, 30, 637-641 , 1992.
31. Ταραντίλη Π.Α., ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ, ΕΜΠ, Αθήνα, 2009
32. Ψαρράς Γ. Χ., “Ευφυή Υλικά ” , Πάτρα 2004.
33. www.zinc.org
34. http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/C1_Sintheta_ilika.pdf
35. <http://www.metal.ntua.gr/uploads/3456/390/Chap1gr.pdf>
36. http://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY454/notes/CHAPTER-00B-INTRODUCTION_GR.pdf
37. <http://www.m3.tuc.gr/ANAGNWSTRHIO/YLIKA/SHMEIWSEIS/8%20MH%20METALLIKA%20YLIKAw.pdf>
38. <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A8%CE%B5%CF%85%CE%B4%CE%AC%CF%81%CE%B3%CF%85%CF%81%CE%BF%CF%82>
39. www.britannica.com
40. www.chemicalelements.com
41. <http://www.neotex.gr>
42. <http://www.merck.gr>
43. <http://www.novocontrol.de>

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.	Κατηγορίες πολυμερών βάσει της αρχιτεκτονικής της πολυμερικής αλυσίδας ..	3
Σχήμα 2.	Κατηγορίες πολυμερών βάσει της κρυσταλλικότητας.....	3
Σχήμα 3.	Οι τρεις κατηγορίες πολωσιμότητας.....	10
Σχήμα 4.	Αντιδραστήρας παραγωγής ακόρεστου πολυεστέρα σε βιομηχανική κλίμακα	16
Σχήμα 5.	Διάγραμμα ροής βιομηχανικής μονάδας για την παραγωγή ακόρεστου πολυεστέρα ¹⁷	
Σχήμα 6.	Ταξινόμηση σύνθετων υλικών με κριτήριο τη μορφή του ενισχυτικού μέσου ..	20
Σχήμα 7.	Διάταξη περιέλιξης νήματος	24
Σχήμα 8.	Μέθοδος SMC (Sheet Moulding Process)	25
Σχήμα 9.	Προδιαπότιση ινών άνθρακα	25
Σχήμα 10.	Κατανομή εφαρμογών σύνθετων υλικών στη βιομηχανία [18]	29
Σχήμα 11.	Παραγωγή ενισχυτικών ινών άνθρακα (50% w/w)[34]	37
Σχήμα 12.	Πειραματική διάταξη πολυεστεροποίησης	46
Σχήμα 13.	Διάγραμμα θεωρητικής πυκνότητας συναρτήσει του % ποσοστού ενίσχυσης με μεταλλικές κόνεις Zn	67
Σχήμα 14.	Διάγραμμα σκληρότητας του σύνθετου υλικού σε συνάρτηση με την επί τοις εκατό προσθήκη μεταλλικών κόνεων Zn	68
Σχήμα 15.	Καμπύλη βαθμονόμησης της διάταξης του βελομέτρου	71
Σχήμα 16.	Αντοχή σε κάμψη σύνθετων υλικών πολυεστερικής μήτρας με Zn και ίνες άνθρακα	73
Σχήμα 17.	Αντοχή σε κάμψη σύνθετων υλικών πολυεστερικής μήτρας με Zn	73
Σχήμα 18.	Αντοχή σε κάμψη σύνθετων υλικών πολυεστερικής μήτρας συναρτήσει της % w/w περιεκτικότητας κόνεων Zn	74
Σχήμα 19.	Αντοχή σε διάτμηση σύνθετων υλικών πολυεστερικής μήτρας με Zn	75
Σχήμα 20.	Αντοχή σε διάτμηση σύνθετων υλικών πολυεστερικής μήτρας με Zn και ίνες άνθρακα	76
Σχήμα 21.	Σύγκριση αντοχής σε διάτμηση μεταξύ των δοκιμών με και χωρίς ίνες άνθρακα	76
Σχήμα 22.	Πειραματική Διάταξη Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας- Γέφυρα εναλλασσομένου Alpha-N.....	77
Σχήμα 23.	Διάγραμμα ηλεκτρικής διαπερατότητας του συνθέτου P60Zn40 ως προς την συχνότητα.	79
Σχήμα 24.	Διάγραμμα ηλεκτρικής διαπερατότητας του συνθέτου P50Zn50 ως προς την συχνότητα.	79
Σχήμα 25.	Διάγραμμα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του συνθέτου P60Zn40 συναρτήσει της συχνότητας.....	80
Σχήμα 26.	Διάγραμμα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του συνθέτου P50Zn50 συναρτήσει της συχνότητας.....	80

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.	Χρήσεις των κυριότερων θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών.....	5
Πίνακας 2.	Εμπειρικές εξισώσεις που αποδίδουν καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα από ότι οι εξισώσεις Debye.....	11
Πίνακας 3.	Συσχέτιση θερμοκρασίας και χρόνου χαλάρωσης.....	12
Πίνακας 4.	Χημική Δομή ηλεκτρονικά αγώγιμων πολυμερών	14
Πίνακας 5.	Ιστορική Ανάπτυξη πολυμερών.....	19
Πίνακας 6.	Μορφολογία ενισχυμένης οργανικής μήτρας	26
Πίνακας 7.	Τυπικές τιμές του μέτρου εφελκυσμού σε GigaPascals - GPa (Giga = 10 ⁹) [3] 28	
Πίνακας 8.	Θερμοκρασίες Tg και Tm ορισμένων κοινών πολυμερών [29].....	29
Πίνακας 9.	Προηγμένα σύνθετα υλικά και εφαρμογές [37]	31
Πίνακας 10.	Ισότοπα του ψευδαργύρου και χρόνου ημιζωής.....	34
Πίνακας 11:	Βασικά χαρακτηριστικά ψευδαργύρου	34
Πίνακας 12.	Χαρακτηριστικές ιδιότητες ινών άνθρακα	38
Πίνακας 13.	Χαρακτηριστικές ιδιότητες σύνθετων υλικών	39
Πίνακας 14.	Πρώτες ύλες πολυεστεροποίησης	44
Πίνακας 15.	Συμβολισμοί δοκιμίων (χωρίς ίνες άνθρακα)	51
Πίνακας 16.	Κατασκευασθέντα σύνθετα υλικά	58
Πίνακας 17	Μέτρηση θεωρητικής πυκνότητας.....	67
Πίνακας 18.	Μετρήσεις σκληρότητας σύνθετου υλικού.....	68
Πίνακας 19.	Πίνακας βαθμονόμησης της διάταξης του βελομέτρου	70
Πίνακας 20.	Μετρήσεις μηχανικών ιδιοτήτων (αντοχή σε κάμψη)	72
Πίνακας 21.	Μετρήσεις μηχανικών ιδιοτήτων (αντοχή σε διάτμηση).....	75