



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΘΕΡΜΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΟΥ ΜΕ ΙΝΕΣ
ΞΥΛΟΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ Λ. ΤΑΞΙΑΡΧΗ

Επιβλέπουσα : Κοντού-Δρούγκα Ευαγγελία
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Φεβρουάριος 2015



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών

Τομέας Μηχανικής

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΘΕΡΜΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΠΟΛΥΠΡΟΠΥΛΕΝΙΟΥ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΟΥ ΜΕ ΙΝΕΣ ΞΥΛΟΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ

ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ Λ. ΤΑΞΙΑΡΧΗ

Επιβλέπουσα : Κοντού-Δρούγκα Ευαγγελία
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 25^η Φεβρουαρίου 2015.

.....
Κοντού-Δρούγκα Ευαγγελία
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

.....
Σπαθής Γεράσιμος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Κεφαλάς Βασίλης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Φεβρουάριος 2015

.....

ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ Λ. ΤΑΞΙΑΡΧΗΣ

Διπλωματούχος Σ.Ε.Μ.Φ.Ε. Ε.Μ.Π.

Copyright © - All rights reserved. ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ Λ. ΤΑΞΙΑΡΧΗΣ, Ιανουάριος 2015.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στην επιβλέπουσα καθηγήτρια της διπλωματικής μου εργασίας, κυρία Κοντού-Δρούγκα Ευαγγελία Καθηγήτρια της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, για την επιστημονική της καθοδήγηση, τις συμβουλές της, την πολύτιμη βοήθειά της, καθώς και για την υποστήριξη που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησής της.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Καθηγητές του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κύριο Σπαθή Γεράσιμο και κύριο Βασίλη Κεφαλά για τη συμβολή τους ως μέλη της επιτροπής εξέτασης.

Ακόμα θέλω να ευχαριστήσω θερμά τον Δρ. Παναγιώτη Γεωργιόπουλο που με την προθυμία του μου παρείχε πολύτιμες πληροφορίες και με βοήθησε στη συλλογή των ερευνητικών μου δεδομένων.

Σε προσωπικό επίπεδο θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Αποστολόπουλο Άγγελο, Βασιλείου Αθανάσιο και Αντωνίου Χριστίνα για την αμέριστη συμπαράστασή τους και τις επικοινωνητικές συζητήσεις μας σε θέματα φυσικής και όχι μόνο.

Τέλος, ευχαριστώ από καρδιάς την οικογένειά μου για την διαρκή στήριξη και συμπαράσταση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Στην εργασία αυτή, παρασκευάσαμε σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με σκοπό την εκτέλεση δοκιμών που θα μας επέτρεπαν τη μελέτη των θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους, καθώς και τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών τους στην απορρόφηση νερού. Οι όποιες δοκιμές εκτελέστηκαν και για το υλικό της μήτρας προκειμένου να συγκρίνουμε και να προσδιορίσουμε την ενίσχυση και την αλλαγή στην συμπεριφορά που επέφερε η προσθήκη των εγκλεισμάτων. Η πολυμερική μήτρα ήταν από πολυπροπυλένιο (PP) και ως εγκλείσματα χρησιμοποιήθηκαν ίνες ξύλου (Wood Flour) σε διαφορετικές περιεκτικότητες, καθώς και νανοπηλός (nano-clay) μοντμοριλλονίτη (MMT) από συσκευασία master batch. Στα σύνθετα ξύλου – πλαστικού, ως παράγοντας σύζευξης χρησιμοποιήθηκε μηλεϊνικός ανυδρίτης (Maleic Anhydrite).

Η εργασία απαρτίζεται από δύο μέρη. Στο πρώτο μέρος που αποτελείται από τα δύο πρώτα κεφάλαια παρουσιάζονται βασικά στοιχεία για τα πολυμερικά υλικά και ειδικά για το πολυπροπυλένιο, καθώς επίσης και για τα σύνθετα πολυμερικά υλικά με φυσικές ίνες όπως ίνες ξύλου, με ιδιαίτερη αναφορά στα WPCs και στις εφαρμογές τους. Στο δεύτερο μέρος, που αφορά στο πειραματικό σκέλος της εργασίας, παρουσιάζονται η διαδικασία παρασκευής των υλικών, οι μέθοδοι με τις οποίες τα μελετήσαμε, καθώς και τα αποτελέσματα και συμπεράσματα που εξάχθηκαν. Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τις εξής πειραματικές μεθόδους: διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), δοκιμές εφελκυσμού, κρούση κατά Izod, δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA) και δοκιμές απορρόφησης νερού.

Συμπερασματικά, τα πειραματικά αποτελέσματα για τα σύνθετα πολυπροπυλενίου με ίνες ξύλου (PPWF) έδειξαν: αύξηση της θερμοκρασίας τήξης και του βαθμού κρυσταλλικότητας, έντονη αύξηση του μέτρου ελαστικότητας με δραματική μείωση της επιμήκυνσης κατά τη θραύση και επομένως ψαθυροποίηση του υλικού κάτι που επιβεβαιώθηκε και από τα πειράματα κρούσης, ενώ αύξηση παρατηρήθηκε και στα μέτρα αποθήκευσης και απωλειών. Στα σύνθετα PPMMT η εικόνα ενίσχυσης ήταν αντίστοιχη αλλά πιο ήπια, με μικρότερη αύξηση του μέτρου ελαστικότητας και του βαθμού κρυσταλλικότητας, αλλά και πολύ ασθενέστερα φαινόμενα ψαθυροποίησης. Τέλος, πολύ υψηλότερες τιμές ποσοστιαίας απορρόφησης νερού παρατηρήθηκαν στα σύνθετα PPWF, καθώς η υγροσκοπική φύση του wood flour και η διείδυση του νερού μέσω κενών και ατελειών στις διεπαφές ήταν καθοριστικοί παράγοντες.

Λέξεις κλειδιά

Πολυπροπυλένιο, ίνες ξύλου, WPCs, διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC), δοκιμές εφελκυσμού, δοκιμές κρούσης κατά Izod, δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA), δοκιμές απορρόφησης νερού

Abstract

For this diploma thesis, we prepared polymer matrix composite materials in order to perform tests that will allow us to study their thermal and mechanical properties, and determine their characteristics in water absorption. The experiments were also performed for the matrix material in order to compare and determine the reinforcement and change in behavior that occurred due to the addition of inclusions. The polymeric matrix was made of polypropylene (PP) and as fillers we used wood fibers (Wood Flour) -in different concentrations- and nano-clay of montmorillonite (MMT). In the wood – plastic composites, maleic anhydride (Maleic Anhydrite) was used as a coupling agent.

The thesis consists of two parts. In the first part, consisting of the first two chapters, we present the basic elements for polymeric materials and especially for polypropylene, as well as for composite polymeric materials with natural fibers such as wood fibers, with particular reference to WPCs and their applications. The second part, is the experimental part of this study, in which we present the process of preparation of the materials, the experimental methods used, and the extracted results and conclusions. The experimental procedure includes the following methods: differential scanning calorimetry (DSC), tensile tests, impact tests (Izod), dynamic mechanical analysis (DMA) and water absorption tests.

In conclusion, the experimental results for polypropylene – wood flour composites (PPWF) showed: increased melting temperature and degree of crystallinity, strong increase in modulus with dramatic reduction in elongation at break and therefore embrittlement of the material which is confirmed by the impact experiments, while an increase was also observed in storage and loss modulus. The PPMMT composites showed a similar but milder picture of reinforcement, with a smaller increase in the elastic modulus and the degree of crystallinity, and much weaker embrittlement effects. Finally, much higher percentage rates of water absorption were observed in PPWF composites, as the hygroscopic nature of wood flour and the water penetration through gaps and defects at the interfaces were determinants.

Keywords

Polypropylene, wood flour, WPCs, differential scanning calorimetry (DSC), tensile tests, impact tests (Izod), dynamic mechanical analysis (DMA), water absorption tests

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	1
Περίληψη	2
Abstract	4
Περιεχόμενα	6
1. Πολυμερικά Υλικά	9
1.1 Εισαγωγή στα πολυμερή	9
1.1.1 Δομή πολυμερών	10
1.1.2 Τύποι πολυμερών	11
1.1.2.1 Θερμοπλαστικά	11
1.1.2.2 Θερμοσκληρυνόμενα	11
1.1.2.3 Ελαστομερή	12
1.1.3 Υαλώδης μετάπτωση και σημείο τήξης	12
1.2 Πολυπροπυλένιο πολυμερές	13
1.2.1 Ιστορικά στοιχεία	13
1.2.2 Χημικές και φυσικές ιδιότητες	14
1.2.2.1 Τακτικότητα	15
1.2.2.2 Υποβάθμιση	17
1.2.3 Εφαρμογές	18
2. Πολυμερικά Σύνθετα με Ίνες Ξύλου	21
2.1 Σύνθετα υλικά	21
2.1.1 Ιδιότητες σύνθετων υλικών	22
2.1.2 Ταξινόμηση	23
2.2 Φυσικές ίνες (natural fibres) ως μέσο ενίσχυσης	25
2.2.1 Κατηγορίες φυσικών ινών	25

2.2.2 Περιβαλλοντικά οφέλη	28
2.2.3 Ίνες ξύλου (Wood flour)	29
2.2.3.1 Μέθοδοι παραγωγής	31
2.2.3.2 Ανατομία του ξύλου	33
2.2.3.3 Χημική σύσταση	34
2.2.3.4 Πυκνότητα	36
2.2.3.5 Υγρασία	37
2.2.3.6 Αντοχή	38
2.2.3.7 Θερμικές ιδιότητες	39
2.2.3.8 Περιβαλλοντικά οφέλη – Κίνδυνοι	40
2.2.3.9 Παράγοντες σύζευξης (Coupling agents)	41
2.2.3.9.1 Αναλογίες ανάμιξης	42
2.2.3.9.2 Συνθήκες ανάμιξης	42
2.3 Wood Plastic Composites (WPCs) - Εφαρμογές	44
3. Πειραματικό Μέρος	52
3.1 Παρασκευή των υλικών	52
3.1.1 Διαδικασία παρασκευής	55
3.1.1.1 Ξήρανση των υλικών	55
3.1.1.2 Ζύγιση των υλικών	56
3.1.1.3 Ανάμιξη συστατικών και ομογενοποίηση του νέου σύνθετου υλικού	57
3.1.1.4 Μορφοποίηση των υλικών	60
4. Πειραματικές Μέθοδοι	62
4.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)	62
4.1.1 Μέθοδος	62
4.1.2 Θερμόγραμμα DSC	66
4.1.3 Μέτρηση του βαθμού κρυσταλλικότητας	69
4.1.4 Πειραματικά αποτελέσματα	69
4.1.5 Σχολιασμός αποτελεσμάτων	73

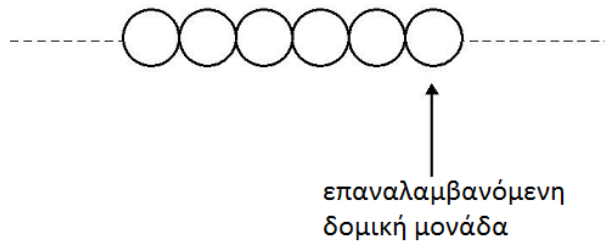
4.2 Δοκιμές Εφελκυσμού (Tensile test)	76
4.2.1 Μέθοδος	76
4.2.2 Διαγράμματα τάσης - παραμόρφωσης	78
4.2.3 Πειραματικά αποτελέσματα	80
4.2.4 Σχολιασμός αποτελεσμάτων	84
4.3 Δοκιμές Κρούσης	86
4.3.1 Μέθοδος	86
4.3.2 Πειραματικά αποτελέσματα	88
4.3.3 Σχολιασμός αποτελεσμάτων	90
4.4 Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMA)	92
4.4.1 Μέθοδος	92
4.4.2 Αρχή της ισοδυναμίας χρόνου – θερμοκρασίας	96
4.4.3 Πειραματικά αποτελέσματα	98
4.5 Δοκιμές απορρόφησης νερού (Water absorption)	105
4.5.1 Μέθοδος	105
4.5.2 Πειραματικά αποτελέσματα	106
4.5.3 Σχολιασμός αποτελεσμάτων	107
4.6 Συμπεράσματα	109
Βιβλιογραφία	111

Κεφάλαιο 1

Πολυμερικά Υλικά

1.1 Εισαγωγή στα πολυμερή

Τα πολυμερή όπως για παράδειγμα τα πλαστικά και το ελαστικό (ή καουτσούκ), είναι χημικές ουσίες που τα μόριά τους σχηματίζουν μακρές αλυσίδες που αποτελούνται από επαναλαμβανόμενα τμήματα (δομικές μονάδες) όπως στο παρακάτω σχήμα [1] :



Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες των πολυμερών οφείλονται στη χημική και φυσική δομή του επαναλαμβανόμενου τμήματος των αλυσίδων. Ο όρος πλαστικά συνήθως αναφέρεται σε υλικά που γενικά :

- Χαρακτηρίζονται από μικρή αντοχή και ακαμψία
- Παρουσιάζουν θερμοκρασιακά όρια επεξεργασίας
- Υπό την επίδραση εξασκούμενης δύναμης παραμορφώνονται συνεχώς

Τα ανωτέρω χαρακτηριστικά αποτελούν σαφώς μειονεκτήματα σε σύγκριση με πιο παραδοσιακά υλικά όπως τα μέταλλα, το ξύλο ή τα κεραμικά. Τα πλαστικά όμως χρησιμοποιούνται σε τεράστιες και συνεχώς αυξανόμενες ποσότητες, ενώ αντίστοιχα η κατανάλωση του χάλυβα μειώνεται. Ήδη από το 1981 η κατ' όγκον κατανάλωση πλαστικών υπερέβη την κατανάλωση χάλυβα περίπου κατά $20 \times 10^6 m^3$ το χρόνο και η διαφορά αυτή συνεχώς αυξάνει.

Η αυξημένη αυτή κατανάλωση δικαιολογείται από ορισμένα πλεονεκτήματα που εμφανίζουν τα πολυμερή σε σχέση με άλλα υλικά. Αναφέρουμε χαρακτηριστικά ορισμένα πλεονεκτήματα των πλαστικών :

- Μορφοποιούνται εύκολα και παίρνουν το σχήμα μητρών πολύπλοκης μορφής με ελάχιστη προσπάθεια στην επεξεργασία και στο τελείωμα
- Έχουν χαμηλή πυκνότητα, είναι δηλαδή προϊόντα χαμηλού ειδικού βάρους
- Είναι θερμικοί και ηλεκτρικοί μονωτές
- Παρουσιάζουν διάφορες άλλες χρήσιμες ειδικές ιδιότητες, για παράδειγμα είναι υλικά συχνά εύκαμπτα, μερικές φορές διαφανή κ.α.

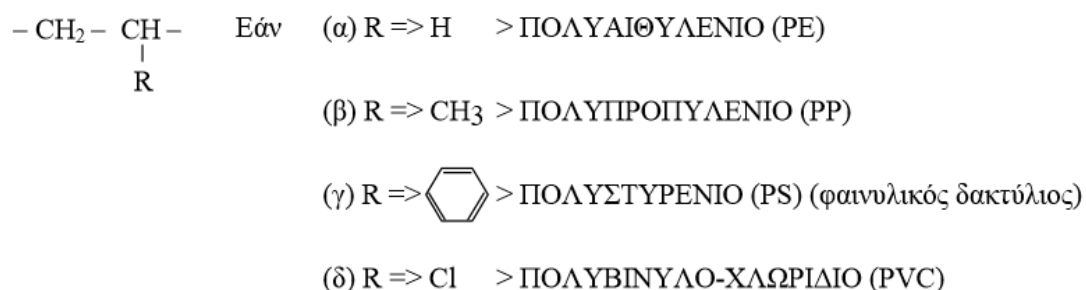
Νέοι τύποι σύνθετων πολυμερικών υλικών ενισχυμένων με συνθετικές ή φυσικές ίνες παρουσιάζουν υψηλή απόδοση και μακρά διάρκεια χρήσης. Σύνθετα με ίνες γυαλιού, άνθρακα, αραμιδίου (kenlar) χρησιμοποιούνται εκτενώς στην αεροπορική και διαστημική βιομηχανία, ενώ σύνθετα με φυσικές ίνες όπως ίνες ξύλου (wood plastic composites – WPCs) χρησιμοποιούνται εκτενώς σε δομικές κατασκευές, σε καταστρώματα, κάγκελα, κουφώματα, έπιπλα, εξαρτήματα αυτοκινήτων κ.α.

1.1.1 Δομή πολυμερών

Στην απλούστερη περίπτωση ένα πολυμερές αποτελείται από μια απλή επαναλαμβανόμενη μονάδα, αναφερόμενη και ως “mer” :

.....A A A A A A A A A A A.....

Τον πιο σπουδαίο τύπο γραμμικών πολυμερών αποτελούν τα βινυλικά πολυμερή, όπου ανήκει και το πολυπροπυλένιο, και γενικά έχουν τη μορφή :



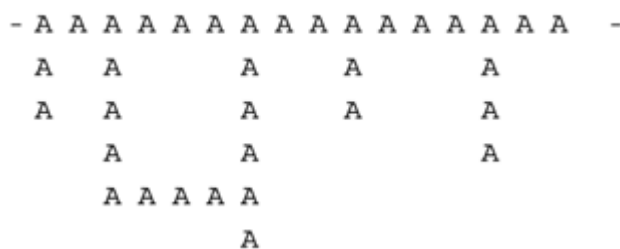
Πολυμερή με την ίδια επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα ονομάζονται ομοπολυμερή (homopolymers), ενώ πολυμερή με πάνω από μια επαναλαμβανόμενη μονάδα ονομάζονται συμπολυμερή (copolymers).

Οι πολυμερικές αλυσίδες μπορεί να είναι :

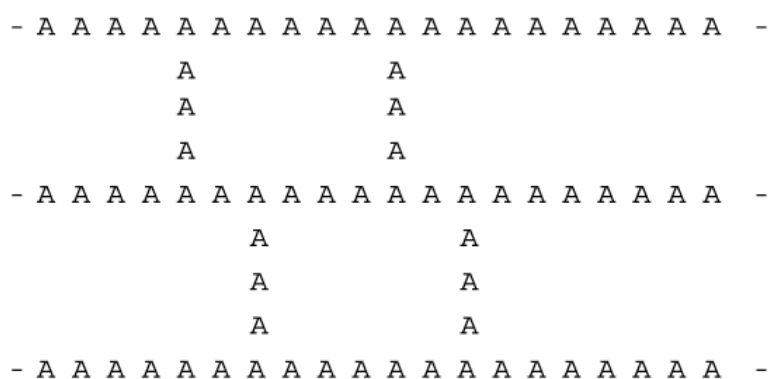
(α) ΓΡΑΜΜΙΚΕΣ

- A A A A A A A A A A A -

(β) ΔΙΑΚΛΑΔΩΜΕΝΕΣ



(γ) ΔΙΑΣΤΑΥΡΩΜΕΝΕΣ



1.1.2 Τύποι πολυμερών

1.1.2.1 Θερμοπλαστικά

Αποτελούνται κυρίως από γραμμικά μακρομόρια που με τη θέρμανση μαλακώνουν και ρέουν και αφού μορφοποιηθούν ψύχονται και σταθεροποιούνται. Μπορούν να επανατήκονται επαναληπτικά (αντιστρεπτές διαδικασίες). Είναι συνήθως σχετικά μαλακά και όλκιμα. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα περισσότερα γραμμικά πολυμερή και με διακλαδωμένες δομές με ευέλικτες αλυσίδες.

1.1.2.2 Θερμοσκληρυνόμενα

Στη ρευστή τους κατάσταση παρουσιάζονται σαν μόρια μαρκάς αλυσίδας αλλά με δυνατότητα να αντιδρούν και να σκληραίνουν, συνήθως υπό θέρμανση και πίεση, λόγω διασταυρώσεων. Δεν μπορούν να ξαναγίνονται μαλακά και να ρέουν και επομένως η μορφοποίησή τους είναι μη αντιστρεπτή. Είναι συνήθως σκληρότερα, ισχυρότερα και πιο εύθραυστα με καλύτερη σταθερότητα στις διαστάσεις τους. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα περισσότερα διασταυρωμένα και δικτυωμένα πολυμερή.

1.1.2.3 Ελαστομερή

Αποτελούνται από διασταυρούμενες δομές δικτύου με μεγάλη δυνατότητα παραμόρφωσης και βασικά πλήρη επανάκαμψη, λόγω του μεγάλου βαθμού ευελιξίας των αλυσίδων.

Πλαστικά, ονομάζονται συνήθως τα θερμοπλαστικά και τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή. Καθαρά πολυμερή σπάνια χρησιμοποιούνται από μόνα τους. Τις περισσότερες φορές αναμιγνύονται με άλλα υλικά συνήθως με μηχανική ανάμιξη ή με ανάμιξη σε κατάσταση τήγματος για να δώσουν ουσίες έτοιμες για χρήση από τον επεξεργαστή σε διάφορες φόρμες, όπως σβώλοι, κόκκοι πούδρες, σκόνες κ.α.

1.1.3 Υαλώδης μετάπτωση και σημείο τήξης

Τα πολυμερή υπάρχουν σε κρυσταλλική (εύτακτη, ordered) ή άμορφη (τυχαία, random) κατάσταση. Για τα άμορφα πολυμερή υπάρχει μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g , κάτω από την οποία το υλικό συμπεριφέρεται σαν γυαλί, είναι δηλαδή σκληρό και άκαμπτο. Τα κρυσταλλικά πολυμερή έχουν και αυτά σημείο T_g , αλλά είτε αποκρύπτεται σε κάποιο βαθμό από την παρουσία της κρυσταλλικής φάσης ή είναι αρκετά κάτω από 0°C και έτσι δεν έχει πρακτική σημασία. Αντιστοιχεί σε χαμηλή κινητικότητα της αλυσίδας επειδή τα μόρια είναι καλώς στοιβαγμένα (well-packed) στην κρυσταλλική τους μορφή. Τα κρυσταλλικά πολυμερή χαρακτηρίζονται από την ικανότητα των μορίων να σχηματίζουν τρισδιάστατες ιεραρχημένες διατάξεις. Τα πολυμερή τήκονται σε μια ειδική θερμοκρασία, τη θερμοκρασία τήξης, T_m . Αυξημένη κρυσταλλικότητα σε ένα πολυμερές οδηγεί σε μεγάλες τιμές της ενθαλπίας τήξης σε ένα θερμόγραμμα DSC, και μακροσκοπικά σχετίζεται με αυξημένη αντοχή (strength) και μειωμένη διαφάνεια (transparency). Τα περισσότερα κρυσταλλικά πολυμερή είναι αδιαφανή (opaque) λόγω της παρουσίας των κρυστάλλων. Η μηχανική συμπεριφορά κάθε πολυμερούς επηρεάζεται κατά πολύ από τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Τα πολυμερή συμπεριφέρονται μηχανικά με διάφορους τρόπους, είτε σαν ψαθυρά, είτε σαν λάστιχα είτε σαν ελαστικά υλικά. Ένα άμορφο πολυμερές είναι ψαθυρό κάτω από την θερμοκρασία της υαλώδους μετάβασης. Καθώς όμως η θερμοκρασία αυξάνεται, το υλικό αυτό μετατρέπεται σε ένα υγρό ιξώδες [1]. Στον πίνακα 1.1 παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες τήξης και υαλώδους μετάβασης καθώς και οι συνήθεις θερμοκρασίες επεξεργασίας για τα περισσότερα πολυμερή υλικά ευρείας χρήσης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1

Πολυμερές	T _g °C	T _m °C	Συνήθεις Θερμοκρασίες Επεξεργασίας °C
HDPE	-100	135	160 - 240
LDPE	-100	110	160 - 240
PP	-15	165	180 - 240
PVC	80	240	170 - 200
PS	100	-	180 - 240
Καουτσούκ	-70	35	90 - 110
PET	70	265	275 - 290
NYLON-66	40	265	275 - 290
NYLON-6	40	220	230 - 260

1.2 Πολυπροπυλένιο πολυμερές

Το πολυπροπυλένιο (Polypropylene – PP), είναι ένα θερμοπλαστικό πολυμερές που χρησιμοποιείται σε μια ευρεία ποικιλία εφαρμογών, όπως για παράδειγμα στη βιομηχανία συσκευασιών και επισιτιστικών, στα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα (σχοινιά, θερμικά εσώρουχα, χαλιά), χαρτικά, σε επαναχρησιμοποιούμενα δοχεία διαφόρων τύπων, σε εργαστηριακό εξοπλισμό, ηχεία, εξαρτήματα αυτοκινήτων, σε πλαστικά τραπέζογραμμάτια και γενικότερα σε διάφορα πλαστικά μέρη προϊόντων ευρείας κατανάλωσης. Πρόκειται για ένα πολυμερές προσθήκης, που κατασκευάζεται από το μονομερές προπυλένιο, και είναι σκληρό και ασυνήθιστα ανθεκτικό σε πολλούς χημικούς διαλύτες, βάσεις και οξέα. Υπάρχουν γενικά τρεις τύποι πολυπροπυλενίου (PP) : το ομοπολυμερές PP, PP με τυχαίο συμπολυμερές, και PP με συμπολυμερές κατά συστάδες. Σαν συμπολυμερές χρησιμοποιείται συνήθως το αιθυλένιο.

1.2.1 Ιστορικά στοιχεία

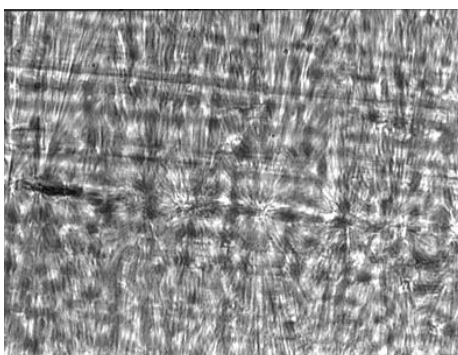
Οι χημικοί J. Paul Hogan και Robert L. Banks της αμερικανικής εταιρίας πετρελαίου “Phillips Petroleum” ήταν οι πρώτοι που πολυμέρισαν προπυλένιο το 1951 [5]. Το προπυλένιο πολυμερίστηκε για πρώτη φορά σε ένα κρυσταλλικό ισοτακτικό πολυμερές από τον Giulio Natta, καθώς και από τον Γερμανό χημικό Karl Rehn, το Μάρτιο του 1954 [6]. Αυτή η πρωτοποριακή ανακάλυψη οδήγησε στη

μεγάλης κλίμακας εμπορική παραγωγή ισοτακτικού πολυπροπυλενίου, από την ιταλική εταιρεία Montecatini από το 1957 και έπειτα [7]. Επίσης από τον Natta και τους συνεργάτες του, συντέθηκε για πρώτη φορά συνδιοτακτικό πολυπροπυλένιο. Ο Giulio Natta και ο Karl Ziegler μοιράστηκαν το βραβείο Nobel Χημείας το 1963.

Το 2008, η παγκόσμια αγορά πολυπροπυλενίου είχε όγκο 45,1 εκατομμύρια μετρικούς τόνους, γεγονός που οδήγησε σε κύκλο εργασιών περίπου 65 δισεκατομμυρίων δολαρίων (47,4 δισεκατομμύρια ευρώ) [2]. Το πολυπροπυλένιο είναι αυτή τη στιγμή το δεύτερο πιο σημαντικό πλαστικό και τα έσοδα του να αναμένεται να υπερβούν τα 145 δισεκατομμύρια δολάρια μέχρι το 2019. Η ζήτηση για το υλικό αυτό αναπτυσσόταν με ρυθμό 4,4% ετησίως μεταξύ 2004 και 2012 [2].

1.2.2 Χημικές και φυσικές ιδιότητες

Τα περισσότερα εμπορικά διαθέσιμα πολυπροπυλένια είναι ισοτακτικά, και έχουν ένα ενδιάμεσο επίπεδο κρυσταλλικότητας μεταξύ εκείνου του πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας (low density polyethylene – LDPE) και του πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας (high density polyethylene – HDPE). Το πολυπροπυλένιο είναι ένα υλικό σκληρό, ανθεκτικό και εύκαμπτο. Τα χαρακτηριστικά αυτά του επιτρέπουν να χρησιμοποιείται ευρέως ως ένα πλαστικό κατασκευών, και να ανταγωνίζεται υλικά όπως το ακρυλονιτρίλιο βουταδιένιο στυρένιο (acrylonitrile butadiene styrene, ABS). Το πολυπροπυλένιο είναι σχετικά οικονομικό και μπορεί να γίνει ημιδιαφανές όταν είναι αχρωμάτιστο. Συνήθως στις εφαρμογές του είναι αδιαφανές ή χρωματισμένο με τη χρήση χρωστικών ουσιών. Το πολυπροπυλένιο έχει γενικά καλή αντοχή στην κόπωση. Αποτελεί καλό ηλεκτρομονωτικό υλικό, παρουσιάζοντας ειδική ηλεκτρική αντίσταση της τάξης των $10^{17} \Omega \cdot cm$. Μια πραγματική φωτογραφία μέσω μικροσκοπίου (μικρογραφία) του πολυπροπυλενίου παρουσιάζεται στο σχήμα 1.1.

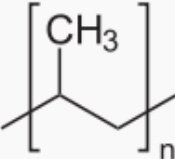


Σχήμα 1.1 Μικρογραφία πολυπροπυλενίου.

Το σημείο τήξης του πολυπροπυλενίου βρίσκεται σε ένα εύρος θερμοκρασιών, από τους 130 έως τους 177 °C, με τον ακριβή προσδιορισμό του να γίνεται με την εύρεση της υψηλότερης θερμοκρασίας σε ένα διάγραμμα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC). Το τέλεια ισοτακτικό PP έχει σημείο τήξης στους 171

°C. Τα εμπορικά διαθέσιμα ισοτακτικά PP έχουν σημείο τήξης που κυμαίνεται 160 έως 166 °C, ανάλογα με το ατακτικό υλικό και την κρυσταλλικότητα. Συνδιοτακτικό PP με κρυσταλλικότητα 30% έχει σημείο τήξης στους 130 °C [3].

Ο ρυθμός ροής τήγματος (melt flow rate, MFR) ή δείκτης ροής τήγματος (melt flow index, MFI) είναι ένα μέτρο του μοριακού βάρους του πολυπροπυλενίου. Ο δείκτης αυτός, βοηθά στο να προσδιοριστεί το πόσο εύκολα η λιωμένη πρώτη ύλη θα ρέει κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας. Πολυπροπυλένιο με υψηλότερο MFR θα γεμίσει το πλαστικό καλούπι πιο εύκολα κατά τη διάρκεια της έγχυσης ή χύτευσης στη διαδικασία παραγωγής. Καθώς όμως η ροή τήγματος αυξάνεται, κάποιες από τις φυσικές ιδιότητες του πολυπροπυλενίου, όπως η αντοχή του σε κρούση, υποβαθμίζονται.

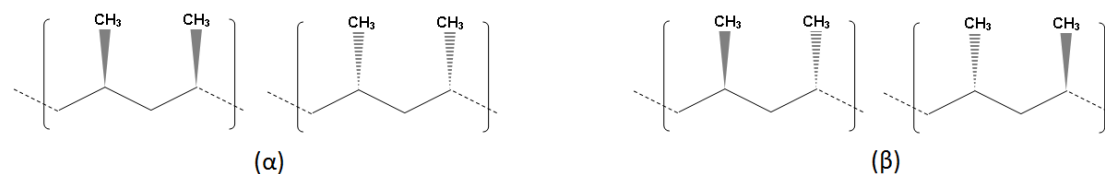
Polypropylene	
	
IUPAC name	
poly(propene)	
Other names	
Polypropylene; Polypropene; Polipropene 25 [USAN]; Propene polymers; Propylene polymers; 1-Propene	
Identifiers	
CAS number	9003-07-0 ✓
Properties	
Molecular formula	(C ₃ H ₆) _n
Density	0.855 g/cm ³ , amorphous 0.946 g/cm ³ , crystalline
Melting point	130 to 171 °C (266 to 340 °F; 403 to 444 K)
Except where noted otherwise, data are given for materials in their standard state (at 25 °C (77 °F), 100 kPa)	

1.2.2.1 Τακτικότητα

Η παρουσία παράπλευρων διακλαδώσεων έχει σημαντική επίδραση στις φυσικές και ρεολογικές ιδιότητες των πολυμερών συμπεριλαμβανομένης της κρυσταλλικότητας που επηρεάζει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες. Αυτές οι παράπλευρες διακλαδώσεις μπορεί να έχουν διαφορετικούς προσανατολισμούς και

σε τέτοιες περιπτώσεις το πολυμερές λέγεται ότι έχει μια ιδιότητα που ονομάζεται τακτικότητα (tacticity).

Δύο γειτονικές δομικές μονάδες σε ένα μόριο πολυμερούς αποτελούν μια δυάδα (diad). Αν η δυάδα αποτελείται από δύο πανομοιότυπα προσανατολισμένες μονάδες, τότε η δυάδα ονομάζεται “meso diad”, ενώ αν η δυάδα αποτελείται από μονάδες με αντίθετο προσανατολισμό, τότε ονομάζεται “racemo diad”. Στα βινυλικά πολυμερή, στα οποία ανήκει το πολυπροπυλένιο, σε μία “meso diad” οι αλυσίδες άνθρακα είναι προσανατολισμένες στην ίδια πλευρά του σκελετού του πολυμερούς.



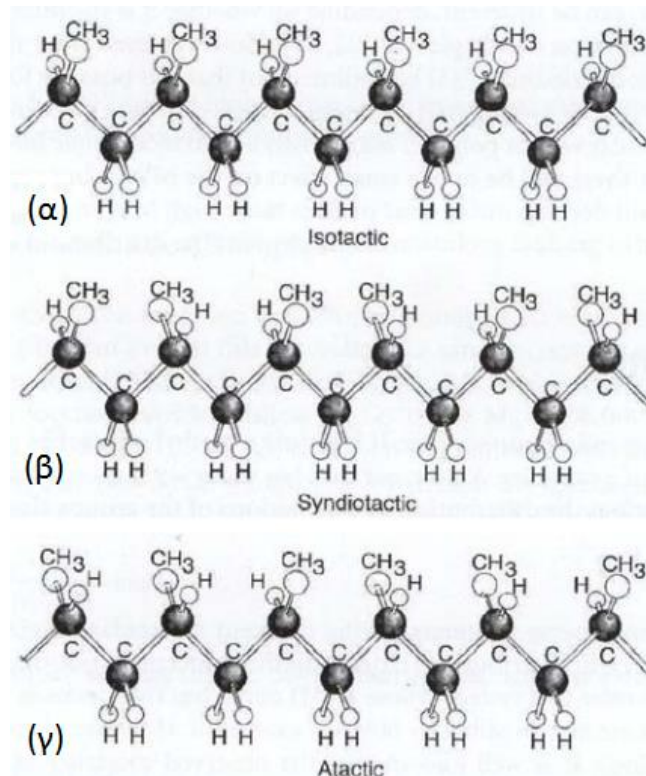
Σχήμα 1.2 Παραδείγματα (α) “meso diads” και (β) “racemo diads” σε ένα μόριο πολυπροπυλενίου.

Στο πολυπροπυλένιο (PP) υπάρχουν τρία διαφορετικά στερεοϊσομερή, το ισοτακτικό, το συνδιοτακτικό και το ατακτικό PP. Γενικά, τα ισοτακτικά πολυμερή αποτελούνται από ισοτακτικά μακρομόρια. Στα ισοτακτικά μακρομόρια όλοι οι υποκαταστάτες βρίσκονται στην ίδια πλευρά του μακρομοριακού σκελετού. Ένα ισοτακτικό μακρομόριο αποτελείται 100% από “meso diads”. Στο ισοτακτικό PP (i-PP) όλα τα αιθυλένια (ethyl groups) είναι στην ίδια πλευρά. Πολυπροπυλένιο σχηματιζόμενο με κατάλυση Ziegler-Natta είναι ένα ισοτακτικό πολυμερές [8]. Τα ισοτακτικά πολυμερή είναι συνήθως ημικρυσταλλικά και συχνά σχηματίζουν μία διαμόρφωση έλικας.

Στα συνδιοτακτικά μακρομόρια οι υποκαταστάτες έχουν εναλλασσόμενες θέσεις κατά μήκος της αλυσίδας. Το μακρομόριο αποτελείται 100% από “racemo diads”. Στο συνδιοτακτικό PP (s-PP) τα αιθυλένια εναλλάσσουν πλευρές όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 1.3(β).

Στα ατακτικά μακρομόρια οι υποκαταστάτες τοποθετούνται τυχαία κατά μήκος της αλυσίδας. Το ποσοστό των “meso diads” είναι μεταξύ 1 και 99%. Στο ατακτικό PP, τα αιθυλένια είναι τυχαία κατανεμημένα κατά μήκος της ανθρακικής αλυσίδας όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 1.3(γ).

Η τακτικότητα, είναι μια σημαντική έννοια για την κατανόηση της σύνδεσης μεταξύ της δομής του πολυπροπυλενίου και των ιδιοτήτων του. Ο σχετικός προσανατολισμός της κάθε ομάδας μεθυλίου (CH₃, Σχήμα 1.3) σε σχέση με τις ομάδες μεθυλίου σε γειτονικές μονάδες μονομερούς έχει μια ισχυρή επίδραση στην ικανότητα του πολυμερούς για να σχηματίσει κρυστάλλους. Είναι σημαντικό ότι τα ισοτακτικά και τα συνδιοτακτικά πολυμερή μπορούν να κρυσταλλωθούν ενώ τα ατακτικά δεν μπορούν. Έτσι τα πολυμερή που έχουν τακτικότητα υπάρχουν σε κρυσταλλική και μη κρυσταλλική μορφή.



Σχήμα 1.3 Διαφορετικές τακτικότητες πολυπροπυλενίου. (α) Ισοτακτικό, (β) συνδιοτακτικό και (γ) ατακτικό.

1.2.2.2 Υποβάθμιση

Το πολυπροπυλένιο είναι επιρρεπές σε υποβάθμιση (αποικοδόμηση) των μοριακών αλυσίδων από την έκθεση του σε υψηλή θερμότητα και σε υπεριώδη ακτινοβολία, όπως αυτή που υπάρχει στο φως του ήλιου. Οξειδωση συνήθως συμβαίνει στο τριτοταγές άτομο άνθρακα που υπάρχει σε κάθε επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα. Μια ελεύθερη ρίζα σχηματίζεται εκεί και στη συνέχεια αντιδρά περαιτέρω με οξυγόνο, ακολουθούμενη από κατάτμηση της αλυσίδας για να δώσει τελικά αλδεΐδες και καρβοξυλικά οξέα. Σε εφαρμογές εξωτερικού χώρου, το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται ως ένα δίκτυο λεπτών ρωγμών και χαραγών που γίνονται ολοένα βαθύτερες και σοβαρότερες με την αύξηση του χρόνου έκθεσης. Για το σκοπό αυτό, στις εξωτερικές εφαρμογές θα πρέπει να χρησιμοποιούνται πρόσθετα απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας. Η χρήση αιθάλης μπορεί επίσης να προσφέρει κάποια προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία. Το πολυπροπυλένιο μπορεί επίσης να οξειδωθεί στις υψηλές θερμοκρασίες, ένα κοινό πρόβλημα κατά τις διεργασίες μορφοποίησης. Επομένως, προστίθενται συνήθως αντι-οξειδωτικά για την πρόληψη της υποβάθμισης του πολυμερούς. Τέλος, μικροβιακές κοινότητες που απομονώθηκαν από δείγματα εδάφους αναμειγμένα με άμυλο έχει αποδειχθεί ότι είναι ικανές να προκαλέσουν αποικοδόμηση του πολυπροπυλενίου [4].

1.2.3 Εφαρμογές

Το πολυπροπυλένιο είναι ένα υλικό σκληρό, ανθεκτικό, εύκαμπτο, με αντοχή στην κόπωση και στη διάβρωση, καλή θερμική σταθερότητα, υψηλή χημική αδράνεια και με χαμηλό κόστος παρασκευής. Για όλες τις παραπάνω ιδιότητες του είναι ένα από τα σημαντικότερα πλαστικά και χρησιμοποιείται ευρέως, σε μια τεράστια ποικιλία εφαρμογών.

Στη βιομηχανία των συσκευασιών, τηγμένο πολυπροπυλένιο εγχέεται σε ειδικά καλούπια, σχηματίζοντας πολύπλοκα σχήματα με σχετικά χαμηλό κόστος και σε μεγάλες ποσότητες. Παραδείγματα περιλαμβάνουν πώματα φιαλών, φιάλες και διάφορα εξαρτήματα. Επίσης, τα δοχεία από πολυπροπυλένιο δεν τήκονται κατά τις βιομηχανικές διεργασίες θερμής πλήρωσης. Για το λόγο αυτό, τα περισσότερα πλαστικά δοχεία για τα γαλακτοκομικά προϊόντα είναι από πολυπροπυλένιο σφραγισμένο με ένα φύλλο αλουμινίου (δύο ανθεκτικά στη θερμότητα υλικά). Αφού το προϊόν έχει κρυώσει, στα δοχεία τοποθετούνται συχνά καπάκια κατασκευασμένα από ένα λιγότερο ανθεκτικό στη θερμότητα υλικό, όπως το LDPE (ή το πολυστυρένιο). Τέτοια δοχεία παρέχουν άμεσα ένα καλό πρακτικό παράδειγμα σύγκρισης των μέτρων ελαστικότητας των δύο υλικών καθώς, η ελαστικότερη (μαλακότερη, πιο εύπλαστη) αίσθηση του LDPE σε σχέση με του ίδιου πάχους πολυπροπυλενίου είναι άμεσα εμφανής. Η αντοχή του στη θερμότητα του επιτρέπει επίσης να χρησιμοποιείται ως υλικό κατασκευής στους οικιακούς βραστήρες αλλά και σε δοχεία τροφίμων, καθώς δοχεία κατασκευασμένα από αυτό το υλικό δεν κινδυνεύουν να λιώσουν στο πλυντήριο πιάτων.

Τα τραχιά, ημιδιαφανή, επαναχρησιμοποιήσιμα πλαστικά δοχεία κατασκευασμένα σε μια ευρεία ποικιλία σχημάτων και μεγεθών για τους καταναλωτές, από διάφορες εταιρείες όπως οι Rubbermaid και Sterilite κατασκευάζονται συνήθως από πολυπροπυλένιο. Τα καπάκια τους κατασκευάζονται συχνά από LDPE, ώστε να έχουν προσαρμόζονται καλύτερα στο σχήμα του δοχείου κατά το κλείσιμο.

Καθώς το πολυπροπυλένιο είναι ανθεκτικό στην κόπωση, οι περισσότεροι πλαστικοί μεντεσέδες, όπως αυτοί για τις "flip-top" φιάλες, είναι κατασκευασμένοι από το υλικό αυτό. Για την εφαρμογή αυτή είναι σημαντικό να εξασφαλισθεί ότι τα μέρη της αλυσίδας θα είναι προσανατολισμένα κατά μήκος του μεντεσέ ώστε να μεγιστοποιηθεί η αντοχή.

Πολυπροπυλένιο χρησιμοποιείται σε ευρεία γκάμα καθημερινής χρήσης πλαστικών προϊόντων όπως πλαστικές καρέκλες, πλαστικά δοχεία, μπαταρίες αυτοκινήτων, καλάθια απορριμμάτων, μπουκάλια φαρμάκων, θήκες φακών επαφής, ψυκτικά δοχεία, πλαστικά πιάτα, μαχαιροπήρουνα, κανάτες κ.α. Παραδείγματα εφαρμογών πολυπροπυλενίου παρουσιάζονται στο σχήμα 1.4. Το πολυπροπυλένιο είναι ανακυκλώσιμο και έχει τον αριθμό "5", ως τον αναγνωριστικό του κωδικό στο

σύστημα “resin identification coding system” της SPI (Society of the Plastics Industry).



Σχήμα 1.4 Παραδείγματα εφαρμογών πολυπροπυλενίου.

Καθώς μπορεί επίσης να παραχθεί και σε μορφή φύλλου, είναι ευρέως χρησιμοποιούμενο στην παραγωγή φακέλων για χαρτικά, στη συσκευασία, και στα κουτιά αποθήκευσης. Το ευρύ φάσμα χρωμάτων, η υψηλή αντοχή, το χαμηλό κόστος και η αντίσταση του στη βρωμιά το καθιστούν ιδανικό ως ένα προστατευτικό κάλυμμα για χαρτιά και άλλα υλικά. Τα αυτοκόλλητα του κύβου του Ρούμπικ (Rubic’s Cube), του πιο διάσημου παιχνιδιού – γρίφου στον κόσμο, είναι κατασκευασμένα από πολυπροπυλένιο ακριβώς εξαιτίας αυτών των χαρακτηριστικών.

Εφαρμογές βρίσκει και στη μουσική βιομηχανία, με ευρεία χρήση στην κατασκευή ηχείων, τυμπάνων και άλλων εξαρτημάτων. Πρωτοπόροι στη χρήση του για την κατασκευή ηχείων ήταν οι μηχανικοί του BBC με τα δικαιώματα ευρεσιτεχνίας στη συνέχεια να αγοράζονται από την Mission Electronics για την κατασκευή των ηχείων Mission Freedom Loudspeaker και Mission 737 Renaissance.

Το πολυπροπυλένιο χρησιμοποιείται επίσης στη βιομηχανία παραγωγής σωληνώσεων. Χρησιμοποιείται ευρέως και στα συστήματα που εστιάζουν στην υψηλή καθαρότητα αλλά και σε αυτά που έχουν σχεδιαστεί για αντοχή και ακαμψία (όπως για παράδειγμα σε εκείνα που προορίζονται για χρήση σε πόσιμους σωλήνες, υδραυλική θέρμανση και ψύξη, και ανακυκλωμένο νερό). Το υλικό αυτό, επιλέγεται συχνά για την αντοχή του στη διάβρωση και τη χημική έκπλυση, την αντοχή του έναντι των περισσότερων μορφών φυσικής ζημιάς - φθοράς, συμπεριλαμβανομένων της κρούσης και του παγώματος, τα περιβαλλοντικά του οφέλη και της ικανότητάς του να συνδέεται εύκολα με θερμότητα σύντηξης αντί να απαιτείται ειδική κόλληση.

Πολυπροπυλένιο χρησιμοποιείται επίσης ως εναλλακτική λύση αντί του χλωριούχου πολυβινυλίου (PVC) για μόνωση στα ηλεκτρικά καλώδια τύπου LSZH (low

smoke zero halogen) σε περιβάλλοντα χαμηλού αερισμού, όπως σε σήραγγες. Ο λόγος είναι επειδή εκπέμπει λιγότερο καπνό και τοξικά αλογόνα, τα οποία μπορούν να οδηγήσουν στην παραγωγή οξέων σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας. Πολύ λεπτά φύλλα από πολυπροπυλένιο χρησιμοποιούνται ως διηλεκτρικό εντός ορισμένων πυκνωτών υψηλής απόδοσης παλμού και χαμηλής απώλειας RF.

Το πολυπροπυλένιο βρίσκει ευρεία εφαρμογή στα μη-υφασμένα υφάσματα (nonwoven fabrics), μια κατηγορία υλικών φτιαγμένα από μακριές ίνες συνδεδεμένες μεταξύ τους με χημική, μηχανική ή θερμική επεξεργασία. Μη υφασμένα υφάσματα πολυπροπυλενίου, με πάνω από 50% σε περιεκτικότητα, περιλαμβάνουν πάνες και υγειονομικά προϊόντα όπου έχουν υποβληθεί σε επεξεργασία ώστε να απορροφούν το νερό (υδρόφιλα). Άλλες ενδιαφέρουσες μη υφασμένες χρήσεις περιλαμβάνουν φίλτρα για αέρια και υγρά στα οποία οι ίνες διαμορφώνονται σε φύλλα ή ιστούς που πτυχώνονται προκειμένου να σχηματίσουν φυσίγγια ή στρώματα ικανά να φιλτράρουν μικροσωματίδια διαστάσεων της τάξης από 0,5 έως 30 μm. Τέτοιες εφαρμογές έχουν ευρεία οικιακή χρήση, όπως για παράδειγμα στα φίλτρα νερού ή στα φίλτρα κλιματιστικών. Επίσης, η μεγάλη ειδική επιφάνεια και η ελαιοφιλή φύση των πλεγμάτων πολυπροπυλενίου τα καθιστούν ιδανικούς απορροφητές πετρελαιοκηλίδων, με άμεση εφαρμογή στα γνωστά πλωτά φράγματα για διαρροές πετρελαίου σε ποτάμια. Πολυπροπυλένιο χρησιμοποιείται ευρέως και στην κατασκευή σχοινίων, χάρις στο ιδιαίτερο χαρακτηριστικό τους να είναι αρκετά ελαφριά ώστε να επιπλέουν στο νερό. Συγκρίνοντας ίση ποσότητα μάζας και αντίστοιχη κατασκευή, τα σχοινιά πολυπροπυλενίου είναι παρόμοια σε αντοχή με τα σχοινιά πολυεστέρα, το πολυπροπυλένιο όμως κοστίζει συγκριτικά λιγότερο από ότι οι περισσότερες άλλες συνθετικές ίνες. Το χρωματισμένο πολυπροπυλένιο, είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό στη διατήρηση του χρώματος του και για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται ευρέως στην κατασκευή μοκετών και χαλιών προοριζόμενα για οικιακή και επαγγελματική χρήση.

Στην ιατρική, η πιο κοινή χρήση του είναι στο συνθετικό, μη απορροφήσιμο ράμμα Prolene, που κατασκευάζεται από την εταιρία Ethicon Inc. Πολυπροπυλένιο έχει χρησιμοποιηθεί σε χειρουργικές επεμβάσεις κήλης και πυελικής πρόπτωσης οργάνων, για την προστασία του οργανισμού από τη δημιουργία νέων κηλών στην ίδια θέση. Επίσης, πολλά πλαστικά αντικείμενα για ιατρική ή εργαστηριακή χρήση κατασκευάζονται από πολυπροπυλένιο, επειδή είναι ένα υλικό που μπορεί να αντέξει τις θερμοκρασίες που αναπτύσσονται σε έναν κλίβανο αποστείρωσης (υψηλής πίεσης κορεσμένος ατμός στους 121 °C για 15 έως 20 λεπτά).

Κεφάλαιο 2

Πολυμερικά Σύνθετα με Ίνες Ξύλου

2.1 Σύνθετα υλικά

Σύνθετο υλικό ονομάζουμε κάθε σύστημα το οποίο προέχεται από το φυσικό συνδυασμό δύο ή περισσότερων φυσικών ευδιάκριτων και μηχανικώς διαχωρίσιμων υλικών, με σκοπό το σχηματισμό ενός πολυφασικού συστήματος, με διαφορετικές φυσικές ιδιότητες από εκείνες των αρχικών υλικών όπου όμως τα αρχικά συστατικά υλικά διατηρούν την ταυτότητά τους. Τα σύνθετα υλικά απαντώνται και στην φύση ως φυσικά σύνθετα υλικά, ενώ τα τεχνητά σύνθετα υλικά είναι το αποτέλεσμα της επιστημονικής εξέλιξης και της τεχνολογικής ανάπτυξης. Ένα σύνθετο υλικό συνήθως αποτελείται από μια συνεχή φάση και μια ή περισσότερες διεσπαρμένες φάσεις. Την συνεχή φάση την ονομάζουμε “μήτρα” και την ασυνεχή φάση “ενισχυτική φάση” ή “έγκλεισμα”. Το ενισχυτικό μέσο είναι εκείνο που φέρει τελικά τα ασκούμενα μηχανικά φορτία ενώ η μήτρα έχει το ρόλο του μέσου μεταφοράς των φορτίων. Ως ξεχωριστή φάση μπορεί να θεωρηθεί και η διεπιφάνεια, η κοινή επιφάνεια δηλαδή των επιμέρους συστατικών, καθώς και η ενδιάμεση φάση που είναι η περιοχή κοντά στην διεπιφάνεια (σε βάθος μερικών nm). Ο ρόλος της διεπιφάνειας είναι πολύ σημαντικός όσο αφορά στις μικροσκοπικές και μακροσκοπικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού [9],[10].

Στα σύνθετα πολυμερή η συνεχή φάση είναι ένα πολυμερικό υλικό και η διεσπαρμένη φάση μπορεί να είναι κάποιο υλικό, στερεό υγρό ή αέριο. Η προσθήκη της διεσπαρμένης φάσης στην πολυμερική μήτρα μπορεί να βελτιώσει τις φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς, οπότε η διεσπαρμένη φάση ονομάζεται και ενισχυτικό υλικό πλήρωσης. Ενισχυτικά υλικά πλήρωσης τα οποία χρησιμοποιούνται παραδοσιακά, από τη βιομηχανία, για αυτό το σκοπό είναι γραφίτης, βόριο, ίνες γυαλιού κ.α. Η ανάμειξή τους με θερμοπλαστικές ή θερμοσκληρυνόμενες μήτρες μπορεί να οδηγήσει σε σύνθετα υλικά με υψηλή μηχανική αντοχή και δυσκαμψία, καλή αντίσταση στη διάβρωση και στις περιβαλλοντικές τάσεις, υψηλή σταθερότητα διαστάσεων και καλύτερη αντίσταση στην κρούση. Ειδικά με την προσθήκη ινών, έχει παρατηρηθεί σημαντική βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων μιας πολυμερικής μήτρας [9].

2.1.1 Ιδιότητες σύνθετων υλικών

Τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται έναντι των συμβατικών σε πολλές εφαρμογές γιατί διαθέτουν κάποιες ιδιότητες βελτιωμένες σε σχέση με αυτές των επιμέρους υλικών που τα αποτελούν. Ένα σύνθετο υλικό δεν μπορεί να παρουσιάζει ταυτόχρονα όλες τις ιδιότητες στο βέλτιστο επίπεδο. Άλλωστε κάτι τέτοιο δεν είναι επιθυμητό. Εκείνο που έχει πάντα μεγάλη σημασία είναι η σωστή επιλογή των καταλληλότερων σύνθετων υλικών με βάση την συγκεκριμένη εφαρμογή τους. Αυτό σημαίνει δηλαδή, ότι ένα σύνθετο υλικό που είναι κατάλληλο για την κατασκευή ενός φτερού αεροσκάφους μπορεί να μην είναι κατάλληλο για άλλες εφαρμογές όπως για παράδειγμα στην αυτοκινητοβιομηχανία.

Οι ιδιότητες των σύνθετων και όχι μόνο υλικών, διακρίνονται σε μηχανικές και φυσικές. Οι μηχανικές αναφέρονται στην αντοχή, την δυσκαμψία, την ολκιμότητα, την σκληρότητα, την μηχανική συμπεριφορά του υλικού όταν αυτό υπόκειται σε εφελκυστική, θλιπτική καταπόνηση, σε κόπωση, ερπυσμό, χαλάρωση και άλλες. Οι φυσικές ιδιότητες είναι ιδιότητες όπως η πυκνότητα, η θερμική συμπεριφορά, η αντίσταση στη διάβρωση, οι μονωτικές και άλλες. Η αντικατάσταση των συμβατικών υλικών με σύνθετα, οφείλεται στα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν τα τελευταία χρόνια έναντι των παραδοσιακών υλικών. Κάποια από αυτά τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους θα αναφερθούν στο κεφάλαιο αυτό και θα αναλυθούν εν συντομία.

Τα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες σε σύγκριση με τις ιδιότητες των επιμέρους υλικών από τα οποία αποτελούνται. Αυτό επιτυγχάνεται με τον κατάλληλο σχεδιασμό ώστε το σύνθετο υλικό που θα προκύψει να διαθέτει όσο το δυνατό καλύτερες επιθυμητές ιδιότητες. Ο σχεδιασμός αυτός του νέου υλικού, λαμβάνει υπόψιν πολλές παραμέτρους ανάλογα με την χρήση για την οποία προορίζεται, τα μέσα και το κόστος της κατασκευής του.

Ο σχεδιασμός ωστόσο αποτελεί πολύ σημαντικό πλεονέκτημα των σύνθετων υλικών γιατί δίνει την δυνατότητα να δημιουργηθεί ένα σύνθετο υλικό τέτοιο ώστε να εξυπηρετεί με τον καλύτερο δυνατό τρόπο μια ή και περισσότερες εφαρμογές λαμβάνοντας υπόψιν όλες τις παραμέτρους. Τα κατάλληλα υλικά που θα αποτελέσουν τα επιμέρους συστατικά του σύνθετου επιλέγονται έτσι ώστε να είναι συμβατά μεταξύ τους. Ακόμα, ο τρόπος με τον οποίο θα γίνει η κατασκευή του, επηρεάζει κατά πολύ το αποτέλεσμα που αντικατοπτρίζεται στις τελικές του ιδιότητες. Το κόστος των υλικών και της παραγωγής τους είναι ένα ακόμα παράγοντας που μπορεί να ληφθεί υπόψιν. Η ευελιξία στην επιλογή όλων των παραπάνω και η δυνατότητα αλλαγής των παραμέτρων και επαναπροσδιορισμού του τελικού αποτελέσματος, αποτελεί ένα από τα πιο ισχυρά θετικά χαρακτηριστικά των σύνθετων υλικών.

Ένας από τους λόγους για τον οποίον επιλέγονται τα σύνθετα υλικά έναντι άλλων, είναι οι ειδικές ιδιότητες τους. Ειδική ιδιότητα είναι ο λόγος μιας ιδιότητας (μέτρο δυσκαμψίας, αντοχή κ.α.) προς την πυκνότητα του υλικού. Σημαντικό πλεονέκτημα των σύνθετων υλικών είναι η χαμηλή πυκνότητά τους. Εύκολα το αντιλαμβάνεται κανείς αυτό αν συγκρίνει την πυκνότητα κάποιου χάλυβα με εκείνη ενός σύνθετου πολυμερικής μήτρας, ενισχυμένο με ίνες άνθρακα, με το πρώτο να έχει πυκνότητα περίπου 8 και το δεύτερο 1,6 Mg/m³. Όσο χαμηλότερη είναι η πυκνότητα τόσο ελαφρύτερο είναι το υλικό και με υψηλότερες ειδικές ιδιότητες. Αυτό αποτελεί κάτι πολύ χρήσιμο για πολλές εφαρμογές, καθώς οι ελαφριές κατασκευές σε διάφορες εφαρμογές όπως στον τομέα των αεροσκαφών ή των αυτοκινήτων έχουν αποτέλεσμα να μειώνεται δραματικά ο συνολικός συντελεστής βάρους και έτσι γίνονται αποδοτικότερα με χαμηλότερο κόστος αφού απαιτούνται λιγότερα καύσιμα για την λειτουργία τους.

Στην περίπτωση των σύνθετων υλικών ενισχυμένων με ίνες, ένα άλλο σημαντικό χαρακτηριστικό, είναι η ικανότητα ανάληψης των ασκούμενων φορτίων ακόμα και μετά την αστοχία τους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι ίνες που σταδιακά σπάνε κατά την φάση της αστοχίας του υλικού μεταβιβάζουν τις τάσεις στις υπόλοιπες ίνες που δεν έχουν αστοχήσει ακόμα. Σε περιπτώσεις σύνθετων υλικών με ενίσχυση ινών άνθρακα για παράδειγμα, είναι δυνατό να εξακολουθούν να φέρουν φορτία έως και το 85% της τάσης διαρροής τους. Αυτό είναι πολύ σημαντικό γιατί σημαίνει ότι ακόμα και μετά την αστοχία ενός σύνθετου υλικού, αυτό δεν θα καταρρεύσει. Ακόμη τα ινώδη σύνθετα εμφανίζουν περιορισμένη ευαισθησία στη διάδοση των ρωγμών και στην ύπαρξη εγκοπών. Έτσι τα υλικά αυτά εμφανίζουν βελτιωμένη αντοχή σε κόπωση και διάρκεια ζωής έναντι άλλων συμβατικών υλικών.

2.1.2 Ταξινόμηση

Τα σύνθετα υλικά μπορούν να ταξινομηθούν με πολλούς τρόπους σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με το κριτήριο που επιλέγεται κάθε φορά. Τα κριτήρια αυτά είναι πάρα πολλά και μπορούν να συνδέονται με τη φύση των επιμέρους υλικών που αποτελούν το σύνθετο, με τον τύπο της ενίσχυσης ή της μήτρας αλλά και με πολλά άλλα χαρακτηριστικά.

Μια κατηγορία σύνθετων είναι τα φυσικά σύνθετα τα οποία απαντώνται στη φύση. Στην κατηγορία αυτή συγκαταλέγονται τα οστά, το ξύλο και άλλα υλικά που απαντώνται στη φύση η δομή των οποίων έχει πολλά κοινά χαρακτηριστικά με τα τεχνολογικά σύγχρονα σύνθετα υλικά.

Άλλοι τρόποι κατηγοριοποίησης των σύνθετων υλικών είναι με βάση τη μήτρα και το έγκλεισμα ή την ενίσχυση. Με βάση τις χαρακτηριστικές διαστάσεις του εγκλείσματος, τα σύνθετα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε νανοσύνθετα, μικροσύνθετα και μακροσύνθετα. Με βάση τον τύπο του εγκλείσματος, τα σύνθετα υλικά κατηγοριοποιούνται σε ινώδη και κοκκώδη.

Το ενισχυτικό μέσο στα σύνθετα επιτελεί πολλές σημαντικές λειτουργίες. Κατά κύριο λόγο, οι επιθυμητές ιδιότητες επιτυγχάνονται επιλέγοντας τον κατάλληλο τύπο και υλικό ενίσχυσης. Οι ενισχύσεις είναι αυτές που παραλαμβάνουν τα φορτία και φέρνουν εις πέρας τις αυξημένες μηχανικές απαιτήσεις που χαρακτηρίζουν τα σύνθετα υλικά. Για το λόγο αυτό, οι ενισχύσεις που χρησιμοποιούνται έχουν κατά πολύ ανώτερες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με το υλικό που αποτελεί την μήτρα, προσδίδοντας στο σύνθετο υλικό αυξημένη αντοχή και μέτρο ελαστικότητας. Οι ενισχύσεις που χρησιμοποιούνται διαφέρουν ως προς το μέγεθος, την γεωμετρία και τα φυσικά τους χαρακτηριστικά. Με βάση το μέγεθος του ενισχυτικού μέσου που χρησιμοποιείται, τα σύνθετα μπορούν να χωριστούν στις εξής κατηγορίες:

- Νανοσύνθετα, με εγκλείσματα μεγέθους $\sim 10^{-9} \text{ m}$
- Μικροσύνθετα, με εγκλείσματα μεγέθους $\sim 10^{-6} \text{ m}$
- Μακροσύνθετα, με εγκλείσματα μεγέθους $\gg 10^{-6} \text{ m}$

Όπως αναφέρθηκε, με βάση τον τύπο του εγκλείσματος, τα σύνθετα υλικά κατηγοριοποιούνται σε ινώδη και κοκκώδη. Τα ινώδη σύνθετα υλικά, είναι είτε με συνεχείς ίνες μεγάλου μήκους είτε με ίνες μικρού μήκους. Οι ίνες μπορεί να είναι παράλληλα διατεταγμένες ή να έχουν τυχαία διεύθυνση. Οι ίνες μπορεί να είναι φυσικές, κεραμικές, πολυμερικές ή και μεταλλικές. Τα κοκκώδη σύνθετα υλικά είναι είτε με μεγάλους κόκκους (διαμέτρου έως 300 μm) είτε με μικρούς κόκκους (με διάμετρο μικρότερη από 10^{-8} m) σε μορφή διασποράς. Τα κοκκώδη σύνθετα υλικά έχουν ως ενίσχυση σωματίδια (κόκκους) τα οποία είναι διασπαρμένα στο εσωτερικό του υλικού της μήτρας.

Η ταξινόμηση των σύνθετων υλικών μπορεί να πραγματοποιηθεί και με βάση το υλικό της μήτρας. Οι τύποι μήτρας που εμφανίζονται για την κατασκευή ενός σύνθετου υλικού είναι πολυμερικές, μεταλλικές και κεραμικές, με τις πολυμερικές να είναι εκείνες που στην πράξη χρησιμοποιούνται περισσότερο. Ο ρόλος της μήτρας είναι καθοριστικός γιατί επιτελεί μια σειρά από πολύ σημαντικές λειτουργίες. Τα μηχανικά φορτία που ασκούνται στο σύνθετο υλικό μεταφέρονται μέσω της μήτρας στο ενισχυτικό υλικό. Η μήτρα, προστατεύει την επιφάνεια ενίσχυσης από το περιβάλλον και από άλλους παράγοντες όπως η υγρασία και η θερμότητα, αποτρέποντας ενδεχόμενη χημική προσβολή. Στην περίπτωση που η μήτρα είναι πιο όλκιμη από την ενίσχυση, μπορεί να προστατεύσει το υλικό από ενδεχόμενη θραύση. Επιπλέον, διατηρεί τη συνοχή του σύνθετου μιας και συγκρατεί τις ενισχύσεις. Η μήτρα και η ενίσχυση πρέπει να έχουν καλή φυσικοχημική πρόσφυση μεταξύ τους

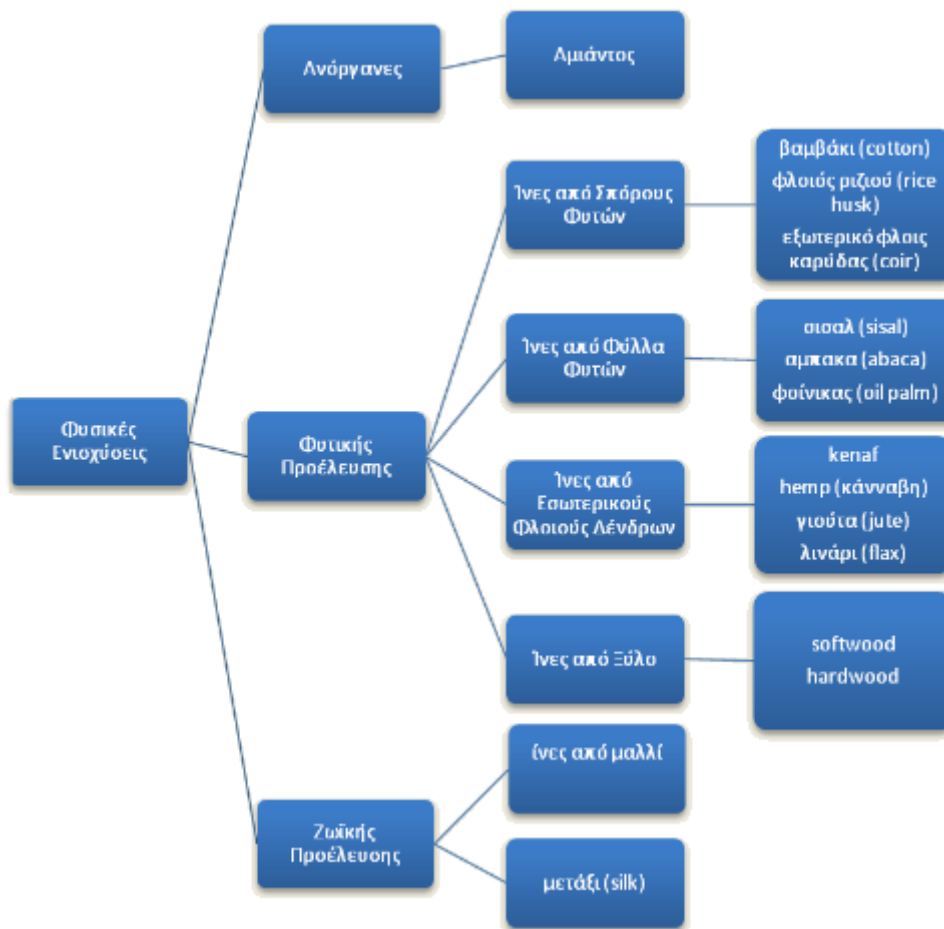
και να μην λαμβάνουν χώρα μεταξύ τους χημικές και άλλες αλληλεπιδράσεις. Όταν η πρόσφυση της ενίσχυσης και της μήτρας είναι καλή, τότε και η λειτουργία του σύνθετου είναι καλή. Στην εργασία αυτή, τα δοκίμια που αποτέλεσαν το αντικείμενο μελέτης, ήταν σύνθετα πολυπροπυλενίου με ίνες ξύλου και πολυπροπυλενίου με μοντμοριλλονίτη σε διαφορετικές περιεκτικότητες, συγκριτικά με τη μήτρα πολυπροπυλενίου.

2.2 Φυσικές ίνες (natural fibres) ως μέσο ενίσχυσης

Οι φυσικές ίνες και τα σύνθετα με φυσικές ίνες χρησιμοποιούνται εδώ και αιώνες εξαιτίας των μηχανικών ιδιοτήτων τους και της αφθονίας με την οποία απαντώνται στη φύση. Μετά τον Β΄ Παγκόσμιο πόλεμο η παραγωγή συνθετικών ινών μείωσε τη χρήση των φυσικών ινών [13]. Τα τελευταία χρόνια όμως, με την αύξηση της τιμής του πετρελαίου και την ανεξέλεγκτη μόλυνση του περιβάλλοντος, το ενδιαφέρον ερευνητών και επιστημόνων έχει στραφεί προς όσον το δυνατόν πιο “πράσινες” κατευθύνσεις. Αυτές αφορούν στην ανάπτυξη βιοδιασπώμενων πολυμερικών μητρών, αλλά και στη χρήση εγκλεισμάτων ενίσχυσης φυσικής προέλευσης, αντικαθιστώντας όπου είναι δυνατόν άλλου τύπου συμβατικές ενισχύσεις. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν ίνες ξύλου - γνωστές και ως wood flour - ως ενισχυτικό υλικό πλήρωσης της πολυμερικής μήτρας.

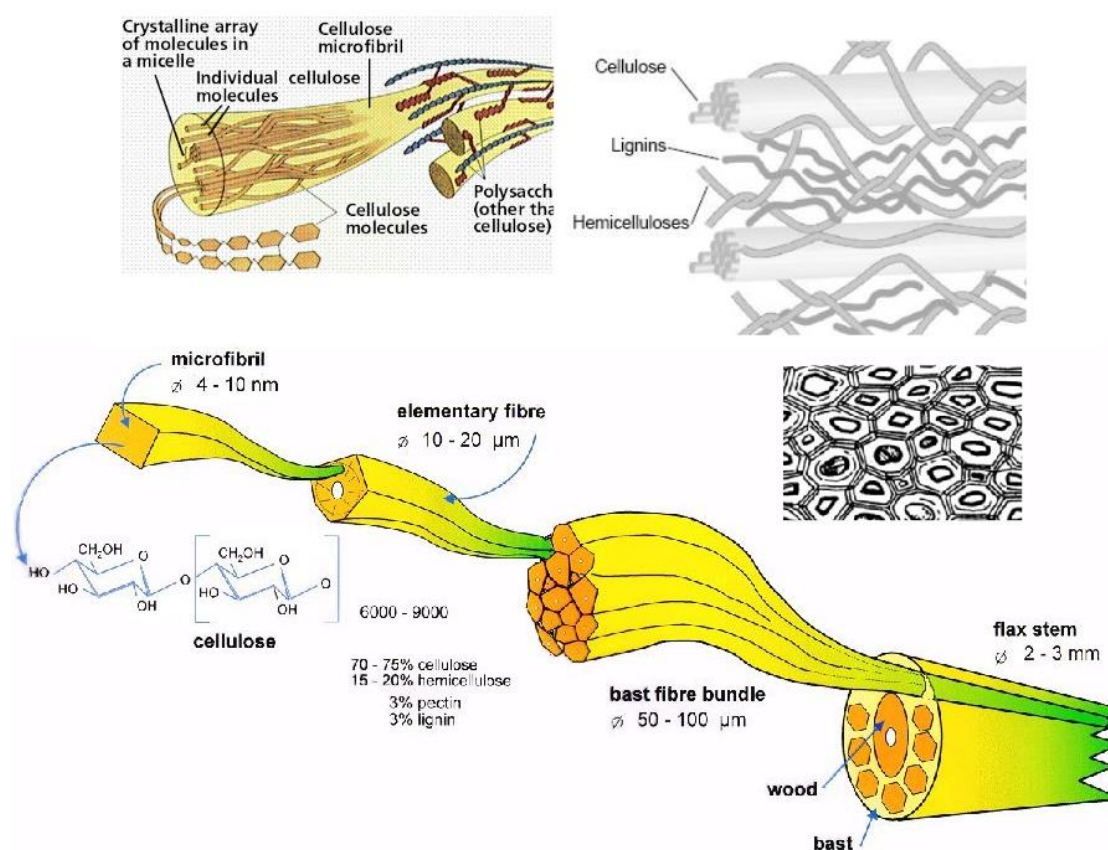
2.2.1 Κατηγορίες φυσικών ινών

Οι φυσικές ίνες που χρησιμοποιούνται ως ενίσχυση σε πολυμερικές μήτρες είναι πολλών ειδών και ο τρόπος με τον οποίο κατηγοριοποιούνται στη βιβλιογραφία ποικίλει. Ανάλογα με την προέλευσή τους, κατηγοριοποιούνται σε τρεις μεγάλες ομάδες φυσικών ενισχύσεων: φυσικής προέλευσης, ζωικής και από ανόργανες ύλες. Οι ίνες φυσικής προέλευσης έχουν σαν βασική τους δομή την κυτταρίνη, ενώ οι ζωικής προέλευσης έχουν διαφόρων ειδών πρωτεΐνες. Στο γράφημα του σχήματος 2.1 παρουσιάζονται οι διαφορετικές κατηγορίες φυσικών ινών [11]. Οι ίνες ξύλου (wood fibre) ανήκουν στις φυσικές ίνες φυσικής προέλευσης καθώς έχουν ως βασική δομή τους την κυτταρίνη. Πολλές φορές όμως στη βιβλιογραφία οι ίνες ξύλου αποτελούν από μόνες τους μια ξεχωριστή κατηγορία γιατί έχουν μια πληθώρα εφαρμογών και είναι πολύ διαδεδομένες σε τομείς όπως ο κατασκευαστικός.



Σχήμα 2.1 Κατηγορίες φυσικών ινών.

Ο όρος φυσικές ή “φυτικές” ίνες αναφέρεται στις δομικές μονάδες των φυτών, οι οποίες έχουν πάχος από 1 έως 3 nm και διάμετρο μερικά μm. Οι φυτικές ίνες είναι δηλαδή πολλές δέσμες αυτών των δομικών μονάδων μαζί. Η χημική σύσταση των βασικών μονάδων είναι η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη, η πηκτίνη και η λιγνίνη οι οποίες είναι από τα πιο γνωστά βιοπολυμερή. Η βασική δομική ομάδα των φυτικών ινών αποτελείται από τα μεσοινίδια και αυτά από τα μικροινίδια τα τελευταία έχουν το ρόλο της ενίσχυσης και αποτελούνται από κυτταρίνη, η οποία είναι πολύ σημαντική καθώς πολλές από τις ιδιότητες εξαρτώνται από την περιεκτικότητά της στις ίνες. Τα μικροινίδια κυτταρίνης μαζί με την ημικυτταρίνη σχηματίζουν μια πολυστρωματική δομή η οποία επαναλαμβάνεται και σχηματίζεται έτσι η δομική μονάδα των φυτικών ινών (Σχήμα 2.2)



Σχήμα 2.2 Δομή των φυτικών ινών.

Οι φυσικές ίνες μπορούν να ενισχύσουν θερμοσκληρυνόμενες αλλά και θερμοπλαστικές πολυμερικές μήτρες. Θερμοσκληρυνόμενες μήτρες, εποξειδικές, πολυεστέρες, πολυουρεθάνες κ.α., χρησιμοποιούνται σε εκτεταμένη κλίμακα για την παραγωγή σύνθετων υλικών με φυσικές ίνες [12]. Παραδείγματα εμπορικά διαθέσιμων τέτοιων σύνθετων υλικών είναι τα: πολυπροπυλένιο - κάνναβη (PP-Herb), πολυπροπυλένιο – sisal (PP-Sisal) κ.α.

Οι φυσικές ίνες χαρακτηρίζονται για το υψηλό μέτρο ελαστικότητας και τη χαμηλή πυκνότητα. Σε κατά βάρος σύγκριση των φυσικών ινών με συνθετικές, κάποιες φυσικές ίνες (μπαμπού, λινό, κάνναβη) έχουν μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας από τα υαλονήματα. Η πυκνότητα των φυσικών ινών παίρνει τιμές από 0.8 έως 1.5 kg/m³. Το μέτρο ελαστικότητας παίρνει τιμές από 30 έως 100 GPa περίπου. Η αντοχή στον εφελκυσμό των φυσικών ινών βρίσκεται μεταξύ 300 και 500 MPa. Οι ίνες κυτταρίνης παρουσιάζουν μέτρο ελαστικότητας περίπου 11 GPa με πυκνότητα 1.36 kg/m³ [14]. Οι φυσικές ίνες που χρησιμοποιούνται στα σύνθετα έχουν υδρόφιλη συμπεριφορά και για το λόγο αυτό διογκώνονται με την απορρόφηση υγρασίας. Εξαιτίας της δομής τους (σχήμα 2.2) προσφέρουν ηχητική και θερμική μόνωση.

2.2.2 Περιβαλλοντικά οφέλη

Τα σύνθετα υλικά είναι πολύ πιο δύσκολο να επαναχρησιμοποιηθούν συγκριτικά με τα μονοφασικά υλικά, γιατί αποτελούνται από δύο ή και περισσότερα υλικά με διαφορετικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες μεταξύ τους. Τα διάφορα επιμέρους υλικά από τα οποία αποτελούνται τα σύνθετα υλικά είναι επίσης πολύ δύσκολο να διαχωριστούν και να ανακτηθούν, καθώς κάτι τέτοιο θα απαιτούσε χρονοβόρες και δαπανηρές διεργασίες. Η αντικατάσταση των συνθετικών ινών με φυσικές ίνες αποτελεί, από περιβαλλοντικής άποψης, ένα πρώτο βήμα προς την κατεύθυνση των “πράσινων” σύνθετων υλικών.

Η πλειοψηφία των πολυμερικών σύνθετων υλικών που παράγονται έχουν συνθετικές μήτρες όπως το πολυαιθυλένιο, το πολυπροπυλένιο κ.α. τα οποία δεν αποτελούν πολυμερή που είναι φιλικά προς το περιβάλλον. Όταν όμως η ενίσχυση των πολυμερών αυτών επιλέγεται να γίνεται με υλικά που είναι φυσικά και βρίσκονται εύκολα ακόμα και από πόρους που προέρχονται από τη γεωργική παραγωγή, τα σύνθετα που προκύπτουν δεν επιβαρύνουν επιπλέον το φυσικό περιβάλλον παρά μόνο με ότι έχει να κάνει με τα χαρακτηριστικά εκείνα της μήτρας. Οι φυσικές ενισχύσεις είναι υλικά που παράγει η ίδια η φύση και μπορούν να αποικοδομηθούν μέσω φυσικών διεργασιών ή ακόμα και να καούν χωρίς να παράγουν τοξικές ουσίες, ενώ είναι δυνατό να ανακυκλωθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν. Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζονται συγκριτικά τα βασικά “περιβαλλοντικά” χαρακτηριστικά υαλονημάτων και φυσικών ινών.

Οι φυσικές ίνες υπερέχουν περιβαλλοντικά σε σχέση με τις συνθετικές για τρεις κυρίως λόγους. Πρώτον, η όλη παραγωγή των φυσικών ινών έχει πολύ λιγότερες περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Δεύτερον, τα σύνθετα από φυσικές ίνες απαιτούν γενικά μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ίνες με αποτέλεσμα να μειώνεται αναγκαστικά η ποσότητα του πολυμερούς που χρειάζεται να παραχθεί. Τρίτον, λόγω της χαμηλής πυκνότητας των φυσικών ινών, τα σύνθετα από φυσικές ίνες είναι ελαφρύτερα και επομένως σε όλο τον κύκλο ζωής τους μειώνουν τελικά την κατανάλωση καυσίμων και την εκπομπή ρύπων στο περιβάλλον.

Φυσικά, προκειμένου να μπορούμε να μιλάμε για ένα πραγματικά “πράσινο” σύνθετο υλικό, απαραίτητη είναι η αντικατάσταση και των μη φιλικών στο περιβάλλον συνθετικών πολυμερικών μητρών, με πολυμερή που να παράγονται εξ’ ολοκλήρου από ανανεώσιμες πρώτες ύλες, να είναι βιοαποικοδομήσιμα και να μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν.

2.2.3 Ίνες ξύλου (Wood flour)

Ο διεθνής όρος wood flour ("ξύλαλευρο") είναι κάπως ασαφής, αν και στα ελληνικά η απόδοση του όρου wood flour είναι "ίνες ξύλου" και παραπέμπει περισσότερο στην πραγματικότητα. Στη βιβλιογραφία ο όρος wood flour εφαρμόζεται κάπως χαλαρά στο ξύλο που έχει κοπεί σε λεπτοδιαμερισμένα σωματίδια, που προσεγγίζουν σε μέγεθος, εμφάνιση και υφή αυτά των αλεύρων δημητριακών. Επομένως, το wood flour είναι λεπτοκονιοποιημένο ξύλο που έχει μια συνοχή αρκετά όμοια με άμμο ή πριονίδι, αλλά μπορεί να ποικίλλει σημαντικά, με σωματίδια που το μέγεθος τους μακροσκοπικά κυμαίνεται από λεπτή σκόνη σε περίπου όσο το μέγεθος ενός κόκκου ρυζιού. Αν και ο ορισμός του είναι ασαφής, ο όρος wood flour είναι σε κοινή χρήση και πρακτικά αναφέρεται σε σωματίδια ξύλου μεγέθους έως και 850 μm.

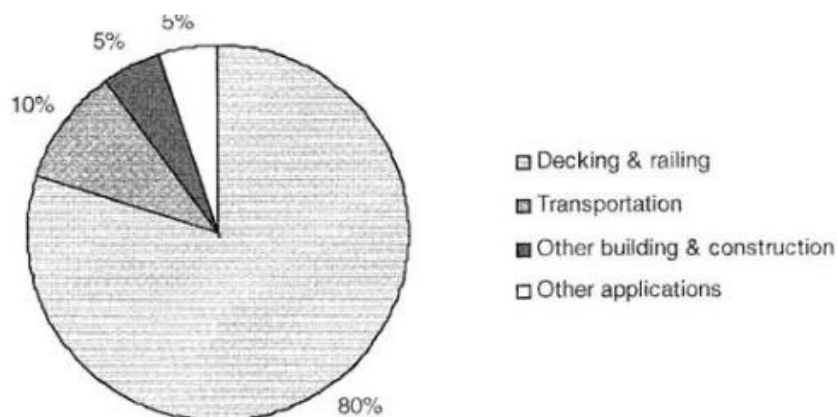
Το wood flour παράγεται εμπορικά από το 1906 [15] και έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλά και ποικίλα προϊόντα, όπως για παράδειγμα σε τροποποιητές εδάφους, σε διαλυτικά για κόλλες και απορροφητικά για εκρηκτικά. Μία από τις πρώτες χρήσεις του στα πλαστικά ήταν στο σύνθετο υλικό φαινόλης-φορμαλδεΰδης και wood flour, που ονομάζεται Βακελίτης. Το υλικό βακελίτης (polyoxybenzylmethylenglycolanhydride) είναι μονωτής του ηλεκτρισμού και ανθεκτικό στη θερμότητα και για τις ιδιότητές του αυτές χρησιμοποιήθηκε ευρέως σε εξαρτήματα ραδιοφώνων, τηλεφώνων, περιβλήματα καλωδίων και σε πολλά άλλα προϊόντα όπως μαγειρικά σκεύη, κοσμήματα, όπλα, σωληνώσεις, παιδικά παιχνίδια κ.α. Στο σχήμα 2.3 παρουσιάζονται μερικές εφαρμογές του υλικού Βακελίτη. Το πρώτο εμπορικό προϊόν που χρησιμοποιήθηκε φέρεται να είναι στην λαβή του επιλογέα ταχυτήτων της εταιρίας Rolls Royce, το 1916 [16].



Σχήμα 2.3 Προϊόντα από Βακελίτη.

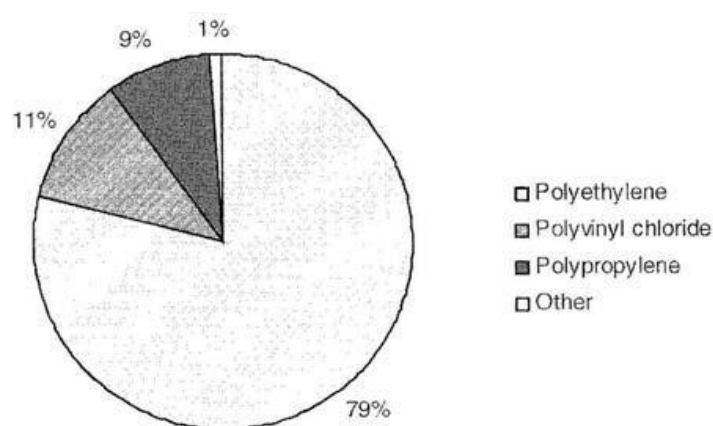
Σε αντίθεση με την χρήση του σε θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή, μεγάλης κλίμακας χρήση του wood flour σε θερμοπλαστικά συνέβη μόνο κατά τις τελευταίες δεκαετίες. Έτσι, παρατηρήσαμε τεράστια ανάπτυξη στην παραγωγή σύνθετων υλικών από πλαστικό και ξύλο, από πενήντα χιλιάδες τόνους το 1995, σε περίπου εννιακόσιες χιλιάδες τόνους το 2007 [17]. Η αύξηση αυτή κυρίως οφείλεται στην ταχεία ανάπτυξη σύνθετων υλικών δόμησης πλαστικού – ξύλου για εξωτερική χρήση, κυρίως για καταστρώματα και κιγκλιδώματα. Στο σχήμα 2.4 παρουσιάζονται οι

τρέχουσες εφαρμογές και το αντίστοιχο μερίδιο αγοράς τους στα σύνθετα πολυμερούς με wood flour. Η κατηγορία “Other building and construction” (άλλες κατασκευές) περιλαμβάνει παράθυρα, πόρτες, πάνελ, στέγες, περιφράξεις, σοβατεπί και δάπεδα. Η κατηγορία “Other applications” (άλλες εφαρμογές) περιλαμβάνει καταναλωτικά προϊόντα, έπιπλα και εφαρμογές βιομηχανίας/υποδομών.



Σχήμα 2.4 Εφαρμογές και μερίδιο αγοράς, σύνθετων υλικών πλαστικού – ξύλου.

Λόγω της χαμηλής θερμικής σταθερότητας του, το wood flour συνήθως χρησιμοποιείται ως πληρωτικό μόνο σε πλαστικά που υποβάλλονται σε επεξεργασία σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από περίπου 200 °C. Η πλειονότητα των σύνθετων υλικών πλαστικού - ξύλου χρησιμοποιούν το πολυαιθυλένιο ως μήτρα (Σχήμα 2.5). Αυτό εν μέρει οφείλεται στο γεγονός ότι η παραγωγή των σύνθετων πλαστικού - ξύλου αναπτύχθηκε αρχικά ως διέξοδος για τα ανακυκλωμένα φιλμ. Στο σχήμα 2.5 παρουσιάζεται ποιοτικά το ποσοστό χρήσης των βασικότερων πολυμερών που χρησιμοποιούνται στα σύνθετα πλαστικού – ξύλου. Γενικότερα, το πολυπροπυλένιο χρησιμοποιείται συχνότερα σε εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία, ενώ το πολυαιθυλένιο χρησιμοποιείται κυρίως σε εφαρμογές δόμησης εξωτερικού χώρου.



Σχήμα 2.5 Πολυμερή που χρησιμοποιούνται στα σύνθετα υλικά πλαστικού – ξύλου.

2.2.3.1 Μέθοδοι παραγωγής

Το wood flour προέρχεται από τα διάφορα (άχρηστα) θραύσματα ξύλων που δημιουργούνται στα μηχανήματα επεξεργασίας ξυλείας. Το υψηλής ποιότητας wood flour πρέπει να είναι από ένα συγκεκριμένο είδος ή μια συγκεκριμένη ομάδα ειδών ξύλου και πρέπει να είναι απαλλαγμένο από υπολείμματα φλοιού, βρωμιά και άλλα ξένα σώματα. Πολλά διαφορετικά είδη ξύλου προσφέρονται για την παραγωγή wood flour και συχνά η επιλογή γίνεται με βάση την διαθεσιμότητα των καθαρών πρώτων υλών από τις βιομηχανίες επεξεργασίας ξύλου. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα είδη για την παραγωγή wood flour για σύνθετα πλαστικά είναι το πεύκο, η βελανιδιά (δρύς) και ο σφένδαμος. Υπάρχουν πολλοί λόγοι για την επιλογή του είδους που θα χρησιμοποιηθεί και συμπεριλαμβάνουν την περιφερειακή διαθεσιμότητα, τις μικρές διαφορές στην απόχρωση και την οικειότητα. Ακόμα στην επιλογή πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν και τυχόν ιδιαιτερότητες του κάθε είδους ξύλου, αφού για παράδειγμα μερικά είδη, όπως κόκκινη βελανιδιά, μπορεί να περιέχουν φαινολικές ενώσεις που οξειδώνονται με την παρουσία υγρασίας και μπορούν να προκαλέσουν λεκέδες [18].



Σχήμα 2.6 Wood flour από (α) Πεύκο και (β) Σφένδαμο.

Αν και δεν υπάρχει τυποποιημένη μέθοδος για την παραγωγή wood flour, υπάρχουν μερικά γενικότερα κοινά χαρακτηριστικά σε όλες τις μεθόδους. Τα κύρια στάδια της παραγωγής wood flour είναι η μείωση του μεγέθους της πρώτης ύλης και η ταξινόμηση του παραγόμενου προϊόντος με βάση το μέγεθος. Εάν χρησιμοποιούνται σχετικά μεγάλοι όγκοι πρώτες ύλες, το μέγεθος τους θα πρέπει να μειωθεί κάνοντας χρήση κατάλληλου εξοπλισμού. Το χοντροκομμένο ξύλο, κονιορτοποιείται με άλεση μεταξύ δίσκων (μύλοι τριβής) ή με κρουστικά σφυριά, ή με σύνθλιψη μεταξύ κυλίνδρων [15]. Διαφορετικά είδη από πριονίδια, πριν κονιορτοποιηθούν για να μετατραπούν σε wood flour, παρουσιάζονται στο σχήμα 2.5.



Σχήμα 2.7 Διαφορετικά είδη από πριονίδια, πριν μετατραπούν σε wood flour.

Η κονιοποίηση έχει ως αποτέλεσμα σωματίδια που περιέχουν ίνες και τα θραύσματα ινών. Αυτά τα σωματίδια έχουν τυπικά αναλογίες διαστάσεων (δηλαδή, μήκος προς διάμετρο) από μόνο 1 έως 5 (Σχήμα 2.8). Οι χαμηλές αναλογίες διαστάσεων επιτρέπουν στο wood flour να μετρηθεί ευκολότερα και τροφοδοτείται από μεμονωμένες ίνες ξύλου, με το μειονέκτημα όμως να είναι ότι η χαμηλή αναλογία διαστάσεων περιορίζει την ενισχυτική ικανότητα [19].



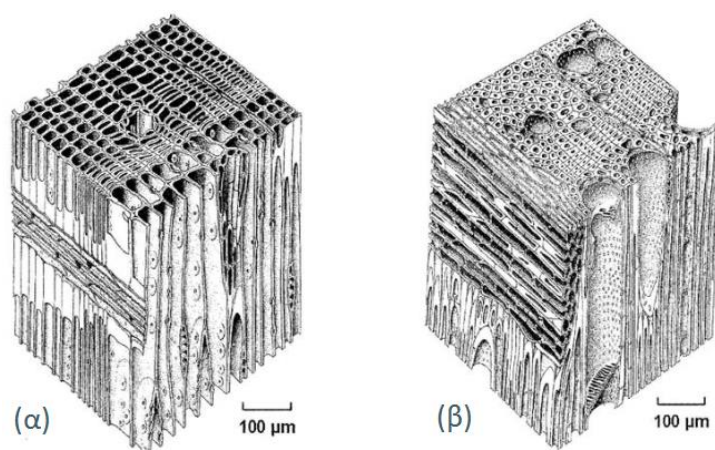
Σχήμα 2.8 Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης από wood flour πεύκου.

Αφού το ξύλο κονιορτοποιηθεί ακολουθεί η ταξινόμηση ώστε να βελτιστοποιηθεί η ομοιογένεια του τελικού προϊόντος. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται τεχνικές δονούμενων, περιστρεφόμενων και ταλαντούμενων παραθύρων. Το μέγεθος των σωματιδίων των wood flour συχνά περιγράφεται με βάση το πλέγμα των κόσκινων που χρησιμοποιήθηκαν για την κατάταξή τους. Τα περισσότερα μαζικά παραγόμενα wood flour χρησιμοποιούνται ως υλικά πληρώσεως σε θερμοπλαστικά και είναι στο εύρος μεγέθους των 180 έως 425 μm . Τα λεπτότερα wood flours κοστίζουν περισσότερο από τα πιο χονδροειδή, ενώ αυξάνουν περισσότερο και το ιξώδες τήγματος, αλλά τα σύνθετα που γίνονται με αυτά έχουν

συνήθως πιο ομοιόμορφη εμφάνιση και ένα καλύτερο φινίρισμα. Αν το wood flour είναι υπερβολικά αλεσμένο, οι δέσμες των ινών γίνονται σκόνη, θραύσματα που δεν μοιάζουν πια με ίνες ή ίνες δέσμες ινών. Αυτό οδηγεί στην απώλεια της κατευθυντικότητας και σε σωματίδια που μοιάζουν πλέον με κοκκώδη υλικά πλήρωσης, με αποτέλεσμα να επηρεάζονται έντονα οι μηχανικές ιδιότητες του προκύπτοντος σύνθετου. Οι προμηθευτές συνήθως παρέχουν το wood flour με υγρασία μεταξύ 4 και 8% και θα πρέπει να αποξηραίνεται πριν από τη χρήση του σε θερμοπλαστικά. Ορισμένοι προμηθευτές παρέχουν το wood flour μόνο σε συγκεκριμένους βαθμούς υγρασίας, ενώ άλλοι δίνουν την δυνατότητα στον καταναλωτή να επιλέξει τις προδιαγραφές, ανάλογα με την εφαρμογή στην οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθεί. Οι προδιαγραφές του εκάστοτε προϊόντος εξαρτώνται από την εφαρμογή, και περιλαμβάνουν την κατανομή του μεγέθους, την περιεκτικότητα σε υγρασία, το είδος, το χρώμα και το κόστος.

2.2.3.2 Ανατομία του ξύλου

Όπως συμβαίνει και με τα περισσότερα φυσικά υλικά, η ανατομία του ξύλου είναι πολύπλοκη. Το ξύλο είναι ένα υλικό πορώδες, ινώδες και έντονα ανισότροπο. Τα ξύλα συχνά κατανέμονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τα μαλακά ξύλα (softwoods) και τα σκληρά ξύλα (hardwoods). Η ονομασία των δύο αυτών κατηγοριών βασίζεται κυρίως σε βοτανικά και ανατομικά κριτήρια, παρά στη σκληρότητα του είδους του ξύλου. Στο σχήμα 2.9 παρουσιάζονται σχηματικά τα τυπικά ανατομικά χαρακτηριστικά των μαλακών και των σκληρών ξύλων. Στα μαλακά ξύλα (ή γυμνόσπερμα) συγκαταλέγονται μεταξύ άλλων τα πεύκα, τα έλατα και οι κέδροι, ενώ στα σκληρά ξύλα (ή αγγειόσπερμα) περιλαμβάνονται είδη όπως η βελανιδιά, ο σφένδαμος και η τέφρα.



Σχήμα 2.9 (α) Μαλακό ξύλο (softwood) και (β) Σκληρό ξύλο (hardwood).

Το ξύλο κατά κύριο λόγο αποτελείται από κοίλα, επιμήκη, ατρακτοειδή κύτταρα που ονομάζονται τραχειοειδή ή ίνες, τα οποία είναι διατεταγμένα παράλληλα μεταξύ τους κατά μήκος του κορμού του δέντρου [20]. Ο αυλός, όπως ονομάζεται το κοίλο κέντρο των ινών, μπορεί να είναι πλήρως ή μερικώς γεμάτος με εναποθέσεις όπως ρητίνες, κόμματα ή αναπτύγματα από γειτονικά κύτταρα που ονομάζονται τυλώσεις [20]. Αυτές οι ίνες είναι σταθερά κολλημένες μεταξύ τους και σχηματίζουν το δομικό συστατικό του ιστού του ξύλου. Το μήκος των ινών του ξύλου είναι εξαιρετικά μεταβαλλόμενο, αλλά κατά μέσο όρο είναι περίπου 1 mm για τα σκληρά ξύλα και μεταξύ 3 και 8 mm για τα μαλακά [20]. Η διάμετρος των ινών είναι συνήθως από 15 έως 45 μm. Όταν το ξύλο μετατρέπεται σε wood flour, τα προκύπτοντα σωματίδια είναι στην πραγματικότητα δεσμίδες τέτοιων ινών, και όχι μεμονωμένες ίνες, και μπορούν να εμπεριέχουν μικρές ποσότητες από άλλα χαρακτηριστικά, όπως ακτινικά κύτταρα και σωληνοειδή στοιχεία.

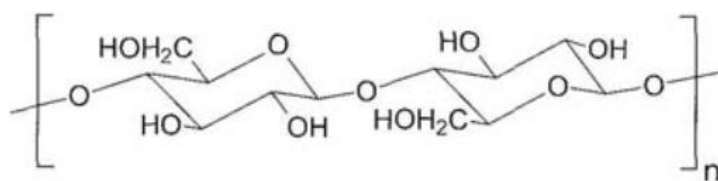
2.2.3.3 Χημική σύσταση

Το ξύλο είναι ένα πολύπλοκο τρισδιάστατο, σύνθετο πολυμερές που αποτελείται κυρίως από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη [21]. Τα τρία αυτά φυσικά πολυμερή, εμπεριέχουν υδροξύλιο και είναι καταναμεημένα σε όλο το κυτταρικό τοίχωμα. Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζονται προσεγγιστικά οι χημικές συνθέσεις μερικών επιλεγμένων ειδών ξύλου.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1

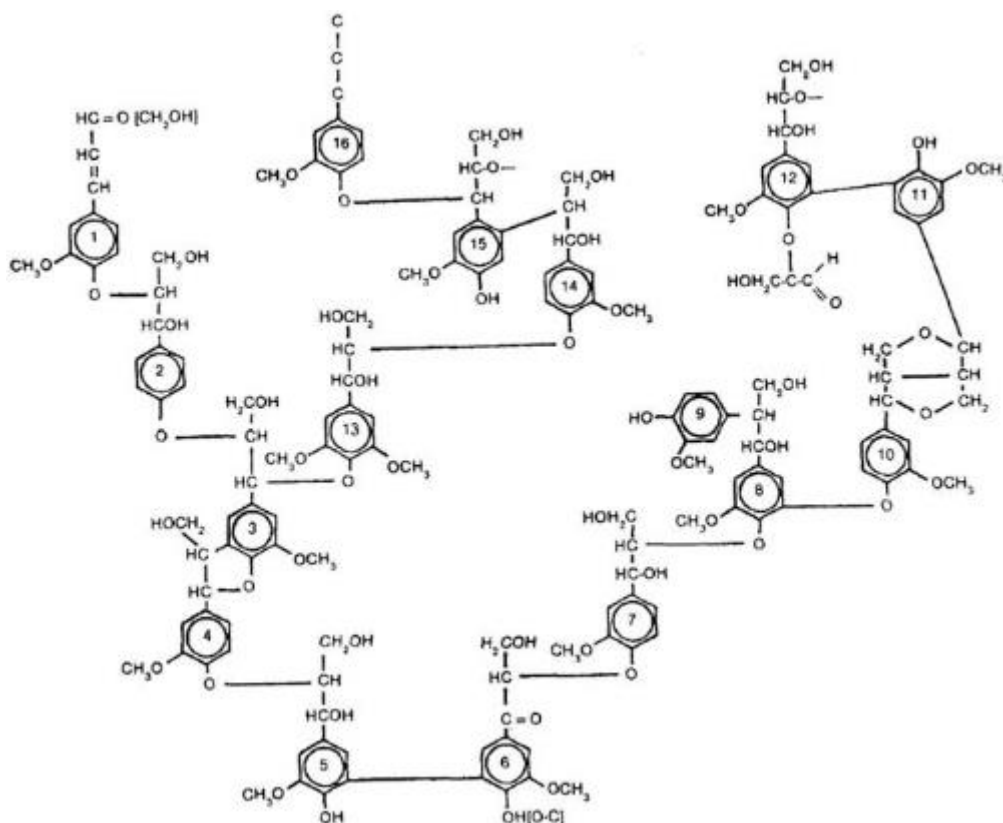
Species	Cellulose ^(a)	Hemicellulose ^(b)	Lignin ^(c)	Extractives ^(d)	Ash
Ponderosa pine	41	27	26	5	0.5
Loblolly pine	45	23	27	4	0.2
Incense cedar	37	19	34	3	0.3
Red maple	47	30	21	2	0.4
White oak	47	20	27	3	0.4
Southern red oak	42	27	25	4	0.4

Η κυτταρίνη ποικίλει το λιγότερο στην χημική δομή των τριών κύριων συστατικών. Είναι ένα λίαν κρυσταλλικό, γραμμικό πολυμερές μονάδων ανυδρογλυκόζης με βαθμό πολυμερισμού (η) περίπου 10000 (Σχήμα 2.10). Είναι το κύριο συστατικό που παρέχει στο ξύλο την αντοχή και τη δομική του σταθερότητα. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας της κυτταρίνης είναι τυπικά από 60 έως 90% κατά βάρος και η κρυσταλλική δομή της είναι ένα μίγμα από μονοκλινείς και τρικλινείς μοναδιαίες κυψελίδες [22, 23]. Η χημική δομή της κυτταρίνης παρουσιάζεται στο σχήμα 2.10.



Σχήμα 2.10 Η χημική δομή της κυτταρίνης [15].

Οι ημικυτταρίνες είναι διακλαδόμενα πολυμερή που αποτελούνται διάφορα ανθρακικά σάκχαρα των οποίων τα μοριακά βάρη είναι πολύ μικρότερα από εκείνο της κυτταρίνης, τα οποία όμως εξακολουθούν να συμβάλουν ως ένα σημαντικό δομικό συστατικό του ξύλου [24]. Η λιγνίνη είναι ένα άμορφο, διασταυρώμενο πολυμερικό δίκτυο που αποτελείται από μια ακανόνιστη διάταξη ποικιλοτρόπως συνδεδεμένων υδροξυ- και μεθοξυ- υπακαταστημένων μονάδων φαινυλοπροπάνιου [24]. Η χημική δομή ποικίλει ανάλογα με την πηγή της. Στο σχήμα 2.11 παρουσιάζεται μερικώς η δομή της λιγνίνης ενός μαλακού ξύλου. Η λιγνίνη είναι ένα περισσότερο μη πολικό υλικό από την κυτταρίνη και δρα ως ένα χημικό συγκολλητικό εντός και μεταξύ των ινών κυτταρίνης.



Σχήμα 2.11 Η χημική δομή της λιγνίνης ενός μαλακού ξύλου [15].

Πρόσθετα οργανικά συστατικά, που ονομάζονται εκχυλίσματα, αποτελούν περίπου το 3 με 10% του ξηρού ξύλου που καλλιεργείται σε εύκρατα κλίματα, ενώ αρκετά υψηλότερες ποσότητες βρίσκονται σε ξύλο που καλλιεργείται σε τροπικά κλίματα [24]. Τα εκχυλίσματα περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων ουσίες όπως λίπη, κηρούς, ρητίνες, πρωτεΐνες, κόμμεα, τερπένια και απλά σάκχαρα. Πολλά από αυτά τα εκχυλίσματα έχουν ενεργό ρόλο στον μεταβολισμό του δέντρου, λειτουργούν ως ενεργειακά αποθέματα και βοηθούν στην άμυνα σε περίπτωση μικροβιακής προσβολής [24]. Αν και συχνά μικρά σε ποσότητα, τα εκχυλίσματα μπορούν να έχουν μεγάλες επιδράσεις σε ιδιότητες όπως το χρώμα, η οσμή και η αντίσταση στην αποσύνθεση [24]. Τέλος, μικρές ποσότητες (τυπικά 1%) της ανόργανης ύλης που ονομάζεται τέφρα (ash), είναι επίσης παρούσες σε ξύλα που καλλιεργούνται σε εύκρατες περιοχές.

Η κυτταρίνη σχηματίζει κρυσταλλικά μικροϊνίδια που συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου και στη συνέχεια προσκολλώνται στη λιγνίνη, στο κυτταρικό τοίχωμα της ίνας του ξύλου. Τα μικροϊνίδια ευθυγραμμίζονται κατά τη διεύθυνση των ινών στο μεγαλύτερο μέρος του κυτταρικού τοιχώματος, περιελισσόμενα σε μορφή έλικας κατά μήκος του άξονα της ίνας. Η γωνία μεταξύ των μικροϊνιδίων και του άξονα των ινών ονομάζεται γωνία μικροϊνώδους έλικας. Η γωνία μικροϊνώδους έλικας είναι τυπικά από 5 έως 20° για το μεγαλύτερο μέρος του κυτταρικού τοιχώματος [25] και ποικίλει ανάλογα με πολλούς παράγοντες όπως το είδος και τις ασκούμενες τάσεις στο ξύλο κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του.

2.2.3.4 Πυκνότητα

Η πυκνότητα του wood flour εξαρτάται από παράγοντες όπως η περιεκτικότητα σε υγρασία, το μέγεθος των σωματιδίων και το είδος, με τυπικές τιμές από περίπου 190 έως 220 kg/m³ [20]. Ως υλικό πλήρωσης, το wood flour είναι σχετικά ασυνήθιστο λόγω του ότι είναι συμπιεσίμο. Αν και η πυκνότητα του κυτταρικού τοιχώματος του ξύλου είναι περίπου 1.44 με 1.50 g/cm³ [26], η πορώδης ανατομία του ξύλου έχει σαν αποτέλεσμα μια συνολική πυκνότητα από περίπου 0.32 έως 0.72 g/cm³ όταν είναι ξηρό [27]. Ωστόσο, οι υψηλές πιέσεις που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των πλαστικών μπορούν να οδηγήσουν σε κατάρρευση των κοίλων ινών που απαρτίζουν το wood flour ή να τις γεμίσουν με πρόσθετα χαμηλού μοριακού βάρους και πολυμερή. Ο βαθμός της κατάρρευσης ή της πλήρωσης θα εξαρτηθεί από μεταβλητές όπως το μέγεθος των σωματιδίων, τη μέθοδο επεξεργασίας και το ιξώδες των προσθέτων, αλλά πυκνότητες σε σύνθετα που να πλησιάζουν την πυκνότητα του κυτταρικού τοιχώματος του ξύλου μπορούν να βρεθούν σε διεργασίες υψηλής πίεσης, όπως χύτευση με έγχυση. Κατά συνέπεια, η προσθήκη ινών ξύλου σε πλαστικά όπως το πολυπροπυλένιο, το πολυαιθυλένιο και το πολυστυρόλιο, αυξάνει την πυκνότητα τους. Ακόμα όμως και αυτές οι σχετικά υψηλές πυκνότητες, είναι σημαντικά χαμηλότερες από εκείνες των ανόργανων

πληρωτικών και ενισχύσεων. Έτσι, αυτό το πλεονέκτημα ως προς την πυκνότητα, είναι σημαντικό σε εφαρμογές όπου ο παράγοντας βάρος είναι σημαντικός, όπως για παράδειγμα στα εξαρτήματα αυτοκινήτων. Καινούργιες τεχνικές, κάνοντας χρήση της τεχνολογίας χημικών παραγόντων αφρισμού, διερευνούν δυνατότητες για περαιτέρω μείωση της πυκνότητας στα σύνθετα πλαστικά – ξύλου [28-30].

2.2.3.5 Υγρασία

Τα βασικά χημικά συστατικά του κυτταρικού τοιχώματος εμπεριέχουν υδροξύλιο και άλλες ομάδες που περιέχουν οξυγόνο και προσελκύουν υγρασία μέσω δεσμών υδρογόνου [31]. Αυτή η υγροσκοπικότητα του ξύλου μπορεί να προκαλέσει προβλήματα τόσο κατά την κατασκευή των σύνθετων όσο και στις επιδόσεις του τελικού προϊόντος.

Η προσρόφηση υγρασίας στο ξύλο είναι μια πολύπλοκη διαδικασία και η τελική ισορροπία περιεκτικότητας σε υγρασία επηρεάζεται άμεσα από τη θερμοκρασία και την υγρασία του περιβάλλοντος. Η περιεκτικότητα σε υγρασία σε συνθήκες ισορροπίας μπορεί να ποικίλει έως και 3 με 4% (μολονότι συνήθως λιγότερο), ανάλογα με το αν προσεγγίζεται από υψηλότερα ή χαμηλότερα επίπεδα υγρασίας από το περιβάλλον. Το wood flour συνήθως περιέχει τουλάχιστον 4% υγρασία όταν παραδίδεται, η οποία πρέπει να αφαιρεθεί πριν ή κατά την διάρκεια της επεξεργασίας του με θερμοπλαστικά. Αν και η υγρασία θα μπορούσε ενδεχομένως να χρησιμοποιηθεί ως παράγοντας αφρισμού για να μειωθεί η πυκνότητα, η προσέγγιση αυτή είναι δύσκολο να ελεγχθεί και για το λόγο αυτό δεν είναι αποτελεί κοινή βιομηχανική πρακτική. Εμπορικά, η υγρασία απομακρύνεται από το wood flour είτε πριν από την επεξεργασία κάνοντας χρήση ενός ξηραντήρα, είτε χρησιμοποιώντας το πρώτο τμήμα ενός εξωθητήρα ως ξηραντήρα σε κάποια διαδικασία εν σειρά, είτε κατά τη διάρκεια μιας διαδικασίας σύνθεσης με ξεχωριστά στάδια. Όταν ξηρανθεί, το wood flour μπορεί ακόμα να απορροφά υγρασία και μάλιστα πολύ γρήγορα, ανάλογα με τις συνθήκες του περιβάλλοντος στο οποίο βρίσκεται. Ακόμα και ένα σύνθετο υλικό συχνά χρειάζεται να ξηραίνεται πριν την περαιτέρω επεξεργασία, κυρίως αν χρησιμοποιούνται υψηλές κατά βάρος περιεκτικότητες σε wood flour.

Η υγροσκοπικότητα του wood flour μπορεί να επηρεάσει τις ιδιότητες του τελικού σύνθετου υλικού. Η απορροφημένη υγρασία παρεμβαίνει και μειώνει τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ του κυτταρικού τοιχώματος και των πολυμερικών αλυσίδων, υποβαθμίζοντας την αναμενόμενη μηχανική απόδοση του σύνθετου [32]. Υγρασία έως και περίπου 30% μπορεί να απορροφηθεί από το κυτταρικό τοίχωμα με μία αντίστοιχη, αναστρέψιμη, αύξηση στον φαινόμενο όγκο του ξύλου. Ο όγκος V_1 του ξύλου, σε μια περιεκτικότητα σε υγρασία M , ακολουθεί προσεγγιστικά τη σχέση : [25]

$$V_1 = V_0(1 + 0.84M\rho)$$

όπου V_0 είναι ο όγκος και ρ η πυκνότητα του ξύλου όταν είναι ξηρό. Οι αλλαγές στον όγκο λόγω απορρόφησης υγρασίας, ειδικά αν αυτό συμβαίνει κατ' επανάληψη, μπορούν να οδηγήσουν σε ζημιές στις διεπιφάνειες και σε ρηγμάτωση της μήτρας [31]. Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές έρευνες που ασχολήθηκαν με τις ζημιές και την ανεπανόρθωτη μηχανική υποβάθμιση σύνθετων ξύλου – πλαστικού, που προέκυψαν έπειτα από την έκθεσή τους σε υγρά περιβάλλοντα ή σε υγρό νερό.

Η πρόσληψη ύδατος εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως η περιεκτικότητα του ξύλου σε wood flour, το μέγεθος των σωματιδίων του wood flour, τον τύπο της μήτρας, τη μέθοδο επεξεργασίας και τα πρόσθετα, όπως οι παράγοντες σύζευξης (coupling agents). Πολλοί κατασκευαστές σύνθετων ξύλου – πλαστικού τα οποία προορίζονται για χρήση σε εξωτερικούς χώρους, περιορίζουν την περιεκτικότητά τους σε wood flour στο 50 με 60% κατά βάρος και βασίζονται στην μερική ενθυλάκωση του ξύλου από την πολυμερική μήτρα για την αποφυγή της απορρόφησης μεγάλης ποσότητας υγρασίας και τις συνεπαγόμενες αρνητικές επιπτώσεις.

2.2.3.6 Αντοχή

Το ξύλο μπορεί να διατηρηθεί για δεκαετίες σε εξωτερικά περιβάλλοντα, ειδικά αν έχει βαφτεί ή είναι γενικότερα με κάποιον άλλο τρόπο προστατευμένο. Ωστόσο, τα σύνθετα υλικά πλαστικού – ξύλου εν γένει δεν είναι προστατευμένα. Μάλιστα, το κύριο επιχείρημα για την εμπορική προώθηση τέτοιων σύνθετων υλικών είναι ακριβώς το ότι είναι υλικά χαμηλών απαιτήσεων συντήρησης και δεν απαιτούν κάποια ειδική βαφή ή χρώση για τη χρήση τους σε εξωτερικές εφαρμογές. Όμως, η επιφάνεια του ξύλου υφίσταται φωτοχημική αποδόμηση (υποβάθμιση) όταν εκτίθεται σε υπεριώδη ακτινοβολία. Αυτή η υποβάθμιση λαμβάνει χώρα κυρίως στο συστατικό λινίνη και έχει ως αποτέλεσμα μια χαρακτηριστική αλλαγή στο χρώμα του υλικού [33]. Έτσι, τα σύνθετα πλαστικού – ξύλου που δεν περιέχουν χρωστικές, συνήθως ξεθωριάζουν σε ένα ανοιχτό γκρι χρώμα όταν εκτίθενται στο φως του ήλιου. Για το λόγο αυτό στα σύνθετα που προορίζονται για χρήση σε εξωτερικούς χώρους, προκειμένου να μειωθεί αυτό το ξεθώριασμα, συνήθως προστίθενται ειδικοί φωτοσταθεροποιητές ή χρωστικές ουσίες.

Ένας ακόμα παράγοντας που επηρεάζει τα σύνθετα ξύλου – πλαστικού στις εφαρμογές εξωτερικού χώρου ή σε περιβάλλοντα με υψηλά ποσοστά υγρασίας, είναι η εμφάνιση μούχλας. Η ανάπτυξη μούχλας στα σύνθετα έχει αποδοθεί σε διάφορα φαινόμενα, όπως στην απορρόφηση υγρασίας από το wood flour, στην συσσώρευση οργανικής ύλης στην επιφάνεια του σύνθετου και στα λιπαντικά που χρησιμοποιούνται κατά την επεξεργασία των σύνθετων. Η σχετική συνεισφορά αυτών των παραγόντων στην ανάπτυξη μούχλας είναι αβέβαιη. Αν και μούχλα δεν επηρεάζει σημαντικά τη δομική απόδοση του σύνθετου, παραμένει ένα σημαντικό αισθητικό ζήτημα.

Το ξύλο υποβαθμίζεται (αποδομείται) και βιολογικά, καθώς μικροοργανισμοί αναγνωρίζουν τις κυτταρίνες και τις ημικυτταρίνες στο κυτταρικό τοίχωμα και μπορούν να τις υδρολύσουν σε εύπεπτες μονάδες κάνοντας χρήση ειδικών ενζυμικών συστημάτων [32]. Εάν η περιεκτικότητα σε υγρασία του wood flour στο σύνθετο υπερβαίνει το σημείο κορεσμού των ινών (περίπου 30% υγρασία), μπορούν να εμφανιστούν σε αυτό μύκητες αποσύνθεσης που είναι πολύ επικίνδυνοι καθώς επιτίθενται στο ξύλο οδηγώντας σε απώλεια βάρους και σε σημαντική υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων. Πρόσθετα όπως ο βορικός ψευδάργυρος μπορούν να προστεθούν στα σύνθετα ξύλου – πλαστικού, για τη βελτίωση της ανθεκτικότητας τους έναντι των μυκήτων.

2.2.3.7 Θερμικές ιδιότητες

Λόγω της χαμηλής θερμικής σταθερότητας του, το wood flour συνήθως χρησιμοποιείται ως πληρωτικό μόνο σε πλαστικά που υποβάλλονται σε επεξεργασία σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, χαμηλότερες από περίπου 200 °C. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες τα πολυμερή του κυτταρικού τοιχώματος αρχίζουν να αποσυντίθενται. Υψηλής καθαρότητας κυτταρίνη, στην οποία σχεδόν το σύνολο των λιγότερο θερμικά σταθερών ουσιών της λιγνίνης και των ημικυτταρινών έχουν αφαιρεθεί, διερευνάται για χρήση σε πλαστικές μήτρες όπως από νάιλον, που υποβάλλονται σε επεξεργασία σε υψηλότερες θερμοκρασίες από ότι τα περισσότερα εμπορικά θερμοπλαστικά [34].

Λόγω της πρακτικής απόδοσης του, οι θερμικές ιδιότητες του ξύλου έχουν ερευνηθεί εκτενώς [26], δίνοντας όμως έμφαση γενικά σε ασυμπιεστο ξύλο με τυπικές περιεκτικότητες υγρασίας. Πληροφορίες σχετικά με ξηρή, πεπλεγμένη ξυλεία όπως αυτή που μπορεί να βρεθεί στα σύνθετα ξύλου – θερμοπλαστικού είναι πιο περιορισμένες. Οι θερμικές ιδιότητες ποικίλουν ανάλογα με τη χημεία και τη δομή του ξύλου και παράγοντες όπως η κατεύθυνση των κόκκων και η γωνία των ινιδίων είναι σημαντικοί. Η θερμική διαστολή του ξύλου είναι μικρότερη από εκείνη των εμπορικών πλαστικών που συνήθως χρησιμοποιούνται ως μήτρες. Οι συντελεστές θερμικής διαστολής του ξύλου έχουν κατευθυντικό χαρακτήρα και δίνονται προσεγγιστικά από τη σχέση :

$$\alpha = A\rho 10^{-6}$$

όπου α είναι ο συντελεστής θερμικής διαστολής (σε μονάδες K^{-1}), ρ είναι η πυκνότητα και A είναι μια σταθερά με τιμές περίπου 56 κατά την ακτινική διεύθυνση, 81 στην εφαπτόμενη κατεύθυνση και περίπου 5 με 10 φορές μικρότερη στην κατεύθυνση των ινών [26]. Με αυτή την προσέγγιση, λαμβάνουμε μια μέση τιμή για τον συντελεστή θερμικής διαστολής του wood flour στα $70 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, έχοντας υποθέσει μία μέση τιμή για την πυκνότητα γύρω στο $1,5 g/cm^3$. Η τιμή αυτή του συντελεστή θερμικής διαστολής, είναι περίπου η μισή από την αντίστοιχη του πολυπροπυλενίου ($150 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) και περίπου 3,5 φορές μικρότερη από εκείνη του πολυαιθυλενίου χαμηλής

πυκνότητας ($250 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), αμφότερα από τα οποία χρησιμοποιούνται εκτενώς ως υλικά μήτρας στα σύνθετα ξύλου – θερμοπλαστικού [35].

Η θερμική αγωγιμότητα, k , του ξηρού ξύλου έχει αναφερθεί ότι αυξάνει γραμμικά με την πυκνότητα, σύμφωνα με τη σχέση [26] :

$$k = 0,2\rho + 0,024$$

όπου k η θερμική αγωγιμότητα σε μονάδες $\text{W}/(\text{mK})$ και ρ η πυκνότητα σε μονάδες g/cm^3 . Υποθέτοντας ότι η πυκνότητα του συμπιεσμένου wood flour σε ένα σύνθετο είναι περίπου $1,5 \text{ g}/\text{cm}^3$, η θερμική αγωγιμότητα υπολογίζεται στα $0,32 \text{ W}/(\text{mK})$ και είναι στην ίδια τάξη μεγέθους με τις τιμές θερμικής αγωγιμότητας για το πολυπροπυλένιο και το πολυαιθυλένιο ($0,17$ έως $0,51 \text{ W}/(\text{mK})$).

Η θερμική διαχυτότητα είναι ένα μέτρο του ρυθμού με τον οποίο αλλάζει η θερμοκρασία ενός υλικού, καθώς αλλάζει η θερμοκρασία στο περιβάλλον του. Η θερμική διαχυτότητα, h , ορίζεται ως ο λόγος της θερμικής αγωγιμότητας, k , ως προς το γινόμενο της ειδικής θερμότητας, c , και της πυκνότητας, ρ , σύμφωνα με τη σχέση [26] :

$$h = \frac{k}{c\rho}$$

Υπολογίζοντας για το wood flour, λαμβάνουμε μια τιμή γύρω στο $0,16 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, σε σύγκριση με $0,11$ έως $0,17 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ για το πολυπροπυλένιο και το πολυαιθυλένιο.

2.2.3.8 Περιβαλλοντικά οφέλη – Κίνδυνοι

Τα περιβαλλοντικά οφέλη που αναφέρθηκαν για τις φυσικές ίνες, ισχύουν φυσικά και για τις ίνες ξύλου (wood flour) και αποτελούν καθοριστικό παράγοντα για την επιλογή τους στις διάφορες εφαρμογές, ιδιαίτερα στην Ευρώπη. Το wood flour παρασκευάζεται από ανανεώσιμη πρώτη ύλη, η επεξεργασία του έχει χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις και είναι βιοαποικοδομήσιμο [36].

Το ξύλο είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό και οι περισσότεροι άνθρωποι είναι πολύ εξοικειωμένοι με τη χρήση του, παρόλα αυτά όμως υπάρχουν κίνδυνοι που πρέπει να λάβει κανείς υπόψιν του κατά τη χρήση του wood flour. Τα περισσότερα ατυχήματα οφείλονται κυρίως σε δύο παράγοντες. Πρώτον, το wood flour έχει χαμηλή θερμική σταθερότητα με αποτέλεσμα να υπάρχει κίνδυνος να υποβαθμιστεί και να καεί, με το ενδεχόμενο να υπάρξει κάποια πυρκαγιά ή έκρηξη να είναι μεγαλύτερο από ότι στο μασίφ ξύλο. Δεύτερον, λόγω της φύσης του wood flour η εισπνοή του μπορεί να προκαλέσει αναπνευστικά προβλήματα. Για τους παραπάνω λόγους, οι βασικές προφυλάξεις που θα πρέπει να ληφθούν υπόψιν κατά τη χρήση του wood flour, πρέπει να περιλαμβάνουν την αποφυγή υψηλών θερμοκρασιών επεξεργασίας, τη χρήση καλά αεριζόμενου εξοπλισμού, την εξάλειψη

τυχών πηγών ανάφλεξης, τη λήψη μέτρων πυρασφάλειας και τη χρήση ειδικού προστατευτικού εξοπλισμού για την προστασία από τη σκόνη.

2.2.3.9 Παράγοντες σύζευξης (Coupling agents)

Τα περισσότερα πολυμερή, ειδικά τα θερμοπλαστικά, είναι μη-πολικές (υδρόφοβες) ουσίες, οι οποίες δεν είναι συμβατές με πολικές (υδρόφιλες) ουσίες όπως είναι οι ίνες ξύλου (wood flour). Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε κακή προσκόλληση μεταξύ του πολυμερούς και των ινών ξύλου, στα σύνθετα ξύλου – πλαστικού (wood-plastic composites WPCs) [38]. Προκειμένου λοιπόν να βελτιωθεί η “συγγένεια” και η προσκόλληση μεταξύ των ινών του ξύλου και των θερμοπλαστικών μητρών, εφαρμόζονται παράγοντες χημικής σύζευξης (coupling agents). Οι παράγοντες σύζευξης, είναι ουσίες που χρησιμοποιούνται σε μικρές ποσότητες για την τροποποίηση μιας επιφάνειας, έτσι ώστε να βελτιωθεί η συμβατότητά της και να μπορέσει να λάβει χώρα η συγκόλληση μεταξύ αυτής και άλλων επιφανειών, όπως για παράδειγμα με το ξύλο και τα θερμοπλαστικά.

Οι παράγοντες σύζευξης ταξινομούνται σε οργανικές, ανόργανες και οργανικές-ανόργανες ομάδες. Οι οργανικοί παράγοντες σύζευξης περιλαμβάνουν ισοκυανικά άλατα, ανυδρίτες, αμίδια, ιμίδια, ακρυλικά, chlorotriazines, εποξείδια, οργανικά οξέα, μονομερή, πολυμερή και συμπολυμερή. Στα σύνθετα ξύλου – πλαστικού χρησιμοποιούνται μόνο λίγοι ανόργανοι παράγοντες σύζευξης, όπως είναι τα πυριτικά άλατα. Οι οργανικοί-ανόργανοι παράγοντες σύζευξης περιλαμβάνουν σιλάνια και τιτανικά άλατα.

Αν και όπως αναφέρθηκε υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός από παράγοντες σύζευξης που χρησιμοποιούνται ή έχουν δοκιμαστεί στην παραγωγή και την έρευνα, οι πιο δημοφιλείς είναι τα ισοκυανικά άλατα, οι ανυδρίτες, τα σιλάνια και τα τροποποιημένα με ανυδρίτη συμπολυμερή, όπως τα PMPPIC και MAPP. Γενικά, οι παράγοντες σύζευξης αποτελούνται από παράγοντες σύνδεσης και επιφανειοδραστικούς παράγοντες, συμπεριλαμβάνοντας συμβατοποιητές και παράγοντες διασποράς [39]. Οι παράγοντες σύνδεσης, λειτουργούν ως γέφυρες που συνδέουν τις ίνες του ξύλου με τα θερμοπλαστικά πολυμερή, με έναν ή περισσότερους από τους ακόλουθους μηχανισμούς. Σύνδεση μέσω ομοιοπολικών δεσμών, μέσω παγίδευσης της πολυμερικής αλυσίδας, ή/και μέσω ισχυρών δευτερογενών αλληλεπιδράσεων, όπως στην περίπτωση του δεσμού υδρογόνου [40],[41]. Οι συμβατοποιητές, χρησιμοποιούνται για να παρέχουν συμβατότητα μεταξύ μη αναμίξιμων πολυμερών, μειώνοντας τη διεπιφανειακή τους τάση. Μειώνουν την επιφανειακή ενέργεια των ινών, κάνοντάς τες περισσότερο μη-πολικές και επομένως περισσότερο όμοιες με την πολυμερική μήτρα. Στα σύνθετα ξύλου – πλαστικού, ορισμένοι παράγοντες σύνδεσης όπως το μηλεϊνικό πολυπροπυλένιο (MAPP), δρουν και ως συμβατοποιητές [42]. Οι παράγοντες διασποράς, μειώνουν επίσης τη διεπιφανειακή ενέργεια στη διεπιφάνεια μεταξύ ίνας ξύλου και πολυμερικής μήτρας, προκειμένου όμως να βοηθήσουν στην ομοιόμορφη διασπορά των ινών στην πολυμερική μήτρα, χωρίς να

υπάρξουν συσσωματώματα και διευκολύνοντας με αυτό τον τρόπο το σχηματισμό νέων διεπιφανειών [43].

2.2.3.9.1 Αναλογίες ανάμιξης

Οι παράγοντες σύζευξης συνήθως αντιστοιχούν στο 2 με 8% του βάρους για το σχηματισμό τήγματος ανάμειξης όπου η αναλογία βάρους ίνες ξύλου-προς-μήτρα είναι 50:50 και στο 1 έως 4% όταν η αναλογία βάρους ίνα-προς-μήτρα είναι 70:30 [44]. Κατά συνέπεια, ένας παράγοντας σύζευξης αντιπροσωπεύει τελικά μόνο το 1 έως 3% του συνολικού βάρους ενός σύνθετου υλικού ξύλου - πλαστικού.

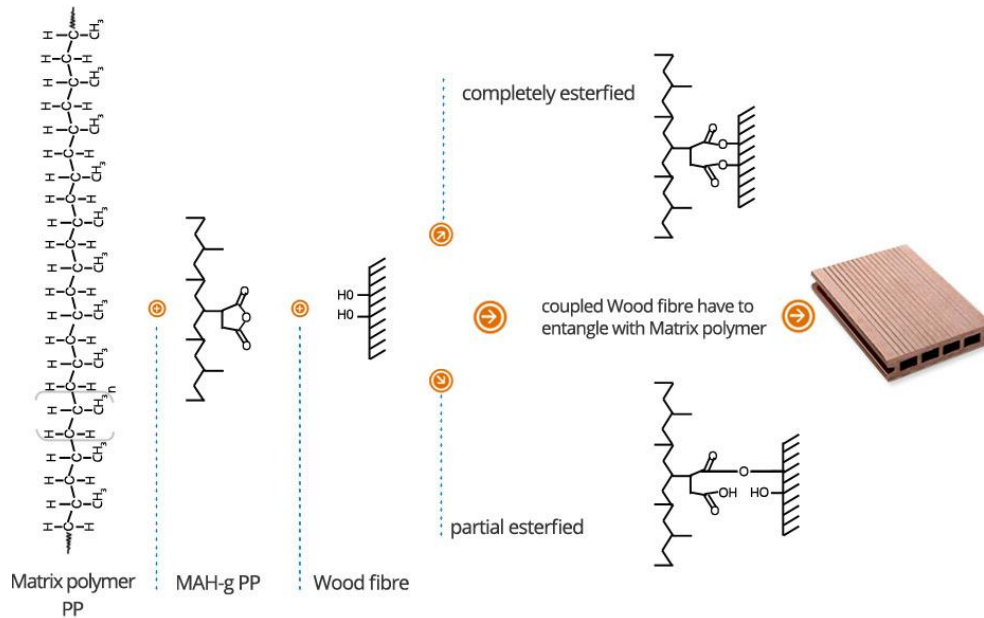
Η συγκέντρωση των παραγόντων σύζευξης, είναι καθοριστική παράμετρος για την αποτελεσματικότητα της σύζευξης στο σύνθετο. Γενικώς, οι μηχανικές ιδιότητες βελτιώνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης ενός παράγοντα σύζευξης, αλλά μέχρι κάποιο συγκεκριμένο όριο. Περεταίρω αύξηση της συγκέντρωσης μπορεί να οδηγήσει σε σταθεροποίηση και τελικά σε υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων. Η υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του σύνθετου, πιθανώς οφείλεται στο ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του παράγοντα σύζευξης έχουν ως αποτελέσματα: το σχηματισμό διαφόρων υποπροϊόντων, την αύξηση της συγκέντρωσης των αδρανών παραγόντων σύζευξης και τη δημιουργία παρεμβολών στις αντιδράσεις σύζευξης [45]. Ως εκ τούτου, μια περίσσεια ενός παράγοντα σύζευξης είναι ενδεχομένως επιζήμια για την αντίδραση σύζευξης και μπορεί να ενεργήσει σαν αναστολέας αντί για υποκινητής μιας καλύτερης πρόσφυσης.

2.2.3.9.2 Συνθήκες ανάμειξης

Οι συνθήκες ανάμειξης περιλαμβάνουν τη θερμοκρασία, το χρόνο και την ταχύτητα περιστροφής και επηρεάζουν άμεσα την απόδοση ενός παράγοντα σύζευξης. Συνήθως, η θερμοκρασία ανάμειξης πρέπει να παραμένει σε τιμές μικρότερες από τους 200 °C προκειμένου να αποφεύγεται η τυχόν αποσύνθεση και η υποβάθμιση των ινών ξύλου, καθώς και μερικών θερμοπλαστικών μητρών [46]. Η ταχύτητα περιστροφής και ο χρόνος ανάμειξης έχουν παρόμοια επίδραση στην αποτελεσματικότητα της σύζευξης. Έρευνες έχουν δείξει ότι μέτριες ταχύτητες ανάμειξης έχουν ως αποτέλεσμα την καλύτερη κατανομή των ινών και την αύξηση της απόδοσης σύζευξης [46]. Στα σύνθετα ξύλου – πλαστικού με πολυμερική μήτρα από πολυπροπυλένιο, οι βέλτιστες συνθήκες ανάμειξης είναι για 10 λεπτά υπό θερμοκρασία ανάμειξης στους 180 °C και με ταχύτητα περιστροφής 50 στροφές ανά λεπτό (RPM) [46].

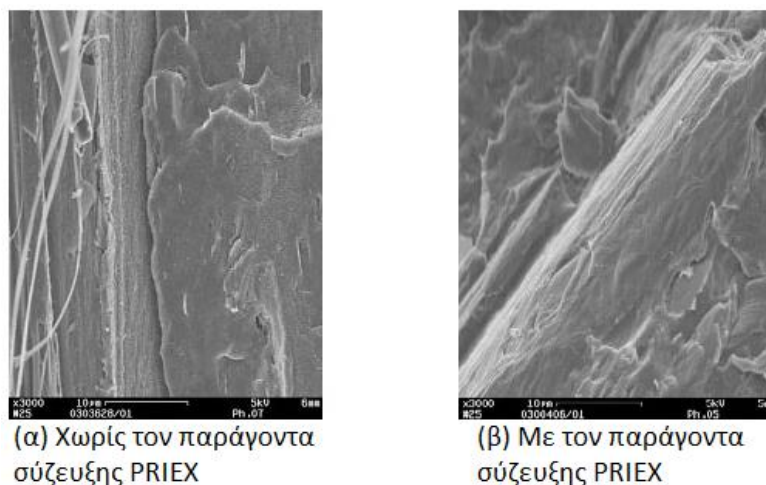
Η ολλανδική εταιρία “ADDCOMP” παρασκευάζει μεταξύ άλλων το προϊόν PRIEX®, το οποίο είναι ένας παράγοντας σύζευξης. Πρόκειται για πολυπροπυλένιο εμβολιασμένο με πολύ υψηλά επίπεδα μηλεϊνικού ανυδρίτη. Η δράση του παράγοντα σύζευξης αυτού, στην παρασκευή σύνθετων υλικών ξύλου – πλαστικού

με πολυμερική μήτρα από πολυπροπυλένιο, παρουσιάζεται στο σχήμα 2.12. Κατά αντιστοιχία, στην εργασία αυτή - όπως έχει αναφερθεί - παρασκευάσαμε σύνθετα υλικά ξύλου-πλαστικού, με πολυμερική μήτρα πολυπροπυλενίου ενώ ως παράγοντας σύζευξης χρησιμοποιήθηκε μηλεϊνικός ανυδρίτης.



Σχήμα 2.12 Ο μηχανισμός αντίδρασης των παραγόντων σύζευξης PRIEX® στα σύνθετα ξύλου – πλαστικού.

Στο σχήμα 2.13 παρουσιάζονται συγκριτικά δύο εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) δύο σύνθετων υλικών πολυπροπυλενίου με ίνες ξύλου. Μπορεί κανείς να διακρίνει την έντονη επίδραση του παράγοντα σύζευξης (μηλεϊνικός ανυδρίτης), καθώς στην περίπτωση (β) είναι φανερή η βελτίωση της προσκόλλησης/στερέωσης των ινών ξύλου στην μήτρα του πολυμερούς.



Σχήμα 2.13 Εικόνες SEM από σύνθετα πολυπροπυλενίου με ίνες ξύλου.

2.3 Wood Plastic Composites (WPCs) - Εφαρμογές

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται ένα αυξανόμενο ενδιαφέρον από την επιστημονική κοινότητα, αλλά και από τους κατασκευαστές για την ανάπτυξη σύνθετων υλικών, τα οποία προκύπτουν από την ενσωμάτωση ανανεώσιμων πρώτων υλών σε πλαστικά. Παλιότερα, για τη βελτίωση των πλαστικών χρησιμοποιούνταν διάφορες ουσίες όπως ίνες υάλου, ίνες πολυαιθυλενίου, τάλκης, ανθρακικό ασβέστιο κ.α. Ωστόσο, την τελευταία δεκαετία γίνεται προσπάθεια αντικατάστασης των παραπάνω υλικών με φυσικές λιγνινοκυτταρινικές ύλες. Λειτουργικά οι φυσικές ίνες είναι σε θέση να αντικαταστήσουν για παράδειγμα τα υαλονήματα, που χρησιμοποιούνται παραδοσιακά σε εφαρμογές στη βιομηχανία, ενώ συγχρόνως αποτελούν ανανεώσιμη πρώτη ύλη με δυνατότητα βιοαποδόμησης. Μια νέα, σύγχρονη και ανερχόμενη κατηγορία προϊόντων με αισθητικά, δομικά και περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τα ανταγωνιστικά τους υλικά, είναι τα σύνθετα προϊόντα ξύλου – πλαστικού (WPCs – Wood Plastic Composites).



Σχήμα 2.14 Δείγματα WPCs σε διαφορετικά χρώματα

Τα σύνθετα προϊόντα ξύλου – πλαστικού (WPCs) αντιπροσωπεύουν μία νέα εποχή στην ανάπτυξη των υλικών, τα οποία συνδυάζουν το παλιό με το καινούριο για να δημιουργήσουν μία εντυπωσιακή επιλογή για τους τελικούς χρήστες. Ο συνδυασμός του ξύλου και του πλαστικού δημιουργεί υλικά με μοναδικές φυσικές ιδιότητες. Γενικά, η προσθήκη του ξύλου αυξάνει την σκληρότητα, τη θερμική σταθερότητα και την ανθεκτικότητα στην υπεριώδη ακτινοβολία (UV), ενώ η παρουσία του πλαστικού βελτιώνει την ανθεκτικότητα στην υγρασία και την αποσύνθεση. Τα WPCs έχουν αισθητικά, δομικά και περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα ανταγωνιστικά τους υλικά. Παράγονται σε ακριβή σχήματα, χωρίς να χρειάζεται περαιτέρω κατεργασία και συνεπώς χωρίς να δημιουργούνται υπολείμματα, μειώνοντας ταυτόχρονα τη χρήση της πρώτης ύλης και αυξάνοντας την απόδοση του τελικού προϊόντος. Μπορούν να κατασκευαστούν με όλα τα χαρακτηριστικά των πλαστικών, δίνοντας τη δυνατότητα στους σχεδιαστές να δώσουν στο ξύλο ανεπίτευκτα μέχρι στιγμής χαρακτηριστικά. Τα πλεονεκτήματά τους σε σχέση με το ξύλο περιλαμβάνουν τη μικρή ανάγκη συντήρησης, καθώς και την

απουσία ραγαδώσεων και στρεβλώσεων. Επίσης, προσφέρουν περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα καθώς δεν περιέχουν φορμαλδεΐδη ή πτητικά οργανικά συστατικά.

Οι μηχανικές ιδιότητες των WPCs επηρεάζονται άμεσα από τη σύνθεση του υλικού. Με βάση τη χρήση του τελικού προϊόντος μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαφορετικές πρώτες ύλες όσον αφορά στα : είδος θερμοπλαστικού (ανακυκλωμένου ή μη), είδος ξύλου, γεωμετρία ινών, αναλογία πλαστικού – ξύλου, είδος προσθέτων και συνθήκες επεξεργασίας. Επίσης, στη διαδικασία της παρασκευής, κατά την ανάμιξη, μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες πρόσθετες ουσίες όπως χρωστικές, αντιοξειδωτικές, αντιπυρικές, αντιμικροβιακές και άλλες, διότι η χρήση των WPCs σε εφαρμογές εξωτερικού χώρου απαιτεί την πλήρη ανθεκτικότητα του προϊόντος σε ένα μεγάλο φάσμα συνθηκών, όπως υγρασία, ακτινοβολία UV, υψηλή θερμοκρασία, φαινόμενα συστολής – διαστολής, μηχανικές καταπονήσεις και βιολογικές προσβολές. Επομένως, όλες οι παραπάνω μεταβλητές επιλέγονται κατάλληλα ώστε να προσαρμοστούν οι τελικές ιδιότητες του WPC και να επιτευχθεί το βέλτιστο αποτέλεσμα στις εκάστοτε συγκεκριμένες χρήσεις.

Τα WPCs περιλαμβάνουν ένα μεγάλο εύρος σύνθετων υλικών που αποτελούνται από συμβατικά ή ανακυκλωμένα θερμοπλαστικά και λιγνινοκυτταρινικά υλικά σε διάφορα ποσοστά. Το μεγαλύτερο ποσοστό των WPCs χρησιμοποιούν ως λιγνινοκυτταρινικό υλικό το ξύλο και σε μικρότερο ποσοστό άλλες φυσικές ίνες (κέναφ, κάνναβη, λινάρι κ.α.). Γενικά η ευρωπαϊκή αγορά χρησιμοποιεί περισσότερο τις λοιπές φυσικές ίνες, ενώ η αμερικάνικη τις ίνες ξύλου. Το ξύλο χρησιμοποιείται σε μορφή μικροσωματιδίων ή ινών. Οι πρώτες ύλες προέρχονται συνήθως από βιομηχανικά παραπροϊόντα (πλανίδια, πριονίδι, κ.α.), κορμούς μικρής διαμέτρου και είδη που δεν δίνουν χρήσιμη ξυλεία ή από διαδικασίες ανακύκλωσης (παλέτες, παλιόχαρτο κ.α.). Επίσης, μελετούνται τα περιβαλλοντικά και οικονομικά πλεονεκτήματα χρήσης ανακυκλωμένου MDF στην παραγωγή των συγκεκριμένων υλικών. Αν και αρχικά τα λιγνινοκυτταρινικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν σε ποσοστό το πολύ 50%, τα νέα τεχνολογικά επιτεύγματα επέτρεψαν την αύξηση του φυτικού μέρους, δημιουργώντας ουσιαστικά υλικά τα οποία αποτελούνται κυρίως από λιγνινοκυτταρινική ύλη και σε πολύ μικρότερο ποσοστό από πλαστικό.

Το βασικό κριτήριο για την επιλογή του κατάλληλου θερμοπλαστικού με σκοπό την παραγωγή των WPCs, είναι η θερμοκρασία επεξεργασίας. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένα, η θερμοκρασία επεξεργασίας θα πρέπει να είναι μικρότερη από τους 200°C, γιατί διαφορετικά τα λιγνινοκυτταρινικά υλικά υφίστανται θερμική αποικοδόμηση. Αυτό το κριτήριο περιορίζει τις επιλογές των πλαστικών και οδηγεί προς την κατεύθυνση των πολυολεφίνων. Έτσι τα πιο συχνά χρησιμοποιήσιμα πλαστικά είναι το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυαιθυλένιο υψηλής και χαμηλής πυκνότητας (HDPE, LDPE), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) και το πολυστυρένιο (PS). Στην Ευρώπη συνήθως γίνεται χρήση πολυπροπυλενίου (PP), ενώ σε μικρότερο ποσοστό χρησιμοποιείται και το PVC. Αντίθετα στον υπόλοιπο κόσμο υπάρχει προτίμηση στο πολυαιθυλένιο (PE), το οποίο στις περισσότερες περιπτώσεις είναι ανακυκλωμένο. Βέβαια, για πιο απαιτητικές εφαρμογές μπορεί να υπάρχει η

ανάγκη χρησιμοποίησης καινούριων πλαστικών. Γενικότερα όμως, ο συνδυασμός των λιγνινοκυτταρινικών υλικών με ανακυκλωμένα πλαστικά είναι κάτι που επιδιώκεται, προκειμένου να βοηθηθεί ο περιορισμός του τεράστιου οικολογικού προβλήματος διαχείρισης των πλαστικών αποβλήτων, καθώς αυτά αποτελούν ένα σημαντικό μέρος των δημοτικών απορριμμάτων, τόσο με βάση τη μάζα, όσο και τον όγκο τους.

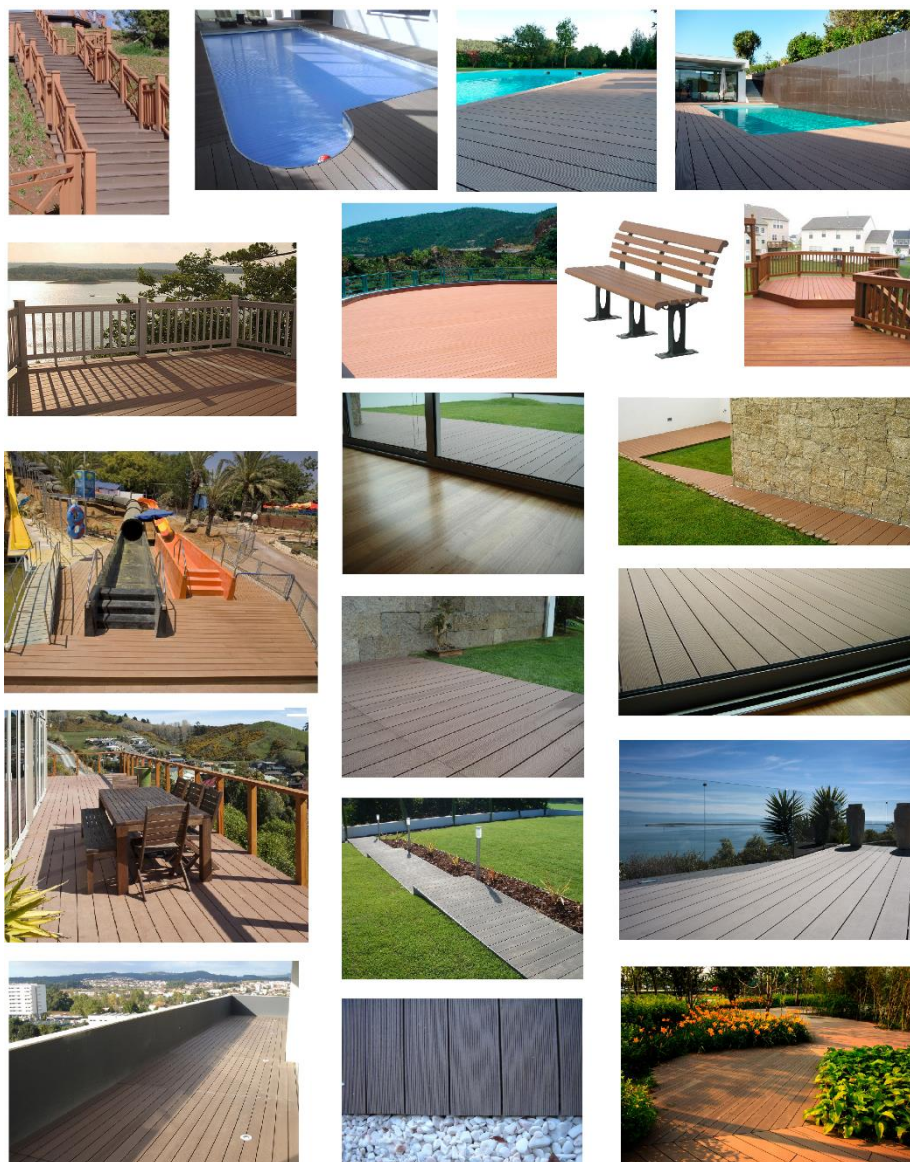
Οι μηχανικές και φυσικές ιδιότητες των WPCs, όπως η αντοχή, η σκληρότητα, η πυκνότητα και το χρώμα καθώς και τα περιβαλλοντικά οφέλη που αναφέρθηκαν παραπάνω, αποτελούν σημαντικά χαρακτηριστικά και κίνητρα για τη χρήση τους στις διάφορες εφαρμογές. Οι βασικοί τομείς που βρίσκουν εφαρμογή τα WPCs είναι :

- Η αυτοκινητοβιομηχανία, που επωφελείται από το χαμηλό ειδικό τους βάρος σε σχέση με τα ενισχυμένα με ανόργανες ουσίες προϊόντα.
- Τα οικιακά προϊόντα, που επωφελούνται από την αισθητική των συγκεκριμένων υλικών, τα οποία παρόλο που μοιάζουν με ξύλο, μπορούν να επεξεργαστούν όπως τα πλαστικά.
- Οι δομικές κατασκευές, όπως τα καταστρώματα και οι σκεπές, που επωφελούνται από την ξυλώδη εμφάνιση, αλλά και από τις βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με τα συμβατικά πλαστικά.

Γενικότερα, τα WPCs μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή προϊόντων, τα οποία μέχρι τώρα κατασκευάζονταν από ξύλο ή PVC, όπως : καταστρώματα και αποβάθρες, σανίδια και πατώματα, σκάλες, περιφράξεις και πάσσαλοι περιφράξεων, κιγκλιδώματα, παγκάκια, κάθετες και οριζόντιες εξωτερικές επενδύσεις, αρχιτεκτονικά προφίλ, περσίδες, είδη κήπου, πλαίσια πορτών και παραθύρων, κουφώματα, ράφια, ντουλάπια κουζίνας και πάγκοι εργασίας, έπιπλα γραφείου, παλέτες, διάφορα εξαρτήματα αυτοκινήτων κ.α. Μάλιστα τα WPCs αποτελούν μία εναλλακτική λύση για κατασκευές, στις οποίες παλιότερα χρησιμοποιούνταν μασίφ ξύλο εμποτισμένο με άλατα CCA (χρώμιο, χαλκός, αρσενικό) ή CCB (χρώμιο, χαλκός, βόριο), καθώς τα άλατα χρωμίου και αρσενικού έχουν απαγορευθεί για χρήση σε διάφορες κατασκευές (παιδικές χαρές, προβλήτες-καταστρώματα, αυλές, διαδρόμους κ.α.), λόγω της τοξικότητας που παρουσιάζουν.

Προς το παρόν, το υψηλότερο ποσοστό των WPCs που παράγονται, αφορούν στον τομέα των κατασκευών και πιο συγκεκριμένα σε εφαρμογές για δάπεδα – καταστρώματα (decking) και για συστήματα κιγκλιδωμάτων [48]. Μικρότερες ποσότητες των εμπορικά παραγόμενων WPCs βρίσκουν εφαρμογές σε πλαίσια (πόρτες, παράθυρα), περιφράξεις, παλέτες μεταφοράς, κεραμίδια (στέγαση), διάφοροι πάσσαλοι, στόρια και ηχοπετάσματα. Επίσης, σημαντικό ποσοστό χρήσης των WPCs αφορά στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας, με εφαρμογές όπως σε εσωτερικές επενδύσεις σε πόρτες, στα διάφορα είδη ραφιών, στο χώρο αποσκευών κ.α. Τα σύνθετα αυτά όμως χρησιμοποιούν συνήθως μακρές ίνες κυτταρίνης και βρίσκονται σε διαφορετική κατηγορία τιμής, οπότε αποτελούν μια ξεχωριστή κατηγορία των σύνθετων προϊόντων και θα συζητηθούν ξεχωριστά.

Ο τομέας “decking” περιλαμβάνει διάφορες κατηγορίες με εφαρμογές όπως σε : σανίδες πατωμάτων – καταστρωμάτων, σκάλες, κολώνες, κουπαστές, διάφορα είδη κιγκλιδωμάτων, κάγκελα και άλλα μικρότερα εξαρτήματα. Τα συναντάει κανείς ευρέως σε δομές που συνδέονται με εξωτερικούς χώρους κατοικιών, καθώς και σε κατασκευές πάρκων, πισινών και γενικότερα σε κατασκευές σε παράκτιες περιοχές και σε περιπατητικές διαδρομές. Τα δάπεδα – καταστρώματα ορίζονται ως πλατφόρμες, οι οποίες είτε είναι συνδεδεμένες με κάποιο κτίριο είτε όχι, όπως στις περιπτώσεις των περιπατητικών διαδρομών, των διαβάσεων πεζών καθώς και σε προβλήτες, αποβάθρες και μαρίνες. Σύμφωνα με την “Principia Partners”, στις ΗΠΑ η ζήτηση για καταστρώματα (ξύλο και WPCs) το 2005 έφθασε στα 5,1 δισεκατομμύρια δολάρια, ή περίπου 4,0 δισεκατομμύρια πόδια μήκος σανίδων, και προβλέπεται να αυξηθεί στα 5,5 δισεκατομμύρια δολάρια και αντίστοιχα στα 4,2 δισεκατομμύρια γραμμικά πόδια το 2006 [47].



Σχήμα 2.15 Εφαρμογές εξωτερικών χώρων των WPCs.

Οι σανίδες ξύλου – πλαστικού, μπορούν να κατασκευασθούν από οποιουδήποτε είδους πλαστική ύλη. Ωστόσο, η πλειονότητα (πρακτικά σχεδόν όλες) οι σανίδες από WPCs που κατασκευάζονται και πωλούνται σήμερα, βασίζονται σε τρία πολυμερή : το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυπροπυλένιο (PP) και το χλωριούχο πολυβινύλιο (PVC) [48]. Ο λόγος για αυτό είναι απλός : καθώς οι σανίδες από WPCs ανταγωνίζονται στην αγορά εκείνες που είναι κατασκευασμένες από κοινή ξυλεία, η τιμή τους θα πρέπει να είναι στην ίδια κλίμακα. Σε πρακτικό επίπεδο, το κόστος τους δεν θα πρέπει να είναι περισσότερο από 2 έως 3 φορές υψηλότερο από εκείνο των ξύλινων σανίδων, με την όποια διαφορά στην τιμή να δικαιολογείται από παράγοντες όπως, η αισθητική (καλή εμφάνιση και απουσία κόμβων, θραυσμάτων, σκλήθρων, στρεβλώσεων), οι βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες, η καλή αντοχή, το χαμηλό κόστος συντήρησης, η έλλειψη της μικροβιακής αποικοδόμησης, η αντοχή σε τερμίτες, και ενδεχομένως ακόμη και η αντίσταση στη φωτιά. Πολλοί καταναλωτές είναι διατεθειμένοι να πληρώσουν ακριβότερα για να έχουν ένα τέτοιο υλικό στα δάπεδα – καταστρώματά τους. Μέχρι στιγμής, μόνο τα τρία πλαστικά που αναφέρθηκαν παραπάνω (PE, PP, και PVC) ταιριάζουν στην αντίστοιχη κατηγορία τιμολόγησης, κατέχοντάς παράλληλα τις απαραίτητες ιδιότητες ενός υλικού WPC ώστε να πληροί τους κτιριοδομικούς κανονισμούς.

Η κινεζική εταιρία “Zhejiang New Insight Industrial CO Ltd” (προμηθευτής των Ολυμπιακών Αγώνων του Πεκίνου και του Παγκοσμίου Κυπέλλου στη Νότια Αφρική) κατασκευάζει σύνθετα προϊόντα ξύλου – πλαστικών, όπως το Dragon Grand Wood® το οποίο είναι ένα πλαστικοποιημένο δάπεδο νέας γενιάς που αποτελείται από το συνδυασμό ανακυκλωμένου πλαστικού με φυσικές ίνες σκληρών ξύλων σε ποσοστό 60%. Τα φυσικά χαρακτηριστικά αυτού του WPC είναι η υψηλή αντοχή και ακαμψία, η αντιολισθητικότητα, η αντοχή στην τριβή, η αντοχή στη ανάφλεξη και η αντοχή στην υγρασία, ενώ είναι ανθεκτικό έναντι της μικροβιακής αποικοδόμησης αλλά και σε έντομα όπως τερμίτες. Λόγω της μειωμένης απορρόφησης υγρασίας και της βελτιωμένης θερμικής του σταθερότητας, οι διαστάσεις του παραμένουν στο χρόνο πιο σταθερές από εκείνες του φυσικού ξύλου. Με τη χρήση κατάλληλων προσθέτων είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό στην ηλιακή ακτινοβολία ενώ παρουσιάζει και θερμομονωτικές ιδιότητες (από -40 °C έως +70 °C). Όσον αφορά στα περιβαλλοντικά του χαρακτηριστικά, δεν περιέχει τοξικές και επικίνδυνες ουσίες, συντηρητικά, φορμαλδεΐδη ή βενζόλιο. Δεν μολύνει τον αέρα και το περιβάλλον. Είναι 100% ανακυκλώσιμο και επαναχρησιμοποιήσιμο ενώ μπορεί να είναι και βιοαποικοδομήσιμο. Το WPC δάπεδο Dragon Grand Wood είναι αντιπροσωπευτικό των δαπέδων WPCs και στην αφή δείχνει και μοιάζει σαν φυσικό ξύλο, χωρίς σκλήθρες. Η επεξεργασία του είναι πολύ εύκολη καθώς είναι αντίστοιχη με εκείνη του κοινού ξύλου. Μπορεί να κοπεί, πλανιστεί, κολληθεί, καρφωθεί ή βιδωθεί και επομένως παρέχει πολύ εύκολη τοποθέτηση. Όπως και τα περισσότερα WPCs διατίθεται σε ποικιλία χρωμάτων, ενώ δεν χρειάζεται συντήρηση και βάψιμο καθώς έχει πολύ μεγάλη σταθερότητα στο χρώμα. Στον πίνακα 2.2 παρουσιάζονται τα βασικά του χαρακτηριστικά καθώς και τα ζητούμενα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει ένα WPC για “decking” εφαρμογές.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2.2

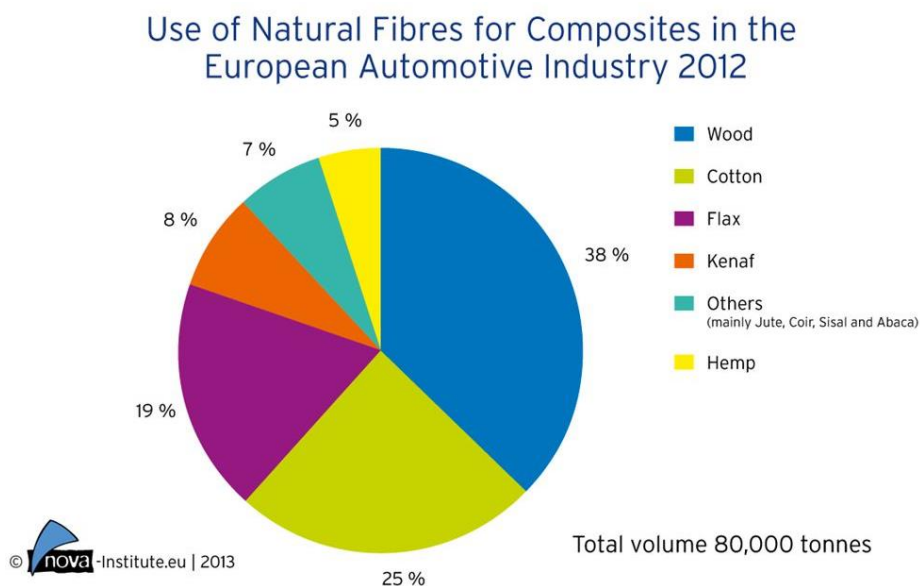
Δοκιμή	Ζητούμενα χαρακτηριστικά κατά LY/T1613-2004	Αποτελέσματα κατά WOJ20060580
Περιεκτικότητα σε νερό	≤ 2	0,4
Σκληρότητα κατά Rockweel	≥ 58	68
Διόγκωση πάχους από απορρόφηση νερού	≤ 1	0,2
Αντοχή σε στατική κάμψη	≥ 20	24
Μέτρο ελαστικότητας κάμψης	≥ 1800	2565
Αντοχή στην τριβή	≤ 0,08	0,08
Επίπτωση χτυπήματος σε χαμηλή θερμοκρασία	≤ 1	1
Κατάσταση μετά από θέρμανση	± 2,5	± 0,5
Αλλαγή μήκους σε εναλλασσόμενη υψηλή-χαμηλή θερμοκρασία	± 0,2	± 0,2
Ικανότητα συγκράτησης βίδας	≥ 800	1251
Εμφάνιση μετά από θέρμανση	Χωρίς φυσαλίδες, γρατζουνιές και στίγματα	Χωρίς φυσαλίδες, γρατζουνιές και στίγματα

Στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας, όπως και στους τομείς των μεταφορών και της συσκευασίας, επιδιώκεται η χρήση των WPCs καθώς μερικά από τα βασικά τους πλεονεκτήματα είναι το υψηλό μέτρο ελαστικότητας (ακαμψία), η χαμηλή πυκνότητα (χαμηλό βάρος) και το χαμηλό κόστος. Στους τομείς αυτούς, το χαμηλό βάρος είναι ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας καθώς συνεπάγεται άμεσα την εξοικονόμηση καυσίμων. Στην αυτοκινητοβιομηχανία, μια από τις περισσότερο δοκιμασμένες και ευρέως διαδεδομένες χρήσεις των συνθέτων υλικών με φυσικές ίνες, είναι σε εσωτερικά εξαρτήματα οχημάτων. Η κύρια εφαρμογή για τα σύνθετα υλικά με φυσικές ίνες είναι στις εσωτερικές επενδύσεις σε πόρτες, σε οχήματα με υψηλής αξίας εσωτερικό χώρο. Επίσης, σύνθετα υλικά ξύλου – πλαστικού χρησιμοποιούνται στα όποια είδη ραφιού υπάρχουν στο όχημα, στις εσωτερικές επενδύσεις του χώρου αποσκευών και του χώρου στον οποίο βρίσκεται η ρεζέρβα.

Όσον αφορά στη διαδικασία παρασκευής, η χύτευση με συμπίεση των σύνθετων υλικών με ίνες ξύλου (ή φυσικές ίνες), είναι μια καθιερωμένη και αποδεδειγμένη τεχνική. Παράγονται εξαρτήματα από σύνθετα υλικά σε εκτεταμένες ποσότητες, ελαφριού βάρους και υψηλής – ποιότητας, έτοιμα για εφαρμογή στα εσωτερικά μέρη της μεσαίας αλλά και της πολυτελούς κατηγορίας αυτοκινήτων.

Στο σχήμα 2.16 παρουσιάζεται ο συνολικός όγκος των 80.000 τόνων διαφόρων ειδών ινών ξύλου και φυσικών ινών που χρησιμοποιήθηκαν σε 150.000 τόνους σύνθετων υλικών σε επιβατικά αυτοκίνητα και φορτηγά, που παράχθηκαν στην Ευρώπη το 2012 (90.000 τόνοι συνθέτων φυσικών ινών και 60.000 τόνους WPCs). Σύνθετα υλικά από ανακυκλωμένο ίνες βαμβακιού χρησιμοποιούνται κυρίως

στις καμπίνες οδηγών των φορτηγών. Το υψηλότερο μερίδιο αγοράς κατέχουν οι ίνες ξύλου (wood flour) (ευρωπαϊκής προέλευσης), ενώ ακολουθούν οι ίνες από ανακυκλωμένο βαμβάκι (από την παγκόσμια αγορά) και οι ίνες λιναριού (ευρωπαϊκής προέλευσης).



Σχήμα 2.16 Ποσοστά χρήσης φυσικών ινών σε σύνθετα υλικά στον τομέα της ευρωπαϊκής αυτοκινητοβιομηχανίας για το έτος 2012.

Στην ευρωπαϊκή ένωση, το 2011 παρήχθησαν 15,7 εκατομμύρια επιβατικά αυτοκίνητα και επιπλέον 2 εκατομμύρια άλλα μηχανοκίνητα οχήματα (φορτηγά, μεταφορείς, μηχανές κ.α.). Λαμβάνοντας υπόψη ότι 30.000 τόνοι φυσικών ινών και 30.000 τόνοι ινών ξύλου χρησιμοποιήθηκαν σε 15,7 εκατομμύρια επιβατικά αυτοκίνητα, τότε κάθε επιβατικό αυτοκίνητο στην Ευρώπη περιέχει κατά μέσο όρο περίπου 1,9 κιλά φυσικές ίνες και αντίστοιχα, 1,9 κιλά ίνες ξύλου, δηλαδή συνολικά σχεδόν 4 κιλά ίνες φυσικής προέλευσης ανά αυτοκίνητο. Από τεχνική άποψη, είναι δυνατή η αξιοποίηση ακόμα πολύ μεγαλύτερων ποσοτήτων. Άλλωστε ήδη κατασκευάζονται με επιτυχία οχήματα με σημαντικά μεγαλύτερες ποσότητες, όπως με 20 kg φυσικών ινών και ινών ξύλου. Βέβαια, η ανάπτυξη της αγοράς εξαρτάται επίσης από το εκάστοτε πολιτικό πλαίσιο. Κάθε κίνητρο για τη χρήση των φυσικών ινών και των ινών ξύλου στην ευρωπαϊκή αυτοκινητοβιομηχανία θα μπορούσε να βοηθήσει στην επέκταση του υπάρχοντος ποσού των 30.000 τόνων/έτος (ξεχωριστά για τις φυσικές και τις ίνες ξύλου). Μελέτες δείχνουν ότι τεχνολογικά είναι δυνατή ακόμα και μία αύξηση έως και πέντε φορές, που σημαίνει 150.000 τόνους/έτος για κάθε τύπο ινών, με άμεσα περιβαλλοντικά οφέλη [49].

Τα πλεονεκτήματα χρήσης τέτοιων υλικών περιλαμβάνουν την ελαφριά κατασκευή, τη συμπεριφορά κατά το τρακάρισμα, την αντίσταση στην παραμόρφωση, την ικανότητα πλαστικοποίησης και δεδομένου της απόδοσής τους, την τιμή τους. Επίσης, συνέχεια διερευνώνται τρόποι βελτιστοποίησης των

διαδικασιών παραγωγής, προκειμένου για παράδειγμα να μειωθούν τα διάφορα αποκόμματα και επομένως να μειωθεί και η απαραίτητη ποσότητα πρώτης ύλης, αλλά και να βρεθούν τρόποι ανακύκλωσης των απορριμμάτων. Από το έτος 2009, εξαρτήματα που παρήχθησαν με νέες βελτιωμένες διαδικασίες χύτευσης με συμπίεση, παρουσίασαν περαιτέρω μείωση του βάρους διατηρώντας παράλληλα όλες τις καλές τους ιδιότητες, οδηγώντας σε παγκόσμια αύξηση του ενδιαφέροντος για τη χρήση των WPCs στα νέα μοντέλα αυτοκινήτων. Έτσι στις μέρες μας, διαθέτοντας ακόμα πιο προηγμένη τεχνολογία, τιμές βάρους επιφανείας κάτω από τα 1.500 g/m^2 (με θερμοπλαστικά πολυμερή) ή ακόμη και έως τα 1.000 g/m^2 (με θερμοσκληρυνόμενα) είναι δυνατό να επιτευχθούν, παρέχοντας υλικά με εξαιρετικές ιδιότητες σε σύγκριση με τα καθαρά πλαστικά ή τα σύνθετα υλικά με ίνες γυαλιού.



Σχήμα 2.17 Παλέτες μεταφοράς από WPC (60% wood flour, 30-35% Grade A HDPE, 5-10% πρόσθετα).



Σχήμα 2.18 Εξαρτήματα από σύνθετα υλικά με φυσικές ίνες και WPCs στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας.

Κεφάλαιο 3

Πειραματικό Μέρος

3.1 Παρασκευή των υλικών

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής παρασκευάσαμε σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας προκειμένου να εκτελέσουμε δοκιμές που θα μας επιτρέψουν τη μελέτη των θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους, καθώς και τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών τους στην απορρόφηση νερού. Εκτελέσαμε δοκιμές και για το υλικό της μήτρας προκειμένου να συγκρίνουμε και να προσδιορίσουμε την ενίσχυση και την αλλαγή στην συμπεριφορά που επέφερε η προσθήκη των εγκλεισμάτων. Η πολυμερική μήτρα ήταν πολυπροπυλένιο και ως εγκλείσματα χρησιμοποιήθηκαν ίνες ξύλου (wood flour) σε διαφορετικές περιεκτικότητες, καθώς και νανοπηλός (nanoclay) μοντομοριλλονίτη (montmorillonite – MMT) από συσκευασία *master batch*. Ως παράγοντα σύζευξης χρησιμοποιήσαμε μαλεϊκό ανυδρίτη (αλλιώς μηλεϊνικός ανυδρίτης) (Maleic Anhydrite) ώστε να βελτιώσουμε την συμβατότητα του πλαστικού με το ξύλο.

Το πολυπροπυλένιο που χρησιμοποιήσαμε ήταν το “Polypropylene RB709CF”, το οποίο παράγεται από την αυστριακή εταιρία “BOREALIS AG”, τον δεύτερο μεγαλύτερο στην Ευρώπη (και τον όγδοο παγκοσμίως) παραγωγό πολυαιθυλενίου (PE) και πολυπροπυλενίου (PP). Το Polypropylene RB709CF δεν περιέχει πρόσθετα και έχει εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες, χαμηλή θερμοκρασία έναρξης σφράγισης, ευρύ παράθυρο σφράγισης και καλή ακαμψία. Οι βασικές φυσικές του ιδιότητες παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1. Στον πίνακα 3.2 παρουσιάζονται συγκεκριμένες χαρακτηριστικές τιμές που αφορούν σε φιλμ πάχους 50 μm και έχουν μετρηθεί από την εταιρία Borealis.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1

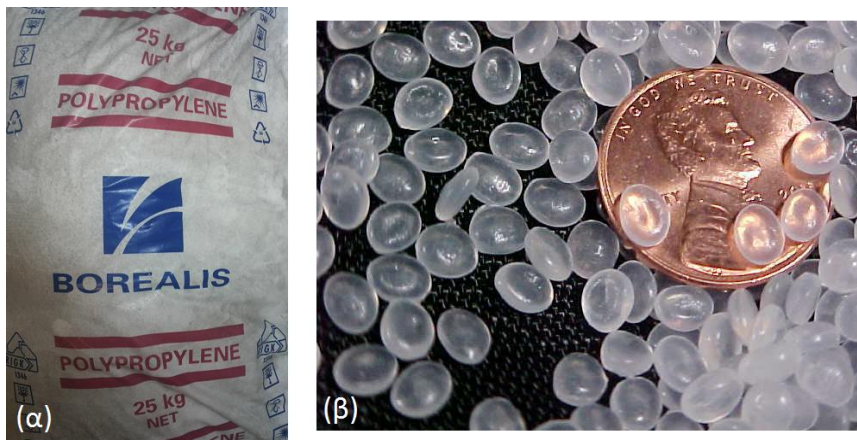
Physical Properties		
Property	Typical Value	Test Method
	<small>Data should not be used for specification work</small>	
Melt Flow Rate (230 °C/2,16 kg)	1,5 g/10min	ISO 1133
Flexural Modulus ¹	650 MPa	ISO 178
Melting temperature (DSC)	140 °C	ISO 11357-3
Molecular weight distribution	Medium	

¹ Measured on injection moulded specimens, conditioned at 23 °C and 50 % relative humidity.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2

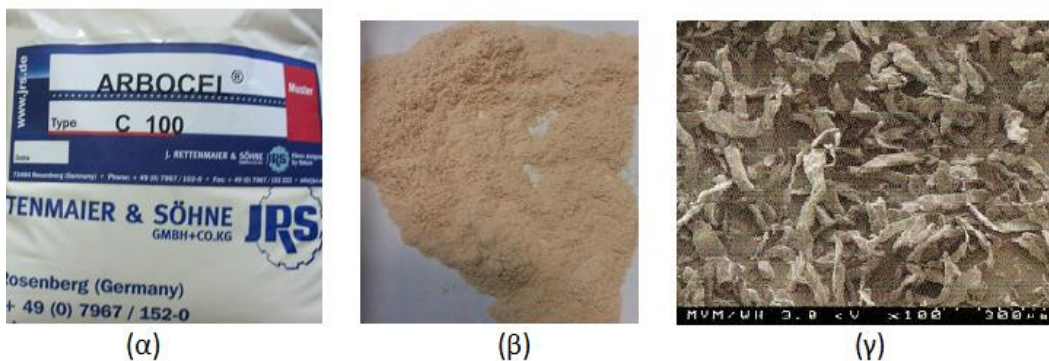
Property		Typical Value <small>Data should not be used for specification work</small>	Test Method
Dart Drop		80 g	ISO 7765-1
Instrumented puncture test	Total Penetration Energy	6 J/mm	ISO 7765-2
Haze		< 4 %	ASTM D 1003
Gloss at 20 degree (of arc)		> 80	ASTM D 2457
Tensile Strain at Break	MD	600 %	ISO 527-3
Tensile Strain at Break	TD	600 %	ISO 527-3
Tensile Strength	MD	35 MPa	ISO 527-3
Tensile Strength	TD	30 MPa	ISO 527-3
Tensile Modulus	MD	800 MPa	ISO 527-3
Tensile Modulus	TD	750 MPa	ISO 527-3
Coefficient of friction (Film/Film)		> 0,7	ISO 8295

Το Polypropylene RB709CF βρισκόταν σε αεροστεγή συσκευασία (Σχήμα 3.1), φυλασσόμενο σύμφωνα με τα πρότυπα αποθήκευσης για το RB709CF, σε ξηρές συνθήκες σε θερμοκρασίες κάτω των 50 °C και προστατευμένο από την υπεριώδη ακτινοβολία, καθώς ακατάλληλες συνθήκες αποθήκευσης ενδεχομένως να εκκινήσουν διαδικασίες αποικοδόμησης (δημιουργία οσμών και χρωματικές αλλαγές) που μπορούν να επιφέρουν αρνητικές μεταβολές στις φυσικές ιδιότητες του προϊόντος. Το υλικό είχε τη μορφή μικρών σφαιριδίων (pellet), των οποίων η μορφή και το σχετικό μέγεθος παρουσιάζονται στο σχήμα 3.1(β).



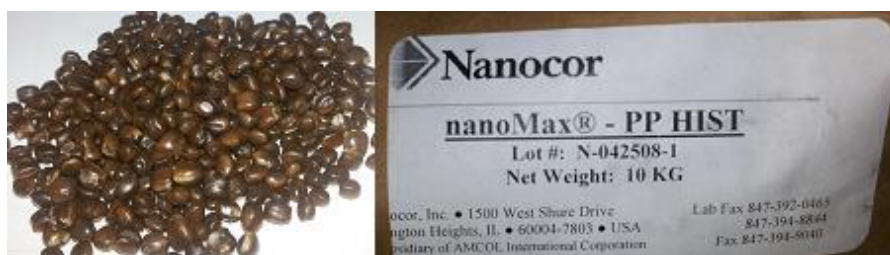
Σχήμα 3.1 Το Polypropylene RB709CF. (α) Συσκευασία, (β) Μορφή και σχετικό μέγεθος των “pellet” πολυπροπυλενίου.

Οι ίνες ξύλου (wood flour) που χρησιμοποιήσαμε ως έγκλεισμα, ήταν το wood flour “ARBOCEL C 100” της γερμανικής εταιρίας “JRS - J. RETTENMAIER & SÖHNE”. Το ARBOCEL C 100 έχει ως πρώτη ύλη ακατέργαστη κυτταρίνη και όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 3.2, είναι σχετικά ανοιχτόχρωμο, πολύ λεπτόκοκκο και μορφολογικά στο γυμνό μάτι, μοιάζει με κοινό αλεύρι. Στην πραγματικότητα, τα σωματίδια του wood flour έχουν τη μορφή ασυνεχών ινών, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 3.2(γ). Τα βασικά χαρακτηριστικά του, δίνονται από την εταιρία παρασκευής, με το μέσο μέγεθος των σωματιδίων να κυμαίνεται από 70 έως 150 μm, ενώ η πυκνότητά του να είναι από 140 έως 200 g/L.



Σχήμα 3.2 Το wood flour ARBOCEL C 100. (α) Συσκευασία, (β) Μορφολογία, (γ) Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM).

Τα εγκλείσματα από μοντμοριλλονίτη (montmorillonite – MMT), συχνά αναφερόμενος και ως νανοπηλός (nano-clay), που χρησιμοποιήσαμε ήταν από το masterbatch “nanoMax – PP HIST” της αμερικανικής εταιρίας “Nanocor” (θυγατρική της αμερικάνικης “AMCOL International Corporation”). Το masterbatch περιέχει πολυπροπυλένιο με nano-clay σε αναλογία 50%, σε μορφή σφαιριδίων (pellet).



Σχήμα 3.3 Masterbatch “nanoMax – PP HIST”, πολυπροπυλένιο με nano-clay σε αναλογία 50%, σε μορφή pellet.

Στον πίνακα 3.3 παρουσιάζονται τα υλικά που παρασκευάστηκαν, η βασική τους σύνθεση, καθώς και η σύντομη ονομασία τους που χρησιμοποιείται στα πλαίσια αυτής της εργασίας.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.3

Συνοτομογραφία	Πλήρης ονομασία υλικού	Σύνθεση
PP	Πολυπροπυλένιο	Polypropylene RB709CF
PPWF20	Πολυπροπυλένιο με 20% περιεκτικότητα σε ίνες ξύλου	RB709CF - ARBOCEL C100
PPWF30	Πολυπροπυλένιο με 30% περιεκτικότητα σε ίνες ξύλου	RB709CF - ARBOCEL C100
PPWF40	Πολυπροπυλένιο με 40% περιεκτικότητα σε ίνες ξύλου	RB709CF - ARBOCEL C100

PPMMT5	Πολυπροπυλένιο με 5% περιεκτικότητα σε μοντμοριλλονίτη	RB709CF - nanoMax-PP HIST
PPMMT7	Πολυπροπυλένιο με 7% περιεκτικότητα σε μοντμοριλλονίτη	RB709CF - nanoMax-PP HIST

3.1.1 Διαδικασία παρασκευής

Η παρασκευή των υλικών πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο σύνθετων πολυμερικών υλικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Σε όλες τις διαδικασίες της παρασκευής των υλικών, τηρήθηκαν οι κανόνες υγιεινής και τα προβλεπόμενα μέτρα ασφαλείας, με μάσκες για τις σκόνες και τις αναθυμιάσεις των τηγμάτων, γυαλιά προστασίας και ειδικά πυρίμαχα γάντια για την αποφυγή εγκαυμάτων στις διατάξεις υψηλών θερμοκρασιών.

3.1.1.1 Ξήρανση των υλικών

Καθώς η υπερβολική υγρασία μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των υπό μελέτη υλικών, χρησιμοποιήθηκε ειδικός κλίβανος ξήρανσης της γερμανικής εταιρίας “WTB Binder Labortechnik GmbH”, στον οποίο το σύνθετο πολυμερικό δοκίμιο παρέμενε για 4 ώρες στους 70 °C. Επίσης, κατά τη διαδικασία παρασκευής των σύνθετων με ίνες ξύλου (wood flour composites), πριν την προσθήκη του wood flour στην πολυμερική μήτρα, ήταν απαραίτητη η απομάκρυνση της περιττής υγρασίας από το wood flour. Η ξήρανση του wood flour πραγματοποιήθηκε στον ειδικό φούρνο με τη θερμοκρασία ρυθμισμένη στους 80 °C και με χρόνο παραμονής 24 ώρες. Αντίστοιχη διαδικασία ξήρανσης στους 50 °C για 24 ώρες ακολουθήθηκε και στις δοκιμές απορρόφησης νερού, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D570-98.



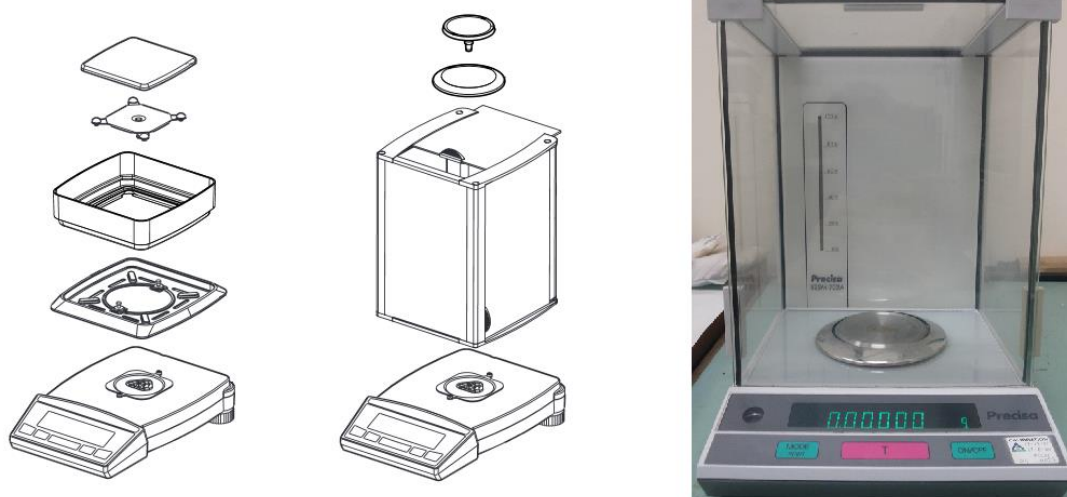
Σχήμα 3.4 Ο κλίβανος της γερμανικής εταιρίας “WTB Binder Labortechnik GmbH” που χρησιμοποιήθηκε για την ξήρανση των υλικών.

3.1.1.2 Ζύγιση των υλικών

Κατά την παρασκευή σύνθετων πολυμερικών υλικών απαιτείται μια υψηλής ποιότητας διάταξη ζύγισης, ώστε να μην υπάρξει ασυμφωνία στις προβλεπόμενες αναλογίες (περιεκτικότητες) του τελικού προϊόντος. Η υψηλή ακρίβεια ζύγισης και επαναληψιμότητα των μετρήσεων, είναι καθοριστικός παράγοντας, καθώς λάθος στις αναλογίες μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές αλλοιώσεις των ιδιοτήτων του τελικού προϊόντος.

Η ζύγιση των υλικών μας, πραγματοποιήθηκε στον ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας “925M-202A” της ελβετικής εταιρίας “Precisa”. Η υψηλή διακριτική ικανότητα του ζυγού επιτρέπει μετρήσεις υψηλής ακρίβειας πέντε δεκαδικών ψηφίων. Επίσης, ο ζυγός αυτός διαθέτει διάφανα τοιχώματα που περικλείουν το υπό ζύγιση δοκίμιο, προκειμένου να μην επηρεάζεται η τιμή της μέτρησης από εξωτερικούς παράγοντες όπως η υγρασία και η εναπόθεση σκόνης. Τα βασικά στοιχεία καθώς και μια πραγματική εικόνα του ηλεκτρονικού ζυγού ακριβείας παρουσιάζονται στο σχήμα 3.5.

Πριν από τη ζύγιση, τοποθετούμε στον ζυγό το δοχείο (άδειο) που θα χρησιμοποιηθεί για τη τοποθέτηση του υπό ζύγιση υλικού. Μηδενίζουμε την ένδειξη του ζυγού πατώντας το κουμπί “T” (Tare, απόβαρο) (Σχήμα 3.5) προκειμένου να αφαιρεθεί από την επικείμενη μέτρηση το βάρος του σκεύους και ο ζυγός να είναι έτοιμος για μέτρηση.



Σχήμα 3.5 Βασικά στοιχεία και πραγματική εικόνα του ηλεκτρονικού ζυγού ακριβείας της ελβετικής εταιρίας “Precisa”.

Σημειώνουμε ότι, προκειμένου ο ζυγός να λειτουργεί σωστά, η τοποθέτηση του πρέπει να γίνεται σε ελεύθερη δονήσεων, ακριβώς επίπεδη επιφάνεια. Το επίπεδο οριζοντίωσης του ζυγού ελέγχεται με τη βοήθεια μιας «φουσαλίδας επιπέδου» (αλφάδι), ενώ δύο ειδικά ρυθμιζόμενα πόδια παρέχουν την δυνατότητα αντιστάθμισης των πιθανών μικρών υψομετρικών διαφορών, που ενδεχομένως να υπάρχουν στην επιφάνεια στην οποία είναι τοποθετημένος ο ζυγός. Τα δύο πόδια-βίδες, πρέπει να ρυθμιστούν κατάλληλα ώστε η φουσαλίδα αέρα να βρίσκεται ακριβώς στο κέντρο του γυαλιού παρατήρησης οριζοντίου επιπέδου, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 3.6(β).

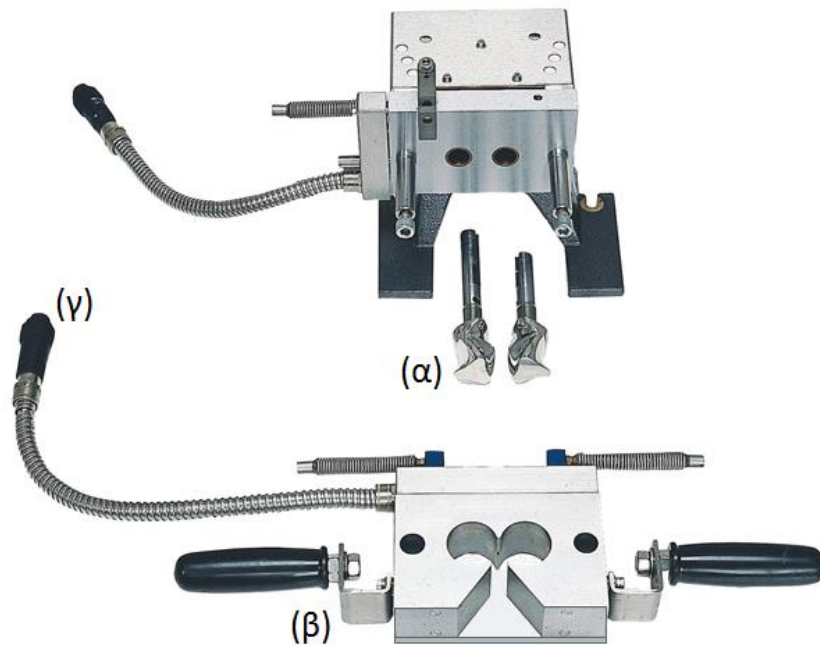


Σχήμα 3.6 Φουσαλίδα ελέγχου οριζοντίου επιπέδου του ζυγού Precisa.
(α) Λάθος και (β) σωστή τοποθέτηση αντίστοιχα.

3.1.1.3 Ανάμιξη συστατικών και ομογενοποίηση του νέου σύνθετου υλικού

Έχοντας προετοιμάσει κατάλληλα τα υλικά μας και έχοντας προσδιορίσει με ακρίβεια τις απαιτούμενες αναλογίες, περνάμε στο πιο ουσιαστικό στάδιο της παρασκευής των υλικών. Στο στάδιο αυτό πραγματοποιείται η τήξη, η ανάμιξη των συστατικών και η ομογενοποίηση του μίγματος, προκειμένου να προκύψει ουσιαστικά το τελικό (σύνθετο) προϊόν.

Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιούμε έναν αναμεικτήρα (αναδευτήρα) τύπου “BRABENDER PLASTI-CORDER” της γερμανικής εταιρίας “ Brabender GmbH & Co.KG”. Τα βασικά στοιχεία του αναμεικτήρα Brabender παρουσιάζονται στο σχήμα 3.7. Μια πραγματική, συνολική εικόνα της διάταξης παρουσιάζεται στο σχήμα 3.9. Ο αναμεικτήρας Brabender, περιστρέφει τους δύο μεταλλικούς πείρους (κυλίνδρους) (Σχήμα 3.7(α)) σε προκαθορισμένη ταχύτητα περιστροφής (RPM), μέσα στον υποδοχέα εισαγωγής των υλικών που προκύπτει από τα εξαρτήματα του σχήματος 3.7(β). Ο χώρος ανάδευσης έχει όγκο περίπου 35 cm³ που αντιστοιχεί σε προσθήκη υλικού βάρους περίπου 40 g. Η ακριβής τιμή εξαρτάται φυσικά από το ειδικό βάρος του υπό μελέτη υλικού. Η ταχύτητα περιστροφής του μηχανισμού ανάδευσης ρυθμίστηκε στα 40 RPM. Το “παράθυρο” ανάδευσης, στο οποίο προστίθενται τελικά τα υλικά, παρουσιάζεται στο σχήμα 3.8, σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας.



Σχήμα 3.7 Τα βασικά στοιχεία του αναμεικτήρα Brabender. (α) Πείροι ανάδευσης, (β) θάλαμος ανάμιξης και (γ) σωλήνες κυκλοφορίας λαδιού.

Η διαδικασία ανάμιξης, απαιτεί την έναρξη της συσκευής τουλάχιστον μισή ώρα νωρίτερα προκειμένου να έχουν επιτευχθεί οι απαιτούμενες θερμοκρασίες, ομοιόμορφα σε όλα τα μεταλλικά εξαρτήματα. Η συσκευή θερμαίνει λάδι σε επιλεγμένη θερμοκρασία, το οποίο - με τη βοήθεια αντλίας - ρέει από τους σωλήνες που απεικονίζονται στο σχήμα 3.7(γ) (και 3.9) στο εσωτερικό όλων των μεταλλικών εξαρτημάτων που έρχονται σε επαφή με το θάλαμο ανάμιξης. Η θερμοκρασία του λαδιού ρυθμίστηκε στους 180 °C (πέραν του σημείου τήξης των προς μελέτη υλικών), με αποτέλεσμα οι περεταίρω χειρισμοί του μηχανήματος να πραγματοποιήθηκαν κάνοντας χρήση ειδικών πυρίμαχων γαντιών για την αποφυγή εγκαυμάτων λόγω των υψηλών θερμοκρασιών.



Σχήμα 3.8 Το “παράθυρο” ανάδευσης, από όπου εισάγονται τα υλικά, σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας.



Σχήμα 3.9 Συνολική εικόνα του αναμεικτήρα “Brabender Plasti-Corder”.

Έχοντας έτοιμες τις πρώτες ύλες, μετά τις διαδικασίες ξήρανσης και ζύγισης, και όταν ο θάλαμος ανάμιξης του Brabender έχει λάβει την επιθυμητή θερμοκρασία, ενεργοποιούμε τον μηχανισμό ανάδευσης στα 40 RPM και είμαστε έτοιμοι για τις διαδικασίες της τήξης, ανάμιξης και ομογενοποίησης του μίγματος. Πρώτα παρασκευάσαμε δοκίμια με μοναδικό συστατικό την μήτρα πολυπροπυλενίου, προσθέτοντας με αργό ρυθμό στο παράθυρο ανάδευσης του αναμεικτήρα Brabender, μικρά σφαιρίδια (pellet) πολυπροπυλενίου “Polypropylene RB709CF” της αυστριακής εταιρίας “BOREALIS AG”. Ο αργός ρυθμός προσθήκης υλικών είναι σημαντικός για τη βέλτιστη τήξη, την αποφυγή συσσωματωμάτων, την καλή τελική ομογενοποίηση και την αποφυγή απωλειών υλικού που θα επηρέαζε τις τελικές αναλογίες ανάμιξης.

Κατά την παρασκευή των σύνθετων με ίνες ξύλου (wood flour composites), όπως αναφέρθηκε πρώτα είχε πραγματοποιηθεί η ξήρανση του wood flour και η ζύγιση των κατάλληλων ποσοτήτων ώστε το τελικό σύνθετό μας να έχει την εκάστοτε ζητούμενη περιεκτικότητα. Επίσης υπολογίστηκε και ποσότητα 2 % περιεκτικότητας σε μαλεϊκό ανυδρίτη (ή μηλεϊνικός ανυδρίτης) (Maleic Anhydrite) ώστε να βελτιωθεί η συμβατότητα του πλαστικού με το ξύλο. Αρχικά, προσθέσαμε με αργό ρυθμό στο παράθυρο ανάδευσης του αναμεικτήρα το pellet πολυπροπυλενίου και περιμέναμε μερικά λεπτά να τηχθεί και να ομογενοποιηθεί. Στη συνέχεια, ακολούθησε η προσθήκη του μαλεϊκού ανυδρίτη και περιμέναμε μερικά λεπτά να ομογενοποιηθεί το μίγμα. Τέλος, προσθέσαμε - πάλι με αργό ρυθμό - και τις ίνες ξύλου, το wood flour “ARBOCEL C 100” της γερμανικής εταιρίας “JRS - J. RETTENMAIER & SÖHNE”. Έπειτα από μερικά λεπτά το μίγμα είχε ομογενοποιηθεί και το σύνθετο μας ήταν έτοιμο.

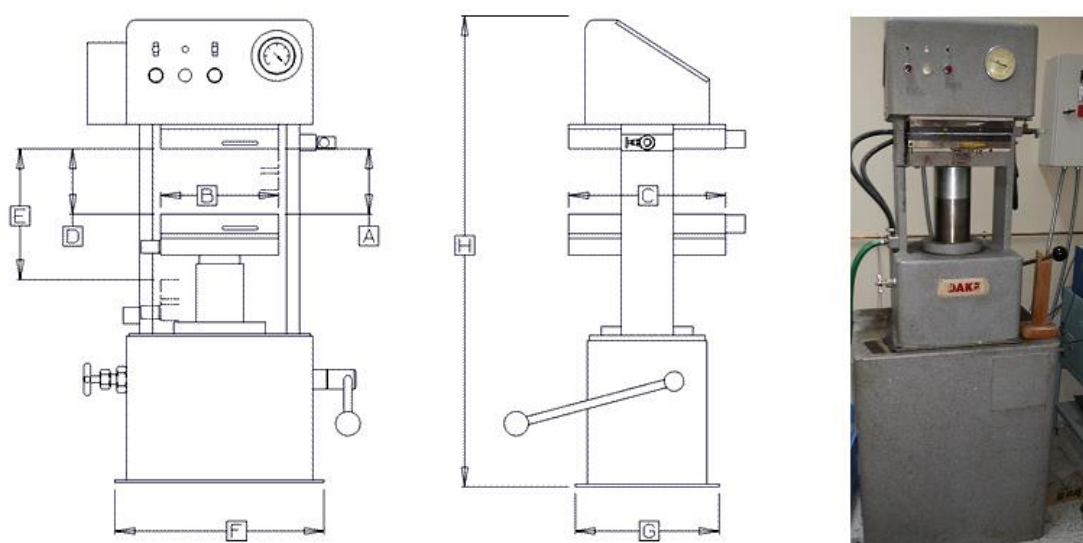
Για την παρασκευή των νανοσύνθετων πολυπροπυλενίου με νανο-πηλό (nano-clay) χρησιμοποιήσαμε το masterbatch “nanoMax – PP HIST” της αμερικανικής εταιρίας “Nanocor”. Τα εγκλείσματα από nano-clay είναι ουσιαστικά μοντμοριλλονίτης (montmorillonite, MMT). Το masterbatch περιέχει πολυπροπυλένιο με nano-clay σε αναλογία 50%, σε μορφή μικρών σφαιριδίων (pellet). Μετά τη ζύγιση των κατάλληλων ποσοτήτων ώστε το τελικό σύνθετό μας να έχει την εκάστοτε ζητούμενη περιεκτικότητα, προσθέσαμε με αργό ρυθμό στο παράθυρο ανάδευσης του αναμεικτήρα Brabender, το pellet πολυπροπυλενίου και περιμέναμε μερικά λεπτά να

τηγθεί και να ομογενοποιηθεί. Στη συνέχεια ακολούθησε - πάλι με αργούς ρυθμούς - η προσθήκη του nano-clay. Έπειτα από μερικά λεπτά, το μίγμα είχε ομογενοποιηθεί και επομένως το νανοσύνθετο πολυπροπυλενίου με MMT είχε παρασκευαστεί.

3.1.1.4 Μορφοποίηση των υλικών

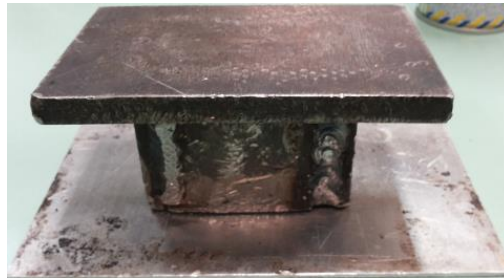
Η αρχική μορφοποίηση των υλικών πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της θερμοπρέσσας του εργαστηρίου. Η θερμοπρέσσα ήταν της αμερικανικής εταιρίας "DAKE", με πλάκες τετραγωνικής διατομής πλευράς περίπου 32 cm μέγιστης δυνατότητας άσκησης βάρους 50 tn, μέγιστης θερμοκρασίας πλακών στους 315 °C και 7200 Watts ισχύος ανά πίεση. Για τη θέρμανση των πλακών της μηχανής χρησιμοποιείται εξωτερικό σύστημα θερμού λαδιού. Το βασικό σχηματικό διάγραμμα καθώς και μια πραγματική εικόνα της θερμοπρέσσας παρουσιάζονται στο σχήμα 3.10.

Για την μορφοποίηση των υλικών προοριζόμενα για τις δοκιμές DSC, DMA, εφελκυσμού και απορρόφησης νερού ακολουθήθηκαν οι εξής διαδικασίες. Αρχικά, η θερμοκρασία των πλακών της θερμοπρέσσας ρυθμίστηκε στους 110 °C. Το ομογενοποιημένο από το Brabender μίγμα, τοποθετήθηκε ανάμεσα σε δύο μεταλλικές πλάκες ψεκασμένες με αντικολλητικό που είχαν το ρόλο καλουπιού. Οι δύο μεταλλικές πλάκες με το υλικό τοποθετήθηκαν στην θερμοπρέσσα και η πίεση επιλέχθηκε στους 12 tn. Η τελική μορφή του υλικού μας ήταν ένα ορθογώνιο φύλλο πάχους περίπου 1 mm. Στη συνέχεια, ανάλογα με τις ανάγκες της εκάστοτε πειραματικής δοκιμής, ακολουθήθηκαν περαιτέρω διαδικασίες μορφοποίησης όπως για παράδειγμα η παρασκευή δοκιμίων τύπου "dog-bone" στις δοκιμές εφελκυσμού, όπως περιγράφονται στο «Κεφάλαιο 4 – Πειραματικές Μέθοδοι».



Σχήμα 3.10 Βασικό σχηματικό διάγραμμα και πραγματική εικόνα της θερμοπρέσσας της αμερικανικής εταιρίας "DAKE".

Η μορφοποίηση των υλικών για τις δοκιμές κρούσης, πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια. Η θερμοκρασία των πλακών της θερμοπρέσσας DAKE ρυθμίστηκε στους 110 °C, ενώ το ομογενοποιημένο από το Brabender μίγμα τοποθετήθηκε στο μεταλλικό καλούπι που παρουσιάζεται στο σχήμα 3.11. Το καλούπι με το υλικό τοποθετήθηκαν στην θερμοπρέσσα και η πίεση επιλέχθηκε στους 12 tn. Στο τέλος του πρώτου σταδίου το υλικό μας είχε λάβει τη μορφή ορθογωνίου παραλληλεπιπέδου. Η τελική μορφοποίηση, με τα δοκίμια να λαμβάνουν τις ζητούμενες για τη δοκιμή κρούσης κατά Izod διαστάσεις όπως παρουσιάζονται στο «Κεφάλαιο 4.3 - Δοκιμές Κρούσης (Impact Test)», πραγματοποιήθηκε στο μηχανουργείο.



Σχήμα 3.11 Μεταλλική μήτρα για την παρασκευή δοκιμίων μορφής ορθογωνίου παραλληλεπιπέδου.

Κεφάλαιο 4

Πειραματικές Μέθοδοι

4.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

4.1.1 Μέθοδος

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry – DSC) είναι μια τεχνική θερμικής ανάλυσης (thermal analysis - TA). Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης είναι κυρίως τεχνικές χαρακτηρισμού και φυσικών μετρήσεων με τις οποίες μελετάται γενικά η συμπεριφορά των υλικών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Πιο συγκεκριμένα, η μελέτη αυτή εξειδικεύεται στη μέτρηση μιας ιδιότητας που μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία. Οι ιδιότητες που μελετώνται μπορούν να παρουσιάζουν απότομες και εντυπωσιακές μεταβολές με τη θερμοκρασία, όπως συμβαίνει για παράδειγμα σε αλλαγές φάσης αλλά και μικρές συνεχείς μεταβολές, όπως συμβαίνει για παράδειγμα με τον συντελεστή θερμικής διαστολής. Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης παρουσιάζουν τα εξής γενικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα και πλεονεκτήματα έναντι άλλων τεχνικών ανάλυσης.

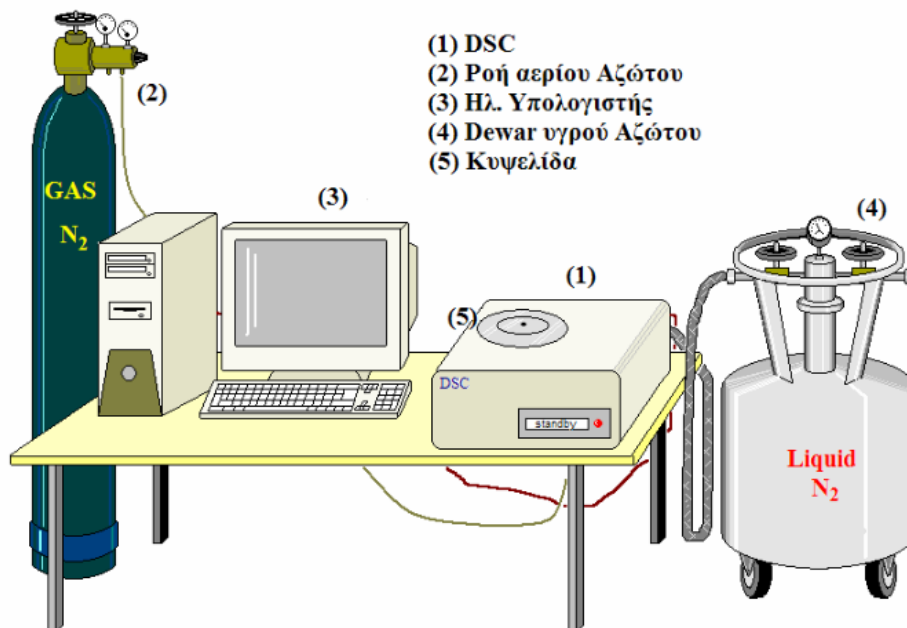
- Είναι σχετικά απλές, τόσο ως προς τις πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιούνται όσο και ως προς τις μεθόδους ανάλυσης των πειραματικών δεδομένων
- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών και με διάφορα προγράμματα μεταβολής της θερμοκρασίας (θέρμανση – ψύξη, γραμμική μεταβολή της θερμοκρασίας με σταθερό ρυθμό – μεταβολή σε βήματα κ.α.)
- Δεν υπάρχει περιορισμός ως προς τη φυσική μορφή του δοκιμίου ή το σχήμα του
- Δεν απαιτείται μεγάλη ποσότητα δοκιμίου, συνήθως 0,1 έως 10 mg
- Η ατμόσφαιρα στην οποία γίνονται οι μετρήσεις μπορεί να επιλεγεί και να μεταβληθεί εύκολα (ατμοσφαιρικός αέρας, κενό, αδρανές αέριο κ.α.)
- Ο χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση μιας μέτρησης εξαρτάται από το πρόγραμμα μεταβολής της θερμοκρασίας και ποικίλλει από μερικά λεπτά μέχρι αρκετές ώρες.

Βασικό μειονέκτημα των τεχνικών αυτών είναι ότι οι πληροφορίες που προκύπτουν από την ανάλυση των μετρήσεων αφορούν μακροσκοπικά μεγέθη, σε αντιδιαστολή

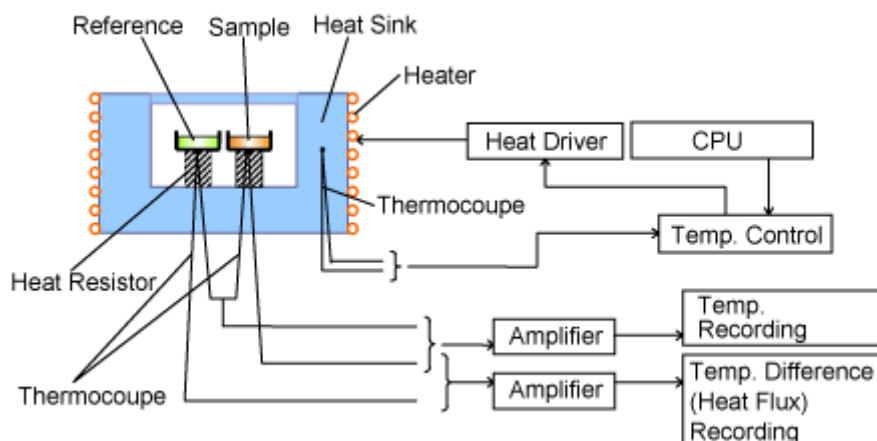
με άλλες φασματοσκοπικές τεχνικές, από τις οποίες προκύπτουν πληροφορίες σε μοριακό επίπεδο.

Τα παραπάνω πλεονεκτήματα καθιστούν τις τεχνικές θερμικής ανάλυσης – και εν προκειμένω τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης, Differential Scanning Calorimetry (DSC) – ένα ευρύτατα χρησιμοποιούμενο εργαλείο χαρακτηρισμού και μελέτης της δομής και των ιδιοτήτων των υλικών, τόσο για σκοπούς βασικής έρευνας, όσο και σε εφαρμογές βιομηχανικής κλίμακας.

Στην τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry - DSC) μετρώνται άμεσα διαφορές θερμότητας μεταξύ ενός αδρανούς υλικού αναφοράς και του δοκιμίου αξιοποιώντας την αρχή της αντιστάθμισης ισχύος (power compensation DSC). Σε μια κυψελίδα βρίσκεται το δοκίμιο και σε μια άλλη το υλικό αναφοράς και οι θερμοκρασίες των δύο μετρώνται ξεχωριστά με δύο θερμοστοιχεία ένα στη βάση της κάθε κυψελίδας. Χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικά στοιχεία θέρμανσης (θερμοαντιστάσεις). Η βασική περιγραφή και το σχηματικό διάγραμμα μιας διάταξης DSC φαίνονται στα σχήματα 4.1 και 4.2 αντίστοιχα.



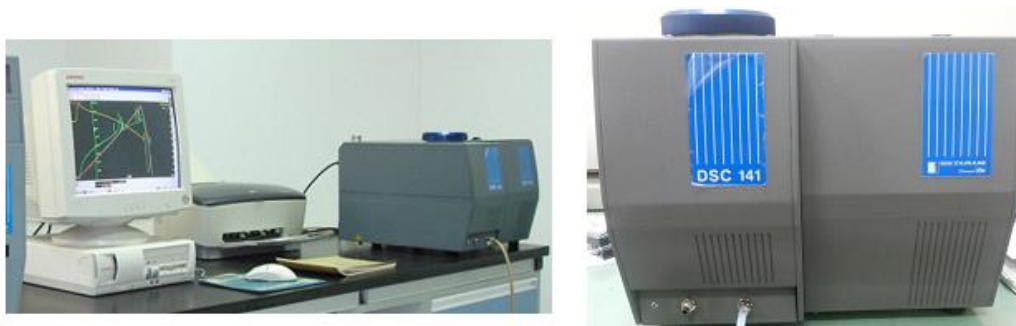
Σχήμα 4.1 Σχηματική διάταξη DSC [53].



Σχήμα 4.2 Σχηματικό διάγραμμα μιας διάταξης DSC.

Η διάταξη DSC μελετά τη θερμότητα που απορροφάται ή εκλύεται από το δείγμα του πολυμερούς κατά τη θέρμανση ή ψύξη, σε μια επιλεγμένη περιοχή θερμοκρασιών. Με βάση την αρχή της αντιστάθμισης ισχύος, η διαφορά θερμοκρασίας ΔT δοκιμίου και υλικού αναφοράς, χρησιμοποιείται ως σήμα εισόδου σε μια μονάδα ελέγχου θερμοκρασίας που κρατά ίσες τις δύο θερμοκρασίες αυξάνοντας ή μειώνοντας κατάλληλα την ισχύ που παρέχεται σε κάθε κυψελίδα. Έτσι, το διαφορικό θερμιδόμετρο έχει τη δυνατότητα να μετρά τις τιμές της ενθαλπίας, μέσω της διαφορικής ροής θερμότητας που απαιτείται, κατά την αλλαγή φάσης ή κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης που συμβαίνει στο υλικό, ώστε αυτό να διατηρήσει σταθερή τη θερμοκρασία του. Η διαφορά στην παρεχόμενη ισχύ είναι επομένως το σήμα που μετράται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δοκιμίου ή του χρόνου και αντιστοιχεί άμεσα στην ποσότητα θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται από το δοκίμιο στη διεργασία που μελετάται. Η αρχή της αντιστάθμισης ισχύος, έχει ως συνέπεια τη μεγάλη ευαισθησία της διάταξης που επιτρέπει μετρήσεις ακριβείας με πολύ μικρές ποσότητες δοκιμίου ($\sim 10 \mu\text{g}$) και αμελητέα μικρή σταθερά χρόνου [52].

Στη διάταξη DSC τα δοκίμια τοποθετούνται σε μονωμένο από το περιβάλλον ειδικό φούρνο, στο εσωτερικό του οποίου ρέει αέριο άζωτο για τη δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας και την αποφυγή οξειδώσεων. Χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο "DSC 141" της εταιρίας *Setaram*. Για την τοποθέτηση του δοκιμίου και του δείγματος αναφοράς στους δύο θερμαινόμενους υποδοχείς, χρησιμοποιούνται σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου (PAN) της μορφής που φαίνεται στο σχήμα 4.4. Το ένα καψίδιο αλουμινίου περιέχει το δείγμα πολυμερούς ενώ το άλλο είναι κενό (δοκίμιο αναφοράς). Ο θερμικός ελεγκτής θερμαίνει ή ψύχει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό πρόγραμμα θέρμανσης (ή και ψύξης). Η περιοχή θερμοκρασιών λειτουργίας είναι από 110 K (ψύξη με υγρό άζωτο) μέχρι 1000 K.



Σχήμα 4.3 Το σύστημα DSC 141 της εταιρίας Setaram.



Σχήμα 4.4 Καψίδια αλουμινίου.

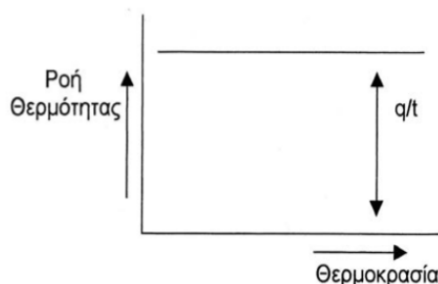
Με τη χρήση του καψιδίου αλουμινίου (PAN) επιτυγχάνεται καλή θερμική επαφή με την πηγή παροχής ισχύος και τους αισθητήρες ελέγχου το συστήματος. Το PAN είναι φτιαγμένο από ειδικής επεξεργασίας αλουμίνιο (Alumina : Al_2O_3) ένα υλικό ειδικό, να αντέχει στις υψηλές θερμοκρασίες και στη χημική διάβρωση. Επιπρόσθετα, η πολύ καλή αγωγιμότητα της αλουμίνιας, οδηγεί σε μια όσο το δυνατό καλύτερη διάχυση της θερμότητας ώστε η μεταβολή της θερμοκρασίας να γίνεται σε όλο τον όγκο του υλικού. Η μάζα του υλικού είναι με ακρίβεια προκαθορισμένη, ενώ το PAN παίζει και το ρόλο «σκεύους» ώστε τα δείγματα να μην αφήνουν υπολείμματα στη συσκευή και να είναι έτοιμη για επόμενες μετρήσεις.



Σχήμα 4.5 Θερμαινόμενοι υποδοχείς, τοποθέτηση του δείγματος.

4.1.2 Θερμόγραμμα DSC

Όπως αναφέραμε, σε ένα πείραμα DSC μετράμε ακριβώς το πόσο περισσότερη ροή θερμότητας απαιτεί ο υποδοχέας με το πολυμερές σε σχέση με τον υποδοχέα αναφοράς και αυτό που λαμβάνουμε είναι ένα διάγραμμα της ροής θερμότητας q/t ως προς τη θερμοκρασία. Το διάγραμμα αυτό ονομάζεται θερμόγραμμα και είναι ένα εξαιρετικά χρήσιμο διάγραμμα. Όταν αρχίζουμε να θερμαίνουμε τους δύο υποδοχείς το διάγραμμα DSC θα έχει την ακόλουθη μορφή :

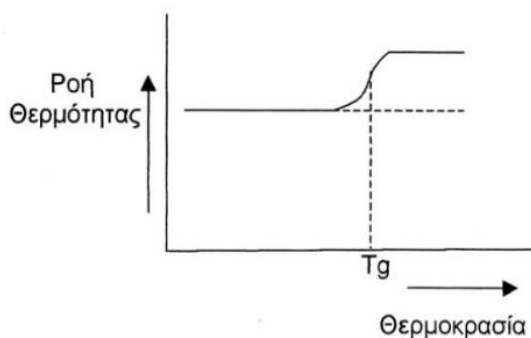


Σχήμα 4.6 Αρχική μορφή του θερμογράμματος DSC.

Ο ρυθμός θέρμανσης, είναι η μεταβολή της θερμοκρασίας στη μονάδα του χρόνου $\Delta T/t$. Ο χρήστης της διάταξης, όπως είδαμε παραπάνω, ορίζει το ρυθμό θέρμανσης με τον οποίο η διάταξη DSC θα σαρώσει μια συγκεκριμένη θερμοκρασιακή περιοχή. Διαιρώντας κατά μέλη την ροή θερμότητας με το ρυθμό θέρμανσης παίρνουμε την ειδική θερμότητα του πολυμερούς, δηλαδή :

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = C_p = \text{Ειδική θερμοκρασία}$$

Κατά τη συνέχεια της θέρμανσης των υποδοχέων, μετά από κάποια θερμοκρασία, το διάγραμμα DSC θα μεταβληθεί ως εξής :

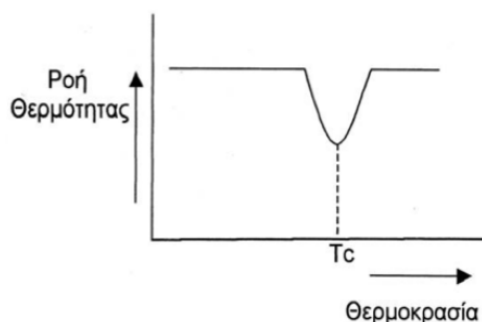


Σχήμα 4.7 Θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.

Η παρατηρούμενη αύξηση στη ροή θερμότητας σημαίνει αύξηση της παρεχόμενης ισχύος στο πολυμερές για να παραμείνει η θερμοκρασία του ίση με αυτή του υλικού αναφοράς και οφείλεται στην απότομη αύξηση της ειδικής

θερμότητας του πολυμερούς. Στη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης έχουμε ακριβώς μια τέτοια απότομη μεταβολή στην ειδική θερμότητα. Έτσι, το διάγραμμα DSC μας υποδεικνύει ποια είναι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) του πολυμερούς που μελετάμε. Όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.7 η μεταβολή δεν είναι εντελώς απότομη αλλά πραγματοποιείται σε ένα θερμοκρασιακό εύρος. Συνήθως παίρνουμε τη θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο σημείο καμπής στο διάγραμμα ως την T_g του πολυμερούς [50].

Καθώς συνεχίζουμε τη θέρμανση του πολυμερούς, αν υποθέσουμε ότι είναι κρυσταλλώσιμο, θα φτάσουμε σε μια θερμοκρασία στην οποία το πολυμερές έχει αποκτήσει αρκετή ενέργεια ώστε να ανασυνταχτεί και από άμορφο να γίνει (ημι)κρυσταλλικό. Η κρυστάλλωση όμως είναι μια εξώθερμη διεργασία. Επομένως, αφού το δείγμα του πολυμερούς παράγει θερμότητα καθώς κρυσταλλώνεται, ο υποδοχέας του απαιτεί λιγότερη εξωτερική ροή θερμότητας για να διατηρηθεί σταθερός ο ρυθμός θέρμανσης και το διάγραμμα DSC εμφανίζει την ακόλουθη εικόνα :

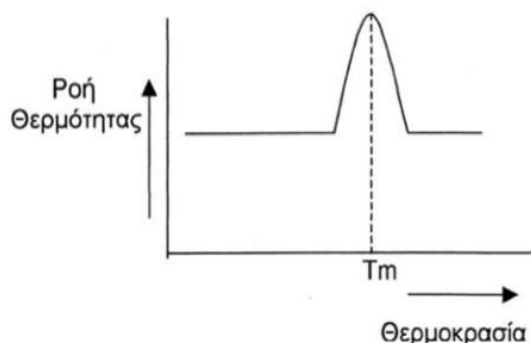


Σχήμα 4.8 Θερμοκρασία κρυστάλλωσης.

Η εμφανιζόμενη κοιλότητα (ανεστραμμένη κορυφή) στο διάγραμμα περιέχει σημαντικές πληροφορίες. Η θερμοκρασία στο κατώτατο σημείο της κοιλότητας θεωρείται συνήθως ως η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, T_c , του πολυμερούς. Το εμβαδόν της κοιλότητας είναι ανάλογο της λανθάνουσας θερμότητας κρυστάλλωσης του πολυμερούς. Η σταθερά αναλογίας προκύπτει με κανονικοποίηση (calibration) με τη βοήθεια πρότυπων δειγμάτων των οποίων γνωρίζουμε με ακρίβεια την αντίστοιχη λανθάνουσα θερμότητα. Φυσικά, αν το πολυμερές δεν είναι κρυσταλλώσιμο δεν θα έχουμε τέτοια κοιλότητα στο διάγραμμα DSC. Η κρυστάλλωση είναι μια θερμική μετάπτωση πρώτης τάξης.

Αν συνεχίσουμε να θερμαίνουμε τους υποδοχείς και πέραν της T_c , θα συναντήσουμε μια άλλη θερμική μετάπτωση πρώτης τάξης, την τήξη του (ημι)κρυσταλλικού πολυμερούς. Αφού η τήξη είναι μετάπτωση πρώτης τάξης, η θερμοκρασία δεν θα ανεβεί πριν τακεί και ο τελευταίος κρύσταλλος. Η τήξη είναι ενδόθερμη διεργασία και επομένως ο υποδοχέας του πολυμερούς θα απορροφήσει πολύ περισσότερη εξωτερική θερμότητα από ότι ο υποδοχέας αναφοράς, προκειμένου να διατηρήσει σταθερό το ρυθμό θέρμανσης και στους δύο υποδοχείς.

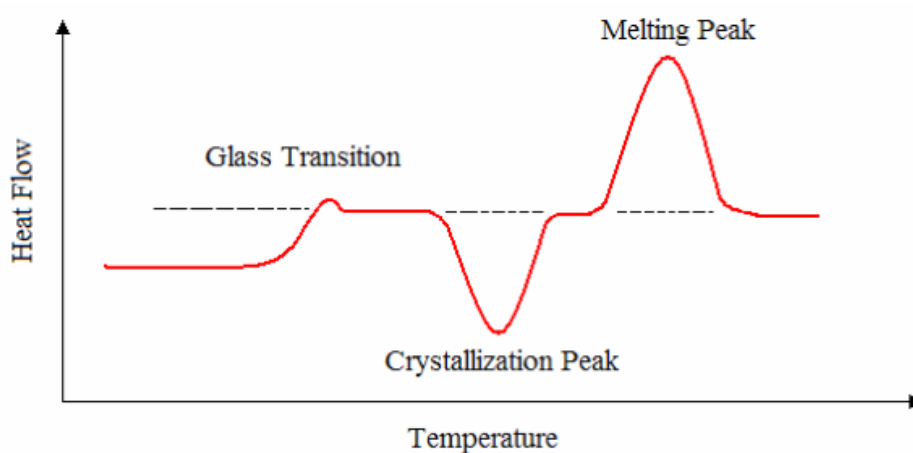
Αυτή η διαφορά στη ροή θερμότητας εμφανίζεται στο διάγραμμα DSC ως μια κορυφή, όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα 4.9. Η εμφάνιση διπλής κορυφής τήξης μπορεί να οφείλεται στην παρουσία δύο ειδών κρυσταλλινών διαφορετικής ποιότητας κρυστάλλωσης [52].



Σχήμα 4.9 Θερμοκρασία τήξης.

Μπορούμε να υπολογίσουμε τη λανθάνουσα θερμότητα τήξης του πολυμερούς μετρώντας το εμβαδόν αυτής της κορυφής. Συνήθως η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στο ανώτατο σημείο της κορυφής λαμβάνεται ως θερμοκρασία τήξης, T_m , του πολυμερούς.

Αν συνενώσουμε τα παραπάνω τμήματα, η συνολική καμπύλη DSC για ένα ημικρυσταλλικό πολυμερές θα είναι της μορφής :



Σχήμα 4.10 Θερμόγραμμα DSC σε ημικρυσταλλικό πολυμερές που παρουσιάζει τις διεργασίες : υαλώδους μετάβαση, ψυχρή κρυστάλλωση και τήξη κρυσταλλικότητας [53].

4.1.3 Μέτρηση του βαθμού κρυσταλλικότητας

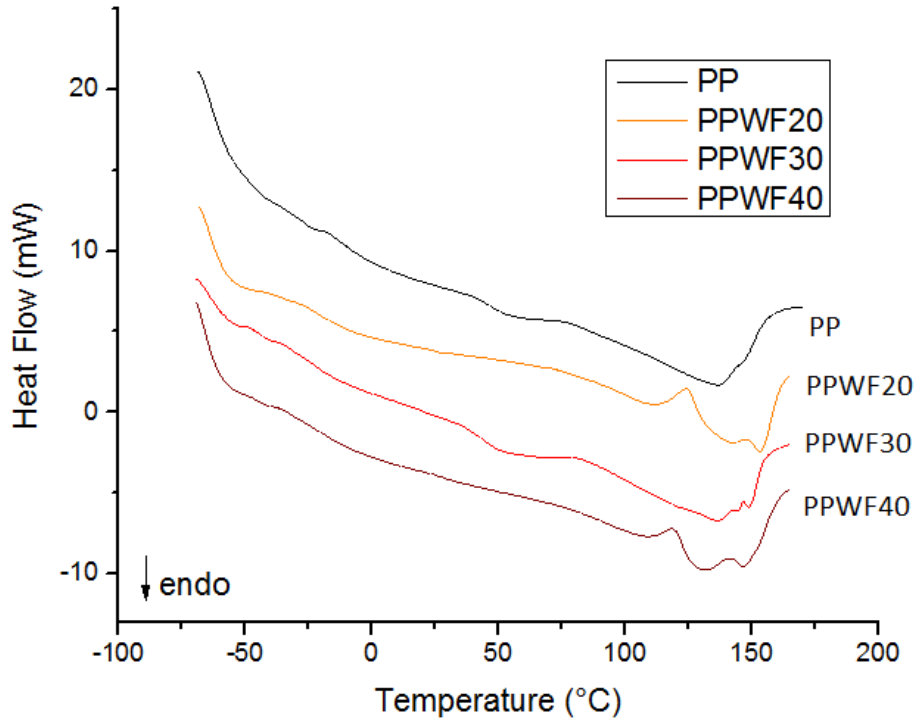
Η μέτρηση του βαθμού κρυσταλλικότητας ημικρυσταλλικών υλικών είναι ιδιαίτερα σημαντική για πολλές τεχνολογικές εφαρμογές. Η τεχνική DSC, εκτός του ότι μας πληροφορεί για τις θερμοκρασίες που συντελούνται οι θερμικές μεταπτώσεις, μας επιτρέπει και τον υπολογισμό του ποσοστού του άμορφου και του κρυσταλλικού πολυμερούς σε ένα δείγμα. Για το σκοπό αυτό θεωρούμε ένα πολύ απλουστευτικό μοντέλο για τη μορφολογία του δοκιμίου, σύμφωνα με το οποίο αυτό αποτελείται από δύο φάσεις με σαφή διαχωριστικά όρια, μια άμορφη και μια κρυσταλλική φάση της οποίας τα χαρακτηριστικά δεν μεταβάλλονται με το βαθμό κρυσταλλικότητας [52]. Επίσης, προϋπόθεση για τον υπολογισμό αυτό είναι η γνώση της λανθάνουσας θερμότητας τήξης του 100% κρυσταλλικού πολυμερούς, $\Delta H_{m,100\%crystal}$, η οποία για το πολυπροπυλένιο δίνεται : $\Delta H_{m,100\%crystal} = 207,1 J/g$. Τώρα μπορεί να γίνει ο υπολογισμός του βαθμού κρυσταλλικότητας του πολυμερούς ως εξής :

$$\% \text{ βαθμός κρυσταλλικότητας} = X_c = \frac{\Delta H_{m,polymer}}{\Delta H_{m,100\%crystal}}$$

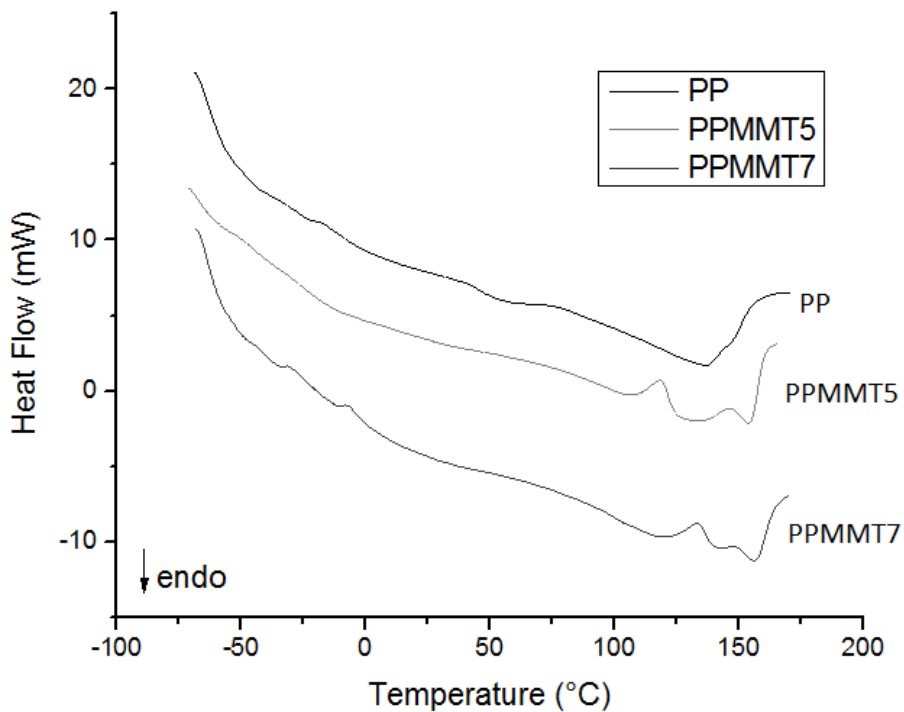
Όπου $\Delta H_{m,polymer}$ και $\Delta H_{m,100\%crystal}$ οι ενθαλπίες τήξης του δοκιμίου και ενός 100% κρυσταλλικού δοκιμίου του ίδιου υλικού.

4.1.4 Πειραματικά αποτελέσματα

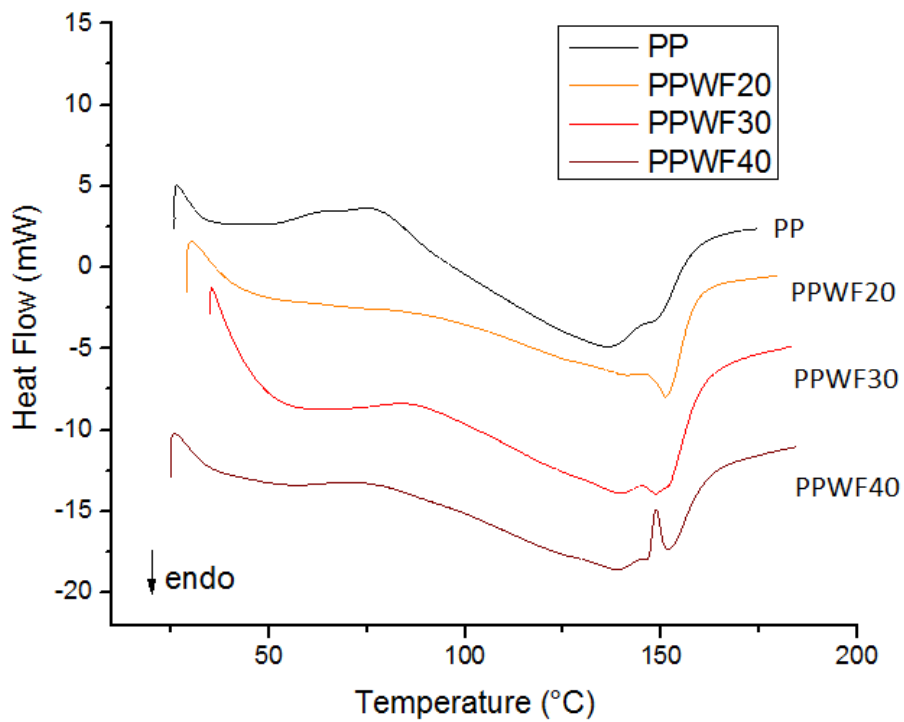
Κατά τη μελέτη της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) επιβάλλαμε στα δοκίμιά μας ένα πρόγραμμα σταθερού ρυθμού θέρμανσης σύμφωνα με το οποίο η διάταξη DSC θα σαρώσει μια συγκεκριμένη θερμοκρασιακή περιοχή. Πιο συγκεκριμένα, ξεκινώντας από θερμοκρασία περιβάλλοντος, ψύχαμε τα δοκίμιά μας με τη βοήθεια υγρού αζώτου στους -70°C αφήνοντας στη θερμοκρασία αυτή για 200 sec και στη συνέχεια επιβάλλαμε σταθερό ρυθμό θέρμανσης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ έως τους 170°C . Τα θερμογράμματα που λάβαμε παρατίθενται συγκεντρωτικά προς ευκολία συγκρίσεων στα σχήματα 4.11 και 4.12. Επίσης, στα σχήματα 4.13 και 4.14 εξετάζουμε τα ίδια υλικά με θερμογράμματα, περισσότερο εστιασμένα στην περιοχή της τήξης.



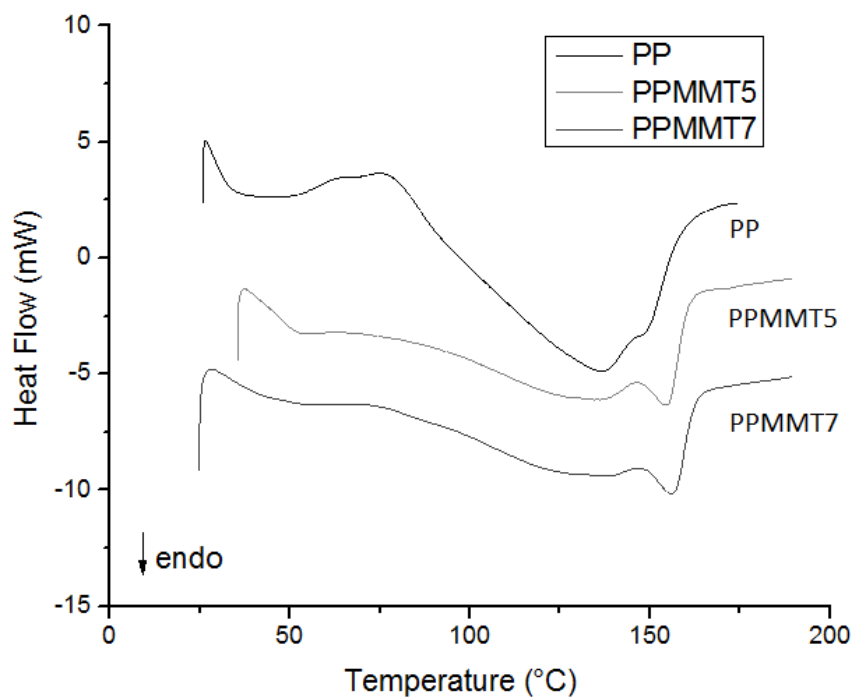
Σχήμα 4.11 Συγκεντρωτικό θερμόγραμμα DSC σε σύνθετα πολυπροπυλενίου με ίνες ξύλου (wood flour - WF) σε σύγκριση με τη μήτρα.



Σχήμα 4.12 Συγκεντρωτικό θερμόγραμμα DSC σε σύνθετα πολυπροπυλενίου με μοντμοριλλονίτη (MMT) σε σύγκριση με τη μήτρα.



Σχήμα 4.13 Συγκεντρωτικό θερμόγραμμα DSC σε σύνθετα πολυπροπυλενίου με ίνες ξύλου (wood flour - WF) σε σύγκριση με τη μήτρα για την περιοχή της τήξης.



Σχήμα 4.14 Συγκεντρωτικό θερμόγραμμα DSC σε σύνθετα πολυπροπυλενίου με μοντμοριλλονίτη (MMT) σε σύγκριση με τη μήτρα για την περιοχή της τήξης.

Με βάση τα παραπάνω θερμογράμματα προκύπτουν οι χαρακτηριστικές τιμές των υλικών όπως παρουσιάζονται στους ακόλουθους πίνακες :

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1

	T _g [°C]	T _{m1} [°C]	T _{m2} [°C]	Ωμος [°C]	Εύρος περιοχής τήξης ΔT [°C]	ΔH _{ολ} [J/g]	ΔH _{ολ} * [J/g]	Βαθμός κρυσταλλι- κότητας X _c [%]
PP	-20.0	136.0	-	148.5	80.2	69.00	69.00	33.32
PPWF20	-21.4	151.2	-	140.0	20.1	47.69	59.61	28.78
PPWF30	-22.0	148.6	-	148.0	37.0	49.36	70.51	34.05
PPWF40	-23.0	139.3	151.0	-	64.1	60.28	100.47	48.51

*Αναγωγή στο καθαρό βάρος PP

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2

	T _g [°C]	T _m [°C]	Ωμος [°C]	Εύρος περιοχής τήξης ΔT [°C]	ΔH _{ολ} [J/g]	ΔH _{ολ} * [J/g]	Βαθμός κρυσταλλι- κότητας X _c [%]
PP	-20.0	136.0	148.5	80.2	69.00	69.00	33.32
PPMMT5	-25.0	154.7	137.0	28.7	62.60	65.89	31.82
PPMMT7	-28.0	155.9	137.0	30.6	59.93	64.44	31.12

Όπου στους πίνακες η διαφορά ενθαλπίας ΔH_{ολ}* προκύπτει από την ΔH_{ολ} με αναγωγή στο καθαρό βάρος πολυπροπυλενίου και ο βαθμός κρυσταλλικότητας X_c προσδιορίζεται έχοντας γνώση της λανθάνουσας θερμότητας τήξης του 100% κρυσταλλικού πολυμερούς, η οποία για το πολυπροπυλένιο είναι ΔH_{m,100%crystalPP} = 207,1 J/g , με βάση τη σχέση :

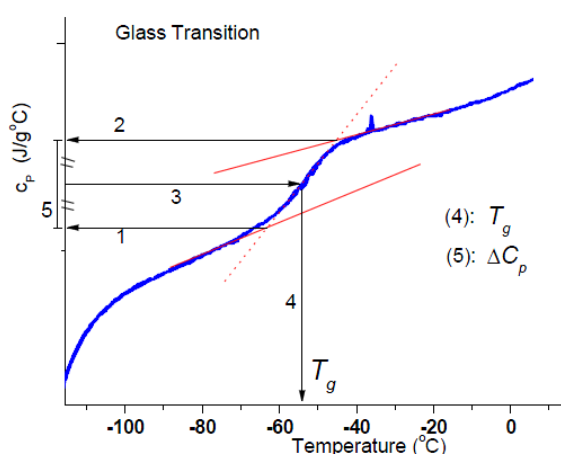
$$\% \text{ βαθμός κρυσταλλικότητας} = X_c = \frac{\Delta H_{m,PP}}{\Delta H_{m,100\%crystalPP}}$$

όπου ΔH_{m,PP} και ΔH_{m,100%crystalPP} οι ενθαλπίες τήξης του πολυπροπυλενίου και ενός 100% κρυσταλλικού δοκιμίου πολυπροπυλενίου.

4.1.5 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Κατά τη μελέτη της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) επιβάλλαμε στα δοκίμιά μας ένα πρόγραμμα σταθερού ρυθμού θέρμανσης σύμφωνα με το οποίο η διάταξη DSC θα σαρώσει μια συγκεκριμένη θερμοκρασιακή περιοχή. Πιο συγκεκριμένα, ξεκινώντας από θερμοκρασία περιβάλλοντος, ψύχαμε τα δοκίμιά μας με τη βοήθεια υγρού αζώτου στους -70°C αφήνοντας στη θερμοκρασία αυτή για 200 sec και στη συνέχεια επιβάλλαμε σταθερό ρυθμό θέρμανσης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ έως τους 170°C . Οι μεταβάσεις που παρατηρήσαμε στα παραπάνω διαγράμματα είναι η υαλώδης μετάβαση και η τήξη της κρυσταλλικότητας. Η σύμβαση που έχουμε επιλέξει είναι να θεωρούμε ως ενδόθερμες διεργασίες εκείνες που απεικονίζονται με κορυφές ή βήματα προς τα αρνητικά του ημιάξονα. Γενικά, τα ημικρυσταλλικά πολυμερή αποτελούνται και από κρυσταλλικές αλλά και από άμορφες περιοχές. Στη θερμοκρασία του δωματίου τα πολυμερή χαρακτηρίζονται από ένα πυκνό «πακετάρισμα» μακρομοριακών αλυσίδων. Αρχικά είχαμε ψύξη, κατά την οποία, μειώνεται η ενέργεια των μακρομορίων του πολυμερούς με αποτέλεσμα να ακινητοποιούνται σταδιακά και σε συγκεκριμένες περιοχές. Οι περιοχές αυτές ονομάζονται κρυσταλλικές ενώ αυτές που δεν κρυσταλλώθηκαν άμορφες. Η ποιότητα και η ποσότητα της κρυστάλλωσης του πολυμερούς εξαρτάται από το ρυθμό ψύξης. Γενικά ισχύει πως ένας χαμηλότερος ρυθμός ψύξης οδηγεί σε καλύτερη κρυστάλλωση από έναν υψηλό, καθώς το πολυμερές εμφανίζει ένα είδος αδράνειας (όλα τα σημεία του υλικού είναι πιθανά κέντρα κρυστάλλωσης) και αν η ψύξη γίνει με μεγάλη ταχύτητα “δεν προλαβαίνει” να κρυσταλλωθεί.

Ξεκινώντας από τους -70°C με ρυθμό θέρμανσης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ αρχικά παρατηρήσαμε την περιοχή θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης (Glass Transition) για το κάθε υλικό, η οποία αποτυπώνεται ως ένα βήμα στο γράφημα και υπολογίστηκε προσεγγιστικά με βάση το σχήμα 4.15.



Σχήμα 4.15 Ο τρόπος υπολογισμού της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης.

Η υαλώδης μετάβαση, η οποία αποτυπώθηκε στα θερμογράμματα ως ένα βήμα στην ειδική θερμότητα, είναι μια κινητική αλλαγή φάσης με ορισμένα χαρακτηριστικά θερμοδυναμικής αλλαγής φάσης δευτέρας τάξης. Ο κινητικός της

χαρακτήρας συνεπάγεται ότι το σύστημα δεν είναι σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας στην υαλώδη φάση και χαλαρώνει με το χρόνο. Για το λόγο αυτό η ενθαλπία στην υαλώδη κατάσταση μειώνεται με το χρόνο όταν το δοκίμιο παραμένει σε θερμοκρασία μικρότερη της T_g . Το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως χαλάρωση ενθαλπίας (Enthalpy Relaxation), ενώ οι αλλαγές που επιτελούνται στη δομή (συμπύκνωση) και στις ιδιότητες (μηχανικές, μεταφοράς, κ.α.) δικαιολογούν τους όρους δομική χαλάρωση και φυσική γήρανση [52].

Κατά την υαλώδη μετάβαση απαιτείται αύξηση της παρεχόμενης ισχύος στο δοκίμιο προκειμένου να παραμείνει η θερμοκρασία του δοκιμίου ίση με αυτή της κυψελίδας αναφοράς, επομένως είναι μια ενδόθερμη διαδικασία. Μετά την υαλώδη μετάβαση το υλικό γίνεται περισσότερο ψαθυρό. Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.15, η διαφορά μεταξύ των δύο παράλληλων ευθειών πριν και μετά την υαλώδη μετάβαση είναι ανάλογη της διαφοράς μεταξύ της ειδικής θερμότητας υπό σταθερή πίεση στην ελαστική και στην υαλώδη φάση ΔC_p . Τη διαφορά αυτή χρησιμοποιήσαμε για να προσδιορίσουμε τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g .

Για τα σύνθετα υλικά πολυπροπυλενίου με ίνες ξύλου (PPWF) παρατηρούμε εν γένει να μην αλλάζει δραματικά η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, αλλά να έχει μια τάση προς χαμηλότερες θερμοκρασίες κατά την αύξηση της περιεκτικότητας σε ίνες ξύλου. Επειδή οι διαφορές αυτές δεν είναι σημαντικές δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα για τον τρόπο σύνδεσης ινών ξύλου και μήτρας. Γενικά, η μείωση της T_g σημαίνει ασθενέστερη πρόσφυση μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος και αντίστοιχα η αύξηση της T_g καλύτερη σύνδεση. Στα σύνθετα πολυπροπυλενίου με μοντμοριλλονίτη (PPMMT) παρατηρούμε επίσης μια τάση μετατόπισης της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης προς χαμηλότερες θερμοκρασίες κατά την αύξηση της περιεκτικότητας σε MMT. Γενικά στα θερμογραφήματα δεν ήταν ευκρινής η παρουσία της T_g πιθανόν λόγω του ότι το πολυπροπυλένιο είναι ημικρυσταλλικό υλικό.

Καθώς θερμαίνουμε περισσότερο τα δοκίμια φτάνουμε στην περιοχή τήξης της κρυσταλλικότητας. Η τήξη είναι μια ενδόθερμη διαδικασία και επομένως αποτυπώνεται ως μια (ή διπλή) ανεστραμμένη κορυφή στα διαγράμματα ($\downarrow endo$), αφού απαιτείται μεγαλύτερη παροχή ισχύος στην κυψελίδα του δοκιμίου σε σύγκριση με εκείνη του υλικού αναφοράς προκειμένου να παραμείνει ίση η θερμοκρασία τους. Η μορφή της μετάβασης αυτής (μπορεί να εμφανιστεί και παραπάνω από μια κορυφή) και το ποσό της απαιτούμενης ενέργειας, εξαρτώνται από την ποιότητα και την ποσότητα του κρυσταλλωμένου πολυμερούς.

Στα σύνθετα πολυπροπυλενίου με μοντμοριλλονίτη (PPMMT) παρατηρούμε τη μετατόπιση της θερμοκρασίας τήξης σε υψηλότερες τιμές, καθώς η περιεκτικότητα σε MMT αυξάνεται. Επίσης, το εύρος θερμοκρασιών της περιοχής τήξης μειώνεται δραματικά με την προσθήκη MMT, σημειώνοντας μια πολύ πιο καθαρή και άμεση μετάβαση. Η αύξηση της θερμοκρασίας τήξης σημαίνει πως με την προσθήκη MMT βελτιώθηκε η ποιότητα των κρυστάλλων με αποτέλεσμα να γίνεται δυσκολότερη η τήξη τους, απαιτώντας υψηλότερες θερμοκρασίες. Όσον αφορά στο βαθμό

κρυσταλλικότητας X_c , παρατηρούμε ότι δεν υπάρχει έντονη διαφοροποίηση έπειτα από την προσθήκη εγκλεισμάτων MMT.

Στα σύνθετα υλικά πολυπροπυλενίου με ίνες ξύλου (PPWF) παρατηρούμε μετατόπιση της θερμοκρασίας τήξης σε υψηλότερες τιμές, καθώς η περιεκτικότητα σε ίνες ξύλου (wood flour – WF) αυξάνεται. Επίσης, το εύρος θερμοκρασιών της περιοχής τήξης μειώθηκε με την προσθήκη wood flour ενώ η συνολική ενθαλπία ανηγγμένη στο καθαρό βάρος πολυπροπυλενίου αυξάνεται συνεχώς με την αύξηση της περιεκτικότητας σε wood flour. Η αύξηση της θερμοκρασίας τήξης σημαίνει πως με την προσθήκη wood flour βελτιώθηκε η ποιότητα των κρυστάλλων με αποτέλεσμα να γίνεται δυσκολότερη η θραύση τους απαιτώντας υψηλότερες θερμοκρασίες. Στο δοκίμιο PPWF40 παρατηρούμε την εμφάνιση διπλής κορυφής τήξης η οποία πιθανώς οφείλεται στην παρουσία δύο ειδών κρυσταλλιτών, διαφορετικής ποιότητας κρυστάλλωσης [52]. Έτσι, η πρώτη κορυφή στη θερμοκρασία T_{m1} , αφορά στην τήξη των υποδεέστερων ποιοτικά κρυστάλλων, ενώ η δεύτερη κορυφή στη θερμοκρασία T_{m2} αφορά στην τήξη των κρυστάλλων ανώτερης ποιότητας. Σημειώνουμε ότι και η θερμοκρασία T_{m1} είναι ελαφρώς αυξημένη σε σχέση με αυτή του πολυμερούς, γεγονός που δείχνει πως η παρουσία των εγκλεισμάτων wood flour βελτίωσε (ή τουλάχιστον διατήρησε σταθερή) την ποιότητα της προϋπάρχουσας κρυσταλλικότητας του δοκιμίου. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας X_c , επίσης παρατηρούμε να αυξάνεται καθώς αυξάνονται οι τιμές της περιεκτικότητας σε wood flour. Στις χαμηλές περιεκτικότητες υπάρχει μικρή διαφοροποίηση του X_c , αλλά σε υψηλότερες, όπως στην περίπτωση του PPWF40, η αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας είναι της τάξης του 45%. Σύμφωνα με τα παραπάνω, μπορούμε να πούμε ότι η ενίσχυση με ίνες ξύλου στο υλικό οδήγησε τελικά στη δημιουργία περιοχών με ανώτερη ποιοτικά αλλά και ποσοτικά κρυσταλλικότητα.

4.2 Δοκιμές Εφελκυσμού (Tensile Test)

4.2.1 Μέθοδος

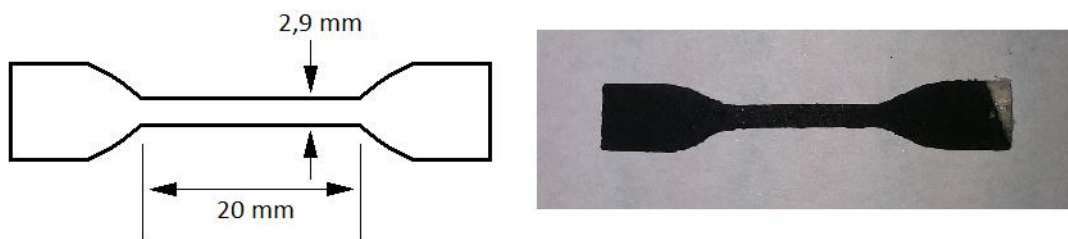
Συχνά, ένα μορφοποιημένο πολυμερικό αντικείμενο καθίσταται ακατάλληλο για την τελική χρήση για την οποία προορίζεται είτε λόγω υπερβολική παραμόρφωσης είτε λόγω θραύσης. Το υλικό δηλαδή «αστοχεί» στον προορισμό του και για το λόγο αυτό, η υπερβολική παραμόρφωση και η θραύση αναφέρονται συνολικά ως μηχανική αστοχία (failure) του υλικού. Είναι λοιπόν κρίσιμη η κατανόηση των τελικών ιδιοτήτων των πολυμερών και παραγόντων που τις επηρεάζουν, για την ασφαλή χρήση των πολυμερών στην πράξη.

Μια από τις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες δοκιμές της μηχανικής συμπεριφοράς των πολυμερών είναι η δοκιμή εφελκυσμού (tensile test). Η δοκιμή αυτή μας δίνει τα διαγράμματα τάσης (σ) – παραμόρφωσης (ϵ) προσδιορίζοντας έτσι την ικανότητα του υλικού να αντέχει σε δυνάμεις που τείνουν να το εκτείνουν και το βαθμό στον οποίο το υλικό έχει εκταθεί ή παραμορφωθεί πριν τη θραύση του. Υπάρχει ένα πλήθος παραγόντων που επηρεάζουν τη μορφή ενός διαγράμματος τάσης – παραμόρφωσης, όπως η θερμοκρασία, ο ρυθμός επιμήκυνσης, η προϊστορία του υλικού και η γεωμετρία του δοκιμίου [50]. Για αυτό το λόγο είναι απαραίτητο οι παραπάνω παράγοντες να είναι πλήρως καθορισμένοι.

Η γεωμετρία των δοκιμίων των υλικών μας για τα πειράματα εφελκυσμού ήταν καθορισμένη με ακρίβεια με τη βοήθεια κοπτικού μηχανήματος (καλίμπρα) που απεικονίζεται στο σχήμα 4.16. Οι πρότυπες διαστάσεις μαζί με πραγματικά δοκίμια παρουσιάζονται στο σχήμα 4.17.



Σχήμα 4.16 Κοπτικό μηχανήμα παρασκευής δοκιμίων εφελκυσμού.



Σχήμα 4.17 Πρότυπες διαστάσεις και πραγματικό δοκίμιο τύπου “dogbone”.

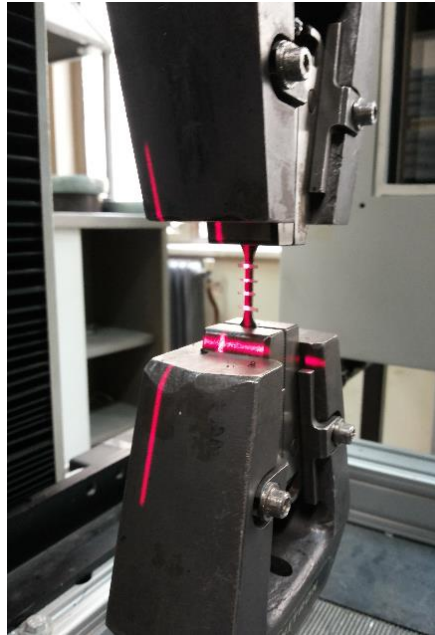
Στη διάταξη εφελκυσμού, τα άκρα των δοκιμίων συγκρατούνται από δύο ειδικούς σφιγκτήρες (αρπάγες ή δαγκάνες), οι οποίοι απομακρύνονται μεταξύ τους με επακριβώς ελεγχόμενη ταχύτητα, επιβάλλοντας έτσι ελεγχόμενο ρυθμό παραμόρφωσης στο δοκίμιο. Μετράται το φορτίο που εφαρμόζεται στο δοκίμιο, καθώς επίσης και οι προκαλούμενες επιμηκύνσεις. Χρησιμοποιήθηκε η μηχανή εφελκυσμού της αμερικανικής εταιρίας INSTRON “1121”, μεγίστου φορτίου 10 kN σε θερμοκρασία δωματίου. Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται στο σχήμα 4.18.



Σχήμα 4.18 Πειραματική διάταξη για τις δοκιμές εφελκυσμού (INSTRON 1121).

Η μέτρηση της παραμόρφωσης γίνεται με τη μέθοδο της μη επαφής κάνοντας χρήση ενός επιμηκυνσιόμετρου λέιζερ (Fiedler Optoelektronik Laser Extensometer) όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.18. Η μέθοδος αυτή μας επιτρέπει μεγάλη ακρίβεια μέτρησης χωρίς την ανάγκη επαφής με το δοκίμιο. Μια κόκκινη δέσμη laser σάρωνε κατά μήκος το δοκίμιο, το οποίο πριν τη μέτρηση είχε χρωματιστεί με μαύρο χρώμα και είχε χωριστεί σε ζώνες με τη βοήθεια λευκών λωρίδων με σκοπό τη βελτίωση της διακριτικής του ικανότητας του laser. Ένας ανιχνευτής λάμβανε την ανάκλαση της δέσμης laser από τις λευκές γραμμές, την οποία μετέτρεπε σε ηλεκτρικό σήμα. Από

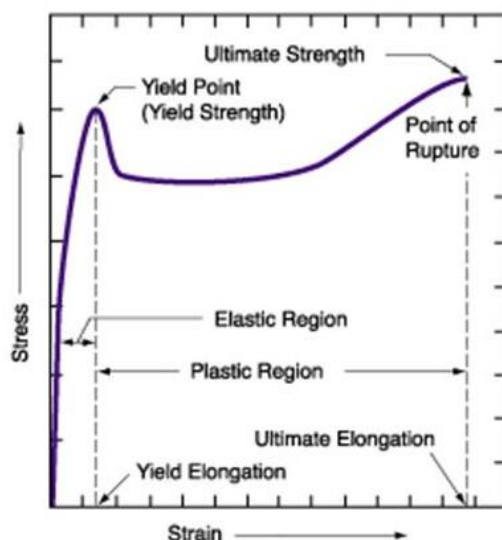
την επεξεργασία αυτού του σήματος ο υπολογιστής έκανε καταμέτρηση της επιμήκυνσης των διαφόρων ζωνών του δοκιμίου με αποτέλεσμα τον ακριβή έλεγχο της παραμόρφωσής του. Στις συγκεκριμένες δοκιμές, σε όλα τα δοκίμια τοποθετήσαμε πάνω τους τέσσερις λευκές λωρίδες χωρίζοντάς τα έτσι σε τρεις παραμορφωσιακές ζώνες. Στο σχήμα 4.19 παρουσιάζονται σε μεγέθυνση οι αρπάγες της διάταξης με το συγκρατούμενο δοκίμιο, καθώς επίσης είναι φανερή η δέσμη του laser που σαρώνει την επιφάνεια του δοκιμίου.



Σχήμα 4.19 Οι αρπάγες της διάταξης εφελκυσμού με το δοκίμιο. Είναι φανερή η δέσμη του laser που σαρώνει την επιφάνεια του δοκιμίου.

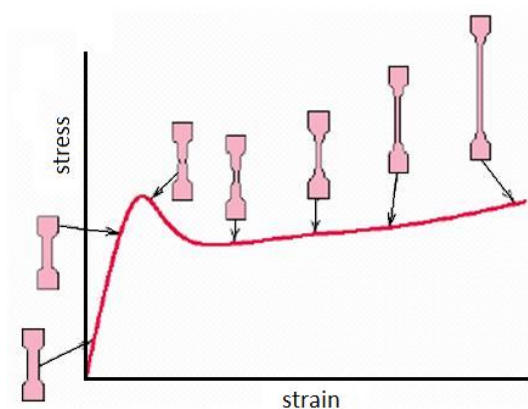
4.2.2 Διαγράμματα τάσης - παραμόρφωσης

Με τα διαγράμματα τάσης (σ) – παραμόρφωσης (ϵ) λαμβάνουμε σημαντικές πληροφορίες για τις μηχανικές ιδιότητες του υπό εξέταση υλικού καθώς προσδιορίζεται η ικανότητα του να αντέχει σε δυνάμεις που τείνουν να το εκτείνουν και ο βαθμός στον οποίο το υλικό έχει εκταθεί ή παραμορφωθεί πριν τη θραύση του. Στο σχήμα 4.20 παρουσιάζεται ένα τυπικό διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης (σ - ϵ) πολυμερούς.



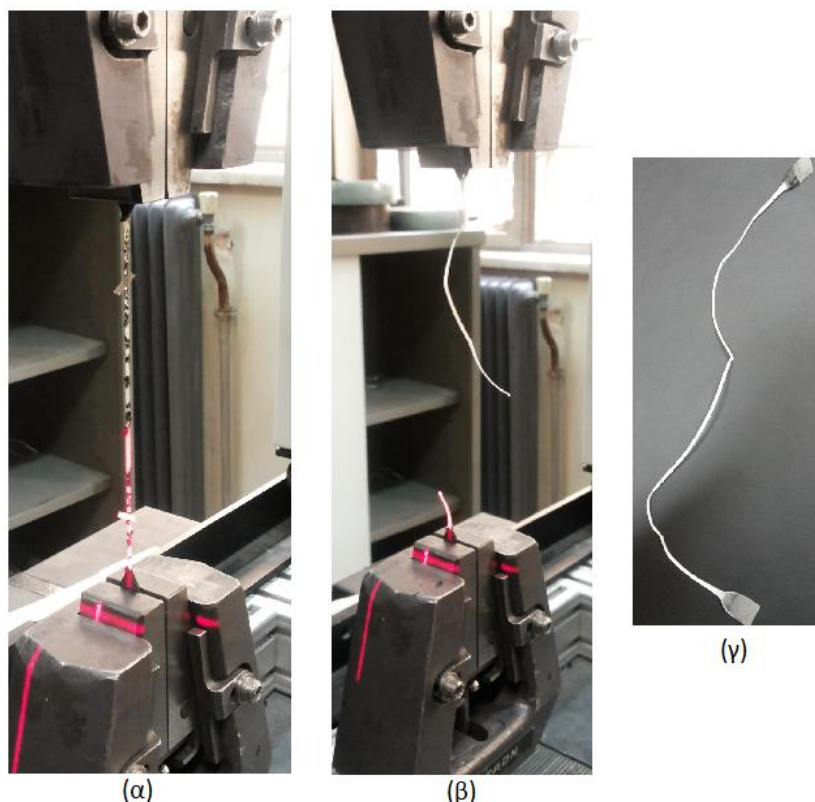
Σχήμα 4.20 Τυπικό διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης (σ - ϵ) πολυμερούς.

Όπως βλέπουμε στο διάγραμμα, στις χαμηλές παραμορφώσεις η καμπύλη σ - ϵ είναι σχεδόν ευθεία γραμμή και η περιοχή αυτή ονομάζεται γραμμική ελαστική περιοχή (Elastic Region) του υλικού. Στην περιοχή αυτή το υλικό συμπεριφέρεται σαν τέλειο ελαστικό, υπακούοντας το νόμο του Hooke. Από την κλίση της γραμμής της περιοχής αυτής, προσδιορίζεται το μέτρο ελαστικότητας (Young modulus) E του υλικού. Στη συνέχεια παρατηρούμε μια μη γραμμική ελαστική περιοχή η οποία καταλήγει σε ένα μέγιστο. Το σημείο αυτό ονομάζεται σημείο διαρροής (yield point) και η αντίστοιχη τάση ονομάζεται τάση διαρροής (yield strength) σ_y . Η παραμόρφωση στο σημείο αυτό ονομάζεται επιμήκυνση διαρροής (elongation at yield). Μετά το σημείο διαρροής το υλικό συνεχίζει να παραμορφώνεται με τάση μικρότερη της σ_y , με την εμφάνιση της στένωσης ή «λαιμού» στο δοκίμιο καθώς μεταβαίνει στην περιοχή λαιμώσης (necking) όπως παριστάνεται στο σχήμα 4.21. Στην περιοχή αυτή έχουμε μείωση της εγκάρσιας διατομής σε κάποια περιοχή του υλικού. Υλικό από τις παχύτερες διατομές «μετακινείται» προς την περιοχή λαιμώσης, η οποία σταθεροποιείται και επιμηκύνεται. Η εμφάνιση όμως διαρροής δεν οδηγεί πάντα σε σταθεροποίηση της λαιμώσης, οπότε ακολουθεί θραύση σε μικρές σχετικά επιμηκύνσεις στη στενότερη διατομή της λαιμώσης [50].



Σχήμα 4.21 Τυπική καμπύλη τάσης – παραμόρφωσης πολυμερούς υποκείμενου σε ψυχρή έλαση.

Μετά την περιοχή λαιμώσης, το δοκίμιο παραμορφώνεται υπό σχεδόν σταθερή τάση. Το υλικό δηλαδή στην περιοχή αυτή συμπεριφέρεται σαν εύκολα παραμορφώσιμο ή εύπλαστο, παρά το ότι δεν θερμαίνεται εξωτερικά. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ψυχρή έλαση (cold drawing). Η ψυχρή έλαση παρατηρήθηκε στις δοκιμές εφελκυσμού και παρουσιάζεται στο σχήμα 4.22.



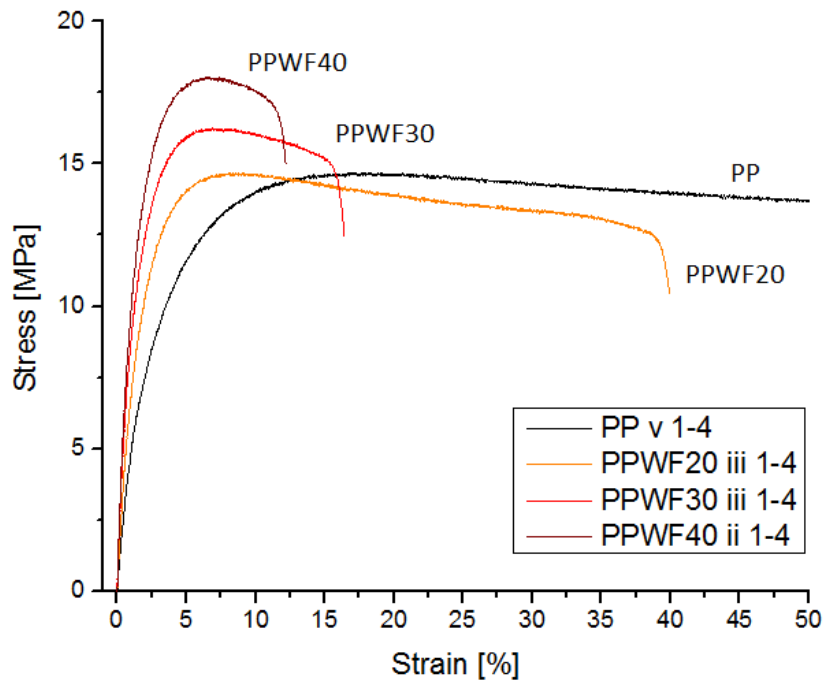
Σχήμα 4.22 (α),(γ) Το φαινόμενο της ψυχρής έλασης (cold drawing). (β) Θραύση του δοκιμίου.

Συνεχίζοντας, σε μεγάλες παραμορφώσεις η τάση αυξάνει συνήθως και πάλι μέχρι το τελικό σημείο θραύσης (point of rupture) (σχήμα 4.20 - 4.22(β)). Η τάση στο σημείο αυτό ονομάζεται τάση θραύσης (ultimate tensile strength - UTS), σ_B , και η αντίστοιχη παραμόρφωση ονομάζεται επιμήκυνση κατά τη θραύση (elongation at break). Για ορισμένες εφαρμογές, οι οποίες απαιτούν διαστατική σταθερότητα, σαν κρίσιμη αντοχή του υλικού λαμβάνεται η τάση διαρροής σ_y και όχι η τάση θραύσης σ_B [50].

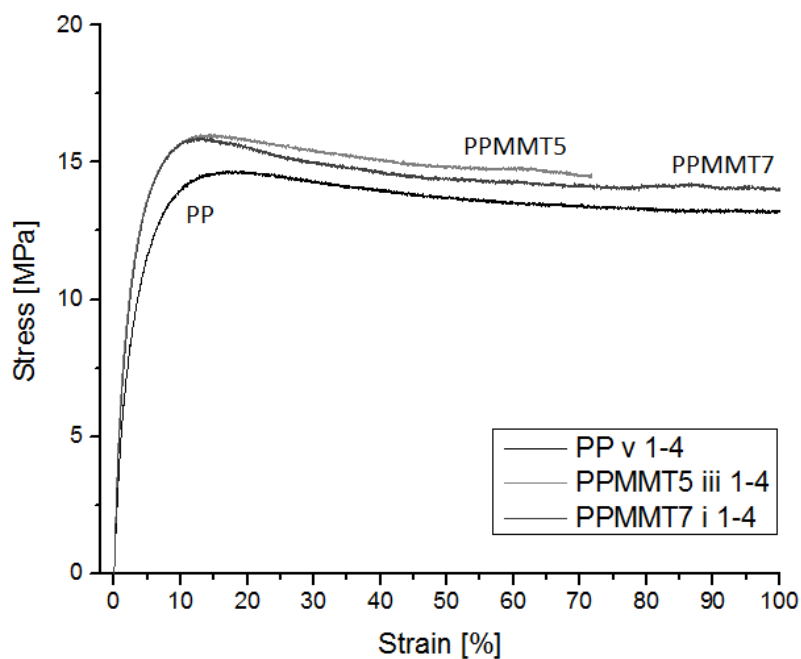
4.2.3 Πειραματικά αποτελέσματα

Από το κάθε υπό μελέτη υλικό κατασκευάσαμε πέντε δοκίμια σε σχήμα “dogbone”, ώστε να έχουμε τον ζητούμενο μονοαξονικό εφελκυσμό, τυπικών διαστάσεων : ελεύθερο μήκος 20 mm, πάχος 1,1 mm και πλάτος 2,9 mm όπως παρουσιάστηκαν στο σχήμα 4.17. Σε όλες τις μετρήσεις η ταχύτητα εφελκυσμού ήταν 2,000 mm/min.

Τα διαγράμματα τάσης – παραμόρφωσης ($\sigma - \epsilon$) έχουν ομαδοποιηθεί σε δύο κατηγορίες για ευκολία συγκρίσεων. Στην πρώτη κατηγορία εξετάζουμε τη μήτρα πολυπροπυλενίου σε σύγκριση με τα δοκίμια ενισχυμένα με ίνες ξύλου στις εκάστοτε περιεκτικότητες (σχήμα 4.23), και στην δεύτερη κατηγορία εξετάζουμε τη μήτρα σε σύγκριση με τα δοκίμια ενισχυμένα με μοντμοριλλονίτη (MMT) (σχήμα 4.24).

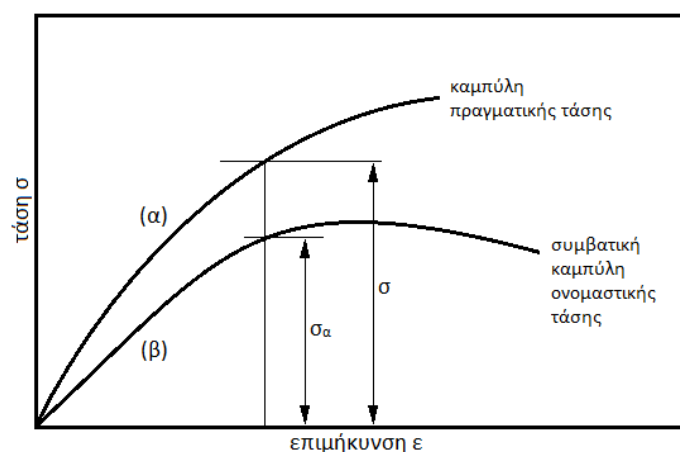


Σχήμα 4.23 Συγκριτικό διάγραμμα $\sigma - \epsilon$ της μήτρας πολυπροπυλενίου (PP) με τα δοκίμια ενισχυμένα με ίνες ξύλου (WF).



Σχήμα 4.24 Συγκριτικό διάγραμμα $\sigma - \epsilon$ της μήτρας πολυπροπυλενίου (PP) με τα δοκίμια ενισχυμένα με μοντμοριλλονίτη (MMT).

Στο σημείο αυτό είναι χρήσιμο να διακρίνουμε την ονομαστική ή συμβατική τάση από την πραγματική τάση των δοκιμίων, δεδομένου ότι κατά τα πειράματα εφελκυσμού η διατομή του δοκιμίου μικραίνει καθώς το δοκίμιο επιμηκύνεται. Η ονομαστική τάση ισούται με το επιβαλλόμενο φορτίο F ανά πάσα στιγμή διαιρεμένο με το εμβαδόν της αρχικής διατομής του δοκιμίου, A_0 , δηλαδή $\sigma_\alpha = F/A_0$. Η πραγματική ή αληθινή τάση την κάθε στιγμή ισούται με το επιβαλλόμενο φορτίο διαιρεμένο όμως με το εμβαδόν της διατομής A τη συγκεκριμένη αυτή στιγμή, δηλαδή, $\sigma = F/A$. Έτσι, ενώ η ονομαστική τάση μπορεί να παραμένει σταθερή ή ακόμη και να μειώνεται με την επιμήκυνση, η πραγματική τάση μπορεί να αυξάνει. Τα δύο είδη τάσεων συγκρίνονται στο σχήμα 4.25.



Σχήμα 4.25 Σύγκριση των καμπυλών ονομαστικής (α) και πραγματικής (β) τάσης ως προς την επιμήκυνση.

Παρατηρούμε ότι το συμβατικό μέγιστο στο σημείο διαρροής μπορεί να εμφανίζεται μόνο στην καμπύλη ονομαστικής τάσης – επιμήκυνσης. Επειδή όμως κατά κανόνα η επιμήκυνση στο σημείο διαρροής είναι σχετικά μικρή, η τάση διαρροής ορίζεται τελικά ως ο λόγος του μέγιστου φορτίου προς την αρχική διατομή και επομένως λαμβάνεται με σχετική ακρίβεια από την συμβατική καμπύλη τάσης – παραμόρφωσης.

Για την κατασκευή των διαγραμμάτων πραγματικής τάσης – παραμόρφωσης, θεωρούμε ότι η παραμόρφωση του υλικού μας γίνεται υπό σταθερό όγκο. Αν l_0 είναι το αρχικό μήκος του δοκιμίου και l όταν η διατομή του είναι A , τότε από την παραδοχή του σταθερού όγκου θα ισχύει :

$$A_0 \cdot l_0 = A \cdot l = A(l_0 + \Delta l) = Al_0(1 + \varepsilon)$$

όπου ε η επιμήκυνση ανά μονάδα μήκους. Επομένως ανά πάσα στιγμή θα ισχύει :

$$A = \frac{A_0}{1 + \varepsilon}$$

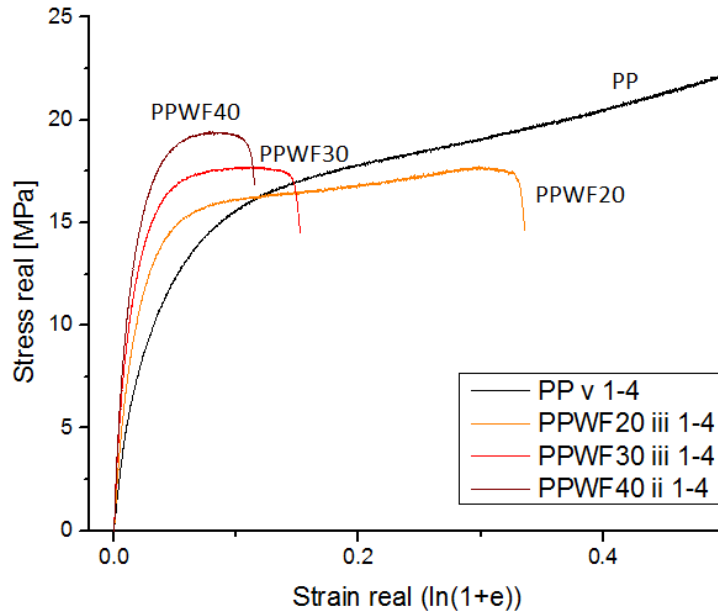
και τότε η πραγματική τάση θα είναι :

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{F}{A_0} (1 + \varepsilon) \Rightarrow \sigma = \sigma_\alpha (1 + \varepsilon)$$

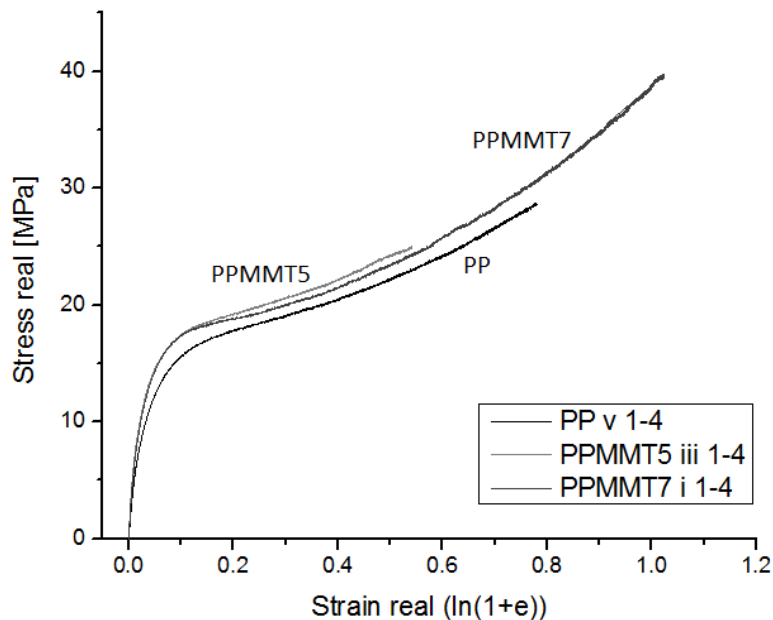
και η πραγματική παραμόρφωση υπολογίζεται με βάση τη σχέση :

$$\varepsilon = \int \frac{dl}{l} = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) = \ln\left(\frac{l_0 + \Delta l}{l_0}\right) \Rightarrow \varepsilon = \ln(1 + \varepsilon_\alpha)$$

Σύμφωνα με τα παραπάνω κατασκευάζουμε τα διαγράμματα πραγματικής τάσης – παραμόρφωσης που παρουσιάζονται στα σχήματα 4.26 και 4.27.



Σχήμα 4.26 Συγκριτικό διάγραμμα πραγματικής τάσης – παραμόρφωσης της μήτρας πολυπροπυλενίου (PP) με τα δοκίμια ενισχυμένα με ίνες ξύλου (WF).



Σχήμα 4.27 Συγκριτικό πραγματικής τάσης – παραμόρφωσης της μήτρας πολυπροπυλενίου (PP) με τα δοκίμια ενισχυμένα με μοντμοριλλονίτη (MMT).

Στις δοκιμές εφελκυσμού, εκτελέσαμε μετρήσεις σε πέντε δοκίμια από το κάθε υπό μελέτη υλικό. Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα υπολογίζουμε τις ζητούμενες, χαρακτηριστικές της μηχανικής τους συμπεριφοράς, τιμές. Στους πίνακες 4.3 και 4.4 παρουσιάζεται ο μέσος όρος τους.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3

	σ_y	Μεταβολή σ_y	E	Μεταβολή E	$\sigma_{θρ}$	$\epsilon_{θρ}$
	[Mpa]	[%]	[Mpa]	[%]	[Mpa]	[%]
PP	14.6	-	580	-	28.7	820
PPWF20	14.7	0.3	800	37.9	10.4	85
PPWF30	16.1	10.3	1150	98.3	12.4	22.2
PPWF40	17.9	22.6	1430	146.6	17.6	15

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.4

	σ_y	Μεταβολή σ_y	E	Μεταβολή E	$\sigma_{θρ}$	$\epsilon_{θρ}$
	[Mpa]	[%]	[Mpa]	[%]	[Mpa]	[%]
PP	14.6	-	580	-	28.7	820
PPMMT5	16.0	9.2	830	43.1	26.1	900
PPMMT7	15.8	8.2	750	29.3	23.9	730

4.2.4 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Με τα διαγράμματα τάσης – παραμόρφωσης λάβαμε σημαντικές πληροφορίες για τις μηχανικές ιδιότητες των υπό μελέτη υλικών, προσδιορίζοντας την ικανότητα τους να αντέχουν σε δυνάμεις που τείνουν να τα εκτείνουν και τον βαθμό στον οποίο έχουν αυτά εκταθεί ή παραμορφωθεί πριν τη θραύση τους. Οι πληροφορίες αυτές έχουν καταχωρηθεί στους πίνακες 4.3 και 4.4 και για ευκολία συγκρίσεων, ακολουθούν την αντίστοιχη με τα διαγράμματα ομαδοποίηση των υλικών. Έτσι, στον πίνακα 4.3 εξετάζουμε τη μήτρα πολυπροπυλενίου σε σύγκριση με τα δοκίμια ενισχυμένα με ίνες ξύλου στις εκάστοτε περιεκτικότητες, και στον πίνακα 4.4 εξετάζουμε τη μήτρα σε σύγκριση με τα δοκίμια ενισχυμένα με μοντμοριλονίτη.

Από την γραμμική ελαστική περιοχή (Elastic Region) των διαγραμμάτων, όπου το υλικό συμπεριφέρεται σαν τέλειο ελαστικό υπακούοντας το νόμο του Hooke, λάβαμε μετρήσεις για το μέτρο ελαστικότητας (Young modulus) E του υλικού. Με βάση τις στήλες «E» και «Μεταβολή E» του πίνακα 4.3, παρατηρούμε την έντονη αύξηση του μέτρου ελαστικότητας που επέφερε η ενίσχυση με wood flour. Η αύξηση σε περιεκτικότητα wood flour, έδειξε να αυξάνει περεταίρω το μέτρο ελαστικότητας. Ενδεικτικά αναφέρουμε την περίπτωση του PPWF40 (40% περιεκτικότητα σε wood flour) στην οποία η μεταβολή στο μέτρο ελαστικότητας φτάνει το 150 %. Αύξηση στο

μέτρο ελαστικότητας παρατηρήσαμε και στην περίπτωση ενίσχυσης με μοντμοριλλονίτη (MMT) με μεταβολές σε αντίστοιχης έντασης ποσοστά. Φάνηκε όμως πως η αύξηση της περιεκτικότητας σε MMT, θα οδηγήσει αρχικά σε κορεσμό, ενώ περεταίρω ενίσχυση θα οδηγήσει τελικά πιθανώς σε πτώση του μέτρου ελαστικότητας επιφέροντας αντίθετα αποτελέσματα.

Η τάση διαρροής (yield strength) σ_y υπολογίστηκε μετά την γραμμική ελαστική περιοχή, στην ιξωδοελαστική, όπου παρατηρούμε ένα μέγιστο. Το σημείο αυτό ονομάζεται σημείο διαρροής (yield point) και η αντίστοιχη τάση ονομάζεται τάση διαρροής. Όπως βλέπουμε στον πίνακα 4.3, η ενίσχυση με ίνες ξύλου επέφερε μια αύξηση στην τιμή της τάσης διαρροής. Η αύξηση της περιεκτικότητας σε wood flour, έδειξε περεταίρω αύξηση της τάσης διαρροής. Αρχικά, για «μικρές» περιεκτικότητες (20% WF) παρατηρήσαμε μικρή, σχεδόν αμελητέα, αύξηση της τάσης διαρροής. Για μεγάλες όμως περιεκτικότητες σε wood flour (40%), η αύξηση αυτή πλησίασε το 23%. Στα δοκίμια ενισχυμένα με MMT, επίσης παρατηρήσαμε αύξηση της τάσης διαρροής. Εδώ το μέγιστο ποσοστό αύξησης ήταν ~10%, ενώ φάνηκε ότι περεταίρω αύξηση της περιεκτικότητας σε MMT, θα οδηγήσει αρχικά σε κορεσμό, και τελικά ίσως σε πτώση της τάσης διαρροής υποβαθμίζοντας τη μήτρα.

Μετά το σημείο διαρροής τα υλικά συνέχισαν να παραμορφώνονται με τάση μικρότερη της σ_y , με την εμφάνιση της στένωσης ή «λαιμού» στα δοκίμια καθώς μεταβαίνουν στην περιοχή λαιμωσης στην οποία έχουμε μείωση της εγκάρσιας διατομής σε κάποια περιοχή του υλικού. Όπως παρατηρήσαμε στα δοκίμια της μήτρας πολυπροπυλενίου, καθώς και στα ενισχυμένα με MMT και σε ένα βαθμό και στα ενισχυμένα με ίνες ξύλου (σε χαμηλές περιεκτικότητες), μετά την περιοχή λαιμωσης το δοκίμιο παραμορφώνεται υπό σχεδόν σταθερή τάση. Το υλικό δηλαδή συμπεριφέρεται σαν εύκολα παραμορφώσιμο ή εύπλαστο και το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ψυχρή έλαση (cold drawing). Κατά την ψυχρή έλαση, υλικό από τις παχύτερες διατομές «μετακινείται» προς την περιοχή λαιμωσης, η οποία σταθεροποιείται και επιμηκύνεται. Η εμφάνιση όμως διαρροής δεν οδηγεί πάντα σε σταθεροποίηση της λαιμωσης, οπότε ακολουθεί θραύση σε μικρές σχετικά επιμηκύνσεις στη στενότερη διατομή της λαιμωσης, όπως παρατηρήσαμε στα σύνθετα ενισχυμένα με ίνες ξύλου σε υψηλότερες περιεκτικότητες. Η ενίσχυση με wood flour σε χαμηλές περιεκτικότητες (20%WF) επέφερε μια έντονη μείωση στην τάση θραύσης ($\sigma_{\theta\rho}$) της τάξης του 65%, η οποία φάνηκε να υποχωρεί με την αύξηση της περιεκτικότητας σε wood flour και να λαμβάνει μια τιμή της τάξης του 40% μείωση, για τα σύνθετα με περιεκτικότητα 40% σε wood flour. Επίσης, η ενίσχυση με wood flour επέφερε μια δραματική μείωση στην τιμή της επιμήκυνσης κατά τη θραύση ($\epsilon_{\theta\rho}$), της τάξης του 90% για τα σύνθετα με 20% περιεκτικότητα σε wood flour. Η μείωση αυτή φάνηκε να ενισχύεται με την περεταίρω αύξηση της περιεκτικότητας σε wood flour, και να λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της - της τάξης του 98% - για τα σύνθετα με περιεκτικότητα 40% σε ίνες ξύλου. Στα σύνθετα ενισχυμένα με MMT, είχαμε μια αντίστοιχη αλλά πολύ πιο ήπια εικόνα μείωσης της τάσης θραύσης ($\sigma_{\theta\rho}$) και της επιμήκυνσης κατά τη θραύση ($\epsilon_{\theta\rho}$). Πιο συγκεκριμένα, η τιμή της τάσης θραύσης ($\sigma_{\theta\rho}$) μειωνόταν με την αύξηση της περιεκτικότητας σε MMT, με την μέγιστη μείωση να είναι της τάξης του 17%. Αντίστοιχα, η επιμήκυνση κατά τη θραύση ($\epsilon_{\theta\rho}$) μειωνόταν με την αύξηση της περιεκτικότητας σε MMT, με μέγιστη μείωση της τάξης του 11%.

Παρατηρώντας συνολικά, μπορούμε να πούμε ότι η ενίσχυση της μήτρας πολυπροπυλενίου με wood flour οδηγεί σε ένα πολύ πιο ψαθυρό υλικό, καθώς η τάση θραύσης και η επιμήκυνση κατά τη θραύση μειώνονται δραματικά, ενώ παράλληλα αυξάνονται το μέτρο ελαστικότητας και η τάση διαρροής, δημιουργώντας ουσιαστικά ένα τελείως διαφορετικό υλικό ως προς τις μηχανικές του ιδιότητες. Αντίστοιχη, αλλά πολύ πιο ήπια εικόνα παρατηρήθηκε στα σύνθετα ενισχυμένα με MMT. Σημειώνουμε επίσης πως φάνηκε να υπάρχει ένα βέλτιστο ποσοστό στην επιλογή της περιεκτικότητας, καθώς περεταίρω αύξηση περιεκτικότητας σε MMT οδηγεί αρχικά σε έναν κορεσμό και τελικά πιθανώς σε υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων της μήτρας πολυπροπυλενίου.

4.3 Δοκιμές Κρούσης (Impact Test)

4.3.1 Μέθοδος

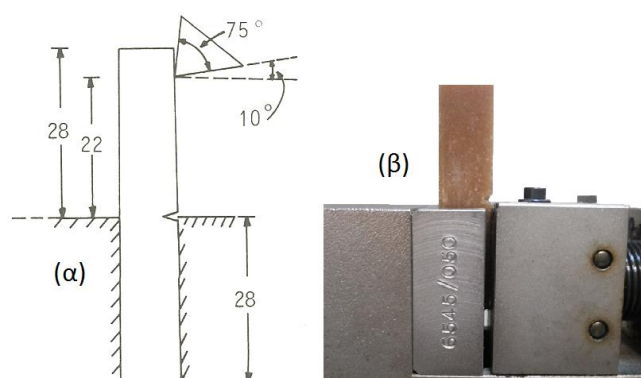
Μια από τις σημαντικότερες τελικές ιδιότητες των πολυμερών είναι η αντοχή τους στην ταχεία φόρτιση (επιβολή τάσης με πολύ υψηλό ρυθμό παραμόρφωσης) ή στα απότομα χτυπήματα ή στην πτώση τους από ύψος, δηλαδή, η αντοχή τους στην κρούση (impact strength). Σκοπός της δοκιμής κρούσεως είναι ο προσδιορισμός της στερρότητας των υλικών υπό δυναμική φόρτιση. Αυτό μας επιτρέπει μια ποιοτική ή συγκριτική εκτίμηση της συμπεριφοράς των υλικών υπό παρόμοιες συνθήκες, για τις οποίες οι στατικές δοκιμές δεν παρέχουν πληροφορίες.

Πειραματικά, η στερρότητα (το ποσό ενέργειας που απορροφάται από το υλικό μέχρι τη θραύση του) μετρείται με δοκιμές όπου το δοκίμιο κρούεται με το αιωρούμενο άκρο εκκρεμούς που έχει διαμορφωθεί κατάλληλα σε σφύρα προκαθορισμένης γεωμετρίας. Η μέγιστη γωνία αποκλίσεως του εκκρεμούς μετά τη θραύση (που είναι βέβαια μικρότερη από την αρχική γωνία εκκινήσεως του εκκρεμούς) επιτρέπει τον προσδιορισμό της ενέργειας που έχασε το εκκρεμές, η οποία προσεγγιστικά ισούται με εκείνη που απορρόφησε το δοκίμιο κατά τη θραύση του. Η δοκιμή ολοκληρώνεται με έλεγχο της επιφάνειας θραύσης του δοκιμίου για να καθοριστεί το είδος της θραύσης (ψαθυρή ή όλκιμη) αναλόγως του αν επικρατούν λείες και στιλπνές ή ανώμαλες και κοκκώδεις επιφάνειες.

Πρέπει να τονισθεί ότι το μέγεθος που αναφέρεται ως στερρότητα στη δοκιμή κρούσης δεν συμπίπτει με τον κλασικό ορισμό της στερρότητας, καθώς η καμπτική καταπόνηση που επιβάλλεται στη δοκιμή κρούσεως και η ύπαρξη της εγκοπής δημιουργούν ανομοιογενές εντατικό πεδίο στο δοκίμιο με αποτέλεσμα να μην υπάρχει κοινή καμπύλη σ-ε όπως στον εφελκυσμό, σε όλα τα σημεία του δοκιμίου. Εφόσον όμως οι δοκιμές κρούσης γίνονται κάτω από τις ίδιες συνθήκες τότε η απορροφούμενη ενέργεια αποτελεί έναν αντικειμενικό δείκτη της στερρότητας του υλικού. Αυτό είναι σημαντικό ιδίως όταν ελέγχεται η συμπεριφορά ενός υλικού σε

ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας, όπου η εκτέλεση πειράματος εφελκυσμού είναι πρακτικώς αδύνατη. Επομένως, το μέτρο της στερεότητας που προκύπτει από μια δοκιμή κρούσεως έχει συγκριτική αξία και μας βοηθάει στη διάκριση του περισσότερο ψαθυρού ή όλκιμου υλικού ανάμεσα σε παρόμοια υλικά [54].

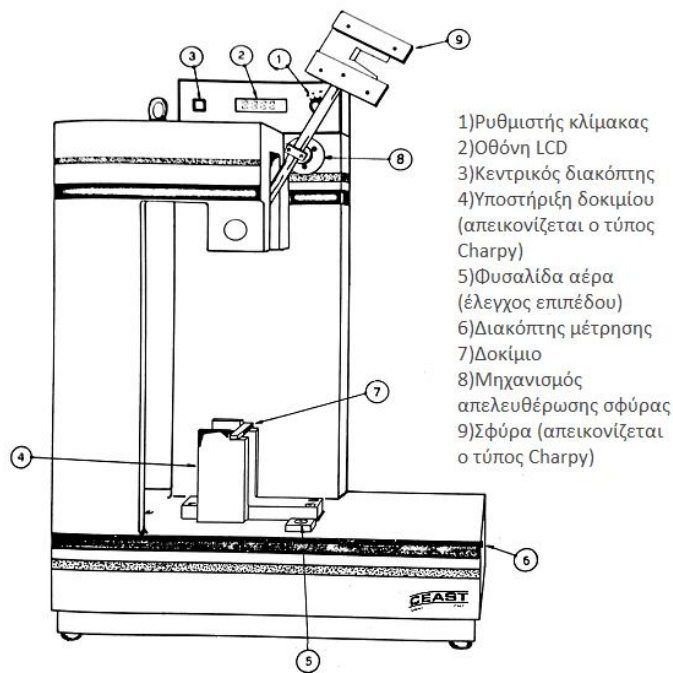
Οι δύο ευρέως χρησιμοποιούμενες πρότυπες μέθοδοι είναι η δοκιμή κατά Izod και η δοκιμή κατά Charpy. Η δοκιμή κρούσης που ακολουθήσαμε, ήταν η δοκιμή κατά Izod και διαφέρει τη μέθοδο Charpy κυρίως ως προς τον τρόπο στηρίξεως του δοκιμίου. Η μηχανή εκτελέσεως των δοκιμών κρούσης είναι ένα μηχανικό εκκρεμές του οποίου η αιωρούμενη μάζα αφήνεται από καθορισμένο ύψος έτσι ώστε στο κατώτερο σημείο της τροχιάς της να έχει την ταχύτητα που ορίζουν οι κανονισμοί. Οι τυπικές διαστάσεις (σε mm) των δοκιμών παρουσιάζονται στο σχήμα 4.28. Τα δοκίμια φέρουν στη μία πλευρά τους εγκοπή βάθους 2 mm. Η εγκοπή αυτή έχει σκοπό τη δημιουργία συγκεντρώσεως τάσεων στην περιοχή αυτή έτσι ώστε αφενός μεν να υπάρχουν συνθήκες σχετικής ψαθυρής θραύσης και αφετέρου να είναι προκαθορισμένη η θέση της διατομής θραύσης.



Σχήμα 4.28 (α) Σχηματική απεικόνιση των διαστάσεων και της τοποθέτησης του δοκιμίου κατά τη δοκιμή Izod. (β) Πραγματικό δοκίμιο τοποθετημένο στη διάταξη.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 4.28(β), κατά τη δοκιμή Izod το δοκίμιο πακτώνεται σε κατάλληλο σύστημα αρπαγών έτσι ώστε το κέντρο της εγκοπής να συμπίπτει με το όριο πακτώσεως. Η σφύρα προσκρούει σε μια τομή του δοκιμίου που βρίσκεται 22 mm πάνω από την πάκτωση (σχ.4.28(α)), με ταχύτητα 3.75 m/sec. Στη δοκιμή Izod η επιφάνεια επαφής σφύρας – δοκιμίου βρίσκεται στην ίδια πλευρά του δοκιμίου που βρίσκεται και η εγκοπή, ώστε να καταπονείται εφελκυστικά η περιοχή της εγκοπής.

Στις δοκιμές κρούσης, χρησιμοποιήθηκε η πειραματική διάταξη της ιταλικής εταιρίας CEAST, “Universal Pendulums 6545/000”. Τα βασικά στοιχεία της συσκευής δοκιμής της αντοχής στην κρούση παρουσιάζονται στο σχήμα 4.29(α). Στο σχήμα 4.29(β) παρουσιάζεται η πραγματική εικόνα της διάταξης. Η σφύρα βρίσκεται στην θέση αναμονής και στην οθόνη αναγράφεται η μέτρηση από την τελευταία δοκιμή.



Σχήμα 4.29 Η πειραματική διάταξη “CEAST Universal Pendulums 6545/000”. (α) Περιγραφή βασικών στοιχείων. (β) Πραγματική εικόνα της διάταξης. Η σφύρα βρίσκεται στην θέση αναμονής και στην οθόνη αναγράφεται η μέτρηση από την τελευταία δοκιμή.

4.3.2 Πειραματικά αποτελέσματα

Για τις δοκιμές της κρούσης, από το κάθε υπό μελέτη υλικό, κατασκευάσαμε πέντε δοκίμια με βάση τις προδιαγραφές του σχήματος 4.28. Στην περιοχή της εγκοπής, οι διαστάσεις των δοκιμίων μετρήθηκαν με ακρίβεια με τη βοήθεια ψηφιακού παχύμετρου και υπολογίστηκε το εμβαδόν της διατομής. Η αντοχή στην κρούση, G_c , αναφέρεται ως ο λόγος της ενέργειας θραύσης του δοκιμίου, U_c , ως προς το εμβαδόν A της διατομής του δοκιμίου στο ύψος τη εγκοπής και έχει μονάδες J/m^2 . Για πρότυπα δοκίμια αναφέρεται εναλλακτικά και ως ο λόγος της ενέργειας θραύσης ως προς το πλάτος της εγκοπής σε μονάδες J/m [50]. Τα πειραματικά αποτελέσματα έχουν ομαδοποιηθεί σε δύο κατηγορίες για ευκολία συγκρίσεων. Στην πρώτη κατηγορία εξετάζουμε τη μήτρα πολυπροπυλενίου σε σύγκριση με τα δοκίμια ενισχυμένα με ίνες ξύλου και στην δεύτερη κατηγορία εξετάζουμε τη μήτρα σε σύγκριση με τα δοκίμια ενισχυμένα με μοντμοριλονίτη. Στους πίνακες 4.5 και 4.6 παρουσιάζονται συνολικά όλα τα αποτελέσματα των μετρήσεων για όλα τα δοκίμια (πέντε από το κάθε υλικό). Στους πίνακες 4.7 και 4.8 εξετάζουμε την αντοχή στην κρούση του κάθε υλικού, έχοντας λάβει τον μέσο όρο των μετρήσεων των εκάστοτε πέντε δοκιμίων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.5

	Πάχος [mm]	Πλάτος [mm]	Εμβαδόν [mm ²]	U_c [J]	G'_c [J/m]	G_c [J/m ²]
PP	3.90	10.55	41.145	1.95	500.00	47393.36
	4.05	10.30	41.715	1.81	446.91	43389.67
	4.95	10.25	50.738	2.76	557.58	54397.63
	4.70	10.54	49.538	2.04	434.04	41180.51
	4.55	10.40	47.320	2.64	580.22	55790.36
PPWF20	4.35	11.00	47.850	0.19	43.68	3970.74
	3.50	11.30	39.550	0.18	51.43	4551.20
	3.10	11.36	35.216	0.15	48.39	4259.43
	3.60	10.90	39.240	0.17	47.22	4332.31
	4.80	11.42	54.816	0.27	56.25	4925.57
PPWF30	4.45	10.90	48.505	0.27	60.67	5566.44
	5.55	11.12	61.716	0.31	55.86	5023.01
	3.56	10.15	36.134	0.19	53.37	5258.21
	4.35	10.15	44.153	0.22	50.57	4982.73
	5.15	11.10	57.165	0.28	54.37	4898.10
PPWF40	4.75	10.67	50.683	0.24	50.53	4735.36
	4.62	11.00	50.820	0.22	47.62	4329.00
	3.90	10.60	41.340	0.19	48.72	4596.03
	4.17	11.36	47.371	0.21	50.36	4433.07
	4.23	11.20	47.376	0.22	52.01	4643.70

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6

	Πάχος [mm]	Πλάτος [mm]	Εμβαδόν [mm ²]	U_c [J]	G'_c [J/m]	G_c [J/m ²]
PP	3.90	10.55	41.145	1.95	500.00	47393.36
	4.05	10.30	41.715	1.81	446.91	43389.67
	4.95	10.25	50.738	2.76	557.58	54397.63
	4.70	10.54	49.538	2.04	434.04	41180.51
	4.55	10.40	47.320	2.64	580.22	55790.36
PPMMT5	4.52	10.88	49.178	1.23	272.12	25011.39
	4.69	9.55	44.790	0.97	206.82	21656.86
	4.15	10.35	42.953	1.11	267.47	25842.50
	4.30	9.50	40.850	0.90	209.30	22031.82
	4.73	9.97	47.158	1.17	247.36	24810.16
PPMMT7	4.09	9.50	38.855	0.87	212.71	22390.94
	4.75	10.00	47.500	1.05	221.05	22105.26
	4.19	10.20	42.738	1.17	279.24	27376.11
	4.80	10.44	50.112	1.12	233.33	22349.94
	4.47	8.42	37.637	0.91	203.58	24178.08

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.7

	U_c [J]	G'_c [J/m]	G_c [J/m ²]
PP	2.24	503.75	48430.31
PPWF20	0.19	49.39	4407.85
PPWF30	0.25	54.97	5145.70
PPWF40	0.22	49.85	4547.43

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.8

	U_c [J]	G'_c [J/m]	G_c [J/m ²]
PP	2.24	503.75	48430.31
PPMMT5	1.08	240.62	23870.55
PPMMT7	1.02	229.98	23680.06

4.3.3 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Με τις δοκιμές κρούσης λάβαμε πληροφορίες για μια από τις σημαντικότερες τελικές ιδιότητες των πολυμερών που είναι η αντοχή τους στην ταχεία φόρτιση (επιβολή τάσης με πολύ υψηλό ρυθμό παραμόρφωσης) ή στα απότομα χτυπήματα ή στην πτώση τους από ύψος, δηλαδή, η αντοχή τους στην κρούση (impact strength). Σημειώνουμε ότι, όπως αναφέρθηκε, το μέτρο της στερρότητας που προκύπτει από μια δοκιμή κρούσης έχει κυρίως συγκριτική αξία. Μας βοηθάει στη διάκριση του περισσότερο ψαθυρού ή όλκιμου υλικού ανάμεσα σε παρόμοια υλικά.

Από τα δεδομένα των πινάκων 4.5 και 4.6 μπορούμε να παρατηρήσουμε την καλή επαναληψιμότητα των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν, ένας τομέας στον οποίο συνήθως πάσχουν οι δοκιμές κρούσης. Στον πίνακα 4.7, παρουσιάζεται η αντοχή στην κρούση της μήτρας πολυπροπυλενίου σε σύγκριση με τα δοκίμια ενισχυμένα με ίνες ξύλου. Από τα δεδομένα του πίνακα, είναι φανερό η ραγδαία ψαθυροποίηση που επέφερε στο υλικό της μήτρας, η προσθήκη wood flour. Συγκριτικά, η αντοχή στην κρούση (G_c), που ορίζεται ως ο λόγος της ενέργειας θραύσης του δοκιμίου (U_c) προς το εμβαδόν A της διατομής του δοκιμίου στο ύψος τη εγκοπής, μειώθηκε κατά ένα ποσοστό της τάξης του 90% για όλες τις περιεκτικότητες σε wood flour.

Στον πίνακα 4.8, παρουσιάζεται η αντοχή στην κρούση της μήτρας πολυπροπυλενίου σε σύγκριση με τα δοκίμια ενισχυμένα με μοντμοριλλονίτη (MMT). Παρατηρούμε ότι και εδώ, η προσθήκη MMT επέφερε ψαθυροποίηση στο υλικό της μήτρας, το φαινόμενο όμως ήταν πολύ ηπιότερο σε σχέση με τα αποτελέσματα της

προσθήκης wood flour. Συγκριτικά, παρατηρούμε ότι η αντοχή στην κρούση (G_c) μειώθηκε κατά ένα ποσοστό της τάξης του 51% για όλες τις περιεκτικότητες σε MMT.

Επίσης, από τους πίνακες 4.7 και 4.8 προκύπτει ότι τα νανοσύνθετα του πολυπροπυλενίου με μοντομριλλονίτη σε περιεκτικότητες 5 και 7% κατά βάρος εμφανίζουν αντοχή σε κρούση δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη συγκριτικά με τα μικροσύνθετα του πολυπροπυλενίου με ίνες ξύλου σε περιεκτικότητες 20, 30 και 40% κατά βάρος.

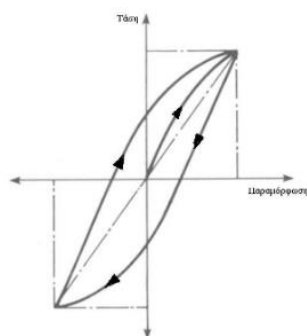
Εξετάζοντας συνολικά, μπορούμε να πούμε ότι και για τις δύο περιπτώσεις εγκλεισμάτων (wood flour και MMT) το νέο υλικό παρουσιάζει τελείως διαφορετική συμπεριφορά στην αντοχή στην κρούση, καθώς έγινε πολύ πιο ψαθυρό. Η προσθήκη εγκλεισμάτων wood flour επέφερε τη δραματική ψαθυροποίηση του υλικού της μήτρας με την αντοχή στην κρούση να μειώνεται κατά ένα ποσοστό της τάξης του 90%, ενώ η προσθήκη MMT μείωσε την αντοχή στην κρούση κατά ένα ποσοστό της τάξης του 50%.

4.4 Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMA)

4.4.1 Μέθοδος

Η Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (Dynamic Mechanical Analysis - DMA) είναι μια τεχνική θερμομηχανικής ανάλυσης των υλικών. Σύμφωνα με τη βασική αρχή αυτών των πειραμάτων το δοκίμιο υπόκειται σε μια ημιτονοειδή μεταβαλλόμενη τάση και ταυτόχρονα γίνεται καταγραφή της προκύπτουσας παραμόρφωσης, η οποία για ένα ιξωδοελαστικό υλικό (όπως είναι γενικά τα πολυμερή) θα μεταβάλλεται επίσης ημιτονοειδώς με το χρόνο, αλλά με διαφορά φάσης.

Οι πληροφορίες που λαμβάνουμε με την δοκιμή DMA αφορούν δυναμικές μηχανικές ιδιότητες, όπως την απόσβεση (damping ή $\tan\delta$), το μιγαδικό μέτρο ελαστικότητας και το ιξώδες. Το μέτρο αποθήκευσης στις μεγάλες συχνότητες ή σε θερμοκρασίες της υαλώδους περιοχής, που δίνει το πείραμα είναι εννοιολογικά ισοδύναμο με εκείνο που προκύπτει από τις παραδοσιακές μηχανικές δοκιμές και αποτελεί μια ένδειξη της αντοχής και της ακαμψίας του υπό εξέταση υλικού. Ένα μέτρο της σκέδασης ενέργειας είναι ο υστερητικός βρόχος (hysteretic loop) που επιδεικνύουν τα σύνθετα υλικά κατά την φόρτιση τους με δυναμικό τρόπο.



Σχήμα 4.30 Βρόχος υστέρησης αναπτυσσόμενος σε δυναμική εναλλασσόμενη φόρτιση.

Τα πολυμερή αποτελούνται από μεγάλες μοριακές αλυσίδες και έχουν μοναδικές ρεολογικές ιδιότητες, οι οποίες συνδυάζουν τα χαρακτηριστικά των ελαστικών στερεών και των Νευτώνειων ρευστών. Η μέθοδος DMA συνίσταται στην επιβολή μιας μικρής ημιτονοειδούς τάσης σ σε κατάλληλα διαμορφωμένα δοκίμια σε μια συγκεκριμένη γωνιακή συχνότητα ω και σε θερμοκρασία, με τρόπο ώστε να μην υπερβαίνεται το όριο διαρροής. Η κλασική θεωρία της ελαστικότητας περιγράφει τις μηχανικές ιδιότητες των ελαστικών στερεών, όπου η τάση είναι ανάλογη της παραμόρφωσης, σε μικρές παραμορφώσεις σύμφωνα με το νόμο του Hooke :

$$\sigma/\varepsilon = E$$

όπου E το μέτρο ελαστικότητας.

Εδώ, η αντίδραση της τάσης είναι ανεξάρτητη από το ρυθμό παραμόρφωσης. Η κλασική θεωρία της υδροδυναμικής περιγράφει τις ιδιότητες ενός ιξώδους υγρού, για το οποίο η ανταπόκριση της τάσης εξαρτάται από το ρυθμό παραμόρφωσης. Τα πολυμερή αποτελούν μια ενδιάμεση κατάσταση. Είναι ιξωδοελαστικά (viscoelastic)

υλικά στα οποία η παραμόρφωση δεν είναι πλήρως επανατάξιμη και αναπτύσσεται ροή. Σε αυτή την περίπτωση η τάση είναι ανάλογη του ρυθμού της παραμόρφωσης ως προς το χρόνο, άρα η ταχύτητα της ροής $\dot{\epsilon}$ θα δίνεται από τη σχέση:

$$\dot{\epsilon} = \frac{d\epsilon}{dt} = \sigma/\eta$$

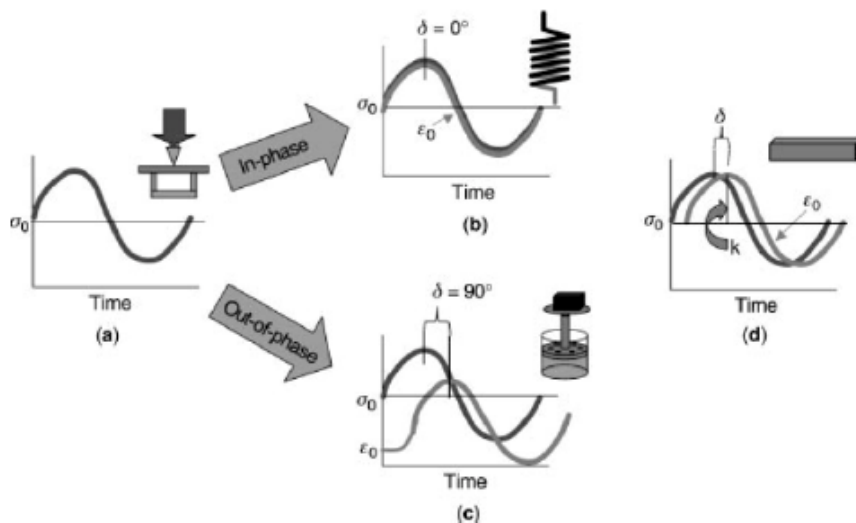
όπου η το ιξώδες.

Αυτή η στερεό-μορφή και υγρό-μορφή συμπεριφορά των πολυμερών μοντελοποιείται μηχανικά με συνδυασμούς ελατηρίων και αμορτισέρ. Η παραμόρφωση θα εμφανίζει μια υστέρηση σε σχέση με την τάση, δηλαδή θα βρίσκεται σε διαφορά φάσης ως προς την τάση κατά μια γωνία δ , με $0 \leq \delta \leq 90^\circ$.

Για ένα τέλειο ελαστικό στερεό, η προκύπτουσα παραμόρφωση θα είναι σε φάση με την τάση και θα δίνεται από το νόμο του Hooke, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.31(b). Τότε, έχουμε $\delta=0$ και δεν υπάρχει υστερητικός βρόχος.

Για ένα τέλειο ιξώδες ρευστό, θα υπάρχει μια καθυστέρηση φάσης 90° , όπως φαίνεται στο σχήμα 4.31(c) και τότε το εμβαδόν του υστερητικού βρόχου γίνεται μέγιστο.

Τα πολυμερή, όπως αναφέρθηκε, εμφανίζουν ιξωδοελαστική συμπεριφορά και έτσι έχουν ενδιάμεσα χαρακτηριστικά με αποτέλεσμα να προκύπτει μια καθυστέρηση φάσης από 0° έως 90° όπως φαίνεται στο σχήμα 4.31(d).



Σχήμα 4.31 Διαφορά φάσης τάσης - παραμόρφωσης για : (a) τέλειο ελαστικό στερεό, (b) τέλειο ιξώδες ρευστό και (c) ιξωδοελαστικό υλικό.

Θεωρούμε ότι την χρονική στιγμή t επιβάλλεται μια ημιτονοειδής ελαστική παραμόρφωση γωνιακής συχνότητας ω :

$$\epsilon = \epsilon_0 \sin(\omega t)$$

τότε η αναπτυσσόμενη τάση είναι :

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \Rightarrow \sigma = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta$$

όπου σ_0 η μέγιστη τάση και ϵ_0 η παραμόρφωση κατά τη μέγιστη τάση.

Ο πρώτος όρος της παραπάνω σχέσης βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση, ενώ ο δεύτερος έχει διαφορά φάσης δ . Αυτό σημαίνει ότι η σχέση τάσεων – παραμορφώσεων περιγράφεται από ένα μέτρο E' που ονομάζεται δυναμικό μέτρο αποθήκευσης και βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση, και από ένα μέτρο E'' που ονομάζεται δυναμικό μέτρο απωλειών και έχει διαφορά φάσης δ με την παραμόρφωση. Μπορούμε λοιπόν να γράψουμε :

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin \omega t + \varepsilon_0 E'' \cos \omega t$$

όπου

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad \text{και} \quad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$$

Το μέτρο αποθήκευσης (storage modulus) E' ορίζει την ελαστική ενέργεια παραμόρφωσης που αποθηκεύεται στο δοκίμιο λόγω της επιβαλλόμενης παραμόρφωσης και αντιπροσωπεύει το ελαστικό μέρος του πολυμερούς. Το μέτρο απωλειών (loss modulus) ορίζει την απώλεια ενέργειας παραμόρφωσης, δηλαδή την ενέργεια που χάνεται λόγω απόσβεσης αναλίσκόμενη σε θερμότητα και αντιπροσωπεύει το ιξώδες μέρος.

Η διαφορά φάσης δ ορίζεται από τη σχέση :

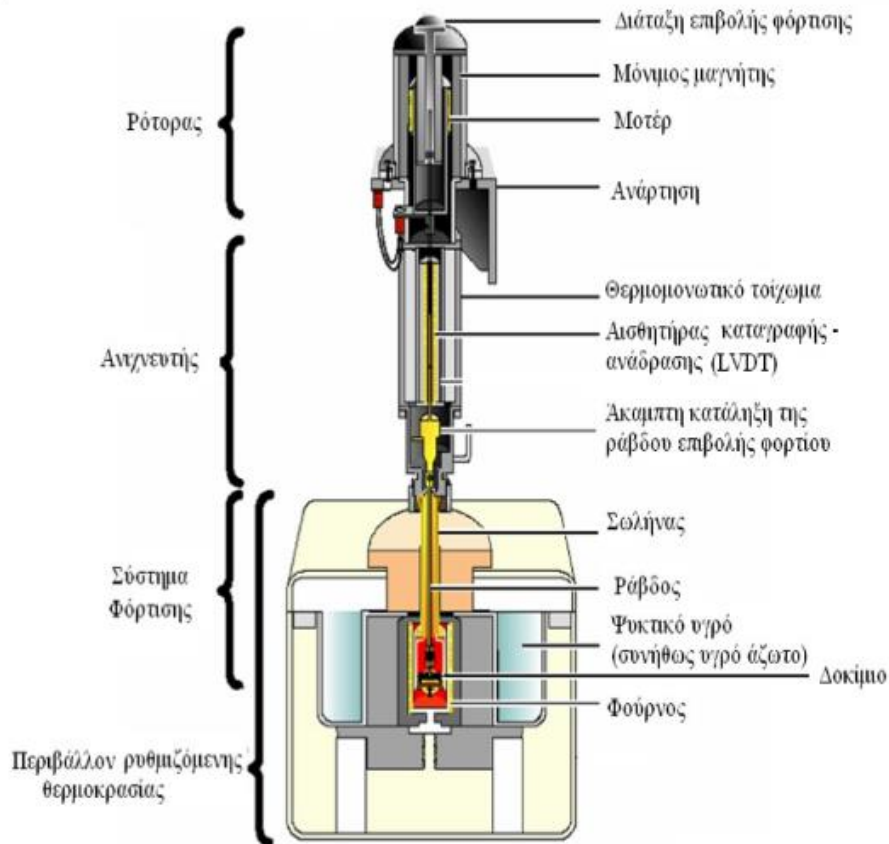
$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

και ονομάζεται συντελεστής απωλειών (loss factor).

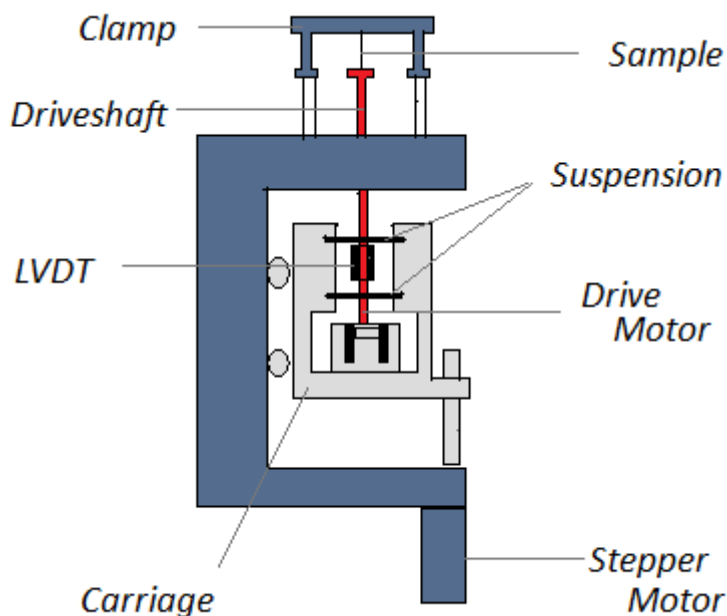
Η εύρεση των μέτρων E' και E'' καθώς και του συντελεστή απωλειών παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για την ικανότητα απόσβεσης των σύνθετων πολυμερικών υλικών. Το σημαντικότερο στοιχείο που προκύπτει όμως είναι η εκτίμηση της θερμοκρασίας της υαλώδους μετάβασης, καθώς στη θερμοκρασιακή περιοχή αυτή, η ικανότητα αποθήκευσης πέφτει απότομα και οι απώλειες μεγιστοποιούνται. Όταν $T < T_g$, το υλικό αποθηκεύει ενέργεια και οι απώλειες μειώνονται. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι ο συντελεστής απωλειών εμφανίζει μέγιστο στην περιοχή της T_g . Σάρωση DMA στο πεδίο των θερμοκρασιών είναι η συνήθης διαδικασία για χαρακτηρισμό της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης ενός υλικού.

Οι πειραματικές μετρήσεις δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (DMA) γίνονται με την επιβολή σημειακού φορτίου σε δοκίμια κατάλληλων διαστάσεων. Τα βασικά στοιχεία της πειραματικής διάταξης DMA παρουσιάζονται στο σχήμα 4.31. Τα δοκίμια βρίσκονται σε περιβάλλον ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας, ώστε να μελετάται η απόκρισή τους σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών. Το φορτίο ασκείται στο μέσο των δοκιμίων, εξαναγκάζοντάς τα σε κάμψη τριών σημείων. Η εξάσκηση του φορτίου γίνεται μέσω μεταλλικής ράβδου, η οποία δέχεται κίνηση από μοτέρ ηλεκτρικής ενέργειας. Ένας αισθητήρας (linear variable differential transformer - LVDT) παρεμβάλλεται μεταξύ του μοτέρ και της ράβδου ώστε να καταγράφονται η συχνότητα, το πλάτος της δόνησης και η θερμοκρασία (Σχήμα 4.32). Ο αισθητήρας αυτός δέχεται και ανάδραση από το μοτέρ, ώστε να διατηρούνται το αρχικό πλάτος και η προεπιλεγμένη συχνότητα δόνησης σταθερά. Η επιπλέον δύναμη που χρειάζεται για να συμβεί αυτό, παρέχει πληροφορία για τον υπολογισμό του μέτρου απωλειών. Η όλη θερμομηχανική διάταξη είναι αυτοματοποιημένη ως προς τις

επιθυμητές παραμέτρους (συχνότητα/περίοδος φόρτισης, μέγιστο πλάτος τάσης, θερμοκρασία) [54].



Σχήμα 4.32 Πειραματική διάταξη δυναμικής μηχανικής ανάλυσης.

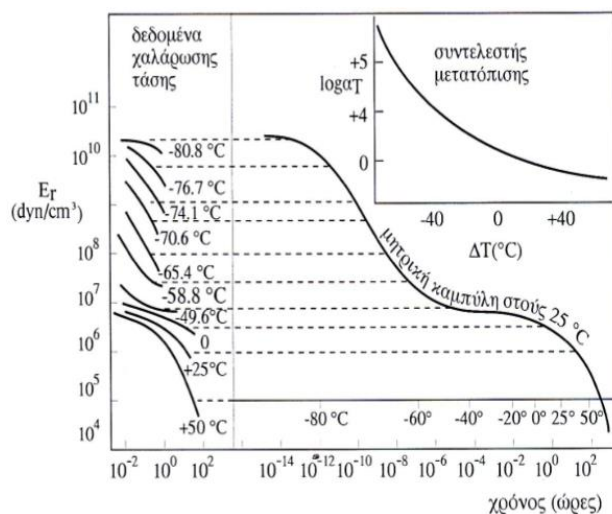


Σχήμα 4.33. Σχηματικό διάγραμμα του οργάνου της DMA.

4.4.2 Αρχή της ισοδυναμίας χρόνου – θερμοκρασίας

Στα ιξωδοελαστικά υλικά και κατά συνέπεια στα πολυμερή, ο χρόνος και η θερμοκρασία είναι «ισοδύναμα», στο βαθμό που πειραματικά δεδομένα χαλάρωσης τάσης σε μια θερμοκρασία μπορούν να συμπέσουν με δεδομένα σε άλλη θερμοκρασία με απλή μετατόπιση των καμπυλών. Λόγω αυτής της παρατήρησης είναι δυνατόν να μεταφερθούν τα πειραματικά δεδομένα χαλάρωσης τάσης μιας σειράς θερμοκρασιών σε μια μοναδική καμπύλη που να καλύπτει μια ευρεία περιοχή χρόνου και σε μια θερμοκρασία. Η διαδικασία συνίσταται στη μετατόπιση καμπυλών χαλάρωσης τάσης διαφόρων θερμοκρασιών κατά μήκος του άξονα $\log t$ (t ο χρόνος), μέχρις ότου τμήματα των καμπυλών συμπέσουν έτσι ώστε να σχηματισθεί μια μοναδική συνεχής καμπύλη, γνωστή ως κύρια ή μητρική καμπύλη (master curve).

Ένα παράδειγμα εφαρμογής αυτής της αρχής επαλληλίας χρόνου – θερμοκρασίας παρουσιάζεται στο σχήμα 4.34. Το πολυμερές είναι το πολυισοβουτυλένιο. Τα καμπύλα τμήματα αριστερά του σχήματος είναι οι διορθωμένες καμπύλες χαλάρωσης τάσης και ελήφθησαν στις θερμοκρασίες που σημειώνονται δεξιά της κάθε καμπύλης. Η καμπύλη στα δεξιά είναι η μητρική καμπύλη για θερμοκρασία $T = 25^\circ\text{C}$ και λαμβάνεται με απλή μετατόπιση των διορθωμένων πειραματικών καμπυλών παράλληλα προς τον άξονα $\log t$ μέχρις ότου όλες συμπέσουν με την καμπύλη των 25°C (θερμοκρασία αναφοράς) [50].



Σχήμα 4.34. Η αρχή της ισοδυναμίας χρόνου – θερμοκρασίας. Τα δεδομένα αφορούν στο πολυισοβουτυλένιο [50].

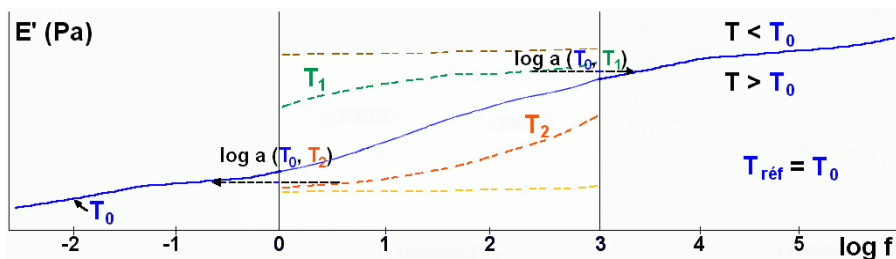
Πριν από την μετατόπιση των πειραματικών καμπυλών χαλάρωσης τάσης ($E_r(t)$ ως προς t) θα πρέπει αυτές να διορθωθούν ως προς τη θερμοκρασία και την πυκνότητα. Μια θερμοκρασία T_0 (K) εκλέγεται ως θερμοκρασία αναφοράς. Έστω ρ_0 η αντιστοιχούσα πυκνότητα του πολυμερούς στη θερμοκρασία αναφοράς. Σε μια άλλη θερμοκρασία T (K) η πυκνότητα του πολυμερούς είναι ρ . Τότε, την διορθωμένη καμπύλη στην θερμοκρασία T α την παίρνουμε με βάση την εξίσωση :

$$E_r(t)_{\text{διορθωμένο}} = \left(\frac{T_0 \rho_0}{T \rho} \right) E_r(t)_{\text{πειραματικό}}$$

Ο διορθωτικός συντελεστής μέσα στην παρένθεση είναι συχνά αμελητέος.

Οι διορθωμένες καμπύλες με τον παραπάνω τρόπο μετατοπίζονται, μια κάθε φορά, σε σχέση με την καμπύλη αναφοράς θερμοκρασίας T_0 κατά ένα διάστημα $\log t - \log t_0 = \log a_T$ έτσι ώστε τμήματά τους να συμπέσουν και να σχηματίσουν την μητρική καμπύλη. Ο παράγοντας $a_T = t/t_0$ ονομάζεται συντελεστής μετατόπισης (shift factor) και εμφανίζεται στην πάνω δεξιά γωνία του σχήματος 4.34. Άλλες καμπύλες θα μετατοπισθούν προς τα δεξιά και άλλες προς τα αριστερά προκειμένου να σχηματίσουν τη μητρική καμπύλη. Μια μετατόπιση θεωρείται θετική όταν η καμπύλη μετατοπίζεται προς μικρότερους χρόνους κατά το σχηματισμό της μητρικής καμπύλης. Παρατηρούμε ότι, στο σχήμα 4.34, ο άξονας των x είναι διπλός, θερμοκρασία και χρόνος. Στο σημείο ακριβώς αυτό στηρίζεται η αρχή της ισοδυναμίας χρόνου – θερμοκρασίας [50].

Η αρχή της ισοδυναμίας ή της επαλληλίας χρόνου – θερμοκρασίας ισχύει φυσικά και στην περίπτωση των δυναμικών μηχανικών μεγεθών. Η τακτική λοιπόν που ακολουθείται για τον προσδιορισμό των μεγεθών αυτών είναι ο προσδιορισμός τους για μια ορισμένη περιοχή συχνοτήτων αλλά σε διάφορες θερμοκρασίες. Στο σχήμα 4.35 φαίνεται σε κοινό διάγραμμα το πώς οι πειραματικές καμπύλες του μέτρου αποθήκευσης E' για διάφορες θερμοκρασίες και σε μια περιοχή συχνοτήτων μπορούν, εφαρμόζοντας την αρχή της επαλληλίας χρόνου – θερμοκρασίας, να μας δώσουν την αντίστοιχη μητρική καμπύλη (master curve) καλύπτοντας έτσι ένα πολύ ευρύτερο φάσμα συχνοτήτων.



Σχήμα 4.35. Η αρχή κατασκευής master curve για το E' για μια θερμοκρασία αναφοράς T_0 .

Έτσι, η αρχή της ισοδυναμίας χρόνου-θερμοκρασίας και η χρήση της μητρικής καμπύλης (master curve) μας επιτρέπει τον προσδιορισμό της συμπεριφοράς υλικών σε χρόνους που δεν είναι εφικτό να γίνουν πειράματα (για παράδειγμα μέχρι και 10^{-14} s) ή σε θερμοκρασίες πολύ διαφορετικές από τις θερμοκρασίες των δοκιμών μας.

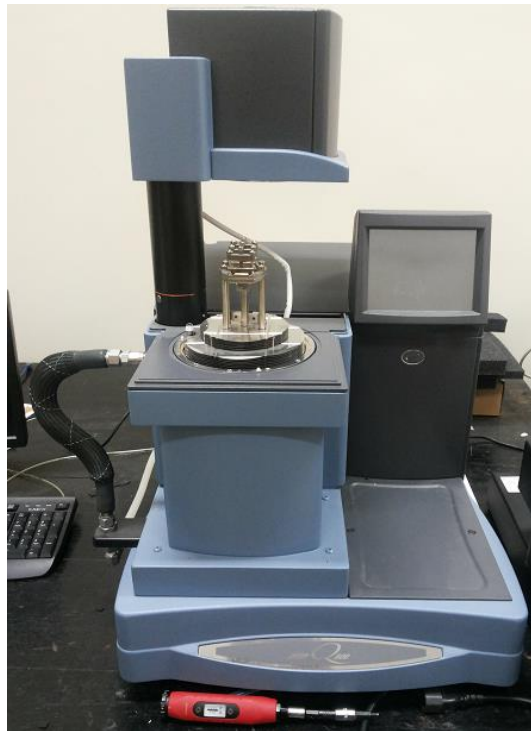
4.4.3 Πειραματικά αποτελέσματα

Οι πειραματικές μετρήσεις δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (DMA) πραγματοποιήθηκαν στον δυναμικό μηχανικό αναλυτή “DMA Q800” της αμερικανικής εταιρίας “TA Instruments”. Ο αναλυτής ήταν συνδεδεμένος με ηλεκτρονικό υπολογιστή εφοδιασμένο με ειδικό λογισμικό ανάλυσης των πειραματικών μετρήσεων. Μια πραγματική εικόνα της πειραματικής διάταξης παρουσιάζεται στο σχήμα 4.36. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά και οι δυνατότητες του συστήματος DMA παρουσιάζονται στον πίνακα 4.9.

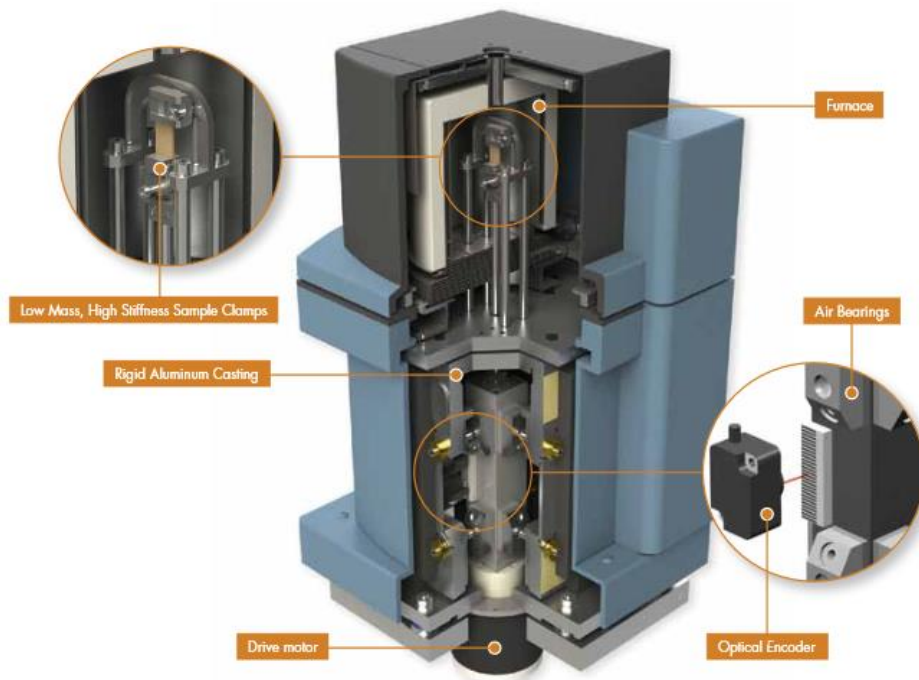
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.9

TECHNICAL SPECIFICATIONS	“DMA Q800”	Output Values
Maximum Force	18 N	Storage Modulus
Minimum Force	0.001 N	Loss Modulus
Force Resolution	0.0001 N	Storage/Loss Compliance
Strain Resolution	1 nm	Tan Delta
Modulus Range	10^3 to 3×10^{12} Pa	Complex Modulus
Modulus precision	$\pm 1\%$	Complex/Dynamic Viscosity
tan (delta) Range	0.0001 to 10	Creep Compliance
tan (delta) Sensitivity	0.0001	Relaxation Modulus
tan (delta) Resolution	0.00001	Static/Dynamic Force
Frequency Range	0.01 to 200 Hz	Temperature
Dynamic Sample Deformation Range	± 0.5 to $10,000 \mu m$	Time
Temperature Range	-150 to 600 °C	Stress/Strain
Heating Rate	0.1 to 20 °C	Frequency
Cooling Rate	0.1 to 10 °C	Sample Stiffness
Isothermal Stability	± 0.1 °C	Displacement
Automated Furnace Movement	Yes	
Time/Temperature Superposition Software	Yes	

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν σχήματος ορθογωνίου, με μήκος 20 mm, πλάτος 3 mm και πάχος 1,10 mm. Οι συχνότητες που έγιναν οι μετρήσεις ήταν 40, 20, 10, 5 και 1Hz με εύρος θερμοκρασιών από 25 έως 140 °C, ενώ το εύρος ταλάντωσης ορίστηκε στο 0,2%. Η θερμοκρασία αναφοράς για την χάραξη των μητρικών καμπυλών ορίστηκε στους 25 °C.

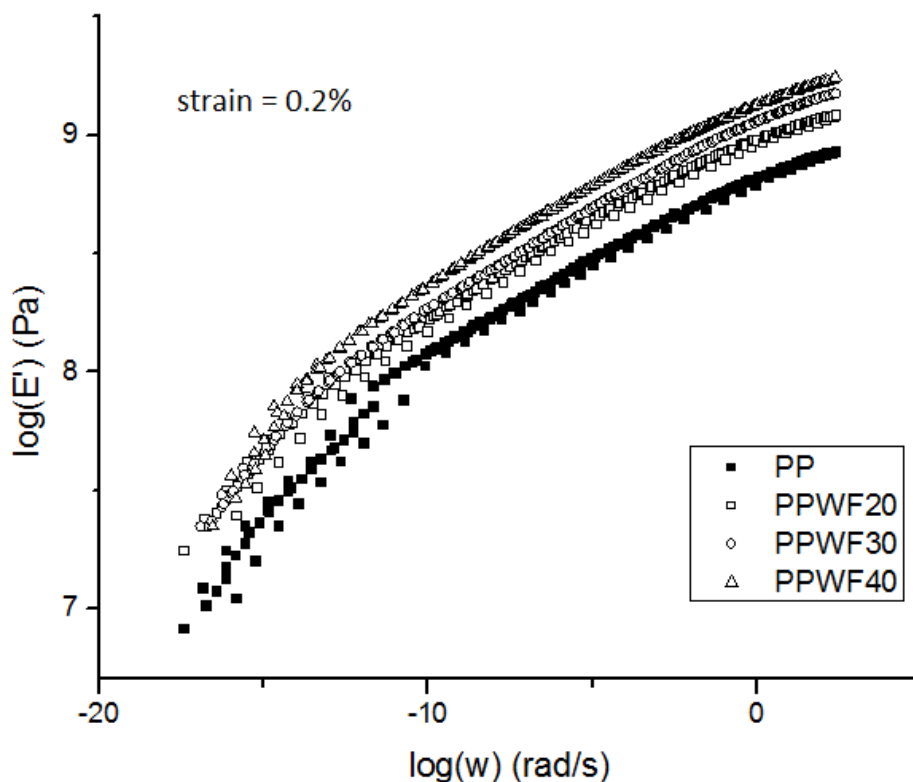


Σχήμα 4.36. Ο δυναμικός μηχανικός αναλυτής “DMA Q800” της αμερικανικής εταιρίας “TA Instruments”.



Σχήμα 4.37. Τεχνολογικά χαρακτηριστικά του “DMA Q800”.

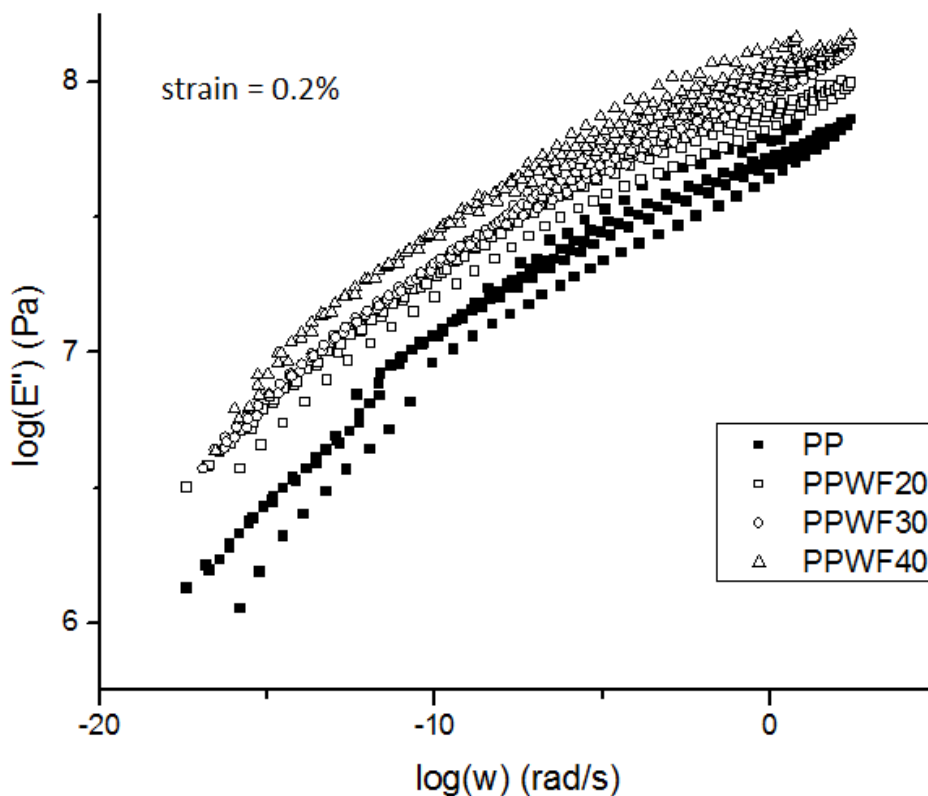
Τα πειραματικά αποτελέσματα έχουν ομαδοποιηθεί σε δύο κατηγορίες για ευκολία συγκρίσεων. Στην πρώτη κατηγορία εξετάζουμε τη μήτρα πολυπροπυλενίου σε σύγκριση με τα δοκίμια ενισχυμένα με ίνες ξύλου (wood flour) και στην δεύτερη κατηγορία εξετάζουμε τη μήτρα σε σύγκριση με τα δοκίμια ενισχυμένα με μοντμοριλλονίτη (MMT). Στην κάθε κατηγορία, έχουμε ομαδοποιήσει τις μητρικές καμπύλες (master curves) που αφορούν στο μέτρο αποθήκευσης (και αντίστοιχα στο μέτρο απωλειών) για τις εκάστοτε περιεκτικότητες σε έγκλεισμα.



Σχήμα 4.38. Μέτρο αποθήκευσης συναρτήσει της συχνότητας, για τη μήτρα πολυπροπυλενίου (PP) σε σύγκριση με τα δοκίμια ενισχυμένα με ίνες ξύλου (PPWF).

Το παραπάνω διάγραμμα (Σχήμα 4.38) παρουσιάζει τις μητρικές καμπύλες του μέτρου αποθήκευσης συναρτήσει της συχνότητας, για τα δοκίμια ενισχυμένα με ίνες ξύλου συγκριτικά με της μήτρας πολυπροπυλενίου. Γενικότερα, παρατηρούμε την ενίσχυση που επέφερε η προσθήκη wood flour στο πολυπροπυλένιο, καθώς η καμπύλη της πολυμερικής μήτρας (PP), παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές μέτρου αποθήκευσης σε σχέση με εκείνες των σύνθετων, σε όλο το εύρος συχνοτήτων. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι το PPWF20 (20% περιεκτικότητα σε wood flour) έχει την χειρότερη ενίσχυση, συγκριτικά με τα άλλα δύο σύνθετα υλικά (PPWF30, PPWF40), τόσο σε περιοχές χαμηλών συχνοτήτων, όσο και σε υψηλές συχνότητες. Συμπερασματικά, βλέπουμε την ενίσχυση του υλικού της μήτρας να αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε wood flour, με τις υψηλότερες τιμές να λαμβάνονται για το PPWF40 (40% περιεκτικότητα σε wood flour). Συγκριτικά με τα άλλα δύο

σύνθετα, το PPWF40 παρουσιάζει σχετικά μικρή διαφορά στην ενίσχυση στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων (περιοχή υψηλών θερμοκρασιών), ενώ η διαφορά αυτή μεγαλώνει στην περιοχή των υψηλών συχνοτήτων (περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών).

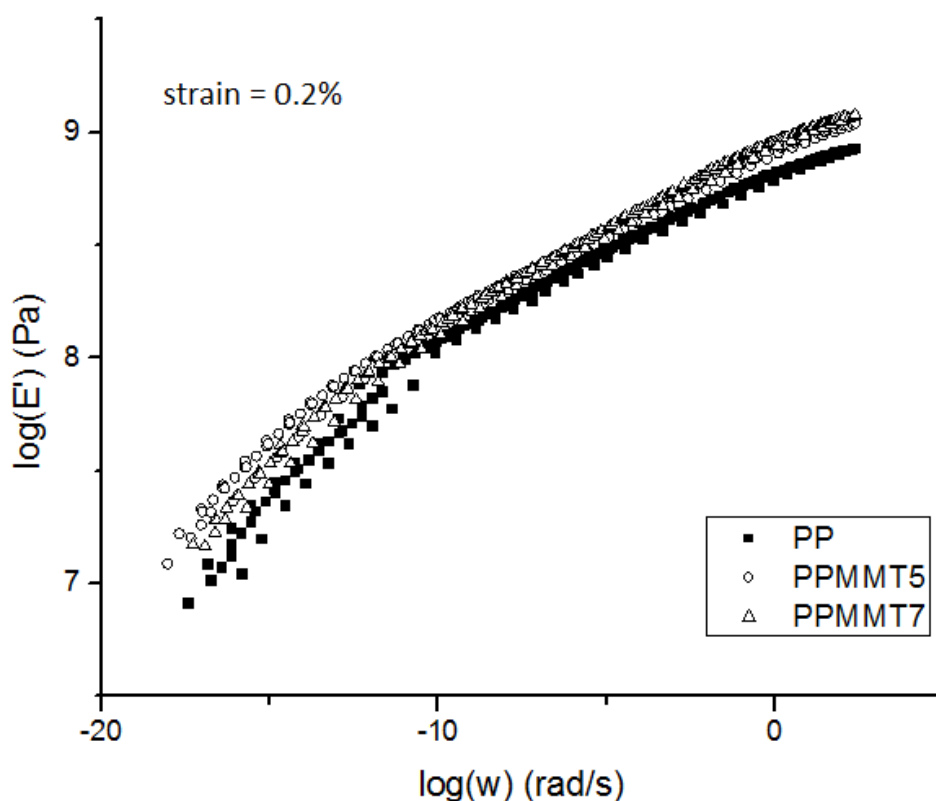


Σχήμα 4.39. Μέτρο απωλειών συναρτήσει της συχνότητας, για τη μήτρα πολυπροπυλενίου (PP) σε σύγκριση με τα δοκίμια ενισχυμένα με ίνες ξύλου (PPWF).

Στο διάγραμμα του σχήματος 4.39 παρουσιάζονται οι μητρικές καμπύλες του μέτρου απωλειών συναρτήσει της συχνότητας, για τα δοκίμια ενισχυμένα με ίνες ξύλου συγκριτικά με της μήτρας πολυπροπυλενίου. Παρατηρούμε ότι οι τιμές του μέτρου απωλειών για τα σύνθετα με ίνες ξύλου στις διάφορες περιεκτικότητες (PPWF), είναι μεγαλύτερες από εκείνες της μήτρας πολυπροπυλενίου (PP), σε όλο το εύρος συχνοτήτων. Στις περιοχές χαμηλών συχνοτήτων (περιοχές υψηλών θερμοκρασιών), τα διαγράμματα των σύνθετων υλικών συγκλίνουν, δίνοντας κοντινές τιμές για το μέτρο απωλειών. Μεταβαίνοντας προς τις περιοχές υψηλών συχνοτήτων (περιοχές χαμηλών θερμοκρασιών), οι καμπύλες διαχωρίζονται, με γενικότερη την εικόνα οι υψηλότερες περιεκτικότητες σε wood flour (PPWF40) να παρουσιάζουν και την μεγαλύτερη ενίσχυση του μέτρου απωλειών.

Στο διάγραμμα του σχήματος 4.40 παρουσιάζονται οι μητρικές καμπύλες του μέτρου αποθήκευσης συναρτήσει της συχνότητας, για τα δοκίμια ενισχυμένα με μοντμοριλλονίτη (PPMMT), συγκριτικά με της μήτρας πολυπροπυλενίου (PP). Γενικότερα, παρατηρούμε την ενίσχυση που επέφερε η προσθήκη MMT στο πολυπροπυλένιο, καθώς η καμπύλη της πολυμερικής μήτρας (PP), παρουσιάζει

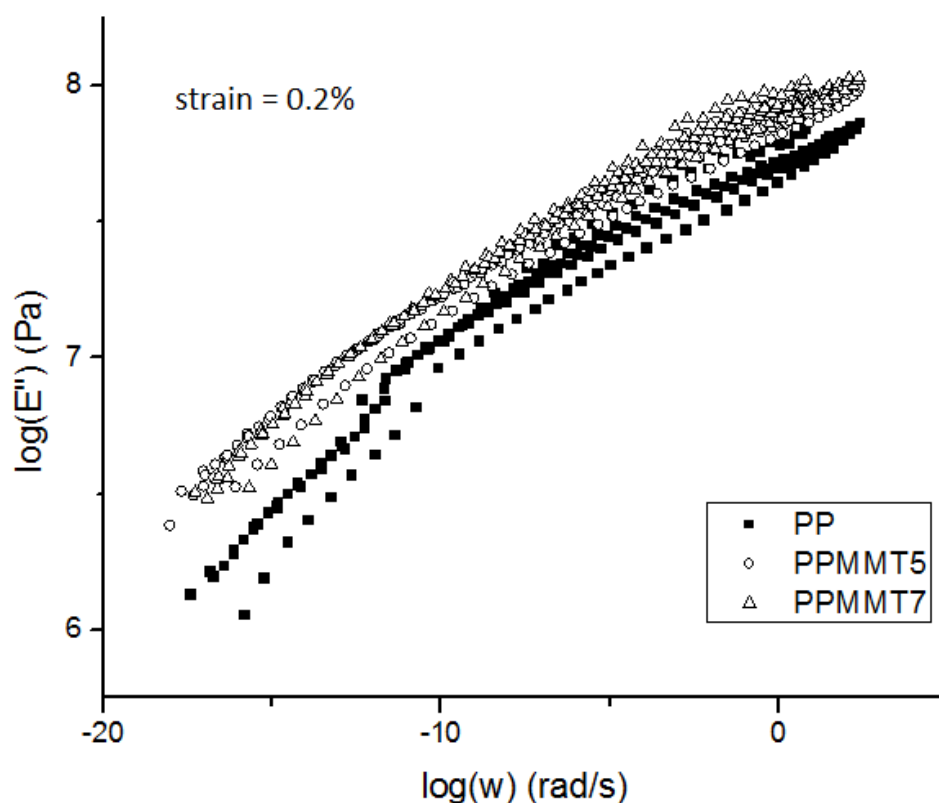
χαμηλότερες τιμές του μέτρου αποθήκευσης σε σχέση με εκείνες των σύνθετων, σε όλο το εύρος συχνοτήτων. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων (περιοχή υψηλών θερμοκρασιών) το PPMMT5 (5% περιεκτικότητα σε MMT) παρουσιάζει καλύτερη ενίσχυση σε σχέση με το PPMMT7 (7% περιεκτικότητα σε MMT), ενώ καθώς μεταβαίνουμε στις περιοχές των υψηλών συχνοτήτων (χαμηλών θερμοκρασιών), η συμπεριφορά αυτή αντιστρέφεται, με το PPMMT7 να παρουσιάζει την υψηλότερη ενίσχυση του μέτρου αποθήκευσης.



Σχήμα 4.40. Μέτρο αποθήκευσης συναρτήσει της συχνότητας, για τη μήτρα πολυπροπυλενίου (PP) σε σύγκριση με τα δοκίμια ενισχυμένα με μοντμοριλλονίτη (PPMMT).

Στο διάγραμμα του σχήματος 4.41 παρουσιάζονται οι μητρικές καμπύλες του μέτρου απωλειών συναρτήσει της συχνότητας, για τα δοκίμια ενισχυμένα με μοντμοριλλονίτη (PPMMT), συγκριτικά με της μήτρας πολυπροπυλενίου (PP). Παρατηρούμε ότι τα σύνθετα με MMT παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές του μέτρου απωλειών σε σχέση με της μήτρας πολυπροπυλενίου, σε όλο το εύρος συχνοτήτων. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρούμε ότι στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων (περιοχή υψηλών θερμοκρασιών) το PPMMT5 παρουσιάζει ελάχιστα μεγαλύτερη ενίσχυση του μέτρου απωλειών σε σχέση με το PPMMT7, ενώ η εικόνα αντιστρέφεται καθώς μεταβαίνουμε στις περιοχές των υψηλών συχνοτήτων (χαμηλών θερμοκρασιών). Στις υψηλότερες συχνότητες (χαμηλότερες θερμοκρασίες), το PPMMT7 παρουσιάζει την υψηλότερη ενίσχυση του μέτρου απωλειών. Για τις ενδιάμεσες τιμές συχνοτήτων παρατηρούμε μια γενική σύγκλιση των τιμών των δύο

καμπυλών, με την γενικότερη εικόνα οι τιμές του μέτρου απωλειών του PPMT7 να διατηρούνται σε λίγο υψηλότερα επίπεδα από εκείνες του PPMMT5.



Σχήμα 4.41. Μέτρο απωλειών συναρτήσει της συχνότητας, για τη μήτρα πολυπροπυλενίου (PP) σε σύγκριση με τα δοκίμια ενισχυμένα με μοντμοριλλονίτη (PPMMT).

Από τα δεδομένα των δοκιμών DMA, εξετάζοντας τις περιοχές υψηλών συχνοτήτων (χαμηλών θερμοκρασιών) υπολογίζουμε προσεγγιστικά τις μέσες ποσοστιαίες μεταβολές του μέτρου αποθήκευσης E' και του μέτρου απωλειών E'' για τα σύνθετα PPWF και PPMMT συγκριτικά με της μήτρας PP. Τα δεδομένα παρουσιάζονται στον πίνακα 4.10, ενώ στον ίδιο πίνακα παρατίθενται και τα αποτελέσματα της ποσοστιαίας μεταβολής του μέτρου ελαστικότητας E όπως προέκυψαν από τις δοκιμές εφελκυσμού.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.10

	Μεταβολή E [%]	Μεταβολή E' [%]	Μεταβολή E'' [%]
PP	-	-	-
PPWF20	37.90	36.68	43.67
PPWF30	98.30	61.54	75.92
PPWF40	146.60	92.25	102.62
PPMMT5	43.10	14.79	30.03
PPMMT7	29.30	25.08	46.91

Συμπεραίνοντας, με βάση τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρούμε ότι και τα δύο είδη σύνθετων υλικών (PPWF, PPMMT), παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές μέτρου ενίσχυσης και μέτρου απωλειών σε σχέση με την μήτρα πολυπροπυλενίου. Συγκριτικά με τα σύνθετα με MMT, τα σύνθετα με wood flour οδήγησαν στο περισσότερο διαφοροποιημένο από αυτό της μήτρας, νέο υλικό. Η ενίσχυση φάνηκε να αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε wood flour, με τις υψηλότερες τιμές να λαμβάνονται για το PPWF40 (40% περιεκτικότητα σε wood flour). Από τα διαγράμματα για τα σύνθετα με MMT, παρατηρήσαμε τη μικρή διαφοροποίηση των τιμών των καμπυλών τους, γεγονός που εκφράζει μια σχεδόν αντίστοιχη ενίσχυση του υλικού της μήτρας και για τις δύο περιεκτικότητες σε MMT. Συγκεκριμένα, στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων (περιοχή υψηλών θερμοκρασιών) το PPMMT5 παρουσίασε ελάχιστα καλύτερη ενίσχυση σε σχέση με το PPMMT7, ενώ στις περιοχές των υψηλών συχνοτήτων (χαμηλών θερμοκρασιών) το PPMMT7 παρουσίασε την υψηλότερη ενίσχυση.

4.5 Δοκιμές απορρόφησης νερού (Water absorption)

4.5.1 Μέθοδος

Τα τελευταία χρόνια, η χρήση εγκλεισμάτων φυσικών ινών ως ενισχυτές στην παρασκευή θερμοπλαστικών με ίνες σύνθετων, είναι μεγάλου ενδιαφέροντος, ιδιαίτερα σε κατασκευαστικές εφαρμογές και στην αυτοκινητοβιομηχανία. Νέες εφαρμογές και τελικές χρήσεις σύνθετων υλικών πλαστικού – ξύλου (wood plastic composites - WPCs) για καταστρώματα, δάπεδα και εξωτερικές εγκαταστάσεις, κουφώματα, διάφορα δομικά υλικά σε κολυμβητήρια ή δομικά μέρη μπάνιων για παράδειγμα, και η συνεχής έκθεσή τους στην ατμόσφαιρα ή στην επαφή τους με υδατικά μέσα έχουν κάνει αναγκαία την αξιολόγηση των χαρακτηριστικών υδατικής προσληψιμότητας των υλικών αυτών.

Η απορρόφηση νερού είναι ένα από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά των WPCs που εκτίθενται σε περιβαλλοντικές συνθήκες οι οποίες καθορίζουν τις εφαρμογές της τελικής τους χρήσης. Επομένως, η απορρόφηση νερού, ως μια περιοριστική παράμετρος, πρέπει να ληφθεί υπόψη κατά το σχεδιασμό των WPCs για τις τελικές τους εφαρμογές.

Γενικά, η απορρόφηση νερού στα WPCs διέπεται από δύο κύριους μηχανισμούς. Πρώτον, την υγροσκοπική (υδρόφιλη) φύση των φυσικών πληρωτικών/ινών και δεύτερον την διείσδυση του νερού στα σύνθετα (διαχυτότητα) μέσω κενών και ελαττωμάτων (ατελειών) στις διεπαφές μεταξύ των ινών και των πλαστικών [58].

Κακή αντοχή των ινών στην απορρόφηση νερού μπορεί να έχει ανεπιθύμητες συνέπειες για τις μηχανικές ιδιότητες και τη διαστατική σταθερότητα και σε μακροπρόθεσμη βάση, μπορεί να δημιουργήσει φαινόμενα ευθραυστότητας που συνδέονται με την αποικοδόμηση (υποβάθμιση) του μακρομοριακού σκελετού του πολυμερούς μέσω υδρόλυσης [58]. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να μελετήσει κανείς την συμπεριφορά στην απορρόφηση νερού των WPCs προκειμένου να εκτιμηθούν οι συνέπειες που μπορεί να έχει στην πράξη και να αναδειχθεί η ανάγκη να ανευρεθούν τρόποι ελαχιστοποίησης της.

Οι δοκιμές απορρόφησης νερού στα σύνθετα πολυπροπυλενίου με ίνες ξύλου (wood flour polypropylene) πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D570-98 [60]. Σύμφωνα με το πρότυπο, από τα διαφορετικά υλικά σε περιεκτικότητες wood flour, κατασκευάσαμε δοκίμια τετραγωνικής διατομής πλευράς 25 mm. Τα δοκίμια ξηράθηκαν σε ειδικό φούρνο στους 50 °C για 24 ώρες και στη συνέχεια αφέθηκαν να ψυχθούν σε θερμοκρασία δωματίου σε ξηραντήρια πριν από τη ζύγιση. Δοκιμές απορρόφησης νερού διεξήχθησαν με εμβάπτιση των σύνθετων δειγμάτων σε αποσταγμένο νερό σε ποτήρι σε θερμοκρασία δωματίου, για διαφορετικές διάρκειες χρόνου. Μετά από βύθιση επί 24 ώρες, τα δοκίμια πάρθηκαν έξω από το νερό και όλο το επιφανειακό νερό απομακρύνθηκε με ένα καθαρό στεγνό πανί ή απορροφητικό χαρτί και ζυγίστηκαν άμεσα. Χρησιμοποιήθηκε ο ηλεκτρονικός ζυγός

ακριβείας “92SM-202A” της ελβετικής εταιρίας “Precisa”. Η υψηλή διακριτική ικανότητα του ζυγού μας επέτρεψε μετρήσεις υψηλής ακρίβειας πέντε δεκαδικών ψηφίων. Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε και τα δοκίμια ζυγίστηκαν τακτικά έπειτα από 24, 48, 72, 96, 120, 144, 168, 192 και 216 ώρες έκθεσης. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν συμπληρωματικές μετρήσεις για έρευνα φαινομένων κορεσμού στις 17,25 και 34 ημέρες έκθεσης. Η απορρόφηση υγρασίας υπολογίζεται από την ποσοστιαία διαφορά βάρους στα διαφορετικά χρονικά διαστήματα.

4.5.2 Πειραματικά αποτελέσματα

Οι τιμές της ποσοστιαίας απορρόφησης νερού υπολογίζονται με βάση την ακόλουθη εξίσωση:

$$WA(t) = \frac{W(t) - W_0}{W_0} \cdot 100$$

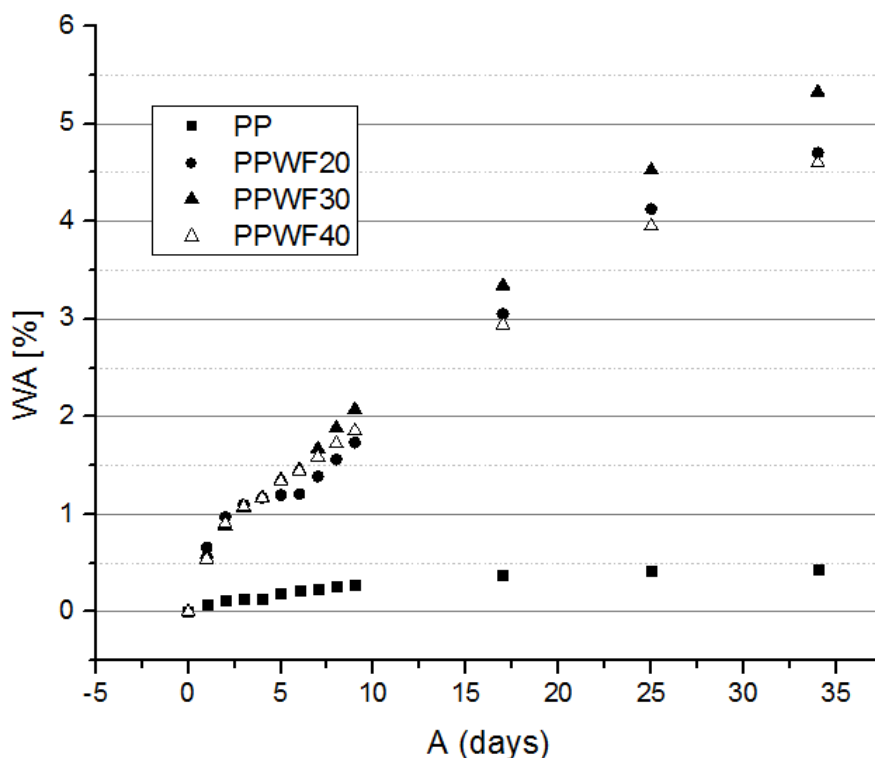
όπου $WA(t)$ είναι η απορρόφηση νερού σε χρόνο t , W_0 είναι το ξηραμένο στο φούρνο βάρος και $W(t)$ είναι το βάρος του δοκιμίου σε μια δεδομένη στιγμή εμβάπτισης t .

Οι επεξεργασμένες μετρήσεις για τα διάφορα δοκίμια παρουσιάζονται στον πίνακα 4.11, όπου PP είναι η μήτρα πολυπροπυλενίου, PPWFxx τα πολυμερικά σύνθετα με ίνες ξύλου στην xx τοις εκατό περιεκτικότητα σε wood flour και WA[%] η ποσοστιαία απορρόφηση νερού (Water Absorption) όπως υπολογίστηκε με βάση την παραπάνω εξίσωση.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.11

days	WA [%]			
	PP	PPWF20	PPWF30	PPWF40
0	0	0	0	0
1	0.080	0.658	0.586	0.540
2	0.113	0.971	0.882	0.902
3	0.130	1.096	1.068	1.073
4	0.140	1.168	1.167	1.162
5	0.188	1.194	1.355	1.335
6	0.216	1.205	1.459	1.439
7	0.239	1.387	1.670	1.584
8	0.258	1.560	1.884	1.721
9	0.273	1.734	2.072	1.851
17	0.372	3.052	3.343	2.938
25	0.418	4.127	4.525	3.950
34	0.441	4.702	5.325	4.598

Από τα δεδομένα του πίνακα 4.11 κατασκευάζουμε το συνολικό συγκριτικό διάγραμμα της ποσοστιαίας απορρόφησης νερού (WA [%]) συναρτήσεως του χρόνου εμποτισμού, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 4.42.



Σχήμα 4.42. Ποσοστιαία απορρόφηση νερού συναρτήσεως του χρόνου εμποτισμού σε ημέρες, για τη μήτρα πολυπροπυλενίου (PP) σε σύγκριση με τα δοκίμια ενισχυμένα με ίνες ξύλου (PPWF).

4.5.3 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Από το διάγραμμα του σχήματος 4.42 παρατηρούμε καταρχάς τις πολύ υψηλότερες τιμές ποσοστιαίας απορρόφησης νερού που παρουσιάζουν γενικά όλα τα σύνθετα με ίνες ξύλου (Wood Plastic Composites – WPCs), συγκριτικά με εκείνες της μήτρας πολυπροπυλενίου. Το αποτέλεσμα αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς η απορρόφηση νερού στα WPCs διέπεται από δύο κύριους μηχανισμούς. Πρώτον, την υγροσκοπική (υδρόφιλη) φύση των φυσικών πληρωτικών/ινών και δεύτερον την διείσδυση του νερού στα σύνθετα (διαχυτότητα) μέσω κενών και ελαττωμάτων (ατελειών) στις διεπαφές μεταξύ των ινών και των πλαστικών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, κατά τη βύθιση στο νερό να αυξάνεται πολύ εντονότερα το βάρος των WPCs σε σχέση με τη μήτρας πολυπροπυλενίου, δίνοντας έτσι πολύ μεγαλύτερες ποσοστιαίες διαφορές σε σχέση με το αρχικό τους βάρος.

Όσον αφορά στα φαινόμενα κορεσμού απορρόφησης νερού, για την μήτρα πολυπροπυλενίου ήταν ήδη ορατά από την 15^η ημέρα βύθισης, με το βάρος να παραμένει ουσιαστικά σταθερό από την 25^η ημέρα και μετά. Αντίθετα, στα WPCs το βάρος τους συνέχισε να αυξάνεται ουσιαστικά, ακόμα και μετά από 30 ημέρες εμποτισμού, μη επιτρέποντας μας μια σαφή εικόνα για φαινόμενα κορεσμού.

Σημειώνουμε πως στο διάγραμμα του σχήματος 4.42, ιδιαίτερα μετά την πρώτη εβδομάδα μετρήσεων, φαίνεται πως οι τιμές της ποσοστιαίας απορρόφησης νερού του PPWF30 (30% περιεκτικότητα σε wood flour) είναι υψηλότερες του PPWF40. Η εικόνα ίσως είναι παραπλανητική καθώς το PPWF40 είχε συνέχεια το υψηλότερο βάρος λόγω της μεγαλύτερης απορρόφησης σε νερό, αλλά δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι το διάγραμμα αναφέρεται στην ποσοστιαία απορρόφηση και όχι σε απόλυτες τιμές. Το PPWF40 έχει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε wood flour και επομένως, λόγω των μηχανισμών της υγροσκοπικής (υδρόφιλης) φύσης των φυσικών ινών και της διείσδυσης νερού (διαχυτότητα) μέσω κενών και ατελειών στις διεπαφές ινών και πλαστικού, πράγματι αποκτά και το υψηλότερο βάρος. Όμως ακριβώς λόγω των μηχανισμών αυτών το PPWF40 αύξησε γρηγορότερα το ποσοστιαίο βάρος του με αποτέλεσμα η δυνατότητα απορρόφησης του να φτάσει γρηγορότερα σε κορεσμό και να μειωθεί η περεταίρω ποσοστιαία αύξηση του βάρους του.

Συμπεραίνοντας, σε γενικές γραμμές η συνολική εικόνα που παρατηρήσαμε στις δοκιμές απορρόφησης νερού ήταν η αναμενόμενη. Τα σύνθετα με ίνες ξύλου είχαν πολύ υψηλότερες τιμές ποσοστιαίας απορρόφησης νερού (αλλά και απόλυτες τιμές νωπού βάρους) συγκριτικά με την μήτρα πολυπροπυλενίου. Η απορρόφηση νερού της μήτρας έφτασε ουσιαστικά σε κορεσμό από την 17^η ημέρα εμποτισμού, ενώ τα WPCs φάνηκε να προσροφούν ακόμα και έπειτα από 30 ημέρες βύθισης.

4.6 Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή, παρασκευάσαμε σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με σκοπό την εκτέλεση δοκιμών που θα μας επέτρεπαν τη μελέτη των θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους, καθώς και τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών τους στην απορρόφηση νερού. Οι όποιες δοκιμές εκτελέστηκαν και για το υλικό της μήτρας προκειμένου να συγκρίνουμε και να προσδιορίσουμε την ενίσχυση και την αλλαγή στην συμπεριφορά που επέφερε η προσθήκη των εγκλεισμάτων. Η πολυμερική μήτρα ήταν από πολυπροπυλένιο (PP) και ως εγκλείσματα χρησιμοποιήθηκαν ίνες ξύλου (Wood Flour, WF) σε διαφορετικές περιεκτικότητες, καθώς και νανοπηλός (nano-clay) μοντμοριλλονίτη (MMT) από συσκευασία master batch. Στα σύνθετα ξύλου – πλαστικού, ως παράγοντας σύζευξης χρησιμοποιήθηκε μηλεϊνικός ανυδρίτης (Maleic Anhydrite).

Από τις δοκιμές διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) στα σύνθετα με ίνες ξύλου (PPWF), αλλά και στα σύνθετα με μοντμοριλλονίτη (PPMMT) παρατηρήσαμε εν γένει να μην αλλάζει δραματικά η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, να παρουσιάζει όμως μια τάση μετατόπισης προς τις χαμηλότερες θερμοκρασίες με την αύξηση της περιεκτικότητας σε έγκλεισμα. Το εύρος θερμοκρασιών της περιοχής τήξης μειώθηκε και για τα δύο είδη σύνθετων, ενώ η θερμοκρασία τήξης μετατοπίστηκε προς υψηλότερες τιμές, παρουσιάζοντας περεταίρω μετατόπιση με την αύξηση της περιεκτικότητας σε έγκλεισμα. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας αυξήθηκε για τις υψηλότερες περιεκτικότητες στα PPWF (45% αύξηση στα PPWF40), ενώ στα PPMMT δεν παρατηρήσαμε έντονη διαφοροποίηση.

Οι δοκιμές εφελκυσμού μας επέτρεψαν τη λήψη σημαντικών πληροφοριών για τις μηχανικές ιδιότητες των υπό μελέτη υλικών, προσδιορίζοντας την ικανότητα τους να αντέχουν σε δυνάμεις που τείνουν να τα εκτείνουν και τον βαθμό στον οποίο έχουν αυτά εκταθεί ή παραμορφωθεί πριν τη θραύση τους. Στα σύνθετα PPWF αλλά και στα PPMMT παρατηρήσαμε έντονη αύξηση του μέτρου ελαστικότητας. Ενδεικτικά, στην περίπτωση του PPWF40 (40% περιεκτικότητα WF) η μεταβολή στο μέτρο ελαστικότητας έφτασε στο 150%. Στα PPMMT φάνηκε πως η αύξηση της περιεκτικότητας MMT, θα οδηγήσει αρχικά σε κορεσμό, και τελικά πιθανώς σε πτώση του μέτρου ελαστικότητας επιφέροντας αντίθετα αποτελέσματα. Η τάση διαρροής αυξήθηκε και στα δύο είδη σύνθετων, με μεταβολές της τάξης του 25% για υψηλές περιεκτικότητες σε WF και 10% στα PPMMT. Στα PPWF με χαμηλές περιεκτικότητες (20%WF) παρατηρήσαμε έντονη μείωση στην τάση θραύσης, της τάξης του 65%, η οποία φάνηκε να υποχωρεί με την αύξηση της περιεκτικότητας σε WF και να λαμβάνει μια τιμή της τάξης του 40% (μείωση), στα PPWF40. Δραματική μείωση στην τιμή της επιμήκυνσης κατά τη θραύση παρατηρήθηκε στα PPWF, της τάξης του 90% για τα σύνθετα με 20% περιεκτικότητα σε WF, ενώ φάνηκε να ενισχύεται με περεταίρω αύξηση της περιεκτικότητας λαμβάνοντας μια μέγιστη τιμή της τάξης του 98% για τα σύνθετα με περιεκτικότητα 40% WF. Στα σύνθετα PPMMT είχαμε μια αντίστοιχη αλλά πιο ήπια εικόνα, με τη μέγιστη μείωση στην τιμή της τάσης θραύσης να είναι της τάξης του 17% και της επιμήκυνσης κατά τη θραύση στο 11%.

Με τις δοκιμές κρούσης λάβαμε πληροφορίες για μια από τις σημαντικότερες τελικές ιδιότητες των πολυμερών που είναι η αντοχή τους στην ταχεία φόρτιση (επιβολή τάσης με πολύ υψηλό ρυθμό παραμόρφωσης) (π.χ. απότομα χτυπήματα, πτώση από ύψος), δηλαδή, η αντοχή τους στην κρούση. Οι δοκιμές κρούσης μας βοηθούν στη διάκριση του περισσότερο ψαθυρού ή όλκιμου υλικού ανάμεσα σε παρόμοια υλικά. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αντοχής στην κρούση της μήτρας PP με τα δοκίμια PPWF παρατηρήσαμε τη ραγδαία ψαθυροποίηση που επέφερε στο υλικό της μήτρας η προσθήκη WF. Αναφορικά, η αντοχή στην κρούση μειώθηκε κατά ένα ποσοστό της τάξης του 90% για όλες τις περιεκτικότητες WF. Όσον αφορά στα δοκίμια ενισχυμένα με MMT, και εδώ είχαμε φαινόμενα ψαθυροποίησης, όμως πολύ ηπιότερα σε σχέση με τα αποτελέσματα της προσθήκης WF. Συγκριτικά, παρατηρήσαμε ότι η αντοχή στην κρούση μειώθηκε κατά ένα ποσοστό της τάξης του 51% για όλες τις περιεκτικότητες σε MMT. Επίσης, παρατηρήσαμε ότι τα νανοσύνθετα του πολυπροπυλενίου με MMT σε περιεκτικότητες 5 και 7% κατά βάρος εμφανίζουν αντοχή σε κρούση δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη συγκριτικά με τα μικροσύνθετα του πολυπροπυλενίου με ίνες ξύλου σε περιεκτικότητες 20, 30 και 40% κατά βάρος.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών της δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (DMA) μας έδωσαν τις μητρικές καμπύλες (master curves) του μέτρου αποθήκευσης και του μέτρου απωλειών συναρτήσει της συχνότητας, για τη μήτρα PP και για τα σύνθετα με τις εκάστοτε περιεκτικότητες σε έγκλεισμα. Παρατηρήσαμε την ενίσχυση που επέφερε η προσθήκη WF, καθώς οι τιμές του μέτρου απωλειών αλλά και του μέτρου αποθήκευσης των σύνθετων PPWF, είναι υψηλότερες από εκείνες της μήτρας PP σε όλο το εύρος συχνοτήτων. Αναφορικά, τα δοκίμια PPWF40 στις περιοχές υψηλών συχνοτήτων (χαμηλών θερμοκρασιών) έδωσαν μεταβολές της τάξης του 92% για το E' και 102% για το E''. Ενίσχυση της πολυμερικής μήτρας παρατηρήσαμε και στα σύνθετα PPMMT, με τις τιμές του μέτρου απωλειών και του μέτρου αποθήκευσης των σύνθετων να είναι υψηλότερες από εκείνες της μήτρας, σε όλο το εύρος συχνοτήτων. Εξετάζοντας την ίδια περιοχή συχνοτήτων, τα σύνθετα PPMMT7 έδωσαν μεταβολές της τάξης του 25% για το E' και 47% για το E''. Γενικότερα, η ενίσχυση φάνηκε να αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε WF, με τις υψηλότερες τιμές να λαμβάνονται για το PPWF40. Στα σύνθετα PPMMT, παρατηρήσαμε μικρή διαφοροποίηση στις τιμών των καμπυλών τους, γεγονός που εκφράζει μια σχεδόν αντίστοιχη ενίσχυση και για τις δύο περιεκτικότητες σε MMT.

Τέλος, με τις δοκιμές απορρόφησης νερού (water absorption) παρατηρήσαμε πολύ υψηλότερες τιμές ποσοστιαίας απορρόφησης νερού για τα σύνθετα PPWF, καθώς η υγροσκοπική φύση του wood flour και η διείσδυση του νερού μέσω κενών και ατελειών στις διεπαφές ήταν καθοριστικοί παράγοντες. Όσον αφορά στα φαινόμενα κορεσμού απορρόφησης, για την μήτρα PP ήταν ήδη ορατά από την 17^η ημέρα βύθισης, με το βάρος των δοκιμίων να παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητο από την 25^η ημέρα και μετά. Αντίθετα, στα σύνθετα PPWF το βάρος τους συνέχισε να αυξάνεται ουσιαστικά, ακόμα και έπειτα από 30 ημέρες εμποτισμού, μη επιτρέποντας μας μια σαφή εικόνα φαινομένων κορεσμού.

Βιβλιογραφία

- [1] Πολυμερή και Σύνθετα Υλικά, Ευάγγελος Μητσούλης, Εκδόσεις ΕΜΠ, 1998.
- [2] Market Study: Polypropylene - 3rd edition, Ceresana Research, 2014.
- [3] C. Maier, T. Calafut, Polypropylene: the definitive user's guide and databook, William Andrew, 1998.
- [4] I. Cacciari, P. Quatrini, G. Zirletta, E. Mincione, V. Vinciguerra, P. Lupattelli, and G. Giovannozzi Sermanni, Isotactic polypropylene biodegradation by a microbial community: physicochemical characterization of metabolites produced, 1993, *App. Environ. Microbiol.*, 59 (11): 3695–3700.
- [5] S. Stephen, Discoverers of Polypropylene Share Prize, 1987, *Chemical & Engineering News*, 65 (10), American Chemical Society.
- [6] P. J. T. Morris, Polymer Pioneers: A Popular History of the Science and Technology of Large Molecules, Chemical Heritage Foundation, U.S.A., 2005.
- [7] This week 50 years ago, 2007, *New Scientist*, p. 15.
- [8] P. S. Stevens, Polymer Chemistry: An Introduction, 3rd edition, Oxford Press: New York, 1999.
- [9] Ε. Κοντού, Γ. Σπαθής, Μηχανικές Ιδιότητες Πολυμερών και Συνθέτων Υλικών, 45, 1993.
- [10] Γ. Παπανικολάου, Σύνθετα Πολυμερικά Υλικά, Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2007.
- [11] A. K. Bledzki, V. E. Sperber, O. Faruk, Natural and Wood Fibre Reinforcement in Polymers, Rapra Technology Limited, 2002.
- [12] L. Doan, T. Thu, Investigation on jute fibres and their composites based on polypropylene and epoxy matrices, Technischen Universitat Dresden, 2006.
- [13] M. Q. Zhang, M. Z. Rong, X. Lu, Fully biodegradable natural fiber composites from renewable resources, 2005, *All-plant fiber composites*, 65, *Composites Science and Technology*.
- [14] U. G. K. West, M. F. Ashby, The mechanical efficiency of natural materials, 2004, 84, *Philosophical Magazine*.
- [15] A. J. Panshin, et al., Wood Flour, 1962, Chapter 13, in *Forest Products: Their Sources, Production, and Utilization*, McGraw-Hill, New York, pp. 265-271.
- [16] J. E. Gordon, The New Science of Strong Materials, 2nd edn, 1988, Princeton University Press, Princeton, NJ, p. 179.

- [17] J. Morton, J. Quarmley, L. Rossi, Current and emerging applications for natural and wood fiber composites. Proceedings of the 7th International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, 2003, Madison, WI, Forest Products Society, pp. 3-6.
- [18] J. W. Rowe, A.H. Conner, Extractives in Eastern Hardwoods - a review, 1979, General Technical Report FPL 18, USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI, USA, p. 17.
- [19] D. M. Bigg, et al., High performance thermoplastic composites, 1988, J. Thermoplast Compos., 1, 146-161.
- [20] R. B. Miller, Structure of wood, 1999, Chapter 2. Wood Handbook: Wood as an Engineering Material, General Technical Report, FPL-GTR-113, USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI, USA, pp. 463.
- [21] R. M. Rowell, Chemical modification of wood, 1983, For. Prod. Abstr., 6 (12), 363-382.
- [22] T. Imai, J. Sugiyama, Nanodomains of Ia and Ib Cellulose in Algal Microfibrils, 1998, Macromolecules, 31, 6275-6279.
- [23] M. Wada, et al., The monoclinic phase is dominant in wood cellulose, 1994, Mokuzai Gakkaishi, 40 (1), 50-56.
- [24] R. C. Pettersen, The chemical composition of wood, 1984, Chapter 2, in The Chemistry of Solid Wood (ed. R.M. Rowell), American Chemical Society, Washington, DC, pp. 76-81.
- [25] R. A. Parham, R.L. Gray, Formation and structure of wood, 1984, in The Chemistry of Solid Wood (ed. R.M. Rowell), American Chemical Society, Washington, DC, pp. 1-56.
- [26] R. M. Kellogg, Physical properties of wood, 1981, in Wood: Its Structure and Properties (ed. F.F. Wangaard), Pennsylvania State University, College Park, PA, pp. 191-223.
- [27] W. Simpson, and A. TenWolde, Physical properties and moisture relations of wood, 1999, Chapter 3. The Wood Handbook: Wood as a n Engineering Material, General Technical Report, FPL-GTR-113, USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI, USA, pp. 2-1-2-4.
- [28] V. Karayan, The effect of chemical foaming agents on the processing and properties of polypropylene-woodflour composites, 2001, Proceedings of the Sixth International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, Forest Products Society, Madison, WI, pp. 249-252.
- [29] L.-S. Turng, et al., Applications of nano-composites and woodfiber plastics for microcellular injection molding, 2003, Proceedings of the Seventh International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, Forest Products Society, Madison, WI, pp. 217-226.

- [30] L. Matuana-Malanda, et al., Characterization of microcellular foamed PVC/cellulosic fiber composites, 1996, *J. Cell. Plast.*, 32 (5), 449 - 469 .
- [31] S. Peyer, M. Wolcott, Engineered Wood Composites for Naval Waterfront Facilities, 2000, 2000 Yearly Report to Office of Naval Research, Wood Materials and Engineering Laboratory, Washington State University, Pullman, WA, pp. 14.
- [32] J. E. Winandy, R.M. Rowell, The chemistry of wood strength, 1984, Chapter 5, in *The Chemistry of solid Wood* (ed. R.M. Rowell), American Chemical Society, Washington, DC, p. 218.
- [33] R.M. Rowell, Penetration and reactivity of cell wall components, 1984, Chapter 4, in *The Chemistry of Solid Wood* (ed. R.M. Rowell) American Chemical Society, Washington, DC, p. 176.
- [34] K. D. Sears, et al., Reinforcement of engineering thermoplastics with high purity cellulose fibers, 2001, *Proceedings of the Sixth International Conference on Woodfiber-Plastic Composites*, Forest Products Society, Madison, WI, pp. 27-34.
- [35] T.A. Osswald, G. Menges, *Materials Science of Polymers for Engineers*, 1996, Carl Hanser Verlag, New York City, NY, pp. 458 - 459.
- [36] B.C. Suddell, G. Evans, The increasing use and application of natural fibre composite materials within the automotive industry, 2003, *Proceedings of the 7th International Conference on Woodfiber-Plastic Composites*, Madison, WI, pp. 7-14.
- [37] A. N. Netravali, S. Chabba, Composites get greener, 2003, *Materials Today*, 6, 22-29.
- [38] Klason, C., J. Kubát, and H. –E. Strömvall. 1984. The efficiency of cellulosic fillers in common thermoplastics. Part I. Filling without processing aids or coupling agents. *Intern. J. Polymeric Mater.* 10: 159-187.
- [39] Štepek, J., and H. Daoust. 1983. *Additives for Plastics. Polymer/Properties and Applications 5*. Springer-Verlag, New York. p. 84.
- [40] Raj, R. G., B.V. Kokta, D. Maldas, and C. Daneault. 1988. Use of wood fibers in thermoplastic composites: VI. Isocyanate as a bonding agent for polyethylene-wood fiber composites. *Polym. Comp.* 9(6): 404-411.
- [41] Maldas, D., B. V. Kokta, and C. Daneault. 1989a. Influence of coupling agents and treatments on the mechanical properties of cellulose fiber-polystyrene composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 37: 751-775.
- [42] Oksman, K., and H. Lindberg, and A. Holmgren. 1998. The nature and location of SEBS-MA compatibilizer in polyethylene-wood flour composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 69: 201-209.

- [43] Rosen, M. J. 1978. Surfactants and Interfacial Phenomena. John Wiley & Sons, New York, NY. p. 266.
- [44] Krzysik, A. M., and J. A. Youngquist. 1991. Bonding of air-formed wood fiber/polypropylene fiber composites. Intern. J. Adhes. Adhesives 11(4): 235-240.
- [45] Maldas, D., and B. V. Kokta. 1991b. Influence of maleic anhydride as a coupling agent on the performance of wood fiber-polystyrene composites. Polym. Eng. Sci. 31(18): 1351-1357.
- [46] Takase, S., and N. Shiraishi. 1989. Studies on composites from wood and polypropylene. II. J. Appl. Polym. Sci. 37: 645-659.
- [47] Composite Decking, 2004 vs. 2005, Principia Partners, Jersey City, NJ, 2006.
- [48] A. A. Klyosov, Wood-Plastic Composites, Wiley, U.S.A. 2007.
- [49] M. Carus, A. Eder, L. Dammer, H. Korte, L. Scholz, R. Essel, E. Breitmayer, Wood-Plastic Composites (WPC) and Natural Fibre Composites (NFC): European and Global Markets 2012 and Future Trends, 2014, Nova-Institut GmbH.
- [50] Κ. Παναγιώτου. Επιστήμη και τεχνολογία πολυμερών. Εκδ. Πήγασος. Θεσσαλονίκη 2006.
- [51] W. D. Callister Jr., D. G. Rethwisch, Materials Science and Engineering: An Introduction - 8th edition, Wiley, U.S.A. 2009.
- [52] Π. Πίσσης , Δ. Παπαδημητρίου. Σημειώσεις για το μάθημα Μέθοδοι Χαρακτηρισμού Υλικών. ΕΜΠ, 2002.
- [53] Π. Κλώνος. Μοριακή δυναμική και αλλαγές φάσης σε πολυμερή προσροφημένα σε νανοσωματίδια οξειδίων. Αθήνα 2009.
- [54] Π. Γεωργιόπουλος. Μελέτη υποβάθμισης των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων βιοδιασπώμενου πολυμερούς. Αθήνα 2010.
- [55] J. Markarian, Outdoor living space drives growth in wood – plastic composites, 2008, Plast Addit Compound, 10, 20-25.
- [56] K. B. Adhikary, S. Pang, M. P. Staiger, Long – term moisture absorption and thickness swelling behaviour of recycled thermoplastics reinforced with Pinus radiata sawdust, 2008, Chem Eng J, 142, 190-198.
- [57] A. R. Ashori, A. Nourbakhsh, A comparative study on mechanical properties and water absorption behavior of fiber – reinforced polypropylene composites prepared by OCC fiber and aspen fiber, 2008, Polym. Compos., 29, 574-578.
- [58] I. Ghasemi, B. Kord, Long-term Water Absorption Behaviour of Polypropylene / Wood Flour / Organoclay Hybrid Nanocomposite, 2009, Iranian Polymer Journal, 18 (9), 683-691.

[59] P. Upadhyaya, M. Garg, V. Kumar, A. K. Nema, The Effect of Water Absorption on Mechanical Properties of Wood Flour/Wheat Husk Polypropylene Hybrid Composites, 2012, Materials Sciences and Applications, 3, 317-325.

[60] ASTM D570-98(2010)e1, Standard Test Method for Water Absorption of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.