



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

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ
ΘΕΡΜΟΣΚΛΗΡΥΝΟΜΕΝΩΝ ΡΗΤΙΝΩΝ
ΜΕ ΠΕΡΛΙΤΗ ΚΑΙ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΜΕ
ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΩΣ
ΘΕΡΜΟΜΟΝΩΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΥΨΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΟΥΠΙΩΝΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ
Μηχανολόγος Μηχανικός Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Α. Ζουμπουλάκης,
Αναπλ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΣΥΝ-ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Ι. Σμιτζής
Ομότιμος Καθηγητής ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2017



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ
ΘΕΡΜΟΣΚΛΗΡΥΝΟΜΕΝΩΝ ΡΗΤΙΝΩΝ
ΜΕ ΠΕΡΛΙΤΗ ΚΑΙ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΜΕ
ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΩΣ
ΘΕΡΜΟΜΟΝΩΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΥΨΗΛΩΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΩΝ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΟΥΠΙΩΝΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ
Μηχανολόγος Μηχανικός Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

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

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

Δ. ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2017

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στην Εργαστηριακή Μονάδα «Προηγμένα και σύνθετα υλικά» του Τομέα ΙΙΙ «Επιστήμη και Τεχνική των Υλικών» της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. κατά το χρονικό διάστημα 2016-2017.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε αυτούς που συνέβαλαν στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας με οποιονδήποτε τρόπο.

Συγκεκριμένα:

Τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Λ. Ζουμπουλάκη, της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, επιβλέποντα της μεταπτυχιακής εργασίας, για την επιλογή και ανάθεση του θέματος και την πολύτιμη βοήθεια και συμβουλές, γενικότερα κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας και ειδικότερα κατά τη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών.

Τον Ομότιμο Καθηγητή κ. Ι. Χρ. Σιμπιζή, της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, συν-επιβλέποντα της μεταπτυχιακής εργασίας για τις πολύτιμες συμβουλές του κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας, το ενδιαφέρον του και τη συμπαράσταση που έδειξε σε όλη αυτή την προσπάθεια.

Την Διδάκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Παντελίτσα Γεωργίου, για την πολύτιμη βοήθειά της κατά την διάρκεια των πειραμάτων, για την επιμέλεια των κειμένων καθώς και για την αμέριστη συμπαράσταση και τις συμβουλές της καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της μεταπτυχιακής εργασίας.

Την Υπ. Διδάκτορα, της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Ειρήνη Κανελλοπούλου, για την πολύτιμη βοήθεια της στα πλαίσια της εκπόνησης των πειραμάτων αλλά και για την επιμέλεια των κειμένων, καθώς και όλους από το εργαστήριο για την βοήθεια που μου προσέφεραν καθ' όλη την διάρκεια της μεταπτυχιακής εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου που με έχει στηρίξει σε όλη την διάρκεια των σπουδών μου, τον φίλο μου τον Χρήστο που είναι πάντα δίπλα μου και την μέλλουσα σύζυγο μου Έλενα για την συνολική της συμπαράσταση και υπομονή, τόσο κατά την διάρκεια των κανονικών τετραμήνων, όσο και κατά την διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Χωρίς την δική της κατανόηση, παρότρυνση, οι μεταπτυχιακές μου σπουδές δεν θα είχαν ολοκληρωθεί.

Τέλος ευχαριστώ τον Θεό που με έφερε κοντά σε όλους τους παραπάνω ανθρώπους από τους οποίους διδάχθηκα πολλά για την επιστήμη που υπηρετούν και διότι έγιναν παράδειγμα προς μίμηση για την Θεάρεστη και άξια στάση ζωής που κρατάνε.

Ευχαριστώ πολύ

Αθήνα, Ιούνιος 2017
Σουπιώνης Γεώργιος

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα σύνθετα υλικά αποτελούνται συνήθως από μήτρα ενός θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς ενισχυμένου με κατάλληλες ίνες. Στα σύνθετα υλικά συμβατικής τεχνολογίας (ναυπηγική, αυτοκινητοβιομηχανία, κατασκευαστικός τομέας κλπ.), συνήθως ίνες υάλου λόγω της χαμηλής τιμής τους. Δεδομένου ότι οι ίνες υάλου, αν και έχουν υψηλή αντοχή εφελκυσμού, έχουν όμως χαμηλό μέτρο ελαστικότητας και για αυτό οι ίνες άνθρακα ή οι (πολυ)αραμιδικές ίνες χρησιμοποιούνται για κατασκευές μεγαλύτερων μηχανικών απαιτήσεων (π.χ. αεροδιαστημική, αεροναυπηγική, αυτοκινητο-βιομηχανία σε τμήματα υψηλών μηχανικών απαιτήσεων, αθλητικά είδη κλπ.). Η ικανοποίηση των απαιτήσεων της σύγχρονης τεχνολογίας οδηγεί στην ανάγκη νέων υλικών, τα οποία ταυτόχρονα με την χαμηλή πυκνότητα, τις υψηλές τιμές μηχανικών ιδιοτήτων (όπως αντοχή σε κάμψη και αντοχή σε διάτμηση) πρέπει να συνδυάζουν και καλές θερμικές ιδιότητες, όπως θερμοανθεκτικότητα, μονωτικές ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες κλπ.

Σε αυτό το πλαίσιο εντάσσεται η παρούσα εργασία και για αυτό το σκοπό επιλέγονται κατ'αρχήν θερμοανθεκτικά συστατικά του συνθέτου υλικού και συγκεκριμένα: α) ρητίνη φαινόλης-φορμαλδεΐδης περίπτωση ρεζόλης ως μήτρα, β) ίνες άνθρακα ως μέσον ενισχύσεως και γ) περλίτης ως συστατικό με χαμηλό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας. Δεδομένου ότι η ρεζόλη σκληρύνεται και μορφοποιείται από υγρή φάση, για λόγους σύγκρισης σχετικά με την σκλήρυνση, κατασκευάστηκαν και δοκίμια με την αντίστοιχη ρητίνη φαινόλης-φορμαλδεΐδης / περίπτωση νεολάκης, η οποία σκληρύνεται και μορφοποιείται από στερεή φάση.

Αρχικά γίνεται πολυμερισμός φαινόλης – φορμαλδεΐδης με όξινο καταλύτη και παρασκευάζεται ρητίνη νεολάκης. Αντίστοιχα γίνεται πολυμερισμός με βασικό καταλύτη και παρασκευάζεται ρητίνη ρεζόλης. Με βάση την μέτρηση του % ποσοστού της ελεύθερης φορμαλδεΐδης για τον τελικό χρόνο πολυμερισμού προσδιορίστηκε η μετατροπή για την παραγωγή νεολάκης ως 95% για συνολικό χρόνο πολυμερισμού $t = 2,25 \text{ h}$ (135 min) και την παραγωγή ρεζόλης ως 77% για συνολικό χρόνο πολυμερισμού $t = 6,18 \text{ h}$ (370 min).

Ακολούθως με βάση την μέθοδο προδιαπότισης (pre-preg) κατασκευάστηκαν με χύτευση σύνθετα υλικά με μήτρα ρεζόλη και ίνες άνθρακα (7,5% κ.ο.) και περλίτη (10% κ.β.) και σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη και ίνες άνθρακα (3,5%, 7,5% κ.ο.) με θερμομόρφωση σε πρέσσα. Αυτά τα σύνθετα υλικά μελετήθηκαν με διάφορες μεθόδους, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω.

Η αντικατάσταση μιας ποσότητας της μήτρας ρεζίτη (δηλαδή στην σκληρυμένη ρεζόλη) με περλίτη (10% κ.β.) οδηγεί σε χαμηλότερη πυκνότητα του συνθέτου υλικού, επειδή η πυκνότητα του περλίτη είναι περίπου 10 φορές χαμηλότερη από αυτήν του ρεζίτη.

Από τις φωτογραφίες της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) και της στοιχειακής ανάλυσης με Σύστημα Μικροανάλυσης (EDS) των δοκιμίων διαπιστώθηκε η παρουσία των μονοϊών των ινών άνθρακα, με παράλληλη διάταξή τους, καθώς και η ομοιογενής επικάλυψή τους από τη μήτρα ρεζίτη. Για τα σύνθετα υλικά που περιλαμβάνουν περλίτη διαπιστώνεται από τη στοιχειακή ανάλυση η παρουσία των στοιχείων Na, Al, Si, τα οποία αποτελούν συστατικά του περλίτη. Η παρουσία οξυγόνου σε όλα τα δοκίμια των συνθέτων υλικών οφείλεται στο OH του φαινολικού δακτυλίου, καθώς επίσης και στην παρουσία των προηγούμενων στοιχείων του περλίτη ως οξειδίων.

Με βάση τις τιμές της αντοχής σε κάμψη και της αντοχής σε διάτμηση για αντίστοιχα σύνθετα υλικά διαπιστώνεται ότι η μήτρα από ρητίνη ρεζόλη δεν υστερεί από αυτή της νεολάκης. Η προσθήκη περλίτη 10% κ.β. στη μήτρα ρεζίτη, χωρίς ίνες άνθρακα, αυξάνει την αντοχή του υλικού σε κάμψη και σε διάτμηση. Προκειμένου για τα σύνθετα υλικά που περιέχουν ίνες άνθρακα διαπιστώνεται ότι η συμμετοχή του περλίτη μειώνει την αντοχή σε κάμψη και σε διάτμηση. Στο σύνθετο υλικό με ύφασμα (15,9% κ.ο.) παρατηρήθηκε μεγαλύτερη αντοχή στη διάτμηση σε σχέση με το σύνθετο υλικό που είναι ενισχυμένο με ίνες άνθρακα μίας κατεύθυνσης, ενώ η αντοχή σε κάμψη των δύο συνθέτων υλικών είναι παραπλήσια. Στα σύνθετα υλικά που περιέχουν περλίτη, ενισχυμένα με ίνες άνθρακα είτε ως ύφασμα είτε ίνες μίας κατεύθυνσης, η αντοχή σε κάμψη και σε διάτμηση είναι παραπλήσιες.

Η θερμοανθεκτικότητα των συνθέτων υλικών και των επιμέρους συστατικών τους προσδιορίστηκε με θερμική επεξεργασία τους στους 200 °C για 5 ώρες. Την μικρότερη απώλεια βάρους εμφανίζουν οι ίνες άνθρακα, ο περλίτης και το σύνθετο υλικό σε αναλογία ρεζόλης-περλίτη 60-40 κ.β., με τιμή 1%. Η μήτρα ρεζίτη εμφανίζει την μεγαλύτερη απώλεια βάρους από όλα τα υλικά με τιμή 8.3%. Στα σύνθετα υλικά

με ίνες, τη μικρότερη απώλεια βάρους έχει αυτό που περιέχει και περλίτη, πράγμα το οποίο επιβεβαιώνει το σταθεροποιητικό ρόλο του περλίτη. Η γραφική παράσταση της απώλειας βάρους του συνθέτου υλικού ρεζίτη με πρόσθετο περλίτη (χωρίς ίνες άνθρακα), συναρτήσεως της περιεκτικότητας του ρεζίτη ακολουθεί εκθετική συνάρτηση, όπου για χαμηλό % ποσοστό κ.β. ρεζίτη (60% κ.β.) η παράμετρος χρόνος ($t=1$ έως 5 h) πρακτικά δεν επηρεάζει την απώλεια βάρους του υλικού. Το σύνθετο υλικό μήτρας ρεζίτη ενισχυμένο με ίνες άνθρακα (7,5% κ.ο.) και περλίτη αποτελεί θερμοανθεκτικό υλικό (2% απώλεια βάρους).

Ο προσδιορισμός του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας έγινε σε δοκίμια συνθέτων υλικών διαμέτρου 28 cm με μήτρα ρεζίτη και χρησιμοποίηση κοντών (chopped) ινών άνθρακα (7,5% κ.ο.) μήκους 3 mm και περλίτη (10% κ.β.), σε διάταξη ιδιοκατασκευής, σχεδιασμένη με βάση αντίστοιχο πρότυπο. Από την τιμή του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας $\lambda = 0.16 \text{ W/mK}$ του συνθέτου υλικού διαπιστώθηκε ότι αυτή η τιμή ευρίσκεται περίπου στο μέσον μεταξύ των δύο κατηγοριών υλικών: θερμοσκληρυνόμενα και τυπικά αφρώδη θερμομονωτικά πολυμερή υλικά. Αυτό το σύνθετο υλικό συμπεριφέρεται, ως προς την θερμική αγωγιμότητα, ως ένα νέο υλικό σε σχέση με τα επιμέρους συστατικά του.

Abstract

Composite materials are mainly constituted of a thermosetting matrix reinforced with an appropriate fabric. Glass fibers are mainly used in conventional composite materials due to their low cost (shipbuilding, automotive industry, construction sector, etc.). Given the fact that glass fibers have high tensile strength but low elasticity modulus, carbon fibers and polyaramid fibers are used for demanding constructions and applications (e.g. aerospace industry, demanding engineering parts in the automotive industry, sport industry, etc.). Covering the contemporary technology demands leads to the development of novel, low density materials of high mechanical properties such as flexural and shearing strength that also combine good thermal properties such as heat resistance, thermal insulation in high temperatures, etc.

The aim of this work is to contribute to this framework by choosing heat resistant components for the construction of composite materials, such as a) phenol-formaldehyde resin; case of resol matrix; b) carbon fiber as reinforcement; and c) perlite with low thermal conductivity. As resole is cured and molded from liquid phase and for comparison reasons with the corresponding curing of novolac which takes place from solid phase, a number of novolac specimens were also constructed.

Initially, phenol-formaldehyde polymerization takes place with an acid catalyst producing novolac resin. The polymerization of the same monomers takes place with a basic catalyst producing resol resin. Based on the determination of the percentage % of the free formaldehyde for the final polymerization duration, the conversion to novolac production was determined to be 95% for a total polymerization time of $t = 2.25$ hours (135 minutes) and to resol production was 77% for total polymerization time of $t = 6.18$ h (370 min).

Based on the pre-preg method composite materials were molded using resol matrix, carbon fibers (7.5% v/v) and perlite (10 wt. %) and thermoformed using novolac matrix and carbon fibers (3.5%, 7.5% v/v) were also constructed. These composite materials were characterized by various techniques and their results are summarized below:

Replacing an amount of the resite (i.e. cured resol) matrix with perlite (10% by weight) leads to a lower density composite material, as perlite density is about 10 times lower than that of the resite.

The specimens photographs of Scanning Electronic Microscopy (SEM) and Elemental Microscopy Analysis (EDS) show the presence of parallel carbon fiber monofilaments, as well as their homogeneous coating by the resite matrix. The elemental analysis of composite materials containing perlite detects the presence of the elements Na, Al, Si (all three being constitutive components of the perlite). The presence of oxygen in all specimens is due to the phenolic ring OH, as well as to the presence of oxides of the previous perlite elements.

Resite composite materials show flexural strength and shear strength values comparable to the ones of novolac composite materials. The addition of 10% w/w perlite in the resite matrix - without carbon fibers - improves flexural and shearing strength values of the composite materials. In the case of composite materials with carbon fibers it is found that the perlite addition reduces both flexural and shearing strength values. The composite material reinforced with fabric (15.9% v/v) showed greater shearing strength values compared to the corresponding composite material reinforced with one direction carbon fibers, while the flexural strength of the two composite materials were similar. Composite materials containing perlite, reinforced either with fabric or with one direction carbon fibers, showed similar flexural and shearing strength values.

The heat resistance of the composite materials and their components was determined by their heat treatment at 200 °C for 5 hours. Carbon fibers, perlite and the composite material of resol-perlite with ratio 60-40 wt. exhibit the lowest weight loss at 1%. The resite matrix shows the highest weight loss of all materials at 8.3%. The composites with fiber reinforcement that exhibit the lowest weight loss are those that contain perlite, which confirms the stabilizing role of perlite. The graph of the weight loss as a function of the content of resite for the resite composite material containing perlite (without carbon fibers), is best described with an exponential function in which, for a low % weight ratio of resite (60 wt %), the weight loss of the composite is not effected by time ($t = 1$ to 5 h). The composite material reinforced with carbon fibers (7.5% v/v) and perlite is a heat-resistant material (2% weight loss).

The thermal conductivity coefficient determination was conducted using 28 cm diameter resite composite material specimens containing chopped 3 mm long carbon

fibers (7.5% v/v) and perlite (10% by weight) in a self-constructed device designed according to the appropriate standards. The thermal conductivity coefficient value, $\lambda = 0.16 \text{ W / mK}$ of the composite material, was found to be between two categories: thermosetting materials and typically foamed heat insulating polymeric materials. In terms of thermal conductivity, this composite material behaves as a new material in respect to the corresponding behavior of its individual components.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	1
ABSTRACT	4
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	7
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Θερμοσκληρυνόμενα Πολυμερή	10
1.1 Γενικά	10
1.2 Θερμοσκληρυνόμενα Πολυμερή	13
1.2.1 Φαινολικές Ρητίνες	14
1.2.1.1 Νεολάκη (Novolac) - Πολυμερισμός Νεολάκης	16
1.2.1.2 Σκλήρυνση Νεολάκης	17
1.2.2.1 Ρεζόλη (Resol) - Πολυμερισμός Ρεζόλης	19
1.2.2.2 Σκλήρυνση Ρεζόλης	21
1.2.3 Εφαρμογές φαινολικών ρητινών	24
Βιβλιογραφία	26
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Ίνες Άνθρακα	28
2.1 Γενικά	28
2.2 Ιστορική αναδρομή ινών άνθρακα	28
2.3 Δομή ινών άνθρακα	30
2.4 Πρόδρομες ενώσεις για την παραγωγή ινών άνθρακα	34
2.4.1 Πολυακριλονιτριλίο (PAN) ως πρόδρομη ένωση για την παραγωγή ινών άνθρακα	35
2.4.2 Πίσσα (Pitch) ως πρόδρομη ένωση για την παραγωγή ινών άνθρακα	45
2.5 Μορφές Ινών	48
2.5.1 Ίνες άνθρακα μίας διεύθυνσης	49
2.5.2 Υφάσματα ινών άνθρακα	49
2.6 Ιδιότητες ινών άνθρακα	52
2.7 Εφαρμογές ινών άνθρακα	53
2.7.1 Ίνες άνθρακα ως προσροφητικό υλικό	54
2.7.2 Ίνες άνθρακα και Κυψέλες καυσίμου (fuel cells)	56
2.7.3 Ίνες άνθρακα ως μέσο ενίσχυσης	57
2.7.4 Ίνες άνθρακα ως ενισχυτικό μέσο σε σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα (carbon/carbon)	59
Βιβλιογραφία	61
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Σύνθετα Υλικά Πολυμερικής Μήτρας	63
3.1 Εισαγωγή	63
3.2 Ιστορική Αναδρομή	63
3.3 Χαρακτηριστικά - Ιδιότητες σύνθετων υλικών	64
3.4 Πρόσθετα	66

3.5	Διεπαφάνεια συνθέτων υλικών	66
3.6	Μέθοδοι κατασκευής ενισχυμένων πολυμερών	68
3.6.1	Τεχνική επίστρωσης με το χέρι (Hand lay-up)	68
3.6.2	Χύτευση σε καλούπι (RTM)	69
3.6.3	Μορφοποίηση με εμβάπτιση (pultrusion)	70
3.6.4	Μορφοποίηση υπό κενό (RIFT)	71
3.6.5	Αυτόκλειστος φούρνος	72
3.7	Εφαρμογές Συνθέτων υλικών	73
3.7.1	Αεροναυπηγική	73
3.7.2	Πυραυλικές εφαρμογές	74
3.7.3	Αεροδιαστημική, Δορυφόροι και συστήματα επικοινωνιών	75
3.7.4	Αυτοκινητοβιομηχανία	75
3.7.5	Ναυπηγική	75
3.7.6	Αθλητικά είδη	76
3.7.7	Ιατρικές εφαρμογές	76
3.7.8	Κατασκευαστικός τομέας	77
	Βιβλιογραφία	77
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Περλίτης		79
4.1	Γενικά	79
4.2	Παραγωγή	79
4.3	Ιδιότητες και εφαρμογές	81
	Βιβλιογραφία	83
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 Σκοπός της Εργασίας		84
5.1.	Σκοπός της Εργασίας	84
5.2	Διαγράμματα Ροής	86
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ		
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 Σύνθεση Πολυμερών Φαινόλης - Φορμαλδεΐδης		88
6.1	Παραγωγή Νεολάκης (Φαινόλης-Φορμαλδεΐδης)	88
6.2	Παραγωγή Ρεζόλης	93
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 Κατασκευή Συνθέτων Υλικών		101
7.1	Εισαγωγή	101
7.2	Προδιαπότιση ινών άνθρακα «pre-preg»	101
7.2.1.	Προδιαπότιση των ινών άνθρακα με νεολάκη	103
7.3	Θερμομόρφωση συνθέτου υλικού	105
7.3.1	Θερμομόρφωση συνθέτου υλικού νεολάκης - ινών άνθρακα	105
7.4	Διάλυμα προδιαπότισης ρεζόλης (pre-impregnation)	109
7.4.1	Προδιαπότιση των ινών άνθρακα με ρεζόλη	109
7.5	Κατασκευή σύνθετου Ρεζόλης ενισχυμένου με Ίνες Άνθρακα και	110

περλίτη

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 Χαρακτηρισμός κατασκευασθέντων συνθέτων υλικών με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης / Σύστημα Μικροανάλυσης (SEM / EDS)	116
8.1 Ιστορική αναδρομή	116
8.2 Αρχή της Μεθόδου	116
8.3 Αποτελέσματα	122
8.4 Συζήτηση αποτελεσμάτων	124
8.5 Συμπεράσματα	126
Βιβλιογραφία	128
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 Μηχανικές Ιδιότητες συνθέτων υλικών	129
9.1 Γενικά	129
9.2 Μέτρηση αντοχής σε κάμψη	128
9.3 Μέτρηση αντοχής σε διάτμηση	130
9.4 Διάταξη μέτρησης αντοχής σε κάμψη και σε διάτμηση	130
9.5 Αποτελέσματα μετρήσεων μηχανικών ιδιοτήτων	132
9.6 Συζήτηση αποτελεσμάτων μετρήσεων μηχανικών ιδιοτήτων	135
9.7 Συμπεράσματα μετρήσεων μηχανικών ιδιοτήτων	137
Βιβλιογραφία	138
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 Θερμική αγωγιμότητα και θερμοανθεκτικότητα των συνθέτων υλικών	139
10.1 Γενικά	139
10.2 Θερμική αγωγιμότητα	139
10.2.1 Αγωγή	142
10.2.2 Συναγωγή	142
10.2.3 Ακτινοβολία	143
10.2.4 Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας	144
10.2.5 Προσδιορισμός συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας	145
10.2.6 Αποτελέσματα-Συμπεράσματα θερμικής αγωγιμότητας	146
10.3 Θερμοανθεκτικότητα	147
Βιβλιογραφία	151
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 Συμπεράσματα και Προτάσεις	152
11.1 Συμπεράσματα	152
11.2 Προτάσεις	156

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.ΘΕΡΜΟΣΚΛΥΡΗΝΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

1.1. Γενικά

Η έρευνα των τελευταίων δεκαετιών έχει προσανατολιστεί προς την παραγωγή καινοτόμων πολυμερικών υλικών που συνδυάζουν ποικίλες ιδιότητες και απευθύνονται σε πλήθος εφαρμογών. Παράλληλα όμως, ένα μεγάλο μέρος της έρευνας έχει ως στόχο την τροποποίηση των υφιστάμενων πολυμερών [1-3]. Αυτό έχει επιτευχθεί τόσο με την τροποποίηση της δομής των χρησιμοποιούμενων μονομερών όσο και με την ανάμιξη διαφορετικών τύπων πολυμερών, έτσι ώστε να επιτευχθεί συνδυασμός και βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων τους. Επίσης με σκοπό την βελτιστοποίηση και το συνδυασμό διαφορετικών ιδιοτήτων χρησιμοποιούνται πρόσθετα υλικά ή/και μέσα ενίσχυσης [4-7].

Η ανάπτυξη και η βελτίωση νέων πολυμερών και η εφαρμογή τους σε νέους τομείς έχουν οδηγήσει στην παραγωγή νέων προϊόντων αλλά έχουν διευρύνει και το πεδίο έρευνας. Η ποικιλία των πολυμερών είναι μεγάλη με βάση τα χαρακτηριστικά τους και αυτό οφείλεται στην πολυπλοκότητα της δομής τους. Τα πολυμερή ταξινομούνται ως προς την θερμομηχανική συμπεριφορά τους σε ελαστομερή, θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα. Τροποποιώντας την δομή του μονομερούς ή τις συνθήκες της αντίδρασης (καταλύτες κ.λπ.) μπορούν να αλλάξουν άρδην οι ιδιότητες των επιμέρους πολυμερών [8].

Οι ιδιότητες των πολυμερών με βάση την θερμομηχανική συμπεριφορά τους παρατίθενται ακολούθως. Τα ελαστομερή χαρακτηρίζονται από μεγάλη παραμορφωσιμότητα, έλλειψη ακαμψίας, η μορφή τους είναι άμορφη (σε μοριακό επίπεδο) δεν κρυσταλλώνεται, και η συμπιεστότητα τους είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τα περισσότερα ρευστά [9]. Ορισμένα ελαστομερή υλικά διαθέτουν ιδιότητες όπως αντίσταση στην διάβρωση, αντοχή σε εναλλαγή θερμοκρασίας και διαφόρων τύπων περιβαλλοντικές συνθήκες. Τα ελαστομερή πολυμερή χαρακτηρίζονται από χαμηλή μοριακή συνοχή (<2 kcal / g mol ανά αλυσίδα μήκους) [10].

Τα θερμοπλαστικά έχουν συνήθως μεγαλύτερη αντοχή (μηχανική) από ότι τα ελαστομερή και κάποια από αυτά είναι σκληρά, άκαμπτα και σταθερών διαστάσεων

ενώ τα ελαστομερή μπορεί να είναι μαλακά και εύκαμπτα. Τα πολυμερή εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή όταν ενισχύονται με ίνες. Οι ίνες χαρακτηρίζονται από υψηλή μηχανική αλλά και θερμική αντοχή. Αυτός είναι και ο λόγος που παίζουν το ρόλο του μέσου ενίσχυσης. Οι ιδιότητες (μηχανικές, θερμικές, ηλεκτρικές) όλων των ομάδων των πολυμερών μπορούν να βελτιωθούν χρησιμοποιώντας ίνες ως μέσο ενίσχυσης. Τα σύνθετα αυτά υλικά έχουν αντικαταστήσει συμβατικά δομικά υλικά, όπως το ξύλο και τον χάλυβα σε μια ποικιλία εφαρμογών μηχανικής εξαιτίας του υψηλού λόγου αντοχής προς βάρος. Επίσης, τα ενισχυμένα πολυμερή έχουν εξαιρετική χημική αντοχή, μεγάλη αντοχή στις καιρικές συνθήκες και μεγάλη ευελιξία στην μορφοποίησή τους [11].

Πίνακας 1.1 Πολυμερή με χαρακτηριστικά τους και εφαρμογές[12]

Συμβολισμοί	Τεχνικός χαρακτηρισμός	Είδος επεξεργασίας	Χαρακτηριστικά	Χρησιμοποίηση στην οικοδομή
PE	Πολυαιθυλένιο		PE μαλακό <i>ή</i> 0,92 PE σκληρό d S 0,96 Μερικώς κρυσταλλικό.Ανάλογα προς το φαινόμενο βάρος πτυσσόμενο ή σκληρό Ανθεκτικό σε διάβρωση και ψύχος	Προστατευτικά έναντι καιρικών συνθηκών φυλλίδια.σωληνώσεις παροχών,αποχετεύσεις, σωληνώσεις μεγάλης διατομής, ηλεκτρικές μονώσεις (HF καλώδια αντένων)
E/VAC	Συμπολυμερισμένο αιθυλένιο	Με οξεικό βινύλιο κ.ά.	Πτυσσόμενο, μαλακό.	Στεγανοποιητικά προφίλ, στεγανοποιητικές λωρίδες οικοδομών
PP	Πολυπροπυλένιο όμοιο με πολυβουτενίου -1 (PB)		Σκληρότερο και ανθεκτικότερο σε θερμοκρασίες, λιγότερο ανθεκτικό σε ψύχος αλλιώς όμοιο με PE	Γιά ανθεκτικά σε θέρμανση εξαρτήματα, σωλήνες αποχετεύσεως νερών οικιών, θερμάνσεις πατωμάτων δωματιών
PIB	Πολυισοβοπιυλένιο		Ανάλογα με το είδος ελαστικό σε κόμμι μέχρι πλαστικό	Λωρίδες στεγανοποιήσεως οικοδομικών, επικαλύψεις σκεπών, ταινίες στεγανώσεως.
TPX	Πολυμεθυλένιο πεντένιο		Διαυγές σαν γυαλί, ανθεκτικό σε έλξη.	Για εσωτερικά υαλοστάσια
PS SB SAN ABS ASA	Πολυστυρένιο Συμπολυμερή πλαστικά	Με βουταδιένιο (B) ακρυλικό ντριλιο (AN ή A)με AN+ ακρυλ. εστέρα	Σκληρό διαυγές σαν γυαλί λίγο ψαθυρό Ανθεκτικότερο σε έλξη παρά το PS Καλά μορφοποιούμενο εν θερμώ. Αντέχει καλά σε καιρικές μεταβολές.	Αφρώδη πλαστικά για μόνωση θερμότητας (Flostapor.Styrogopor, Styrofoam). Περικαλύμματα προστατευτικά κράνη,τμήματα εξαρτημάτων, ΗΤ-σωλήνες αποχετεύσεως
PVC PVDC	Χλωριούχο πολυβινύλιο Διχλωριούχο πολυβινύλιο	Υψηλότερη περιεκτικ.χλωρίου	Σκληρό, αντοχής σε διάβρωση,καλή μορφοποίηση εν θερμώ και συγκολλητό. Όμοιο με PVC	Είναι το σπουδαιότερο υλικό σωλήνων παροχών,επίσης για εφαρμογές εκτός άλλων σχημάτων κατασκευή βρυσών,προφίλ περσίδων Αποχετεύσεις χημείου και σωλήνες οχετών
PVC	Polyblends Αυξάνει την αντοχή σε κρούση	Με προσθήκες που το κάνουν έλαση κότερο	Ανθεκτικότερο σε έλξη και κρούση παρά PVC, επίσης στη περιοχή χαμηλών θερμοκρασιών	Παράθυρα,επικαλύψεις προσόψεων,φωτεινές πλάκες,κυματοειδή φύλλα,υδρορροές, φυλλίδια επικαλύψων επιπέλων
PVC μαλακό	Χλωριούχο πολυβινύλιο μαλακό	PVC + πλαστικοποιητικές ουσίες	Αναλόγως προς την ποιότητα των πλαστικοποιητικών ουσιών: σε είδος δέρματος ή μαλακού κόμμιος.	Κάλυψη ηλεκτρικών αγωγών, επίπλων, δομικών προφίλ, κλπ.
PVF	Φθοριούχο πολυβινύλιο		Αντοχή σε διάβρωση και καιρικές μεταβολές	Λεπτά φύλλα για επενδύσεις εξωτερικών τοίχων και σκεπών.
PTFE	Πολυτετραφθοριούχο αιθυλένιο		Εξαιρετικής αντοχής σε διάβρωση και σε θερμοκρασίες	Φυλλίδια ολισθήσεως εδράνων για προκατασκευασμένα τμήματα μπετόν π.χ. στο σύστημα ρυθμικής ωθήσεως στη κατασκευή γεφυρών.

FVAC	Οξεϊκό πολυβινύλιο		Διαυγές σαν γυαλί, σχηματίζει εύπλαστες μεμβράνες (φίλμ).	PVAC κ.α. συμπολυμερισμένο πλαστικά, βασική ύλη για κόλλες και μέσα επιχρώσεως ως επί το πλείστον σαν υδάτινες διασπορές
PMMA	Πολυ-μεθυλμετακρυλικό (ακρυλικό γυαλί)		Σκληρό, λαμπερό, διαφανές σαν γυαλί. Το χυτό μετασχηματίζεται μόνο εν θερμώ.	Διαφανείς τοίχοι, φωταγωγοί, επικαλύψεις προσώπων, φωτεινών σωμάτων, πρώτη ύλη προστασίας επιφανειών, υαλοπίνακες
POM	Πολυοξυμεθυλένιο και συγγενή πολυοξεϊκά		Τελείως κρυσταλλικό, αντοχής σε εφελκυσμό. κερατοειδές μέχρι σκληρό, σταθερό σε θέρμανση.	Αυτά και άλλα πλαστικά είναι 'δομικά πλαστικά' για εξοπλισμούς οικοδομών, εξαρτήματα μηχανών πχ Πολυφαινολοξείδιο Noryl.PPO
PA	Πολυαμίδια			
PETP PBTP	Πολυτερεφθαλικά E= αιθυλένιο B= βουτυλένιο		Ανθεκτικά στη φωτιά λεπτά ψυλλίδια	Φυλλίδια για λωρίδες στεγανοποίησης οικοδομών - Τεχνικά εξαρτήματα
PC	Πολυανθρακικά		Διαυγές ως γυαλί, ανθεκτικό σε φωτιά και κάμψη	Λάμπες των δρόμων Αθραυστα υαλοστάσια.
CA CAB CAP	Εστέρες της κυτταρίνης: Οξεϊκής κυτταρίνης Οξεϊκόβουτυρικής κυττ. Οξεϊκοτροπονικής κυττ.	Εστεροποίηση φυσικής κυτταρίνης από ξύλο ή βαμβάκι	Διαυγές ως γυαλί, αντοχής σε εφελκυσμό διαφόρων ειδών σκληρότητας	Διαφόρων σχημάτων εξαρτήματα για επιστρώσεις κτιρίων ή επίπλων ΟΑΒ επίσης για σωλήνες, διαφανείς τοίχους και φωταγωγούς.
MC CMC	Αιθέρες της κυτταρίνης μεθυλική κυτταρίνη καρβοξυλική-μεθυλική κυτταρίνη	Σχηματισμός αιθέρων κυτταρίνης	Υδατοδιαλυτά συνδετικά μέσα	Κόλλες ταπετσαρίας, κόλλα ζωγράφων εσωτερικά κονιάματα

Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι τα πολυμερή που μπορούν να σκληρυνθούν. Κύριο χαρακτηριστικό τους είναι ότι δεν τήκονται και δεν διαλύονται [8]. Η σκλήρυνση είναι μία μορφή μη αναστρέψιμης χημικής αντίδρασης, με την οποία δημιουργούνται διασταυρώσεις πλέγματος στη δομή του πολυμερούς. Συνήθως αυτό επιτυγχάνεται υπό συνθήκες θερμότητας, με ή χωρίς καταλύτη, και οδηγεί σε μία χημικά άκαμπτη δομή. Κάποια θερμοσκληρυνόμενα υλικά μπορούν να σκληρυνθούν ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου (π.χ. κάποιες εποξικές ρητίνες). Καθώς η σκλήρυνση είναι μία μη αναστρέψιμη χημική αντίδραση η υπερβολική θέρμανση μπορεί να οδηγήσει σε αποικοδόμηση, ή καύση του πολυμερούς.

Οι ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΰδης (ΦΦ) βρίσκονται στην κατηγορία των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών και είναι από τα πρώτα πολυμερή στην κατηγορία τους που χρησιμοποιήθηκαν ως μήτρες ενισχυμένες με ίνες. Η ευρεία χρήση αυτών των ρητινών οφείλεται στο χαμηλό κόστος τους, στην καλή αντοχή στις καιρικές συνθήκες, στην ευκολία της επεξεργασίας τους, στην υψηλή θερμική αντίσταση και χημική αντοχή τους [13]. Οι πιο σημαντικές ιδιότητες, ωστόσο, που διαφοροποιούν αυτές τις ρητίνες από τα άλλα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι ότι ως σύνθετα υλικά εμφανίζουν εξαιρετική αντοχή σε ερπυσμό σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά και σε κρούση. Η συγκεκριμένη εργασία έχει ως στόχο την τροποποίηση των ρητινών ΦΦ με μέσα ενίσχυσης και πρόσθετα για βελτιωμένες θερμικές και μηχανικές ιδιότητες.

1.2. Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή

Οι θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες αποκτούν μία μόνιμη σκληρότητα εφαρμόζοντας μία τάση μέσω θερμότητας με ή χωρίς καταλύτη ή/και πίεσης δημιουργώντας έτσι άτηκτα και αδιάλυτα υλικά μέσω του σχηματισμού ομοιοπολικών σταυροειδών δεσμών δημιουργώντας σταθερά δίκτυα μεταξύ των γειτονικών μακροαλυσίδων. Με αυτό τον τρόπο αυτοί οι δεσμοί διατηρούν σταθερές τις μακροαλυσίδες έτσι ώστε να αντιστέκονται σε περιστροφικές και δονητικές κινήσεις σε υψηλές θερμοκρασίες. Η χαλάρωση αυτών των δεσμών είναι αδύνατη, αυτό που επιτυγχάνεται σε έκθεση του πολυμερούς σε πάρα πολύ υψηλές θερμοκρασίες είναι το σπάσιμό τους. Αυτό οδηγεί στην υποβάθμιση του. Κάποιες από τις σημαντικότερες θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες είναι οι φαινολικές και οι εποξικές ρητίνες, οι αμινοπλάστες (ρητίνες ουρίας και μελαμίνης), οι ακόρεστοι πολυεστέρες, τα αλκύδια, οι εστέρες βινυλίου, οι πολυουρεθάνες, οι σιλικόνες κ.α. [14].

Πίνακας 1.2 Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή (συμπεριλαμβανομένων ελαστομερών) με χαρακτηριστικά τους και εφαρμογές[12]

ΣΥ ΜΒ	Τεχνικός χαρακτηρισμός της ομάδος τεχνητών ρητινών	Χημική δομή και είδος επεξεργασίας	Χαρακτηριστικά	Χρησιμοποίηση στην Οικοδομή
PF	Τεχνητές ρητίνες φαινόλης, φορμαλδεύδης (φαινοπλάστες)	Novolak.Resol δυνατόν να καούν, εν μέρει διαλυτά ενδιάμεσα προϊόντα από φαινόλες rat φορμαλδεύδη. Σκλήρυνση με θέρμανση και πίεση, ειδικές ρητίνες εν ψυχρώ με οξέα. Resit: σκληρυνόμενο πλαστικό ιριανόλης.	Στερεές ρητίνες, διαλύτες σε οινόπνευμα εν μέρει σε νερό, δυνατόν να αραιωθούν. Ρητίνες ιριανόλης - ρεσορσίνης.	Κόλλες εν θερμώ.για ανθεκτική σε επιδράσεις συγκολλητή και κόντρα-πλακέ ξυλεία. Συνδετικό μέσο για σκληρές ινόπλακες και αφρώδη πλαστικό. Βασικά υλικά : νερά και κόλλες ανθεκτικές σε καιρικές μεταβολές.
			Τεχνικά ημιπροϊόντα Σκληρό χαρτί Σκληρό ύφασμα Πρεσοαριστών στρωμάτων ξύλου	Εκτός των άλλων πίνακες διακοπών και ασφαλειών (ηλεκτρικού. Μηχανών π.χ. οδοντωτοί τροχοί, έδρανα. Πάγκοι σταδίων, κάλυψη καθισμάτων, επενδύσεις προσώπων.
UF MF	Ρητίνες ουρίας φορμαλδεύδης μελαμίνης φορμαλδεύδης (γενικό όνομα: αμινοπλάστες)	Υδατοδιαλυτά προκαταρκτικά προϊόντα από ουρία ή μελαμί-νη και φορμαλδεύδη. Σκλήρυνση υπό πίεση και θέρμανση ή χωρίς θέρμανση με χρησιμοποίηση ελαφρώς όξιων καταλυτών	Στερεό σαν θρύψαλα ή σκόνη συχνά σε υδάτινα διαλύματα. Ενισχυτικό υλικό γομώσεως κυτταρίνης λιγότερο ανθεκτικό στο νερό τυπ. 31, καλύτερα ανθεκτικό σε υγρασία, για πιατικά με διάφορα προσθετικά υλικά. Σκληρός χάρτης με PF πυρήνα, MF με έγχρωμες διακοσμητικές πλάκες	Ψυχρές ή θερμές κόλλες ανθεκτικές σε υγρασία μέχρι νερό UF-συνδετικά μέσα για μοριοσανίδες, αφρώδη της σπηγής για θερμομονώσεις. Χρωματιστές κατασκευές για ηλεκτρικές εγκαταστάσεις,επιπλοποιία,επενδύσεις. Πλάκες για τοίχους καί έπιπλα.
UP EP	Ακόρεστοι πολυεστέρες Εποξικές ρητίνες κ.α. χωρίς πίεση Σκληρυνόμενες ρητίνες"	UP (πολυεστέρες διαλυμένοι σε στυρόλιο+καταλύτες). EP (+Αμινοσκληρυντές) είναι τεχνητές ρητίνες, οι οποίες μετά από ανάμειξη με ορισμένες ουσίες χωρίς πίεση εν θερμώ ή εν	Τα υγρά ή τηγμένα μείγματα πρέπει να επεξεργασθούν σε ένα ορισμένο χρονικό διάστημα με ενισχυτικά ή προσθήκες. Όταν σκληρυνθούν οι EP τότε είναι ανθεκτικότερες σε	Είναι συνδετικά μέσα για τα σκυροδέματα με τεχνητές ρητίνες, για πλαστικό δάπεδα, για παρκέ διάρκειας, κόλλες για κατασκευαστικώς επιβαρυνμένα μέταλλα, πετρώματα και μπετόν και σε συνδυασμό με υαλοϋφανση για επενδύσεις υπογείων κατασκευών με

		ψυχρώ σκληρύνονται.	διαβρώσεις και θερμοκρασίες παρά σαν UP	τη μέθοδο του ψεκασμού.
GFK GF-UP GF-EP	Ενισχυμένες με υαλοϋφανση πλαστικές Τεχνητές ρητίνες (30-80% γυαλί)	Τεχνητές ρητίνες ως ανωτέρω ενισχυμένες με υαλοϋφανση υαλοπλήγματα, υαλοπλέγματα υαλοβάμβακα.	Κατά μήκος και διαγωνίως κυματοειδείς, διαφανείς πλάκες με ίνες αλλά επίσης εξαρτήματα διαφόρου μορφής, σωλήνες, προφίλ.	Διαφανείς τοίχοι και σκεπές, φωταγωγοί, κατασκευαστικά προφίλ, φαρδείς σωλήνες σιλό ζωοτροφών, δεξαμενές ελαίων θερμάνσεως.
PUR	Πολυουρεθάνη	Προπαρασκευαστικά προϊόντα Desmorphene (πολυαλκοόλες) Desmodure (πολυϊσοκυανιούχα) αντιδρούν μεταξύ τους προς σκληρά ή ελαστικά προϊόντα	Εξαιρετική ποικιλία κατασκευής πλαστικών με εκάστοτε ειδική τεχνική επεξεργασία	Συνδετικά μέσα για επιστρώσεις πατωμάτων, ελαστικά αθλητικά όργανα, ειδικές κόλλες, σκληρά και μαλακά αφρώδη υλικά και υλικά σαν ελαστικό κόμμι.
SI	SI Σιλικόνες		Εξαιρετού αντοχής σε θερμοκρασίες, υγρασία. στερεά ειδικά προϊόντα αδιάβροχα κλπ	Ρητίνες σιλικόνης, λακ καμινάδων, καουτσούκ σιλικόνης, ηλεκτρικής μονώσεως, στεγανώσεις αρμών. Άλατα σιλικόνης, προστατευτικά τοίχων από την υγρασία.

[15] http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/A1_Polimeri_Genika.pdf

1.2.1. Φαινολικές ρητίνες

Οι ρητίνες Φαινόλης-Φορμαλδεΰδης (ΦΦ) είναι τα πρώτα πλαστικά που χρησιμοποιήθηκαν σε βιομηχανική κλίμακα, καθώς και οι πρώτες συνθετικές ρητίνες που παρασκευάστηκαν με πολυσυμπύκνωση φαινόλης - φορμαλδεΰδης. Η παραγωγή των πρώτων ρητινών ΦΦ εμφανίζεται στις αρχές του 20ου αιώνα, από τον Leo Hendrik Baekeland [16-18] όπου εφηύρε την πολύ-διασταυρωμένη φαινόλη-φορμαλδεΰδη. Η πρώτη βέβαια καταγραφή γίνεται από τον Van Baeyer το 1872 [19]. Ο Van Baeyer ανακάλυψε ότι η αντίδραση μεταξύ φαινόλης και ακεταλδεΰδης, σε όξινο περιβάλλον έδωσε μια περίεργη, για την εποχή, ρητινώδη μάζα. Οι ρητίνες που παρήχθησαν, όμως, απέκτησαν κάποιο εμπορικό ενδιαφέρον. Το 1891 ο Kleeberg ήταν ο πρώτος που χρησιμοποίησε φορμαλδεΰδη στη σύνθεση των ρητινών. Ενώ ο Blumer το 1902 εφαρμόζει την χημεία αυτή, χρησιμοποιώντας λιγότερο από 1 mole αλδεΰδης/mole ο-κρεσόλης [20]. Με αυτόν τον τρόπο παρήγαγε ρητίνες νεολάκης όπου αργότερα χρησιμοποιήθηκε για shellac (ευρέως διαδεδομένη τεχνική για τον καλοπισμό νυχιών εν έτει 2016). Τέλος ο Leo Hendrik Baekeland από το 1905 άρχισε την έρευνα στον τομέα αυτό και οι ρητίνες ΦΦ εμφανίζονται ευρέως το 1909 [16-18]. Οι ρητίνες ΦΦ χρησιμοποιούνται ως βερνίκια, μονωτικά θερμότητας, ηλεκτρικά μονωτικά, ως κόλλες, υδρομονωτικά, υδατοδιαλυτά χρώματα κ.α. Ερευνούνται νέες τάσεις στην αγορά, κυρίως λόγω του συνδυασμού των ανωτέρω ιδιοτήτων δηλαδή αντοχή στη θερμότητα, χημική αντοχή, καλές μηχανικές ιδιότητες και όλα αυτά σε συνδυασμό με ένα χαμηλό κόστος. Υπάρχουν νέες εφαρμογές στους τομείς που

χρειάζονται υλικά υψηλών επιδόσεων, σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες για ελαφριές κατασκευές όπως, στην αεροδιαστημική / αεροσκάφη, τρένα και στην αυτοκινητοβιομηχανία.

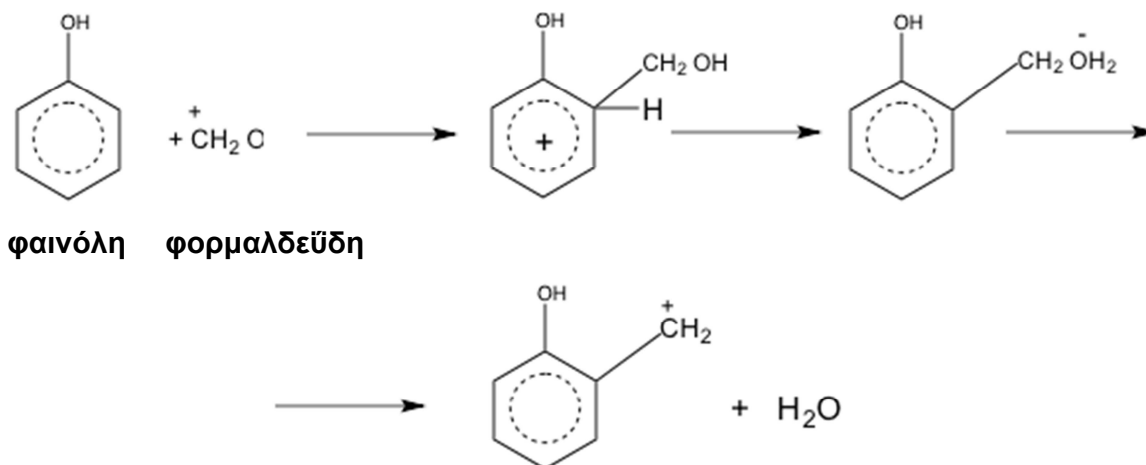
Η συνολική κατανάλωση για τις φαινολικές ρητίνες παγκοσμίως το 2012 άγγιξε τους 30 εκατομμύρια τόνους. Οι ρητίνες ΦΦ έχουν την τρίτη θέση με 17% των παραγόμενων θερμοσκληρυνόμενων ρητινών ανά έτος ενώ στην πρώτη θέση βρίσκονται οι πολυουρεθάνες με 34%. Οι εξαγωγές θερμοσκληρυνόμενων ρητινών άγγιξαν τα 11,5 δις \$ παγκοσμίως το 2011 με τη Γερμανία πρωτοπόρο με 2.504.647.871 \$ και την Αμερική δεύτερη με 1.678.639.100 \$, με τις φαινολικές ρητίνες να αγγίζουν τα 255.295.737 \$ και 220.839.603 \$ αντίστοιχα. Ωστόσο, η Ελλάδα αρκετά πιο κάτω στον πίνακα εξαγωγών φαινολικών ρητινών έφτασε τα 121.682 \$ [21]. Ενδιαφέρον έχουν και οι εισαγωγές φαινολικών ρητινών ανά τον κόσμο με την Κίνα πρώτη λόγω της βαριάς βιομηχανίας που έχει με 107.967.091 κιλά και αξία 342.422.768 \$ και την Γερμανία δεύτερη με 65.006.911 κιλά όπου αντιστοιχούν σε 178.329.755 \$. Χαμηλά πάλι στον πίνακα των εισαγόμενων φαινολικών ρητινών βρίσκεται η Ελλάδα με εισαγωγές 1.125.154 κιλών αξίας 2.370.235 \$ [22]. Σήμερα η τιμή εμπορίου σε χονδρική κυμαίνεται σε 1-1,3 \$/kg και πωλείται σε υαλώδη μορφή.

Οι ρητίνες ΦΦ χωρίζονται κυρίως σε δύο κατηγορίες σε αυτές που πολυμερίζονται σε όξινο περιβάλλον και σε αυτές που πολυμερίζονται σε αλκαλικό (βασικό) περιβάλλον και είναι οι ρητίνες Νεολάκης (Novolac) και Ρεζόλης (Resol) αντίστοιχα. Οι ρητίνες Νεολάκης δεν περιέχουν δραστικές ομάδες απαιτούν την προσθήκη ενός παράγοντα εγκάρσιας σύνδεσης (καταλύτη) μεταξύ των μακροαλυσίδων, καθώς και θερμότητα για να πραγματοποιηθεί η σκλήρυνση. Οι ρητίνες Νεολάκης επίσης είναι ρητίνες δύο σταδίων. Οι ρητίνες ρεζόλης γνωστές ως ρητίνες ενός σταδίου διαθέτουν ελεύθερες ρίζες μεθυλίου, πολυμερίζονται υπό θέρμανση και η σκλήρυνση μπορεί να επιτευχθεί χωρίς προσθήκη σκληρυντή λόγω των ελευθέρων ριζών.

1.2.1.1. Νεολάκη (Novolac) - Πολυμερισμός Νεολάκης

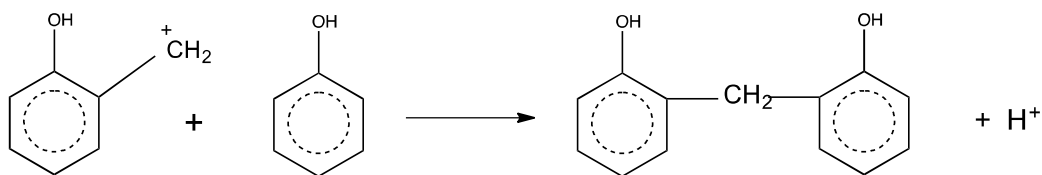
Οι φαινολικές ρητίνες είναι προϊόντα πολυσυμπύκνωσης φαινόλης και φορμαλδεΐδης. Η αντίδραση αυτών των δύο μονομερών (φαινόλης-φορμαλδεΐδης) όταν πραγματοποιείται υπό όξινες συνθήκες, δεν περιλαμβάνει καμία ελεύθερη

ομάδα $-CH_2OH-$ για την άμεση σκλήρυνση και οδηγεί στην υδροξυμεθυλίωση της φαινόλης σε όρθο- και πάρα- θέσεις, η οποία λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες της τάξης των $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (μεθυλενογέφυρες $-CH_2-$).



Σχήμα 1.1 Πολυμερισμός νεολάκης

Η αντίδραση φαινόλης-φορμαλδεΐδης με όξινη κατάλυση, γίνεται σε ισχυρά όξινο pH και συνήθως χρησιμοποιείται οξαλικό οξύ ή υδροχλωρικό οξύ ως καταλύτης. Το οξυγόνο του καρβονυλίου στην φορμαλδεΐδη πρωτονιώνεται και σχηματίζει μονομερές κατιόν. Κατόπιν, το κατιόν του καρβονυλίου αντιδρά και σχηματίζει μία π-ένωση Σχήμα 1.1. Με την περίσσεια φαινόλης σχηματίζεται παράγωγο διφαινυλομεθανίου και με αυτόν τον τρόπο σχηματίζονται οι μακροαλυσίδες Σχήμα 1.2. Η μορφή της νεολάκης όταν ξηρανθεί είναι υαλώδης και έχει τα χαρακτηριστικά θερμοπλαστικού πολυμερούς [23].

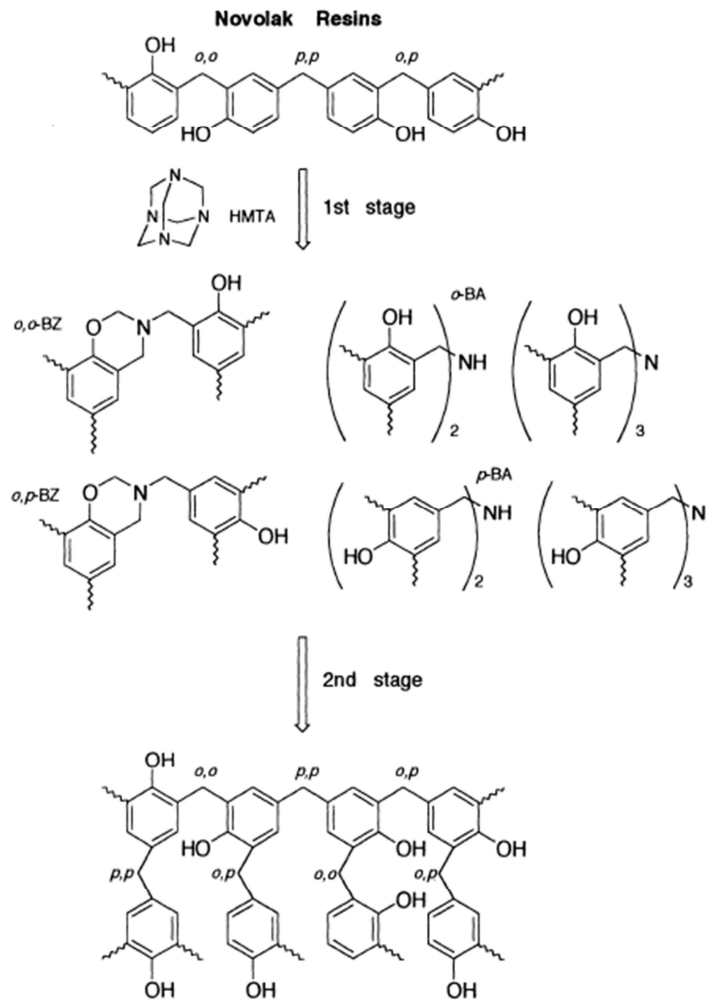


Σχήμα 1.2 Σχηματισμός δύο πυρήνων φαινόλης

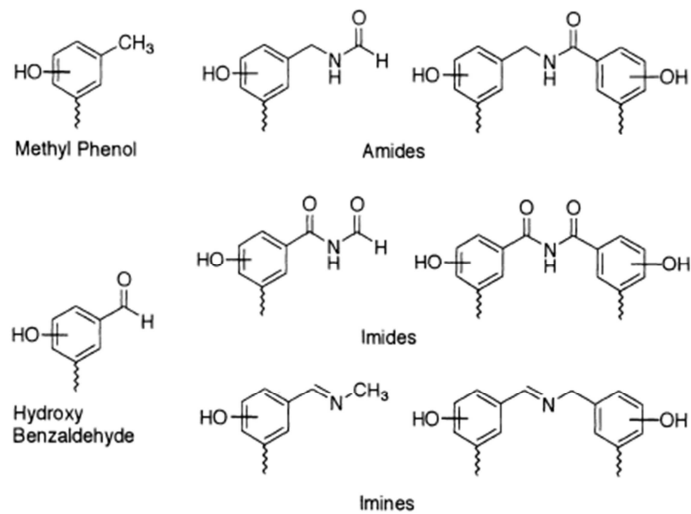
1.2.1.2. Σκλήρυνση Νεολάκης

Η νεολάκη είναι ένα θερμοπλαστικό πολυμερές με υαλώδη χαρακτήρα. Για να σκληρυνθεί και να δημιουργηθούν οι σταυροδεσμοί στην δομή του πολυμερούς όπου θα δώσουν τις ιδιότητες ενός θερμοσκληρυνόμενου πλαστικού απαιτείται η προσθήκη σκληρυντή. Ευρέως χρησιμοποιούμενος σκληρυντής είναι η εξαμεθυλενοτετραμίνη (HEXA). Συνήθως χρησιμοποιείται σε αναλογία 8-15% κατά βάρος. Οι ιδιότητες της σκλήρυνσης καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από την αναλογία των δύο αντιδρώντων. Η σκλήρυνση γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες της τάξεως 150-190 °C και υπό υψηλές πιέσεις (8 metric ton)[23-24].

Ένα μοντέλο της αντίδρασης της νεολάκης με HEXA έχει μελετηθεί από τους Zhang X. και Solomon DH το 1997. Στο μοντέλο αυτό προτείνονται διάφορες ενδιάμεσες αντιδράσεις κατά την σκλήρυνση για καλύτερα αποτελέσματα Σχήμα 1.3. Αυτός είναι ένας από τους καθιερωμένους τρόπους σκλήρυνσης της Νεολάκης με την μεσολάβηση της βενζοξαζίνης από την HEXA να καταλαμβάνει την κενή θέση όρθο. Όταν οι θέσεις όρθο είναι κατειλημμένες, η βενζυλαμίνη όπου σχηματίζεται είναι αντίδραση της HEXA στην ανοικτή θέση πάρα. Οι αναλογίες νεολάκης/HEXA, που είναι καθιερωμένες, είναι 80/20, 88/12, και 94/6. Η ρητίνη νεολάκης με 0,15% ελεύθερη φαινόλη διαθέτει οκτώ μονάδες φαινολικών επαναλαμβανόμενων μονάδων και αποτελείται κατά 25% όρθο-όρθο, 53% όρθο-πάρα και 22% πάρα-πάρα γέφυρες μεθυλενίου. Οι μη υποκατεστημένες δραστικές θέσεις ήταν κυρίως οι όρθο ή οι όρθο-πάρα 88/12 [24].



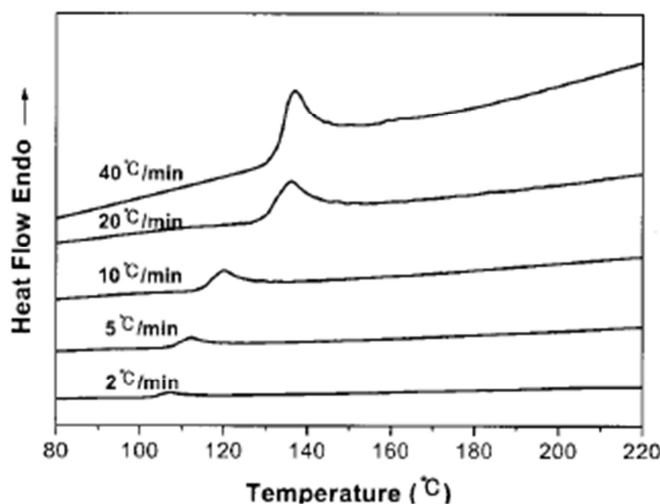
Σχήμα 1.3 Προτεινόμενο μοντέλο με ενδιάμεσες αντιδράσεις κατά την σκλήρυνση [24]



Σχήμα 1.4 Προτεινόμενο μοντέλο με ενδιάμεσες αντιδράσεις κατά την σκλήρυνση[24]

Η συγκέντρωση της HEXA αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα στην δομή των δικτύων που σχηματίζονται από τις αντιδράσεις νεολάκης/HEXA. Ο σχηματισμός των ισχυρών σταυροδεσμών ενισχύει την μηχανική αντοχή και τη σκληρότητα. Ωστόσο, κατά τη σκλήρυνση παράγονται αρκετά πτητικά παραπροϊόντα συμπεριλαμβανομένου και της αμμωνίας. Με την δημιουργία και την έκλυση των πτητικών αυτών αερίων δημιουργούνται κενά στο δίκτυο της δομής του θερμοσκληρυνόμενου προϊόντος.

Στο Σχήμα 1.5 φαίνεται η συμπεριφορά της νεολάκης κατά την σκλήρυνση με την μέθοδο DSC όπως αυτή παρουσιάστηκε από τους Young-Kyu Lee και Dae-Jun Kim [26] και φαίνεται ότι η ρητίνη νεολάκη καθώς αυξάνεται ο ρυθμός θέρμανσης αυξάνεται και η ενδόθερμη θερμοκρασία. Αυτό δείχνει την κινητικότητα που υπάρχει στην δομή του πολυμερούς για τη δημιουργία σταυροδεσμών. Όπως είναι φανερό η κινητικότητα έχει μέγιστο μεταξύ 139-151 °C.

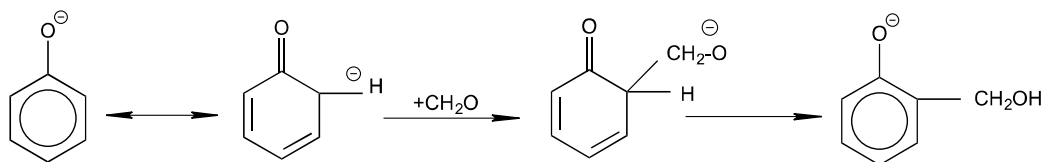


Σχήμα 1.5 Συμπεριφορά της νεολάκης κατά την σκλήρυνση με την μέθοδο DSC [26]

1.2.2.1 Ρεζόλη (Resol) - Πολυμερισμός Ρεζόλης

Η ρητίνη ρεζόλης, αλκαλικής κατάλυσης φαινόλης–φορμαλδεΐδης είναι προϊόν χαμηλού μοριακού βάρους πολυσυμπύκνωσης φαινόλης και φορμαλδεΐδης σε αλκαλικό υδατικό μέσο (π.χ. NaOH, BaOH). Η πιο συνηθισμένη αναλογία φορμαλδεΐδης(F):φαινόλης(P) είναι μεταξύ 1:1 με 1:3 και οι αναλογίες για την παρασκευή της είναι μεταξύ 1,5:1 και 2,5:1. Κατά τον πολυμερισμό η φαινόλη σε

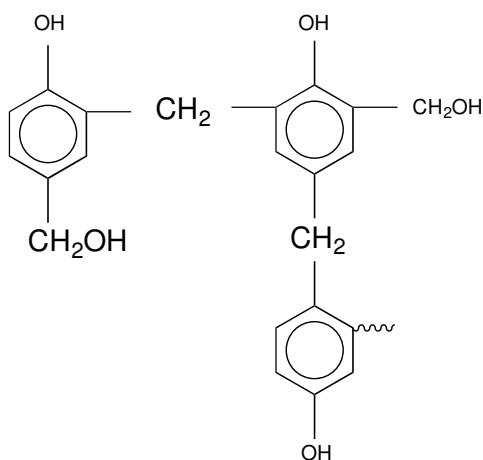
αλκαλικό περιβάλλον βρίσκεται ως φαινόλο-ανιόν και οδηγεί στην ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση με φορμαλδεΰδη, η αντίδραση αυτή λέγεται υδροξυμεθυλίωση. Οι παρά- θέσεις είναι πιο ενεργές από τις όρθο-. Στον πολυμερισμό της ρεζόλης υπάρχουν ελεύθερες ομάδες $-CH_2OH$.



Σχήμα 1.6 Πολυμερισμός ρεζόλης

Τα μόρια της φαινόλης συνδέονται με ομάδες μεθυλενίου ($-CH_2-$) σε όρθο- και παρά- θέσεις και επίσης έχουν υδροξυμεθυλικές ομάδες συνδεδεμένες σε άλλες όρθο και παρά θέσεις. Με περίσσεια φορμαλδεΰδης σχηματίζονται διμεθυλολοφαινόλη και τριμεθυλολοφαινόλη, οι οποίες σε αλκαλικά υδατικά διαλύματα μπορούν να απομονωθούν και αποκαλούνται ρητίνες Α' βαθμίδας. Στις Β' βαθμίδας ρητίνες υπάρχουν ελάχιστες ή και καθόλου διασταυρούμενες συνδέσεις.

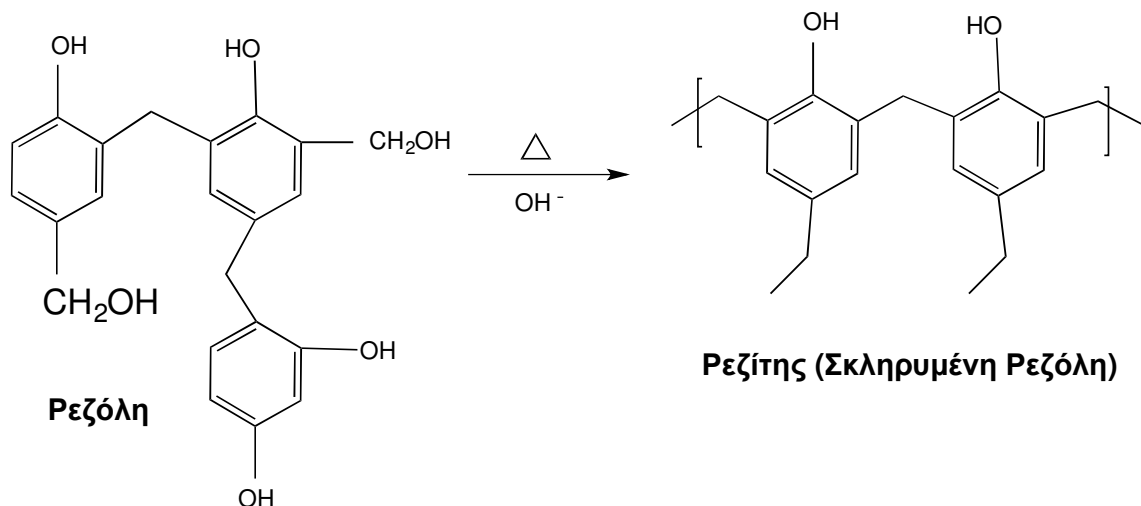
Η μεθυλολοφαινόλη βοηθάει στην ταχύτερη αντίδραση και στην εύκολη δημιουργία γεφυρών μεταξύ των δακτυλίων. Για τον σχηματισμό των γεφυρών μεθυλενίου η ρητίνη θερμαίνεται. Αυτού του είδους η ρητίνη δεν είναι σταθερή προς αποθήκευση για μεγάλο χρονικό διάστημα λόγω των ελευθέρων μεθυλολο-ομάδων που δημιουργούν εύκολα γέφυρες και οδηγούν σε σχηματισμό πολλαπλών πυρήνων υδρομεθυλολοφαινόλης Σχήμα 1.7.[23]



Σχήμα 1.7 Σχηματισμός μακροαλυσίδων κατά τον πολυμερισμό ρεζόλης

1.2.2.2. Σκλήρυνση Ρεζόλης

Η διαδικασία της σκλήρυνσης της ρεζόλης είναι τελείως διαφορετική από αυτή της νεολάκης. Η ρεζόλη δεν χρειάζεται κάποιον παράγοντα σκλήρυνσης λόγω των ελεύθερων ριζών μεθυλενίου (-CH₂-) που έχει στην δομή της, οι οποίες κινητοποιούνται / ενεργοποιούνται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η παρατεταμένη έκθεση της ρεζόλης σε θερμό περιβάλλον (60-90 °C) οδηγεί σε μια κατάσταση γέλης, η οποία δεν είναι πολύ διαλυτή. Μία σημαντική ιδιότητα της ρεζόλης είναι η ικανότητά της να μεταβαίνει από την ιξωδοελαστική κατάσταση στην υαλώδη με σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών στο δίκτυο. Λόγω της δυσκολίας της εξάλειψης του νερού κατά τον πολυμερισμό οι εμπορικές ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΐδης περιέχουν αρκετό νερό. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα κατά την σκλήρυνσή τους σε πυριαντήριο να δημιουργούνται φυσαλίδες (κρατήρες στην επιφάνεια). Καθώς το νερό εξαχνώνεται κατά την θέρμανση, οι εύκαμπτες μακροαλυσίδες γίνονται άκαμπτες και αναπτύσσονται σταυροδεσμοί πλέγματος. Η πλήρως σκληρυμένη ρεζόλη έχει υψηλό μέτρο ελαστικότητας, έχει υψηλής πυκνότητας διασταυρώσεις και είναι υλικό που παρουσιάζει εξαιρετική αντοχή στην υγρασία και στη θερμότητα. Τα χαρακτηριστικά αυτά σε συνδυασμό με το κόστος είναι οι παράγοντες/κίνητρα για τη χρήση της σε πολλές εφαρμογές. Το μεγαλύτερο τμήμα της αγοράς για τις ρητίνες ρεζόλης είναι οι κόλλες ξύλου όπου περισσότερο από το 60% του συνολικού όγκου των φαινολικών ρητινών (Βόρεια Αμερική) χρησιμοποιείται ως συγκολλητικό ξύλου. Αυτές οι ρεζόλες είναι κυρίως με καταλύτη NaOH με pH>9, χαμηλού ιξώδους, 40-50% περιεκτικότητας σε στερεά, με υπολείμματα φαινόλης-φορμαλδεΐδης και μοριακή αναλογία F/P~2. [23,25]



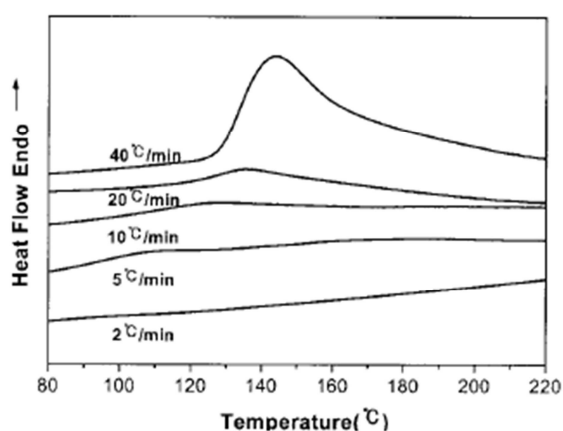
Σχήμα 1.8 Σκλήρυνση ρεζόλης σε ρεζίτη

Όπως προαναφέρθηκε η ρεζόλη σε θερμοκρασία δωματίου λόγω δραστικών ελευθέρων ριζών η σκλήρυνση προχωράει αλλά με πολύ αργούς ρυθμούς. Η αντίδραση για την σκλήρυνση μπορεί να επιταχυνθεί με σταδιακή θέρμανση και ξεκινάει από 90 °C μέχρι και 150 °C. Οι γέφυρες μεθυλενίου που σχηματίζονται ενώνουν τους βενζολικούς δακτυλίους όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.8. Πάνω από 130-150 °C ο σχηματισμός γεφυρών μεθυλενίου γίνεται πολλή γρήγορα και μένει πολλή μικρό ποσοστό ελευθέρων ριζών, επίσης στους 150 °C εκτός από σχηματισμό γεφυρών μεθυλενίου παράγεται και φορμαλδεΰδη [23].

Κατά την διάρκεια της σκλήρυνσης επειδή πρόκειται για μία αντίδραση πολυσυμπύκνωσης, το μοριακό βάρος αυξάνεται ταχέως. Καθώς το μοριακό βάρος αυξάνεται, το νερό που είναι εγκλωβισμένο στη ρητίνη και η παραγόμενη φορμαλδεΰδη [27] διαχωρίζονται από την ρητίνη (ρεζίτη) ως διακριτή φάση ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες εξατμίζονται δημιουργώντας φυσαλίδες στο υλικό άρα και επιφανειακές αστοχίες στο δοκίμιο. Αυτές οι αστοχίες παρατηρούνται ως «μικροκενά», της τάξεως 2-10 μm μπορεί και μεγαλύτερα (ανάλογα τις συνθήκες), στη σκληρυμένη ρητίνη, τον ρεζίτη.

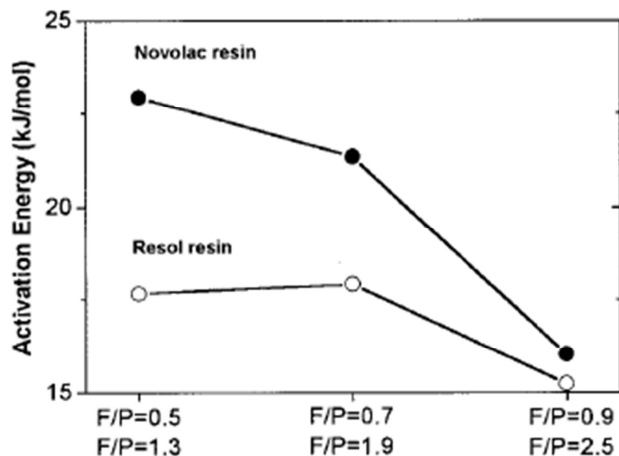
Οι Young-Kyu Lee και Dae-Jun Kim [26,28] παρατήρησαν την σκλήρυνση της ρεζόλης στο Σχήμα 1.9 φαίνονται οι καμπύλες DSC με F/P=2.5 ως συνάρτηση του ρυθμού θέρμανσης. Εδώ η ενδόθερμη ενέργεια ξεκινάει στους 98 °C και κορυφώνεται στους 150°C με μεγαλύτερο εύρος. Το συμπέρασμα τους είναι ότι, αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στην συμπύκνωση των μεθυλομάδων, που σχηματίζουν γέφυρες

μεθυλενίου, και την συμπύκνωση τους, εξαλείφοντας έτσι την φορμαλδεΐδη. Επίσης αναφέρεται ότι, σε μια προηγούμενη αναφορά του Waage, S. [29], το θερμογράφημα DSC των ρητινών ρεζόλης έδειξε μια κορυφή μεταξύ 98 και 129 °C, η οποία αντιστοιχεί στην προσθήκη φορμαλδεΐδης προς τους φαινολικούς δακτυλίους για να σχηματίσει υδροξυμεθύλιο φαινόλης, και μια κορυφή στην περιοχή των 140-150 ° C που αντιστοιχεί στις αντιδράσεις διασύνδεσης. Με αυξανόμενο σταδιακό ρυθμό θέρμανσης, παρατηρήθηκε μία μετατόπιση της αντίδρασης συμπύκνωσης σε υψηλότερη θερμοκρασία.



Σχήμα 1.9 Συμπεριφορά της νεολάκης κατά την σκλήρυνση με την μέθοδο DSC [26]

Οι ρητίνες ΦΦ είναι γνωστές και χρησιμοποιούνται ευρέως στο εμπόριο εδώ και έναν αιώνα, παρ'όλα αυτά ερευνώνται μέχρι σήμερα λεπτομερέστερα σε επίπεδο μοριακής δομής. Αυτό οφείλεται στην εξαιρετική πολυπλοκότητα και ποικιλία τους που εξαρτάται από την αναλογία φορμαλδεΐδης/φαινόλης (F/P) που χρησιμοποιείται, το pH του μίγματος της αντίδρασης και την θερμοκρασία της αντίδρασης. Η αναλογία F/P παίζει πολλή σημαντικό ρόλο κατά την σκλήρυνση, Σχήμα 1.10 για την Νεολάκη και για την Ρεζόλη, και έχει μελετηθεί εκτενώς την τελευταία δεκαπενταετία [30-35].



Σχήμα 1.10 Ενέργεια ενεργοποίησης ρεζόλης και νεολάκης κατά την σκλήρυνσή τους [26]

1.2.3. Εφαρμογές φαινολικών ρητινών

Οι φαινολικές ρητίνες βρίσκουν πολλές εφαρμογές. Χρησιμοποιούνται κυρίως ως επικαλύψεις (επικαλυπτικά) αλλά και σε δομικές εφαρμογές, καθώς διαθέτουν εξαιρετική πρόσφυση σε διάφορα υποστρώματα με εξαιρετική αντοχή στη χημική διάβρωση. Εμφανίζουν πολύ καλή ηλεκτρική μόνωση, υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό σε κάμψη και θλίψη και σταθερότητα όγκου με χαμηλή συρρίκνωση σε υψηλές θερμοκρασίες (σκληρυμένες ρητίνες). Επίσης, οι φαινολικές ρητίνες έχουν υψηλή αντοχή στη θερμοκρασία, ως επικαλυπτικό διατηρεί και προστατεύει το μέσο σε μεγάλη κλίμακα θερμοκρασιών, μεγάλη αντοχή στη φωτιά, η αντοχή σε χημικά και απορρυπαντικά, η υψηλή σκληρότητα της επιφάνειας και οι καλές ηλεκτρικές ιδιότητες σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος. Λόγω αυτών των πλεονεκτημάτων, είναι ιδανικές για εφαρμογές οικιακής χρήσης, ηλεκτρολογικού εξοπλισμού και αυτοκινητοβιομηχανίας. Τυπικά παραδείγματα σε οικιακές συσκευές είναι τα πλυντήρια, τα κλιματιστικά, οι μηχανές καφέ, οι φρυγανιέρες, τα ψυγεία και οι λαβές διαφόρων συσκευών. Κάποιες άλλες χρήσεις όπως οι υποδοχές φωτός, τα εξαρτήματα των διακοπών και των μετασχηματιστών, οι τροχοί φυσητήρα, οι μορφές πηνίων και οι συσκευές καλωδίωσης αποτελούν παραδείγματα στον τομέα της ηλεκτρολογίας. Στην αυτοκινητοβιομηχανία, οι φαινολικές ρητίνες χρησιμοποιούνται κυρίως για μικροεξαρτήματα όπως τα καπάκια διανομών, οι πύργοι πηνίων, οι μετατροπείς ηλεκτρικού ρεύματος, τα μπλοκ ασφαλειών, οι ανακλαστήρες φωτός, οι σύνδεσμοι και τα εξαρτήματα φρένων.

Επιπρόσθετα, οι φαινολικές ρητίνες έχουν καλή συγκολλητική ικανότητα, ιδιότητα που τις καθιστά άριστο υλικό για χρήση σε τροχούς λείανσης. Σε αυτά, ο λειαντικός κόκκος δεσμεύεται σε ένα εύκαμπτο υποστήριγμα μέσω μιας κόλλας, όπου η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη κόλλα είναι φαινολική ρητίνη. Το κύριο πλεονέκτημα της φαινολικής ρητίνης είναι η αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία. Επίσης, στην βιομηχανία ξύλου και επίπλου οι φαινολικές ρητίνες, κυρίως η ρεζόλη, χρησιμοποιείται ως κόλλα εξωτερικά σε προϊόντα ξύλου και ως επί το πλείστον για κόντρα πλακέ, μορισανίδες (ανθεκτικό στο νερό), MDF, OSB και WB όπου χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι κονιοποιημένης αλλά και υγρής ρεζόλης. Οι κονιοποιημένες ρητίνες προέρχονται από ξηραμένη με ψεκασμό ρεζόλη. Πολλοί διαφορετικοί παράγοντες εξετάζονται στο σχεδιασμό μιας κατάλληλης φαινολικής κόλλας, για κάθε μία από αυτές της κατηγορίες ξύλου. Αυτοί οι παράγοντες συνίστανται σε χαρακτηριστικά ρητίνης και σε συνθήκες διεργασίας κατά την κατασκευή του προϊόντος [25].

Ένα μεγάλο κομμάτι χρήσης των φαινολικών ρητινών αποτελούν οι επικαλύψεις και οι φαινολικοί αφροί όπου η υψηλή χημική αντοχή, η αντοχή στη διάβρωση, η υψηλή αντοχή στη φωτιά, η χαμηλή παραγωγή καπνού, η αντοχή σε υψηλή θερμοκρασία και η πρόσφυση σε διαφόρων τύπων υποστρώματα είναι αναγκαίες. Στον κατασκευαστικό τομέα χρησιμοποιούνται φαινολικοί αφροί λόγω των παραπάνω ιδιοτήτων αλλά και για τις καλές θερμομονωτικές και ηχομονωτικές ιδιότητες τους. Οι φαινολικοί αφροί συνήθως παράγονται με όξινη σκλήρυνση ρητίνης τύπου ρεζόλης με την προσθήκη παραγόντων διογκώσεως, επιφανειοδραστικών και χρωστικών [36].

Βιβλιογραφία

- [1] [Z. Fang, Z. Guo and L. Zha, *Macromol. Mater. Eng*, 289, 743-748 (2004).
- [2] E.J. Robinette, S. Ziaee and G. R. Palmese, *Polymer*, 45, 6143-6154 (2004).
- [3] R.A. Ranade, S.L. Wunder and G.R. Baran, *Polymer*, 47, 4318-4327 (2006).
- [4] B. Francis, S. Thomas, J. Jose, R. Ramaswamy and V.L. Rao, *Polymer*, 46, 12372-12385(2005)
- [5] C.P. Reghunadhan Nair, *Prog. Polym. Sci*, 29, 401-498 (2004).
- [6] S.K. De, A.K. Bhowmick editors. *Thermoplastic elastomers from rubberplastic blends*, New York, NY:Ellis Horwood (1990).
- [7] R.R. Tataru, M.A. Rosentrater and Suraparaju, *Industrial Crops and Products*, 29(1), 9-15 (2009).
- [8] Louis Pilato auth., Louis Pilato eds. *Phenolic Resins A Century of Progress*, 2010 47-65, 205.
- [9] J.A. Brydson, *Plastics Materials*, 5th ed., Butterworths (1989).
- [10] P. Ghosh, *Polymer Science and Technology, Plastics, Rubbers, Blends and Composites*, 2nd Edn. Tata McGraw-Hill Publishing Co. Ltd., New Delhi (2002).
- [11] Domenico Brigante auth. *New Composite Materials Selection, Design, and Application* 157-170 2014
- [12] http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/A1_Polimeri_Genika.pdf
- [13] A. Knop and W. Scheib, *Chemistry and Application of Phenolic Resins*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, New York (1979).
- [14] William D. Callister Jr., *Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών*, Εκδόσεις Τζιόλα, 2008 593.
- [15] http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/A1_Polimeri_Genika.pdf
- [16] L.H. Baekeland, *J. Ind. Eng. Chem.* 1, 149 (1909)
- [17] L.H. Baekeland, U.S. Patents 939,966 and 942,852 (1909)
- [18] L.H. Baekeland, *J. Ind. Eng. Chem*, 6, 506 (1913)
- [19] Bayer A. Ber. Drsch. Chem. Ges. 5, 25, 1872: 5, 1095 (1872).
- [20] L. Blumer, DE-PS, 172877 (1902).
- [21] <http://www.indexmundi.com/trade/exports/?subchapter=3909>
- [22] <http://www.indexmundi.com/trade/imports/?subchapter=3909>
- [23] Ιωάννης Χρ. Σιμιτζής, *Πολυμερή*, 343-344, 345-346, 341-343, 1994
- [24] Λ. Ζουμπουλάκης, *Εργαστηριακή άσκηση: κατασκευή συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας και προσδιορισμός μηχανικών ιδιοτήτων*, 10.
- [25] Dr. Arno Gardziella, Dr. Louis A. Pilato, Dr. Andre Knop auth. *Phenolic Resins Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology* 66-70, 62-64, 128-143, 2000
- [26] Young-Kyu Lee, Dae-Jun Kim, Hyun-Joong Kim, Teak-Sung Hwang, Miriam Rafailovich, Jonathan Sokolov. *Activation Energy and Curing Behavior of Resol and Novolac-Type Phenolic Resins by Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric Analysis* Volume 89, Issue 106 September 2003 Pages 2589–2596
- [27] Guangbo He, Bernard Riedl, Abdellatif Ai't-Kadi, *Curing Process of Powdered Phenol-Formaldehyde Resol Resins and the Role of Water in the Curing Systems*, *Applied Polymer*, Volume 89, Issue 5 1 August 2003 Pages 1371–1378.
- [28] Young-Kyu Lee, Hyun-Joong Kim, Miriam Rafailovich, Jonathan Sokolov *Curing monitoring of phenolic resol resins via atomic force microscope and contact angle*,

International Journal of Adhesion and Adhesives, Volume 22, Issue 5, 2002, Pages 375–384.

- [29] Waage, S. K.; Gardner, D. J.; Elder, T. J. *J Appl Polym Sci* 1991,42, 273.
- [30] Liliana B Manfredi, Carmen C Riccardi, Orlando de la Osa and Analía Va´zquez, Modelling of resol resin polymerization with various formaldehyde/phenol molar ratios, *Polymer International*, Volume 50, Issue 7 July 2001 Pages 796–802.
- [31] Janne Monni , Pentti Niemela, Leila Alvila, Tuula T. Pakkanen, Online monitoring of syntesis and curing of phenol–formaldehyde resol resins by Raman spectroscopy, *Polymer* Volume 49, Issue 18, 26 August 2008, Pages 3865–3874
- [32] Sumin Kim, Hee-Soo Kim, Hyun-Joong Kim, Han-Seung Yang, Fast curing PF resin mixed with various resins and accelerators for building composite materials, *Construction and Building Materials*, Volume 22, Issue 10, October 2008, Pages 2141–2146.
- [33] Atsushi Izumia, Yasuyuki Shudoa, Toshio Nakaob, Mitsuhiro Shibayamab, Cross-link inhomogeneity in phenolic resins at the initial stage of curing studied by 1H-pulse NMR spectroscopy and complementary SAXS/WAXS and SANS/WANS with a solvent-swelling technique, *Polymer*, Volume 103, 26 October 2016, Pages 152–162.
- [34] J.C. Domínguez, M.V. Alonso, M. Oliet, E. Rojo, F. Rodríguez, Chemorheological analysis of a gelled resol resin curing under non-isothermal conditions by shear strain, *European Polymer Journal*, Volume 46, Issue 6, June 2010, Pages 1237–1243.
- [35] J.C. Domínguez, M.V. Alonso, M. Oliet, E. Rojo, F. Rodríguez, Chemorheological study of the curing kinetics of a phenolic resol resin gelled, *European Polymer* Volume 46, Issue 1, January 2010, Pages 50–57.
- [36] Papa A..1. and Proops W.R., Phenolic foams, Sounders (ed.): *Plastic Foams*, Vol.11, New York: Marcel Dekker (1973).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

2.1. Γενικά

Οι ίνες άνθρακα ως μέσο ενίσχυσης είναι ένα σημαντικό υλικό της μηχανικής που χρησιμοποιείται κυρίως στην κατασκευή προηγμένων σύνθετων υλικών. Η σημαντικότητα αυτών οφείλεται στο γεγονός ότι διαθέτουν ένα μοναδικό συνδυασμό ιδιοτήτων. Οι ίνες άνθρακα έχουν μικρό βάρος, υψηλή αντοχή, ευκαμψία και αντοχή στην κόπωση. Στη σύγχρονη βιομηχανία σύνθετων υλικών, χρησιμοποιείται μία μεγάλη ποικιλία ινών για την ενίσχυση πλαστικών, μεταλλικών και κεραμικών υλικών κάνοντας τα ισχυρότερα, πιο δύσκαμπτα και πιο σκληρά. Επίσης, κάποιες ίνες έχουν επιπλέον ιδιότητες, όπως ηλεκτρική αγωγιμότητα, χαμηλή πυκνότητα και θερμική αγωγιμότητα. Οι πιο συνηθισμένοι τύποι ινών για την κατασκευή προηγμένων σύνθετων υλικών που βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορες βιομηχανίες όπως αεροναυπηγικής, ναυπηγικής, και αυτοκινητοβιομηχανίας είναι οι γυαλιού, βορίου, αρωματικού πολυαμιδίου και άνθρακα. Υπάρχουν και άλλοι τύποι ινών, όπως οι ίνες πολυαιθυλενίου, πυριτίου και χαλαζία. Αυτές που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές τεχνολογίας αιχμής είναι οι ίνες άνθρακα, συχνά σε συνδυασμό με ίνες αρωματικού πολυαμιδίου ή γυαλιού. Σε κάποιες εφαρμογές, οι ίνες βορίου αντικαθιστώνται από ίνες άνθρακα και πυριτίου, συχνά λόγω κόστους [1].

2.2. Ιστορική αναδρομή ινών άνθρακα

Οι ίνες άνθρακα πρωτοεμφανίστηκαν κατά τον 19^ο αιώνα και χρησιμοποιήθηκαν ως νήμα ηλεκτρικών λαμπτήρων πυρακτώσεως. Οι συγκεκριμένες ίνες ήταν ίνες άνθρακα με πολύ χαμηλές μηχανικές ιδιότητες οι οποίες παρήχθησαν διά εξανθρακώσεως φυτικών νημάτων (βαμβάκι δηλ. κυτταρίνη). Τόσο η ιδέα (1860), όσο και η πρώτη επιτυχής υλοποίησή της (18-1-1879) αποδίδεται στον Άγγλο χημικό και εφευρέτη Sir Joseph Wilson Swan (1828-1914) [2] και όχι στον γνωστό Αμερικανό εφευρέτη Thomas Edison (1847-1931) [3]. Με τον καιρό το νήμα άνθρακα στους λαμπτήρες αντικαταστάθηκε από αυτό του βολφραμίου, όμως το αμερικανικό ναυτικό χρησιμοποιούσε αυτές με το νήμα άνθρακα, έως το 1960 λόγω λιγότερων αστοχιών που ήταν συνέπεια των πολλών κραδασμών. Οι ίνες άνθρακα με τις αριστοποιημένες μηχανικές αντοχές ερευνώνται από το 1950 με αναφορές από τον Houtz [4] (οι πρώτες ίνες Πολυακρυλονιτριλίου, PAN) και φτάνουν μέχρι και σήμερα. Ερευνητές από όλο τον κόσμο Αμερική, Ιαπωνία και Βρετανία, μεταξύ 1958 και 1977, συνέβαλαν

στην πειραματική επαλήθευση των θεωρητικών προσδοκιών για τις ίνες άνθρακα υψηλών μηχανικών ιδιοτήτων. Παράλληλα, όμως, η παραγωγή ινών PAN είχε αρχίσει περίπου το 1950 στις ΗΠΑ από την εταιρία DuPont όπως και στην Δυτική Γερμανία σχεδόν ταυτόχρονα κατά την δεκαετία του 1950.

Το 1958 ο Αμερικανός Roger Bacon πειραματιζόμενος στο Panama Technical Center της Union Carbide [5], για τον προσδιορισμό του τριπλού σημείου του γραφίτου με ηλεκτρικό τόξο, παρήγαγε συμπτωματικά γραφίτικά ινίδια (1958) με $E = 700 \text{ GPa}$ και $\sigma_{\theta\rho} = 20 \text{ GPa}$. Το 1961 ο Ιάπωνας A. Shindo παρήγαγε συνεχείς ίνες άνθρακα με έκταση εν θερμώ με αξονικό μέτρο $E = 140 \text{ GPa}$ από εξανθράκωση PAN. Το 1964 ο Βρετανός W. Watt παρήγαγε συνεχείς ίνες με υψηλότερο αξονικό μέτρο ελαστικότητας E , και πάλι από εξανθράκωση PAN. Περαιτέρω έρευνα έγινε στην Ιαπωνία έως το 1970 όπου οδήγησε σε συνεχείς ίνες (και πάλι από PAN ως πρόδρομη ένωση) με μέτρο ελαστικότητας E που ήταν σαφώς υψηλότερο από αυτό των ινών Βορίου, με αποτέλεσμα να τις εκτοπιστεί από την κορυφή των προτιμήσεων για συνεχείς ίνες λίαν υψηλού μέτρου ελαστικότητας (Ultra High Modulus, UHM). Κατά την ίδια περίοδο μελετήθηκε η εξανθράκωση και άλλων πολυμερών όπως αναγεννημένης κυτταρίνης, πολυβινυλοχλωρίδιο (PVDC), πολυβινυλο (PVOH), κ.α., από τα οποία η αναγεννημένη κυτταρίνη μετά από εξανθράκωση, με έκταση εν θερμώ, έδωσε τα βέλτιστα αποτελέσματα : $E = 70\text{-}700 \text{ GPa}$ (rayon, Bacon & Tang) [6] στη βιομηχανία επικράτησαν οι ίνες από PAN. Επίσης οι ίνες άνθρακα από ασφαλτικά προϊόντα παρουσιάζουν ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες. Σήμερα οι έρευνες προσανατολίζονται στη βελτίωση των ιδιοτήτων των ινών άνθρακα σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος παραγωγής. Οι ίνες ενισχύσεως παράγονται από ποικίλες πρόδρομες ενώσεις όπως ασφαλτικά, πολυακρυλονιτρίλιο (PAN), πολυ[βινυλο-μεθυλοκετόνη], αναγεννημένη κυτταρίνη, κ.α. Οι ίνες που επιλέγονται για την κατασκευή προηγμένων σύνθετων υλικών είναι κυρίως αυτές που προέρχονται από πολυακρυλονιτρίλιο (PAN) και ακολούθως από ασφαλτικά υλικά λόγω των υψηλών μηχανικών ιδιοτήτων των παραγόμενων ινών άνθρακα. Επίσης, στα σύνθετα υλικά συμβατικής τεχνολογίας χρησιμοποιούνται συμβατικές ίνες ενίσχυσης όπως ίνες υάλου, πολυεστέρα και πολυαμιδίου.

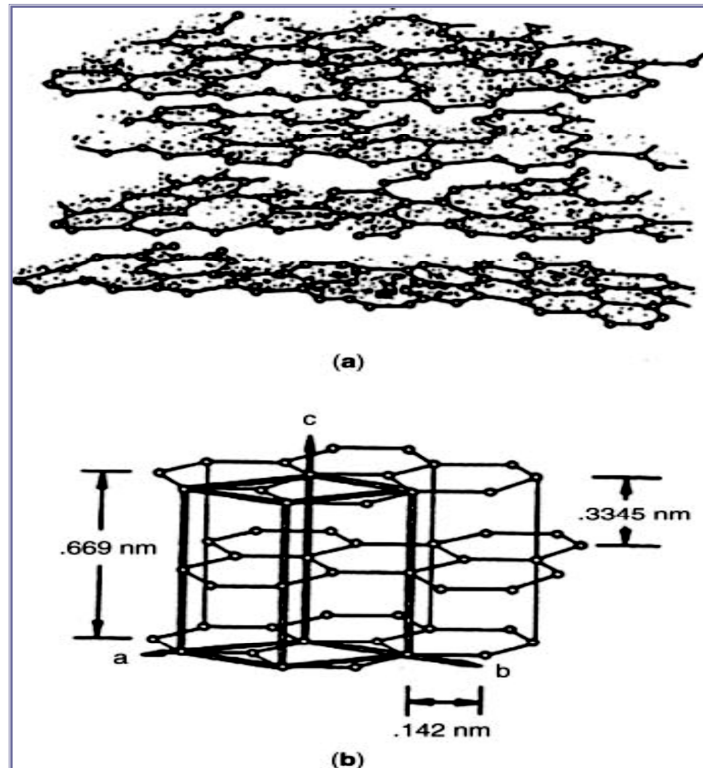
2.3. Δομή ινών άνθρακα

Οι ίνες άνθρακα διακρίνονται λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων σε εφελκυσμό, της χαμηλής πυκνότητάς τους, της υψηλής θερμικής και χημικής σταθερότητας απουσία οξειδωτικών παραγόντων, της καλής θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητάς τους και της εξαιρετικής αντίστασης σε ερπυσμό. Χρησιμοποιούνται σε σύνθετα υλικά σε διάφορες μορφές όπως συνεχείς ίνες μίας διεύθυνσης, μικρού μήκους ίνες (chopped) και υφάσματα.

Προκειμένου για το χαρακτηρισμό της δομής των ινών άνθρακα [7,8] αυτή διερευνήθηκε με αρκετές τεχνικές, όπως η περίθλαση ακτίνων Χ, η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, η οπτική μικροσκοπία κ.α.. Από τον χαρακτηρισμό της δομής των ινών άνθρακα με τις προαναφερθείσες τεχνικές έχουν συλλεχθεί δεδομένα σχετικά με το μέγεθος των μονοϊνών, τον προσανατολισμό τους, την διάμετρό τους και την κρυσταλλικότητά τους.

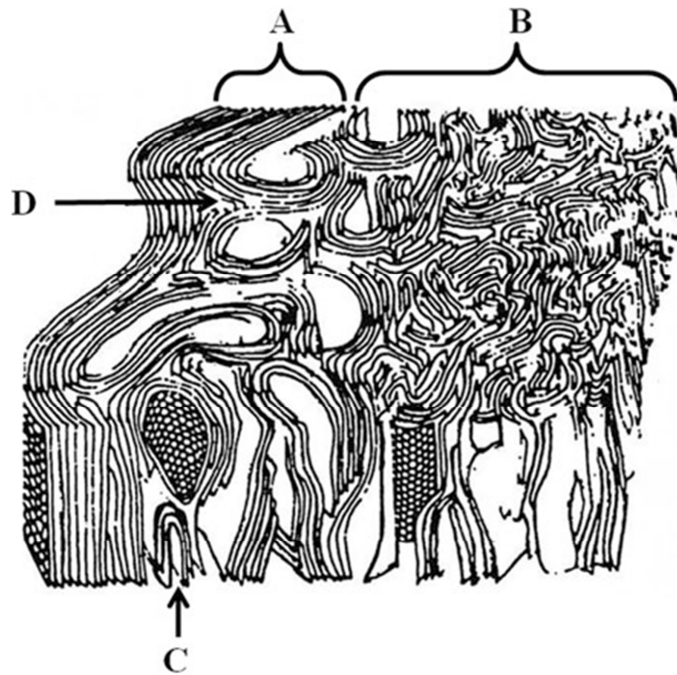
Οι ίνες άνθρακα αποτελούνται από γραφίτικά επίπεδα χωρίς να έχουν την τέλεια δομή του γραφίτη. Ουσιαστικά αποτελούνται από βασικές δομικές μονάδες στροβιλοστρωματικών ανθρακικών επιπέδων (Σχήμα 2.1(α)). Η απόσταση μεταξύ αυτών των επιπέδων είναι γενικά μεγαλύτερη από 0.34 nm, εκτιμώντας ότι η απόσταση μεταξύ των ιδανικών γραφίτικών επιπέδων είναι 0.3345 nm (Σχήμα 2.1 (β)) [9,10].

Η γραφίτική δομή προκύπτει με τον τανυσμό των ινών άνθρακα κατά τη διάρκεια του σταδίου γραφίτοποίησης και με την αύξηση της θερμοκρασίας της θερμικής επεξεργασίας τους. Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της δυσκαμψίας της ίνας κατά τον άξονά της [11].



Σχήμα 2.1 Κρυσταλλική δομή γραφίτη

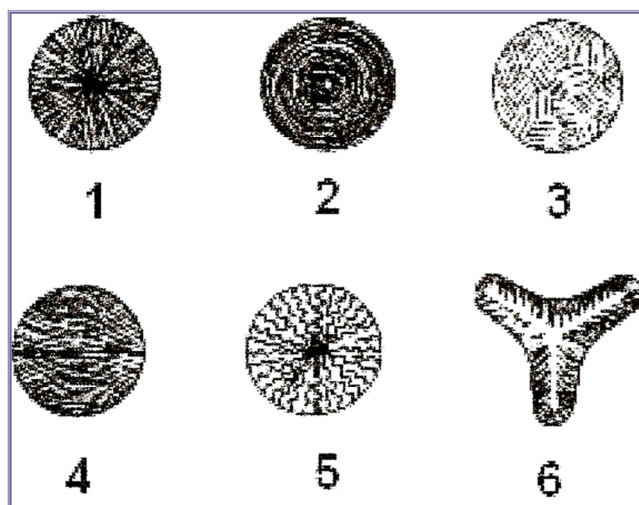
Οι ίνες άνθρακα που προέρχονται από την επεξεργασία ινών PAN έχουν μια ινοειδή μικροδομή παρόμοια με αυτή των πρόδρομων ινών, η οποία αποτελείται από γραφίτικά επίπεδα. Η δομή του γραφίτικού κρυστάλλου είναι ισοτροπική και χαρακτηρίζεται από τις ακόλουθες ελαστικές σταθερές: $C_{11} = 1060 \text{ GPa}$, $C_{33} = 36,5 \text{ GPa}$, $C_{44} = 4,5 \text{ GPa}$. Η πρώτη ελαστική σταθερά εκφράζει το μέτρο ελαστικότητας κατά μήκος των γραφίτικών επιπέδων, η δεύτερη εκφράζει το μέτρο ελαστικότητας εγκάρσιως των γραφίτικών επιπέδων και η τρίτη είναι το μέτρο διάτμησης. Στις ίνες άνθρακα οι γραφίτικοί κρύσταλλοι είναι προσανατολισμένοι κατά την διεύθυνση της ίνας ενώ η συναντώμενες ατέλειες στο γραφίτικό πλέγμα μειώνουν τη δυσκαμψία και αντοχή της ίνας σε σύγκριση με το μονοκρύσταλλο, αλλά αυξάνουν την αντοχή σε διάτμηση. Στο παρακάτω Σχήμα 2.2 παρουσιάζεται μια τρισδιάστατη αναπαράσταση της μικροδομής αυτών των ινών [12].



Σχήμα 2.2 Σχηματική απεικόνιση της δομής και της μορφολογίας ινών άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας [18] : A: Περιοχή εξωτερική επιφάνειας, B περιοχή πυρήνα, C: ατέλεια δομής και D: μια ατέλεια δομής σε μορφή σφήνας[8]

Η μικροδομή αυτή παρουσιάζει αξιόλογη αντοχή σε πρώιμη αστοχία σε εφελκυσμό λόγω της ευκαμψίας της. Για το λόγο αυτό, οι ίνες άνθρακα από πρόδρομες ίνες PAN έχουν την ικανότητα να υφίστανται υψηλές εφελκυστικές τάσεις αλλά δεν αναπτύσσουν συνήθως τρισδιάστατη τάξη όπως οι ίνες από άλλα πρόδρομα υλικά όπως π.χ. η μεσοφασική πίσσα. Οι ίνες άνθρακα από ίνες PAN επομένως, θεωρούνται ότι έχουν μια πολύ στροβιλοστρωματική οργάνωση των επιπέδων του άνθρακα ακόμα και όταν εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες κατά την επεξεργασία τους [13].

Σε αντίθεση, οι ίνες άνθρακα από πίσσα αποτελούνται από προσανατολισμένα κατά την αξονική διεύθυνση γραφίτικα επίπεδα και έχουν διαφορετικές εγκάρσιες μικροδομές. Στο παρακάτω Σχήμα 2.3 απεικονίζεται η εγκάρσια μικροδομή των περισσότερων ινών άνθρακα του εμπορίου.



Σχήμα 2.3 Εγκάρσια μικροδομή ινών άνθρακα από πίσσα [18]

Αυτές οι μορφές αναπτύσσονται κατά την ινοποίηση της μεσοφάσης και διατηρούνται κατά την διάρκεια της σταθεροποίησης και της θερμικής επεξεργασίας. Διαφορετικές μορφές μπορούν να επιτευχθούν με παρέμβαση στην εξώθηση της τηγμένης πίσσας μεταβάλλοντας την γεωμετρία του εξωθητήρα και την θερμοκρασία κατά το στάδιο της ινοποίησης. Η υψηλή θερμοκρασία σε αυτό το στάδιο ευνοεί ακτινικές μορφές (Σχήμα 2.3 (1)) ενώ οι μέσες θερμοκρασίες έχουν ως αποτέλεσμα τυχαίας δομής μορφές (Σχήμα 2.3 (3)) στις τελικές ίνες άνθρακα. Η μικροδομή των ινών άνθρακα από ίνες πίσσας μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από γραφίτικά επίπεδα με προσανατολισμό σε διεύθυνση 2–15 °C σε σχέση με τον άξονα της ίνας. Η δομή αυτών των ινών τις καθιστά περισσότερο επιρρεπείς σε ελαττώματα [12].

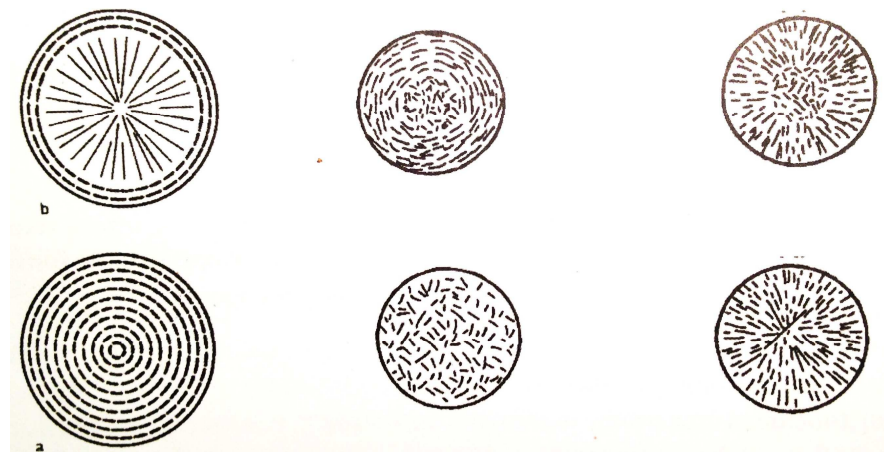
Οι Johnson και Watt [9] έχουν διερευνήσει τη δομή ‘turbo-stratic’ των ινών άνθρακα PAN, οι οποίες έχουν υποστεί επεξεργασία στους 2.500 °C και διαπίστωσαν ότι τα κρυσταλλικά στρώματα, 12 στρώσεων είχαν L_c (ύψος κρυσταλλίτη) και L_a (πλάτος κρυσταλλίτη) περίπου 6-12 nm. Τόσο η διάσταση L_c όσο και η L_a έτειναν να αυξάνονται με την αύξηση θερμοκρασίας. Γενικά, είναι γνωστό ότι μια καλώς στοιβαγμένη γραφίτική κρυσταλλική δομή θα μπορούσε να παρατηρηθεί μόνο στις ίνες μεσοφάσης και στις ίνες άνθρακα ενώ η περιστροφική δομή μπορούσε να παρατηρηθεί στις ίνες άνθρακα και από άλλες πρόδρομες ενώσεις.

Κατά τη γραφίτοποίηση σταθεροποιημένων ινών με βάση το PAN αναπτύσσεται κρυσταλλικότητα είτε με συγχώνευση γειτονικών κρυσταλλιτών, είτε με ενσωμάτωση με άμορφο άνθρακα. Τα γραφίτικά επίπεδα εντός των κρυσταλλιτών μετατοπίζεται μέσω περιστροφής και μετακίνησης. Ωστόσο, αυτές οι μετατοπίσεις

εμφανίζονται τοπικά και οι ίνες εξακολουθούν να έχουν σημαντικές περιστροφικές διαταραχές των γραφικών επιπέδων. Για να παρουσιάζουν οι ίνες άνθρακα υψηλό μέτρο ελαστικότητας και αντοχή, πρέπει τα γραφικά επίπεδα να είναι διατεταγμένα κατά την διεύθυνση του άξονα της ίνας. Στην πράξη όμως, οι κρυσταλλίτες είναι πολύ μικροί, άτακτα διατεταγμένοι και παρουσιάζουν ατέλειες στην δομή τους. Επίσης, το μέτρο ελαστικότητας των ινών άνθρακα εξαρτάται από τον προσανατολισμό των γραφικών επιπέδων, ο οποίος, εξαρτάται από τον τρόπο παραγωγής των ινών. Οι ατέλειες που εμφανίζονται στην δομή των ινών άνθρακα έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία κενών αέρα (βλ. Σχήμα 2.2) που εντοπίζονται κατά μήκος της ίνας. Σε αυτές τις ελαττωματικές θέσεις συγκεντρώνονται τάσεις, με αποτέλεσμα την μείωση της αντοχής της ίνας. Κατά την παραγωγή των ινών άνθρακα δημιουργούνται οι επιφανειακές ατέλειες και οι μακροκρύσταλλοι [14].

2.4. Πρόδρομα υλικά για την παραγωγή ινών άνθρακα

Η διάταξη των γραφικών επιπέδων στη διατομή της ίνας (Σχήμα 2.4), επηρεάζει σημαντικά την αντοχή της σε διάτμηση κατά την εγκάρσια διεύθυνση. Έτσι, οι ίνες άνθρακα που έχουν παραχθεί από PAN χαρακτηρίζονται ως ίνες Τύπου Ι και έχουν μια λεπτή επιδερμική επιφάνεια ενώ στο κέντρο τους περιέχουν κρυσταλλίτες τυχαίου προσανατολισμού σε αντίθεση με αυτές που έχουν παραχθεί από πίσσα. Διαφορετικές πρόδρομες ενώσεις οδηγούν σε ίνες άνθρακα με πολύ διαφορετικές ιδιότητες.



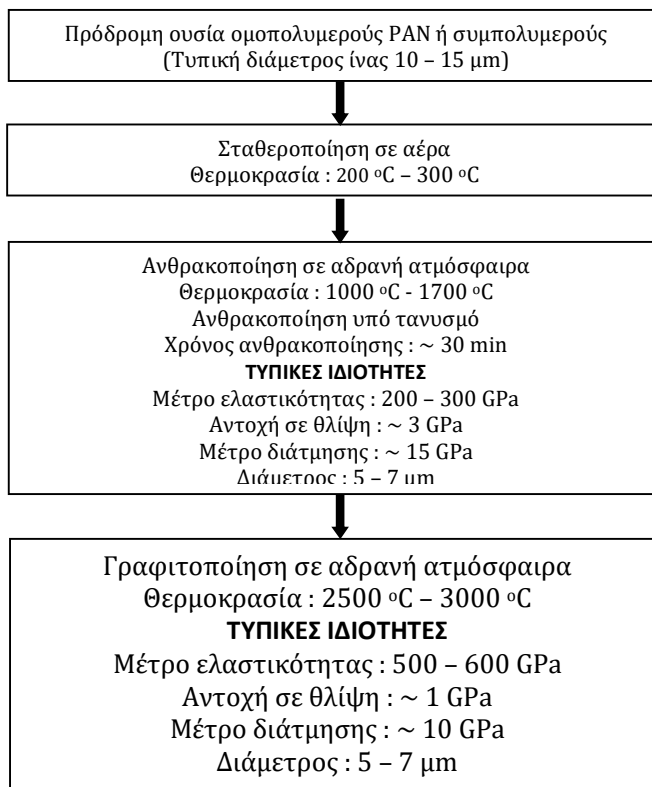
Σχήμα 2.4 Διάταξη των επιπέδων στην διατομή της ίνας

Οι πρόδρομες ενώσεις ινών άνθρακα μπορούν να χαρακτηριστούν και ως η «πρώτη ύλη» για την παραγωγή τους. Κατά καιρούς έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορων ειδών «πρώτες ύλες» όπως συνθετικό μετάξι, υδρογονάνθρακες και διάφορα πολυμερή. Σήμερα έχουν καθιερωθεί δύο πρόδρομες ενώσεις : το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN) και η πίσσα από πετρέλαιο ή κωκ. Παράλληλα ερευνάται η παραγωγή ινών μικρού μήκους από αέριους υδρογονάνθρακες [14].

Οι ίνες άνθρακα παράγονται με θερμική επεξεργασία μιας πρόδρομης ίνας σε μια διαδικασία που ονομάζεται "ανθρακοποίηση". Ο σχηματισμός της πρόδρομης ίνας μπορεί να γίνει είτε με ξηρή ινοποίηση (περιδίνηση τήγματος) είτε με υγρή ινοποίηση. Στην διαδικασία γηρής ινοποίησης, η πρόδρομη πρώτη ύλη απλώς τήκεται και εξωθείται μέσω ενός στομίου για να σχηματίσει την ίνα. Κατά τη διαδικασία υγρής ινοποίησης, το πρόδρομο υλικό διαλύεται σε έναν κατάλληλο διαλύτη και στην συνέχεια εξωθείται διαμέσου του στομίου (ή φιλιέρας) για να σχηματίσει την ίνα. Πριν από τον άνθρακα, οι πρόδρομες ίνες υποβάλλονται συχνά σε μια διαδικασία που ονομάζεται "θερμοσταθεροποίηση" ή «θερμική σταθεροποίηση». Η διαδικασία θερμικής σταθεροποίησης, σκλήρυνσης, προκαλεί διασταυρούμενη σύνδεση του πολυμερούς στις επιφάνειες των ινών, αποτρέποντας έτσι την συρρίκνωση, την τήξη και την σύντηξη.

2.4.1. Πολυακρυλονιτρίλιο (PAN) ως πρόδρομο υλικό για την παραγωγή ινών άνθρακα

Με τον καιρό οι απαιτήσεις της αγοράς, κυρίως στον τομέα των συνθέτων υλικών, έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη των ινών άνθρακα άρα και στην εξεύρεση κατάλληλων πρόδρομων ενώσεων για την παραγωγή τους. με τα πολυμερή να κυριαρχούν σε αυτόν τον τομέα. Οι ίνες πολυακρυλονιτρίλιου, PAN, χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την παραγωγή ινών άνθρακα.



Σχήμα 2.5 Διαδικασία παραγωγής ινών άνθρακα από πολυακρυλονιτρίλιο [12]

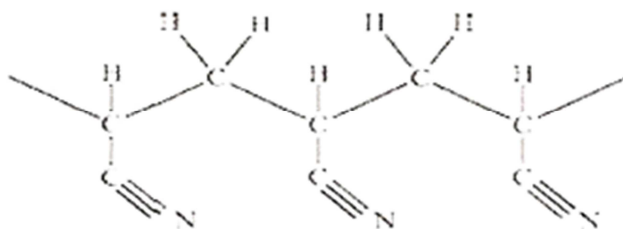
Τα βήματα που ακολουθούνται για την παραγωγή των ινών άνθρακα από πολυακρυλονιτρίλιο περιλαμβάνουν τον πολυμερισμό του ακρυλονιτρίλιου, τη νηματοποίηση, τη θερμική σταθεροποίηση, την ανθρακοποίηση και τελικά τη γραφίτοποίηση όπως φαίνεται στο παραπάνω Σχήμα 2.5 [12].

Τα συμπολυμερή πολυακρυλονιτρίλιου περιέχουν ακρυλικό οξύ 2–15%, μεθακρυλικό οξύ, μεθακρυλικό εστέρα, ή / και ιτακονικό οξύ. Η χρήση μονομερών έχει επιπτώσεις στη μοριακή ευθυγράμμιση και τη σταθεροποίηση. Η χαρακτηριστική παραγωγή άνθρακα από τις πρόδρομες ίνες PAN είναι 50 – 60% [15].

Η χαρακτηριστική διάμετρος των πρόδρομων ινών πολυακρυλονιτρίλιου είναι περίπου 15 μm, όπου προκύπτει τελικά ίνα άνθρακα διαμέτρου 7 μm. Όταν οι ίνες αυτές επεξεργάζονται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, η αντοχή σε εφελκυσμό των ινών άνθρακα αυξάνεται με την μείωση της διαμέτρου της πρόδρομης ίνας. Για το λόγο αυτό, ίνες άνθρακα με υψηλότερη αντοχή σε εφελκυσμό μπορούν να παραχθούν με τη μείωση της διαμέτρου της πρόδρομης ίνας PAN και μάλιστα έχουν αναφερθεί ίνες άνθρακα διαμέτρου 5 μm και αντοχή εφελκυσμού 7 GPa. Στην υπάρχουσα τεχνολογία παραγωγής ινών παρουσιάζεται μεγάλη δυσκολία και υψηλό

κόστος για επεξεργασία ινών PAN με διάμετρο σημαντικά κάτω από 10-15 μm . Επιπλέον, ίνες άνθρακα παραγόμενες από ίνες PAN πολύ μικρότερης διαμέτρου, δηλαδή περίπου 100 nm – 2 μm , μπορούν να επεξεργασθούν με ηλεκτροϊσοποίηση. Η ανθρακοποίηση ινών PAN τέτοιας μικρής διαμέτρου έχει την δυνατότητα να αποφέρει ίνες άνθρακα με αντοχή σε εφελκυσμό κοντά στη θεωρητική τιμή [9].

Το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN) που κυκλοφορεί στο εμπόριο είναι ένα συμπολυμερές του ακρυλονιτρίλιου και ενός άλλου πολυμερούς (ακρυλικού οξέως), το οποίο προστίθεται για να μειώσει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του υλικού και να ελέγξει την αντοχή του σε οξείδωση. Η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του πολυακρυλονιτρίλιου παρουσιάζεται στο παρακάτω Σχήμα 2.6.



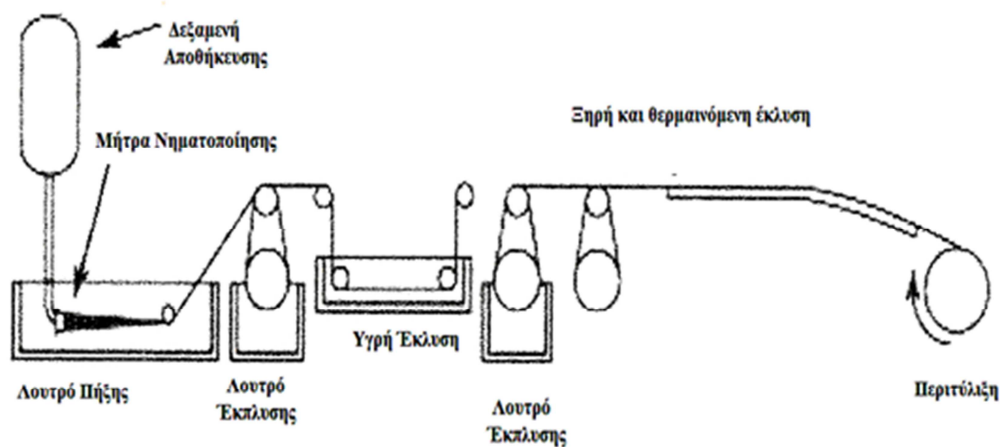
Σχήμα 2.6 Επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα πολυακρυλονιτρίλιου

Οι ίνες πολυακρυλονιτρίλιου, οι οποίες είναι κατάλληλες για μετατροπή σε ίνες άνθρακα υψηλής αντοχής ή υψηλού μέτρου ελαστικότητας, είναι συμπολυμερή μεγάλου μοριακού βάρους, με μέσο μοριακό βάρος περίπου $2,6 \cdot 10^5$ και περιεκτικότητα σε ακρυλονιτρίλιο πάνω από 90%. Η σύνθεση των πρόδρομων ινών PAN καθώς και οι συνθήκες επεξεργασίας τους επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες των τελικών ινών άνθρακα [12].

Η βασική δομή της ίνας που χρειάζεται για να αναπτυχθούν μεγάλης αντοχής και άκαμπτες ίνες άνθρακα δημιουργείται κατά το πρώτο στάδιο της διαμόρφωσης των ινών. Για την ινοποίηση των πρόδρομων ινών PAN έχουν χρησιμοποιηθεί οι διαδικασίες της υγρής και της ξηρής ινοποίησης καθώς και η νηματοποίηση τήξης. Η υγρή και η ξηρή νηματοποίηση έχουν ως αποτέλεσμα ίνες κυκλικής μορφής ή μορφής “dog-bone” εγκάρσιας διατομής, ενώ με την νηματοποίηση τήξης προκύπτουν ίνες πολύλοβης διατομής [12].

Το συμπολυμερές σχηματίζεται συνήθως με υγρή νηματοποίηση, όπου το διάλυμα του πολυμερούς εξωθείται σε ένα λουτρό, το λουτρό κροκκίδωσης

(coagulation bath), όπως απεικονίζεται στο παρακάτω Σχήμα 2.7. Μια διαδικασία διαχωρισμού φάσεων και χημικών αντιδράσεων σε αυτό το λουτρό έχει ως αποτέλεσμα την στερεοποίηση του πολυμερούς [9,13].



Σχήμα 2.7 Υγρή νηματοποίηση ινών πολυακρυλονιτριλίου [26]

Ένα πυκνό διάλυμα του συμπολυμερούς που περιέχει 93-95% w/w ακρυλονιτρίλιο διαλύεται σε έναν διαλύτη (συνήθως διμεθυλακεταμίνη) για τον σχηματισμό ενός πυκνού διαλύματος πολυμερούς το οποίο τροφοδοτείται σε μία δεξαμενή αποθήκευσης. Το διάλυμα διηθείται και διέρχεται μέσα από μία μήτρα νηματοποίησης (spinnerette) [13].

Οι ίνες εξάγονται μέσα από μικρού μεγέθους τριχοειδείς οπές απευθείας μέσα στο λουτρό κροκκίδωσης με αιθυλενογλυκόλη, η οποία εξάγει τον διαλύτη από την ίνα. Ο ρυθμός εξαγωγής του διαλύτη διέπεται από περίπλοκες θερμοδυναμικές και κινητικές σχέσεις αλλά μπορεί να επηρεαστεί από την επιλογή του υγρού στο λουτρό κροκκίδωσης, την θερμοκρασία και την ταχύτητα ροής του υγρού μέσα στο λουτρό. Οι ίνες PAN, οι οποίες έχουν προκύψει από διάλυμα με ανόργανο διαλύτη, έχει παρατηρηθεί σε πολλές περιπτώσεις, ότι παρουσιάζουν καλύτερες ιδιότητες ως πρόδρομες ίνες για την παραγωγή ινών άνθρακα [13].

Κατά τη διαδικασία αυτή ο μηχανισμός δημιουργίας των ινών περιλαμβάνει την οργάνωση των μορίων του πολυακρυλονιτριλίου σε ινίδια, τα οποία γενικά διατάσσονται παράλληλα στον άξονα της ίνας και δημιουργούν, με αυτόν τον τρόπο, ένα τρισδιάστατο δίκτυο [12].

Η ανάπτυξη εσωτερικών κενών ή ελαττωμάτων στην ίνα καθώς και το σχήμα και η υφή της ελέγχονται από τον ρυθμό απομάκρυνσης του διαλύτη. Απότομες

μεταβολές της συγκέντρωσης μπορούν να παρατηρηθούν κατά την διαδικασία απομάκρυνσης του διαλύτη με αποτέλεσμα την παραμόρφωση της ίνας. Για παράδειγμα, η πολύ γρήγορη ταχύτητα απομάκρυνσης του διαλύτη έχει ως αποτέλεσμα η εγκάρσια διατομή της ίνας που προκύπτει να έχει σχήμα μακρού οστού (“dog – bone”). Επίσης χρησιμοποιούνται ειδικής μορφής συσκευές νηματοποίησης και άλλες εγκάρσιες διατομές, όπως μορφής “C”, “T” και άστρου, για την επίτευξη της επιθυμητής μικροδομής και των επιθυμητών ιδιοτήτων των ινών άνθρακα που προκύπτουν. Η εγκάρσια διατομή των τελικών ινών άνθρακα είναι παρόμοια με την εγκάρσια διατομή των πρόδρομων ινών. Η ίνα που εξάγεται από το λουτρό κροκκίδωσης υποβάλλεται σε μία σειρά διαδικασιών που έπονται της νηματοποίησης, όπως πλύσης, έλξης και ξήρανσης, κατά την διάρκεια των οποίων η ίνα στερεοποιείται προς την τελική της μορφή [9,13].

Σήμερα οι μεγαλύτερες βιομηχανίες παραγωγής ινών άνθρακα χρησιμοποιούν την μέθοδο της ξηρής νηματοποίησης, η οποία έχει ως αποτέλεσμα ίνες με πολύ βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες συγκριτικά με αυτές που προκύπτουν από την υγρή νηματοποίηση [16].

Οξειδωση / σταθεροποίηση - Ανθρακοποίηση – Γραφίτοποίηση

Η βασική διαδικασία παραγωγής ινών άνθρακα από ίνες PAN περιλαμβάνει τα εξής τρία στάδια: α) την οξειδωση / σταθεροποίηση, β) την ανθρακοποίηση και γ) τη γραφίτοποίηση. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά όλα τα στάδια της παραγωγής ινών άνθρακα.

1^ο ΣΤΑΔΙΟ : ΟΞΕΙΔΩΣΗ / ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

Η διαδικασία της οξειδωσης / σταθεροποίησης αποτελεί ένα ουσιαστικό βήμα για την παραγωγή ινών άνθρακα υψηλής ποιότητας καθώς επηρεάζει τις τελικές ιδιότητες των ινών. Συνήθως το στάδιο αυτό είναι η θερμική επεξεργασία των ινών πολυακρυλονιτριλίου (ομοπολυμερούς ή συμπολυμερούς) σε αέρα ή (οξυγόνο) σε θερμοκρασία μέχρι 300 °C με οξειδωση. Η επεξεργασία αυτή μπορεί να γίνει σε δύο βήματα. Το πρώτο βήμα μέχρι τους 240 °C (δηλαδή σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από εκείνη στην οποία εμφανίζεται η εξώθερμη αντίδραση της κυκλοποίησης των ομάδων νιτριλίου). Ακολουθεί το δεύτερο βήμα μέχρι περίπου τους 300 °C, το οποίο και οδηγεί σε κυκλοποίηση των κυανομάδων, καθώς ο τριπλός δεσμός $C\equiv N$

μετατρέπεται σε διπλό δεσμό C=N δίνοντας τη μορφή ανεμόσκαλας (ladder polymer) αποτελούμενη από δακτυλίους πυριδίνης [17,18].

Οι πιο σημαντικές αντιδράσεις που γίνονται στη φάση αυτή είναι: α) η αντίδραση κυκλοποίησης των ομάδων του νιτριλίου, η οποία συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας (εξώθερμη αντίδραση) και β) η αντίδραση αφυδρογόνωσης, η οποία οδηγεί στον σχηματισμό C=C στον κορμό του μακρομορίου [17,18].

Η κυκλοποίηση αποτελεί την κύρια αντίδραση σταθεροποίησης και επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως οι φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς, τα πρόσθετα και τα συμπολυμερή που ενδεχομένως συμμετέχουν στη δομή της αρχικής ίνας. Η αντίδραση της κυκλοποίησης συνοδεύεται από μείωση του βάρους και αντιδράσεις σχάσεως δεσμών με δημιουργία μικρών ποσοτήτων υδροκυανίου, που οφείλεται σε απόσπαση ομάδων νιτριλίου που δεν έχουν κυκλοποιηθεί και αμμωνίας που προέρχεται από την απόσπαση αμινομάδων, οι οποίες βρίσκονται στις άκρες του κυκλοποιημένου μακρομορίου [17,18].

Κατά τη διάρκεια της οξειδωσης, το οξυγόνο ενσωματώνεται στο μακρομόριο υποκαθιστώντας το υδρογόνο και σχηματίζοντας αλλυλικές ομάδες υδροϋπεροξειδίων, οι οποίες ακολούθως αποσυντίθενται σε καρβονύλια. Οι δεσμοί υδρογόνου, που σχηματίζονται μεταξύ των καρβονυλικών ομάδων και των δευτεροταγών αμινομάδων των γειτονικών μακρομορίων, συνεισφέρουν στη σταθεροποίηση της δομής του πολυμερούς. Επιπλέον, το οξυγόνο διεγείρει την αντίδραση κυκλοποίησης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, χωρίς όμως να συμπεριφέρεται ως καταλύτης της αντίδρασης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της εξώθερμης αντίδρασης. Οι παραπάνω αντιδράσεις οδηγούν στο σχηματισμό τμημάτων μικρού μήκους που έχουν τη μορφή ανεμόσκαλας μέσα στο μακρομόριο. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 250 °C συμβαίνουν αντιδράσεις σχάσης, κυρίως διαρροή μη συμπυκνωμένων μακρομορίων [18].

Κατά τη διάρκεια της οξειδωσης / σταθεροποίησης παρατηρείται ισχυρό εξώθερμο (6 - 7 Kcal/mol μονομερούς AN) με έντονη έκλυση θερμότητας, ιδιαίτερα σε θερμοκρασία 200 – 400 °C, με κίνδυνο οι ομάδες κυανίου να γίνουν εκρηκτικές και η ίνα να καεί. Για την αποφυγή αυτού του φαινομένου απαιτείται παραμονή της ίνας σε ήπιες συνθήκες, περίπου 200 °C για αρκετό χρόνο, ώστε η ίνα να σταθεροποιηθεί και να αποκτήσει χαρακτηριστικό μαύρο χρώμα και ανθεκτικότητα στη φλόγα. Θερμοκρασίες χαμηλότερες των 200 °C θεωρούνται ακατάλληλες διότι απαιτούνται μεγαλύτεροι χρόνοι οξειδωσης, ενώ θερμοκρασίες υψηλότερες των 300 °C

προκαλούν έντονες εξώθερμες αντιδράσεις με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση του βάρους της ίνας. Επίσης έχει προταθεί η εισαγωγή στη σύνθεση της αρχικής ίνας των αμμωνιακών αλάτων NH_4Br , NH_4I , ή $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ή υδραζίνης. Η χρήση των αντιδραστηρίων αυτών προσφέρει την δυνατότητα παραγωγής ινών άνθρακα με πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες ακόμα και από χαμηλής τάξης PAN, ενώ ακόμα καλύτερα αποτελέσματα προκύπτουν αν συνδυαστεί η υδραζίνη με FeCl_2 και NH_4Cl . Ο ρυθμός σταθεροποίησης αυξάνει σημαντικά με μια διαδικασία οξειδωσης σε υγρή φάση παρουσία υπερμαγγανικού αμμωνίου ή φθοριούχου βορίου. Προκαταρκτική διαβροχή της ίνας σε διαλύματα οξέων (θειϊκού, νιτρικού, οξικού και φορμικού) αυξάνει το ρυθμό κυκλοποίησης και την αντοχή της τελικής ίνας άνθρακα, ενώ παράλληλα μειώνει την έκλυση αερίων, τα οποία είναι διαβρωτικά, όπως το τοξικό HCN . Τέλος, ενώσεις φωσφόρου και βορίου προσδίνουν στην ίνα αυξημένη σταθεροποίηση κατά την οξείδωση καθώς και υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Σημαντικό ρόλο παίζει και εδώ το οξυγόνο, το οποίο αρχικά προκαλεί έναρξη της αντίδρασης σε χαμηλές θερμοκρασίες μειώνοντας έτσι τον κίνδυνο του εξώθερμου φαινομένου και επιπλέον επαναπροσδιορίζει την αντίδραση, βοηθώντας έτσι στη σταθεροποίηση της δομής του πολυμερούς [18].

Μέθοδοι οξειδωσης / σταθεροποίησης

Πολλά οξειδωτικά μέσα έχουν προταθεί για τη διεργασία σταθεροποίησης τόσο σε υγρή όσο και σε αέρια φάση [18].

□ Αέρια μέσα οξειδωσης: ατμοσφαιρικός αέρας, οξυγόνο, μίγμα όζοντος – οξυγόνου – αζώτου, αζωτούχος ατμόσφαιρα π.χ. NO_2 , N_2O , ατμόσφαιρα οξυγόνου – βρωμίου, θειούχος ατμόσφαιρα π.χ. SO_2 , SO_3 .

□ Υγρά μέσα οξειδωσης: οξειδωτικά υγρά π.χ. νιτροβενζόλιο, διαλύματα οξέων κατά Lewis π.χ. διφαινυλοξειδίο με SnCl_4 , λουτρό ελαίου - σιλικόνης μέσα στο οποίο μπορεί να διοχετεύεται ένα αέριο που περιέχει οξυγόνο, λουτρά μετάλλων όπως (Cu, Fe, Ni) με επακόλουθη οξείδωση στον αέρα.

Κατά κανόνα στην πράξη η σταθεροποίηση των ινών PAN γίνεται με οξείδωση σε ατμοσφαιρικό αέρα (αντίδραση με οξυγόνο). Ταυτόχρονα επιδιώκεται η παρεμπόδιση της συστολής των ινών αυτών ή και η κατάλληλη επιμήκυνσή τους έτσι ώστε να αυξηθεί ο προσανατολισμός των μακρομορίων [18].

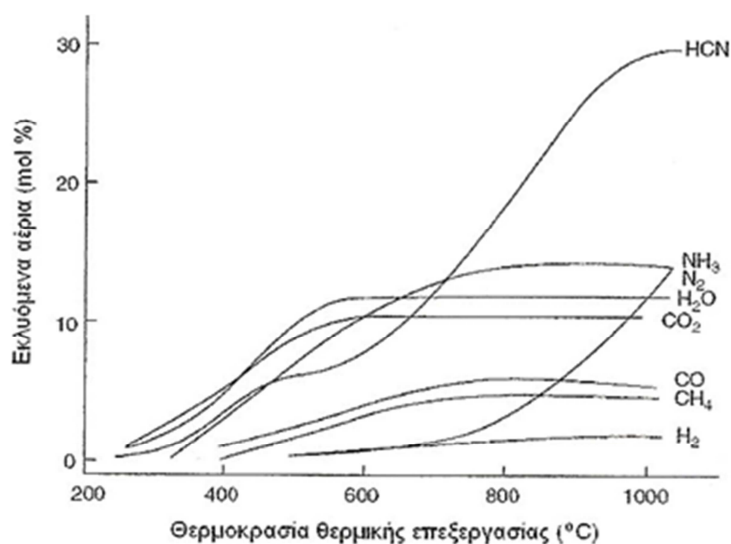
Προεπεξεργασία των ινών με διχλωριούχο χαλκό (CuCl_2) μπορεί να βελτιώσει την ποιότητα της τελικής ίνας. Επεξεργασία με βενζοϊκό οξύ, βελτιώνει το μέτρο ελαστικότητας της ίνας άνθρακα, ενώ προεπεξεργασία των ινών PAN με υπερμαγγανικό κάλλιο (KMnO_4) μπορεί να μειώσει το χρόνο σταθεροποίησης και να βελτιώσει την αντοχή εφελκυσμού. Με την ίδια επεξεργασία αυξάνονται οι επιθυμητές ιδιότητες των γραφικών ινών, όπως η πυκνότητα και ο προσανατολισμός τους, ενώ σημαντική είναι η μείωση της ηλεκτρικής τους αντίστασης κατά 20 - 40% [18].

Ο σχηματισμός της δομής ανεμόσκαλας του πολυμερούς, η οποία είναι απαραίτητη ώστε να γίνει η ίνα άηκτη, έχει σαν αποτέλεσμα την συστολή των ινιδίων, η οποία εξαρτάται τόσο από τη θερμική επεξεργασία όσο και από τις ιδιότητες των ινών PAN (σύνθεση και έκταση της τάσης της ίνας που ασκήθηκε κατά την ινοποίηση). Όταν οι ίνες θερμαίνονται σε θερμοκρασία πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ($T_g \sim 80^\circ\text{C}$) αλλά κάτω από τη θερμοκρασία που συμβαίνει η κυκλοποίηση, συστέλλονται εξαιτίας της χαλάρωσης των πολυμερικών αλυσίδων. Σύμφωνα με άλλη άποψη η αυξημένη συστολή κατά την οξειδωση βασίζεται στο σχηματισμό 'κόμπων' στη δομή της ανεμόσκαλας. Οξειδωση με ταυτόχρονο τανυσμό μπορεί να οδηγήσει σε ελαχιστοποίηση, έως και εξάλειψη της συστολής και άλλοτε σε συνολική αύξηση του μήκους της ίνας, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Η χρήση κατάλληλου βάρους κατά τη διάρκεια της οξειδωσης, με σκοπό την ελαχιστοποίηση της συστολής της ίνας, μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την αντοχή εφελκυσμού και το μέτρο ελαστικότητας της. Η τιμή του φορτίου δεν πρέπει να διακινδυνεύει τη φθορά της ίνας λόγω υπερβολικού βάρους. Τυπικές τιμές κυμαίνονται μεταξύ 0.5 και 1 kg [18].

2^ο ΣΤΑΔΙΟ : ΑΝΘΡΑΚΟΠΟΙΗΣΗ

Η ανθρακοποίηση γίνεται υπό αδρανή ατμόσφαιρα συνήθως αζώτου (σε πολύ μικρότερη κλίμακα χρησιμοποιούνται ατμόσφαιρες άλλων αερίων όπως π.χ. H_2 , αργού, υδρατμών, ατμών HCl ή σε κενό) και σε θερμοκρασίες από 300°C έως 1600°C , όπου το πολυμερές πυρολύεται και μετατρέπεται σε πολυμερή άνθρακα που η δομή του προσομοιάζει με εκείνη του γραφίτη. Οι συνθήκες της ανθρακοποίησης και κυρίως η θερμοκρασία επιλέγονται ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Σε χαμηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης συνεχίζονται οι αντιδράσεις κυκλοποίησης και αφυδρογόνωσης. Μέχρι περίπου τους 500°C , από τις οξειδωμένες

ίνες PAN δημιουργούνται κυρίως NH_3 και HCN , όπου το τελευταίο παράγεται από τα μη κυκλοποιημένα τμήματα ινών, ενώ αρχίζει ο σχηματισμός H_2 . Στους $700\text{ }^\circ\text{C}$ σχηματίζεται περαιτέρω H_2 και HCN αμφότερα από διαμοριακή συμπύκνωση αρωματικών δομών. Πάνω από τους $800\text{ }^\circ\text{C}$ σχηματίζεται N_2 , το οποίο προέρχεται από ετεροκυκλικές ενώσεις. Επίσης, κατά τη διάρκεια της ανθρακοποίησης εκλύονται H_2O , CO και CO_2 όπως και μικρές ποσότητες CH_4 [19,20]. Στην παρακάτω γραφική παράσταση απεικονίζονται τα αέρια που εκλύονται συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης (Σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8 Αέρια που εκλύονται συναρτήσει της θερμοκρασίας πυρόλυσης [19]

Ο ρυθμός θέρμανσης και η διάρκεια της ανθρακοποίησης ποικίλουν ανάλογα με τον τύπο των πρόδρομων ινών και την σταθεροποίηση που έχει προηγηθεί. Στη δεύτερη αυτή φάση όλα τα ετεροάτομα αποσπώνται και αποβάλλονται και η τελική ίνα άνθρακα περιέχει περισσότερο από 99% σε άνθρακα. Η απώλεια τους όμως συνοδεύεται από μείωση του βάρους του άνθρακα, καθώς πτητικές ενώσεις όπως HCN , CO_2 , CO και CH_4 σχηματίζονται. Γενικά, μόνο το 50% του αρχικού βάρους της πρόδρομης ίνας καταλήγει σε ίνα άνθρακα (η περιεκτικότητα της ίνας PAN σε άνθρακα είναι 68%). Η ανθρακοποίηση επιτυγχάνεται σε μικρούς χρόνους σε αντίθεση με τη σταθεροποίηση, η οποία χρειάζεται πολύ χρόνο (συνήθως 4 με 24 ώρες) για να είναι επιτυχής. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι σε μια διαδικασία συνεχούς έργου στους $1400\text{ }^\circ\text{C}$ ο χρόνος που απαιτείται είναι λίγα λεπτά (περίπου 30 λεπτά) [18,20].

Για παραγωγή ινών άνθρακα υψηλής αντοχής προτιμώνται θερμοκρασίες μέχρι 1300 °C, αφού σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες έχει παρατηρηθεί μείωση της αντοχής. Ανάλογα με το βαθμό τανυσμού των ινών κατά το πρώτο στάδιο (σταθεροποίηση) γίνεται κατά την ανθρακοποίηση ελεγχόμενη συρρίκνωση ή εφαρμόζεται επιπλέον τανυσμός. Η ανθρακοποίηση μέχρι τους 1000 °C δίνει ίνες άνθρακα τύπου A με χαμηλό μέτρο ελαστικότητας και χαμηλή αντοχή σε τάση εφελκυσμού. Η ανθρακοποίηση μέχρι τους 1600 °C δίνει ίνες τύπου II με υψηλή αντοχή εφελκυσμού και μέτριο μέτρο ελαστικότητας. Γενικά, το στάδιο αυτό χαρακτηρίζεται από την αφαίρεση ετεροατόμων από τα μακρομόρια και την ανάπτυξη δομής που προσομοιάζει με αυτή του γραφίτη [21].

Κατά όλη τη διεργασία της ανθρακοποίησης μια πλήρως σταθεροποιημένη ίνα υπόκειται συρρίκνωση μέχρι 10% ως προς το αρχικό της μήκος. Αν κατά τη διάρκεια αυτή εφαρμοσθεί επιπλέον τανυσμός, η συρρίκνωση αποφεύγεται και οι μηχανικές ιδιότητες της ίνας βελτιώνονται [22].

3^ο ΣΤΑΔΙΟ : ΓΡΑΦΙΤΟΠΟΙΗΣΗ

Η γραφίτοποίηση γίνεται μόνο προκειμένου για την παραγωγή ινών άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας. Η θερμική επεξεργασία μπορεί να φτάσει σε θερμοκρασίες μέχρι και τους 3000 °C (συνήθως η γραφίτοποίηση γίνεται στους 2500 °C) υπό κενό ή παρουσία αδρανούς αερίου. Ως αδρανές αέριο χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά το αργό, επειδή το άζωτο πάνω από τους 2500 °C παρουσία άνθρακα σχηματίζει δυκυάνιο (CN)₂. Συχνά η γραφίτική επεξεργασία γίνεται υπό κενό. Η γραφίτοποίηση σε θερμοκρασίες πάνω από 2500 °C δίνει ίνες τύπου I με πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας, ενώ με αυτή τη διαδικασία μειώνεται η αντοχή σε τάση εφελκυσμού. Περαιτέρω αύξηση του μέτρου ελαστικότητας μπορεί να επιτευχθεί με επιπλέον τανυσμό ή έκταση των ινών άνθρακα, οι οποίες σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή μπορούν να υποστούν πλαστική μορφοποίηση (κυρίως για ίνες άνθρακα από πρόδρομο υλικό την κυτταρίνη). Οι ίνες άνθρακα που έχουν υποστεί γραφίτοποίηση ονομάζονται και γραφίτικές ίνες (μόνο η δομή τους όμως προσομοιάζει προς τη δομή του γραφίτη). Η χρονική διάρκεια της φάσης αυτής είναι μικρότερη των υπολοίπων δύο [10,20].

Όσον αφορά την ταξινόμηση των ινών άνθρακα υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες, ανάλογα με την τελική θερμοκρασία της θερμικής επεξεργασίας κατά την παραγωγή τους [10] :

- Ίνες άνθρακα : ίνες με περιεχόμενο 80 – 98% σε στοιχειακό άνθρακα. Παράγονται από ανθρακούχα υλικά με θερμική επεξεργασία μέχρι περίπου 1600 °C.
- Ίνες γραφίτη : ίνες με περιεχόμενο σε στοιχειακό άνθρακα πάνω από 95% και παράγονται με θερμική επεξεργασία των ινών άνθρακα πάνω από περίπου 2400 °C.

Ανακεφαλαιώνοντας, κύριο πλεονέκτημα των ινών άνθρακα με βάση το PAN είναι η υψηλή επιμήκυνση θραύσεως τους (περίπου $\epsilon=3\%$ για $E=220 \text{ kN/mm}^2$) που είναι σαφώς μεγαλύτερη από αυτή με βάση την κυτταρίνη (μέγιστο $\epsilon=0.8\%$). Αυτή η ιδιότητα επιδρά θετικά στην αντοχή κρούσεως του ενισχυμένου πολυμερούς με ίνες άνθρακα. Τέλος, το βασικό χαρακτηριστικό των ινών αυτών είναι το πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας (υψηλότερο από 450 kN/mm^2) και η πολύ υψηλή αντοχή εφελκυσμού (υψηλότερη από 3 kN/mm^2) χωρίς οι ίνες να πρέπει να επιμηκυνθούν κατά την ανθρακοποίηση, όπως γίνεται με τις ίνες άνθρακα με βάση την κυτταρίνη [10].

2.4.2. Πίσσα (Pitch) ως πρόδρομο υλικό για την παραγωγή ινών άνθρακα

Η πίσσα, εξαιτίας της περιεκτικότητας και της απόδοσής της σε άνθρακα, είναι το κυρίαρχο πρόδρομο υλικό για πάνω από το 80% του βιομηχανικού άνθρακα. Είναι ένα χαμηλού κόστους υλικό, μπορεί να μειώσει το κόστος των ινών άνθρακα και συνεπώς να ευρύνει την εφαρμογή τους. Για αυτόν το λόγο, παράλληλα με την ανάπτυξη της παραγωγής ινών άνθρακα από PAN, έχει γίνει προσπάθεια και για την ανάπτυξη της παραγωγής ινών άνθρακα από πίσσα [9,12].

Οι ίνες άνθρακα από ισοτροπική πίσσα βγήκαν για πρώτη φορά στο εμπόριο τη δεκαετία του 1965, αλλά καθώς οι μηχανικές τους ιδιότητες δεν ήταν πολύ καλές, θεωρήθηκαν ως γενικής χρήσεως ίνες. Τελικά παράχθηκαν ίνες από μεσοφασική πίσσα οι οποίες παρουσίαζαν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και εμπορευματοποιήθηκαν τη δεκαετία του 1980. Οι ίνες άνθρακα από μεσοφασική

πίσσα είναι πολύ πιο δαπανηρές όσον αφορά την παραγωγή τους σε σχέση με αυτές με πρόδρομες ίνες τις ίνες PAN [9,12].

Για την παραγωγή ινών άνθρακα με χαμηλό (100 GPa) και υψηλό (900 GPa) μέτρο ελαστικότητας μπορεί να χρησιμοποιηθεί μεσοφασική και ισοτροπική πίσσα αντίστοιχα. Η πίσσα παράγεται είτε από πετρέλαιο είτε από λιθάνθρακα και αποτελείται από συντηγμένους αρωματικούς δακτυλίους. Οι ίνες άνθρακα από πίσσα θεωρητικά έχουν την δυνατότητα να έχουν μέτρο ελαστικότητας ίσο με αυτό του γραφίτη στα 1050 GPa. Αυτή η τιμή είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την τιμή που μπορεί να επιτευχθεί από τις ίνες άνθρακα με πρόδρομες ίνες πολυακρυλονιτριλίου όπου η μέγιστη τιμή είναι τα 650 GPa. Οι ίνες άνθρακα από πίσσα παρουσιάζουν βελτιωμένες ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες σε σχέση με τις ίνες από PAN. Γενικά πάντως οι ίνες άνθρακα με βάση την πίσσα δεν έχουν, τουλάχιστον μέχρι σήμερα, την αντοχή των ινών άνθρακα με βάση την κυτταρίνη ή το PAN, αλλά παρουσιάζουν το πλεονέκτημα του χαμηλότερου κόστους, λόγω της φθηνότερης πρώτης ύλης από την οποία προέρχονται [12,23].

Η ισοτροπική πίσσα είναι ένα υλικό, παρά το χαμηλό του κόστος, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ινών άνθρακα υψηλών δυνατοτήτων. Η πίσσα, ανεξάρτητα από την πηγή προέλευσής της, περιέχει ανθρακικά υλικά μεγάλου μοριακού βάρους και είναι κατάλοιπα από τη διύλιση λιθάνθρακα ή αργού πετρελαίου.

Η πετρελαϊκής προέλευσης πίσσα είναι προτιμότερη από αυτή που προέρχεται από λιθάνθρακα διότι περιέχει λιγότερα ανεπιθύμητα μικρότερου βάρους συστατικά. Τα μόρια που περιέχονται στην πίσσα μπορούν να διαχωριστούν σε τέσσερις μεγάλες κατηγορίες: τις κορεσμένες ενώσεις, τις ναφθενικές αρωματικές ενώσεις, τις πολικές αρωματικές ενώσεις και τα ασφαλτένια. Οι κορεσμένες ενώσεις είναι μικρού μοριακού βάρους αλειφατικές ενώσεις, ενώ οι ναφθενικές αρωματικές ενώσεις αποτελούνται από μικρού μοριακού βάρους αρωματικές ενώσεις. Οι πολικές αρωματικές ενώσεις χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερα μοριακά βάρη και περιέχουν περισσότερους ετεροκυκλικούς δακτυλίους. Το κλάσμα των ασφαλτενίων έχει το υψηλότερο μέσο μοριακό βάρος [11,24].

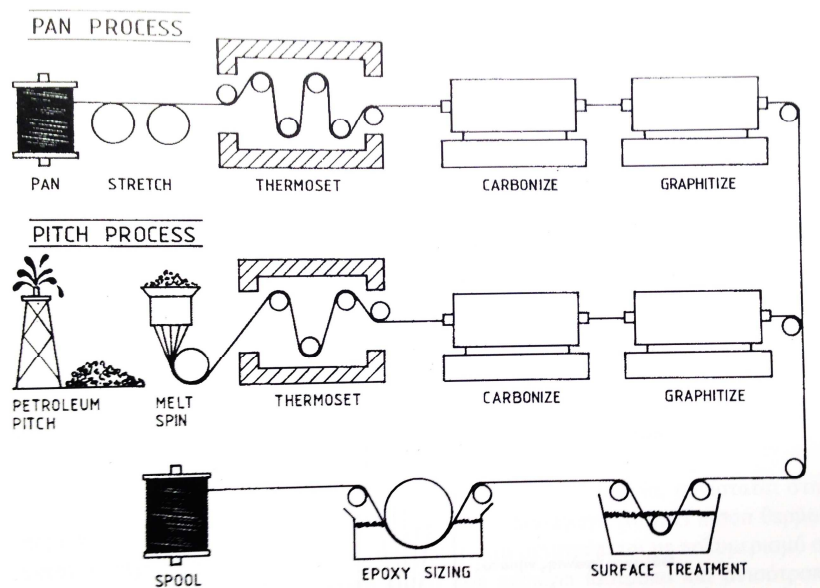
Παραγωγή ινών άνθρακα που βασίζεται σε μίγματα υδρογονανθράκων

Ίνες άνθρακα μπορούν να παρασκευασθούν από πίσσα διαφόρων μορφών, όπως πετρελαϊκή άσφαλτο, λιθανθρακόπισσα ή υπολείμματα PVC [10]. Η παραγωγή ινών άνθρακα που βασίζεται σε μίγματα υδρογονανθράκων, όπως είναι η ξηρόπισσα από λιθανθρακόπισσα ή η πετρελαϊκή πίσσα, ακολουθεί την παρακάτω πορεία (Σχήμα 2.9) :

Με θερμική επεξεργασία πάνω από 350 °C, τα υλικά αυτά μετατρέπονται σε μεσοφασική πίσσα, η οποία είναι ανισότροπη και περιέχει τμήματα υγρών κρυστάλλων. Ακολουθεί νηματοποίηση και οι ίνες, λόγω των υδροδυναμικών φαινομένων, αποκτούν μεγάλο βαθμού αξονικό προσανατολισμό. Στη συνέχεια, με σταθεροποίηση και ανόπτηση στους 2000 °C γίνεται μετατροπή σε άνθρακα με τον ίδιο ή καλύτερο προσανατολισμό. Με αυτό τον τρόπο παρασκευάζονται ίνες με πολύ μεγάλο μέτρο ελαστικότητας μέχρι και $7 \cdot 10^5$ MPa. Ωστόσο, αυτές οι ίνες συγκρινόμενες με τις ίνες από πολυακριλονιτρίλιο έχουν μικρότερες αντοχές (~2000 MPa). Θερμική επεξεργασία σε θερμοκρασίες μέχρι 3000 °C επιφέρει ανακατάταξη που ομοιάζει με ανακρυστάλωση, η οποία ενισχύεται με ταυτόχρονο τανυσμό της ίνας. Προκειμένου για τις ίνες άνθρακα που προέρχονται από πίσσα, μόνο αυτές που προέρχονται από τη μεσοφασική πίσσα οδηγούν σε ίνες άνθρακα (όπως οι παραπάνω αναφερόμενες) κατάλληλες ως μέσα ενίσχυσης. Απεναντίας, οι προερχόμενες από ιστροπική πίσσα (π.χ. πίσσα που προέρχεται από PVC) ίνες άνθρακα βρίσκουν εφαρμογές ως μονωτικά υλικά ή ως πληρωτικά μέσα. Έτσι κονιοποιημένο PVC στους 400 °C παρουσία αζώτου μετατρέπεται σε ιστροπική πίσσα. Η πίσσα αυτή διατηρείται στην ιξώδη κατάσταση στους 200 °C και νηματοποιείται, ενώ η ανθρακοποίηση γίνεται στους 1000 °C. Συγκρίνοντας τη μέθοδο παραγωγής ινών άνθρακα από πίσσα με εκείνη από PAN, η πρώτη ίσως είναι φθηνότερη, αλλά οι ίνες παρουσιάζουν σχετικά φτωχές μηχανικές ιδιότητες, εκτός εάν είναι παρασκευασμένες από εξαιρετικά καθαρή μεσοφασική πίσσα [25,23].

Πιο συγκεκριμένα, όσο αφορά την πετρελαϊκή πίσσα, αποτελείται από ένα μίγμα διαφόρων πολυαρωματικών ενώσεων με συμμετοχή επίσης και αρκετών αλειφατικών μορίων. Από τέτοιες θερμοπλαστικές πίσσες νηματοποιούνται ίνες πίσσας, οι οποίες πριν από την θερμική αποικοδόμηση, κατά αναλογία προς τις ίνες PAN, πρέπει να μετατραπούν σε θερμοσκληρυνόμενες ίνες. Ανάλογα, εάν οι πολυαρωματικές ενώσεις της πίσσας σχηματίζουν ισχυρό πλέγμα (διασταυρώσεις

πλέγματος) με χημική οξειδωτική επεξεργασία ή εάν γίνεται θερμική αποικοδόμηση υπό ενδιάμεσο σχηματισμό μεσοφάσης παράγονται στην πρώτη περίπτωση ίνες άνθρακα, οι οποίες κατά τη φάση της νηματοποίησης δεν μπορούν να προσανατολιστούν, έχοντας έντονη παρεμπόδιση των πολυαρωματικών στοιβάδων και εκτεταμένη ιστροπική διευθέτηση, ενώ στην δεύτερη περίπτωση παράγονται ίνες άνθρακα με πολύ καλή διευθέτηση των πολύ λίγο παρεμποδισμένων στην ανάπτυξη τους στοιβάδων, παράλληλα προς τον άξονα της ίνας. Ο βαθμός των τελευταίων ινών υπερτερεί αυτού των ινών άνθρακα με βάση το PAN [10].



Σχήμα 2.9 Στάδια Παραγωγής ινών άνθρακα πολυακριλονιτριλίου (PAN) και πίσσας (Pitch) [26]

2.5. Μορφές Ινών άνθρακα

Όπως προαναφέρθηκε οι ίνες χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία των συνθέτων υλικών για την ενίσχυση πλαστικών, μεταλλικών και κεραμικών υλικών, κάνοντάς τα ισχυρότερα δηλαδή αυξάνοντας κυρίως τις μηχανικές τους ιδιότητες.

Όλες οι ίνες, εκτός από αυτές του βορίου, παράγονται ως λεπτά νήματα, τα οποία μπορούν να μετατραπούν σε ταινίες μιας διεύθυνσης, σωληνοειδών πλεξούδων, σε μορφή υφαντών ή πλεκτών υφασμάτων, χαρτιών και ψαθών ή κομμένα σε μικρά κομμάτια. Όλες αυτές οι μορφές ινών, εάν διαποτιστούν σε ειδικά διαλύματα με ρητίνες, δημιουργούν τα προεμπροτισμένα υλικά (pre-preg).

2.5.1. Ίνες άνθρακα μίας διεύθυνσης

Οι ταινίες μίας διεύθυνσης είναι σε ρολά με διάφορες πυκνότητες και με ποικιλία ως προς τον αριθμό των μονοϊνών που διαθέτουν. Συνήθως, προκειμένου να βελτιωθεί η κατεργασιμότητα των ινών αλλά και η συνάφειά τους με τη μήτρα προεμποτίζονται με την αντίστοιχη ρητίνη, αυτούσια ή από διάλυμα, έτσι ώστε να έχει σχετικά υψηλό ιξώδες.



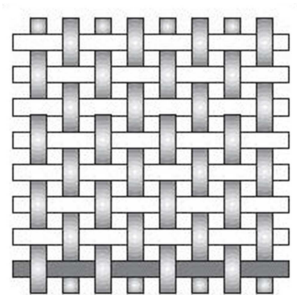
Σχήμα 2.10 Ίνες άνθρακα μίας κατεύθυνσης

2.5.2. Υφάσματα ινών άνθρακα

Η κατηγορία των υφασμάτων είναι διαδεδομένη λόγω της ικανότητας αυτών να βελτιώνουν τις μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών, στα οποία χρησιμοποιούνται, σε δύο κατευθύνσεις. Τα υφάσματα που παράγονται μπορούν να έχουν διαφορετικές διευθύνσεις πλέξεων και αντίστοιχα να βελτιώνουν τις μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών σε διαφορετικές διευθύνσεις. Αυτές που χρησιμοποιούνται περισσότερο είναι οι εξής: απλή πλέξη, διαγώνια πλέξη, καλαθωτή πλέξη, Satin, και η πλέξη LENO [27].

- **Απλή πλέξη (Plain)**

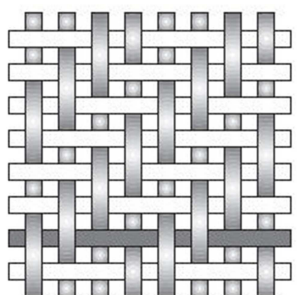
Αυτός ο τύπος πλέξης, είναι και ο πιο συνηθισμένος. Οι ίνες διασταυρώνονται κάθετα μεταξύ τους και βρίσκονται εναλλάξ η μία πάνω από την άλλη. Η πλέξη αυτή χαρακτηρίζεται ως σταθερή [28].



Σχήμα 2.11 Απλή πλέξη υφάσματος ινών άνθρακα

- **Διαγώνια πλέξη (Twill)**

Η διαγώνια πλέξη χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερης πυκνότητας ίνες ανά μονάδα επιφάνειας από ότι η απλή. Χαρακτηριστικό της πλέξης αυτής είναι μία διαγώνια γραμμή από την οποία φέρει και την ονομασία της [28].

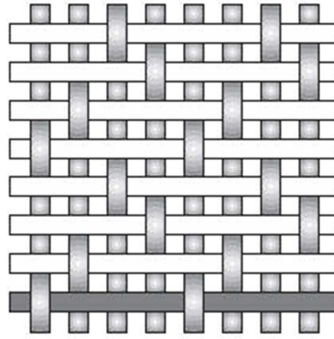


Σχήμα 2.12 Διαγώνια πλέξη υφάσματος ινών άνθρακα

- **Πλέξη Satin**

Σε αυτόν τον τύπο πλέξης οι ίνες είναι κατά τέτοιο τρόπο πλεγμένες, ώστε μια δέσμη ινών να περνάει πάνω από έναν καθορισμένο αριθμό δεσμίδων και στη συνέχεια κάτω από μία δέσμη επανειλημμένα. Ο συνολικός αριθμός των ινών που εμπλέκονται αναφέρεται ως "Harness". Η Satin ύφανση αποτελείται από μια ίνα που περνάει πάνω από επτά, στη συνέχεια κάτω από μία, ξανά πάνω από επτά κ.ο.κ (7 +

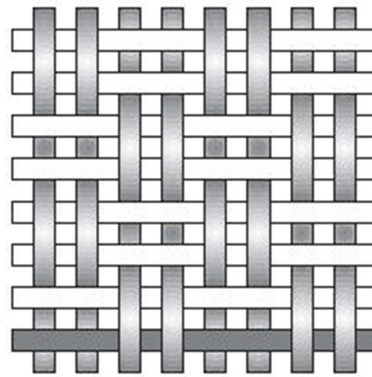
1 = 8, 8-harness). Λόγω της ιδιαίτερης μορφής της, η πλέξη αυτή χρησιμοποιείται σε πολύ συγκεκριμένες εφαρμογές [28].



Σχήμα 2.33 Πλέξη satin υφάσματος ινών άνθρακα

- **Καλαθωτή πλέξη (Basket)**

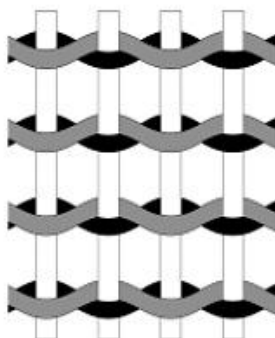
Πρόκειται για μία παραλλαγή της απλής πλέξης στην οποία δύο ή περισσότερες διαμήκεις ίνες διασταυρώνονται με δύο ή περισσότερες εγκάρσιες ίνες. Η συγκεκριμένη πλέξη δεν έχει σταθερότητα και παρουσιάζει μία σχετική χαλαρότητα [28].



Σχήμα 2.14 Καλαθωτή πλέξη υφάσματος ινών άνθρακα

- **LENO**

Αυτός ο τύπος πλέξης χαρακτηρίζεται ως μία "κλειδωμένη" πλέξη, η οποία περιορίζει στο ελάχιστο την μετατόπιση των ινών. Ύφασμα ινών άνθρακα αυτής της πλέξης δεν χρησιμοποιείται πολύ μόνο του αλλά σε συνδυασμό με άλλα υφάσματα, καθώς δεν προσδίδει ικανοποιητικές ιδιότητες στο σύνθετο υλικό [28].



Σχήμα 2.154 Πλέξη LENO υφάσματος ινών άνθρακα

Στις παραπάνω πλέξεις αυτό που διακρίνεται εύκολα είναι ότι οι ίνες διασταυρώνονται υπό γωνία 90° . Υπάρχουν, βέβαια, και υφάσματα με διαγώνια πλέξη υπό γωνία 45° ή 60° . Στο εμπόριο υπάρχουν υφάσματα όλων των πλέξεων και προδιαποτισμένα (pre-preg).

2.6. Ιδιότητες ινών άνθρακα

Οι ίνες άνθρακα παρουσιάζουν υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, υψηλό μέτρο ελαστικότητας και καλή αντοχή στη διάβρωση. Η πυκνότητα τους είναι χαμηλή, της τάξεως του $1,76 \text{ g/cm}^3$, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα το ειδικό μέτρο ελαστικότητας να φτάνει στα 1200 GPa. Λόγω των ιδιοτήτων τους οι ίνες άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διάφορα απαιτητικά και διαβρωτικά περιβάλλοντα αλλά κυρίως ως μέσα ενίσχυσης πολυμερών σε εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας.

Οι μηχανικές ιδιότητες των ινών άνθρακα βελτιώνονται όταν το στάδιο της ανθρακοποίησης πραγματοποιείται υπό τάση. Το υψηλό μέτρο ελαστικότητας επιτυγχάνεται με τους κρυσταλλίτες να είναι διευθετημένοι περιμετρικά από τον διαμήκη άξονα της ίνας με τα επίπεδα να είναι προσανατολισμένα παράλληλα στον άξονα.

Ως ένα χημικώς αδρανές υλικό και χωρίς να απορροφά νερό χαρακτηρίζεται από μία θερμική σταθερότητα με μικρή τάση ατμών σε υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι με χαμηλό βαθμό θερμικής διαστολής προσδίδει διαστασιακή σταθερότητα. Απουσία οξυγόνου οι ίνες άνθρακα αντέχουν μέχρι και 3000°C χωρίς να λιώσουν ή να καούν ενώ με παρουσία οξυγόνου καίγονται στους 400°C . Επίσης, έχουν καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα παράλληλα με τα γραφικά επίπεδα ενώ δεν εμφανίζουν καθόλου μαγνητικές ιδιότητες.

Πίνακας 2.1 Ιδιότητες ινών άνθρακα, Συμβολισμοί: HT: υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, IM: ενδιάμεσου μέτρου ελαστικότητας, HM: υψηλού μέτρου ελαστικότητας) [29]

	Πυκνότητα g/cm ³	Αντοχή εφελκυσμού $\sigma_{//}$ N/mm ²	Μέτρο ελαστικότητας kN/mm ²		Επιμήκυνση %	Συντελεστής θερμικής διαστολής 10 ⁻⁶ K ⁻¹	Θερμική αγωγιμότητα W/mK
			E _{//}	E _L			
			HT	1,76			
IM	1,80	5500	295	-	1,8	-	-
HM	1,82	2500	300	5,7	0,6	-0,5	115

Πίνακας 2.2 Σύγκριση ινών ενισχύσεως [29]

	Πυκνότητα g/cm ³	Αντοχή εφελκυσμού $\sigma_{//}$ MPa	Μέτρο ελαστικότητας GPa		Επιμήκυνση %
			E _{//}	E _L	
			Ίνες άνθρακα (HM)	1,8	
Αραμιδικές ίνες (HM)	1,45	3000	130	5,4	2,1
Ίνες υάλου (E-glass)	2,6	3500	73	73	3

2.7. Εφαρμογές ινών άνθρακα

Οι ίνες άνθρακα την τελευταία εικοσαετία έχουν βρει ευρείες εφαρμογές σε βιομηχανίες και αγορές. Παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες από τις βασικές εφαρμογές ινών άνθρακα και συνθέτων υλικών που έχουν ενισχυθεί με ίνες άνθρακα σε διάφορους τομείς. Επίσης, θα αναφερθούν και τα σύνθετα υλικά άνθρακα / άνθρακα, τα οποία έχουν προσελκύσει σημαντικό ενδιαφέρον στα συστήματα αεροναυπηγικής και πύραυλων με άριστες θερμικές ιδιότητες.

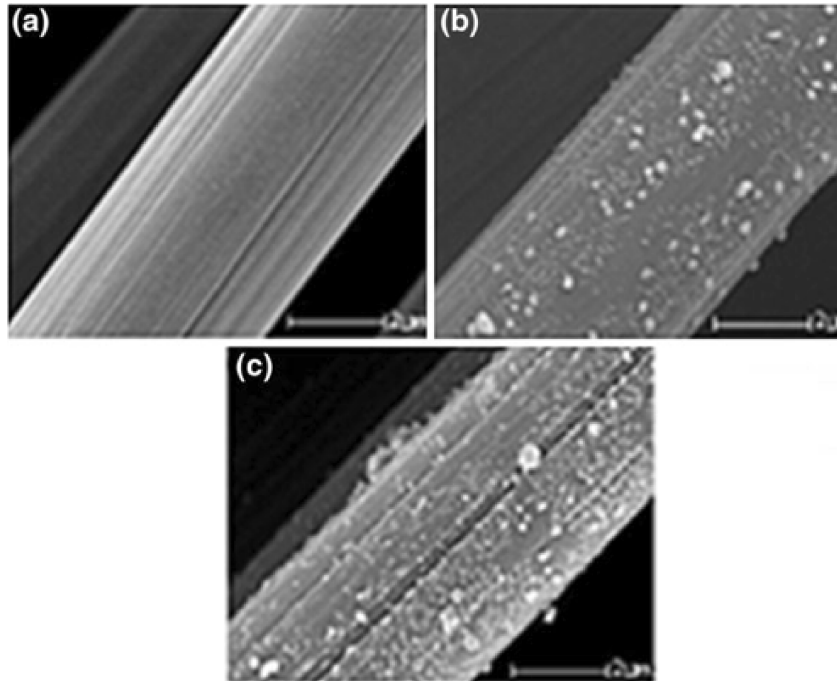
Οι ίνες άνθρακα βρίσκουν εφαρμογές ως προσροφητικά υλικά για πολλά οργανικά μόρια, συμπεριλαμβανομένων οργανικών ατμών και ακαθαρσιών, φωσφορικών αλάτων και νιτρικών αλάτων, βακτηρίων και ιών, καθώς και σε αμυντικές εφαρμογές όπως μάσκες προσώπου και αναπνευστήρες, φίλτρα σε

κλιματιστικά συστήματα (air-condition), σε στρατιωτικό εξοπλισμό σε προστατευτική ενδυμασία και σε οπλισμό [30]. Γενικά αλλά και ως προσροφητικό υλικό οι ίνες άνθρακα εμφανίζουν μοναδικά χαρακτηριστικά σε σύγκριση με τον ενεργό άνθρακα σε κόκκους είτε σε σκόνη [31, 32]. Η ινώδης μορφή προσδίδει ευκολία χειρισμού τους και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μορφή πιλήματος ή υφάσματος, το οποίο βοηθάει στο σχεδιασμό μονάδων προσρόφησης με σημαντική την μείωση του μεγέθους των μονάδων.

2.7.1. Ίνες άνθρακα ως προσροφητικό υλικό

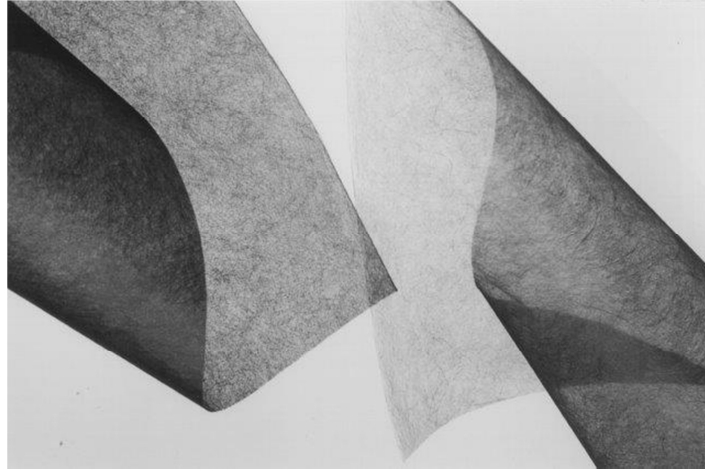
Μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον έχει αναπτυχθεί γύρω από το υδρογόνο και τις χρήσεις του ακόμα και ως καύσιμου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα και την εύρεση τρόπου αποθήκευσης υδρογόνου. Τα πιο γνωστά συστήματα αποθήκευσης που εφαρμόζονται είναι η συμπίεση και η υγροποίηση.

Οι S.J. Park, B.J. Kim [33] μελέτησαν την επίδραση της ηλεκτρολυτικής επίστρωσης χαλκού της επιφάνειας των ινών άνθρακα στην αποθήκευση υδρογόνου υψηλής πίεσης σε αυτές. Νανοσωματίδια χαλκού εναποτέθηκαν επάνω στην επιφάνεια των ινών προκειμένου να βελτιωθεί η χωρητικότητα αποθήκευσης υδρογόνου στις 100 atm και 298 K. Η δομή του χαλκού και των ινών χαρακτηρίστηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.16. Από τις φωτογραφίες SEM προκύπτει ότι τα νανοσωματίδια χαλκού έχουν μέγεθος 200 – 300 nm, επίσης φαίνεται ότι κάποια σωματίδια χαλκού δεν επικάθονται στους πόρους των ινών και επηρεάζουν με αυτόν τον τρόπο την επιφανειακή της δραστηριότητα. Η επιφάνεια και ο συνολικός όγκος των πόρων αυτής μειώθηκαν αυξανόμενου του χρόνου ηλεκτρολυτικής επικάλυψης. Ωστόσο, η χωρητικότητα αποθήκευσης υδρογόνου αρχικά ενισχύθηκε από την παρουσία νανοσωματιδίων χαλκού, ενώ στην συνέχεια υποβαθμίστηκε.



Σχήμα 2.16 Εναποθετημένα σωματίδια χαλκού σε επιφάνεια ίνας άνθρακα [33]

Επίσης, οι S.J. Park, B.J. Kim [33] μελέτησαν την επίδραση του πλάσματος-οξυγόνου στην απομάκρυνση του υδροχλωρίου από τις ίνες ενεργού άνθρακα. Η επεξεργασία των ινών άνθρακα με πλάσμα με οξυγόνο πραγματοποιήθηκε με σκοπό την εισαγωγή οξυγονούχων ομάδων στις επιφάνειες των ινών άνθρακα. Ο λόγος είναι ότι ο αέρας που αναπνέουμε μολύνεται από ρύπους και τοξικά αέρια, σκόνη και ορισμένους πτητικούς οργανικούς διαλύτες. Τα αέρια όπως HCl, SO_x και NO_x είναι βαριοί ατμοσφαιρικοί ρύποι. Το ανθρώπινο σώμα απειλείται από την έκθεση σε HCl και μπορεί να απειλήσει την ανθρώπινη ζωή ακόμη και όταν υπάρχει σε πολύ μικρές ποσότητες στον αέρα. Για αυτό τον λόγο οι ίνες ενεργού άνθρακα χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές καθαρισμού αέρα και νερού (Σχήμα 2.17). Τα χαρακτηριστικά που κάνουν αυτού του είδους τις ίνες κατάλληλες για εφαρμογές όπως οι διεργασίες προσρόφησης, είναι η δομή των πόρων τους και οι επιφανειακές λειτουργικές τους ομάδες.

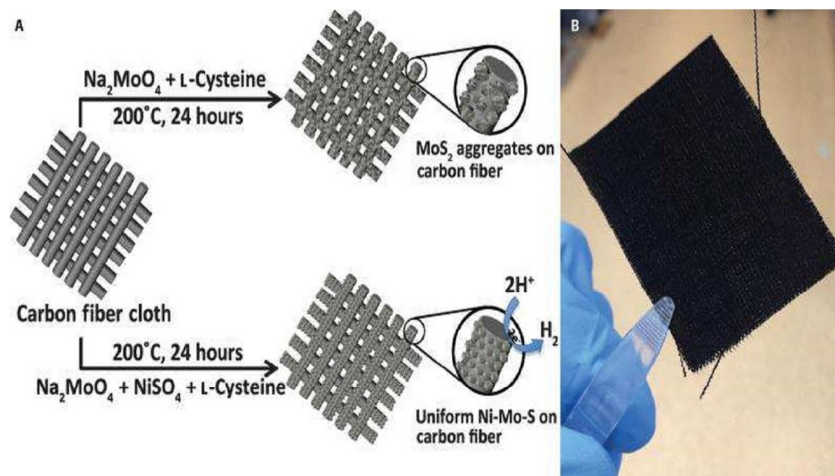


Σχήμα 2.17 Φύλλα ίνων άνθρακα που χρησιμοποιούνται ως φίλτρα[34]

2.7.2. Ίνες άνθρακα και Κυψέλες καυσίμου (fuel cells)

Οι κυψέλες καυσίμου αποτελούν μια συσκευή που μετατρέπει τη χημική ενέργεια από ένα καύσιμο σε ηλεκτρισμό μέσω μιας χημικής αντίδρασης με οξυγόνο ή άλλο οξειδωτικό παράγοντα. Ο William Grove, ανέπτυξε τις πρώτες κυψέλες καυσίμου το 1839 [35,36]. Οι κυψέλες καυσίμου διαφέρουν από τις μπαταρίες, επειδή χρειάζονται μια σταθερή πηγή καυσίμου και οξυγόνου για να λειτουργήσουν. Η πρώτη εμπορική χρήση των κυψελών καυσίμου ήταν στα διαστημικά προγράμματα της NASA για τη δημιουργία ισχύος για ανιχνευτές, δορυφόρους και διαστημικές κάψουλες. Οι κυψέλες καυσίμου χρησιμοποιούνται για πρωτογενή και εφεδρική ισχύ για εμπορικά, βιομηχανικά και παντός τύπου κτίρια κυρίως σε απομακρυσμένες περιοχές. Επίσης έχουν εφαρμοστεί για την τροφοδοσία οχημάτων ακόμα και αεροπλάνων, σκαφών και υποβρυχίων [37].

Οι ίνες άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδια σε διπολικές πλάκες, υποστρώματα για μεταλλικούς καταλύτες κ.ο.κ. (Σχήμα 2.18). Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια στις κυψέλες καυσίμου πρέπει να είναι ελαφριά, αγωγίμα, πορώδη, αδρανή και σταθερά. Όλα αυτά τα χαρακτηριστικά τα έχουν οι ίνες άνθρακα. Στις κυψέλες καυσίμου η επιφάνεια ανταλλαγής πρωτονίων (PEMFC), η επιφάνεια από ίνες άνθρακα (CFP) και το ύφασμα άνθρακα χρησιμοποιούνται αποτελεσματικά ως υποστρώματα ηλεκτροδίων για να διαρρέονται από ρεύμα και να επιτρέπουν την διέλευση αερίων. Οι ιδιότητες του υποστρώματος έχουν σημαντική επίδραση στην απόδοση των κυψελών καυσίμου [38].



Σχήμα 2.18 Ηλεκτρόδιο ινών άνθρακα για Fuel Cells[39]

2.7.3. Ίνες άνθρακα ως μέσο ενίσχυσης

Η χρήση ινών άνθρακα ως μέσο ενίσχυσης σε διάφορες πολυμερικές μήτρες έχει καταστεί μια ολοένα και ελκυστικότερη εναλλακτική λύση έναντι των συμβατικών υλικών όπως μέταλλα. Τα σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα προσφέρουν ευελιξία επειδή το υλικό μπορεί να μορφοποιηθεί με ευκολία στις απαιτήσεις του σχεδιασμού και να μειώσει αισθητά το βάρος της κατασκευής. Έχει παρατηρηθεί ότι η χρήση συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας ενισχυμένων με ίνες άνθρακα μπορεί να επιφέρει μείωση του βάρους μιας κατασκευής έως και 30% σε σύγκριση με την χρήση συμβατικών, κυρίως μεταλλικών υλικών για την αντίστοιχη κατασκευή. Αυτού του είδους τα υλικά βρίσκονται δεκαετίες στην παγκόσμια αγορά αλλά ακόμα δεν έχουν αντικαταστήσει σε πολύ μεγάλο βαθμό τις μεταλλικές κατασκευές [1].

Οι ίνες άνθρακα σε συνεχή μορφή ή σε ύφασμα χρησιμοποιούνται ως μέσο ενίσχυσης και σε σύνθετα υλικά με μορφή σάντουιτς (laminates).

Οι πολυμερικές μήτρες που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως εποξειδικές και φαινολικές. Τα σύνθετα υλικά φαινολικής ρητίνης χρησιμοποιούνται κυρίως σε εξωτερικές επιφάνειες λόγω των εξαιρετικών αντοχών τους στη φωτιά, της χαμηλής ευφλεκτότητας και της χαμηλής εκπομπής καπνού αλλά και τοξικών αερίων κατά την καύση τους. Τα σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα μέχρι σήμερα έχουν βρει εφαρμογή σε αυτοκινητοβιομηχανίες, στην αεροναυπηγική, στην ναυπηγική, στην βιομηχανία του αθλητισμού, στον τομέα των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας και γενικότερα στον κατασκευαστικό τομέα [1].



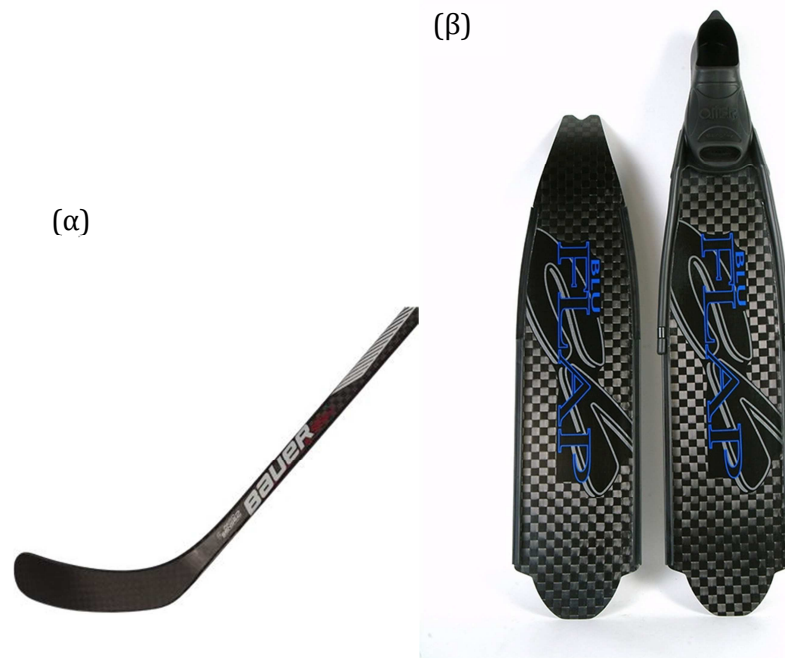
Σχήμα 2.19 Εφαρμογές ινών άνθρακα στην αυτοκινητοβιομηχανία (α) ζάντα αυτοκινήτου από ύφασμα ινών άνθρακα (β) σκελετός αυτοκινήτου από ίνες άνθρακα[40]



Σχήμα 2.20 Μαχητικό αεροπλάνο τύπου Stealth η δομή του είναι κατασκευασμένη από υφάσματα ινών άνθρακα[41]



Σχήμα 2.21 Εφαρμογή στον κατασκευαστικό τομέα[42]



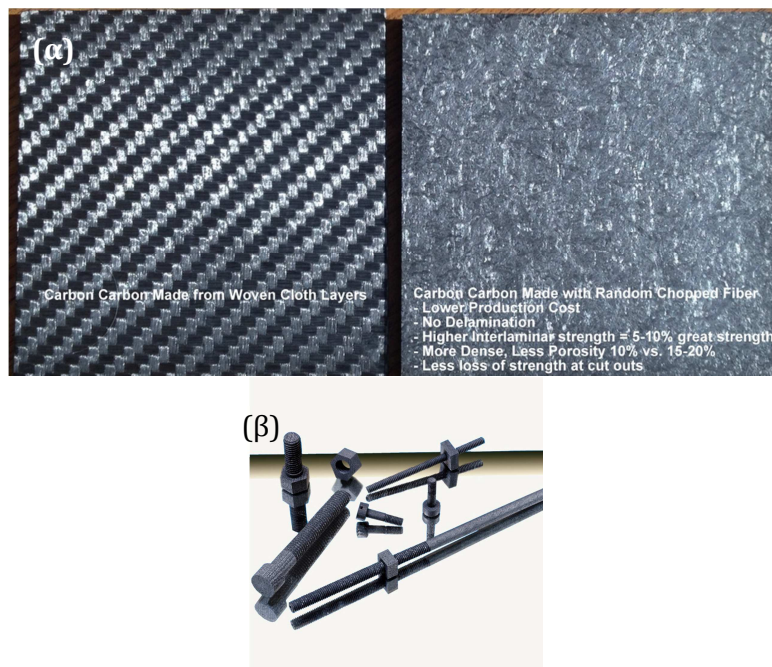
Σχήμα 2.22 Εφαρμογές ινών άνθρακα στην βιομηχανία αθλητισμού (α) μπαστούνι Χόκεϊ (β) βατραχοπέδιλα για μεγάλα βάθη [43]

2.7.4. Ίνες άνθρακα ως ενισχυτικό μέσο σε σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα (carbon/carbon)

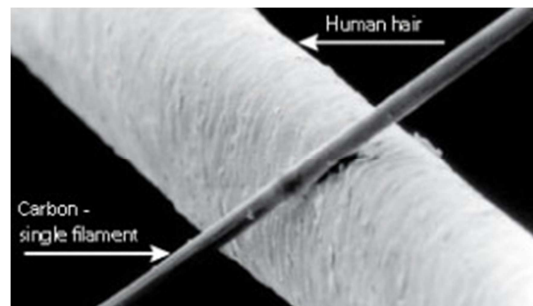
Τις τελευταίες δεκαετίες ερευνώνται με περισσότερο ενδιαφέρον τα σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα διότι έχουν παρουσιάσει εξαιρετικές ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες, για παράδειγμα δεν υφίστανται αποικοδόμηση σε αδρανή περιβάλλοντα ακόμα και για θερμοκρασίες άνω των 2000 °C. Επίσης, εμφανίζουν υψηλή μηχανική αντοχή τόσο σε αδρανή ατμόσφαιρα όσο και σε κενό. Η διατήρηση

των υψηλών μηχανικών ιδιοτήτων σε υψηλές θερμοκρασίες καθιστούν τα σύνθετα υλικά άνθρακα/άνθρακα ελκυστικά ως δομικό υλικό [44]

Ωστόσο, καθώς τα σύνθετα υλικά άνθρακα / άνθρακα οξειδώνονται σε θερμοκρασίες άνω των 400 °C ερευνάται η προστασία τους με τη χρήση αναστολέων οξείδωσης. Αυτό έδειξε ότι η χρήση τέτοιων ενώσεων βελτίωσε την πρόσφυση των ινών άνθρακα με την μήτρα και στην συνέχεια και τις μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών [45].



Σχήμα 2.5 Υλικά άνθρακα/άνθρακα (α) αριστερά με ύφασμα ινών και δεξιά τεμαχισμένες ίνες σε τυχαία κατεύθυνση (β) εξαρτήματα, βίδες, για υψηλές θερμοκρασίες [46]



Σχήμα 2.24 Σύγκριση μονοίνας άνθρακα με ανθρώπινη τρίχα [47]

Βιβλιογραφία

- [1] Peter Morgan, Carbon Fibers and Their Composites-CRC Press, 2005
- [2] Swan. J.W. Swan's electric light Transactions, North of England Institute of Mining and Mechanical Engineers 30, 1881, 149–159
- [3] Kenneth E. Hendrickson III, The Encyclopedia of the Industrial Revolution in World History, Volume 3, Rowman & Littlefield - 2014, page 564.
- [4] Houtz RC, Orlon acrylic fiber: chemistry and properties, J Text Res, 20:86-801, 1950.
- [5] <https://www.acs.org/content/acs/en/education/whatischemistry/landmarks/carbonfibers.html>
- [6] Bacon R., Tang M.M. Carbonization of cellulose fibers 2, Physical property study, Carbon 2(3), 221-225 (1964).
- [7] M. Foston, G.A. Nunnery, X. Meng, Q. Sun, F.S. Baker, A. Ragauskas, Carbon 52, 65 (2013)
- [8] M.S. Morales, A.A. Ogale, J. Appl. Polym. Sci. 130, 2494, 2013
- [9] M.L. Minus, S. Kumar, Carbon Fibers, Kirk-Othmer Encyclopedia of Materials : Science and Technology, 26, John Willey & Sons, Inc., New York 2004, pp.729-749
- [10] A. Mortensen, Concise Encyclopaedia of composite materials, Elsevier, 2007, pp. 86-96
- [11] Ι.Χρ. Σιμιτζής, «Τεχνολογία Προηγμένων Πολυμερών και Συνθέτων υλικών, Σημειώσεις ΔΠΜΣ, «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Αθήνα 2002, σελ. 28-62
- [12] A. Mortensen, Concise Encyclopaedia of composite materials, Elsevier, 2007, pp. 86-96
- [13] J.A. Newell, Carbon Fibers, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 9, John Willey & Sons, Inc., New York 2004, pp.91-112
- [14] Reynolds, W.N., Moreton, R., Philos. Trans. R. Soc. A294, 451, 1980
- [15] M.B. Polk, T.L. Vigo, A.F. Turbak, "High Performance Fibers", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 13, John Willey & Sons, Inc., New York 2004, pp.369-401
- [16] L.G. Tang, L. Kardos, "A review of methods from improving the interfacial adhesion between carbon fiber and polymer matrix", Polymer Composites, 18, 1, (1997), pp.100-113
- [17] S.T. Peters, Handbook of Composites, Second Edition, Chapman and Hall
- [18] Ι.Χρ. Σιμιτζής, «Τεχνολογία Προηγμένων Πολυμερών και Συνθέτων υλικών, Σημειώσεις ΔΠΜΣ, «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Αθήνα 2002, σελ. 28-62
- [19] H.R. Allcock, F.W. Lampe, J.E. Mark, "Contemporary polymer chemistry" 3rd ed, Pearson Education, Inc., USA, 2003, pp.717-728
- [20] J. Simitzis, "Polyacrylonitrile", in Handbook of Thermoplastics, O. Olabisi, ed. Marcel Dekker, New York, 1997, pp. 177-191
- [21] D. Hull, An introduction to composite materials, Cambridge University Press, Cambridge 1981
- [22] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature 354, 354- 356 (1991)
- [23] M.M. Schwartz, Composite Materials Handbook, McGraw-Hill Book Company
- [24] M.Z. Ozel, K.D. Bartle, "Production of Mesophase Pitch from Coal Tar and Petroleum Pitches using Supercritical Fluid Extraction", Turk J. Chem. 26, 2002, pp.417-424
- [25] H.O. Pierson, Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and application
- [26] <http://www.commonfibers.com/what-is-carbon-fiber>
- [27] <http://blog.fibreglast.com/fiberglass/the-ins-and-outs-choosing-composite-fabric-by-weave/>
- [28] Γιώργος Παπανικολάου, Διονύσης Μουχάκης, Σύνθετα Υλικά, Κλειδάριθμος, 2007

- [29] Ιωάννης Χρ. Σιμιτζής, Τεχνολογία Προηγμένων Πολυμερών και Σύνθετων Υλικών, 78, 2002
- [30] K. Kawazoe, T. Osawa, Rep. Spec. Proj. Environ. Sci., 1982
- [31] C. Tang, W. Sun, W. Yan, RSC Adv. 4, 523
- [32] L. Sun, Y. Yao, L. Wang, Y. Mao, Z. Huang, D. Yao, W. Lu, W. Chen, Chem. Eng. J. 240, 413, 2014
- [33] S.J. Park, B.J. Kim, Y.S. Lee, Int. J. Hydrogen Energy 33, 1706, 2008
- [34] <https://store.acpsales.com/products/2380/carbon-fiber-tissue>
- [35] F.M. Amatucci¹, S. Coleman, Entrepreneurship Theory Pract 31, 971, 2007
- [36] R.S. Khurmi, R.S. Sedha, Materials Science, S. Chand & Company Ltd, 2010
- [37] M. Cohen, Presented at Intelec 2008, San Diego, California. Published in IEEE Intelec 2008, Proceedings 2008
- [38] J. Denton, J.M. Gascoyne, R.J. Potter, US Patent 5,865,968, 1999
- [39] <https://www.youtube.com/watch?v=Vq3Wgz6Z8kc>
- [40] <https://www.teijin.com/solutions/cfrp/>
- [41] <http://compositematerials.wixsite.com/home/single-post/2016/1/11/Fiber-Reinforced-Composites>
- [42] <http://civilengineering9714.blogspot.gr/2014/12/carbon-fiber-reinforced-carbon.html>
- [43] <https://www.bauer.com/player-ice-hockey-sticks>
- [44] G. Savage, Carbon-carbon composites (Chapman and Hall, London, 1993)
- [45] S.J. Park, M.K. Seo, Carbon 39, 1229 (2001)
- [46] <http://www.graphimaterials.com/carbon-carbon-composites.html>
- [47] <http://zoltex.com/carbonfiber/>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ

3.1. Εισαγωγή

Οι απαιτήσεις για ελαφρότερες και ανθεκτικότερες κατασκευές οδήγησαν την επιστήμη και την τεχνολογία στην ανάπτυξη νέων υλικών. Τα σύνθετα υλικά βρίσκονται σε αυτή την κατηγορία των νέων υλικών μέχρι και σήμερα, αν και παρουσιάζουν ευρύτατη εφαρμογή σε πολλούς τομείς. Η φύση προηγήθηκε σε σχέση με την επιστήμη στα σύνθετα υλικά με υλικά όπως το ξύλο, η διασκορπισμένη κυτταρίνη σε λιγνίνη ή τα οστά που αποτελούνται από κολλαγόνο και απατίτη (ο απατίτης είναι ορυκτό, είναι και συστατικό των οστών και των δοντιών μας) [1]. Τα σύνθετα αποτελούνται από μία μήτρα και από ένα μέσο ενίσχυσης, η μήτρα μπορεί να είναι μεταλλική, κεραμική ή πολυμερική, η οποία και θα παρουσιαστεί στο παρόν κεφάλαιο. Ως μέσο ενίσχυσης χρησιμοποιούνται ίνες διαφόρων τύπων όπως αραμιδικές, υάλου, βορίου, άνθρακα κ.α. Τα κύρια πλεονεκτήματα των σύνθετων υλικών είναι η υψηλή τους αντοχή, το σχετικά χαμηλό βάρος και η αντίσταση στη διάβρωση.

Η μελέτη των σύνθετων υλικών έχει να κάνει με την φιλοσοφία και τον σχεδιασμό των υλικών με στόχο την ενίσχυση τόσο της σύνθεσης των ίδιων των υλικών όσο και της δομής τους, αυτό βοηθάει στην τεχνολογική εξέλιξη των υλικών. Για την μελέτη των σύνθετων υλικών χρειάζεται αρκετά καλή κατάρτιση σε τομείς όπως σχεδιασμός και δομική ανάλυση, μελέτη υλικών, μηχανική υλικών και μηχανική διεργασιών. Τα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν συνδυασμό χαρακτηριστικών όπως καλές μηχανικές ιδιότητες και ελαφριές κατασκευές με σχετικά χαμηλό κόστος και ευελιξία στην κατασκευή τους.

3.2. Ιστορική Αναδρομή

Η πρώτη επίσημη γραπτή αναφορά σύνθετου υλικού ως δομικό υλικό βρίσκεται στην Αγία Γραφή όπου περιέχει αναφορές για την ενίσχυση πλύνθων με άχυρο στην αρχαία Αίγυπτο «δεν θα συνεχίσετε από εδώ και στο εξής να δίδετε άχυρον στον λαόν δια την κατασκευήν των πλίνθων, όπως εκάνατε προηγουμένως. Αλλά οι ίδιοι οι Ισραηλίται ας πηγαίνουν να μαζεύουν μόνοι των τα άχυρα, που τους χρειάζονται» [2]. Αυτό δείχνει την προσπάθεια του ανθρώπου να βρεί πιο ανθεκτικά υλικά, και αυτό να τον οδηγεί στα σύνθετα υλικά.

Το χαρτί είναι και αυτό ένα φυσικό ινώδες σύνθετο υλικό με ασφαλική μήτρα με πολύ ενδιαφέρουσα ιστορία. Ο πάπυρος υπήρξε η πιο διαδεδομένη γραφική ύλη σε όλη την αρχαιότητα, μέχρι και το τέλος της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας. Οι Κινέζοι και συγκεκριμένα ο Καΐλουν, δημιούργησε μια διαδικασία παρασκευής χαρτιού όπου χρησιμοποιείσε και ένα μείγμα καολινίτη σε μία ινώδη επιφάνεια [3].

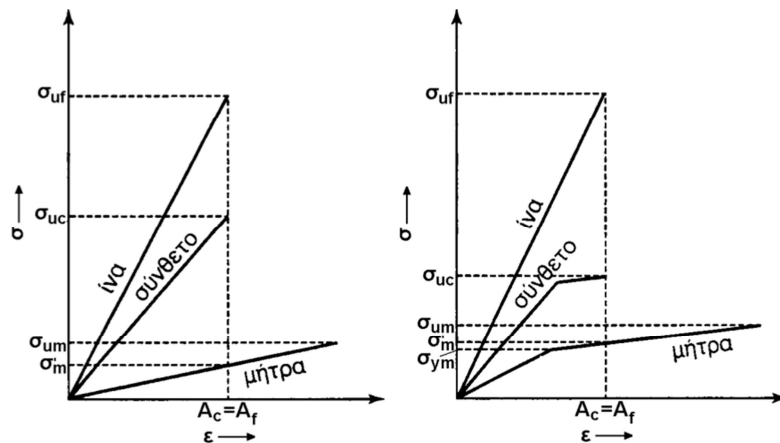
Βλέποντας την ιστορία των συνθέτων υλικών παράλληλα φαίνεται και η ανάπτυξη του ανθρώπινου πολιτισμού. Όλους τους αιώνες μέχρι σήμερα ο άνθρωπος δημιουργούσε κατασκευές από συνδυασμό υλικών. Τους τελευταίους αιώνες και συγκεκριμένα κατά την διάρκεια του 19ου αιώνα θεωρήθηκε ως σύνθετο το οπλισμένο σκυρόδεμα με τις μεταλλικές ράβδους να χρησιμοποιούνται ως μέσο ενίσχυσης. Με την εμφάνιση των ρητινών άρχισε και η βιομηχανία των συνθετικών υλικών να αναπτύσσεται με ταχείς ρυθμούς. Τον 20^ο αιώνα οι φαινολικές ρητίνες ενισχύθηκαν με αμίαντο και υπάρχουν οι πρώτες κατασκευές εξ'ολοκλήρου από σύνθετο υλικό φαινολικής μήτρας, το πρώτο σκάφος από ίνες υάλου και μήτρα πολυεστέρα όπου χρονολογείται το 1942. Κατά την ίδια περίοδο άρχισαν να χρησιμοποιούνται και ενισχυμένα πλαστικά στην αεροναυπηγική και στις ηλεκτρικές συσκευές. Το 1946 μέχρι και σήμερα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται για εφαρμογές στον τομέα των πυραυλικών συστημάτων. Οι πρώτες υψηλά ανθεκτικές ίνες βορίου και άνθρακα ξεκίνησαν κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1950 για εφαρμογή σε προηγμένα σύνθετα υλικά αεροναυπηγικής. Τα σύνθετα μεταλλικά πλέγματα με βόριο / αλουμίνιο εισήχθησαν το 1970 ενώ το 1973, η DuPont ανέπτυξε τους αραμιδικούς σωλήνες [1]. Σήμερα τα σύνθετα υλικά εφαρμόζονται σε πάρα πολλούς τομείς σε διαφορετικές μορφές με στόχο την αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων αλλά και των ελαφριών κατασκευών.

3.3. Χαρακτηριστικά - Ιδιότητες συνθέτων υλικών

Ένα σύνθετο υλικό ορίζεται ως ένα σύστημα δύο ή περισσότερων φάσεων, των οποίων οι ιδιότητες και οι επιδόσεις, θα είναι μεγαλύτερες από εκείνες των επιμέρους συστατικών υλικών που δρουν ανεξάρτητα [4] Σχήμα 3.1. Στα σύνθετα πολυμερή υλικά η μία από τις δύο φάσεις είναι πιο ανθεκτική σε καταπονήσεις και ισχυρότερη, αυτή είναι η "ενίσχυση" όπου συνήθως είναι ίνες, ενώ η άλλη είναι ασθενέστερη και λιγότερο ανθεκτική και ονομάζεται "μήτρα". Οι πολυμερικές μήτρες είναι ελαστομερείς, θερμοπλαστικές και θερμοσκληρυνόμενες, όπου στο Σχήμα 3.2

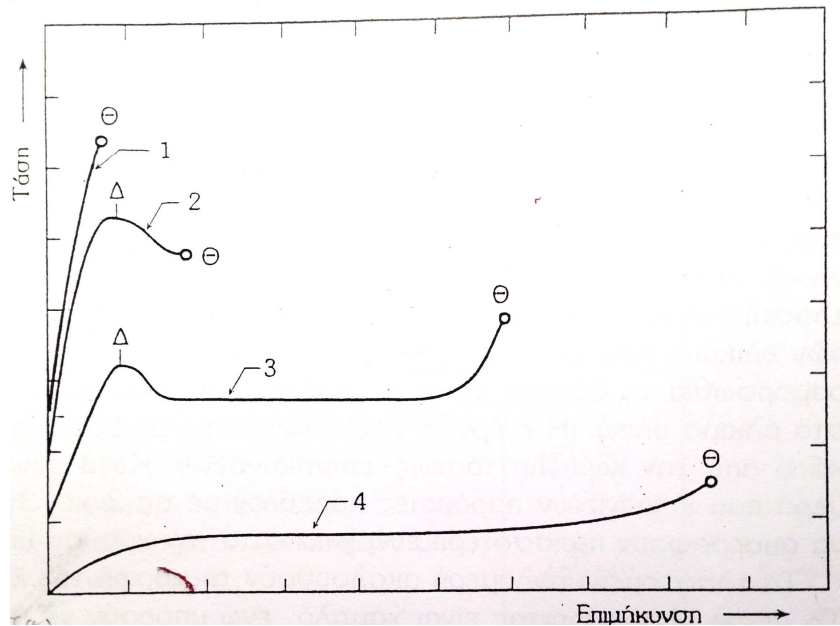
απεικονίζεται η επιμήκυνση για κάθε μία από αυτές από την πιο ψαθυρή (1) μέχρι και την πιο ελαστική (4). Οι ιδιότητες των συνθετικών υλικών έχουν να κάνουν από πολλές παραμέτρους που σχετίζονται κυρίως με τον τρόπο κατασκευής τους αλλά και με τις ιδιότητες των επιμέρους υλικών. Ο τρόπος κατασκευής διαφέρει ανάλογα με τη γεωμετρία και τη μήτρα.

Επίσης, σημαντικό ρόλο παίζει και η κατανομή των φάσεων, δηλαδή ο προσανατολισμός του ενισχυτικού μέσου διότι καθορίζει και τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού άρα και την ανισοτροπία του συστήματος. Όσο πιο ανομοιόμορφο είναι το υλικό τόσο μεγαλύτερη είναι η πιθανότητα αστοχίας. Η ενδιάμεση φάση στο σύνθετο υλικό είναι και αυτή που έχει τον καθοριστικό ρόλο στην αντοχή κατά το ασκούμενο φορτίο, διότι αποτελεί τη συνεργασία μέσου ενίσχυσης με τη μήτρα [5].



Σχήμα 3.1 Διαγράμματα τάσης-επιμήκυνσης συνθέτων υλικών με ίνες άνθρακα

Η συνεργασία των δύο φάσεων διακρίνεται σε τυχόν ρωγμές που μπορούν να προκληθούν, όπως οι ρωγμές που σχετίζεται με διατμητικές τάσεις μπορεί να οδηγήσουν σε απώλεια ακαμψίας ενώ ρωγμές από κρούση μπορεί να μειώσουν σημαντικά την αντοχή σε θλίψη του συνθέτου. Οι ιδιότητες θλίψεως και διατμήσεως σχετίζονται έντονα με την ανθεκτικότητα της μήτρας και με την αντοχή του διεπιφανειακού δεσμού μεταξύ μήτρας και ινών. Στα ημικρυσταλλικά πολυμερή τα χαρακτηριστικά των διεπιφανειών, κρυσταλλικών και άμορφων περιοχών, και ιδίως η κατανομή των αλυσίδων μεταξύ των περιοχών, επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες [6].



Σχήμα 3.2 Τυπικές καμπύλες τάση-επιμήκυνσης πολυμερών (Θ: σημείο θραύσης, Δ: σημείο διαρροής)

3.4. Πρόσθετα

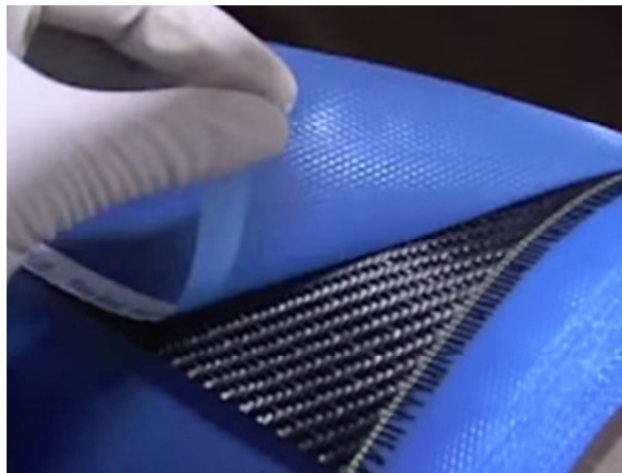
Στα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας εκτός από την ενίσχυση χρησιμοποιούνται και διάφορα πρόσθετα ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Για παράδειγμα χρωστικές ουσίες, κάποιοι σταθεροποιητές, για την προστασία από την υπεριώδη ακτινοβολία, ουσίες που βελτιώνουν διάφορες μηχανικές ιδιότητες, όπως ακαμψία, σκληρότητα, μέτρο ελαστικότητας ακόμα και ουσίες που βελτιώνουν την συμπεριφορά του ενισχυμένου πολυμερούς στη φωτιά.

3.5. Διεπιφάνεια συνθέτων υλικών

Για την κατασκευή ενός συνθέτου υλικού με ίνες αρχικά πρέπει να προσδιοριστεί ο σκοπός του έτσι ώστε να γίνει και η επιλογή των υλικών και στη συνέχεια ο σχεδιασμός του για να γίνει η κατασκευή του με σωστό προσανατολισμό ινών. Τα υλικά/συστατικά ενός συνθέτου επιλέγονται με βάση τα μηχανικά και φυσικά χαρακτηριστικά τους μεμονωμένα. Για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών θα πρέπει να υπάρχει καλή συνάφεια των ινών με τη μήτρα. Το μέσο ενίσχυσης θα πρέπει να έχει ισχυρή πρόσφυση με τη μήτρα, ώστε τα φορτία που ασκούνται στο σύνθετο να μεταφέρονται από τη μήτρα σε αυτό. Η ατελής συνάφεια οδηγεί στην δημιουργία φυσαλίδων στη μάζα του υλικού και κατά συνέπεια

δημιουργία τοπικών αστοχιών, άρα και μείωση της αντοχής του. Για να εξασφαλιστεί η σύνδεση των δύο υλικών θα πρέπει να αναπτυχθεί ισχυρός συγκολλητικός δεσμός για να επιτευχθεί η πλήρης επαφή.

Η δυνατότητα της συνάφειας προϋποθέτει την καλή διαβροχή του μέσου ενίσχυσης (ίνες) με ειδικό διάλυμα όπου περιλαμβάνει και την μήτρα (πολυμερές). Αυτή η διαδικασία ονομάζεται προδιαπότιση του μέσου ενίσχυσης. Στο εμπόριο υπάρχουν τέτοιου είδους ίνες με τον όρο pre-preg (pre-impregnation, προδιαποτιμένες) Σχήμα 3.3. Η προδιαπότιση γίνεται σε κατάλληλο διάλυμα με κύριο συστατικό την μήτρα σε ένα σύστημα με τροχαλίες για να κατευθύνουν την ίνα και ένα σύστημα περιτύλιξης. Για την καλύτερη διαβροχή της ίνας θα πρέπει να εισέρχεται στο διάλυμα κάθετα [4].



Σχήμα 3.3 Ύφασμα pre-preg εμπορίου

Για την ανάπτυξη ισχυρού συγκολλητικού δεσμού ίνας-μήτρας η επιφάνεια της ίνας δεν θα πρέπει να είναι λεία. Υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι επιφανειακής επεξεργασίας των ινών άνθρακα όπου διακρίνονται σε οξειδωτικές και σε μη οξειδωτικές μεθόδους. Οι οξειδωτικές διακρίνονται σε ξηρές μεθόδους επεξεργασίας και υγρές μεθόδους. Οι μη οξειδωτικές επεξεργασίες περιλαμβάνουν επικάλυψη των ινών άνθρακα με πολυμερή, καθώς και ενοφθαλμισμό πολυμερών. Έχουν αναπτυχθεί αρκετές μέθοδοι επιφανειακής επεξεργασίας των ινών άνθρακα [7], για να υπάρχει συνάφεια μεταξύ ίνας και μήτρας. Οι βιομηχανίες δεν δηλώνουν τι είδους επιφανειακή επεξεργασία έχει υποστεί το προϊόν (οι ίνες άνθρακα) τους και στο

εμπόριο οι ίνες που υπάρχουν δεν δίνονται χαρακτηριστικά που να δηλώνουν αν είναι με ή χωρίς επιφανειακή επεξεργασία.

Η συνάφεια ίνας μήτρας εξαρτάται άμεσα από την επιφάνεια και την προδιαπότιση των ινών. Αυτή η διεργασία περιλαμβάνει τόσο χημικές αντιδράσεις όσο και μηχανικές καταπονήσεις σε θερμικά ενεργό περιβάλλον. Αυτές οι διεργασίες καταλήγουν σε μία περίπλοκη δομή, η οποία δεν μπορεί ακόμη να προβλεφθεί. Η έρευνα αυτού του πεδίου, της διεπιφάνειας, έχει βοηθήσει πολύ στον εντοπισμό των παραμέτρων που επηρεάζουν τη "συνεργασία" μεταξύ των δύο υλικών. Ειδικά η μελέτη της πολυμερικής πλευράς της διεπιφάνειας έχει προσφέρει πολύ σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη συνάφεια και την επίδρασή της, στις ιδιότητες του σύνθετου υλικού [8].

Εν κατακλείδι η συνάφεια ίνων μήτρας, η διεπιφάνεια, είναι αυτή που επηρεάζει τα τελικά χαρακτηριστικά του συνθέτου υλικού, διότι αυτή είναι που επιτρέπει στο σύνθετο να συμπεριφερθεί ως ένα υλικό και όχι ως δύο διαφορετικά υλικά. Η διεπιφάνεια είναι αυτή που καθορίζει τις ιδιότητες του σύνθετου υλικού και λιγότερο η κύρια μάζα της μήτρας ή της ίνας, ως συνέπεια της καλής πρόσφυσης μεταξύ των δύο υλικών.

3.6. Μέθοδοι κατασκευής ενισχυμένων πολυμερών

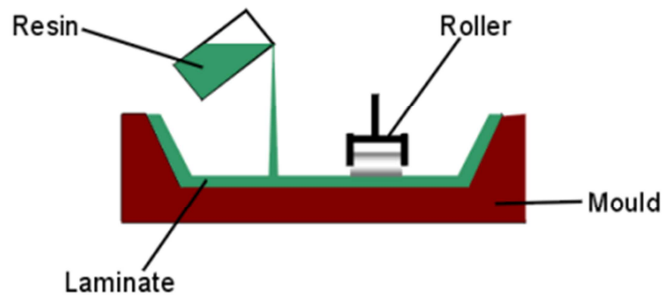
Ένα σύνθετο υλικό κατασκευάζεται με διάφορες μεθόδους. Οποιαδήποτε μέθοδος κατασκευής και αν χρησιμοποιηθεί πρέπει πρώτα να κατασκευασθεί ένα καλούπι, όπου στην συνέχεια ακολουθεί και η μέθοδος παραγωγής του προϊόντος [9]. Κάποιες από τις μεθόδους φαίνονται παρακάτω:

- Τεχνική επίστρωσης με το χέρι (Hand lay-up)
- Χύτευση σε καλούπι (RTM)
- Μορφοποίηση με εμβάπτιση (Pultrusion)
- Μορφοποίηση υπό κενό (RIFT)
- Αυτόκλειστος φούρνος (Autoclave)

3.6.1. Τεχνική επίστρωσης με το χέρι (Hand lay-up)

Η τεχνική επίστρωσης με το χέρι είναι μια διαδικασία ευρέως διαδεδομένη για κατασκευές μεγάλων επιφανειών όπως οι πισίνες και τα σκάφη τα οποία παράγονται

σε μικρές παρτίδες. Επίσης, με αυτήν την τεχνική τα σύνθετα υλικά κατασκευάζονται και στον κατασκευαστικό τομέα. Το μέσο ενισχύσεως, υπό τη μορφή στρώσεων ή υφάσματος, κατανέμεται εντός του καλουπιού, ή για εφαρμογές στον κατασκευαστικό τομέα στην τοιχοποιία. Στη συνέχεια, το μέσο ενίσχυσης διαποτίζεται με τη ρητίνη και κατόπιν απλώνεται με το χέρι με κυλινδρικά ρολά. Συνήθως ο πολυμερισμός γίνεται σε θερμοκρασίες δωματίου.



Σχήμα 3.4 Τεχνική επίστρωση με το χέρι

Οι τυπικές τιμές περιεκτικότητας ινών που στα σύνθετα υλικά με αυτή την τεχνική κυμαίνεται στο 25-30%. Σε μερικές περιπτώσεις, προκειμένου να βελτιωθεί η ποιότητα του τελικού συνθέτου, πραγματοποιείται εμποτισμός των υφασμάτων πριν από την τοποθέτησή τους, στο καλούπι, έτσι ώστε να επιτευχθεί η σωστή συνεργασία ίνας-ρητίνης, αυτό βοηθάει και την επίτευξη της αύξησης του ποσοστού περιεκτικότητας ινών σε 35-38%.

3.6.2 Χύτευση σε καλούπι (RTM)

Η χύτευση ρητίνης (RTM) έχει να κάνει με μία ειδική τεχνική που χρησιμοποιείται για την κατασκευή σύνθετων πολυμερών με έγχυση ρητίνης σε μια αποτύπωση καλουπιού που έχει το σχήμα του τμήματος που πρόκειται να κατασκευαστεί αφού προηγουμένως έχει εισαχθεί το μέσο ενίσχυσης. Το καλούπι αποτελείται από δύο μέρη. Μπορούν να υπάρχουν διαφορετικοί τύποι καλουπιών [9]. Τα πιο συνηθισμένα είναι αυτά που κατασκευάζονται από γυαλί ή μέταλλο.

Η διαδικασία χύτευσης συνοψίζεται ως εξής:

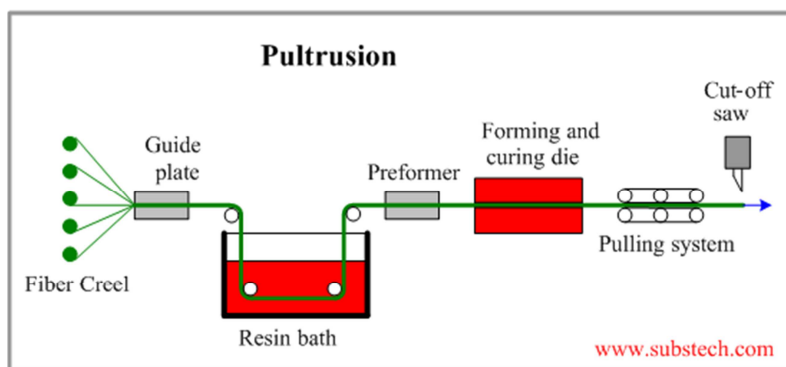
- ✓ Καθαρισμός καλουπιού
- ✓ Επίστρωση μέσου ενίσχυσης

- ✓ Εφαρμογή ρητίνης-επίστρωσης
- ✓ Κλείσιμο και κλείδωμα καλουπιού
- ✓ Έγχυση ρητίνης και πολυμερισμός
- ✓ Το άνοιγμα και η εξαγωγή του συνθέτου από το καλούπι
- ✓ Τερματισμός

Τα πρώτα δύο βήματα είναι κοινά για κάθε τεχνική κατασκευής συνθέτου. Πρόκειται κυρίως για μια ψυχρή διαδικασία, αν και το καλούπι μπορεί επίσης να προθερμανθεί για να επιταχύνει τη διαδικασία. Η υγρή ρητίνη εισέρχεται υπό πίεση στο καλούπι και κατανέμεται ομοιόμορφα στο καλούπι, δημιουργώντας ένα ομοιόμορφο τελικό πάχος και άριστη ποιότητα προϊόντος. Συνήθως, οι πιέσεις που ασκούνται για την έγχυση κυμαίνονται μεταξύ 0,5 και 4 bar και ο χρόνος έγχυσης κυμαίνεται μεταξύ 20 s με 2 min [10]. Αυτή είναι η τεχνική κατασκευής συνθέτων μεγάλης κλίμακας και την συναντά κανείς σε βιομηχανίες, όπου υπάρχει ανάγκη για μεγάλη παραγωγή.

3.6.3. Μορφοποίηση με εμβάπτιση (pultrusion)

Η μορφοποίηση με εμβάπτιση υποδηλώνει ότι οι ίνες του συνθέτου πριν κατασκευαστεί περνάνε από μία διαδικασία εμβάπτισης. Σε ένα ειδικά διαμορφωμένο σύστημα που υπάρχει ένα σύστημα περιτύλιξης το οποίο οδηγεί την ίνα μέσα από ένα δοχείο με πολυμερές σε μορφή γέλης, στάδιο εμβάπτισης. Στην συνέχεια, περνάει μέσα από ένα καλούπι στο οποίο εκχύεται η μήτρα και μετά προχωράει στο στάδιο της σκλήρυνσης. Η τεχνολογία αυτή χαρακτηρίζεται από συνεχή παραγωγή. Όταν το σύστημα είναι εφοδιασμένο με αυτοματοποιημένο κοπτικό πριόνι, η παραγωγή απαιτεί την ανθρώπινη παρουσία σε όλα τα στάδια, αλλά περιορίζεται στην εκκίνηση του συστήματος και στον έλεγχο πιθανών διακοπών ισχύος ή στο στάδιο εμποτισμού.



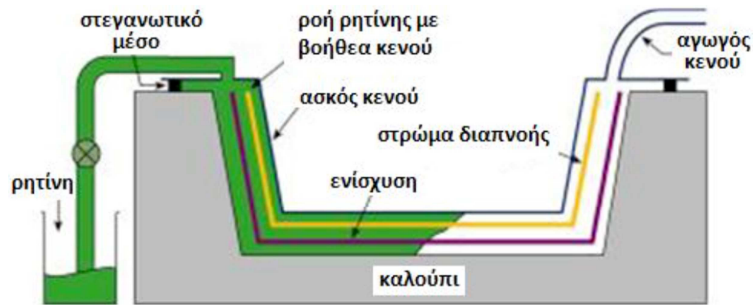
Σχήμα 3.5 Διάταξη Μορφοποίησης με εμβάπτιση

Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται για να κατασκευαστούν κυρίως σύνθετα υλικά σε σχήμα ράβδου κυλινδρικής διατομής είτε τετράγωνης. Αυτά τα σύνθετα έχουν υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό και παράλληλα μπορούν να συνδυάσουν και άλλες σημαντικές ιδιότητες, όπως ηλεκτρική μόνωση, αντοχή στη διάβρωση, χαμηλό βάρος οι οποίες οδηγούν σε εφαρμογές όπως στήλες μεταφοράς καλωδίων, μπάρες, μεγάλους σωλήνες για σταθμούς επεξεργασίας λυμάτων. Βρίσκουν επίσης εφαρμογή ως εξαρτήματα σε καταστρώματα και γέφυρες, σε ζυγαριές, υποδοχές σύνδεσης, σε κουφώματα, κεραίες ασυρμάτων (CB), δομικά δοκάρια και πολλά άλλα [10].

3.6.4. Μορφοποίηση υπό κενό (RIFT)

Η διαδικασία μορφοποίησης υπό κενό (RIFT), είναι μια διαφορετική εκδοχή της χύτευσης σε καλούπι (RTM), αντικαθιστώντας το ένα μέρος του σκληρού καλουπιού με έναν εύκαμπτο πολυμερικό σάκο (φιλμ), όπου σε συνθήκες κενού η ρητίνη διαχέεται ομοιόμορφα στο καλούπι καθιστώντας την τεχνική αυτή πιο αποδοτική και μειώνοντας την έκλυση πτητικών αερίων. Ο εμποτισμός γίνεται με δύο διαφορετικούς τρόπους: κάθετα προς την διάταξη του οπλισμού ή παράλληλα προς τον οπλισμό

Σχήμα 3.6.



Σχήμα 3.6 Διάταξη μορφοποίησης υπό κενό

Τα εργαλεία που χρησιμοποιούνται για Μορφοποίηση υπό κενό είναι:

- Σκληρό καλούπι
- Αντλία κενού
- Σακούλα/Φίλμ κενού (Vacuum bag)
- Ακροφύσια

Σημειώνεται, ότι μεταξύ του καλούπιού και της αντλίας κενού τοποθετείται ειδικά διαμορφωμένο σύστημα για τη συλλογή της περίσσειας ρητίνης που περισυλλέγεται, κατά τη δημιουργία κενού, από το καλούπι και για την πρόληψη προβλημάτων κατά τη λειτουργία της αντλίας. Οι σακούλες που χρησιμοποιούνται για το RIFT είναι γενικά τεσσάρων διαφορετικών τύπων: νάυλον, πολυπροπυλενίου, σιλικόνης και πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας, δεδομένου ότι οι πιέσεις που ασκούνται είναι γενικά χαμηλές.

3.6.5. Αυτόκλειστος φούρνος

Η τεχνική του αυτόκλειστου φούρνου είναι μια παρόμοια διάταξη με αυτή της μορφοποίησης υπό κενό, αλλά το καλούπι βρίσκεται σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων. Στην ουσία, τέτοιου είδους φούρνοι δημιουργούν τις κατάλληλες συνθήκες που απαιτούνται για τη σκλήρυνση του συνθέτου, αφού μπορεί να ελεγχθεί η πίεση του κενού η θερμοκρασία σκλήρυνσης και ο ρυθμός της θέρμανσης [11].

Ένας κύκλος σε αυτόκλειστο φούρνο απαιτεί μικρό ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας μέχρι την επιθυμητή τιμή, στη συνέχεια παραμονή στη σταθερή υψηλή θερμοκρασία ώστε να επέλθει η σκλήρυνση της ρητίνης και τέλος, μείωση της

θερμοκρασίας περιβάλλοντος, με μικρό ρυθμό πτώσης. Οι χαμηλοί ρυθμοί απαιτούνται κυρίως για να υπάρχει ομοιόμορφη διαστολή και συστολή των διαφορετικών υλικών του καλουπιού και του εξαρτήματος.



Σχήμα 3.7 Αυτόκλειστος φούρνος κατασκευής συνθέτων υλικών

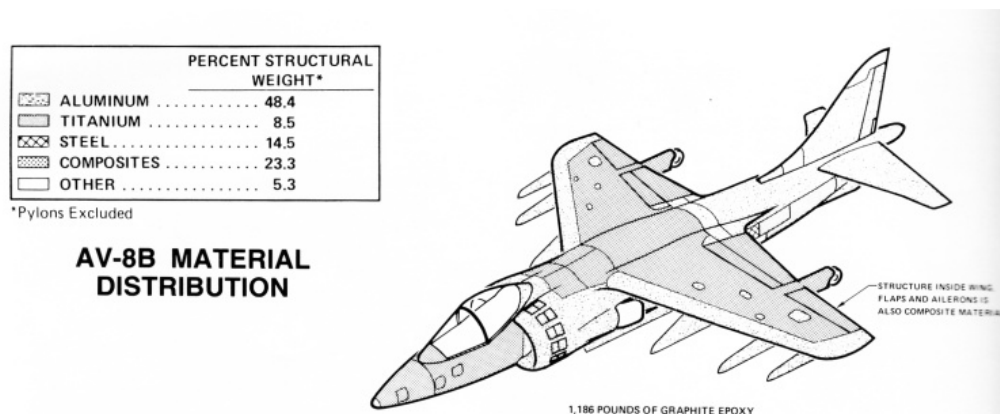
3.7. Εφαρμογές Συνθέτων υλικών

Στο Κεφάλαιο 2.7.3. παρουσιάστηκαν κάποιες από τις εφαρμογές συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας με ίνες άνθρακα ως μέσο ενίσχυσης. Οι εφαρμογές τους είναι πάρα πολλές από τις οποίες μερικές θα παρουσιαστούν παρακάτω. Μετά τον Β' παγκόσμιο πόλεμο υπήρχε μεγάλη ανάπτυξη των σύνθετων υλικών και εξέλιξη κυρίως στην αεροδιαστημική βιομηχανία. Σήμερα τα σύνθετα υλικά έχουν βρει πληθώρα εφαρμογών σε πολλούς και διαφορετικούς τομείς, από πράγματα καθημερινής χρήσης μέχρι πυραύλους και διαστημικά οχήματα.

3.7.1 Αεροναυπηγική

Η ανάπτυξη σε αυτό τον τομέα ξεκίνησε από στρατιωτικές εφαρμογές και από έρευνες που χρηματοδοτούσε η NASA. Τα σύνθετα υλικά στα αεροπλάνα βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορα μέρη, όπως πόρτες, μέρη φτερών, σταθεροποιητές πτήσης, πηδάλια, καθίσματα κλπ. Η χρήση τους έχει σαν αποτέλεσμα την σημαντική μείωση βάρους και του κόστους κατασκευής αλλά παράλληλα διατηρήθηκαν οι εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες τους.

Ευρέως διαδεδομένη είναι η χρήση τους στα μαχητικά αεροπλάνα, για παράδειγμα το AV-8B, το οποίο εμφανίστηκε Ιανουάριο του 1985, χρησιμοποιεί εκτενώς σύνθετα γραφίτη - εποξειδικών ρητινών. Η χρήση αυτών των συνθέτων ανέρχονται στο 86% περίπου του βάρους του αεροσκάφους (590 Kg) [12].



Σχήμα 3.8 Μαχητικό αεροπλάνο AV-8B [13]

Επίσης, στην πορεία τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιήθηκαν και σε κατασκευές ελικοπτέρων, μαχητικών και μη. Συγκεκριμένα χρησιμοποιούνται εποξειδικές ρητίνες ενισχυμένες με ίνες άνθρακα αλλά και με ίνες βορίου, υάλου, γραφίτη και Kevlar. Τα ποσοστά βάρους των συνθέτων στην αεροναυπηγική αγγίζουν μέχρι και το 30% του συνολικού. Η μείωση βάρους σε αυτόν τον τομέα είναι πολύ σημαντικός διότι παράλληλα μειώνεται η κατανάλωση καυσίμου και ανάλογα με την χρήση αυξάνεται ή μειώνεται οι ισχύς των κινητήρων [12].

3.7.2. Πυραυλικές εφαρμογές

Στους πυραύλους προτιμούνται τα σύνθετα υλικά φαινολικής μήτρας τα οποία προσδίδουν υψηλές μηχανικές ιδιότητες και παράλληλα θερμοανθεκτικότητα. Όμως πύραυλοι όπως οι Trident-I και Pershing II χρησιμοποιούν σύνθετα από εποξειδικές ρητίνες με ίνες άνθρακα και αραμιδικές (Kevlar). Επίσης, και σε πυραυλικές εφαρμογές το βάρος είναι ένας παράγοντας όπου παίζει σημαντικό ρόλο και συνέχεια δημιουργούνται τεχνολογίες για την ελάττωσή του [14].

3.7.3. Αεροδιαστημική, Δορυφόροι και συστήματα επικοινωνιών

Τα διαστημικά οχήματα είναι ένας τομέας όπου τα σύνθετα υλικά βρίσκουν πολλές εφαρμογές λόγω των ιδιοτήτων τους. Ιδιότητες όπως η διαστασιακή σταθερότητα είναι συχνά μία βασική απαίτηση σε αυτές τις εφαρμογές λόγω των υψηλών θερμοκρασιακών εναλλαγών στο διάστημα και της ανάγκης για διατήρηση άριστων συστημάτων επικοινωνίας και πλεύσης. Ιδιαίτερα κατάλληλα για διαστημικά οχήματα είναι σύνθετα ενισχυμένα με ίνες άνθρακα και αραμιδικές ίνες (Kevlar) [12].

Οι δορυφόροι επίσης χρειάζονται υψηλές μηχανικές αντοχές λόγω πιέσεων και χαμηλή θερμική διαστολή, αυτά επιτυγχάνονται στις κατασκευές δορυφόρων με την χρήση υψηλού μέτρου ελαστικότητας συνθέτων υλικών από εποξειδικές ρητίνες με ίνες άνθρακα. Η χρήση των ινών άνθρακα συνέβαλαν στην μείωση του βάρους κατά 50% έναντι της αντίστοιχης κατασκευής από αλουμίνιο. Τα σύνθετα υλικά έχουν γίνει τα βασικά υλικά επίσης για κεραίες διαστημικών οχημάτων, παράδειγμα το σύστημα επικοινωνίας (κεραία) του Voyager, διαμέτρου 3.7 μέτρων κατασκευασμένο από εποξειδική ρητίνη με ίνες άνθρακα που είναι μία από τις μεγαλύτερες κεραίες πτήσης από σύνθετα που έχει κατασκευαστεί [15].

3.7.4. Αυτοκινητοβιομηχανία

Η αυτοκινητοβιομηχανία επιδιώκει την χρησιμοποίηση αυτών των υλικών για τον σκελετό, τις πόρτες, τους τροχούς, τα φρένα ακόμη και για την αντικατάσταση εσωτερικών τμημάτων της μηχανής. Περισσότερο από 50 kg ινών άνθρακα υπολογίζεται ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή κάθε αυτοκινήτου με σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας όχι μόνο κατά την κατασκευή του αυτοκινήτου, αλλά ακόμη περισσότερο κατά τη χρήση του, λόγω μικρότερης καταναλώσεως καυσίμου, εφόσον τέτοια υλικά αντικαταστήσουν αντίστοιχα μεταλλικά τμήματα [16].

Τα σύνθετα υλικά έχουν επιτρέψει στην αυτοκινητοβιομηχανία να χαμηλώσουν την κατανάλωση καυσίμου λόγω του χαμηλού ειδικού βάρους τους. Τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας δεν έχουν αντοχή σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και είναι ένας τομέας που ερευνάται για την αντικατάσταση εξαρτημάτων στον κινητήρα των αυτοκινήτων. Παρόλα αυτά χρησιμοποιούνται για την κατασκευή μερών όπως προφυλακτήρες, άξονες οδήγησης, ταμπλό οργάνων, ελαστικών, καπό, αεροτομές, πλαίσια οροφής και γενικά εξωτερικά μέρη του αυτοκινήτου. Τελευταία η χρήση τους διευρύνεται στην κατασκευή αεραγωγών, βαλβίδων, γρاناζιών και σε κύρια μέρη του

αμαξώματος από φαινολική πολυμερική μήτρα. Σε φορτηγά μεγάλων όγκων είναι δυνατή η μείωση του βάρους μέχρι και 80% με τη χρήση συνθέτων πολυμερικής μήτρας με ίνες άνθρακα αντί για μέταλλα. Η χρήση σε αυτοκίνητα της Formula 1 είναι καθιερωμένη, αφού όλο το σασί είναι κατασκευασμένο από φαινολικές και εποξειδικές ρητίνες και ίνες άνθρακα [17].

3.7.5. Ναυπηγική

Η χρήση των συνθέτων στην ναυπηγική έχει βρει εφαρμογές από κατασκευές βαρκών μέχρι και πλοίων του πολεμικού ναυτικού. Τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται και ως υλικά επισκευής σε γέφυρες προβλήτες και αποβάθρες. Για μικρά σκάφη, ιστιοπλοϊκά και ταχύπλοα χρησιμοποιούνται κυρίως εποξειδικές και πολυεστερικές μήτρες με ίνες άνθρακα και υάλου [18].

Όσον αφορά στο μηχανολογικό εξοπλισμό τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται σε προπέλες όπου πλεονεκτούν λόγω βάρους έναντι του χάλυβα και λόγω της μειωμένης γαλβανικής διάβρωσης, σε καλώδια εξαιτίας της αγωγιμότητας των ινών άνθρακα, σωληνώσεις, αντλίες, βαλβίδες, εναλλάκτες θερμότητας, με στόχο την μείωση του βάρους και την μείωση της διάβρωσης [18].

3.7.6. Αθλητικά είδη

Πολλά όργανα για διάφορα αθλήματα έχουν κατασκευασθεί από σύνθετα υλικά με ίνες άνθρακα και αραμιδικές ίνες. Σύνθετα υλικά από εποξειδική ρητίνη και ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται ευρέως για την κατασκευή μπαστουινιών του γκολφ, ρακετών του τένις, κονταριών του επί κοντώ, μπαστούνια, ποδηλάτων, σανίδων του σκι, καλαμιών για ψάρεμα, τόξων ακόμα και αγωνιστικά σκάφη ιστιοπλοΐας, καταμαράν, καγιάκ και κανό [19].

Σήμερα η χρήση ινών άνθρακα με εποξειδικές ή φαινολικές ρητίνες για την κατασκευή σκελετών αγωνιστικών αυτοκινήτων και αγωνιστικών ποδηλάτων και μοτοσικλετών έχει αντικαταστήσει την χρήση αλουμινίου.

3.7.7. Ιατρικές εφαρμογές

Τα σύνθετα υλικά βρίσκουν εκτεταμένες χρήσεις στο χώρο των βιοϊατρικών εφαρμογών λόγω της μεγάλης ευελιξίας που παρουσιάζουν κατά το σχεδιασμό και της δυνατότητας ρύθμισης των ιδιοτήτων, ώστε να ανταποκρίνονται στις σύγχρονες

απαιτήσεις. Οι χρήσεις τους αφορούν κυρίως προσθετικές εργασίες αλλά συχνά αναφέρονται και ως εμφυτεύματα. Για παράδειγμα έχει μελετηθεί η χρησιμοποίηση συνθέτων υλικών με ίνες άνθρακα σε μήτρες θερμοπλαστικές, όπως πολυσουλφόνες και πολυ(αρύλ-αιθερ-αιθεροκετόνη) για οστεοσύνθεση. Το μεγάλο πλεονέκτημα τέτοιων υλικών είναι ότι παρουσιάζουν υψηλή αντοχή και ακαμψία χαμηλότερη από τα κεραμικά και μέταλλα, τα οποία εμφανίζουν 10 έως 40 φορές υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας απ' ό,τι τα οστά και επηρεάζουν δυσμενώς τη λειτουργικότητα της περιοχής όπου έγινε η πρόσθεση [19,20].

3.7.8. Κατασκευαστικός τομέας

Τα σύνθετα υλικά που χρησιμοποιούνται σήμερα στις κατασκευές αποτελούνται από ίνες υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό εμποτισμένες με θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη. Οι συνήθεις ίνες είναι ίνες άνθρακα ή αραμιδικές ίνες ή ίνες υάλου. Οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται πλέον ευρέως λόγω των μεγάλων τιμών του μέτρου ελαστικότητας, καθώς και τις μικρές τιμές της αστοχίας τους. Αποτελεί λύση για εξειδικευμένες απαιτήσεις, όπως για κατασκευές σε ιδιαίτερα έντονο διαβρωτικό περιβάλλον (π.χ. σε λιμενικά έργα) ή σε κατασκευές όπου απαιτούν χαμηλή ηλεκτρική ή θερμική αγωγιμότητα, καθώς και σε στοιχεία που γειτνιάζουν με εξοπλισμό ευαίσθητο στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Μία ακόμη ιδιαίτερη χρήση των σύνθετων υλικών αποτελεί η εφαρμογή τους ως τένοντες προέντασης [18].

Βιβλιογραφία

- [1] D. Brigante, *New Composite Materials: Selection, Design, and Application*, Springer International Publishing Switzerland 2014
- [2] Παλαιά Διαθήκη, Έξοδος 5:7
- [3] <http://www.biographyonline.net/business/cai-lun.html>
- [4] Ιωάννης Χρ. Σιμιτζής, *Τεχνολογία Προηγμένων Πολυμερών και Σύνθετων Υλικών*, 64, 2002
- [5] G.D.M Disalvo, S.M Lee, "Fracture Tough Composites – The Effect of Toughened Matrices on the Mechanical Performance of Carbon Fibers Reinforced Laminates", *SAMPE Quaterly*, 1983
- [6] Tamin M.N, *Damage and Fracture of Composite Materials and Structures*, Springer, 2012
- [7] David A. Jesson, John F. Watts, *The Interface and Interphase in Polymer Matrix Composites: Effect on Mechanical Properties and Methods for Identification* *Polymer Reviews*, 52:3-4, 321-354, 2012

- [8] L.T. Drazal, "The Polymer-Matrix Interphase and Adhesion in Composite Materials", The Adhesion Society, 1993
- [9] http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/C1_Sintheta_ilika.pdf
- [10] F. C. Campbell, Structural Composite Materials, ASM International, 2010
- [11] Sohail Rana, Raul Figueiro, Fibrous and Textile Materials for Composite Applications, Textile Science and Clothing Technology, Springer Singapore, 2016.pdf
- [12] K.Brunch, "Experiences in FRG in Aerospace Applications", Carbon Fibres and Their Composites. Springer, Berlin, Heidelberg, 1985
- [13] <http://www.ausairpower.net/AADR-Composites-1980.html>
- [14] George P. Sutton, Oscar Biblarz, Rocket Propulsion Elements, Wiley, 2016
- [15] Ru-Min Wang Shui-Rong Zheng Yujun George Zheng, Polymer Matrix Composites and Technology, Woodhead Publishing, 2011
- [16] P.K. Mallick, Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design, Third Edition, CRC Press, 2007
- [17] Jackie D. Rehkopf, Automotive Carbon Fiber Composites: From Evolution to Implementation, SAE International, 2012
- [18] Jasper Graham-Jones,John, Marine Applications of Advanced Fibre-reinforced Composites, Woodhead Publishing, 2015
- [19] Peter Morgan, Carbon Fibers and Their Composites, CRC Press, 2005
- [20] P. Christel, L. Claes, S A. Brown, Carbon-Reinforced Composites in Orthopedic Surgery, Orthopedic Applications, p.499-503

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΕΡΛΙΤΗΣ

4.1. Γενικά

Ο περλίτης είναι ένα πολύ ελαφρύ καθαρό ανόργανο υλικό που δημιουργείται με την άμεση ψύξη λάβας ή μάγματος καθώς ρέει σε υδάτινες περιοχές όπως σε λίμνες ή θάλασσες. Όταν αναφερόμαστε στον περλίτη συνήθως έχουμε στο μυαλό μας τον διογκωμένο περλίτη, ο οποίος διαστέλλεται από την κατεργασία του σε μια ορισμένη θερμοκρασία. Ο διογκωμένος περλίτης χρησιμοποιείται ευρέως σε διάφορων τύπων εφαρμογές λόγω του χαμηλού βάρους του, της μη τοξικότητας του, της καλής θερμομονωτικής ικανότητας που έχει λόγω των πόρων και της ακαυστότητάς του. Αυτά τα χαρακτηριστικά δίνουν την δυνατότητα για διάφορες εμπορικές εφαρμογές όπως οικοδομικά υλικά, αγροτικά υλικά ακόμα και ειδικές εφαρμογές σε βαριές βιομηχανίες [1].

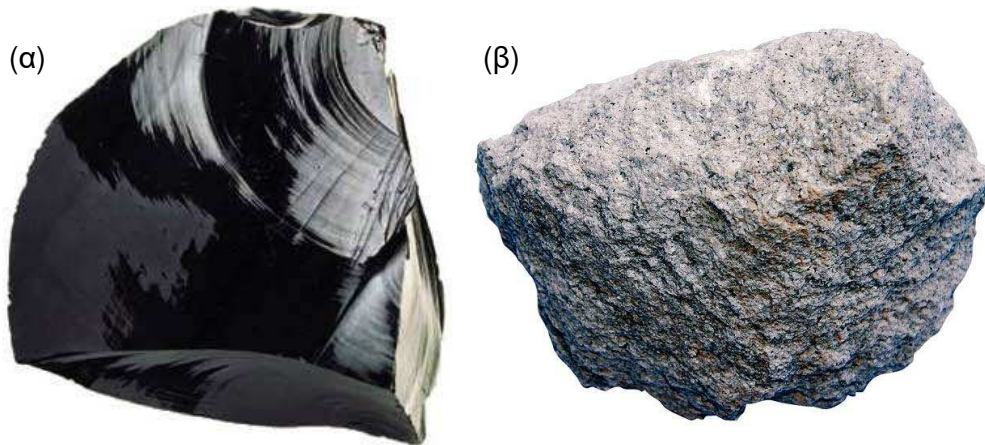
Η παραγωγή περλίτη ανά τον κόσμο είναι μεγάλη και φτάνει στους 2.680.000 τόνους παγκοσμίως (στοιχεία για το 2015). Πρωταγωνιστικό ρόλο παίζουν οι μεσογειακές χώρες αφού στην πρώτη θέση βρίσκεται η Τουρκία και στη δεύτερη η Ελλάδα με 1.100.00 και 700.000 τόνους αντίστοιχα. Την τρίτη θέση καταλαμβάνει η Αμερική με ετήσια παραγωγή περλίτη 483.000 τόνους (στοιχεία για το 2015) [2].

4.2. Παραγωγή Περλίτη

Ο περλίτης είναι ένα φυσικό ορυκτό ηφαιστειακής προέλευσης. Η πρώτη ύλη είναι οψιδιανός (ηφαιστειακό γυαλί), από το οποίο με την ενυδάτωσή του παράγεται ο περλίτης. Ο περλίτης έχει άμορφη δομή και σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε νερό που φτάνει έως και 2-5% κ.β. [1]. Μία τυπική χημική ανάλυση του περλίτη φαίνεται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1 Χημική ανάλυση περλίτη

Χημική Ένωση	Ποσοστό
SiO ₂	76,1 %
Al ₂ O ₃	13,78 %
TiO ₃	0,13 %
Fe ₂ O ₃	1,25 %
CaO	1,20 %
MgO	0,56 %
Na ₂ O	3,76 %
K ₂ O	3,12 %
S	0,018 %



Σχήμα 4.1 (α) Οψιδιανός (β) Περλίτης[3]

Για την παραγωγή διογκωμένου περλίτη Σχήμα 4.2(α) ο ακατέργαστος περλίτης Σχήμα 4.1(β) θερμαίνεται σε θερμοκρασίες από 850 °C έως 1000 °C, που προσεγγίζουν την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, T_g , του υλικού. Για την ολοκλήρωση της διόγκωσης, το πέτρωμα είτε προθερμαίνεται στους 430 °C, είτε τροφοδοτείται απευθείας σε κάμινο στην οποία η θερμοκρασία είναι από 760 °C μέχρι και 980 °C. Κατά συνέπεια, το υλικό μαλακώνει και το νερό εξατμίζεται δημιουργώντας ένα μεγάλο αριθμό μικροσκοπικών πόρων.

Αφού το νερό έχει απομακρυνθεί, η πορώδης δομή του ψύχεται κάτω από καθορισμένες συνθήκες και ανακτά την μηχανική σταθερότητά του. Το ορυκτό οδηγείται έξω από την κάμινο και μεταφέρεται μέσα σε κυκλώνα όπου οι κόκκοι του ταξινομούνται με βάση το μέγεθός τους ενώ ταυτόχρονα, η σκόνη απομακρύνεται

από τα απαέρια της διαδικασίας με την χρήση ειδικών φίλτρων ή αποκονιωτών [4]. Ως αποτέλεσμα της όλης διαδικασίας, ο όγκος μπορεί να αυξηθεί κατά ένα συντελεστή 7 έως 20 φορές σε σύγκριση με την πρώτη ύλη, και η πυκνότητα του μπορεί να είναι μεταξύ $\rho = 30 \text{ kg/m}^3 - 240 \text{ kg/m}^3$ από αρχική $\rho = 1100 \text{ kg/m}^3$ (αδιόγκοτου περλίτη) [5]. Η χαμηλή πυκνότητα και αντίστοιχα το υψηλό πορώδες ($0,75 \leq \Psi \leq 0,97$) είναι δύο πολύ χαρακτηριστικές ιδιότητες του διογκωμένου περλίτη, οι οποίες τον καθιστούν κατάλληλο για εφαρμογές που απαιτείται καλή μόνωση. Το μέγεθος των πόρων επιδρά σημαντικά στην πίεση του αέρα που περνά από τους πόρους και κατά συνέπεια στη θερμική αγωγιμότητα [6].



Σχήμα 4.2 (α) Διογκωμένος περλίτης (β) Σκόνη περλίτη[7]

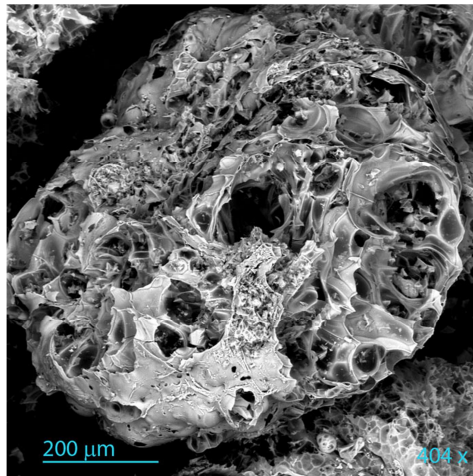
4.3. Ιδιότητες και εφαρμογές

Ο περλίτης είναι ένα ελαφρύ υλικό με μεγάλο όγκο σε σχέση με το βάρος του και αυτό οφείλεται στο πορώδες του. Ως ελαφρύ υλικό χρησιμοποιείται ως πρόσθετο σε διάφορες κατασκευές για να μειωθεί αισθητά το βάρος της κατασκευής. Είναι ένα ορυκτό άκαυστο και χημικά ουδέτερο και αυτό τον καθιστά μη τοξικό, η θερμοκρασία που αντέχει μπορεί να φτάσει και τους $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Η πιο συνηθισμένη εφαρμογή του ανήκει στον τομέα της κατασκευής λόγω των θερμομονωτικών ιδιοτήτων που αποδίδεται στο πορώδες του. Οι θερμομονωτικές του ιδιότητες οφείλονται επίσης στο πορώδες του, το οποίο οποίο δεν επιτρέπει την μεταφορά θερμότητας. Επιπλέον, το υλικό είναι ασθενώς υγροσκοπικό, καθώς το κλάσμα των ανοιχτών πόρων είναι σχετικά χαμηλό [8]. Σημειώνεται ότι η υγρασία μπορεί να αυξήσει δραματικά τη θερμική αγωγιμότητα

Στον τομέα της κατασκευής, όπως προαναφέρθηκε, χρησιμοποιείται κυρίως λόγω των μονωτικών του ιδιοτήτων. Οι πόροι του μπετόν συμπληρώνονται από τον περλίτη ο οποίος προσδίδει θερμομόνωση αλλά και ηχομόνωση. Χρησιμοποιείται ευρύτατα ως υποδαπέδια μόνωση, ή μίξη με τσιμέντο πόρτλαντ για την παραγωγή περλομπετόν. Το περλομπετόν είναι ένα πολύ καλό μονωτικό αλλά ταυτόχρονα ελαφρύ δομικό υλικό, το οποίο είναι και πυράντοχο, ανθεκτικό στην θλίψη και έχει μεγάλη διάρκεια ζωής. Ως εκ τούτου, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ακόμα και για εσωτερική κάλυψη καμινάδων, για μονώσεις οροφής, καθώς και υποδαπέδεις μονώσεις.

Η ιδιότητα του περλίτη να αντέχει σε υψηλές θερμοκρασίες και να λειτουργεί ως θερμομονωτικό βρίσκει εφαρμογές στην βιομηχανία πυρίμαχων υλικών, στην κρυογενετική αλλά και στα χυτήρια μετάλλων καθώς εμποδίζει την μετάδοση της θερμότητας και διατηρεί τα υγρά και τα αέρια σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Στην κηπουρική, το χώμα μπορεί να αναμιχθεί με διογκωμένο περλίτη για να μειωθεί η συμπίκνωση και να βελτιωθεί η διαπερατότητά του από τον αέρα. Μια ακόμα εφαρμογή του περλίτη σχετίζεται με τη βιομηχανία ποτών όπου χρησιμοποιείται εκτεταμένος περλίτης για σκοπούς φιλτραρίσματος σε πολλές διαδικασίες παραγωγής [9].



Σχήμα 4.3 Κόκκος περλίτη από SEM [10]

Βιβλιογραφία

- [1] Mahir Alkan, Mehmet Dogan, Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Volume 6, Balikesir University, Turkey, 4484-4494, 2006
- [2] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/perlite/mcs-2016-perli.pdf>
- [3] https://www.perlite.org/library-perlite-info/general-info/PhysicalCharacteristics_Perlite.pdf
- [4] <https://www3.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch11/final/c11s30.pdf>
- [5] Maxim, L. Daniel; Niebo, Ron; McConnell, Ernest E. "Perlite toxicology and epidemiology – a review". Inhalation Toxicology. 26 (5): 259–270, (2014).
- [6] Wallace P. Bolen Perlite USGS 2009 Minerals Yearbook
- [7] http://produto.mercadolivre.com.br/MLB-738083368-perlita-expandida-agricola-pac-solo-cultivo-indoor-15-litros-_JM
- [8] Europerl, Stauss-Perlite GmbH: Informationsblatt Technoperl® - C 1,5. http://www.europerl.at/fileadmin/downloads/Europerl/Allgemein/Andere_Sprachen/Cryogenic_Europerl_englisch__1.4.pdf (July 28, 2011).
- [9] <https://www.perlite.org/industry/filtration-perlite.html>
- [10] http://www.perlite.it/vedit/15/img_download/Scheda-tecnica-caratteristiche-perlite-espansa.pdf

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

5.1. Σκοπός

Οι τεχνολογικές εφαρμογές των συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας ενισχυμένων είτε με ίνες άνθρακα είτε με ύφασμα άνθρακα διευρύνονται ταχύτατα με αποτέλεσμα σήμερα να υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον ώστε αυτά τα υλικά εκτός από υψηλές τιμές μηχανικών ιδιοτήτων (όπως αντοχή σε κάμψη και αντοχή σε διάτμηση) να συνδυάζουν ταυτόχρονα με τις μηχανικές και καλές θερμικές ιδιότητες, όπως θερμοανθεκτικότητα, μονωτικές ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες κλπ.

Ως θερμομονωτικά, θεωρούνται τα υλικά που εμφανίζουν συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας (λ) μικρότερο του 0.1 W/mK. Η θερμική αγωγιμότητα ενός θερμομονωτικού υλικού εξαρτάται από τον όγκο του περικλειόμενου αέρα στους πόρους του υλικού, το μέγεθος και τη δομή των πόρων, την περιεκτικότητα σε υγρασία κλπ. Τα θερμομονωτικά υλικά διαχωρίζονται σε δύο κατηγορίες τα ανόργανα και τα οργανικά υλικά. Οργανικά θερμομονωτικά υλικά αποτελούν τα πολυμερή υλικά, όπως είναι η πολυουρεθάνη, το εξηλασμένο ή/και διογκωμένο πολυστυρένιο, οι φαινολικές ρητίνες (βακελίτης), κυρίως σε αφρώδη μορφή κλπ. Οι ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΐδης, εμφανίζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, αλλά και θερμικές (μονωτικές) ιδιότητες και θερμοανθεκτικότητα, σε αντίθεση με τις εποξειδικές ρητίνες. Οι φαινολικές ρητίνες κατατάσσονται στις ρητίνες οι οποίες θεωρούνται θερμοανθεκτικές επειδή αντέχουν σε θερμοκρασίες μέχρι 250 °C. Όταν καίγονται, παράγουν σχετικά χαμηλές ποσότητες καπνού και αυτός είναι ένας λόγος που χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην κατασκευή αμαξωμάτων για τρένα και λεωφορεία.

Ο περλίτης είναι ανόργανο ηφαιστειακό υλικό, το οποίο με κατάλληλη διαδικασία μετατρέπεται σε υλικό με χαμηλό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας και χρησιμοποιείται ως θερμομονωτικό υλικό. Ο περλίτης σε διογκωμένη μορφή προσφέρει θερμική μόνωση, αντοχή στη φωτιά και άλλες επιθυμητές ιδιότητες, όταν χρησιμοποιείται σε τσιμέντο πόρτλαντ ή σε μείγματα βασιζόμενα σε γύψο. Οι θερμικές και ήχομονωτικές ιδιότητες του περλίτη σε συνδυασμό με τη χαμηλή πυκνότητά του, τον καθιστούν ένα εξαιρετικό υλικό για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα πρόσθετο που να συνεισφέρει αποτελεσματικά στη μείωση του βάρους του συνθέτου υλικού, στις θερμομονωτικές και θερμοανθεκτικές ιδιότητές του, καθώς και στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων της πολυμερικής μήτρας. Επιπλέον, ως ανόργανο υλικό σε περίπτωση πυρκαγιάς συνεισφέρει στον περιορισμό των

εκλυόμενων αερίων, στην παρεμπόδιση της διάδοσης της φλόγας και της εξάπλωσης της πυρκαγιάς.

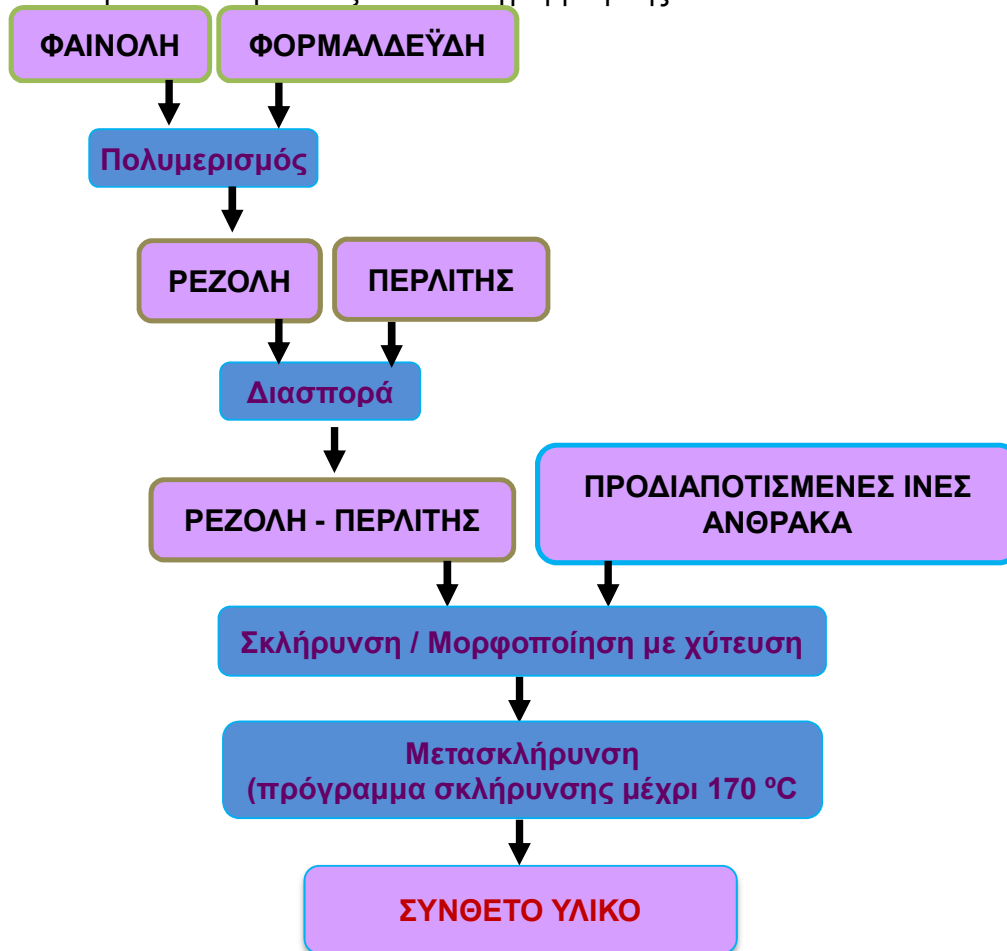
Στόχος της παρούσης εργασίας είναι η κατασκευή συνθέτου υλικού πολυμερικής μήτρας, το οποίο να έχει υψηλές μηχανικές ιδιότητες σε συνδυασμό με καλή θερμοανθεκτικότητα και ικανοποιητικές θερμομονωτικές ιδιότητες. Για αυτό το σκοπό επιλέγονται κατ'αρχήν θερμοανθεκτικά συστατικά του συνθέτου υλικού και συγκεκριμένα: α) ρητίνη φαινόλης-φορμαλδεϋδης περίπτωση ρεζόλης ως μήτρα, β) ίνες άνθρακα ως μέσον ενισχύσεως και γ) περλίτης ως συστατικό με χαμηλό συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας. Δεδομένου ότι η ρεζόλη σκληρύνεται και μορφοποιείται από υγρή φάση, για λόγους σύγκρισης σχετικά με την σκλήρυνση, κατασκευάστηκαν και δοκίμια με την αντίστοιχη ρητίνη φαινόλης-φορμαλδεϋδης / περίπτωση νεολάκης, η οποία σκληρύνεται και μορφοποιείται από στερεή φάση.

Πιο συγκεκριμένα παρασκευάζεται εργαστηριακά ρητίνη φαινόλης-φορμαλδεϋδης (ρεζόλη) και ακολούθως κατασκευάζονται σύνθετα υλικά αποτελούμενα από ρητίνη φαινόλης- φορμαλδεϋδης (ρεζόλης), ίνες άνθρακα σε αναλογία 7.5% κ.ό. και περλίτη σε αναλογία 10% κ.β. Η κατασκευή των δοκιμίων των σύνθετων υλικών περιλαμβάνει την κατασκευή δοκιμίων με την μέθοδο της προδιαπότισης σε διάλυμα ρητίνης φαινόλης-φορμαλδεϋδης με διαλύτη, με την οποία προκύπτουν ελάσματα / στρώσεις. Ακολούθως αυτά τοποθετούνται επάλληλα μέσα σε κατάλληλο αυτοσχέδιο κλειστό καλούπι, με το οποίο κατασκευάζονται συμπαγή δοκίμια με ταυτόχρονη σκλήρυνση της ρητίνης (δημιουργία διασταυρώσεων πλέγματος σε μοριακό επίπεδο).

Κατόπιν προσδιορίζονται οι μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών και συγκεκριμένα η αντοχή σε κάμψη και η αντοχή σε διάτμηση, λαμβάνονται φωτογραφίες των δοκιμίων μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σαρώσεως (SEM) συμπεριλαμβανομένης στοιχειακής αναλύσεως (EDS) και προσδιορίζεται η θερμοανθεκτικότητά τους, καθώς επίσης και ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητάς τους με τη βοήθεια κατάλληλης διάταξης. Τέλος προσδιορίζεται η αντοχή στους 200 °C των επί μέρους συστατικών υλικών των συνθέτων υλικών με προσδιορισμό της απώλειας βάρους τους. Τα αποτελέσματα συσχετίζονται και σχολιάζονται.

5.2 Διαγράμματα Ροής

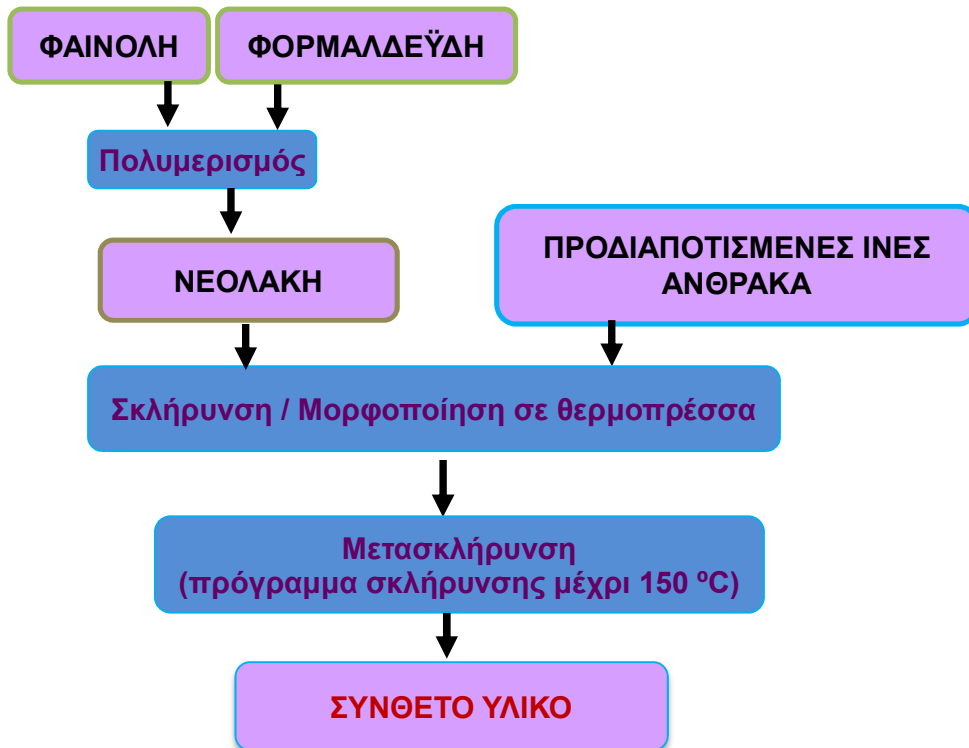
Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής :



ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΙ

ενδιάμεσων υλικών και τελικών προϊόντων

- S□□ / □DS
- □ηχανικές ιδιότητες δοκιμίων συνθέτων υλικών (αντοχή σε κάμψη και αντοχή σε διάτμηση, □S□□ D790, □S□ 178 και D2344-65□)
- Θερμοανθεκτικότητα (επιμέρους συστατικών και συνθέτου υλικού στους 200°C)
- Προσδιορισμός συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας (κατάλληλα μορφοποιημένου σύνθετου υλικού στους 44°C) (D□□ 52 612)



ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΙ ενδιάμεσων υλικών και τελικών προϊόντων

- □ μηχανικές ιδιότητες δοκιμών συνθέτων υλικών (αντοχή σε κάμψη και αντοχή σε διάτμηση, □S□ D790, □S□ 178 και D2344-65□)

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΦΑΙΝΟΛΗΣ - ΦΟΡΜΑΛΔΕΪΔΗΣ

6.1. Παραγωγή Νεολάκης (Φαινόλης-Φορμαλδεΐδης)

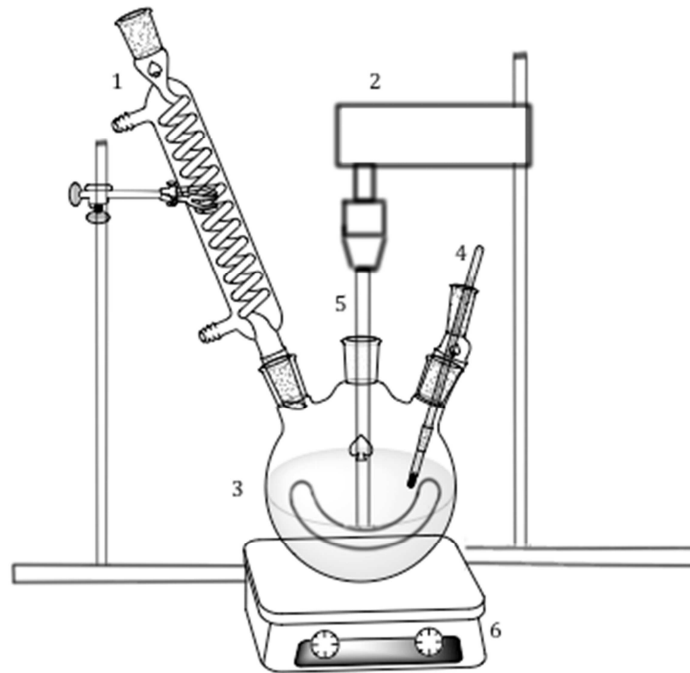
Εξοπλισμός:

- Θερμαντικός μανδύας
- Ρυθμιστής θερμοκρασίας
- Αντιδραστήρας 1 L εφοδιασμένος με καπάκι τεσσάρων οπών στο οποίο προσαρμίζονται κάθετος ψυκτήρας, αναδευτήρας και θερμοστοιχείο
- Κινητήρας

Αντιδραστήρια:

- Φαινόλη 217 g
- Φορμαλδεΐδη 162 g
- Οξαλικό οξύ 3.3 g

Αρχικά στηρίζεται ο αντιδραστήρας 1 L στον θερμικό μανδύα και δένεται στο στατό με ειδικό ιμάντα. Στην συνέχεια, ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται αρχικά με την φαινόλη και μετά με την φορμαλδεΐδη και το οξαλικό οξύ και κλείνει με καπάκι με τις τέσσερις οπές όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.1. Στο καπάκι του αντιδραστήρα προσαρμίζονται ο ψυκτήρας νερού, ο αναδευτήρας και το θερμοστοιχείο για τον έλεγχο της θερμοκρασίας στην αντιδρώσα μάζα. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα για περίπου 2 1/2 ώρες στους 100 °C με περιστροφή του αναδευτήρα σε ~ 400 rpm .



Σχήμα 6.1 Πειραματική διάταξη παραγωγής νεολάκης

Η πειραματική διάταξη του Σχήματος 6.1 αποτελείται από :

1. Ψυκτήρα (ψυκτικό μέσο νερό)
2. Κινητήρα
3. Αντιδραστήρα
4. Θερμοστοιχείο
5. Αναδευτήρα
6. Θερμαντικό μανδύα

Το παραχθέν προϊόν πολυσυμπύκνωσης λαμβάνεται σε στερεή μορφή και δεν παρουσιάζει κανένα πρόβλημα κατά την αποθήκευσή του.

Κατά την διάρκεια της παραγωγής της νεολάκης πραγματοποιούνται τιτλοδοτήσεις σε δείγμα που λαμβάνεται από τον αντιδραστήρα σε τακτά χρονικά διαστήματα. Η διάταξη φαίνεται στο Σχήμα 6.3. Με την τιτλοδότηση φαίνεται πόσο έχει προχωρήσει ο πολυμερισμός κατά την χρονική στιγμή της δειγματοληψίας, αφού προσδιορίζεται η % ελεύθερη φορμαλδεΰδη στη μάζα της αντίδρασης τη δεδομένη χρονική στιγμή. Λαμβάνεται δείγμα από τον αντιδραστήρα ανά 20 min και παρασκευάζεται το προς τιτλοδότηση διάλυμα ως εξής:

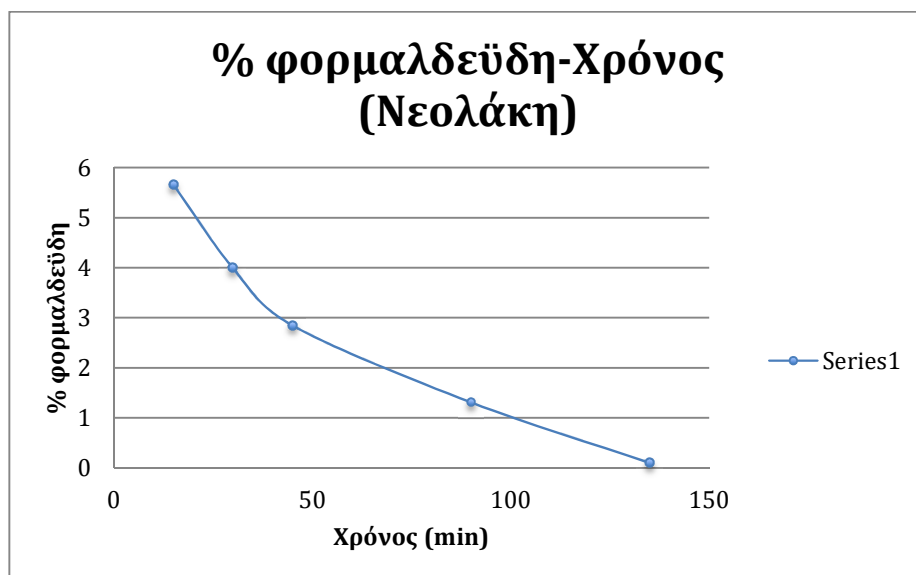
- | | | |
|------|---|----------------|
| i. | Νερό (απιονισμένο) | 10 ml |
| ii. | Υδατικό διάλυμα υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης 10% κ.β. | 10 ml |
| iii. | Bromophenol-Blau δείκτης | 10-15 σταγόνες |
| iv. | Δείγμα από τον αντιδραστήρα | 5 ml |

Η λήψη του δείγματος πρέπει να πραγματοποιείται προσεκτικά αφού πρέπει να ληφθεί το νερό που παράγεται από την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης, Ως πιο ελαφρύ το νερό έχει διαχωριστεί από το μίγμα και βρίσκεται ψηλά. Αφού συκεντρωθούν οι ποσότητες σε ένα δοχείο ζέσεως 100 ml τοποθετείται το δοχείο κάτω από μία προχοϊδα υπό μαγνητική ανάδευση και τιτλοδοτείται με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 0,5 N (NaOH 0,5 N) οπότε προσδιορίζεται η % ελεύθερη φορμαλδεΰδη. Ο ποσοτικός προσδιορισμός ελεύθερης φορμαλδεΰδης κατά τον πολυμερισμό της νεολάκης διακρίνεται στο Σχήμα 6.2, όπου από την Εξίσωση 6.1 βρίσκονται τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.1.

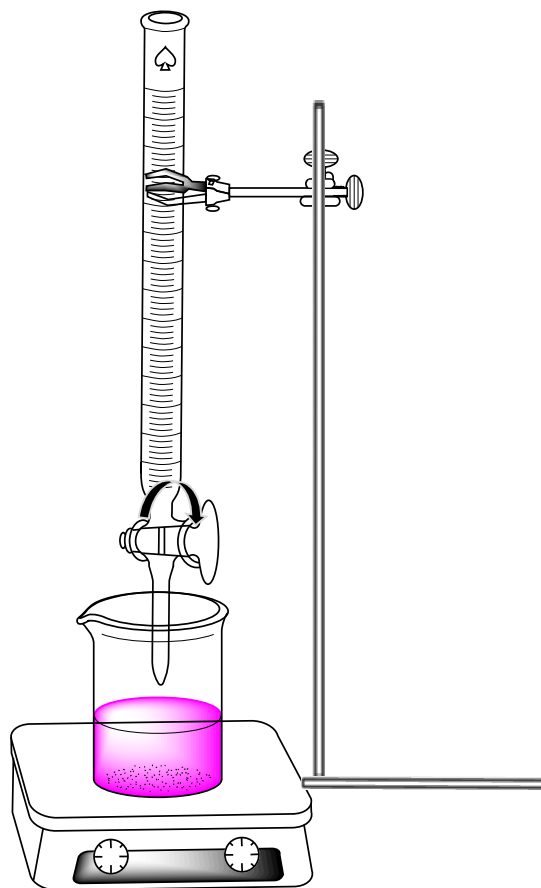
$$\% \text{ φορμαλδεΰδη} = \text{ml NaOH} \times N \times 1,09 \times 3,00 / \text{ml (δείγμα)} \quad (6.1)$$

Πίνακας 6.1 Ποσοτικός προσδιορισμός ελεύθερης φορμαλδεΰδης

Χρόνος (min)	NaOH (ml)	% φορμαλδεΰδη
15	17,3	5,6571
30	12,2	3,9894
45	8,7	2,8449
90	4	1,308
135	0,3	0,0981



Σχήμα 6.2 Ποσοτικός προσδιορισμός ελεύθερης φορμαλδεΐδης κατά τον πολυμερισμό της νεολάκης



Σχήμα 6.3 Διάταξη προσδιορισμού ελεύθερης φορμαλδεΐδης

Στην συνέχεια, όταν ολοκληρωθεί ο πολυμερισμός, το θερμοπλαστικό πολυμερές αποχύνεται σε φόρμες αλουμινίου, ώστε να ξηραθεί σε πυριαντήριο στους 110 °C. Το τελικό προϊόν είναι ένα υαλώδες θερμοπλαστικό όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.4, το οποίο στην συνέχεια προκειμένου να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή του συνθέτου υλικού λειοτριβείται (Σχήμα 6.5) και κοσκινίζεται ώστε η κοκκομετρία του να είναι μικρότερη των 300 μm.



Σχήμα 6.4 Τελικό προϊόν νεολάκης σε υαλώδη μορφή



Σχήμα 6.5 Λειοτρίβηση νεολάκης

6.2. Παραγωγή Ρεζόλης

Εξοπλισμός:

- Θερμαντικός μανδύας
- Ρυθμιστής θερμοκρασίας
- Αντιδραστήρας 1 L εφοδιασμένος με καπάκι τεσσάρων οπών στο οποίο προσαρμύζονται κάθετος ψυκτήρας, αναδευτήρας και θερμοστοιχείο
- Κινητήρας

Αντιδραστήρια:

- | | |
|--|----------|
| • Φαινόλη (MERCK) | 188,22 g |
| • Φορμαλδεΐδη (Riedel-de Haen, solution 36.5%) | 232,48 g |
| • Υδροξείδιο του Βαρίου (Fluka) | 9,4 g |

Η ρεζόλη παράγεται με πολυσυμπύκνωση φαινόλης - φορμαλδεΐδης χρησιμοποιώντας υδροξείδιο του βαρίου ως καταλύτη. Η διάταξη είναι ίδια με αυτήν που χρησιμοποιείται για την παραγωγή της Νεολάκης (βλ. Σχ. 6.1). Ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται αρχικά με την φαινόλη και μετά με την φορμαλδεΐδη και το BaOH. Η αντίδραση του πολυμερισμού διαρκεί από 7.5 έως 13 ώρες, λαμβάνει χώρα στους 78 °C με περιστροφή του αναδευτήρα σε ~ 400 rpm.



Σχήμα 6.6 Πειραματική διάταξη παραγωγής ρεζόλης

1. Ψυκτήρας (ψυκτικό μέσο νερό)
2. Κινητήρας
3. Αντιδραστήρας
4. Θερμοζεύγος
5. Αναδευτήρας
6. Θερμαντικός μανδύας

Κατά τη διάρκεια της παραγωγής της ρεζόλης πραγματοποιούνται τιτλοδοτήσεις σε δείγμα που λαμβάνεται από τον αντιδραστήρα σε τακτά χρονικά διαστήματα. Με την τιτλοδότηση φαίνεται πόσο έχει προχωρήσει ο πολυμερισμός κατά τη χρονική στιγμή της δειγματοληψίας, αφού προσδιορίζεται η περίσσεια φορμαλδεΐδης στην μάζα της αντίδρασης τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή. Λαμβάνεται δείγμα από τον αντιδραστήρα ανά 60 min και παρασκευάζεται το προς τιτλοδότηση διάλυμα ως εξής:

i. Νερό (απιονισμένο)	10 ml
ii. Υδατικό διάλυμα υδροχλωρικής υδροξυλαμίνης 10% κ.β.	10 ml
iii. Bromophenol-Blau δείκτης	10-15 σταγόνες
iv. Δείγμα από τον αντιδραστήρα	5 ml

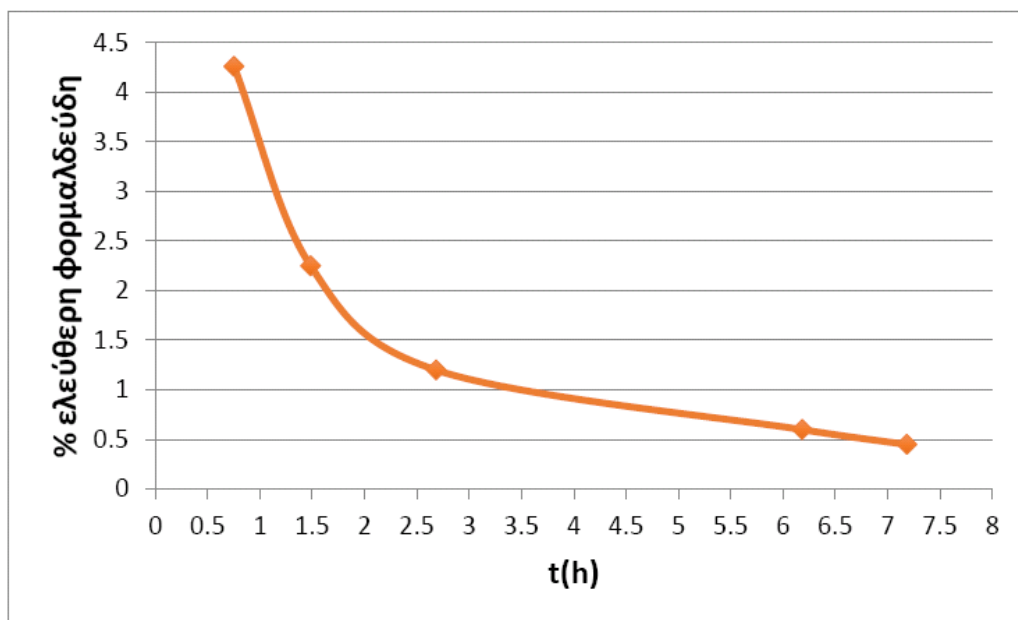
Η λήψη του δείγματος πρέπει να πραγματοποιείται προσεκτικά αφού πρέπει να ληφθεί το νερό που παράγεται από την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.5, και ως πιο ελαφρύ έχει διαχωριστεί από το μίγμα και βρίσκεται πιο ψηλά. Αφού συγκεντρωθούν οι ποσότητες σε ένα δοχείο ζέσεως 100 ml τοποθετείται το δοχείο κάτω από μία προχοΐδα υπό μαγνητική ανάδευση και πιλοδοτείται με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 0,5N (NaOH 0,5N) οπότε προσδιορίζεται η ελεύθερη φορμαλδεΐδη. Η διάταξη φαίνεται στο Σχήμα 6.3.

Λόγω των μεθυλο-ομάδων όπου βοηθούν στην ταχύτερη δημιουργία γεφυρών μεταξύ των βενζολικών δακτυλίων, δηλαδή δημιουργία μακρομορίων, ο πολυμερισμός πρέπει να παρακολουθείται για να μη δημιουργηθεί ρεζιτόλη, δηλαδή το πολυμερές της δεύτερης βαθμίδας συμπύκνωσης, με μικρό ποσοστό διακλαδώσεων πλέγματος, όσο αυτό βρίσκεται ακόμη μέσα στον αντιδραστήρα και συνεχίσει προς την τρίτη βαθμίδα συμπύκνωσης του σκληρυμένου πλέον πολυμερούς ρεζιτή (σκληρυμένη ρεζόλη). Η σκλήρυνση, της ρεζόλης γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες 100-180 °C χωρίς την χρήση κάποιου σκληρυντή. Η ελεύθερη φορμαλδεΐδη προσδιορίζεται από την Εξίσωση 6.1. Η αντίδραση διακόπτεται όταν καταναλώνονται 1 – 1.5 ml NaOH για την εξουδετέρωση της ελεύθερης φορμαλδεΐδης.

$$\% \text{φορμαλδεΐδη} = \text{ml NaOH} \times N \times 1,09 \times 3,00 / \text{ml (δείγμα)} \quad (6.1)$$

Πίνακας 6.2 Ποσοτικός προσδιορισμός ελεύθερης φορμαλδεΐδης κατά τον πολυμερισμό της ρεζόλης

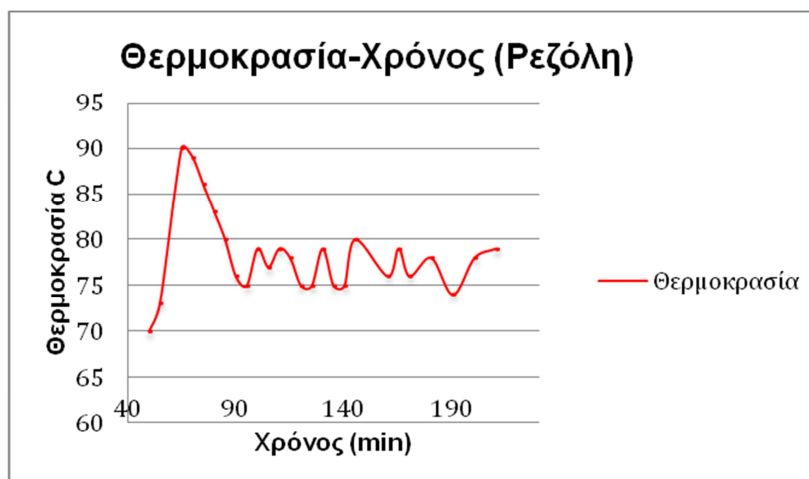
Χρόνος (h)	NaOH (ml)	% φορμαλδεΐδη
0,75	14,2	4,26
1,483	7,5	2,25
2,683	4	1,2
6,183	2	0,6
7,183	1,5	0,45



Σχήμα 6.7 Ποσοτικός προσδιορισμός ελεύθερης φορμαλδεΐδης κατά τον πολυμερισμό της ρεζόλης

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.7 η % ελεύθερη φορμαλδεΐδη ελαττώνεται με εκθετικό ρυθμό συναρτήσει του χρόνου πολυμερισμού.

Παρακάτω φαίνεται ένα μικρό μέρος της διακύμανσης της θερμοκρασίας στον αντιδραστήρα κατά τον πολυμερισμό.



Σχήμα 6.8 Θερμοκρασία κατά τον πολυμερισμό ρεζόλης

Στο παρακάτω Σχήμα 6.9 φαίνεται το παραχθέν προϊόν, η ρεζόλη, η οποία βρίσκεται σε υγρή μορφή, ο χρόνος αποθήκευσης είναι πολύ μικρός λόγω του ότι ο πολυμερισμός προχωράει εξαιτίας των ελεύθερων μεθυλενομάδων ακόμα και σε συνήθεις συνθήκες περιβάλλοντος με πολύ αργούς ρυθμούς και αυτό μπορεί να προκαλέσει την σκλήρυνσή της.



Σχήμα 6.9 Τελικό προϊόν ρεζόλης



Σχήμα 6.10 Προϊόν όταν αποχύνεται από τον αντιδραστήρα πάνω ρεζόλη κάτω νεολάκη

Υπολογισμός του βαθμού μετατροπής των αντιδράσεων πολυμερισμού

A. Πολυμερισμός φαινόλης-φορμαλδεΰδης / περίπτωση νεολάκης

Υπολογίζεται ο βαθμός μετατροπής της αντίδρασης πολυμερισμού, με βάση το % ποσοστό της ελεύθερης φορμαλδεΰδης για τον τελικό χρόνο πολυμερισμού. Αυτό μπορεί να γίνει θεωρώντας ότι η φορμαλδεΰδη αντιδρά αποκλειστικά με την φαινόλη προς διαδοχική αύξηση του μακρομορίου. Η διαδικασία υπολογισμού έχει ως εξής:

Για τα αντιδρώντα συστατικά του πολυμερισμού, δηλαδή για την φαινόλη και τη φορμαλδεΰδη από την κατά βάρος αναλογία τους υπολογίζεται και η μοριακή αναλογία τους:

Φαινόλη: 217 g, όπου το μοριακό βάρος της φαινόλης είναι 95 και επομένως χρησιμοποιήθηκαν

$$\frac{217}{95} = 2,28 \text{ mol φαινόλης}$$

Φορμαλδεΰδη: Επειδή αυτή χρησιμοποιείται ως υδατικό διάλυμα 36,5% προσδιορίζεται αρχικά η καθαρή φορμαλδεΰδη που αντιστοιχεί στα 162 g υδατικού διαλύματος που χρησιμοποιούνται για τον πολυμερισμό:

$$\frac{162 * 36,5}{100} = 59,13 \text{ g καθαρή φορμαλδεΰδη}$$

Συνεπώς για τα 59,13 g καθαρής φορμαλδεΰδης, όπου το μοριακό βάρος της φορμαλδεΰδης είναι 32 και επομένως χρησιμοποιήθηκαν εξ αρχής $59,13/32=1,84$ mol φορμαλδεΰδης

Με βάση τον τύπο :

$$p = \frac{M_0 - M_t}{M_0}$$

όπου p βαθμός μετατροπής της αντίδρασης του πολυμερισμού με βάση την αρχική ποσότητα M_0 του ενός μονομερούς και την ποσότητα M_t που δεν έχει αντιδράσει (παραμένει στο διάλυμα) για χρόνο $t = 2,25$ h (135 min). Εφαρμόζοντας τον προηγούμενο τύπο για την καθαρή φορμαλδεΰδη προκύπτει

$$p = \frac{1,84 - 0,0981}{1,84} = 0,95$$

Επομένως ο βαθμός μετατροπής είναι 0,95, δηλαδή η μετατροπή είναι $0,95 * 100 = 95\%$.

B. Πολυμερισμός φαινόλης-φορμαλδεΰδης / περίπτωση ρεζόλης

Ομοίως όπως προηγουμένως υπολογίζεται ο βαθμός μετατροπής της αντίδρασης πολυμερισμού, με βάση το % ποσοστό της ελεύθερης φορμαλδεΰδης για τον τελικό χρόνο πολυμερισμού. Αυτό μπορεί να γίνει θεωρώντας ότι η φορμαλδεΰδη αντιδρά αποκλειστικά με την φαινόλη προς διαδοχική αύξηση του μακρομορίου. Η διαδικασία υπολογισμού έχει ως εξής

Για τα αντιδρώντα συστατικά του πολυμερισμού, δηλαδή για την φαινόλη και την φορμαλδεΰδη από την κατά βάρος αναλογία τους υπολογίζεται και μοριακή αναλογία τους:

Φαινόλη: 188,22 g, όπου το μοριακό βάρος της φαινόλης είναι 95 και επομένως χρησιμοποιήθηκαν

$$\frac{188,22}{95} = 1,98 \text{ mol φαινόλης}$$

Φορμαλδεΰδη: Επειδή αυτή χρησιμοποιείται ως υδατικό διάλυμα 36,5% προσδιορίζεται αρχικά η καθαρή φορμαλδεΰδη που αντιστοιχεί στα 232,48 g υδατικού διαλύματος που χρησιμοποιούνται για τον πολυμερισμό:

$$\frac{232,48 * 36,5}{100} = 84,85 \text{ g καθαρή φορμαλδεΐδη}$$

Συνεπώς για τα 84,85 g καθαρής φορμαλδεΐδης, όπου το μοριακό βάρος της φορμαλδεΐδης είναι 32 και επομένως χρησιμοποιήθηκαν εξ αρχής $84,85/32=2,65$ mol φορμαλδεΐδης

Με βάση τον τύπο :

$$p = \frac{M_0 - M_t}{M_0}$$

όπου p βαθμός μετατροπής της αντίδρασης του πολυμερισμού με βάση την αρχική ποσότητα M_0 του ενός μονομερούς και την ποσότητα M_t που δεν έχει αντιδράσει (παραμένει στο διάλυμα) για χρόνο $t=6,18$ h (370 min). Εφαρμόζοντας τον προηγούμενο τύπο για την καθαρή φορμαλδεΐδη προκύπτει

$$p = \frac{2,65 - 0,6}{2,65} = 0,77$$

Επομένως ο βαθμός μετατροπής είναι 0,77, δηλαδή η μετατροπή είναι :
 $0,77 * 100 = 77\%$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

7.1. Εισαγωγή

Πρώτες ύλες

Η ρεζόλη και η νεολάκη που χρησιμοποιήθηκαν ως μήτρα για την κατασκευή των συνθέτων υλικών είναι εργαστηριακά παρασκευασμένες με πολυσυμπύκνωση της φαινόλης (MERCK) με τη φορμαλδεΰδη (Riedel-de Haen, solution 36.5%) με καταλύτη υδροξειδίου του βαρίου (Fluka), για την παραγωγή ρεζόλης και οξαλικού οξέος, για την παραγωγή νεολάκης, όπως περιγράφηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Οι ίνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν έχουν αριθμό μονοϊνών 3000 και πυκνότητα 1.74 g/cm^3 . Το ύφασμα που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου twill, 200 g/m^2 .

Χρησιμοποιήθηκε εμπορικός περλίτης, ένα πυριτικό ορυκτό (70-75% SiO_2 , 12-15% Al_2O_3 , 3-4% Na_2O , 3-5% K_2O και κάτω από 1% για Fe_2O_3 , MgO , CaO) [9], με πυκνότητα 0.12 g/cm^3 , ο οποίος λειοτριβήθηκε σε κοκκομετρία $<300 \mu\text{m}$ και στην συνέχεια ξηράνθηκε σε πυριαντήριο στους $170 \text{ }^\circ\text{C}$ για 2 ώρες.

Επίσης, για την πλήρη ανάμειξη της ρητίνης νεολάκης (η οποία βρίσκεται σε στερεή μορφή) με το σκληρυντή της, εξαμεθυλενοτετραμίνη (HEXA) (επίσης σε στερεή μορφή), αυτά λειοτριβούνται μέχρι κοκκομετρίας $300 \mu\text{m}$ και στη συνέχεια αναμειγνύονται και ομογενοποιούνται κατά μικρές ποσότητες και κατόπιν συνολικά. Η HEXA, κατά τη σκλήρυνση της νεολάκης σε υψηλές θερμοκρασίες έως και $170 \text{ }^\circ\text{C}$, διασπάται σε φορμαλδεΰδη και αμμωνία, όπου οι ενώσεις αυτές παράγουν «αιθερογέφυρες» ($-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$) και «αμινογέφυρες» ($-\text{CH}_2\text{NHCH}_2-$).

7.2. Προδιαπότιση ινών άνθρακα «pre-preg»

Αφού ολοκληρώθηκε ο πολυμερισμός της νεολάκης και της ρεζόλης, στη συνέχεια παρασκευάστηκαν τα κατάλληλα διαλύματα για να πραγματοποιηθεί η προδιαπότιση των ινών άνθρακα. Αυτή η διαδικασία είναι απαραίτητη ώστε το σύνθετο υλικό που θα προκύψει να είναι καλής ποιότητας. Κατά την προδιαπότιση των ινών άνθρακα, επιφανειακά σε αυτές αποτίθεται μία ποσότητα του υλικού της μήτρας (πολυμερές, σκληρυντής αν υπάρχει, και διαλύτες). Έτσι, κατά την κατασκευή του συνθέτου υλικού, μπορεί να αναπτύσσονται εκτός από φυσικοί και χημικοί δεσμοί των ομάδων των μακρομορίων του πολυμερούς με τις ομάδες της επιφανείας των ινών που συνεισφέρουν έτχι στην καλή μεταξύ τους πρόσφυση. Τελικά, αυτό που

παρατηρείται μετά την παραπάνω διαδικασία, είναι η καλύτερη πρόσφυση της μήτρας με τις ίνες, άρα και καλύτερες μηχανικές ιδιότητες στο τελικό προϊόν.

Η διάταξη διαβροχής ινών που απεικονίζεται παραπάνω αποτελείται από τα εξής μέρη:

- ❖ Κύλινδρο, ο οποίος έχει τη δυνατότητα να περιστρέφεται γύρω από οριζόντιο άξονα και περιέχει τυλιγμένη την ίνα που είναι έτοιμη προς διαβροχή. Η ίνα άνθρακα οδηγείται σε ηλεκτρολυτικό λουτρό προς ηλεκτροχημική επεξεργασία της επιφάνειάς της (πριν το λουτρό διαβροχής). Στην προκειμένη περίπτωση οι ίνες δεν υπέστησαν ηλεκτροχημική επεξεργασία.
- ❖ Σύστημα οδήγησης της ίνας, αποτελούμενο από 5 ή 6 τροχαλίες, το οποίο εξασφαλίζει την κατάλληλη κλίση της ίνας, χωρίς να την τραυματίζει με απότομες αλλαγές της πορείας της. Στην περίπτωση μας χρησιμοποιήσαμε και τις 6 τροχαλίες, για να βυθίζεται η ίνα ευθύγραμμα και παράλληλα μέσα στο λουτρό διαβροχής, οπότε στο λουτρό βυθίστηκε κατά το ήμισυ μια τροχαλία, γύρω από την οποία περνούσε η ίνα.
- ❖ Λουτρό διαβροχής με κεκλιμένα άκρα, χωρητικότητας περίπου 300 ml και μήκους περίπου 30 εκατοστών ώστε σε άλλες περιπτώσεις να βυθίζονται δύο τροχαλίες με τα κέντρα τους σε απόσταση περίπου 15 cm.
- ❖ Πλάκα περιτύλιξης από μόλυβδο, η οποία έχει μήκος 20 cm και πλάτος 22 cm. Η πλάκα αυτή έχει την δυνατότητα να περιστρέφεται γύρω από τον άξονα του μήκους της που φέρει κοχλία βήματος περίπου 3.5 mm και είναι τοποθετημένος κάθετα στον άξονα της ίνας. Με την περιστροφή της πλάκας, αυτή προωθείται κάθετα στην ίνα, με αποτέλεσμα να εξασφαλίζεται σταθερή απόσταση μεταξύ παράλληλων ινών [41,52].

Πριν τη διαβροχή των ινών, η πλάκα τυλίγεται με αλουμινόφυλλο και πάνω σε αυτό ψεκάζεται αντικολλητικό spray Teflon, ώστε να μπορούν να αποκολληθούν οι ίνες από αυτό. Στο λουτρό διαβροχής χρησιμοποιείται κάθε φορά το κατάλληλο διάλυμα με το υλικό της μήτρας. Η ίνα έχει τοποθετηθεί από πριν στο σύστημα τροχαλιών και το άκρο της έχει στερεωθεί στο ένα άκρο της πλάκας περιτύλιξης. Με την έναρξη περιστροφής της πλάκας και αφού η ίνα διέλθει από το λουτρό διαβροχής, τυλίγεται από τον κύλινδρο που την συγκρατεί. Η διαδικασία περιτύλιξης ολοκληρώνεται ανάλογα με τον επιθυμητό αριθμό ινών ανά μήκος της πλάκας. Η ίνα τότε αποκόβεται

και το ελεύθερο άκρο της στερεώνεται πάνω στην πλάκα αλουμινίου. Η εμπρόσθια πλευρά της πλάκας φαίνεται στο Σχήμα 7.1 που ακολουθεί:



Σχήμα 7.1 Διάταξη προδιαπότισης των ινών άνθρακα με το υλικό της μήτρας (νεολάκη/σκληρυντή HEXA και ρεζόλη) και πλάκα περιτύλιξης των προδιαποτισμένων ινών άνθρακα

7.2.1. Προδιαπότιση των ινών άνθρακα με νεολάκη

Τα στάδια της διαδικασίας προδιαπότισης των ινών άνθρακα με νεολάκη είναι τα εξής:

- ❖ Σε διάλυμα μεθανόλης-απιονισμένου ύδατος αναλογίας 4:1 v/v (κ.ό.) και όγκου 500 ml (διάλυμα προδιαπότισης), προστέθηκε 20% w/v (β.κ.ό.) μείγματος ρητίνης νεολάκης με σκληρυντή εξαμεθυλενοτετραμίνη (HEXA) σε αναλογία 14:1 w/w (κ.β.), 93,3 g και 6,7 g, αντίστοιχα. Χρησιμοποιήθηκαν οι δύο παραπάνω διαλύτες, καθότι είναι μεταξύ τους αναμίξιμοι και επιπλέον, η μεθανόλη ως οργανικός διαλύτης διαλύει τη νεολάκη ενώ το νερό διαλύει τον σκληρυντή HEXA.
- ❖ Η νεολάκη και ο σκληρυντής HEXA είχαν ήδη λειοτριβηθεί και κοσκινιστεί ώστε να αποκτήσουν ίδια κοκκομετρία μεγέθους ≤ 300 μm .
- ❖ Τοποθετήθηκαν τα υγρά και τα στερεά σε κωνική φυάλη, ώστε να γίνει η ανάμιξή τους υπό ανάδευση σε θερμοκρασία 60 °C, για 20 min, οπότε και ομογενοποιήθηκαν.
- ❖ Στη συνέχεια, έλαβε χώρα η προδιαπότιση των ινών άνθρακα. Η διαβροχή, έγινε με τις ίνες όσο το δυνατόν πιο κάθετες στο λουτρό, ώστε να διαποτιστούν πλήρως.
- ❖ Μετά την προδιαπότιση η πλάκα περιτυλίξεως με τις ίνες τοποθετείτο στο πυριαντήριο στους 60 °C για 30 min, ώστε να εξατμιστεί η μεθανόλη και το

νερό. Ακολούθως, ρυθμίζετο η θερμοκρασία του πυριαντηρίου στους 130 °C και αφήνετο η πλάκα μέσα σε αυτό για μία ώρα. Κατόπιν, αντεστρέφετο η πλάκα και αφήνετο για άλλη μία ώρα. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται μερική σκλήρυνση της ρητίνης, δηλαδή δημιουργία ορισμένων διασταυρώσεων πλέγματος, ώστε να στερεοποιείται η ρητίνη και το σύστημα ρητίνη ίνες άνθρακα να αποκτά συνεκτική μορφή.

Σε αυτό το στάδιο, δεν πραγματοποιήθηκε σκλήρυνση του πολυμερούς με το οποίο διαποτίστηκαν οι ίνες.

- ❖ Για την ενίσχυση της προδιαπότισης, οι ίνες στην πλάκα περιτυλίξεως καλύφθηκαν και από τις δύο πλευρές με τη σκόνη νεολάκης και σκληρυντή HEXA σε αναλογία 7:2 κ.β. Αυτή η αναλογία, είναι ίδια με αυτή που χρησιμοποιείται στο καλούπι για τη μορφοποίηση του συνθέτου αργότερα. Η κάθε πλευρά της πλάκας, αφέθηκε στο πυριαντήριο στους 110 °C για 50 min, ώστε να γίνει μερική σκλήρυνση της ρητίνης (αρχή σχηματισμού διασταυρώσεων πλέγματος των μακρομορίων) πάνω στις προδιαποτισμένες ίνες για να εξασφαλισθεί επαρκής συνάφεια μεταξύ μήτρας - ινών.
- ❖ Τέλος, παρελήφθησαν οι ίνες προδιαποτισμένες πλέον Σχήμα 7.2, η οποίες φυλάχτηκαν σε θερμοκρασία δωματίου.

Όγκος δοκιμίου Vκ

$$\text{Μικρό: } 1 \text{ cm} * 21 \text{ cm} * 0,3 \text{ cm} = 6,3 \text{ cm}^3$$

$$\text{Μεγάλο: } 1,77 \text{ cm} * 21 \text{ cm} * 0,3 \text{ cm} = 10,71 \text{ cm}^3$$

Μάζα ίνας για 7,5%

$$\text{Μικρό: } V_{\kappa} * 7,5\% * \rho_{\text{ίνας}} = 6,3 \text{ cm}^3 * 7,5\% * 1,74 \text{ g/cm}^3 = 0,8221 \text{ g}$$

$$\text{Μεγάλο: } V_{\kappa} * 7,5\% * \rho_{\text{ίνας}} = 10,71 \text{ cm}^3 * 7,5\% * 1,74 \text{ g/cm}^3 = 1,3976 \text{ g}$$

Αριθμός ινών 7,5% κ.ο.

$$\text{Μικρό: } 0,8221 \text{ g} / 0,08 \text{ (βάρους ίνας)} = 10,28 \approx 10 \text{ ίνες}$$

$$\text{Μεγάλο: } 1,3976 \text{ g} / 0,08 = 17,47 \approx 17 \text{ ίνες}$$



Σχήμα 7.2 Ίνες άνθρακα μετά την προσκλήρυνση

7.3. Θερμομόρφωση συνθέτου υλικού

Για την κατασκευή των συνθέτων υλικών νεολάκης - ινών άνθρακα χρησιμοποιήθηκε θερμοπρέσσα και καλούπι κλειστού τύπου, ενώ για τα σύνθετα υλικά ρεζόλης - ινών άνθρακα χρησιμοποιήθηκε αυτοσχέδιο καλούπι ανοιχτού τύπου. Ακολουθεί αναλυτικά η διαδικασία κατασκευής των δοκιμίων. Επίσης, παρουσιάζεται αναλυτικά ο υπολογισμός του αριθμού των ινών άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν για τα σύνθετα υλικά 3.5% και 7.5% κ.ό., καθώς και ο υπολογισμός της εφαρμοζόμενης πίεσης στα σύνθετα υλικά νεολάκης ινών άνθρακα.

7.3.1. Θερμομόρφωση συνθέτου υλικού νεολάκης - ινών άνθρακα

Στο στάδιο αυτό έλαβαν χώρα ταυτόχρονα η σκλήρυνση και η μορφοποίηση του συνθέτου υλικού. Για την κατασκευή του χρησιμοποιήθηκε ειδικό μεταλλικό καλούπι (ανοιχτού τύπου) και θερμοπρέσσα. Παρασκευάστηκαν δοκίμια νεολάκης, με διαφορετική περιεκτικότητα σε ίνες άνθρακα (3,5% κ.ό. και 7,5% κ.ό.) για να συγκριθούν οι αντοχές τους σε κάμψη και διάτμηση.

Τα στάδια κατασκευής τους ήταν τα εξής:

- ❖ Τέθηκε σε λειτουργία η θερμοπρέσσα ώστε να αρχίσει να θερμαίνεται, αρχικά χωρίς πίεση. Η θερμοκρασία της ρυθμίστηκε στους 150 °C.
- ❖ Πριν τοποθετηθεί το υλικό της μήτρας στο μεταλλικό καλούπι, αυτό ψεκάστηκε με σπρέι τεφλόν (PTFE), ώστε να αποκολλώνται και να παραλαμβάνονται

ακέραια και με ευκολία τα δοκίμια μετά την μορφοποίησή τους. Το καλούπι διέθετε τέσσερις θέσεις, δύο μεγάλου πλάτους με διατάσεις 3x17x210 mm και δύο μικρότερου πλάτους διαστάσεων 10x3x210 mm.

- ❖ Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν συνολικά 3 στρώσεις αναμεμιγμένης λειοτριβμένης ρητίνης νεολάκης και σκληρυντή HEXA (αναλογίας 7:2 κ.β.) και 2 στρώσεις προδιαποτισμένων ινών άνθρακα εναλλάξ, ώστε οι ίνες άνθρακα να συμμετέχουν στο σύνθετο σε ποσοστά 3.5% και 7.5% κ.ό. Οι ίνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν αποτελούνταν από 3000 μονοϊνες με διάμετρο 7 μm . Στα δοκίμια με ποσοστό ινών 3.5% κ.ό. τοποθετήθηκαν συνολικά 8 ίνες, ενώ στα δοκίμια με ποσοστό ινών 7.5% κ.ό. τοποθετήθηκαν 17 ίνες, όλες με μήκος 210 mm.
- ❖ Αφού τοποθετήθηκαν οι πατούρες και τα καπάκια, το καλούπι τοποθετήθηκε στην θερμοπρέσσα, η οποία είχε ήδη φτάσει στους 150 °C. Οι πατούρες χρησιμοποιούνται ώστε να δοθεί το επιθυμητό πάχος στα δοκίμια (3 mm). Το καλούπι αφέθηκε στους 150 °C για 30 min, όπου και άρχισε η προσκλήρυνση της μήτρας (παρατηρείται μαλακοποίηση του πολυμερούς).
- ❖ Ακολούθως, η θερμοπρέσσα ρυθμίστηκε στους 170 °C. Μόλις έφτασε σε αυτή τη θερμοκρασία, περίπου μετά από 7 min, η ρητίνη άρχισε να ζελάει (ρευστοποιήθηκε και άρχισε να πήζει) και εφαρμόστηκε στο κάθε δοκίμιο δύναμη 8 tn, η οποία αντιστοιχεί σε πίεση ~ 2.2 MPa, για 40 min. Μετά το πέρας των 40 min τερματίστηκε η θέρμανση των δοκιμίων και αφέθηκαν υπό πίεση ~ 2.2 MPa για 2 h.
- ❖ Τέλος, ακολούθησε η μετασκλήρυνση των συνθέτων δοκιμίων στο πυριαντήριο σε θερμοκρασία 170 °C για 1 h.



Σχήμα 7.3 Καλούπι ανοιχτού τύπου και θερμοπρέσσα, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των συνθέτων υλικών νεολάκης ινών - άνθρακα.

Υπολογισμός ασκούμενης πίεσης στο σύνθετο υλικό νεολάκης - ινών άνθρακα:

1. Επιφάνεια για της φαρδιάς θέσης του καλουπιού: $210 \cdot 17 \text{ mm}^2 = 3570 \text{ mm}^2 = 3.57 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$
2. Επιφάνεια για της στενής θέσης του καλουπιού: $210 \cdot 10 \text{ mm}^2 = 2100 \text{ mm}^2 = 2.1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$
3. Συνολική επιφάνεια δοκιμών: $2 \cdot 3.57 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 + 2 \cdot 2.1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 = 11.34 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$
4. Επιφάνεια για ένα στενό και ένα φαρδύ δοκίμιο: $11.34 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 / 2 = 5.67 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$
5. Ασκούμενη δύναμη στα τέσσερα δοκίμια: $8 \text{ tn} = 8000 \text{ kg}$
6. Πίεση για τα τέσσερα δοκίμια ($P=F/A$): $8000 \text{ kg} / 11.34 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 = 705.4674 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^2$
7. Πίεση για ένα στενό και ένα φαρδύ δοκίμιο: $(705.4674 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^2) / 2 = 352.73 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^2$

Επομένως, σύμφωνα με τη μέθοδο των τριών:

Για $5.67 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ όπου είναι $3.57 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ (φαρδύ) και $2.1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ (στενό) ασκείται πίεση $352.73 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^2$. Αν ***x*** η πίεση για το φαρδύ και ***y*** η πίεση για το στενό δοκίμιο, τότε:

$$x = (352.73 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^2 \cdot 3.57 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2) / 5.67 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 = \mathbf{222.09 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^2}$$

$$y = (352.73 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^2 \cdot 2.1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2) / 5.67 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 = \mathbf{130.64 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^2}$$

Όμως το $1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ Pa}$ και $1 \text{ kp} = 9.81 \text{ N}$. Επιπλέον, $1 \text{ kilogram force (kgf)} = 1 \text{ kp}$. Άρα, $1 \text{ kgf} = 1 \text{ kp} = 9.81 \text{ N}$. Από τη θερμοπρέσσα ασκείται δύναμη $8 \text{ tn} = 8000 \text{ kgf}$.

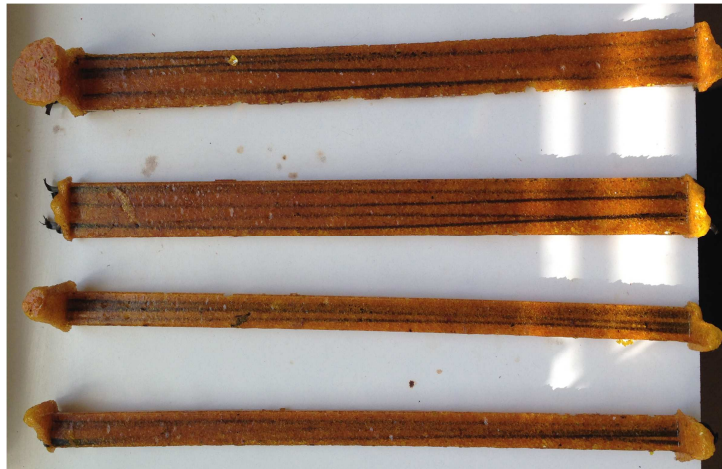
Επομένως, για το φαρδύ δοκίμιο:

$$222.09 \cdot 10^3 \text{ kgf/m}^2 = 222.09 \cdot 10^3 \cdot 9.81 \text{ N/m}^2 = 2178.7029 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2 = 2.179 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2 = 2.179 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 2.179 \text{ MPa} \approx \mathbf{2.2 \text{ MPa}} \text{ (η πίεση στο φαρδύ δοκίμιο)}$$

Για το στενό δοκίμιο:

$$130.64 \cdot 10^3 \text{ kgf/m}^2 = 130.64 \cdot 10^3 \cdot 9.81 \text{ N/m}^2 = 1281.5784 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2 = 1.282 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2 = 1.282 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 1.282 \text{ MPa} \approx \mathbf{1.3 \text{ MPa}} \text{ (η πίεση στο στενό δοκίμιο)}$$

Στο Σχήμα 7.4 φαίνονται τα δύο είδη δοκιμίων που κατασκευάστηκαν



Σχήμα 7.4 Δοκίμια νεολάκης

7.4. Διάλυμα προδιαπότισης ρεζόλης (pre-impregnation)

Πριν την κατασκευή του συνθέτου υλικού ρεζόλης – ινών άνθρακα, οι ίνες άνθρακα προδιαποτίζονται με διάλυμα ρεζόλης-μεθανόλης (Fluka), με την ακόλουθη σύσταση :

- | | | |
|-----|-------------------------------|--------|
| i. | Μεθανόλη (CH ₃ OH) | 300 mL |
| ii. | Ρητίνη Ρεζόλη | 45 g |

Όπως φαίνεται παραπάνω η αναλογία είναι 15% ρεζόλης στον διαλύτη δηλαδή 1:6.6 κ.β. Αφού αναμειχθούν σε μία κωνική φιάλη γίνεται μαγνητική ανάδευση υπό

θερμοκρασία <math>< 50\text{ }^\circ\text{C}</math> για περίπου 15 min. Στην συνέχεια οι ίνες άνθρακα προδιαποτίζονται στο ειδικά διαμορφωμένο σύστημα περιτύλιξης ινών όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

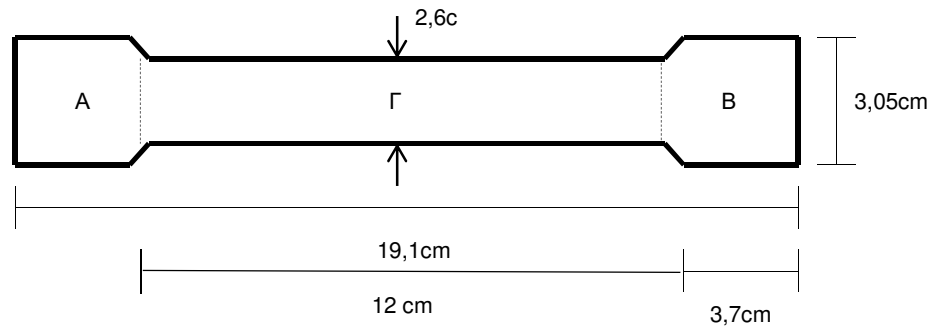
7.4.1. Προδιαπότιση των ινών άνθρακα με ρεζόλη

Όσον αφορά στη διαδικασία προδιαπότισης των ινών άνθρακα με ρεζόλη:

- ❖ Χρησιμοποιήθηκε διάλυμα μεθανόλης, όγκου 300 ml και σε αυτήν προστέθηκε 15% β.κ.ό. ρεζόλη, δηλαδή 45 g.
- ❖ Τοποθετήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως και η ανάμιξή τους έγινε υπό ανάδευση, χωρίς θέρμανση, για 15 min.
- ❖ Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε η προδιαπότιση των ινών άνθρακα. Η διαβροχή, έγινε και αυτή τη φορά με τις ίνες να εισέρχονται όσο το δυνατόν πιο κάθετα στο λουτρό.
- ❖ Με την ολοκλήρωση της προδιαπότισης η πλάκα περιτυλίξεως με τις ίνες αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου, ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης, να γίνει προσκλήρυνση (αρχή σχηματισμού διασταυρώσεων πλέγματος των μακρομορίων) της ρεζόλης πάνω τους και έτσι να εξασφαλισθεί η καλή συνάφεια μεταξύ μήτρας - ινών.
- ❖ Οι προδιαποτισμένες ίνες με ρεζόλη, φυλάχθηκαν στο ψυγείο σε χαμηλή θερμοκρασία ώστε να μην προχωρήσει γρήγορα η σκλήρυνση της ρεζόλης.

7.5. Κατασκευή σύνθετου Ρεζόλης ενισχυμένου με Ίνες Άνθρακα και περλίτη

Για την κατασκευή των δοκιμίων των συνθέτων υλικών ρεζίτη – ινών άνθρακα – περλίτη ακολουθείται η τεχνική χυτεύσεως όπου σε κλειστό καλούπι τοποθετούνται οι ίνες άνθρακα με αριθμό μονοϊνών 3000 και πυκνότητα 1.74 g/cm^3 και επάνω περιχύνεται η ρεζόλη. Παρακάτω φαίνονται οι διαστάσεις του καλουπιού με πάχος 3 mm. Το καλούπι που χρησιμοποιείται, απεικονίζεται στο Σχήμα 7.5.



Σχήμα 7.5 Διαστάσεις ανοιχτού καλουπιού

Το καλούπι έχει χωριστεί σε τρεις περιοχές (Α, Β, Γ) επειδή η περιοχή όπου θα μετρηθούν οι μηχανικές ιδιότητες είναι η Γ, στον υπολογισμό των ινών θα μετρηθεί με βάσει τον όγκο της Γ περιοχής. Οπότε οι ίνες στην Γ περιοχή έχουν μήκος 13 cm και βάρος 0,0617 g/ίνα. Παρακάτω φαίνεται ο υπολογισμός των ινών για την κατασκευή συνθέτου υλικού ρεζίτη:

Όγκος δοκιμίου V_k

$$2,6 \text{ cm} * 13 \text{ cm} * 0,3 \text{ cm} = 10,14 \text{ cm}^3$$

Μάζα ίνας για 7,5%

$$V_k * 7,5\% * \rho_{\text{ίνας}} = 10,14 \text{ cm}^3 * 7,5\% * 1,74 \text{ g} / \text{cm}^3 = 1,3232 \text{ g}$$

Αριθμός ινών 7,5% κ.ο.

$$1,3232 \text{ g} / 0,0617 \text{ (βάρος ίνας)} = 21,44 \approx 21 \text{ ίνες}$$

Παρακάτω φαίνεται ο υπολογισμός του ποσοστού των ινών για την κατασκευή συνθέτου υλικού ρεζίτη με ύφασμα:

Όγκος δοκιμίου V_k

$$2,6 \text{ cm} * 19,1 \text{ cm} * 0,3 \text{ cm} = 14,898 \text{ cm}^3$$

Μάζα υφάσματος

$$1,4 \text{ g} * 3 = 4,2 \text{ g}$$

$$\rho_{\text{ίνας}} = 1,77 \text{ g} / \text{cm}^3$$

$$4,2 / 1,77 = 2,47 \text{ cm}^3$$

Ποσοστό ινών (ύφασμα)

$$2,47 / 14,898 = 0,159 \Rightarrow 15,9\% \text{ κ.ο.}$$

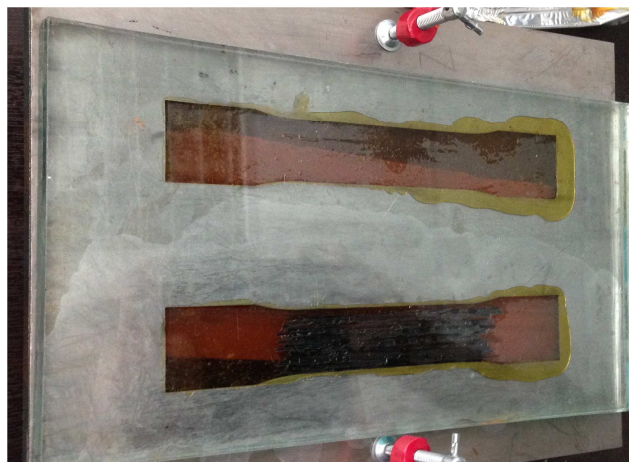
Στις περιπτώσεις κατασκευής συνθέτων υλικών ρεζίτη με πρόσθετο περλίτη χρησιμοποιήθηκε εμπορικός περλίτης με πυκνότητα 0.12 g/cm^3 , ο οποίος λειοτριβήθηκε σε κοκκομετρία $<300 \text{ }\mu\text{m}$ και στην συνέχεια ξηράνθηκε σε πυριαντήριο στους $170 \text{ }^\circ\text{C}$ για 2 h. Για την καλύτερη διασπορά του περλίτη, αυτός προστέθηκε σε διάλυμα ρεζόλης-μεθανόλης (70:30 κ.β.) και τοποθετήθηκε σε λουτρό υπερήχων για 2 h, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.8α,β.



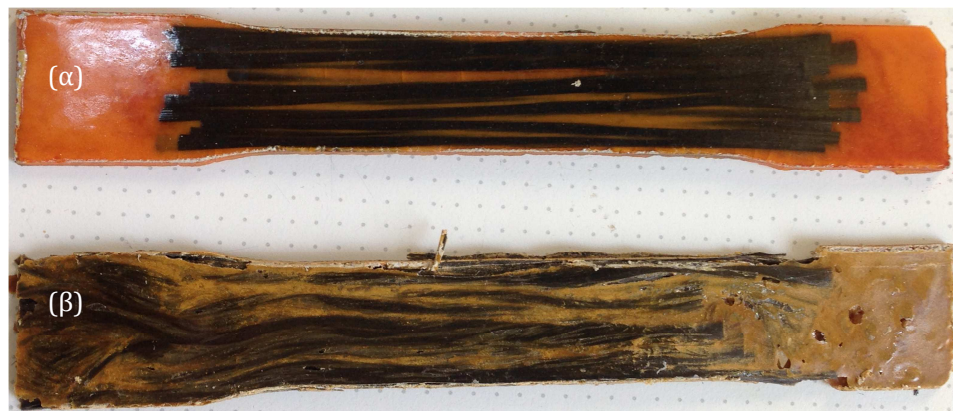
Σχήμα 7.6 (α) Συσκευή λουτρού υπερήχων (β) διασπορά περλίτη στο λουτρό υπερήχων

Στη συνέχεια, τα δοκίμια της ρεζόλης κατασκευάστηκαν σε αυτοσχέδιο κλειστό καλούπι καθώς η ρητίνη βρισκόταν σε ρευστή κατάσταση και δεν μπορούσε να χρησιμοποιηθεί το υπάρχον καλούπι ανοιχτού τύπου. Το συγκεκριμένο καλούπι κατασκευάστηκε από πλάκα χάλυβα πάχους 3 mm, από το μεσαίο μέρος της οποίας αποκόπηκαν δύο θέσεις δοκιμίων. Η μορφή και οι διαστάσεις κάθε θέσεως δοκιμίων της πλάκας χάλυβα φαίνονται στα Σχήματα 7.5 και 7.7. Κάτω από τη διαμορφωμένη πλάκα χάλυβα τοποθετείτο πλάκα γυαλιού πάχους περίπου 10 mm, η οποία σφραγίζετο γύρω-γύρω με πλαστελίνη στήριξης (blu-tack), για να μην διαφεύγει η ρεζόλη διότι είναι σε υγρή μορφή. Ύστερα τοποθετούνται οι ίνες άνθρακα και από επάνω περιχύνεται η ρεζόλη, σκέτη ή με τον διεσπαρμένο περλίτη. Στην περίπτωση συνθέτων υλικών με ύφασμα πρώτα περιχύνεται η υγρή ρεζόλη στο καλούπι και μετά τοποθετούνται τα κομμάτια υφάσματος όπου τοποθετούνται ένα-ένα ώστε ενδιάμεσα να περιχύνεται η ρεζόλη. Το καλούπι μετά την πλήρωσή του τοποθετείται σε πυριαντήριο με ελεγχόμενο θερμοκρασιακό πρόγραμμα, ώστε κατά την σκλήρυνσή της η ρεζόλη να μετασχηματιστεί σε ρεζίτη. Το πρόγραμμα θέρμανσης έχει ως εξής:

10 ώρες στους 70 °C, 2 ώρες στους 80 °C και ακολούθως αυξάνεται η θερμοκρασία ανά 10 °C μέχρι τους 130 °C με χρόνο παραμονής 1 ώρα σε κάθε θερμοκρασία. Τελικά το δοκίμιο παραμένει για 2 ώρες στους 150 °C για την ολοκλήρωση της σκλήρυνσης και ακολουθεί η μετασκλήρυνσή του για 1 ώρα στους 170 °C. Στους 90 °C τοποθετείται μία πλάκα γυαλιού στην πάνω, ανοιχτή, πλευρά του καλουπιού, ώστε να αποφευχθεί η κύρτωση των δοκιμίων κατά την σκλήρυνση. Στο Σχήμα 7.8 παρουσιάζονται τα δοκίμια συνθέτων υλικών (α) ρεζίτη με ίνες άνθρακα (R- CF7.5) και (β) ρεζίτη με ίνες άνθρακα και περλίτη, ενώ στο Σχήμα 7.10 τα δοκίμια συνθέτου υλικού α) ρεζίτη – ινών άνθρακα και β) ρεζίτη – περλίτη – ινών άνθρακα.



Σχήμα 7.7 Αυτοσχέδιο κλειστού τύπου καλούπι



Σχήμα 7.8 (α) ρεζίτης με ίνες άνθρακα (R- CF7.5) (β) ρεζίτη με ίνες άνθρακα και περλίτη (R- P10-CF7.5)



Σχήμα 7.9 (α) ρεζίτης με ύφασμα ινών άνθρακα (R- CFS) (β) ρεζίτη με περλίτη και ύφασμα ινών άνθρακα (R-P10-CFS)

Προκειμένου για τον προσδιορισμό του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας απαιτούνται μεγαλύτερα δοκίμια, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.10. Η κατασκευή αυτών των δοκιμίων των συνθέτων υλικών γίνεται σε κυκλικό καλούπι διαμέτρου 28 cm με χρησιμοποίηση κοντών (chopped) ινών άνθρακα, μήκους 3 mm και πυκνότητας 1.7 g/cm^3 (R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH), ακολουθώντας την προηγούμενη διαδικασία.



Σχήμα 7.10 Δοκίμιο συνθέτου υλικού ρεζίτη με κοντές ίνες άνθρακα και περλίτη για την μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητάς του

Στον Πίνακα 7.1 παρουσιάζονται τα σύνθετα υλικά νεολάκης - ινών άνθρακα, ρεζίτη – ινών άνθρακα και ρεζίτη – περλίτη – ινών άνθρακα που κατασκευάστηκαν.

Πίνακας 7.1. Σύνθετα υλικά νεολάκης - ινών άνθρακα, ρεζίτη – ινών άνθρακα και ρεζίτη – περλίτη – ινών άνθρακα

Σύνθετο	Παραγωγή σύνθετων δοκιμίων (Ποσότητα)	Περιεκτικότητα Πολυμερούς (%w/w) (N-R)	Περιεκτικότητα Περλίτη (%w/w) (P)	Περιεκτικότητα Ίνες Άνθρακα (%v/v) (CF)	Σκλήρυνση P _N ** ή P _R ***	Μετασκλήρυνση 170 °C
N-CF3,5 (φαρδ.)	2	100	0	3.5	P _N	-
N-CF3,5 (στεν.)	2	100	0	3.5	P _N	-
N-CF7,5	2	100	0	7.5	P _N	-
R	2	100	0	0	P _R	X
R-CF7,5	2	100	0	7.5	P _R	X
R-P10	2	90	10	0	P _R	X
R-CF7,5-P10	2	90	10	7.5	P _R	X
R-CFS	2	90	10	15.9	P _R	X
R-CFS-P10	2	90	10	15.9	P _R	X
R-CF-P10	2(δίσκοι)*	90	10	7.5	P _R	X

N: Νεολάκη, R: Ρεζόλη,

* Προοριζόμενα για τον προσδιορισμό της θερμικής αγωγιμότητας του συγκεκριμένου συνθέτου υλικού

**P_N: Στην θερμοπρέσα στους 150 °C για 30 min χωρίς πίεση και μετά στους 170 °C για 40 min με πίεση 2,2 MPa στο δικίμιο

***P_R: Με χύτευση στους 70 °C /15 h, 80 °C /45 min, 90 °C /45 min, 100 °C /45 min, 115 °C /45 min, 130 °C /45 min, 150 °C /2h, 170 °C /1h

Σημειώνεται ότι για τον υπολογισμό της αναλογίας των συστατικών του συνθέτου υλικού (κατά βάρος, κ.β. ή w/w και κατόγκον, κ.ο. ή v/v) χρειάζεται η πυκνότητα των αντίστοιχων υλικών. Η πυκνότητα του δοκιμίου του ρεζίτη, καθώς και η πυκνότητα των δοκιμίων των συνθέτων υλικών προσδιορίστηκαν με ζύγιση και μέτρηση των διαστάσεων τους.

Οι πυκνότητες των παραπάνω υλικών ήταν: δοκίμιο ρεζίτη $\rho_p = 1.19 \text{ g/cm}^3$, σύνθετο υλικό R90-P10 $\rho_{\Sigma 1} = 1.04 \text{ g/cm}^3$ (αναμενόμενη πυκνότητα από τον κανόνα των μιγμάτων με τις αναλογίες των επιμέρους συστατικών ανά βάρος $\rho_{\Sigma 1M} = 1.08 \text{ g/cm}^3$) και του συνθέτου υλικού R90-CF7.5-P10 $\rho_{\Sigma 2} = 1.06 \text{ g/cm}^3$ (αναμενόμενη πυκνότητα $\rho_{\Sigma 2M} = 1.13 \text{ g/cm}^3$). Συνεπώς, η αντικατάσταση μιας ποσότητας της μήτρας ρεζίτη με περλίτη (10% κ.β.) οδηγεί σε χαμηλότερη πυκνότητα του συνθέτου υλικού

(R90-P10), επειδή η πυκνότητα του περλίτη είναι περίπου 10 φορές χαμηλότερη από αυτήν του ρεζίτη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΘΕΝΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ / ΣΥΣΤΗΜΑ ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΗΣ (SEM / EDS)

8.1. Ιστορική αναδρομή

Το πρώτο όργανο που λειτούργησε σύμφωνα με την βασική αρχή λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης κατασκευάστηκε από τον Knoll (1935) [1], ο οποίος εργαζόταν στην Γερμανία μαζί με ειδικούς στον τομέα της ηλεκτρονικής οπτικής. Ο Knoll έκανε την αρχή και άνοιξε τον δρόμο για το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο με διάφορους επιστήμονες να ακολουθούν αυτήν την πορεία και να βελτιώνουν την λειτουργία του. Τα πρώτα αποτελέσματα με ανάλυση της τάξεως 50 nm ήταν το 1952 από τους Dennis McMullan μαζί με τον C. W. Oatley όπου με την εποπτεία του τελευταίου βελτιώθηκε το 1953 από τον O.C.Wells [2]. Στην πορεία πραγματοποιήθηκαν πολλές αλλαγές ως προς την λειτουργία του, ο O.C.Wells το 1960 έφτασε σε σημείο όπου ήταν εφικτή η εξέταση των θερμικών εκπομπών σε θερμοκρασίες που ξεπερνούν τους 1000 K. Το πρώτο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Scanning Electron Microscopy-SEM) [3] στο οποίο επετεύχθη ανάλυση 10 nm κατασκευάστηκε από τον Fabian Pease (1960) [4].

8.2. Αρχή της μεθόδου

Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στην αλληλεπίδραση του δείγματος με μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας, που χαρακτηρίζεται από πολύ μικρό μήκος κύματος (της τάξεως του 0.1 nm). Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται μέσω θερμικής εκπομπής από θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου και στη συνέχεια επιταχύνεται από σταθερή τάση τιμής 1- 50 kV, αποκτώντας έτσι συγκεκριμένο μήκος κύματος. Μαγνητικοί φακοί εστιάζουν τη δέσμη σε άλλη δέσμη μικρής διαμέτρου, η οποία σαρώνεται με τη βοήθεια επιπλέον πηνίων εκτροπής στην επιφάνεια του δείγματος. Επίσης, ολόκληρη η διάταξη βρίσκεται υπό κενό.

Τα πρωτογενή ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το δείγμα και παράγονται :

- i. Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered) : Προέρχονται από τις ελαστικές συγκρούσεις των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων της επιφάνειας του δείγματος (σε βάθος έως και 100 nm) και έχουν υψηλές ενέργειες (έως και 50 keV). Επιπλέον, η ένταση του παραγόμενου δείγματος εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό των στοιχείων της επιφάνειας, καθώς, και από τον κρυσταλλογραφικό προσανατολισμό. Ακόμη, η αντίθεση που προκαλείται είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση από αυτήν που προκαλείται από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (κατηγορία β), και έτσι συλλέγονται πληροφορίες για τη μικροδομή και την τοπογραφία της επιφάνειας.
- ii. Δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary) : Χαρακτηρίζονται ως ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας (με τιμή έως και 50 eV) και προέρχονται από τις ανελαστικές κρούσεις (ιοντισμό) των ατόμων του δείγματος από τα πρωτογενή ηλεκτρόνια. Σημαντικό στοιχείο αποτελεί το ότι η μικροτοπογραφία του δείγματος αναπαρίσταται στην οθόνη ως φωτεινές ή σκούρες περιοχές, εξαιτίας του ότι ο αριθμός των εκπεμπόμενων (από το δείγμα) δευτερογενών ηλεκτρονίων είναι ανάλογος της γωνίας πρόσπτωσης της δέσμης.
- iii. Ακτίνες X : Παράγονται από το επιφανειακό στρώμα του δοκιμίου (σε βάθος 1 μm). Το χαρακτηριστικό φάσμα του δείγματος καταγράφεται με τη χρήση φασματογράφου ακτίνων X. Μάλιστα, οι ακτίνες X από ένα συγκεκριμένο στοιχείο του δείγματος, μπορούν να απεικονιστούν στην οθόνη ως φωτεινά σημεία στην εξεταζόμενη περιοχή, δίνοντας την τοπική συγκέντρωση του στοιχείου αυτού (element mapping). Γενικά, το φάσμα ακτίνων X δίνει την ένταση των γραμμών συναρτήσει της ενέργειας και η ανάλυσή του οδηγεί στη χημική ανάλυση της επιφάνειας (μικροανάλυση ακτίνων X με τη μέθοδο διασποράς ενέργειας, energy dispersive analysis EDS). Τέλος, το περιοριστικό στοιχείο των συνήθων φασματογράφων ακτίνων X, είναι ότι μπορούν να ανιχνεύσουν στοιχεία με ατομικό αριθμό $Z > 11$.

Το μεγάλο πλεονέκτημα που έχει το SEM σε σχέση με άλλες μορφές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας είναι οι δυνατότητες που δίνει για πολλαπλή ανάλυση του δείγματος. Η αλληλεπίδραση του δείγματος με την προσπίπτουσα δέσμη μπορεί να δώσει μεγάλη ποικιλία πληροφοριών για τα χαρακτηριστικά του δείγματος στο συγκεκριμένο σημείο

όπου προσπίπτει η δέσμη. Για το λόγο αυτό ένα SEM μπορεί να έχει στο θάλαμο γύρω του πολλών ειδών ανιχνευτές.

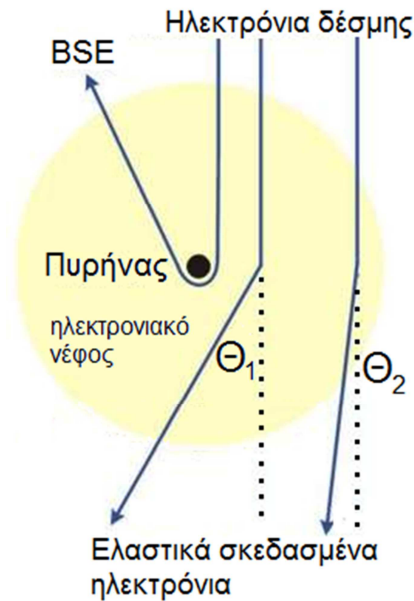
Η πρώτη πληροφορία που λαμβάνεται συνήθως είναι τα ανακλώμενα και γενικότερα τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια από την προσπίπτουσα δέσμη. Για το λόγο αυτό πάντα στο SEM υπάρχει ανιχνευτής ηλεκτρονίων, ο οποίος συλλέγει τα ηλεκτρόνια που προκύπτουν μετά την πρόσπτωση. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων αυτών αλλάζει ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο αυτά έχουν σκεδαστεί, κι αυτό με τη σειρά του εξαρτάται από τη μορφολογία του δείγματος. Με τον τρόπο αυτό, μπορούμε να δημιουργήσουμε εικόνα της μορφολογίας του δείγματος.

Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων

Η διαδικασία της ελαστικής σκέδασης των ηλεκτρονίων από τα άτομα του δείγματος δίνει:

- Ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δέσμης (elastically scattered primary electrons) τα οποία δεν χρησιμοποιούνται από τα συστήματα SEM.
- Οπισθοσκεδασμένα ηλεκτρόνια (backscattered electrons - BSE)

τα οποία ανιχνεύονται και χρησιμοποιούνται για δημιουργία εικόνας. Τα ηλεκτρόνια δέσμης αλληλεπιδρούν με τους πυρήνες των ατόμων και λόγω της έλξης της δύναμης Coulomb ανάμεσα στο αρνητικό φορτίο του e^- και του θετικού φορτίου του πυρήνα αλλάζουν κατεύθυνση τόσο ώστε να εξέλθουν της επιφάνειας του δείγματος. Όσο πιο βαρύ είναι το στοιχείο τόσο πιο μεγάλο το φορτίο του πυρήνα και άρα τόσο πιο μεγάλη η έλξη που μπορεί να ασκήσει σε ένα διερχόμενο ηλεκτρόνιο. Άρα τα βαριά στοιχεία «παράγουν» περισσότερα οπισθοσκεδασμένα ηλεκτρόνια γεγονός που χρησιμοποιείται για την χαρτογράφηση του δείγματος όσον αφορά τον ατομικό αριθμό των στοιχείων τα οποία περιέχει.



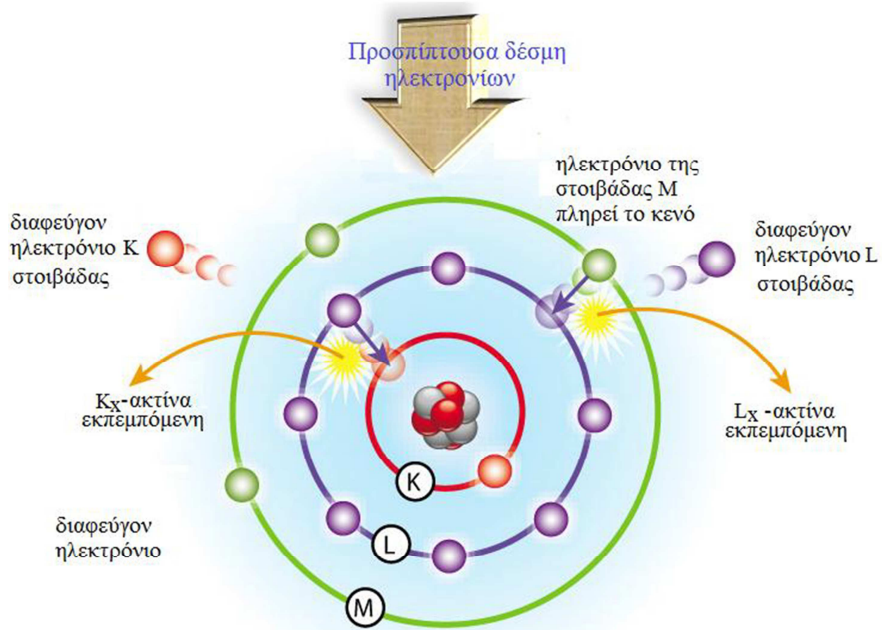
Σχήμα 8.1 Πιθανές διαδρομές ηλεκτρονίου κατά την ακτινοβόληση (BSE- backscattered electrons)

Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων

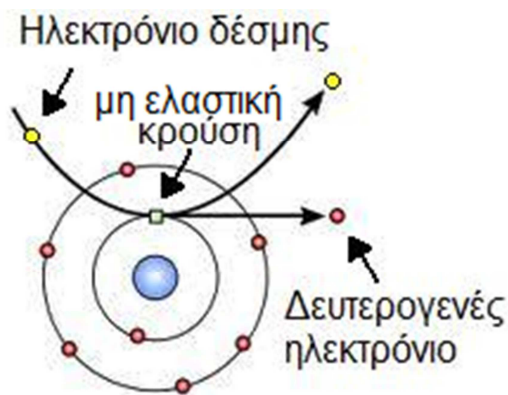
Η διαδικασία της μη ελαστικής σκέδασης των ηλεκτρονίων από τα άτομα του δείγματος δίνει:

- Μη ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δέσμης (Inelastically scattered primary electrons) τα οποία δεν ανιχνεύονται από τα συστήματα SEM.
- Δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary electrons - SE) τα οποία ανιχνεύονται και χρησιμοποιούνται για δημιουργία εικόνας. Είναι δε ο κύριος και πιο συνηθισμένος μηχανισμός που χρησιμοποιείται για την δημιουργία των εικόνων. Τα ηλεκτρόνια δέσμης διερχόμενα μέσα από τα άτομα συγκρούονται με ηλεκτρόνια τους. Τα ατομικά ηλεκτρόνια σε ανώτερες στοιβάδες είναι δυνατό να πάρουν αρκετή ενέργεια ώστε να διαφύγουν. Η ενέργεια που απαιτείται για μια τέτοια διαδικασία δεν είναι πολύ μεγάλη - κάποιες δεκάδες eV – και έτσι ένα μόνο ηλεκτρόνιο δέσμης - τα οποία έχουν ενέργειες της τάξης των KeV – μπορεί να παράγει πολλαπλά δευτερογενή. Η διαδικασία αυτή συμβαίνει είτε από κρούσεις των ηλεκτρονίων δέσμης καθώς εισέρχονται στο δείγμα είτε από κρούσεις οπισθοσκεδασμένων ηλεκτρονίων με την δεύτερη περίπτωση να παράγει 10 φορές περισσότερα δευτερογενή. Λόγω της μικρής ενέργειας των δευτερογενών πρακτικά η εκπομπή τους γίνεται από

ένα λεπτό στρώμα - κάποια nm - της επιφάνειας καθώς τα όποια δευτερογενή που προκύπτουν βαθύτερα δεν καταφέρνουν να διαφύγουν και έτσι η εικόνα που έχουμε είναι βασικά του ανάγλυφου της επιφάνειας του δείγματος.



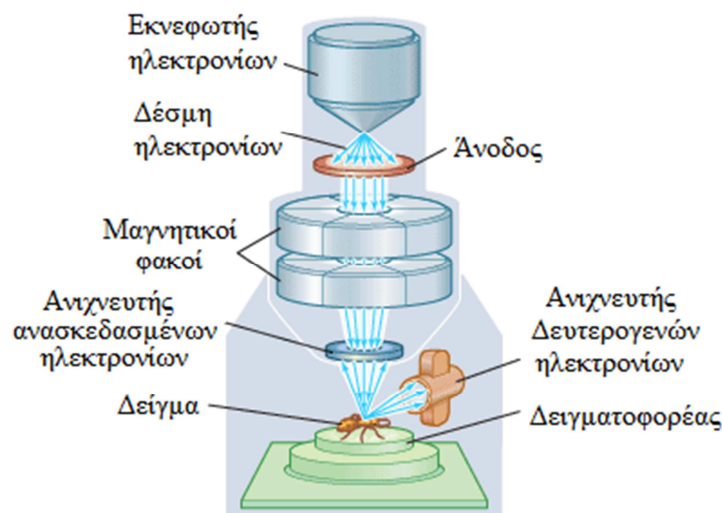
Σχήμα 8.2 Ατοική απεικόνιση κατά την προσπίπτουσα δέσμη



Σχήμα 8.3 Ακτινοβόληση με δευτερογενές ηλεκτρόνιο

Ο ανιχνευτής ηλεκτρονίων, τώρα, μπορεί στη σύγχρονη εποχή εύκολα να κάνει φασματοσκοπική ανάλυση. Βάσει των ενεργειών των ηλεκτρονίων που συλλέγει μπορεί να ξεχωρίσει αν προέρχονται από ανάκλαση της πρωτογενούς δέσμης, ή αν

είναι δευτερεύοντα ηλεκτρόνια (secondary electrons), ηλεκτρόνια δηλαδή που προέρχονται μέσα από το δείγμα, τα οποία διεγείρονται και εξάγονται από αυτό, όταν αλληλεπιδρούν με αυτά της πρωτογενούς δέσμης. Τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια μπορούν να μας δώσουν σημαντικές πληροφορίες για τη σύσταση του δείγματος. Για παράδειγμα, μπορούν να δώσουν χημική αντίθεση (chemical contrast) δηλαδή να δώσουν διαφορετικά σήματα ανιχνευτή στα σημεία στα οποία υπάρχουν διαφορετικά χημικά στοιχεία. Επίσης τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια μπορούν να μας δώσουν πληροφορίες για τις μαγνητικές ιδιότητες του δείγματος στο συγκεκριμένο σημείο.



Σχήμα 8.4 Διάταξη οργάνου SEM

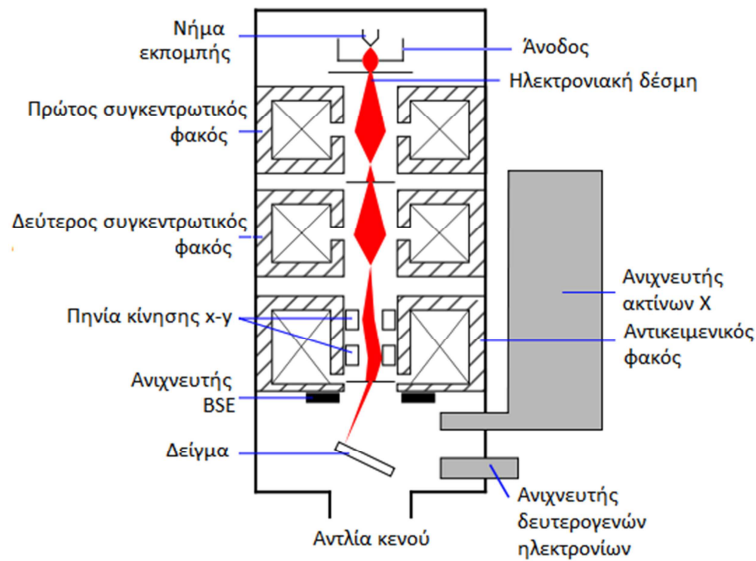
Μία ακόμα αλληλεπίδραση της προσπίπτουσας δέσμης με το δείγμα, η οποία μπορεί να ανιχνευτεί και να δώσει πληροφορίες για τη δομή του δείγματος, είναι η ακτινοβολία η οποία παράγεται. Οι σύγκρουση των υψηλής ενέργειας ηλεκτρονίων με το δείγμα δημιουργεί υψηλής ενέργειας φωτόνια, είτε λόγω της απότομης επιβράδυνσης της δέσμης, είτε λόγω της διέγερσης από τη δέσμη εσωτερικών ηλεκτρονίων του δείγματος, τα οποία επιστρέφοντας στη θεμελιώδη κατάστασή τους εκπέμπουν φωτόνια. Τα φωτόνια αυτά, ανάλογα και με την ενέργεια της προσπίπτουσας δέσμης, μπορούν να είναι στο ορατό φάσμα, στις υπεριώδεις αλλά και στις ακτίνες Χ. Για το λόγο αυτό στα περισσότερα SEM τοποθετούνται ανιχνευτές φωτός αλλά και ανιχνευτής ακτίνων Χ. Το φάσμα του φωτός το οποίο εκπέμπεται σε κάθε σημείο του δείγματος μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για την εσωτερική δομή του υλικού του δείγματος.

Εν κατακλείδι, το SEM είναι μία από τις πιο διαδεδομένες στη σύγχρονη εποχή μορφές ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Οι πολλαπλές δυνατότητες ανάλυσης του δείγματος που παρέχει, σε συνδυασμό με την πολύ καλή διακριτική ικανότητά του, το καθιστούν εξαιρετικά χρήσιμο εργαλείο για πολλές επιστήμες, από τη βιολογία μέχρι την μεταλλουργία.



Σχήμα 8.5 Διάχυση δέσμης ηλεκτρονίων στην επιφάνεια υλικού

8.3. Διάταξη Οργάνου



Σχήμα 8.6 Διάταξη οργάνου SEM

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

- 1) Σχηματίζεται μιά δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
- 2) Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μιά λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
- 3) Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.

Τα ηλεκτρόνια παράγονται από ένα νήμα βολφραμίου (υπάρχουν και άλλα υλικά), το οποίο λειτουργεί ως κάθοδος. Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα (filament current). Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται ένα δυναμικό 1-30 KV (accelerating voltage). Η άνοδος που είναι θετική όπως και το κύκλωμα δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι η άνοδος κατευθύνει και επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, ελέγχει δηλαδή την ενέργειά τους.

Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης (condenser lens) που τα μετατρέπει σε δέσμη. Η ισχύς αυτού του φακού καθορίζει την διάμετρο της δέσμης. Άλλοι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί ελέγχουν την εστίαση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του δείγματος.

Κατά τη χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η ακτίνα των ηλεκτρονίων. Ειδάλλως τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση δύο αντλιών και είναι της τάξης των $2 \cdot 10^{-3}$ Pa.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope) που χρησιμοποιήθηκε είναι το μοντέλο QUANTA 200 της εταιρείας FEI. Αρχικά, όλα τα δοκίμια επιχρυσώθηκαν και ακολούθως τοποθετήθηκαν σε ειδικό δειγματοφορέα, ο οποίος εισήχθη στο όργανο σε κατάλληλη θέση ακτινοβολήσης υπό υψηλό κενό και τάση 15 kV. Η ανάλυση της μικροδομής των δοκιμίων έγινε σε μεγεθύνσεις που κυμαίνονταν από 100x έως 5000x, ενώ σε επιλεγμένα δοκίμια πραγματοποιήθηκε

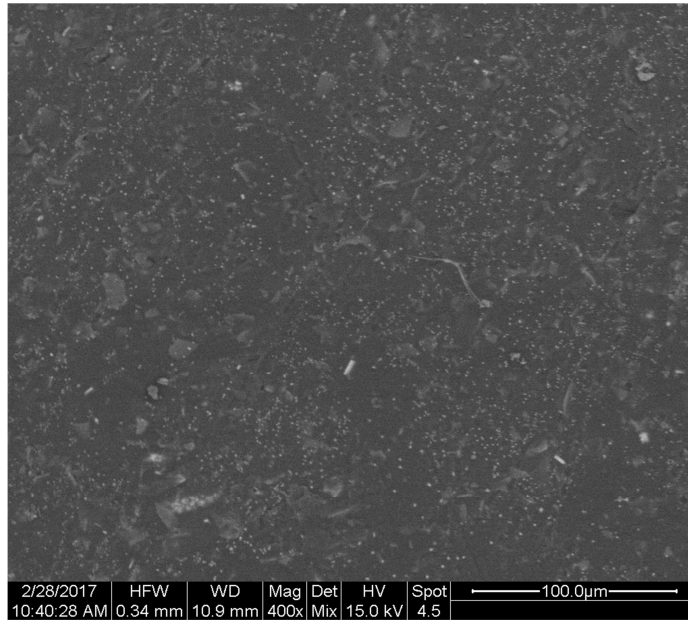
ανάλυση κατανομής ενέργειας (EDS) για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή τους ανάλυση.



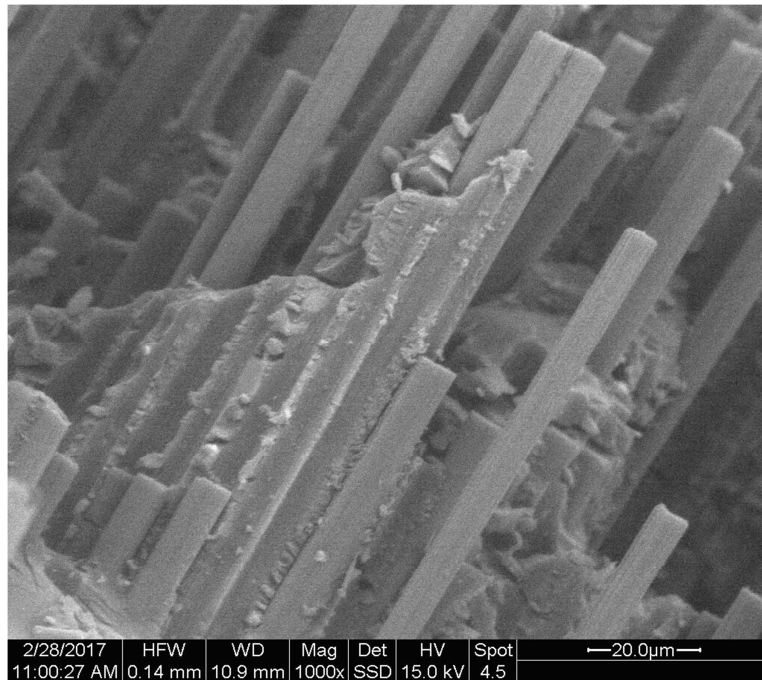
Σχήμα 8.7 QUANTA 200 της εταιρείας FEI

8.4. Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης

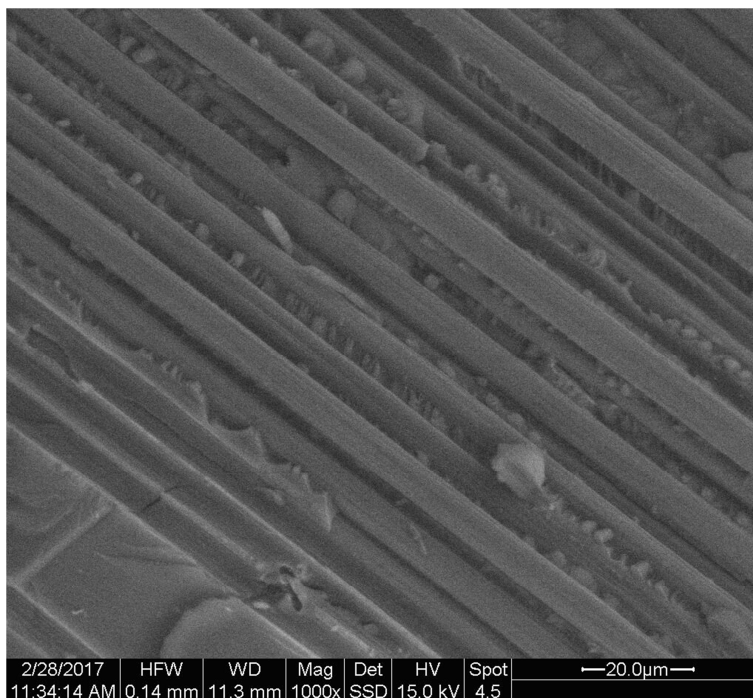
Στο Σχήμα 8.8 παρουσιάζεται η φωτογραφία S□□ του δοκιμίου ρεζίτη με ίνες άνθρακα και περλίτη (R-P10-CF7.5) σε μεγέθυνση 400x, στο Σχήμα 8.9 σε μεγέθυνση 1000x εστιασμένη στην επιφάνεια θραύσεως, όπου διακρίνονται οι ίνες άνθρακα και στο Σχήμα 8.10 του δοκιμίου ρεζίτη με ίνες άνθρακα (R-CF7.5) σε μεγέθυνση 1000x εστιασμένη στην επιφάνεια θραύσεως, όπου διακρίνονται οι ίνες άνθρακα. Στον Πίνακα 8.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής αναλύσεως. Ο σχολιασμός αυτών των αποτελεσμάτων γίνεται στην επόμενη ενότητα (8.5).



Σχήμα 8.8 Εικόνα SEM δοκιμίου ρεζίτη με ίνες άνθρακα και περλίτη (R-P10-CF7.5) σε μεγέθυνση 400x



Σχήμα 8.9 Εικόνα SEM δοκιμίου ρεζίτη με ίνες άνθρακα και περλίτη (R-P10-CF7.5) σε μεγέθυνση 1000x εστιασμένη στην επιφάνεια θραύσεως, όπου διακρίνονται οι μονοίνες των ινών άνθρακα



Σχήμα 8.10 Εικόνα SEM δοκιμίου ρεζίτη με ίνες άνθρακα (R-CF7.5) σε μεγέθυνση 1000x εστιασμένη στην επιφάνεια θραύσεως, όπου διακρίνονται οι μονοίνες των ινών άνθρακα.

Πίνακας 8.1 Στοιχειακή ανάλυση SEM-EDS για δοκίμια ρεζίτη με ίνες άνθρακα και περλίτη (R-P10-CF7.5) και ρεζίτη με ίνες άνθρακα (R-CF7.5)

Υλικό κωδικός	Σχήμα	C		O		Na		Al		Si		Au	
		%wt	%at	%wt	%at	%wt	%at	%wt	%at	%wt	%at	%wt	%at
<i>R-P10-CF7.5</i>	8.8	69.60	79.33	21.29	18.21	0.38	0.22	0.55	0.28	3.33	1.62	4.87	0.34
<i>R-P10-CF7.5</i>	8.9	73.18	84.28	17.00	14.70	-	-	-	-	0.79	0.39	9.02	0.63
<i>R-CF7.5</i>	8.10	78.25	85.00	18.10	14.76	-	-	-	-	-	-	3.65	0.24

8.5. Συζήτηση-Συμπεράσματα

Από τα Σχήματα 8.8 και 8.9 διαπιστώνεται ότι η διασπορά του περλίτη είναι ομοιογενής. Επίσης, από τα Σχήματα 8.9 και 8.10, όπου έχει γίνει εστίαση σε περιοχή όπου έχουν γίνει εμφανή τα μονοινίδια των ινών άνθρακα, παρατηρείται η παράλληλη διάταξή τους στο δοκίμιο του συνθέτου υλικού, καθώς και η ομοιογενής επικάλυψή τους από τη μήτρα ρεζίτη. Στον Πίνακα 8.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής αναλύσεως. Η στοιχειακή ανάλυση SEM-EDS του δοκιμίου R-P10-CF7.5, ως Σχήματα 8.8 που αφορά την επιφάνεια του συνθέτου υλικού εμφανίζει πυρίτιο και αργίλλιο, τα οποία αποτελούν τα κύρια συστατικά του περλίτη, ενώ ως Σχήμα 8.9 που

αφορά την επιφάνεια θραύσεως του συνθέτου υλικού κυριαρχούν οι ίνες άνθρακα και η παρουσία πυριτίου είναι περιορισμένη (μικρό ποσοστό Si και καθόλου Al).

Με βάση τον Πίνακα 8.1, όλα τα δοκίμια περιέχουν χρυσό, δεδομένου ότι είχαν επιχρυσωθεί, ώστε να είναι αγωγίμα. Το δοκίμιο R-CF7.5 πέραν του άνθρακα περιέχει και οξυγόνο, το οποίο περιλαμβάνεται στην δομή της ρεζόλης (ως OH του φαινολικού δακτυλίου ή ενδεχομένως και ως ομάδες CH₂OH που δεν έχουν αντιδράσει). Επίσης ένα μικρό ποσοστό % οξυγόνου μπορεί να περιέχεται στις ίνες άνθρακα με την μορφή ορισμένων οξυγονούχων ομάδων, όπως COOH, OH κ.λ.π. Η στοιχειακή ανάλυση του δοκιμίου R-P10-CF7.5 (Σχήμα 8.8) αφορά την επιφάνειά του. Τα ποσοστά % Na, Al, Si αποτελούν συστατικά του περλίτη που περιλαμβάνεται σε αυτό το δοκίμιο. Επίσης, κάποιο ποσοστό % οξυγόνου του δοκιμίου θα οφείλεται σε οξυγόνο που περιέχεται στον περλίτη, καθόσον τα προηγούμενα στοιχεία (Na, Al, Si) περιέχονται ως οξείδια. Προκειμένου για το δοκίμιο R-P10-CF7.5 (Σχήμα 8.9), η στοιχειακή του ανάλυση αφορά την επιφάνεια θραύσεως του. Το ποσοστό % Si αποτελεί το κύριο συστατικό του περλίτη που περιλαμβάνεται σε αυτό το δοκίμιο. Η μη παρουσία των Na, Al υποδηλώνει μικρότερη συγκέντρωση περλίτη στην επιφάνεια θραύσεως λόγω εύκολης απομάκρυνσης των μικρών σωματιδίων (ακανόνιστης μορφής) του περλίτη κατά την θραύση. Το φαινομενικά χαμηλότερο ποσοστό οξυγόνου (17% κ.β.) αυτού του δοκιμίου που περιέχει περλίτη σε σχέση με το δοκίμιο R-CF7.5 (18,1% κ.β.) οφείλεται στο υψηλότερο ποσοστό χρυσού (9,02% κ.β.) για το δοκίμιο R-P10-CF7.5 σε σχέση με το δοκίμιο R-CF7.5 (Au: 3,65% κ.β.). Αυτό υποδηλώνει ότι με μετατροπή της ποσοστιαίας αναλογίας του δοκιμίου R-P10-CF7.5 με ισοδύναμο ποσοστό επικάλυψης χρυσού (3,65% κ.β), τα αντίστοιχα ποσοστά των υπόλοιπων στοιχείων (C,O,Si) αυξάνονται. Προκειμένου για το % ποσοστό του άνθρακα, αυτό δεν σχολιάζεται ιδιαίτερα, καθόσον πρακτικά αυτό αφορά την διαφορά του αθροίσματος των % ποσοστών των υπολοίπων στοιχείων από το 100%.

Βιβλιογραφία

- [1] M. Knoll and E. Ruska, "Das Elektronenmikroskop," Z. Phys., vol. 78, p. 318, 1932.
- [2] McMullan D (1953): An improved scanning electron microscope for opaque specimens; Proc. Inst. Electr. Engrs 100, Part II, 245-249. Reprinted in: Selected Papers in Electron optics, Vol. MS94 (Ed. Hawkes PW). SPIE milestones (1994) 186-200.
- [3] Wells OC (1960): Correction of errors in electron stereomicroscopy. Br. J. Appl. Phys. 11, 119-201.
- [4] Everhart TE, Thornley RFM (1960): Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents. J. Sci. Instrum. 37, 246-248.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9. ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

9.1. Γενικά

Η επιλογή υλικών ανάλογα με τις εφαρμογές πολλές φορές βασίζεται στις μηχανικές ιδιότητές τους. Οι μηχανικές ιδιότητες προσδιορίζονται με τη διεξαγωγή πειραματικών δοκιμών σε ειδικά διαμορφωμένα δοκίμια. Αυτές οι ιδιότητες καθορίζουν την συμπεριφορά των υλικών υπό εφαρμοζόμενες δυνάμεις, για παράδειγμα σε κάμψη και σε διάτμηση. Οι κύριες μηχανικές ιδιότητες των υλικών είναι η ελαστικότητα, η πλαστικότητα, η ευθραυστότητα, η ακαμψία, η αντοχή στον ερπυσμό, αντοχή σε εφελκυσμό, αντοχή σε θλίψη, αντοχή σε διάτμηση, η αντοχή σε κάμψη και η αντοχή σε στρέψη. Στην παρούσα εργασία τα δοκίμια των προς μελέτη συνθέτων υλικών που κατασκευάστηκαν θα εξεταστούν σε κάμψη και σε διάτμηση. Η μέτρηση αντοχής σε κάμψη πραγματοποιείται με βάση το πρότυπο ASTM D790, DIN –53452, σύμφωνα με το οποίο η απόσταση μεταξύ των σημείων στήριξης είναι 100 mm. Ενώ μέτρηση της αντοχής σε διάτμηση ακολουθεί το πρότυπο ASTM–NORM D 2344-65T [1], σύμφωνα με το οποίο η απόσταση μεταξύ των σημείων στήριξης είναι 10 mm. Για τις δοκιμές σε κάμψη και διάτμηση χρησιμοποιήθηκε δυναμόμετρο, το οποίο με την άσκηση πίεσης μετράει αναλογικά την προκύπτουσα παραμόρφωση, δηλαδή το βέλος κάμψης. Το αποτέλεσμα αντιστοιχεί σε δύναμη που δίνεται σε πίνακα από τον κατασκευαστή του οργάνου και ακολούθως υπολογίζονται η αντοχή σε κάμψη σ_b (MPa) και η αντοχή σε διάτμηση τ_b (MPa).

9.2. Μέτρηση αντοχής σε κάμψη

Η συμπεριφορά τάσεων-παραμορφώσεων σε κάμψη των συνθέτων υλικών με πολυμερική μήτρα είναι μία σημαντική ιδιότητα του συνθέτου για εφαρμογές με υψηλές απαιτήσεις. Η αντοχή σε κάμψη είναι η ικανότητα του υλικού να αντέχει δυνάμεις που εφαρμόζονται κάθετα προς τον διαμήκη άξονά του, με αποτέλεσμα την κύρτωσή του. Οι ιδιότητες της κάμψης υπολογίζονται με βάση την μέγιστη πίεση που δέχεται το σύνθετο στην εξωτερική του επιφάνεια [1]. Η κάμψη που θα μελετηθεί είναι μία στατική διαδικασία με μονοαξονικές τάσεις, οι οποίες μεταφέρονται από τη μήτρα στο μέσο ενίσχυσης, όταν αυτό υπάρχει. Παρακάτω φαίνεται η Εξίσωση 9.1 από την οποία προκύπτει η τάση σ σε κάμψη σε MPa:

$$\sigma_b = \frac{3P_{\max} l_s}{2bd^2} \quad (9.1)$$

όπου:

P_{\max} = μέγιστο φορτίο, την ώρα που σπάει το δοκίμιο.

l = μήκος δοκιμίου (mm)

b = πλάτος δοκιμίου (mm)

d = πάχος δοκιμίου (mm)

9.3. Μέτρηση αντοχής σε διάτμηση

Η διάτμηση στα σύνθετα υλικά παίζει πολύ μεγάλο ρόλο ως προς την συνάφεια της μήτρας με το μέσο ενίσχυσης. Λόγω της διαστρωματικής δομής των σύνθετων υλικών η αντοχή σε διάτμηση είναι κεντρικής σημασίας ως προς την αποφυγή αποκόλλησης της μήτρας από το μέσο ενίσχυσης (ίνες άνθρακα). Αυτό το φαινόμενο αποκαλείται από-πολύστρωση. Επίσης, κατά την κάμψη προκαλείται μια ομαλή καταπόνηση στο σύνθετο υλικό κατά την εγκάρσια διεύθυνση αλλά παράλληλα αναπτύσσονται ισχυρές διατμητικές τάσεις τοπικά [3]. Η διάτμηση όπως και η κάμψη είναι τάσεις, οι οποίες συνυπάρχουν κατά την εφαρμοζόμενη δύναμη λόγω της ροπής που προκαλείται. Παρακάτω φαίνεται η Εξίσωση 9.2 από την οποία προκύπτει η τάση τ σε διάτμηση σε MPa:

$$\tau_b = 0,75 \frac{P_{\max}}{bd} \quad (9.2)$$

όπου:

P_{\max} = μέγιστο φορτίο, την ώρα που σπάει το δοκίμιο.

b = πλάτος δοκιμίου (mm)

d = πάχος δοκιμίου (mm)

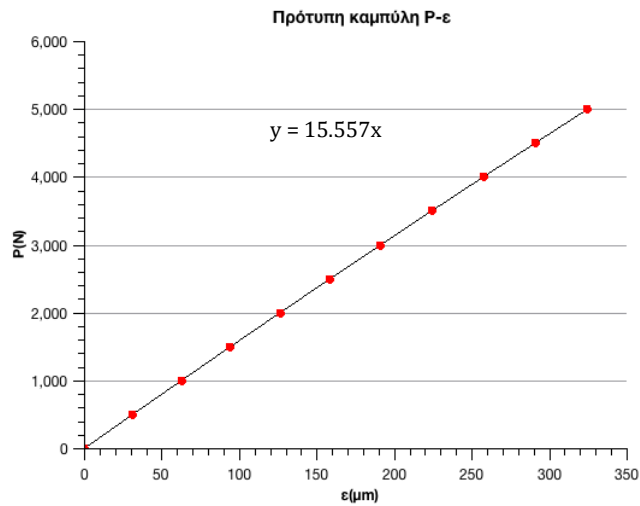
9.4. Διάταξη μέτρησης αντοχής σε κάμψη και σε διάτμηση

Όπως προαναφέρθηκε η μέτρηση των μηχανικών αντοχών των συνθέτων υλικών σε κάμψη και σε διάτμηση πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τα αντίστοιχα πρότυπα. Οι μετρήσεις λήφθηκαν ακολουθώντας την μέθοδο των τριών σημείων όπου στο μέσο της στήριξης των δοκιμίων ασκείται φορτίο F . Καθώς στηρίζεται το

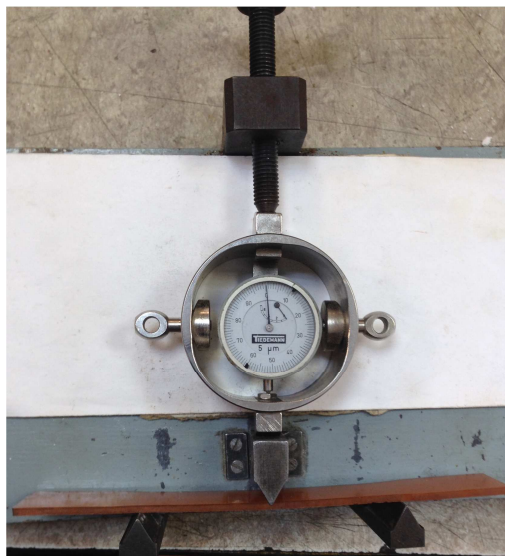
δοκίμιο λαμβάνονται μετρήσεις σε διάφορα σημεία του. Η μέτρηση των αντοχών γίνεται με ένα δυναμόμετρο ακριβείας 1 Kp (9,81 N) και το βέλος κάμψης με βελόμετρο ακρίβειας εκατοστού του mm (1 Kp/mm =10 MPa). Με την άσκηση πίεσης το δυναμόμετρο μετράει την παραμόρφωση δηλαδή το βέλος κάμψης. Σύμφωνα με τον κατασκευαστή του δυναμόμετρου η ένδειξη παραμόρφωσης ϵ (μm) του δυναμόμετρου αντιστοιχεί σε δύναμη P(N) όπως φαίνεται στον Πίνακα 9.1. Το διάγραμμα που προκύπτει της δύναμης συναρτήσει της παραμόρφωσης φαίνεται στο Σχήμα 9.1. Η διάταξη μέτρησης των αντοχών απεικονίζεται στο Σχήμα 9.2.

Πίνακας 9.1 Πρότυπη καμπύλη δυναμομέτρου

ϵ (μm)	P (N)
0	0
31.1	500
62.6	1000
94.2	1500
126.2	2000
158.5	2500
191.1	3000
224	3500
257.3	4000
290.8	4500
324.6	5000



Σχήμα 9.1 Καμπύλη δυναμομέτρου

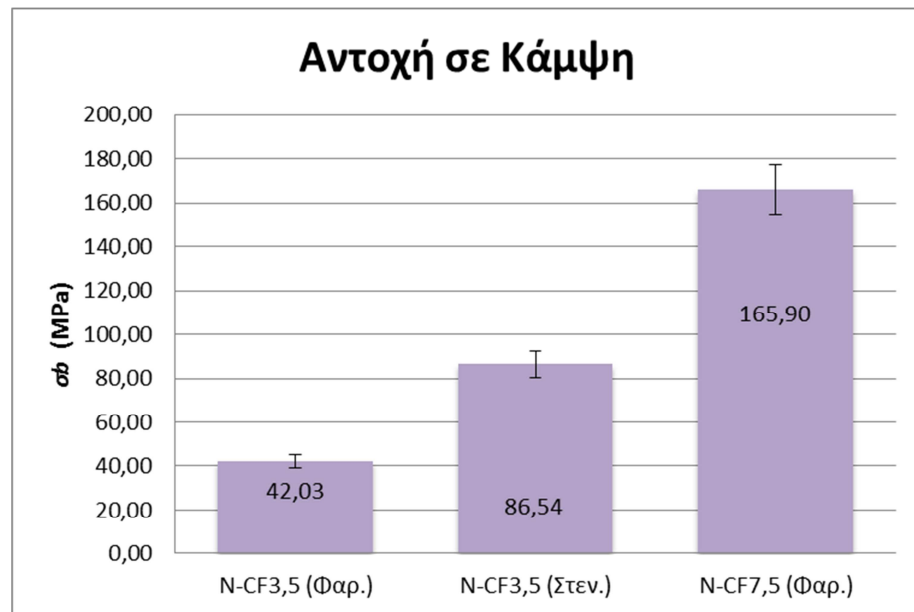


Σχήμα 9.2 Διάταξη μεθόδου τριών σημείων

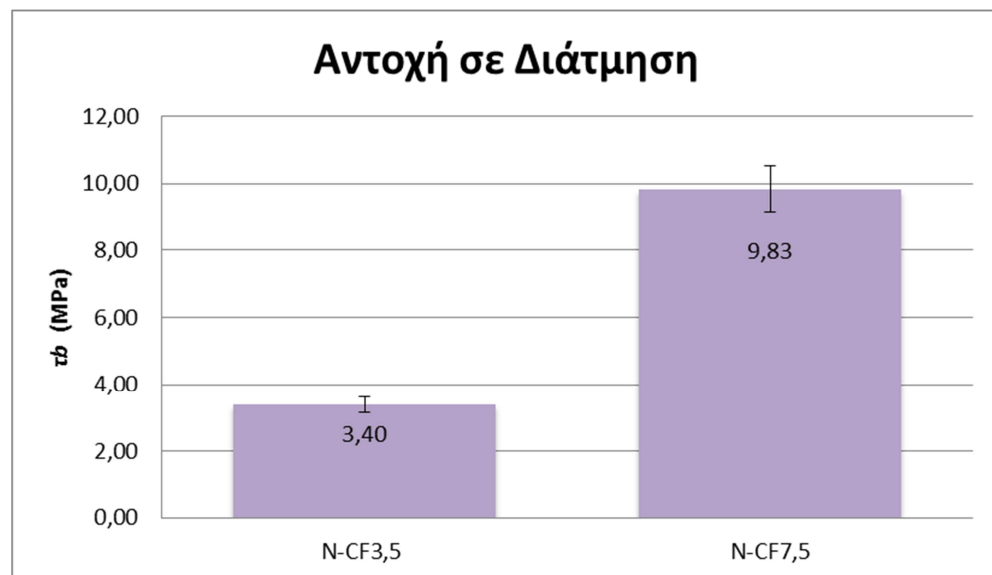
9.5. Αποτελέσματα μετρήσεων μηχανικών ιδιοτήτων

Στα Σχήματα 9.3 και 9.4 παρουσιάζονται η αντοχή σε κάμψη και η αντοχή σε διάτμηση των συνθέτων υλικών νεολάκης με ίνες άνθρακα σε ποσοστά 3,5% και 7,5% κ.ο. Για την αντοχή σε κάμψη χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια που μορφοποιήθηκαν σε καλούπια διαστάσεων 210x11x3 mm (στενό) και 210x17x3 mm (φαρδύ). Για την

αντοχή σε διάτμηση χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια που μορφοποιήθηκαν σε καλούπι διαστάσεων 210x17x3 mm.

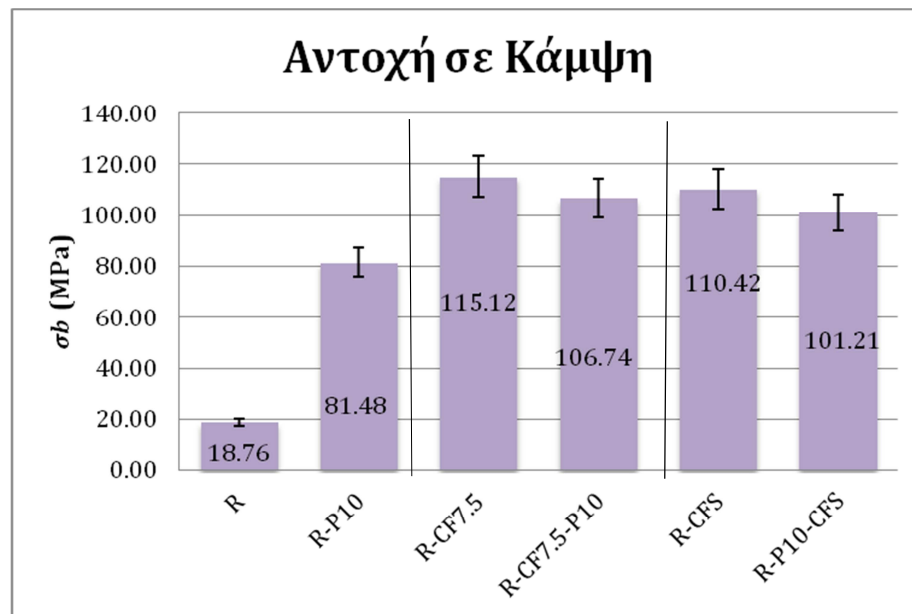


Σχήμα 9.3 Αντοχή σε κάμψη νεολάκη με 3,5% ίνες (N-CF3,5) και 7,5% (N-CF7,5)

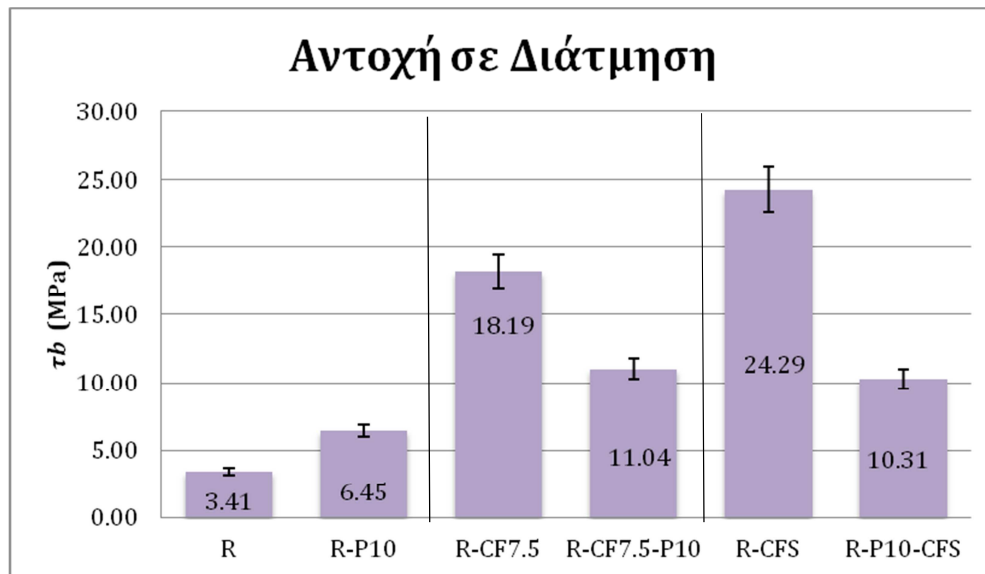


Σχήμα 9.4 Αντοχή σε διάτμηση νεολάκη με 3,5% ίνες (N-CF3,5) και 7,5% (N-CF7,5)

Στα Σχήματα 9.5 και 9.6 παρουσιάζονται η αντοχή σε κάμψη και η αντοχή σε διάτμηση των ακόλουθων υλικών : ρεζίτης (R), ρεζίτης με περλίτη (R-P10), ρεζίτης με ίνες άνθρακα (R-CF7.5) και σύνθετο υλικό ρεζίτη με ίνες άνθρακα και περλίτη (R-P10-CF7.5) ρεζίτη με ύφασμα ινών άνθρακα (R-CFS), ρεζίτη με ίνες άνθρακα και περλίτη (R-P10-CFS).



Σχήμα 9.5 Αντοχή σε κάμψη ρεζίτη (R) και συνθέτων υλικών ρεζίτη με περλίτη (R-P10), ρεζίτη με ίνες άνθρακα (R-CF7.5) και ρεζίτη με ίνες άνθρακα και περλίτη (R-P10-CF7.5), ρεζίτη με ύφασμα ινών άνθρακα (R-CFS), ρεζίτη με ίνες άνθρακα και περλίτη (R-P10-CFS). Διακύμανση τιμών $\pm 7\%$



Σχήμα 9.6 Αντοχή σε διάτμηση ρεζίτη (R) και συνθέτων υλικών ρεζίτη με περλίτη (R-P10), ρεζίτη με ίνες άνθρακα (R-CF7.5) και ρεζίτη με ίνες άνθρακα και περλίτη (R-P10-CF7.5) ρεζίτη με ύφασμα ινών άνθρακα (R-CFS), ρεζίτη με ίνες άνθρακα και περλίτη (R-P10-CFS). Διακύμανση τιμών $\pm 7\%$

9.6. Συζήτηση αποτελεσμάτων μετρήσεων μηχανικών ιδιοτήτων

Προκειμένου για τα σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη και ίνες άνθρακα, η αντοχή σε κάμψη αυξάνεται κατά 90% για αυτά με 7,5% ίνες άνθρακα σε σχέση με αυτά 3,5%. Επίσης τα στενά δοκίμια φαίνεται να παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές της αντοχής κάμψης σε σχέση με τα φαρδιά δοκίμια. Τα σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη και ίνες άνθρακα, η αντοχή σε διάτμηση αυξάνεται κατά 255% για αυτά με 7,5% ίνες άνθρακα σε σχέση με αυτά 3,5%. Κατά συνέπεια, το ποσοστό 7,5% κ.ο. ινών άνθρακα προσφέρει ικανοποιητική ενίσχυση της μήτρας νεολάκης και ταυτόχρονα αποτελεί ένα χαμηλό ποσοστό, δηλαδή δεν επιβαρύνει σημαντικά το κόστος του συνθέτου υλικού.

Από το Σχήμα 9.5 είναι εμφανές ότι λόγω της προσθήκης περλίτη 10% κ.β. στην μήτρα ρεζίτη, χωρίς ίνες (R-P10), η αντοχή σε κάμψη αυξάνεται κατά 434% (περίπου 5 φορές) από 18 MPa σε 81 MPa. Προκειμένου για τα σύνθετα υλικά που περιέχουν ίνες διαπιστώνεται ότι η συμμετοχή του περλίτη (R-P10-CF7.5) μειώνει την αντοχή σε κάμψη κατά 7% σε σχέση με αυτό χωρίς περλίτη (R-CF7.5) δηλ. από 115 MPa μειώνεται σε 106 MPa.

Αντίστοιχα, όταν χρησιμοποιείται ύφασμα (twill) στην κατασκευή του συνθέτου υλικού (R-CFS) αντί των ινών άνθρακα μιας κατεύθυνσης (R-CF7.5), οι αντοχές σε

κάμψη έχουν παραπλήσιες τιμές (110 MPa και 115 MPa, αντίστοιχα). Η προσθήκη περλίτη (R-P10-CFS) οδηγεί στην υποβάθμιση της αντοχής σε κάμψη κατά 9% (101 MPa) σε σχέση με αυτό χωρίς περλίτη (R-CFS) (110 MPa).

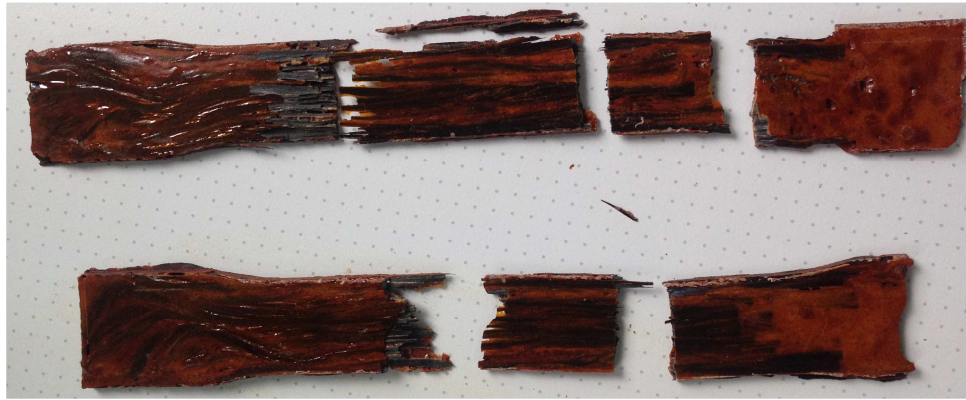


Σχήμα 9.7 Δοκίμια ρεζίτη με ίνες άνθρακα (R- CF7.5) μετά από δοκιμή σε κάμψη και διάτμηση

Με βάση το Σχήμα 9.6 που παρουσιάζεται η αντοχή σε διάτμηση, διαπιστώνεται ότι αυτή αυξάνεται κατά 52% (περίπου 2 φορές) για το δοκίμιο που περιέχει 10% κ.β. περλίτη (R-P10) σε σχέση με το δοκίμιο ρεζίτη (R), από 3 MPa σε 6 MPa. Προκειμένου για τα σύνθετα υλικά που περιέχουν ίνες διαπιστώνεται ότι η αντοχή σε διάτμηση μειώνεται κατά 38% όταν περιέχεται και περλίτης (R-P10-CF7.5), δηλ. από 18 MPa ελαττώνεται σε 11 MPa.

Αντίστοιχα, όταν χρησιμοποιείται ύφασμα (twill) στην κατασκευή του συνθέτου υλικού (R-CFS) αντί των ινών άνθρακα μιας κατεύθυνσης (R-CF7.5), οι αντοχές σε διάτμηση βελτιώνονται κατά 13% (από 18 MPa σε 24 MPa, αντίστοιχα). Η προσθήκη περλίτη (R-P10-CFS) οδηγεί στην υποβάθμιση της αντοχής σε διάτμηση κατά 57% (10 MPa) σε σχέση με αυτό χωρίς περλίτη (R-CFS) (24 MPa), ενώ οι τιμές είναι παρόμοιες με τις αντίστοιχες των συνθέτων με μονοαξονικές ίνες άνθρακα παρουσία περλίτη (11 MPa).

Παρακάτω στις φωτογραφίες του Σχήματος 9.8 φαίνεται η ψαθυρή θραύση των δοκιμών ρεζίτη με περλίτη (R-P10-CF7.5) και η αποφλοίωση που έχει υποστεί το δοκίμιο λόγω των πρόσθετων διεπιφανειών που έχουν δημιουργηθεί. Το Σχήμα 9.9 απεικονίζεται το δοκίμιο ρεζίτη με ύφασμα ινών άνθρακα και περλίτη (R-P10-CFS) μετά από δοκιμή σε διάτμηση.



Σχήμα 9.8 Δοκίμια ρεζίτη με ίνες άνθρακα και περλίτη (R-P10-CF7.5) μετά από δοκιμή σε κάμψη και διάτμηση



Σχήμα 9.9 Δοκίμιο ρεζίτη με ύφασμα ινών άνθρακα και περλίτη (R-P10-CFS) μετά από δοκιμή σε διάτμηση

9.7. Συμπεράσματα αποτελεσμάτων μετρήσεων μηχανικών ιδιοτήτων

Η πολυμερική μήτρα (νεολάκη ή ρεζίτης) έδειξε να επηρεάζει σημαντικά την αντοχή σε κάμψη του συνθέτου υλικού με ίνες άνθρακα (7.5% κ.ό) και ειδικότερα ενώ, το σύνθετο N-CF7.5 εμφανίζει αντοχή σε κάμψη 175 MPa, το σύνθετο R-CF7.5 εμφανίζει αντοχή 115 MPa. Αυτό πιθανό να οφείλεται στη διαφορετική θερμοκρασία μετασκλήρυνσης που τα αντίστοιχα σύνθετα είχαν υποστεί (150 °C / 1 h για το

σύνθετο με μήτρα νεολάκη και 170 °C /1 h το σύνθετο με μήτρα ρεζίτη), δεδομένου ότι το δοκίμιο ρεζίτη αποκτούσε ένα περισσότερο κοκκινωπό χρώμα σε αυτές τις θερμοκρασίες και επομένως ήταν περισσότερο οξειδωμένο. Όσον αφορά την αντοχή σε διάτμηση, το σύνθετο R-CF7.5 εμφανίζει μεγαλύτερη τιμή (18 MPa) συγκριτικά με αυτή του συνθέτου N-CF7.5 (12 MPa). Στα σύνθετα υλικά με ύφασμα παρατηρήθηκε μεγάλη αντοχή στις διατμητικές τάσεις ενώ η αντοχή σε κάμψη είναι πολύ κοντά με αυτήν των δοκιμίων με ίνες μίας κατεύθυνσης. Αυτό συμβαίνει διότι η ασκούμενη δύναμη στο δοκίμιο έρχεται κάθετα, άρα οι τάσεις μεταδίδονται στις ίνες που είναι κάθετα στο φορτίο ενώ οι υπόλοιπες που είναι οριζόντια δεν δέχονται τάσεις.

Ο περλίτης αποτελεί μέσον ενισχύσεως της μήτρας ρεζίτη, ενώ οι ίνες ενισχύουν πολύ περισσότερο σε σχέση με το κοκκώδες υλικό. Η ταυτόχρονη συμμετοχή του περλίτη σε σύνθετο υλικό ενισχυμένο με ίνες άνθρακα είτε αυτές είναι μονοαξονικές είτε υπό μορφή υφάσματος, οδηγεί σε πρόσθετες διεπιφάνειες, οι οποίες συντελούν στην μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού.

Βιβλιογραφία

- [1] Bryan Ellis, Ray Smith, Polymers: A Property Database, Second Edition, 2009
- [2] Domenico Brigante auth. New Composite Materials Selection, Design, and Application, Springer, 2014
- [3] F. C. Campbell, "Structural Composite Materials", ASM International, 2010

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10. ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

10.1. Γενικά

Η θερμότητα είναι μία μορφή ενέργειας, η οποία υπάρχει κυρίως σε θερμοδυναμικά συστήματα και γίνεται αντιληπτή με τη θερμοκρασιακή διαφορά που σημειώνεται ανάμεσα στα συστήματα αυτά και στο περιβάλλον. Η θερμότητα εναλλάσσεται μεταξύ του θερμοδυναμικού συστήματος και του περιβάλλοντος του, ενώ η εναλλαγή αυτή είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί με τρεις διαφορετικούς μηχανισμούς [1]:

- αγωγή (διάχυση)
- συναγωγή
- ακτινοβολία

Ένα ευρύ φάσμα πολυμερών χρησιμοποιούνται κυρίως ως μονωτικά υλικά, τα οποία μειώνουν την μετάδοση της θερμότητας και αυτό φαίνεται από την χαμηλή θερμική αγωγιμότητα τους που είναι της τάξης του 0,3 W/mK.

Σημειώνεται ότι σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την θερμική αγωγιμότητα είναι και η κρυσταλλικότητα των πολυμερών, η οποία επικουρεί την γρήγορη μεταφορά της θερμότητας (ενέργειας). Αυτό οφείλεται στις πιο συντονισμένες ταλαντώσεις που συμβαίνουν σε σύγκριση με αυτές που παρατηρούνται στα άμορφα υλικά. Επίσης, ο περλίτης που χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στο σύνθετο υλικό, λόγω του υψηλού πορώδους του καθίσταται ένα καλό μονωτικό ανόργανο υλικό με ευρεία εφαρμογή.

Παρακάτω θα αναφερθούμε και στους τρεις τρόπους μεταφοράς θερμότητας. Επίσης, θα παρουσιαστεί αναλυτικά η διαδικασία και τα αποτελέσματα των μετρήσεων της θερμικής αντίστασης, και κατ' επέκταση του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας λ [W/mK], του σύνθετου υλικού που κατασκευάστηκε στο εργαστήριο.

10.2. Θερμική αγωγιμότητα

10.2.1. Αγωγή

Η μετάδοση θερμότητας (ενέργεια) με αγωγή εμφανίζεται σε στερεά σώματα, σε αέρια αλλά και σε υγρά. Η θερμότητα (ενέργεια) ενεργοποιεί τα σωματίδια (άτομα, μόρια, ηλεκτρόνια) της εκάστοτε κατάστασης και έτσι λόγω γειννιάσής τους, μεταπηδά από σωματίδιο σε σωματίδιο. Σε σχέση με την ακτινοβολία και την συναγωγή, στην αγωγή τα σωματίδια χρειάζονται μεγαλύτερη κινητικότητα για τη μετάδοση της

θερμότητας (ενέργεια). Αυτό συμβαίνει διότι στα αέρια και στα υγρά τα σωματίδια κινούνται ελεύθερα και η μετάδοση γίνεται μέσω συγκρούσεων. Στα στερεά, όμως, δημιουργούν ένα είδος πλέγματος, στην προκειμένη περίπτωση εξαγωνικούς δακτύλιους, και μέσω δονήσεων δημιουργούνται ταλαντώσεις (π.χ. φωνονικές ταλαντώσεις) [2] ακόμα και με περιστροφή των μοριακών αλυσίδων στα πολυμερή ή μέσω ελεύθερων ηλεκτρονίων (μέταλλα) [3].

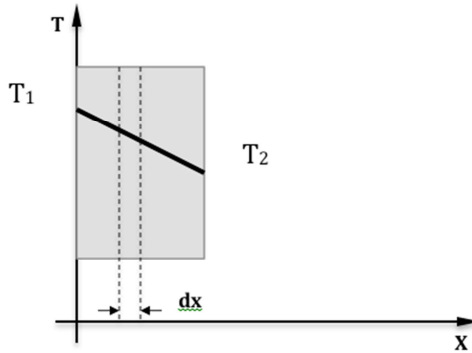
Η εναλλαγή θερμότητας με αγωγή εκφράζεται μαθηματικά από τον νόμο του Fourier. Σε ιδανικές συνθήκες, ένα τρισδιάστατο σώμα ομοιογενές, αυθαίρετης γεωμετρίας, ιστροπικού υλικού με γραμμική θερμοκρασία κατά τον άξονα x η γενική έκφραση είναι:

$$\vec{q} = -\lambda \vec{\nabla} T \quad (10.1)$$

όπου \vec{q} είναι η πυκνότητα παροχής θερμότητας [W/m^2],

$\vec{\nabla} T$ [K/m] είναι η κλίση της θερμοκρασίας και η σταθερά της αναλογικότητας (θερμοκρασία στον τρισδιάστατο χώρο (x,y,z)) και λ [W/mK] συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας του υλικού.

Αυτή η εξίσωση εκφράζει μαθηματικά την εξάρτηση της ροής της θερμότητας από την διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ δύο συστημάτων και ότι η ροή της σε μια ορισμένη κατεύθυνση είναι ανάλογη με την κλίση της ευθείας της σε εκείνη την συγκεκριμένη κατεύθυνση Σχήμα 10.1. Αρνητικές τιμές εκφράζουν την μείωση της ροής θερμότητας η οποία κατευθύνεται πάντα προς την ελάττωση της θερμοκρασίας [4].



Σχήμα 10.1 Μονοδιάστατη μείωση θερμοκρασίας

Για απλές γεωμετρίες, ο νόμος του Fourier μπορεί να εκφραστεί στην μονοδιάστατη μορφή του:

$$\dot{Q} = -A\lambda \frac{dT}{dx} \quad (10.2)$$

Όπου: \vec{q} η πυκνότητα παροχής θερμότητας [W/m^2],

A [m^2] το εμβαδόν του υλικού και

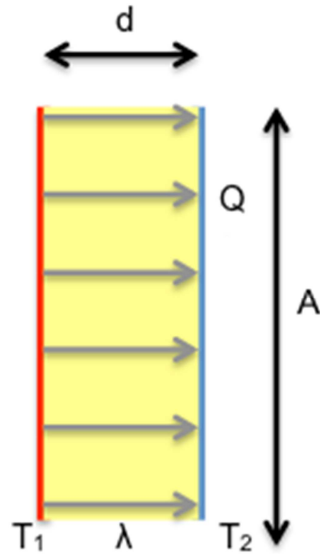
λ [W/mK] ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας του υλικού.

dT/dx είναι η κλίση της θερμοκρασίας σε [K] προς μία κατεύθυνση x .

Για επίπεδη γεωμετρία (μονωτικό υλικό (λ) ανάμεσα σε δύο παράλληλες πλάκες με θερμοκρασίες T_1 και T_2 , (Σχήμα 10.1) με πάχος d η εξίσωση παίρνει την μορφή:

$$\dot{Q} = -\lambda \frac{A}{d} (T_1 - T_2) \quad (10.3)$$

Υπάρχουν και άλλες εκφράσεις για άλλες γεωμετρίες δοκιμίων όπως κυλινδρική, σφαιρική ή ακόμα και τυχαία. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε μία ειδικά διαμορφωμένη διάταξη μέτρησης συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, η οποία ικανοποιεί την εξίσωση για επίπεδη γεωμετρία Σχέση (10.2).



Σχήμα 10.2 Μεταφορά θερμότητας σε ένα σώμα

10.2.2. Συναγωγή

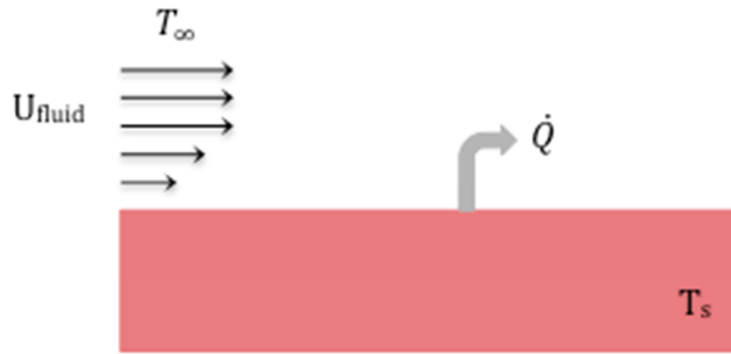
Όταν μια επιφάνεια είναι σε επαφή με ένα ρευστό σε κίνηση, η μεταφορά θερμότητας μεταξύ των δύο ονομάζεται συναγωγή [5] Σχήμα 10.3. Η κίνηση των μακρομορίων στα πολυμερή μπορεί να προκληθεί είτε από την εξωτερική δράση (εξαναγκασμένη συναγωγή) π.χ. λόγω της θερμοκρασίας ή και με τη διαφορά πυκνότητας των υλικών (φυσική ή ελεύθερη συναγωγή). Η συναγωγή μπορεί να θεωρηθεί ως η οριακή περίπτωση της αγωγής. Η μεταφορά θερμότητας με συναγωγή περιγράφεται από το νόμο ψύξης του Νεύτωνα [4], η οποία φαίνεται παρακάτω:

$$\dot{Q} = H_c A (T_s - T_\infty) \quad (10.4)$$

όπου: H_c ο συντελεστής συναγωγής, ο οποίος εξαρτάται από το ρευστό και όχι από το υλικό του τοιχώματος

T_s η θερμοκρασία τοιχώματος και

T_∞ θερμοκρασία ρευστού σε μεγάλη απόσταση.



Σχήμα 10.3 Η ψύξη ενός ζεστού σώματος μέσω συναγωγής

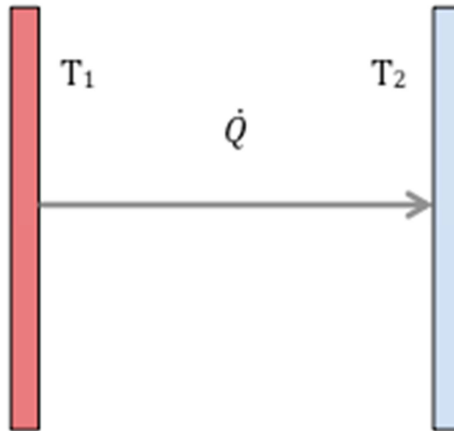
10.2.3. Ακτινοβολία

Η μεταφορά θερμότητας διά ακτινοβολίας, Σχήμα 10.4, βασίζεται στην ανταλλαγή των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων (ή φωτόνια) μεταξύ ατόμων ή μορίων. Ως εκ τούτου, αυτός ο τρόπος μεταφοράς θερμότητας μπορεί επίσης να εμφανιστεί σε κενό (σε αντίθεση με αγωγή και συναγωγή, οι οποίες απαιτούν ένα μέσο μεταφοράς) και προχωρά με την ταχύτητα του φωτός. Η εκπομπή των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων μπορεί να συνδεθεί με διάφορους μηχανισμούς, για παράδειγμα τα κύματα χαμηλής συχνότητας λόγω ηλεκτρονιακών ταλαντώσεων (ακτινοβολία γάμμα), έχουν ως αποτέλεσμα τη ραδιενεργό διάσπαση [5]. Ένα σώμα είναι ιδανικό για το φαινόμενο της ακτινοβολίας, το «μέλαν σώμα» το οποίο είναι ένας τέλειος πομπός και δέκτης της ακτινοβολίας [3]. Η εξίσωση της πυκνότητας παροχής θερμότητας στην γενική της μορφή παρατίθεται ακολούθως:

$$\dot{Q} = \varepsilon \sigma A (T_1^4 - T_2^4) \quad (10.5)$$

όπου: ε η ικανότητα εκπομπής (emissivity) ($0 \leq \varepsilon \leq 1$) του σώματος και

σ η σταθερά Stefan - Boltzmann (Stefan - Boltzmann constant) 5.67×10^{-8} W/m^2K^4 .



Σχήμα 10.4 Μεταφορά θερμότητας με ακτινοβολία μεταξύ παραλλήλων πλακών.

10.2.4. Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας

Η θερμική αγωγιμότητα είναι η ποσότητα/ταχύτητα της θερμότητας που μεταδίδεται μέσω ενός υλικού. Είναι η θερμότητα που ρέει σε μόνιμη κατάσταση, ανά μονάδα χρόνου και ανά μονάδα επιφάνειας, όταν η πτώση θερμοκρασίας κατά την διεύθυνση της ροής της θερμότητας είναι 1 βαθμός ($^{\circ}\text{C}$ ή K), ανά μονάδα μήκους [4]. Η μεταφορά θερμότητας γίνεται με πιο γρήγορο ρυθμό σε κάποια υλικά υψηλής θερμικής αγωγιμότητας από ότι σε άλλα με χαμηλή θερμική αγωγιμότητα. Υλικά υψηλής θερμικής αγωγιμότητας χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπου απαιτείται γρήγορη μεταφορά θερμότητας και υλικά με χαμηλή θερμική αγωγιμότητα χρησιμοποιούνται ως θερμομονωτικά. Ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας (λ) καθορίζει την θερμομονωτική ικανότητα των υλικών και η μονάδα μέτρησης είναι $\text{W/m}\cdot\text{K}$. Η θερμική αγωγιμότητα των υλικών εξαρτάται από τη θερμοκρασία, το πάχος του υλικού, το πορώδες και γενικά από τη δομή του.

Ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας (λ) των πολυμερών είναι πολύ μικρότερος από αυτόν των μετάλλων. Αυτό οφείλεται στα ελεύθερα ηλεκτρόνια που υπάρχουν στην δομή των μετάλλων, τα οποία μεταφέρουν την θερμότητα (ενέργεια) πιο γρήγορα. Στα πολυμερή η μεταφορά θερμότητας (ενέργειας) πραγματοποιείται με δόνηση (φωνόνια) και περιστροφή των αλυσίδων των μακρομορίων [2]. Ένας σημαντικός παράγοντας για την θερμική αγωγιμότητα των πολυμερών είναι ο βαθμός κρυσταλλικότητας. Μια από τις δομές άνθρακα υψηλής κρυσταλλικότητας όπως το διαμάντι έχει μεγαλύτερη αγωγιμότητα ακόμα και από τα μέταλλα [5]. Γενικά η

θερμική αγωγιμότητα των πολυμερών είναι αρκετά χαμηλή και γι'αυτό χρησιμοποιούνται και ως θερμομονωτικά.

10.2.5. Προσδιορισμός συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας

Ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας του δοκιμίου του συνθέτου υλικού ρεζίτη με 10% w/w περλίτη και 7,5% v/v ίνες άνθρακα προσδιορίζεται σε κατάλληλη διάταξη που φαίνεται στο Σχήμα 10.5. Τα αντίστοιχα δύο δοκίμια του συνθέτου υλικού χυτεύθηκαν σε μεγάλους δίσκους διαμέτρου 28 cm, η οποία είναι ίση με τη διάμετρο των μεταλλικών πλακών της διάταξης μέτρησης. Η διάταξη μέτρησης είναι σχεδιασμένη με βάση το πρότυπο DIN 52 612 και περιλαμβάνει κατάλληλο ρυθμιστή θερμάνσεως, καθώς και κατάλληλο δειγματοφορέα. Ο τελευταίος αποτελείται από τρεις ίδιες σε διαστάσεις (διαμέτρου 28 cm) μεταλλικές πλάκες όπου η κεντρική είναι η θερμαινόμενη πλάκα (με κατάλληλα ενσωματωμένη αντίσταση) και παρέχει θέρμανση από έναν εξωτερικό ρυθμιστή θέρμανσης, ενώ οι άλλες δύο είναι οι ψυχρές πλάκες και βρίσκονται επάνω και κάτω της κεντρικής. Μεταξύ των ψυχρών μεταλλικών πλακών τοποθετούνται τα δύο πανομοιότυπα δοκίμια των συνθέτων υλικών για την μέτρηση της θερμορροής. Η πλήρης διάταξη του δειγματοφορέα είναι καλά μονωμένη στο επάνω και κάτω μέρος, καθώς και περιμετρικά. Η διάταξη του δειγματοφορέα και οι θέσεις μετρήσεως των θερμοκρασιών φαίνονται στο Σχήμα 10.1. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται ισοθερμοκρασιακά στους 44 °C και εφαρμόζονται οι παρακάτω εξισώσεις:

$$\lambda = \frac{\Phi S_m}{2A(\Theta_{wm} - \Theta_{cm})} \quad (10.6)$$

όπου :

A: μέση επιφάνεια δοκιμίου (cm²)

S_m: μέσο πάχος δοκιμίων (m)

Θ_{wm}: μέση θερμοκρασία θερμών επιφανειών δοκιμίων A,B, όπου

$$\Theta_{wm}=0.5(T3+T2) \text{ (}^\circ\text{C)}$$

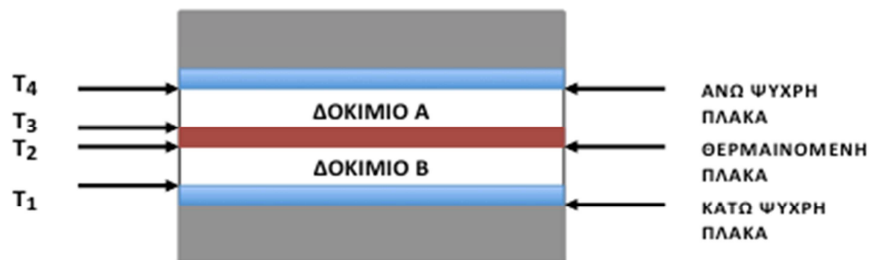
Θ_{cm}: μέση θερμοκρασία ψυχρών επιφανειών δοκιμίων A,B, όπου

$$\Theta_{cm}=0.5(T1+T4) \text{ (}^\circ\text{C)}$$

S_m : μέσο πάχος δοκιμίων (m) (όπου S_A και S_B το μέσο πάχος των δοκιμίων, αντίστοιχα)

$$\Phi = P \cdot \frac{x}{y} \quad (10.7)$$

- Φ : ροή θερμότητας, (ο συντελεστής 2 συμμετέχει γιατί έχουμε 2 δοκίμια)
 x : ο χρόνος που το σύστημα δίνει θερμότητα σε μία ορισμένη χρονική περίοδο,
 y : η χρονική περίοδος που το σύστημα έδωσε για χρόνο x θερμότητα και
 P : η ισχύς του εξωτερικού ρυθμιστή θέρμανσης (W).



Σχήμα 10.5 Διάταξη συσκευή μέτρησης θερμικής αγωγιμότητας

Η αρχή λειτουργίας της συσκευής για τη μέτρηση του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας λ . T_1 , T_2 , T_3 , T_4 : θερμοκρασίες όπου μετρούνται από τα αντίστοιχα θερμοστοιχεία. Θερμαινόμενη μεταλλική πλάκα: υποδεικνύεται η θέση θέρμανσης της ενσωματωμένης ηλεκτρικής αντιστάσεως μέσω ενός εξωτερικού ρυθμιστή.

10.2.6. Αποτελέσματα-Συμπεράσματα θερμικής αγωγιμότητας

Στον Πίνακα 10.1 παρουσιάζονται οι συντελεστές θερμικής αγωγιμότητας του συνθέτου υλικού φαινολικής ρητίνης (ρεζίτη) - ινών άνθρακα - περλίτη σε σύγκριση με άλλα οργανικά θερμομονωτικά υλικά.

Πίνακας 10.1 Συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας συνθέτου υλικού φαινολικής ρητίνης (ρεζίτη)-ινών άνθρακα- περλίτη σε σύγκριση με άλλα οργανικά θερμομονωτικά υλικά

Υλικό	Πολυμερική Μήτρα Ρεζόλη (R) ^{*1)} Πολυουρεθάνη (PU) (% w/w)	Πρόσθετο Περλίτης (% w/w) (P)	Ίνες Άνθρακα (% w/w) (CF)	Συντελεστής Θερμικής αγωγιμότητας λ (W/mK)
-------	---	-------------------------------------	------------------------------	--

R-CF7.5-P10	90	10	10 (ή 7.5% v/v)		0.16
Σκληρυμένη φαινολική ρητίνη	100	0	0	(Typ 31) ^{*2)} (Typ 13.5) ^{*2)}	0.31^[7] 0.72^[7]
PU	100	0	0	(Συμπαγές) (Αφρός)	0.25^[8] 0.05^[8]
Εξηλασμένη πολυστερίνη	100	0	0	(DOW)	0.035^{[6]*3)}

*¹⁾ ή ρεζίτης, κατόπιν σκληρύνσεως της ρεζόλης

*²⁾ Ομάδες μορφώσεως ρητινών φαινόλης-φορμαλδεΐδης με πρόσθετα: Ομάδα I. Τύποι για γενική εφαρμογή (Typ31: με ξυλάλευρο), Ομάδα IV. Τύποι με αυξημένες ηλεκτρικές ιδιότητες (Typ 13.5: με μαρμαρυγία δηλ. φυλλοπυριτικό ορυκτό)^[9]

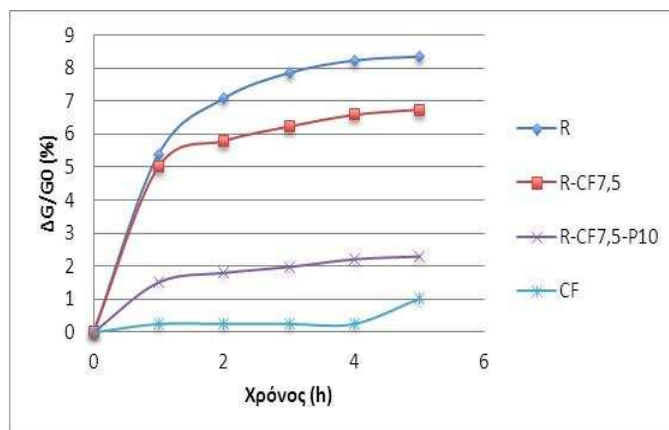
*³⁾ Αφρώδης πολυστερίνη εξηλασμένη ως υλικό με ομοιόμορφες μικρές και κλειστές κυψελίδες

Η τιμή του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας του συνθέτου υλικού (R-CF7.5-P10) είναι χαμηλότερη κατά 4.5 έως 1.5 φορές σε σχέση με τα θερμοσκληρυμένα πολυμερή υλικά, ενώ είναι υψηλότερη κατά 4.5 έως 3.2 φορές σε σχέση με τα τυπικά αφρώδη θερμομονωτικά πολυμερή υλικά. Κατά συνέπεια το συγκεκριμένο σύνθετο υλικό ευρίσκεται περίπου στο μέσον μεταξύ των δύο κατηγοριών υλικών με κριτήριο την τιμή του λ . Σχετικά με τις τιμές του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας (λ , W/mK) των επιμέρους συστατικών του συνθέτου υλικού είναι [6] : Φαινολική ρητίνη χυτεύσεως (Phenolic cast resins) $\lambda=0.15$, Άνθρακας (Carbon) προσομοιάζουσας γραφικής δομής $\lambda=1.7$, ίνες άνθρακα βασιζόμενες σε PAN (Cytec Thonel, T300) $\lambda=8$ και περλίτης $\lambda=0.031$. Εφαρμόζοντας τον κανόνα των μειγμάτων (κ.β.) η τιμή του λ του συνθέτου υλικού (R-CF7.5-P10) παίρνει τιμή: $\lambda=1.69$ (θεωρώντας ως $\lambda_{\text{ινες}}=1.7$) και $\lambda=7.4$ (θεωρώντας ως $\lambda_{\text{ινες}}=8$). Αυτές οι τιμές ($\lambda>1$) εντάσσονται στο κάτω όριο της περιοχής των θερμικά αγωγιμων υλικών. Συγκρίνοντας αυτές τις τιμές, ως αναμενόμενες από τον κανόνα των μειγμάτων, με την πειραματικά προσδιοριζόμενη τιμή του συνθέτου υλικού ($\lambda=0.16$) διαπιστώνεται σημαντική απόκλιση. Συγκεκριμένα, η πολύ χαμηλότερη πειραματική τιμή του λ υποδηλώνει ότι το σύνθετο υλικό συμπεριφέρεται ως προς την θερμική αγωγιμότητα ως ένα νέο υλικό σε σχέση με τα επιμέρους συστατικά του και μάλιστα κατά 10.6 ή 46.2 φορές χαμηλότερα στην κατεύθυνση των θερμομονωτικών υλικών.

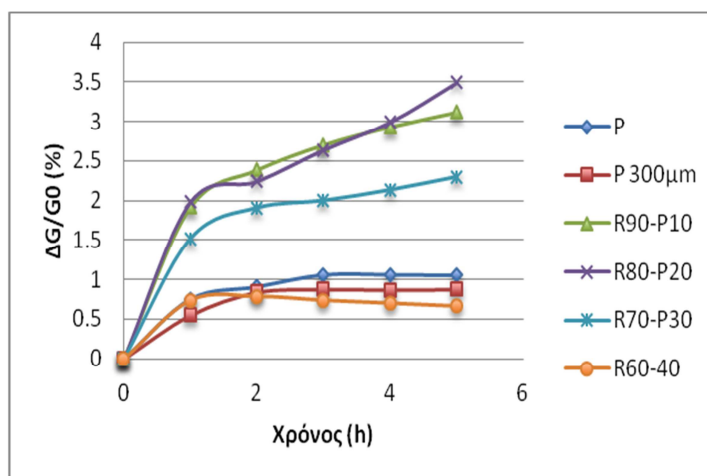
10.3. Θερμοανθεκτικότητα

Η θερμοανθεκτικότητα του εκάστοτε υλικού προσδιορίστηκε από την απώλεια βάρους του κατόπιν θερμάνσεως σε πυριαντήριο. Η θερμοανθεκτικότητα προσδιορίζεται ξεχωριστά στα επιμέρους συστατικά του συνθέτου υλικού, καθώς και στο σύνθετο υλικό. Το πυριαντήριο θερμαίνεται στους 200 °C και ακολούθως

τοποθετούντο σε αυτό τα αντίστοιχα προζυγισμένα υλικά παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα. Ανά μία ώρα, μέχρι τελικό χρόνο 5 ωρών, τα υλικά ζυγίζονταν και προσδιορίζεται η εκάστοτε απώλεια βάρους του υλικού.



Σχήμα 10.6 Θερμική συμπεριφορά στους 200 °C για 5 h των υλικών: ρεζίτη, ινών άνθρακα και συνθέτου υλικού R-P10-CF7.5

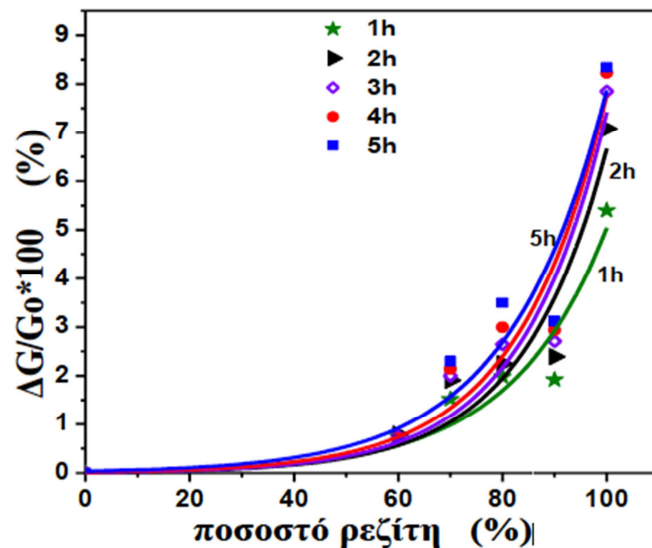


Σχήμα 10.7 Θερμική συμπεριφορά στους 200 °C για 5 h περλίτη και δοκιμίων ρεζίτη-περλίτη σε διάφορα ποσοστά περλίτη

Στα Σχήματα 10.6 και 10.7 παρουσιάζεται το ποσοστό των απωλειών βάρους διαφόρων υλικών σε σχέση με το αντίστοιχο αρχικό υλικό, των συνθέτων υλικών για την θερμική επεξεργασία τους στους 200 °C συναρτήσεως του χρόνου. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.7, ο εμπορικός περλίτης, καθώς και ο περλίτης που προέρχεται από αυτόν με κοκκομετρία <300μm εμφανίζουν ελάχιστη απώλεια βάρους (~1%) μέχρι την 1^η ώρα, η οποία ενδεχομένως οφείλεται σε υγρασία που περιείχαν. Το σύνθετο υλικό

ρεζίτη-περλίτη σε αναλογία 60-40% κ.β. εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά με τον εμπορικό περλίτη. Με την ελάττωση του ποσοστού του περλίτη και ταυτόχρονα την αύξηση του ποσοστού ρεζόλης, αυξάνεται ελαφρώς η απώλεια βάρους μέχρι (3.5%). Λαμβάνοντας υπόψη την απώλεια βάρους της μήτρας ρεζίτη, η οποία με βάση το Σχήμα 6 ανέρχεται σε 8.3% για 5 ώρες θέρμανση στους 200 °C υπολογίζεται η αναμενόμενη απώλεια βάρους αυτής καθεαυτής της μήτρας των συνθέτων υλικών του Σχήματος 5: 4.9% (R60-P40), 5.8% (R70-P30), 6.6% (R80-P20) και 7.4% (R90-P10). Οι σαφώς μικρότερες τιμές απώλειας βάρους με βάση το Σχήμα 5 σε σχέση με τις προηγούμενες αναμενόμενες τιμές υποδηλώνουν τον σταθεροποιητικό ρόλο που επιτελεί ο περλίτης για την συγκράτηση μάζας της μήτρας ρεζίτη κατά την θερμική επεξεργασία.

Με βάση το Σχήμα 10.6, τη μικρότερη απώλεια βάρους εμφανίζουν οι ίνες άνθρακα, ενώ τη μεγαλύτερη εμφανίζει η μήτρα ρεζίτη. Σχετικά με τα σύνθετα υλικά που περιέχουν ίνες άνθρακα, αυτό που περιέχει και περλίτη παρουσιάζει σαφώς μικρότερη απώλεια βάρους, πράγμα το οποίο επιβεβαιώνει το σταθεροποιητικό ρόλο του περλίτη.



Σχήμα 10.8 Απώλεια βάρους του συνθέτου υλικού ρεζίτη με πρόσθετο περλίτη σε διάφορα ποσοστά, στους 200 °C, συναρτήσεως της περιεκτικότητας του ρεζίτη Η προσαρμογή των πειραματικών σημείων έγινε με την εκθετική συνάρτηση: $y = A \cdot \exp(R_0 \cdot x)$ με $R_2 = 0.9$

Στο Σχήμα 10.8 παρουσιάζεται η απώλεια βάρους του συνθέτου υλικού ρεζίτη με πρόσθετο περλίτη σε διάφορα ποσοστά, συναρτήσει της περιεκτικότητας του ρεζίτη για θερμική επεξεργασία τους στους 200 °C για χρόνο μέχρι 5 ώρες. Διαπιστώνεται ότι για χαμηλό % ποσοστό κ.β. ρεζίτη (60% κ.β.) η παράμετρος χρόνος ($t=1-5h$) πρακτικά δεν επηρεάζει την απώλεια βάρους του υλικού. Αυξανόμενου του ποσοστού του ρεζίτη η παράμετρος χρόνος προοδευτικά επηρεάζει την απώλεια βάρους του υλικού και η επίδραση του χρόνου μεγιστοποιείται για 100% κ.β. ρεζίτη.

Βιβλιογραφία

- [1] Terry M. Tritt-Thermal Conductivity, Theory, Properties, and Applications (Physics of Solids and Liquids), Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 2004
- [2] Zaitlin, M. P.; Anderson, M. C. (1975). "Phonon thermal transport in noncrystalline materials". *Physical Review B*. 12 (10) 4475
- [3] H. D. Baehr, K. Stephan: Heat and Mass Transfer Springer Verlag, Berlin, 2010.
- [4] Φούντη Μαρία, Μεταφορά Θερμότητας II, Ε.Μ.Π., 2010
- [5] Y. A. Çengel: Heat Transfer - A Practical Approach. McGraw-Hill, Boston, 1998.
- [6] Saechtling H., "Kunststoff Taschenbuch", 23.Ausgabe, Carl Hanser Verlag, Muenchen, Wien, 1986, p.416.
- [7] Carlowitz B., "Tabellarische Uebersicht ueber die Pruefung von Kunststoffen", Giesel verlag fuer Publizitaet, Kernhagen 1992, p.43
- [8] http://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d_429.html
- [9] T.O.T.E.E 20701-2/2010 του T.E.E.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

11.1. Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία κατασκευάστηκαν σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας, επιλέγοντας χαμηλό ποσοστό ενίσχυσης (7,5% κ.ο.) ινών άνθρακα, ώστε το κόστος του συνθέτου υλικού να είναι κατά το δυνατόν χαμηλό. Τα σύνθετα αυτά υλικά συνδυάζουν καλές μηχανικές ιδιότητες, κατάλληλη θερμοανθεκτικότητα (για 200 °C) και ικανοποιητικές θερμομονωτικές ιδιότητες.

Αυτό επιτεύχθηκε αφενός με την επιλογή κατάλληλων επιμέρους υλικών (ρητίνη φαινόλης-φορμαλδεΐδης / περίπτωση ρεζόλης, ίνες άνθρακα και περλίτης) του συνθέτου υλικού και αφετέρου με την κατάλληλη διαδικασία κατασκευής του (αναλογία συστατικών, συνθήκες παραγωγής κ.τ.λ.). Δεδομένου ότι η ρεζόλη σκληρύνεται και μορφοποιείται από υγρή φάση, για λόγους σύγκρισης σχετικά με την σκλήρυνση, κατασκευάστηκαν και δοκίμια με την αντίστοιχη ρητίνη φαινόλης-φορμαλδεΐδης / περίπτωση νεολάκης, η οποία σκληρύνεται και μορφοποιείται από στερεή φάση. Επισημαίνεται ότι οι δύο ρητίνες (νεολάκη και ρεζόλη) παρασκευάστηκαν εργαστηριακά, και προσδιορίστηκε η μετατροπή με βάση την μέτρηση του % ποσοστού της ελεύθερης φορμαλδεΐδης για τον τελικό χρόνο πολυμερισμού. Συγκεκριμένα:

- Νεολάκη: Μετατροπή 95% για συνολικό χρόνο πολυμερισμού $t = 2,25 \text{ h}$ (135 min)
- Ρεζόλη: Μετατροπή 77% για συνολικό χρόνο πολυμερισμού $t = 6,18 \text{ h}$ (370 min)

Ακολούθως κατασκευάστηκαν σύνθετα υλικά με μήτρα ρεζόλη και ίνες άνθρακα (7,5% κ.ο.) και περλίτη (10% κ.β.) και σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη και ίνες άνθρακα (3,5%, 7,5% κ.ο.). Αυτά τα σύνθετα υλικά μελετήθηκαν με διάφορες μεθόδους, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω.

Πυκνότητες δοκιμίων ρεζίτη και συνθέτων υλικών του

✓ Προσδιορίστηκαν οι πυκνότητες των δοκιμίων:

δοκίμιο ρεζίτη $\rho_p = 1.19 \text{ g/cm}^3$, σύνθετο υλικό R90-P10 $\rho_{s1} = 1.04 \text{ g/cm}^3$
(αναμενόμενη πυκνότητα από τον κανόνα των μιγμάτων με τις αναλογίες των

επιμέρους συστατικών ανά βάρος $\rho_{\Sigma 1M}=1.08 \text{ g/cm}^3$) και του συνθέτου υλικού R90-CF7.5-P10 $\rho_{\Sigma 2}=1.06 \text{ g/cm}^3$ (αναμενόμενη πυκνότητα $\rho_{\Sigma 2M}=1.13 \text{ g/cm}^3$).

- ✓ Συνεπώς, η αντικατάσταση μιας ποσότητας της μήτρας ρεζίνη με περλίτη (10% κ.β.) οδηγεί σε χαμηλότερη πυκνότητα του συνθέτου υλικού (R90-P10), επειδή η πυκνότητα του περλίτη είναι περίπου 10 φορές χαμηλότερη από αυτήν του ρεζίνης.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Από τις φωτογραφίες SEM και την στοιχειακή ανάλυση SEM-EDS των δοκιμών διαπιστώνονται:

- ✓ Για το δοκίμιο R-P10-CF7.5 (Σχήμα 8.9) και το δοκίμιο R- CF7.5 (Σχήμα 8.10), όπου έχει γίνει εστίαση σε περιοχή θραύσεως γίνεται εμφανής η παρουσία των μονοιονιδίων των ινών άνθρακα, με παράλληλη διάταξή τους, καθώς και η ομοιογενής επικάλυψή τους από τη μήτρα ρεζίνη.
- ✓ Για το δοκίμιο του συνθέτου υλικού R-P10-CF7.5, διακρίνεται η παρουσία περλίτη, τόσο στην φωτογραφία της επιφάνειάς του (Σχήμα 8.8), όσο και στην επιφάνεια θραύσεώς του (Σχήμα 8.9).
- ✓ Με βάση τον Πίνακα 8.1, όλα τα δοκίμια περιέχουν χρυσό, δεδομένου ότι είχαν επιχρυσωθεί, ώστε να είναι αγώγιμα
- ✓ Για το δοκίμιο R-P10-CF7.5 διαπιστώνεται η παρουσία περλίτη τόσο στην επιφάνεια του δοκιμίου, όσο και στην επιφάνεια θραύσεώς του.
- ✓ Για τα σύνθετα υλικά που περιλαμβάνουν περλίτη διαπιστώνεται από τη στοιχειακή ανάλυση η παρουσία των στοιχείων Na, Al, Si, τα οποία αποτελούν συστατικά του περλίτη.
- ✓ Η παρουσία οξυγόνου διαπιστώνεται και στα δύο σύνθετα υλικά R-CF7.5 και R-P10-CF7.5, το οποίο οφείλεται στο OH του φαινολικού δακτυλίου ή ενδεχομένως και σε ομάδες CH_2OH που δεν έχουν αντιδράσει, καθώς επίσης και σε οξυγονούχες ομάδες που περιέχονται στις ίνες άνθρακα. Επιπλέον για το σύνθετο υλικό με περλίτη (R-P10-CF7.5) το οξυγόνο οφείλεται και στα οξείδια της συστάσεως του περλίτη.

Μηχανικές ιδιότητες

- ✓ Η αντοχή σε κάμψη του συνθέτου υλικού ενισχυμένου με 7,5% κ.ο. ίνες άνθρακα και μήτρα νεολάκη είναι σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με το αντίστοιχο σύνθετο υλικό με μήτρα ρεζόλη (175 MPa και 115 MPa, αντίστοιχα).
- ✓ Αντίθετα, προκειμένου για την αντοχή σε διάτμηση το σύνθετο υλικό με μήτρα ρεζόλη (R-CF7.5) εμφανίζει μεγαλύτερη τιμή σε σχέση με το αντίστοιχο σύνθετο υλικό με μήτρα νεολάκη (N-CF7.5) (18 MPa και 12 MPa, αντίστοιχα).
- ✓ Με βάση τα προηγούμενα, η μήτρα από ρητίνη ρεζόλη δεν υστερεί από αυτή της νεολάκης.
- ✓ Η προσθήκη περλίτη 10% κ.β. στη μήτρα ρεζίτη, χωρίς ίνες (R-P10), αυξάνει την αντοχή του υλικού σε κάμψη και σε διάτμηση.
- ✓ Προκειμένου για τα σύνθετα υλικά που περιέχουν ίνες άνθρακα διαπιστώνεται ότι η συμμετοχή του περλίτη μειώνει την αντοχή σε κάμψη και σε διάτμηση λόγω των πρόσθετων διεπιφανειών που δημιουργούνται στην μάζα του συνθέτου υλικού.
- ✓ Στο σύνθετο υλικό με ύφασμα (15,9% κ.ο.) R-CFS παρατηρήθηκε μεγαλύτερη αντοχή στη διάτμηση σε σχέση με το σύνθετο υλικό R-CF7.5 (που είναι ενισχυμένο με ίνες άνθρακα μίας κατεύθυνσης), ενώ η αντοχή σε κάμψη των δύο συνθέτων υλικών είναι παραπλήσια.
- ✓ Στα σύνθετα υλικά που περιέχουν περλίτη, ως ύφασμα (R-P10-CFS) ή ως ενισχυμένο μίας κατεύθυνσης (R-P10-CF7.5), η αντοχή σε κάμψη και σε διάτμηση είναι παραπλήσιες.
- ✓ Αν και ο περλίτης αποτελεί μέσον ενισχύσεως της μήτρας, οι ίνες ενισχύουν πολύ περισσότερο το σύνθετο υλικό σε σχέση με το κοκκώδες υλικό (περλίτη).

Θερμοανθεκτικότητα

Όλα τα υλικά υπέστησαν θερμική επεξεργασία στους 200 °C για 5 ώρες.

- ✓ Την μικρότερη απώλεια βάρους εμφανίζουν οι ίνες άνθρακα, ο περλίτης και το σύνθετο υλικό σε αναλογία ρεζόλης-περλίτη 60-40 κ.β. (R60-P40), με τιμή 1%.
- ✓ Η μήτρα ρεζίτη εμφανίζει την μεγαλύτερη απώλεια βάρους από όλα τα υλικά με τιμή 8.3%.
- ✓ Στα σύνθετα υλικά με ίνες, τη μικρότερη απώλεια βάρους έχει αυτό που περιέχει και περλίτη, πράγμα το οποίο επιβεβαιώνει το σταθεροποιητικό ρόλο του περλίτη.
- ✓ Η γραφική παράσταση της απώλειας βάρους του συνθέτου υλικού ρεζίτη με πρόσθετο περλίτη (χωρίς ίνες άνθρακα), συναρτήσει της περιεκτικότητας του

ρεζίτη ακολουθεί εκθετική συνάρτηση, όπου για χαμηλό % ποσοστό κ.β. ρεζίτη (60% κ.β.) η παράμετρος χρόνος ($t=1$ έως 5 h) πρακτικά δεν επηρεάζει την απώλεια βάρους του υλικού.

- ✓ Το σύνθετο υλικό (R-CF7.5-P10) αποτελεί θερμοανθεκτικό υλικό (απώλεια βάρους 2% για 5 ώρες στους 200 °C).

Θερμική αγωγιμότητα

- ✓ Προκειμένου για τον προσδιορισμό του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας απαιτούνται μεγαλύτερα δοκίμια. Η κατασκευή αυτών των δοκιμίων των συνθέτων υλικών έγινε σε κυκλικό καλούπι διαμέτρου 28 cm με χρησιμοποίηση κοντών (chopped) ινών άνθρακα, μήκους 3 mm. Η διάταξη μέτρησης αποτελεί ιδιοκατασκευή, σχεδιασμένη με βάση το πρότυπο DIN 52 612.
- ✓ Από την τιμή του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας $\lambda = 0.16$ W/mK του συνθέτου υλικού (R-CF7.5-P10) διαπιστώθηκε ότι:
 - αφενός αυτό με κριτήριο την τιμή του λ ευρίσκεται περίπου στο μέσον μεταξύ των δύο κατηγοριών υλικών: θερμοσκληρυνόμενα $\lambda = 0,31$ W/mK και τυπικά αφρώδη θερμομονωτικά πολυμερή υλικά $\lambda = 0,035$ W/mK.
 - και αφετέρου αυτό συμπεριφέρεται, ως προς την θερμική αγωγιμότητα, ως ένα νέο υλικό σε σχέση με τα επιμέρους συστατικά του (όπου εφαρμόζοντας τον κανόνα των μειγμάτων κ.β. η τιμή του λ του συνθέτου υλικού προκύπτει: $\lambda > 1$ όπου η τιμή $\lambda = 1$ W/mK αποτελεί το κάτω όριο της περιοχής των θερμικά αγωγιμων υλικών) και μάλιστα αρκετά χαμηλότερα προς την κατεύθυνση των θερμομονωτικών υλικών.

Συμπερασματικά, τα σύνθετα υλικά με μήτρα ρεζόλη υπερτερούν όσον αφορά την αντοχή σε διάτμηση, ενώ τα αντίστοιχα με μήτρα νεολάκη υπερτερούν στην αντοχή σε κάμψη. Το σύνθετο υλικό ρεζίτη ενισχυμένο με ίνες άνθρακα και περλίτη συνδυάζει καλές μηχανικές αντοχές και θερμοανθεκτικότητα και συμπεριφέρεται ως προς την θερμική αγωγιμότητα ως ένα νέο υλικό σε σχέση με τα επιμέρους συστατικά του και μάλιστα χαμηλότερα προς την κατεύθυνση των θερμομονωτικών υλικών.

11.2. Προτάσεις

Για τα συγκεκριμένα σύνθετα υλικά, τροποποιώντας τις αναλογίες των συστατικών τους και την τεχνική προς σχηματισμό αφρώδους μήτρας αναμένεται να ελαττωθεί περαιτέρω ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας ως τυπικό θερμομονωτικό υλικό.

Με βάση τα όσα προέκυψαν από αυτήν την μελέτη, προτείνεται προκειμένου να βελτιωθεί η ποιότητα των κατασκευασθέντων συνθέτων υλικών ως προς τις μηχανικές αντοχές τους κυρίως, η ένταξη του περλίτη στο διάλυμα προδιαπότισης των ινών ή του υφάσματος που θα χρησιμοποιηθεί για την ενίσχυση του συνθέτου υλικού.

Επίσης, για τις περιπτώσεις που επιλέγεται ύφασμα ως μέσο ενίσχυσης στην κατασκευή συνθέτου υλικού και προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερη διαβροχή αυτού, προτείνεται η βελτιστοποίηση της διεργασίας προδιαπότισής του. Πιο συγκεκριμένα, προτείνεται η χρήση κατάλληλης διάταξης που θα εξασφαλίζει την κάθετη θέση του υφάσματος κατά την προδιαπότισή του στο αντίστοιχο διάλυμα.