



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: Επιστήμης και Τεχνικής Υλικών**

**Μοντελοποίηση της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας  
ινών πολυακρυλονιτριλίου προς παραγωγή βέλτιστων  
σταθεροποιημένων ινών**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
ΓΕΩΡΓΙΟΥ Π. ΚΩΝΣΤΑΝΤΟΠΟΥΛΟΥ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Α. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ  
ΙΟΥΛΙΟΣ 2017, ΑΘΗΝΑ**

## Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Μοντελοποίηση της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας ινών πολυακρυλονιτριλίου προς παραγωγή βέλτιστων σταθεροποιημένων ινών» εκπονήθηκε στη Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας ΙΙΙ, στο εργαστήριο Προηγμένων, Σύνθετων, Νάνο Υλικών και Νανοτεχνολογίας υπό την επίβλεψη του καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, Κωνσταντίνο Χαριτίδη.

Αρχικά, αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στο προσωπικό του εργαστηρίου που συνέδραμε στην πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας, κάνοντας ιδιαίτερη μνεία στον επιβλέποντα Καθηγητή, κύριο Κ. Α. Χαριτίδη. Τον ευχαριστώ για την επιλογή του να επενδύσει σε εμένα. Είναι ένας άνθρωπος που αποτέλεσε πηγή έμπνευσης και έδωσε κίνητρο με την έμπρακτη εμπιστοσύνη του. Παράλληλα, προσέφερε τη δυνατότητα ενασχόλησης σε ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα επιστημονικής και τεχνολογικής αιχμής, σε αντικείμενο αμιγώς μηχανικού και ένα από τα θέματα που προωθούνται στην τρέχουσα Ευρωπαϊκή έρευνα. Πιο συγκεκριμένα η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «Functionalised Innovative Carbon Fibres Developed from Novel Precursors With Cost Efficiency and Tailored Properties -[FIBRALSPEC]», χρηματοδοτούμενου από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή (EC) στα πλαίσια του FP7 (Grant agreement no.: 604248). Θέλω ακόμη να τον ευχαριστήσω για τη δυνατότητα εργασίας σε ένα περιβάλλον πρότυπο ως προς τις συνθήκες εργασίας και ασφάλειας, καθώς και για την πολύτιμη στήριξη και καθοδήγησή του καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Οφείλω ακόμη να ευχαριστήσω θερμά τον Διδακτορικό Ερευνητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ Δημήτριο Δραγατογιάννη για τη συνεργασία που είχαμε και την υποστήριξή του. Αποτέλεσε το δεύτερο πιο σημαντικό άτομο και πρότυπο, που με την ουσιαστική συνδρομή του, το πλήθος των συζητήσεων και τις κέραιες επεμβάσεις του, συνεισέφερε καταλυτικά ως προς την ορθή εξέλιξή μου και την ανάπτυξη των δυνατοτήτων μου κατά την διεξαγωγή της διπλωματικής εργασίας.

Ακόμη, σημαντική ήταν η παρουσία του Μεταδιδακτορικού Ερευνητή και μέλους ΕΔΠ της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, κύριου Σπυρίδωνα Σούλη, με την συνδρομή του στο επιστημονικό κομμάτι της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω την εκτίμησή μου στα πρόσωπα των ερευνητών Σταύρο Ανάγνου και Κωνσταντίνο Μπάλια, που συνέδραμαν στην εκπόνηση των δοκιμών εφελκυσμού, ενώ αφιέρωσαν αρκετό χρόνο στην κατάρτισή μου. Παράλληλα, ευχαριστώ τον διδακτορικό ερευνητή Παναγιώτη Γούλη, ο οποίος αφιέρωσε πολύ από τον πολύτιμο χρόνο του στους θερμικούς χαρακτηρισμούς των ινών.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το υπόλοιπο προσωπικό του εργαστηρίου για την διάθεση και την ουσιαστική προσφορά του στην κατάρτισή μου και την οικογένεια μου.

## Πίνακας Περιεχομένων

Πρόλογος .....	2
Πίνακας Περιεχομένων.....	3
Πίνακας Εικόνων .....	6
Πίνακας Πινάκων .....	8
Περίληψη .....	9
Abstract.....	10
1 Εισαγωγή .....	11
1.1 Θερμική Σταθεροποίηση.....	12
1.1.1 Οξειδωτική Θερμική Σταθεροποίηση.....	13
1.1.2 Θερμική Σταθεροποίηση σε Αδρανή ατμόσφαιρα ή κενό.....	13
1.2 Σταθεροποίηση με χρήση Ακτινοβολίας.....	14
1.2.1 Σταθεροποίηση με μικροκύματα.....	14
1.2.2 Σταθεροποίηση με υπεριώδη ακτινοβολία.....	15
1.2.3 Σταθεροποίηση με ακτίνες γάμμα .....	15
1.2.4 Σταθεροποίηση με ακτινοβολία δέσμης ηλεκτρονίων .....	15
1.3 Σταθεροποίηση με χρήση τεχνολογίας Πλάσμα .....	16
1.4 Χημική σταθεροποίηση.....	17
1.5 Τοποθέτηση της παρούσας εργασίας.....	17
1.6 Στόχοι και συνεισφορά της διπλωματικής εργασίας .....	18
1.7 Διάρθρωση της διπλωματικής εργασίας .....	19
2 Θερμική Οξειδωτική Σταθεροποίηση ινών PAN .....	20
2.1 Ο ρόλος της Θερμικής Οξειδωτικής Σταθεροποίησης.....	20
2.2 Επίδραση των παραμέτρων της Σταθεροποίησης στη Δομή της ίνας .....	21
2.2.1 Επίδραση της Θερμοκρασίας .....	21
2.2.2 Επίδραση του χρόνου παραμονής .....	22
2.2.3 Επίδραση της ασκούμενης τάσης.....	23
2.3 Φυσικά Φαινόμενα κατά τη Σταθεροποίηση .....	23
2.3.1 Εντροπική Συρρίκνωση .....	23
2.3.2 Ερπυσμός .....	24
2.4 Χημικός Μετασχηματισμός κατά την Σταθεροποίηση .....	25
2.4.1 Αντιδράσεις Αφυδρογόνωσης .....	27

2.4.2	Αντιδράσεις Κυκλοποίησης .....	28
2.4.3	Αντιδράσεις Οξειδωσης.....	29
2.4.4	Αρωματοποίηση και Ανάπτυξη Διασταυρώσεων Πλέγματος.....	29
3	Πειραματικό Μέρος – Μοντελοποίηση .....	32
3.1	Εισαγωγή.....	32
3.2	Πειραματική Διαδικασία.....	33
4	Μοντελοποίηση.....	37
4.1	Προσδιορισμός του χρόνου έναρξης της κυκλοποίησης ( $t_{onset}$ ).....	37
4.2	Μοντελοποίηση της Εντροπικής Συρρίκνωσης .....	39
4.3	Μοντελοποίηση του ερπυσμού.....	43
4.3.1	Εκτίμηση του μέσου όγκου μετατόπισης των δομικών μονάδων ( $\delta$ ).....	45
4.3.2	Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης του ερπυσμού $E_a$ .....	48
4.3.3	Εκτίμηση του παράγοντα συχνότητας.....	48
4.4	Μοντελοποίηση της χημικής συρρίκνωσης.....	48
4.5	Συζήτηση αποτελεσμάτων .....	52
4.6	Συμπεράσματα.....	53
4.7	Ανάδειξη κατευθύνσεων για μελλοντική έρευνα.....	54
5	Αξιολόγηση του μοντέλου και της διεργασίας οξειδωτικής θερμικής σταθεροποίησης μέσω τεχνικών χαρακτηρισμού.....	56
5.1	Ανάλυση FT-IR.....	56
5.1.1	Ανάλυση FT-IR για τις θερμικά κατεργασμένες ίνες PAN υπό τάση 150 g.....	58
5.1.2	Ανάλυση FT-IR για τις εμπορικές ίνες PAN υπό τάση 300g .....	61
5.1.3	Ανάλυση FT-IR της πολυσταδιακής σταθεροποίησης.....	62
5.2	Θερμική Ανάλυση των ινών PAN .....	65
5.2.1	Συμβολή των χαρακτηρισμών DSC, FT-IR στην εκτίμηση της προόδου της κυκλοποίησης για τον έλεγχο του μοντέλου .....	70
5.3	Χαρακτηρισμός των σταθεροποιημένων ινών PAN με Οπτική Μικροσκοπία (OM).....	71
5.3.1	Προετοιμασία δείγματος για Οπτική Μικροσκοπία .....	71
5.3.2	Μελέτη της εξέλιξης της κυκλικότητας της διατομής κατά τη σταθεροποίηση ....	72
5.4	Χαρακτηρισμός ως προς τις μηχανικές ιδιότητες μέσω δοκιμής εφελκυσμού και της διαμέτρου μέσω SEM.....	73
5.4.1	Αποτελέσματα δοκιμών εφελκυσμού για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN υπό τάση 180g .....	75
5.4.2	Αποτελέσματα δοκιμών εφελκυσμού για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN υπό	

αυξημένη τάση .....	78
5.4.3 Αποτελέσματα δοκιμών εφελκυσμού για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN σε στάδια 81	
5.4.4 Ερμηνεία της γενικής τάσης υποβάθμισης των μηχανικών ιδιοτήτων των ινών PAN κατά τη σταθεροποίηση .....	86
5.4.5 Συμπεράσματα από τη δοκιμή εφελκυσμού.....	87
6 Βιβλιογραφικές Αναφορές .....	89
7 Παράρτημα.....	93
7.1 Πίνακες ενεργού όγκου δ.....	93
7.2 Πίνακες του προεκθετικού παράγοντα A .....	93

## Πίνακας Εικόνων

Σχήμα 2.1. Σχηματική απεικόνιση της εξέλιξης των αντιδράσεων κατά την οξειδωτική σταθεροποίηση με την αύξηση της θερμοκρασίας για τις συμπολυμερείς ίνες PAN [27] [28].....	26
Σχήμα 2.2. Μηχανισμός αντιδράσεων της οξειδωτικής σταθεροποίησης των ινών PAN [27].....	27
Σχήμα 2.3. Μεταβολή του χρώματος των ινών PAN σε σκούρο κίτρινο και εντελώς μαύρο χρώμα για διαφορετικό χρόνο σταθεροποίησης. ....	28
Σχήμα 2.4. Απεικόνιση της αντίδρασης αρωματοποίησης κατά την διεργασία σταθεροποίησης των ινών PAN στο θερμοκρασιακό εύρος των 300-400°C παρουσία οξυγόνου [27].....	30
Σχήμα 2.5. Διαμοριακή ανάπτυξη δεσμών κατά το στάδιο της σταθεροποίησης των ινών PAN για θερμοκρασίες κατεργασίας 300-400°C παρουσία οξυγόνου [27].....	30
Σχήμα 2.6. Δομή θερμικώς σταθεροποιημένων ινών PAN [27] .....	31
Σχήμα 3.1. Διάταξη θερμικής οξειδωτικής σταθεροποίησης ινών PAN.....	34
Σχήμα 4.1. Διακύμανση του μήκους της ίνας PAN συναρτήσει του χρόνου της ισοθερμοκρασιακής οξειδωτικής σταθεροποίησης στους 220 °C για διαφορετική ασκούμενη τάση. ....	37
Σχήμα 4.2. Χρόνος έναρξης της χημικής συρρίκνωσης έναντι της θερμοκρασίας σταθεροποίησης. ....	38
Σχήμα 4.3. Διάγραμμα του χρόνου έναρξης της χημικής συρρίκνωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας. ....	39
Σχήμα 4.4. Ισόχρονο και ισοθερμοκρασιακό γράφημα της μεταβολής του μήκους της ίνας συναρτήσει της ασκούμενης τάσης για τις συνθήκες σταθεροποίησης που χρησιμοποιούνται κατά την εξαγωγή του γραφήματος του Σχήμα 4.1. ....	40
Σχήμα 4.5. Μεταβολή της $ES_{max}$ συναρτήσει της θερμοκρασίας σταθεροποίησης.....	41
Σχήμα 4.6. Μεταβολή του εκθέτη $b$ με τη θερμοκρασία της σταθεροποίησης. ....	42
Σχήμα 4.7. Μεταβολή της εντροπικής συρρίκνωσης με τον χρόνο για σταθεροποίηση στους 270°C. ....	43
Σχήμα 4.8. Διάγραμμα ερπυσμού-χρόνου για τους 250°C.....	44
Σχήμα 4.9. Μεταβολή του ενεργοποιημένου όγκου μεταβολής μήκους $\delta$ με την θερμοκρασία. ....	45
Σχήμα 4.10. Μεταβολή του $\delta$ συναρτήσει της θερμοκρασίας σταθεροποίησης-Οδηγός για το μάτι. ....	47
Σχήμα 4.11. Μεταβολή της χημικής συρρίκνωσης συναρτήσει του χρόνου για θερμοκρασία 260°C και ασκούμενο φορτίο 150g.....	49
Σχήμα 4.12. Εξέλιξη της χημικής συρρίκνωσης με τον χρόνο κυκλοποίησης για τις εμπορικές ίνες PAN που επεξεργάστηκαν θερμικά στην θερμοκρασία των 270 °C με ασκούμενο φορτίο 40 g. ....	50
Σχήμα 4.13. Μεταβολή των παραμέτρων $a$ ( $\alpha$ ) και $b$ ( $\beta$ ) της εξίσωσης (5) συναρτήσει της θερμοκρασίας. ....	51
Σχήμα 4.14. Αλγόριθμος βελτιστοποίησης της διεργασίας σταθεροποίησης ως προς τις μηχανικές ιδιότητες. ....	53
Σχήμα 5.1. Το φάσμα FT-IR για τις εμπορικές ίνες PAN πριν και μετά το στάδιο της σταθεροποίησης στους 150 °C (5h), 220 °C (4h), 250 °C (2h) για ασκούμενο φορτίο 150gr.....	58
Σχήμα 5.2. Συγκριτικό φάσμα FT-IR των δειγμάτων από την πρώτη σειρά πειραμάτων σταθεροποίησης των εμπορικών ινών PAN για το θερμοκρασιακό εύρος 150- 270°C στη περιοχή του φάσματος από 3100-1500 $cm^{-1}$ . ....	59
Σχήμα 5.3. Φάσμα FT-IR για τα υπό μελέτη δοκίμια της δεύτερης πειραματικής σειράς για το θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 160°C και 270°C για ασκούμενο φορτίο 300gr. ....	61

Σχήμα 5.4. Φάσμα FT-IR πολυσταδιακής θερμικής επεξεργασίας ινών PAN σε προβολή. ....	63
Σχήμα 5.5. Φάσμα FT-IR πολυσταδιακής θερμικής επεξεργασίας ινών PAN σε παράλληλη παράθεση. ....	63
Σχήμα 5.6. Συνδιαστική θερμική ανάλυση DSC-TGA-DTG των ινών PAN που σταθεροποιήθηκαν σε θερμοκρασία (α) 160 °C, (β) 170 °C, (γ) 180 °C, (δ) 190 °C, (ε) 200 °C, (στ) 210 °C, (ζ) 220 °C, (η) 230 °C, (θ) 240 °C, (ι) 250 °C, (κ) 260 °C, (λ) 270 °C (μ) μη-σταθεροποιημένη, σε συνθετικό αέρα με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min στο θερμοκρασιακό εύρος 100-400 °C. ....	66
Σχήμα 5.7. Συνδιαστική θερμική ανάλυση DSC-TGA-DTG των ινών PAN που σταθεροποιήθηκαν σε θερμοκρασία (α) 160 °C, (β) 170 °C, (γ) 180 °C, (δ) 190 °C, (ε) 200 °C, (στ) 210 °C, (ζ) 220 °C, (η) 230 °C, (θ) 240 °C, (ι) 250 °C, (κ) 260 °C, (λ) 270 °C (μ) μη-σταθεροποιημένη, σε αδρανή ατμόσφαιρα N <sub>2</sub> με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min στο θερμοκρασιακό εύρος 100-400 °C. ....	68
Σχήμα 5.8. Συγκριτικό γράφημα του ποσοστού προόδου της κυκλοποίησης στο θερμοκρασιακό εύρος των 230-270 °C με χρόνο παραμονής 4h, όπως αυτό εκτιμήθηκε μέσω του θεωρητικού μοντέλου και των χαρακτηρισμών FT-IR, DSC. ....	71
Σχήμα 5.9. Μικρογραφήματα Οπτικής Μικροσκοπίας των εγκλειβωτισμένων ινών PAN που σταθεροποιήθηκαν για 4h: (α) στους 160 °C, (β) στους 210 °C, (γ) στους 230 °C και (δ) στους 260 °C. ....	72
Σχήμα 5.10. Εξοπλισμός εφελκυσμού Zwicki 1120. ....	74
Σχήμα 5.11. Καμπύλες Φορτίου-Μετατόπισης για τις θερμικώς επεξεργασμένες ίνες PAN. ....	75
Σχήμα 5.12. Καμπύλες τάσεις-παραμόρφωσης για τις θερμικώς επεξεργασμένες ίνες PAN. ....	76
Σχήμα 5.13. Καμπύλες Φορτίου – Μετατόπισης των θερμικώς επεξεργασμένων ινών PAN. ....	78
Σχήμα 5.14. Καμπύλες Τάσης – Παραμόρφωσης για τις θερμικώς κατεργασμένες ίνες PAN. ....	79
Σχήμα 5.15. Καμπύλες φορτίου – μετατόπισης για τις θερμικώς κατεργασμένες ίνες PAN σε πολυσταδιακή διεργασία. ....	82
Σχήμα 5.16. Καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης των θερμικώς σταθεροποιημένων ινών PAN κατά τη πολυσταδιακή διεργασία. ....	82

## Πίνακας Πινάκων

Πίνακας 3.1. Πειραματικές παράμετροι των πειραμάτων πολυσταδιακής σταθεροποίησης. ....	35
Πίνακας 5.1. Κύριες κορυφές στο φάσμα του FT-IR [2], [5], [17], [43]......	57
Πίνακας 5.2. Τιμές των δεικτών $r_{nm}$ και CI όπως υπολογίστηκαν από το φάσμα του FT-IR μέσω του νόμου Lambert-Beer για τις εμπορικές ίνες PAN της πρώτης σειράς πειραμάτων. ....	60
Πίνακας 5.3. Τιμές των δεικτών επεξεργασίας $r_{nm}$ και CI όπως εξήχθεισαν από το φάσμα FT-IR μέσω του νόμου Lambert-Beer's για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN. ....	62
Πίνακας 5.4. Υπολογισμός του δείκτη κυκλοποίησης (CI) και ο λόγος νιτριλίων προς μεθυλενίων ( $r_{nm}$ ) για κάθε στάδιο της οξειδωτικής θερμικής διεργασίας σταθεροποίησης. ....	64
Πίνακας 5.5. Ομαδοποίηση των αποτελεσμάτων της θερμικής ανάλυσης των ινών PAN σε οξειδωτικό μέσο. ....	67
Πίνακας 5.6. Ομαδοποίηση των αποτελεσμάτων της θερμικής ανάλυσης των ινών PAN σε αδρανές μέσο. ....	69
Πίνακας 5.7. Σύνοψη των κινητικών δεδομένων που εξήχθεισαν για την κυκλοποίηση με βάση διαφορετικά κινητικά μοντέλα. ....	70
Πίνακας 5.8. Σύνοψη των αποτελεσμάτων που εξήχθεισαν από τη μελέτη των σταθεροποιημένων ινών μέσω της οπτικής μικροσκοπίας. ....	73
Πίνακας 5.9. Πρότυπο μετρήσης εφελκυσμού ινών ASTM D3822. ....	74
Πίνακας 5.10. Μηχανικές ιδιότητες των επεξεργασμένων ινών PAN, διάμετρος και μικρογραφήματα SEM. ....	76
Πίνακας 5.11. Μηχανικές ιδιότητες, διάμετρος και μικρογραφήματα SEM για τις ισοθερμοκρασιακά οξειδωτικά επεξεργασμένες ίνες PAN. ....	79
Πίνακας 5.12. Μηχανικές ιδιότητες, μέτρηση διαμέτρου και μικρογραφήματα SEM για τις οξειδωτικά σταθεροποιημένες ίνες PAN σε στάδια .....	83
Πίνακας 7.1. Υπολογισμός του ενεργού όγκου της μεταβολής μήκους κατά τη θερμική κατεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους σταθεροποίησης. ....	93
Πίνακας 7.2. Προεκθετικός Παράγοντας A για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN στους 170°C. ....	93
Πίνακας 7.3. Προεκθετικός Παράγοντας A για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN στους 180°C. ....	94
Πίνακας 7.4. Προεκθετικός Παράγοντας A για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN στους 190°C. ....	94
Πίνακας 7.5. Προεκθετικός Παράγοντας A για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN στους 200°C. ....	94
Πίνακας 7.6. Προεκθετικός Παράγοντας A για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN στους 210°C. ....	95
Πίνακας 7.7. Προεκθετικός Παράγοντας A για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN στους 220°C. ....	95
Πίνακας 7.8. Προεκθετικός Παράγοντας A για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN στους 230°C. ....	96
Πίνακας 7.9. Προεκθετικός Παράγοντας A για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN στους 240°C. ....	96
Πίνακας 7.10. Προεκθετικός Παράγοντας A για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN στους 250°C. ....	96
Πίνακας 7.11. Προεκθετικός Παράγοντας A για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN στους 260°C. ....	97
Πίνακας 7.12. Προεκθετικός Παράγοντας A για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN στους 270°C. ....	97



## Περίληψη

Σκοπός της διπλωματικής εργασίας αποτελεί η ανάπτυξη ενός **μοντέλου για την οξειδωτική θερμική σταθεροποίηση ιών πολυακρυλονιτριλίου (PAN)**, στο εύρος θερμοκρασιών, ασκούμενων τάσεων και χρόνου της διεργασίας. Κύριος στόχος είναι η **μελέτη των επιμέρους φαινομένων**, δηλαδή, της εντροπικής συρρίκνωσης, του ερπυσμού και της χημικής συρρίκνωσης κατά την χρονική εξέλιξη της σταθεροποίησης, **μέσω της μεταβολής μήκους**. Συνοπτικά, η **εντροπική συρρίκνωση** είναι ένα φυσικό φαινόμενο που πραγματοποιείται ταχέως με την έναρξη της σταθεροποίησης, λόγω των δυνάμεων εντροπικής ανάκτησης και προσδιορίζεται σε όλες τις συνθήκες σταθεροποίησης. Σε αντίθεση με την εντροπική συρρίκνωση, **ο ερπυσμός** είναι το φυσικό φαινόμενο που οδηγεί σε επιμήκυνση της ίνας κατά την σταθεροποίηση και προσεγγίστηκε με βάση το **μοντέλο Eyring** για τη ροή θερμοπλαστικών στερεών. Τέλος, η **χημική συρρίκνωση** υπεισέρχεται με χημικούς μετασχηματισμούς στη δομή των ιών πολυακρυλονιτριλίου και είναι αποτέλεσμα της αντίδρασης κυκλοποίησης των νιτριλομάδων, την κυρίαρχη χημική αντίδραση που συνεισφέρει στον μηχανισμό της συρρίκνωσης. **Το μοντέλο περιγράφει με απλό τρόπο τη συμπεριφορά των ιών PAN κατά το πολύπλοκο, λόγω του πλήθους των χημικών αντιδράσεων, στάδιο σταθεροποίησης και θα έχει συνεισφορά στο σχεδιασμό και στον έλεγχο διεργασιών σταθεροποίησης διαλείποντος και συνεχούς έργου.** Η οξείδωση των ακρυλικών ιών αποτελεί σημαντικό στάδιο για την προετοιμασία κατάλληλων προς πυρόλυση ιών για την **σύνθεση ιών άνθρακα με βελτιωμένες ιδιότητες**. Η αξιολόγηση του μοντέλου πραγματοποιείται και σε συνδιασμό με τις τεχνικές χαρακτηρισμού. Οι συντιθέμενες ίνες χαρακτηρίζονται με **Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FT-IR)**, με **Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)** και **δοκιμή εφελκυσμού** ως προς το μετασχηματισμό της χημικής δομής, της μορφολογίας και τις μηχανικές ιδιότητες, αντίστοιχα. Ακόμη, από τις θερμικές τεχνικές χαρακτηρισμού, **Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)**, **Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)** και **Διαφορική Θερμική Ανάλυση (DTG)**, λαμβάνεται πληροφορία για την πρόοδο της σταθεροποίησης και της κυκλοποίησης, καθώς και δεδομένα κινητικής που περιγράφουν την αντίδραση της κυκλοποίησης. Μέσω **Οπτικής Μικροσκοπίας (OM)** πραγματοποιείται μελέτη του μετασχηματισμού της διατομής των ιών PAN κατά τη σταθεροποίηση. Το γενικευμένο μοντέλο έδειξε καλή απόκριση στη περιγραφή της συμπεριφοράς των ιών PAN κατά τη σταθεροποίηση. Με **FT-IR** και **DSC** ποσοτικοποιείται η κατανάλωση των νιτριλομάδων μέσω του **δείκτη κυκλοποίησης (CI)**, με αποτελέσματα που είναι σε **συμφωνία** με τα αντίστοιχα του **μοντέλου της σταθεροποίησης των ιών PAN για υψηλές θερμοκρασίες**. Η μείωση στις μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με της αρχικής ίνας PAN συσχετίστηκε με τους μετασχηματισμούς της χημικής δομής. Μελετήθηκε η επίδραση της **αύξησης της ασκούμενης τάσης**, που οδηγεί σε **αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων**, ενώ βελτίωση στις μηχανικές ιδιότητες μπορεί να επιτευχθεί με **σταθεροποίηση κάτω από τους 220°C**.

## Abstract

The diploma thesis is focused on the development of a **universal model** that describes the **oxidative thermal stabilization of polyacrylonitrile (PAN) fibers** at various temperature-stress-dwelling time conditions. The main target is the **description of subsequent phenomena during stabilization** process, namely entropic shrinkage, creep elongation, and chemical shrinkage, by measuring shrinkage during stabilization. Briefly, **entropic shrinkage** is a physical phenomenon occurring early in stabilization process, due to entropic repulsive forces, and is estimated throughout all stabilization conditions. Contrary to entropic shrinkage, **creep** is the physical phenomenon which is responsible for elongation during stabilization, and is simulated through an equation based on **Eyring's model of thermoplastic polymers solid-flow state**. Finally, **chemical shrinkage** is induced chemically, and is the outcome of cyclization reaction of nitrile groups, which is the dominant factor of shrinkage. **This model is destined to be used in process design and manipulation of stabilization with impact in either batch or continuous plants through simple relations. Oxidation of PAN fibers is pronounced as the determining and complex step in the scope of chemical reactions in high quality carbon fiber synthesis.** Model's credibility is then evaluated along with characterization techniques. The produced fibers are characterized through **Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)**, **Scanning Electron Microscopy (SEM)** and **tensile testing** for the estimation of stabilization effect on their chemical, morphological, and mechanical properties, respectively. Moreover, through thermal analysis characterization techniques such as **Differential Scanning Calorimetry (DSC)**, **Thermogravimetric Analysis (TGA)**, and **Differential Thermogravimetry (DTG)**, the progress of stabilization and cyclization reactions is evaluated seperatedly, while kinetics of cyclization reaction are obtained via DSC. The **Optical Microscopy (OM)** Images are used in the investigation of circularity alteration in the cross-section of PAN fibers during stabilization process. The model described efficiently stabilization behaviour of PAN fibers. **FT-IR** spectra and **DSC** are used to estimate **Cyclization Index (CI)**, and the results are **in accordance** to the **model** in the **high temperature region**. The deterioration of mechanical properties after stabilization is related to structural transformations. An **improvement in mechanical properties** was presented when **higher applied loads** were used, while only **below 220°C** a stabilization process could **provide** fibers with **enhanced properties** compared to the commercial fiber.

## 1 Εισαγωγή

Η σταθεροποίηση είναι μια διεργασία απαραίτητη κατά την σύνθεση ινών άνθρακα, καθώς αποτελεί το στάδιο όπου μετασχηματίζεται η δομή της πολυμερικής πρόδρομης ένωσης σε μια ενισχυμένη δομή με διασταυρώσεις πλέγματος, οι οποίες προσδίδουν ιδιότητες θερμικής αντοχής και κατεργασιμότητας σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι ενώσεις αυτές, που μπορούν να κατεργαστούν σε αδρανή ατμόσφαιρα και να αποδώσουν ανθρακικό υπόλειμμα, μπορούν να θεωρηθούν ως υποψήφιες ενώσεις για τη σύνθεση ινών άνθρακα. Σε ιστορικό επίπεδο η ανάπτυξη ινών άνθρακα έχει καταγραφεί αναλυτικά. Οι πρώτες ίνες άνθρακα αναπτύχθηκαν από τον T. Edison στις Ηνωμένες Πολιτίες Αμερικής και από τον J.W. Swan στην Αγγλία από μια κυτταρινούχο πρόδρομη ένωση ως νήμα φωτεινής πηγής (λυχνία). Οι σύγχρονες ίνες άνθρακα αναπτύχθηκαν στα τέλη του 1950 και τις αρχές του 1960 από τον W. Watt στην Αγγλία, τον A. Shindo στην Ιαπωνία και τον R. Bacon στα Ηνωμένα Έθνη. Ακόμη, οι ίνες άνθρακα συντίθενται μέσω της αποδόμησης αέριων υδρογονανθράκων σε υψηλές θερμοκρασίες. Η πρώτη αναφορά για ανάπτυξη δομών ινών άνθρακα ήταν με εναπόθεση ατμών (VGCF) και πραγματοποιήθηκε το 1890 [1].

Οι ίνες άνθρακα αποτελούνται από τουλάχιστον 90% άνθρακα κατά βάρος και προκύπτουν μέσω της πυρόλυσης κατάλληλης οργανικής πρόδρομης ένωσης. Ο γραφίτης αποτελεί μια δομή άνθρακα οργανωμένη σε ένα διδιάστατο πλέγμα από άνθρακες διατεταγμένους σε εξάγωνα, που συνδέονται με τροχιακά υβριδισμού  $sp^2$ . Αυτά τα γραφητικά επίπεδα έχουν έντονο ανισότροπο χαρακτήρα που οφείλεται στα διαφορετικά επίπεδα προς τα οποία αναπτύσσονται οι δεσμοί άνθρακα-άνθρακα. Παράλληλα η διάταξη των γραφητικών επιπέδων σε παραλληλία με τον άξονα της ίνας, επιφέρει την σύνθεση ίνας άνθρακα με πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας και προσδίδει θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Ακόμη τα χαρακτηριστικά των ινών άνθρακα, δηλαδή, οι υψηλές μηχανικές αντοχές ανά μονάδα βάρους, η σχετικά χαμηλή πυκνότητα 1.75–2.00 g/cm<sup>3</sup> και η χημική αδράνεια, τις καθιστούν υλικά ιδιαίτερου ενδιαφέροντος για προηγμένες εφαρμογές [1].

Το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN) αποτελεί την πιο κοινή πρόδρομη ένωση για τη σύνθεση ινών άνθρακα, αντιπροσωπεύοντας το 90% της βιομηχανικής παραγωγής, καθώς μέχρι στιγμής οι συντιθέμενες ίνες άνθρακα από PAN παρουσιάζουν μεγαλύτερη αποδοχή σε άνθρακα, λιγότερες ατέλειες, μέγιστο προσανατολισμό και υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τις εναλλακτικές πρόδρομες ενώσεις [2], [3], [4]. Στην διαδικασία παραγωγής των ινών άνθρακα, η σταθεροποίηση αποτελεί το πιο σημαντικό και πολύπλοκο βήμα, καθώς στο στάδιο αυτό μετασχηματίζεται η χημική δομή των πρόδρομων ινών PAN από γραμμικά μακρομόρια σε πολυκυκλικές δομές γνωστές ως πολυμερές τύπου ανεμόσκαλας (ladder polymer) [4], [5]. Αυτή η δομή προσδίδει ιδιότητες όπως θερμική αντοχή, μη αναφλεξιμότητα και μοριακό προσανατολισμό, καθορίζοντας σε μεγάλο βαθμό την επιτυχία της ανθρακοποίησης στις

συνήθεις θερμοκρασίες 500-1200°C ως προς την ποιότητα των ινών άνθρακα που συντίθενται, δηλαδή, ως προς τη μορφολογία τους, το μέτρο ελαστικότητας Young και την αντοχή σε εφελκυσμό. Δεδομένων των ιδιοτήτων των δεσμών άνθρακα-άνθρακα (-C-C) και τη ισχύς του δεσμού, θεωρητικά οι ανθρακοποιημένες ίνες μπορούν να φτάσουν ένα μέγιστο επίπεδο μηχανικών ιδιοτήτων, που αποτελεί ενδεικτικά τα 180 GPa για την αντοχή σε εφελκυσμό και τα 290 GPa για το μέτρο ελαστικότητας του Young (τα δύο παραπάνω μεγέθη αλληλοεπηρεάζονται). Στις μέρες μας, ωστόσο, ενώ έχει επιτευχθεί υψηλό μέτρο ελαστικότητας Young στο εύρος των 200–500 GPa, η μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα στα 3–7 GPa σε σχέση με την προοπτική που υπάρχει [1]. Οι δυνατότητες των ινών άνθρακα και το περιθώριο σημαντικής βελτίωσης των ιδιοτήτων τους μέσω της αριστοποίησης της δομής στη νανοκλίμακα, δημιούργησε και διατηρεί τεράστιο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον [6].

Παρ'ότι η σύνθεση ινών άνθρακα έχει επιτευχθεί από το τέλος της δεκαετίας του 1950, μέχρι σήμερα η διεργασία της σταθεροποίησης δεν έχει καταστεί δυνατό να προσδιοριστεί σε κάθε της πτυχή [1]. Αυτό οφείλεται κυρίως στην πολυπλοκότητά της ως προς τα χημικά φαινόμενα που πραγματοποιούνται, για τα οποία δεν έχει γίνει σαφής ο τρόπος που αλληλεπιδρούν, ενώ ακόμη δεν είναι ξεκάθαρη η σειρά εξέλιξης τους. Στο περιθώριο περιγραφής της διεργασίας, η διερεύνηση πραγματοποιείται με τη χρήση φασματοσκοπικών και θερμικών μεθόδων χαρακτηρισμού. Το γεγονός αυτό, γεννά την ανάγκη εμπειρικού προσδιορισμού των βέλτιστων συνθηκών σταθεροποίησης για τη σύνθεση ινών άνθρακα με υψηλές μηχανικές ιδιότητες, μια διαδικασία που απαιτεί εις βάθος διερεύνηση και συνεπώς πόρους, όπως χρόνος απασχόλησης, υλικό κόστος και κόστος ανθρώπινου δυναμικού [4].

Η πιο γνωστή και ευρέως χρησιμοποιούμενη μέχρι και σήμερα διεργασία σταθεροποίησης είναι η οξειδωτική θερμική σταθεροποίηση, με το μέσο σταθεροποίησης να αποτελείται είτε από ατμοσφαιρικό είτε από συνθετικό αέρα. Η διεργασία αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί με απλό εξοπλισμό (φούρνος σταθεροποίησης). Ωστόσο, λόγω του μεγάλου χρόνου της διεργασίας (1-3h) και των υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων, έχει πραγματοποιηθεί ερευνητική στροφή σε εναλλακτικές οξειδωτικές μεθόδους, ικανές να μετασχηματίσουν τη δομή και να προσδώσουν τα απαραίτητα χαρακτηριστικά στην ίνα είτε ως μεμονωμένες διεργασίες, είτε σε συνδιασμό με την οξειδωτική θερμική σταθεροποίηση [7], [8], [9]. Αναφορικά, οι εναλλακτικές διεργασίες που έχουν ερευνηθεί συνοψίζονται στην θερμική σταθεροποίηση σε αδρανές περιβάλλον (άζωτο/αργό/κενό), οξείδωση με ακτινοβολία, οξείδωση με χρήση χημικού μέσου, και με συνδιασμό των παραπάνω περιπτώσεων. Οι τεχνικές αυτές περιγράφονται εν συντομία στα ακόλουθα υποκεφάλαια.

## 1.1 Θερμική Σταθεροποίηση

Η θερμική σταθεροποίηση είναι μια διεργασία που πραγματοποιείται σε φούρνους θέρμανσης. Εκεί η παραγωγή πραγματοποιείται κατά παρτίδα, με την παραμονή των ινών από την έναρξη

της θέρμανσης στον φούρνο, ή σε συνεχή παραγωγή, όπου γίνεται διέλευση της ίνας από τον φούρνο με συγκεκριμένο ρυθμό. Με κατάλληλη παροχή αερίου η διεργασία πραγματοποιείται σε οξειδωτικό ή αδρανές μέσο, ενώ το θερμοκρασιακό εύρος κυμαίνεται από 150-400°C, αν και πρακτικά γίνεται εστίαση στο εύρος 180-300°C, ενώ σε θερμοκρασία κάτω από τους 150°C δεν πραγματοποιούνται αντιδράσεις σταθεροποίησης [3], [4], [9], [10], [11], [12], [13], [14]. Ανάλογα το μέσο διάδοσης θερμότητας στον θάλαμο της σταθεροποίησης, η διεργασία διακρίνεται στην οξειδωτική θερμική σταθεροποίηση και την σταθεροποίηση σε αδρανές περιβάλλον ή κενό.

### **1.1.1 Οξειδωτική Θερμική Σταθεροποίηση**

Η οξειδωτική θερμική σταθεροποίηση πραγματοποιείται σε οξειδωτικό μέσο, συνηθέστερα με παροχή μείγματος αερίου οξυγόνου και αζώτου (συνθετικός αέρας) ή ατμοσφαιρικού αέρα. Είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική σταθεροποίησης μέχρι σήμερα, καθώς η παρουσία του οξυγόνου συνεισφέρει σημαντικά στην σύζευξη της δομής προς την πρόσδοση θερμοανθεκτικότητας και κατεργασιμότητας σε υψηλές θερμοκρασίες μέσω της δημιουργίας δομής πολυμερούς τύπου ανεμόσκαλας [9], [11]. Το περιεχόμενο οξυγόνο στο μέσο σταθεροποίησης είναι απαραίτητο ώστε να πραγματοποιηθεί η αφυδρογόνωση μέσω της χαρακτηριστικής έκλυσης υδρατμού ( $H_2O$ ) ως αέριο παραπροϊόν, ενώ θεωρείται ότι συνεισφέρει θετικά στην αντίδραση κυκλοποίησης δημιουργώντας ενεργά κέντρα για την εκκίνησή της [4], [15]. Τέλος, μέσω των αντιδράσεων οξείδωσης αναπτύσσονται οξυγονούχες δραστικές ομάδες στο μακρομόριο του PAN, όπως του υδροξυλίου ( $-OH$ ), του καρβονυλίου ( $>C=O$ ) και του καρβοξυλίου ( $-COOH$ ), οι οποίες δρουν ευεργετικά κατά την ανθρακοποίηση δημιουργώντας διασταυρώσεις πλέγματος και ενισχύοντας περαιτέρω την σύζευξη της δομής της ίνας [5]. Επιπλέον, πειραματικά έχει διαπιστωθεί ότι οι ίνες που έχουν σταθεροποιηθεί θερμικά σε οξειδωτικό περιβάλλον, συγκρινόμενες με τις αντίστοιχες που σταθεροποιήθηκαν σε αδρανές μέσο, αντέχουν την άσκηση υπερδιπλάσιας τάσης κατά τη διεργασία, ενώ η μορφολογία των προκύπτουσων ινών άνθρακα παρουσιάζει σημαντικά λιγότερες ατέλειες. Έτσι είναι δυνατή η επίτευξη ανώτερων μηχανικών ιδιοτήτων, σε σχέση με τις σταθεροποιημένες ίνες σε αδρανές περιβάλλον [10], [16]. Τέλος, η θερμική οξειδωτική σταθεροποίηση επιλέγεται και για λόγους κόστους, καθώς ο ατμοσφαιρικός αέρας δεν επιβαρύνει οικονομικά την διεργασία.

### **1.1.2 Θερμική Σταθεροποίηση σε Αδρανή Ατμόσφαιρα ή κενό**

Η θερμική σταθεροποίηση σε αδρανή ατμόσφαιρα ή κενό πραγματοποιείται με χρήση αδρανούς μέσου, συνήθως άζωτο ( $N_2$ ) ή αργό ( $Ar$ ), ή σε κενό, που παρέχεται πριν την έναρξη της διεργασίας έως ότου το μέσο να μην περιλαμβάνει καθόλου παράγοντες οξείδωσης, ενώ στη συνέχεια η παροχή του αερίου προσδίδεται με ίδιο ή χαμηλότερο ρυθμό. Γενικά, η απουσία οξυγόνου, αποτρέπει την οξείδωση, ενώ επίσης δεν επιτρέπει να εξελιχθεί η αφυδρογόνωση σε σημαντικό βαθμό [4]. Πιο συγκεκριμένα, ο κινητήριος μοχλός για να πραγματοποιηθούν αυτές οι χημικές αντιδράσεις είναι το οξυγόνο, που ωστόσο στη περίπτωση του συμπολυμερούς PAN, που χρησιμοποιείται στη συντριπτική πλειοψηφία, παρέχεται αποκλειστικά από τα όξινα μονομερή στο συμπολυμερές PAN. Συνηθέστερα, τα πιο κοινά μονομερή, όπως το μεθακρυλικό

οξύ (ΜΑΑ) και το ιτακονικό οξύ (ΙΑ), που περιέχονται σε μικρά ποσοστά, 1-6% wt στο τελικό πολυμερές, αυξάνουν το περιεχόμενο οξυγόνο και μειώνουν την κρυσταλλικότητα του συμπολυμερούς [4], [13], [17]. Ωστόσο, έχειδειχθεί ότι η αντίδραση της κυκλοποίησης του νιτριλίου μπορεί να πραγματοποιηθεί με επιτυχία απουσία οξυγόνου και να προσδωθούν τα χαρακτηριστικά θερμοάντοχης συζευγμένης χημικής δομής. Ωστόσο, όπως αναφέρθηκε και στην υποενότητα 1.1.1, οι προκύπτουσες ίνες άνθρακα έχουν μεγάλη συγκέντρωση ατελειών στη μορφολογία και κατά συνέπεια υστερούν στις μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τις σταθεροποιημένες ίνες PAN σε οξειδωτικό περιβάλλον. Επιπλέον, η χρήση αδρανούς αερίου οδηγεί σε αύξηση του κόστους της διεργασίας, ειδικά όταν πρόκειται για μονάδα παραγωγής βιομηχανικής κλίμακας.

## **1.2 Σταθεροποίηση με χρήση Ακτινοβολίας**

Η σταθεροποίηση με χρήση ακτινοβολίας πραγματοποιείται με απευθείας ακτινοβόληση της ίνας. Η τεχνική της ακτινοβόλησης στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τη δομή της ίνας. Η πρόσδοση ενέργειας με αυτόν τον τρόπο έχει αντίκτυπο στη δονητική και κινητική κατάσταση των μακρομορίων, οδηγώντας σε διάρρηξη των δεσμών και τον σχηματισμό ελεύθερων ριζών, με αποτέλεσμα να ενεργοποιείται ιονικός μηχανισμός ανάπτυξης συζευγμένων δεσμών και διασταυρώσεων πλέγματος. Χαρακτηριστικά, οι πιο διαδεδομένες τεχνικές ακτινοβόλησης είναι η σταθεροποίηση με μικροκύματα, με υπεριώδη ακτινοβολία, με ακτίνες γάμμα, με δέσμες ηλεκτρονίων και η σταθεροποίηση με εφαρμογή τεχνολογίας πλάσμα. Η τελευταία αποτελεί ιδιαίτερου επιστημονικού ενδιαφέροντος και θα αναλυθεί σε ξεχωριστή υποενότητα. Πρέπει να επισημανθεί ότι οι παραπάνω διεργασίες, βρίσκουν εφαρμογή συνήθως σε συνδιασμό (ως στάδιο προεργασίας) με τεχνικές θερμικής σταθεροποίησης ώστε να μειωθεί ο συνολικός χρόνος και το κόστος της διεργασίας [7]. Ακόμη, συγκριτικά με τη θερμική σταθεροποίηση, οι σταθεροποιημένες ίνες είναι δυνατόν να αποκτήσουν βελτιωμένη θερμική σταθερότητα, ομοιογένεια ως προς τα χαρακτηριστικά και τη χημική δομή, ενώ προωθείται ο σχηματισμός μιας δομής ελεύθερης από προσμίξεις [18]. Επιπλέον, οι τεχνικές ακτινοβόλησης συνεισφέρουν στην μείωση του περιβαλλοντικού φορτίου της διεργασίας, αλλά και στην μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης [8].

### **1.2.1 Σταθεροποίηση με μικροκύματα**

Η διεργασία σταθεροποίησης με μικροκύματα πραγματοποιείται με αντίστοιχο τρόπο με την θερμική σταθεροποίηση, με την μικροκυματική ακτινοβολία να διεργεί τη δόνηση των μορίων από το εσωτερικό προς το εξωτερικό της ίνας, οδηγώντας στην ομοιόμορφη αύξηση της εσωτερικής ενέργειας και κατά συνέπεια της θερμοκρασίας, δημιουργώντας το απαραίτητο θερμικό δυναμικό για την εξέλιξη των χημικών αντιδράσεων. Κατ'αντιστοιχία με την θερμική σταθεροποίηση, γίνεται ρύθμιση ισχύος αντί της θερμοκρασίας, σε διάταξη φούρνου με μόνωση για να προστατεύεται ο χειριστής και το περιβάλλον του από την έκθεση σε μικροκύματα.

### **1.2.2 Σταθεροποίηση με υπεριώδη ακτινοβολία**

Η σταθεροποίηση με υπεριώδη ακτινοβολία πραγματοποιείται σε θάλαμο αντίστοιχο με εκείνους της επιταχυνόμενης γήρανσης με λυχνίες αλογόνου από υδράργυρο ή σίδηρο (λάμπες UV), ενώ η ισχύς ρυθμίζεται από την ένταση και το πλήθος των λυχνιών [8]. Η ακτινοβολία αλληλεπιδρά με την ύλη προσδίδοντας στα ηλεκτρόνια ενέργεια, διεγείροντάς τα σε υψηλότερα τροχιακά, πυροδοτώντας κυρίως αντιδράσεις οξειδωσης και προωθώντας την διαμοριακή σύνδεση [8], [10]. Σε τέτοιου είδους διεργασίες συνηθίζεται στο μόριο του PAN να ενσωματώνονται οξειδωτικοί παράγοντες που ενεργοποιούνται με την ακτινοβολία, ενισχύοντας την επίδραση της ακτινοβολίας στην ανάπτυξη διασταυρώσεων πλέγματος. Γενικά, έχει φανεί ότι η επεξεργασία με ακτινοβολία UV επιταχύνει σημαντικά την σταθεροποίηση του PAN, καθώς μόλις 5 λεπτά ακτινοβολίας μπορούν να έχουν ισοδύναμη επίδραση με τη χημική δομή της ίνας μετά από 80 λεπτά θερμικής σταθεροποίησης [8].

### **1.2.3 Σταθεροποίηση με ακτίνες γάμμα**

Η σταθεροποίηση με ακτινοβολία γάμμα περιλαμβάνει την χρήση ραδιονουκλεοτιδίων  $^{137}\text{Cs}$  και  $^{60}\text{Co}$  στον βομβαρδισμό του υλικού, που εκπέμπονται προς όλες τις κατευθύνσεις και διεισδύουν πλήρως στο ακτινοβολούμενο υλικό [8]. Γενικά, η ακτινοβολία με ακτινοβολία γάμμα διαρκεί περισσότερο σε σχέση με την ακτινοβολία δέσμης ηλεκτρονίων. Κατ'αντιστοιχία με τα μικροκύματα και την υπεριώδη ακτινοβολία, η ακτινοβολία  $\gamma$  αλληλεπιδρά με την ύλη δημιουργώντας ελεύθερες ρίζες μέσω της διάρρηξης των δεσμών C-H, C-C διασπάσεις συνδυαζόμενες με την έκλυση  $\text{H}_2$  και HCN, προς διάφορα είδη ριζών, που προωθούν τις αντιδράσεις και ιδιαίτερα την οξείδωση μέσω ανιονικού μηχανισμού [4], [11]. Η διαμοριακή σύνδεση επιτυγχάνεται με την διαμοριακή σύνδεση ατόμων αζώτου από δύο διαφορετικές μακρομοριακές αλυσίδες [12]. Όπως όλες οι ακτινοβολίες, με την ακτινοβολία γάμμα εκτίθεται όλο το υλικό, ακτινικά και κατά μήκος. Συνήθως, πραγματοποιείται απουσία οξυγόνου ώστε να αποφευχθεί η οξειδωτική υποβάθμιση των ινών, αλλά είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί και παρουσία οξυγόνου [8], [12], [19]. Όπως και στη περίπτωση της οξειδωτικής θερμικής σταθεροποίησης, η οξείδωση, πραγματοποιείται την επιφάνεια των ινών PAN και διαχέεται ευκολότερα με  $\gamma$ -ακτινοβολία, με υπαρκτό το ενδεχόμενο διαστρωμάτωσης της ίνας [19]. Το ποσοστό της οξείδωσης εξαρτάται από την δόση της ακτινοβολίας, τον ρυθμό ακτινοβολίας, τη παρουσία οξυγόνου, τη θερμοκρασία και τη δομή (χημική-φυσική) του PAN [19]. Το πλεονέκτημα της μεθόδου συνίσταται στο γεγονός ότι είναι σε θέση να ενεργοποιήσει τις αντιδράσεις της σταθεροποίησης σε κάθε θερμοκρασία, χωρίς να απαιτείται η χρήση καταλύτη, ενώ μειονέκτημα αποτελεί ο εξειδικευμένος εξοπλισμός από υλικά κατάλληλα ώστε να περιορίσουν την περιοχή έκθεσης σε ακτινοβολία γάμμα και την εμφάνιση φαινόμενου επιδερμίδας [20].

### **1.2.4 Σταθεροποίηση με ακτινοβολία δέσμης ηλεκτρονίων**

Η σταθεροποίηση με ακτινοβολία δέσμης ηλεκτρονίων έχει την ίδια αρχή μεθόδου με τις προηγούμενες τεχνικές ακτινοβολίας και προκαλεί (μέσω μηχανισμού ραδιόλυσης) την

δημιουργία υπεροξειδικών ελευθέρων ριζών (COO<sup>·</sup>) στο μακρομόριο της πολυμερικής ίνας, οι οποίες συνεισφέρουν στη μείωση του χρόνου σταθεροποίησης [7]. Επίσης, επιτελούν στην κυκλοποίηση μέσω ηλεκτρονιόφιλης επίθεσης, ενώ η διεισδυτική ικανότητα της ακτινοβολίας είναι επαρκής για ίνες μεγάλου πάχους (με μεγάλο αριθμό μονοϊνιδίων) [7]. Η επίδραση στη δομή μετουσιώνεται σε μείωση της επιμήκυνσης θραύσης, αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης και μείωση της θερμοκρασίας έναρξης της κυκλοποίησης έως και 40°C, λόγω της επαγόμενης μείωσης της ενέργειας ενεργοποίησης της κυκλοποίησης [8], [9], [21], [22].

Όπως και οι προαναφερθείσες τεχνικές, δεν χρησιμοποιείται για να αντικαταστήσει την θερμική σταθεροποίηση, καθώς καλύπτει με επάρκεια μόνο το εύρος των οξειδωτικών αντιδράσεων, ωστόσο είναι δυνατόν να συνδιαστεί με τη θερμική σταθεροποίηση. Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να μειωθεί ο χρόνος του θερμικού σταδίου κατά 25-40%, ενώ η ακτινοβολία με δέσμη ηλεκτρονίων έχει αναφερθεί ότι οδηγεί σε επίτευξη ίδιου ποσοστού μετατροπής έως και σε 64% λιγότερο χρόνο συγκριτικά με την οξειδωτική θερμική σταθεροποίηση [9], [11], [21].

### **1.3 Σταθεροποίηση με χρήση τεχνολογίας Πλάσμα**

Το πλάσμα, γνωστό και ως η τέταρτη κατάσταση της ύλης, αποτελεί μια σημαντική τεχνολογία στην σταθεροποίηση ινών. Η ακτινοβολία προέρχεται από θέρμανση μείγματος οξυγόνου-αργού, που συνείσταται από μείγμα ιόντων, ριζών, διεγερμένων μορίων και ελευθέρων ηλεκτρονίων που εκπέμπονται και συγκρούονται ελαστικά με τα ηλεκτρόνια του PAN [8], [23]. Πιο συγκεκριμένα η χρήση πλάσματος, συνήθως ατμοσφαιρικής πίεσης, οδηγεί σε οξείδωση της ίνας και στην πραγματοποίηση των χημικών αντιδράσεων αφυδρογόνωσης, κυκλοποίησης, οξείδωσης, αρωματοποίησης και της ανάπτυξης διασταυρώσεων σε βαθμό που είναι ικανοποιητικός. Επίσης, επιτυγχάνεται ικανοποιητική πρόοδος των αντιδράσεων σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα ακόμα και για ίνες μεγάλου πάχους, λόγω της ικανότητας διείσδυσης. Είναι μια απλή και αποτελεσματική μέθοδος που απαιτεί μικρότερο χρόνο και θερμοκρασία και δυνητικά μπορεί να αντικαταστήσει την οξειδωτική θερμική σταθεροποίηση, καθ'ότι είναι μια χρονοβόρος (βιομηχανικά 1-2 ώρες, έναντι της δυνατότητας μείωσης σε 0.5 ώρες με την τεχνολογία πλάσμα) και ενεργοβόρος διεργασία [2], [8], [23]. Ωστόσο, θα πρέπει να αντισταθμίζεται το μεγάλο κόστος απόκτησης και της χρήσης τεχνολογίας πλάσμα σε σχέση με τα οικονομικά οφέλη που μπορεί τελικά να επιφέρει στην ποιότητα (έως και 30% αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων των προκυπτουσών ινών άνθρακα [8]), στην ποσότητα και στην αύξηση της ταχύτητας της παραγωγικής διαδικασίας. Η συγκεκριμένη μέθοδος είναι ιδανική για συνεχούς έργου διεργασίες, καθώς με την αυξημένη παραγωγικότητα δύναται να συνεισφέρει στη μείωση του κόστους, γεγονός που προσφέρεται για τη διεύρυνση της αγοράς στην οποία απευθύνεται η διάθεση ινών άνθρακα και να αποφέρει επιπλέον οικονομικά οφέλη [23]. Τέλος, όπως και οι προαναφερθείσες τεχνικές ακτινοβολίας, συνεισφέρει στη μείωση του περιβαλλοντικού φορτίου της διεργασίας της σταθεροποίησης [8].



#### 1.4 Χημική σταθεροποίηση

Η χημική σταθεροποίηση περιλαμβάνει την χρήση χημικών μέσων ως πρόσθετα στην συντιθέμενη ίνα, τη χρήση διαφορετικών μονομερών μαζί με το ακρυλονιτρίλιο για τη σύνθεση των συμπολυμερών PAN θα συνεισφέρουν στην πιο ελεγχόμενη πραγματοποίηση των αντιδράσεων σταθεροποίησης, καθώς και τη χημική τροποποίηση του συντεθειμένου PAN με τη χρήση υπεροξειδίων. Ακόμη, έχει διερευνηθεί η επιστράτευση αερίων παράλληλα με την εξέλιξη της θερμικής σταθεροποίησης, που αποσκοπούν στον έλεγχο της ισορροπίας των αντιδράσεων προς το επιθυμητό προϊόν, με την χρήση σε πολλές περιπτώσεις ενός εκ των απαερίων, συνεισφέροντας κυρίως στον περιορισμό των αντιδράσεων συμπύκνωσης και επομένως στη διατήρηση κατά το δυνατόν υψηλότερου περιεχόμενου άνθρακα στο σταθεροποιημένο υλικό.

Τα όξινα μονομερή που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση του PAN είναι συνηθέστερα βινυλικά οξέα, εστέρες, αμίδια, άλατα βινυλικών ενώσεων, με έμφαση στα όξινα εστερικά μονομερή όπως το ακρυλικό οξύ (AA), το μεθακρυλικό οξύ (MA) και το ιτακονικό οξύ (IA) [4]. Με την παρουσία τους αυξάνεται η ευκινησία των μακρομορίων (μικρότερες διαμοριακές δυνάμεις), μειώνεται η ενέργεια ενεργοποίησης στις αντιδράσεις της σταθεροποίησης, με συνεπώς μείωση στη θερμοκρασία και στο χρόνο έναρξης της κυκλοποίησης [4], [5], [13], [14], [20]. Επίσης, τα συντιθέμενα συμπολυμερή PAN εμφανίζουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες και μεγαλύτερο ποσοστό οξυγόνου, κατανεμημένο με πιο ομοιόμορφο τρόπο, ενώ η κρυσταλλικότητα των ινών μειώνεται. Ωστόσο, λόγω της δραστηριότητάς τους σε υψηλές θερμοκρασίες τα συμπολυμερή PAN είναι δυνατόν να ινοποιηθούν μόνο με τεχνικές διαλύματος.

Συνήθως, στις λοιπές τεχνικές τροποποίησης, οι χημικοί παράγοντες ενισχύουν την προκύπτουσα χημική δομή κατά τη σταθεροποίηση και συνεισφέρουν στην μείωση του απαιτούμενου χρόνου και θερμοκρασίας της διεργασίας, ενώ επίσης είναι δυνατόν να επιφέρουν ομοιόμορφη οξειδωση στην ακτινική διεύθυνση των ινών PAN, περιορίζοντας το φαινόμενο διαστρωμάτωσης ή επιδερμίδας. Κάτι τέτοιο χαρακτηριστικά συμβαίνει με την προεπεξεργασία των ινών PAN με  $KMnO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $CuCl$ ,  $CaSO_4$  [18]. Από την άλλη, η σταθεροποίηση παρουσία οξειδωτικών αερίων, όπως θειικού και νιτρικού οξέος, οδηγεί σε επιτάχυνση της σταθεροποίησης, ωστόσο είναι αισθητή η εμφάνιση του φαινομένου επιδερμίδας, ενώ η διεργασία γίνεται ακόμα πιο τοξική καθώς απάγονται επιβλαβή αέρια παραπροϊόντα για το περιβάλλον και τους χειριστές της διεργασίας, όπως  $SO_2$ ,  $NH_3$  [6].

#### 1.5 Τοποθέτηση της παρούσας εργασίας

Η σταθεροποίηση των ινών PAN παραμένει μέχρι σήμερα η πιο πολύπλοκη διεργασία στη σύνθεση ινών άνθρακα, λόγω του πλήθους των χημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται παράλληλα κατά τη θερμική κατεργασία, δηλαδή, την αφυδρογόνωση, την κυκλοποίηση – διαμοριακή και ενδομοριακή-, την οξειδωση, την αρωματοποίηση και την ανάπτυξη διασταυρωμένων δεσμών [4], [5], [11], [12]. Το γεγονός αυτό δημιουργεί την ανάγκη ανάπτυξης μιας μεθοδολογίας που θα απλοποιεί τη διεργασία στον τομέα ανάλυσης και χειρισμού των

χημικών αντιδράσεων. Επιπλέον, θα παρέχει τη δυνατότητα συσχέτισης ενός απλού και μετρήσιμου μεγέθους, όπως η μεταβολή του μήκους κατά τη διεξαγωγή της διεργασίας, με την πρόοδο των φαινομένων που επηρεάζουν την δομή και τις ιδιότητες του PAN. Παράλληλα, μια τέτοια μεθοδολογία θα πρέπει να παρέχει τη δυνατότητα μοντελοποίησης της διεργασίας, ούτως ώστε να αποτελέσει ένα χρήσιμο εργαλείο βελτιστοποίησης ως προς το χρόνο και την κατανάλωση ενέργειας της διεργασίας, που αποτελούν μείζοντα ζητήματα. Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται γύρω από την θερμική οξειδωτική σταθεροποίηση σε παραγωγή κατά παρτίδες, με τη διεργασία να εκτελείται υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες ώστε να περιοριστούν οι μεταβλητοί παράγοντες που υπεισέρχονται στην ανάλυση.

Πιο συγκεκριμένα, γίνεται μελέτη της μεταβολής του μήκους της ίνας κατά την ισοθερμοκρασιακή οξειδωτική σταθεροποίηση σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών, με τη θερμοκρασία, την ασκούμενη τάση και το χρόνο παραμονής να εξετάζονται. Στη συνέχεια, με τις κατάλληλες παραδοχές και την ανάλυση των μετρήσεων στο χρόνο κατεργασίας, πραγματοποιείται η απόδοση της μεταβολής του μήκους των ινών στα φαινόμενα της οξειδωτικής σταθεροποίησης. Στα φυσικά φαινόμενα περιλαμβάνεται η εντροπική συρρίκνωση, ένα φυσικό φαινόμενο που συνδέεται με την τάξη, τη κρυσταλλικότητα και τον προσανατολισμό, που προσδίδονται στην ίνα κατά το στάδιο της ινοποίησης, και ο ερπυσμός, ένα φυσικό φαινόμενο που χρησιμοποιείται σαν αντίμετρο της εντροπικής συρρίκνωσης, ώστε να διατηρηθεί η τάξη της δομής της ίνας PAN [18]. Κατά την εξέλιξη των χημικών φαινομένων γίνεται εμφανής η χημική συρρίκνωση, που είναι ένα σύνθετο χημικό φαινόμενο που αποδίδεται κυρίως στις αντιδράσεις κυκλοποίησης και αυξάνει τον χημικό προσανατολισμό των μακρομορίων, προσδίδοντας ευεργετικές ιδιότητες στην ίνα PAN [12].

## **1.6 Στόχοι και συνεισφορά της διπλωματικής εργασίας**

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποσκοπεί στην τεκμηρίωση ενός απλουστευμένου μοντέλου για τις ίνες PAN, που θα παρέχει την ευκολία σχεδιασμού του σταδίου της σταθεροποίησης, που κατά γενική ομολογία αποτελεί το πιο κρίσιμο στάδιο που καθορίζει την ποιότητα των συντιθέμενων ινών άνθρακα. Καθοριστικής σημασίας αποτελεί η δυνατότητα επακριβούς προσδιορισμού της προκύπτουσας δομής των ινών με την καταγραφή της μακροσκοπικής μεταβολής του μήκους, παρέχοντας την ευχέρεια να κατευθύνεται η διεργασία σε επιθυμητές μετατροπές, χωρίς να απαιτηθεί ανάλυση εις βάθος των παράλληλα εξελισσόμενων χημικών αντιδράσεων. Συνεπώς, ένα τέτοιο μοντέλο μπορεί να αποτελέσει τη βάση για τη βελτιστοποίηση της εργασίας ενεργειακά, λόγω μείωσης του χρόνου της διεργασίας που βιομηχανικά εκτείνεται στις 1-3h, μειώνοντας κατά συνέπεια και το περιβαλλοντικό φορτίο και το κόστος της διεργασίας. Παράλληλα είναι δυνατή η βελτιστοποίηση των μηχανικών ιδιοτήτων, ελέγχοντας την σταθεροποίηση μέσω της μεταβολής του μήκους ως προς τη φυσική και τη χημική δομή των ινών, τερματίζοντας τη διεργασία στο επιθυμητό σημείο. Τέλος, η πρόσβαση σε ένα τέτοιο μοντέλο, που αφορά στη σταθεροποίηση συμπολυμερών ινών PAN σε διατάξεις συνεχούς έργου ή κατά παρτίδες παραγωγή θα διατελέσει καθοριστικό παράγοντα στην

εξοικονόμηση χρόνου από το σχεδιασμό και την ανάλυση της διεργασίας που θα καταναλωνόταν από μηχανικούς για τον σχεδιασμό και για την βελτιστοποίηση της διεργασίας.

### **1.7 Διάρθρωση της διπλωματικής εργασίας**

Στη παρούσα εργασία πραγματοποιείται μια ανασκόπηση με επίκεντρο τις μεθοδολογίες σταθεροποίησης ινών PAN και το συνθετικό «μονοπάτι» της παραγωγής ινών άνθρακα. Με αυτόν τον τρόπο αποκτάται μια ευρύτερη γνώση στις μεθοδολογίες και τις τεχνικές που έχουν αναπτυχθεί προς αυτή τη κατεύθυνση, δίνοντας έμφαση στην θερμική οξειδωτική σταθεροποίηση που αποτελεί την επιλεγθείσα διεργασία και τις πρακτικές που ακολουθούνται. Περιγράφεται, ακόμη, η εκτέλεση της διεργασίας της σταθεροποίησης και η ανάλυση των δεδομένων που καταγράφονται και αξιολογούνται κατά τη διεργασία. Ακολούθως, αναφέρονται τα βήματα κατά την εξαγωγή ημειμπειρικών σχέσεων που περιγράφουν ποιοτικά και ποσοτικά την διεργασία στις διαφορετικές συνθήκες σταθεροποίησης, προς την εξαγωγή ενός ολοκληρωμένου μοντέλου που περιγράφει τη σταθεροποίηση για τα διάφορα συμπολυμερή PAN στις μονάδες σταθεροποίησης ινών. Παράλληλα, γίνεται ανάλυση της μεθοδολογίας αξιολόγησης των πειραματικών αποτελεσμάτων που συνεισέφεραν στην εξαγωγή του μοντέλου για τη σταθεροποίηση των ινών PAN, αλλά και για τον έλεγχο αξιοπιστίας μέσω μη καταστρεπτικών τεχνικών χαρακτηρισμού, με τη σύγχρονη αξιολόγηση της ποιότητας των συντιθέμενων σταθεροποιημένων ινών.

## 2 Θερμική Οξειδωτική Σταθεροποίηση ινών PAN

### 2.1 Ο ρόλος της Θερμικής Οξειδωτικής Σταθεροποίησης

Η διεργασία της σταθεροποίησης αποτελεί ένα πολύ σημαντικό βήμα στη σύνθεση ινών άνθρακα, καθώς μέσω των χημικών αντιδράσεων μετασχηματίζεται η δομή των ινών PAN και προσδίδονται βελτιωμένες ιδιότητες. Χαρακτηριστικά, η απόκτηση θερμικής σταθερότητας είναι απαραίτητη ώστε να καταστεί η ίνα κατεργάσιμη θερμικά και τελικά να ανθρακοποιηθεί [18], [24], [25], [26]. Αυτό το χαρακτηριστικό οφείλεται στην ανάπτυξη της δομής τύπου ανεμόσκαλας (ladder polymer), λόγω της δημιουργίας πιο ισχυρών δεσμών σε σχέση με τη πρόδρομη ίνα PAN, μέσω των αντιδράσεων αφυδρογόνωσης και κυκλοποίησης που συνεισφέρουν στην δημιουργία των συζευγμένων διπλών δεσμών άνθρακα-άνθρακα και άνθρακα αζώτου ( $-\text{C}=\text{C}-$ ,  $-\text{C}=\text{N}-$ ) [2], [4], [5], [24], [25], [27]. Παράλληλα, η δημιουργία οξυγονούχων ομάδων όπως  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$  και  $-\text{C}=\text{O}$ , προωθούν τη διαμοριακή σύζευξη κατά την ανθρακοποίηση [5], [10], [27], [28]. Η διεργασία καθορίζεται από τρεις παραμέτρους, τη θερμοκρασία, την ασκούμενη τάση και το χρόνο παραμονής της ίνας στο φούρνο σταθεροποίησης [25], [27], [29]. Η επεξεργασία πραγματοποιείται σε οξειδωτική ατμόσφαιρα, ενώ σπανιότερα σε αδρανή [16], [28], [29], λόγω της ανάπτυξης των προαναφερθέντων οξυγονούχων ακραίων ομάδων που προάγουν την σύνθεση ινών άνθρακα με συγκριτικά υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες και λιγότερες ατέλειες, παρά το γεγονός ότι σε κατεργασία κοντά ή πάνω από το σημείο τήξης της πρόδρομης ίνας PAN εκκινούν παράλληλα αντιδράσεις αποικοδόμησης [25]. Επιπλέον, το οξυγόνο συνεισφέρει ως διεγέρτης της ενδομοριακής κυκλοποίησης μέσω της προσβολής του μακρομορίου PAN στις άμορφες περιοχές, δημιουργώντας ενεργά κέντρα [27], γεγονός που ενθαρρύνει τη θεωρία ότι στον μηχανισμό της σταθεροποίησης η κυκλοποίηση προηγείται της οξείδωσης, εφόσον η οξείδωση πραγματοποιείται σε ήδη κυκλοποιημένες δομές (Σχήμα 2.1, Σχήμα 2.2) [13], [30]. Επίσης, συνδράμει στη δημιουργία διαμοριακών δεσμών διασταυρώσεως, συνεισφέροντας ευεργετικά στις μηχανικές ιδιότητες της ίνας [24]. Με τη πρόοδο της σταθεροποίησης επιτυγχάνεται ένας βελτιωμένος προσανατολισμός της μοριακής αλυσίδας του PAN, κυρίως με τη δράση της κυκλοποίησης από θερμοκρασία άνω των  $175^{\circ}\text{C}$ , όποτε και η πρόδρομη ένωση αποκτά θερμοσκληρυνόμενο χαρακτήρα, ενώ η βελτίωση στον προσανατολισμό ενισχύεται από τη σύγχρονη εφαρμογή τάσης που αυξάνει τη τάξη και το προσανατολισμό στις άμορφες περιοχές [27], [30], [31].

Η μοριακή δομή σχηματίζεται σαν αποτέλεσμα της εξέλιξης των χημικών αντιδράσεων (αφυδρογόνωση, κυκλοποίηση, οξείδωση), με την θερμοκρασία να καθορίζει τη πορεία του μηχανισμού [5]. Η ραχοκοκκαλιά της προκύπτουσας δομής αποτελείται από άτομα άνθρακα διατεταγμένα σε εξάγωνα με άτομα οξυγόνου και αζώτου συνδεδεόμενα στα άτομα του άνθρακα έπειτα από εσωτερικές ενδομοριακές ανακατατάξεις όπως αυτές υποκινούνται από τους μηχανισμούς διάχυσης του οξυγόνου, αλλά και το ενεργειακό δυναμικό λόγω της θερμοκρασίας της διεργασίας και της μεταφοράς θερμότητας στην ίνα. Συνεπώς, σχηματίζονται πολικές

ενεργές ομάδες (-OH, -COOH, -C=O) που συμμετέχουν στην ανάπτυξη δικτύου διασταυρωμένων δεσμών πλέγματος τόσο κατά τη σταθεροποίηση του PAN, όσο και κατά την διεργασία ανθρακοποίησης [5], [10]. Έτσι, η προκύπτουσα δομή ενισχύει τη πιθανότητα απόκτησης υψηλότερης απόδοσης σε άνθρακα μετά το πέρας της διεργασίας της ανθρακοποίησης, αλλά και τη παραλαβή ίνας άνθρακα με αυξημένη τάξη. Οι οξειδωτικά σταθεροποιημένες ίνες PAN προσφέρονται για την σύνθεση ινών άνθρακα υψηλών επιδόσεων, καθώς ο αρωματικός τους χαρακτήρας προστατεύει την ραχοκοκκαλιά της ανθρακικής αλυσίδας από εκτεταμένη διάσπαση [18]. Για καθορισμένο περιβάλλον της θερμικής κατεργασίας – ατμοσφαιρικός αέρας, οξειδωτικό περιβάλλον- που μπορεί να επηρεάσει τη σειρά εξέλιξης και τον ρυθμό των αντιδράσεων, τα χημικά φαινόμενα καθορίζονται από την ρύθμιση της θερμοκρασίας και του χρόνου της διεργασίας σταθεροποίησης.

## **2.2 Επίδραση των παραμέτρων της Σταθεροποίησης στη Δομή της ίνας**

Κατά την σταθεροποίηση υπεισέρχεται μια πληθώρα μεταβλητών που επηρεάζει την τελική επίδραση της κατεργασίας στις ιδιότητες της ίνας, καθώς επηρεάζονται οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα όσον αφορά στην έκταση και τη σειρά εξέλιξής τους. Χαρακτηριστικά οι πιο σημαντικοί παράγοντες είναι η θερμοκρασία, ο χρόνος της διεργασίας, η τάση, ο ρυθμός θέρμανσης, η ροή του μέσου σταθεροποίησης, το μέσο σταθεροποίησης, το πάχος των μονοϊνιδίων των ινών, η χημική σύσταση των ινών και οι μέθοδοι προεπεξεργασίας. Ωστόσο, για λόγους απλούστευσης, συνηθέστερα εξετάζονται η θερμοκρασία, ο χρόνος και η τάση κατά τη σταθεροποίηση, διότι έχουν την πιο σημαντική συνεισφορά στις ιδιότητες των ινών κατά την πρόοδο της σταθεροποίησης, ενώ το μέσο της σταθεροποίησης συνήθως έχει προεπιλεγεί. Επίσης, οι τρεις παράμετροι που προαναφέρθηκαν, αποτελούν συνειθέστερα τη βάση βελτιστοποίησης της διεργασίας, λαμβάνοντας υπόψιν ότι είναι κοινοί τόσο σε συνεχή, όσο και σε κατά παρτίδες μονάδα παραγωγής. Παράλληλα, αποτελούν εύκολα ρυθμιζόμενες παραμέτρους, που είναι καθοριστικές στην ποιότητα της παραγωγής. Παρακάτω θα αναλυθεί κάθε βασική παράμετρος ως προς τη συνεισφορά της στη διεργασία.

### **2.2.1 Επίδραση της Θερμοκρασίας**

Η θερμοκρασία αποτελεί μια παράμετρο που σχετίζεται άμεσα με την κατεργασιμότητα και τις χημικές αντιδράσεις που εξελίσσονται κατά τη θερμική σταθεροποίηση. Είναι γνωστό ότι για ένα πολυμερές αυξάνεται η κατεργασιμότητα όταν επεξεργάζεται σε θερμοκρασίες που υπερβαίνουν την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ), που στην περίπτωση του PAN ανέρχεται συνήθως στη περιοχή γύρω των  $150^\circ\text{C}$ , ανάλογα τη χημική σύσταση του πολυμερούς. Για το ομοπολυμερές PAN αναμένεται μια υψηλότερη  $T_g$  σε σχέση με το συμπολυμερές λόγω μικρότερης ευκινησίας των δεσμών στη στερεοδομή. Επομένως, η διεργασία της σταθεροποίησης έχει νόημα να διεξαχθεί σε μια θερμοκρασία άνω της  $T_g$ . Εκτός από την επίδραση στη φυσική δομή και τη κατεργασιμότητα της ίνας, η θερμοκρασία διαδραματίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη των χημικών φαινομένων. Λαμβάνοντας υπόψιν το θεωρητικό υπόβαθρο σε ενεργειακό επίπεδο, κάτι τέτοιο οφείλεται αρχικά στο γεγονός ότι για να πραγματοποιηθεί μια αντίδραση θερμοδυναμικά, πρέπει να προσδωθεί το κατάλληλο

δυναμικό θερμότητας ώστε να ξεπεραστεί το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης. Συνήθως, για να εκκινήσει η χημική διεργασία κατά μήκος της ίνας ή και ακτινικά, θα πρέπει να γίνει υπέρβαση του χρόνου υστέρησης, έπειτα από τον οποίο πληρούνται οι απαραίτητες συνθήκες για την πραγματοποίηση της αντίδρασης.

Οι αντιδράσεις κατά την σταθεροποίηση έχουν ήδη μελετηθεί εκτενώς, με αποτέλεσμα να έχουν παρουσιαστεί ποικίλοι μηχανισμοί για την πιθανή εξέλιξη των αντιδράσεων, που σε ορισμένες περιπτώσεις είναι αντιφατικοί. Ωστόσο, είναι γνωστά κάποια γενικά χαρακτηριστικά αναφορικά με τις κύριες αντιδράσεις. Στη περίπτωση της αφυδρογόνωσης, η αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί καθ'όλο το θερμοκρασιακό εύρος της σταθεροποίησης μεταξύ 150-400°C. Αντίθετα, η κυκλοποίηση απαιτεί ένα ισχυρότερο δυναμικό θερμότητας και σαν συνέπεια πραγματοποιείται πάνω από τη μια χαρακτηριστική θερμοκρασία. Η θερμοκρασία αυτή χαρακτηρίζεται ως θερμοκρασίας έναρξης της κυκλοποίησης ( $T_{\text{onset}}$ ) και εξαρτάται από τη δομή, την ινοποίηση και την κατεργασία μετά την ινοποίηση, που επιδρούν σαν διεργασίες στη διαμόρφωση της ενέργειας ενεργοποίησης της κυκλοποίησης. Συνήθέστερα, η  $T_{\text{onset}}$  κειμνεται μεταξύ των 175-200°C και όσο μικρότερη η θερμοκρασιακή τιμή, τόσο αυξάνεται ο χρόνος υστέρησης της εκκίνησης της κυκλοποίησης ( $t_{\text{onset}}$ ). Τέλος, η οξείδωση μολονότι θεωρητικά πραγματοποιείται σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος της σταθεροποίησης, στη πραγματικότητα κάτι τέτοιο συμβαίνει επιτυχώς μόνο επιφανειακά στην ίνα σε ήπιες θερμοκρασίες σταθεροποίησης. Κάτι τέτοιο δεν είναι επιθυμητό για την σταθεροποιημένη ίνα, καθώς οδηγεί σε εμφάνιση φαινομένου επιδερμίδας και διαστρωμάτωση, γεγονός που προκαλεί ποιοτική υποβάθμιση. Έτσι, η απαίτηση για οξείδωση των ιών PAN στην ακτινική διεύθυνση, υποβοηθάται με επιτάχυνση του αργού σταδίου της διάχυσης του οξυγόνου, που κυρίως επιταγχύνεται με την ανύψωση της θερμοκρασίας [3]. Έχει καταγραφεί ότι κάτι τέτοιο συμβαίνει όταν η αντίδραση οξείδωσης λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες άνω των 240°C. Επομένως, για να αποκτηθεί η επιθυμητή θερμοάντοχη δομή τύπου ανεμόσκαλας, είναι απαραίτητο η ίνα να υποστεί κατεργασία σε διάφορα θερμοκρασιακά στάδια ή εναλλακτικά, να υποστεί μια κατεργασία με βήμα αύξησης της θερμοκρασίας ή ακόμη η διεργασία να περιλαμβάνει συνδυασμό εναλλαγών βήματος αύξησης της θερμοκρασίας μαζί με ισοθερμοκρασιακά στάδια.

### **2.2.2 Επίδραση του χρόνου παραμονής**

Ο χρόνος παραμονής των ιών στους φούρνους θερμικής σταθεροποίησης είναι το έτερο αίτιο μετά τη θερμοκρασία που καθορίζει τη πρόοδο των φαινομένων κατά τη σταθεροποίηση. Συσχετίζεται άμεσα, όπως και η θερμοκρασία, με την πρόοδο των χημικών αντιδράσεων, καθώς η εξέλιξή τους διαδραματίζεται σε κάθε περίπτωση με μεγαλύτερο ή μικρότερο ρυθμό. Κατά συνέπεια, για να αποκτηθεί η επιθυμητή έκταση των αντιδράσεων σταθεροποίησης, πρέπει να υπάρξει ικανός χρόνος παραμονής των ιών στον φούρνο της διεργασίας. Ο χρόνος παραμονής σχετίζεται με τη θερμοκρασία της διεργασίας και μειώνεται όταν η σταθεροποίηση πραγματοποιείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, επειδή οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται ταχύτερα, αλλά και επειδή παράλληλα το οξειδωτικό περιβάλλον καθίσταται επιθετικό ως προς

το πολυμερές, ευνοώντας παράλληλα τη διεξαγωγή αντιδράσεων αποικοδόμησης μέσω του μηχανισμού πολυσυμπύκνωσης που οδηγεί στη μείωση του ανθρακικού περιεχομένου της ίνας.

### **2.2.3 Επίδραση της ασκούμενης τάσης**

Η τάση είναι ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας για τη σταθεροποίηση. Δεδομένου ότι είναι ο μοναδικός από τους τρεις κύριους παράγοντες που έχει συνεισφορά στην διατήρηση και τη βελτίωση της φυσικής δομής των ιών PAN κατά τη διεργασία της σταθεροποίησης. Επομένως, η κατανόηση της επίδρασης στη δομή και η περιγραφή του μηχανισμού του μετασχηματισμού είναι ιδιαίτερου ενδιαφέροντος. Έχει αποδειχθεί ότι είναι δυνατόν η τάση κατά τη σταθεροποίηση να έχει ευεργετική επίδραση στον μοριακό προσανατολισμό των μακρομορίων PAN καθ'όλο τον όγκο της ίνας, με έμφαση στις άμορφες περιοχές και να οδηγήσει σε μείωση των ατελειών δόμησης [4]. Είναι γενικά αποδεκτό ότι η άσκηση μηδενικής ή μικρής τάσης επιτρέπει την εμφάνιση της φυσικής συρρίκνωσης λόγω εντροπικής επαναφοράς, μειώνοντας την τάξη και τον προσανατολισμό που έχουν προσδοθεί μετά και κατά τη διάρκεια της ινοποίησης και οδηγώντας σε υποβάθμιση της ποιότητας της ίνας ως προς τις μηχανικές ιδιότητες [4], [18], [26]. Παράλληλα, η διεξαγωγή της σταθεροποίησης υπό υψηλή τάση εμπεριέχει τον κίνδυνο το υψηλό φορτίο να εξασκεί στην ίνα δύναμη, που είναι δυνατόν να υπερνικήσει την ενέργεια που απαιτείται για τη διάρρηξη δεσμών και συνεπώς, να υποβαθμιστεί η χημική δομή και οι μηχανικές αντοχές των ιών. Ακόμη είναι δυνατόν να οδηγηθεί η ίνα στην αστοχία, δεδομένου ότι αν οι συνθήκες επιτρέψουν την μείωση της διαμέτρου των μονοϊνιδίων του PAN, η εφαρμοζόμενη δύναμη θα ασκεί μεγαλύτερη τάση από ότι έχει αρχικά υπολογιστεί. Έτσι, υπάρχει ο κίνδυνος να γίνει υπέρβαση του ορίου διαρροής και οι ίνες να υποστούν θραύση. Θεωρητικά, υπάρχει μια ιδανική τιμή της τάσης που δρα επιτρέπει στα μακρομόρια του PAN να δονούνται κατά τέτοιο τρόπο που να προωθεί την πραγματοποίηση των χημικών αντιδράσεων, συνεισφέροντας στην ενίσχυση τόσο σε επίπεδο φυσικής όσο και χημικής δομής. Συνήθως, μια τέτοια τιμή της τάσης εκτιμάται μέσω εμπειρικής τριβής στο αντικείμενο της σταθεροποίησης [4]. Συμπερασματικά, η τάση αποτελεί έναν παράγοντα με καταλυτικό ρόλο στη βελτίωση της φυσικής και χημικής δομής των ιών PAN, με αποτέλεσμα την βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων της σταθεροποιημένης ίνας PAN σε σχέση με την πρόδρομη ίνα.

## **2.3 Φυσικά Φαινόμενα κατά τη Σταθεροποίηση**

### **2.3.1 Εντροπική Συρρίκνωση**

Η εντροπική συρρίκνωση είναι ένα φυσικό φαινόμενο που οφείλεται στην απώλεια του προσανατολισμού της ίνας, λόγω της επαναφοράς των μακρομορίων από μια δομή υψηλής τάξης προς μια δομή τυχαίας σπυροειδούς διαμόρφωσης [18], [21]. Το φαινόμενο αυτό χαρακτηρίζεται από συρρίκνωση της ίνας και είναι γνωστό και ως εντροπική επαναφορά. Η πραγματοποιηθείσα συρρίκνωση οφείλεται στην εντροπική επαναφορά των μακρομορίων του PAN από την κατάσταση προσανατολισμού και τάξης που έχει επιτευχθεί μέσω των διεργασιών της ινοποίησης και της συλλογής (επιμήκυνση και τέντωμα κατά την εκβολή της). Οι συγκεντρωμένες παραμένουσες τάσεις στο ελικοειδές μόριο του PAN και οι διαμοριακές

δυνάμεις επαναφοράς μεταξύ των γειτονικών νιτριλομάδων οδηγούνται σε χαλάρωση όταν επιβληθεί ένα δυναμικό θερμότητας, όπως συμβαίνει κατά την σταθεροποίηση, και πραγματοποιείται συρρίκνωση της ίνας [4], [27].

Η εντροπική συρρίκνωση σαν μέγεθος εξαρτάται από το είδος του PAN (ομοπολυμερές ή συμπολυμερές) και την προϊστορία του (ινοποίηση, επεξεργασία μετά την ινοποίηση). Το μέγεθος αυτό δεν επηρεάζεται από την τάση και αντιπροσωπεύει την συρρίκνωση της ίνας, που θα πραγματοποιούνταν όταν θα ήταν υποκείμενη σε θερμική κατεργασία σταθεροποίησης με μηδενική ασκούμενη τάση. Ωστόσο, αυτό το μέγεθος εξάγεται έμμεσα από την ανάλυση της διεργασίας σταθεροποίησης. Συνηθέστερα, κάτι τέτοιο επιτυγχάνεται μέσω της ευθείας συσχέτισης αυτού του μεγέθους με την μακροσκοπική μέτρηση της μεταβολής του μήκους των ινών κατά τη σταθεροποίηση μέσω των κατάλληλων παραδοχών, καθώς με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατόν να αποκτηθεί μια εικόνα για την εξέλιξη του φαινομένου με το χρόνο, για τις διαφορετικές θερμοκρασίες σταθεροποίησης, έως ώτου φτάσει σε μια μέγιστη τιμή, δηλαδή, το πλατό της εντροπικής συρρίκνωσης.

Η περιγραφή της ποσοτικοποίησης του φαινομένου της εντροπικής συρρίκνωσης παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην εξέλιξη της διεργασίας σταθεροποίησης. Γενικά, η φυσική συρρίκνωση έχει αρνητικό αντίκτυπο στην κρυσταλλικότητα και τον προσανατολισμό των ινών, στην αντίδραση κυκλοποίησης και στις επακόλουθες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στους 180°C και άνω. Η εμφάνισή της αποτρέπει την ένταξη των νιτριλομάδων σε καθορισμένες θέσεις και αποστάσεις στις μοριακές αλυσίδες του PAN και δυσχεραίνει την ευχέρεια να πραγματοποιηθούν αντιδράσεις και στην επιθυμητή έκταση. Επομένως, η διάρθρωση μιας μεθοδολογίας που προσδιορίζει το πώς επηρεάζεται η εντροπική συρρίκνωση από το χρόνο και τη θερμοκρασία θα συμβάλει στον χειρισμό του φαινομένου για την αποφυγή των ανεπιθύμητων χαρακτηριστικών που προσφέρει στη φυσική δομή, μέσω της ρύθμισης κατάλληλης εφαρμοζόμενης τάσης.

### **2.3.2 Ερπυσμός**

Σε αντίθεση με την εντροπική συρρίκνωση, ο ερπυσμός είναι το φυσικό φαινόμενο το οποίο οδηγεί σε επιμήκυνση της ίνας. Σε θεωρητικό επίπεδο αναμένεται η επίδραση του ερπυσμού στη μεταβολή του μήκους να αυξάνει συναρτήσει του χρόνου, δεδομένου ότι ο ερπυσμός ενεργοποιείται από το δυναμικό θερμοκρασίας, και κατά συνέπεια την αύξηση της συνολικής μεταφορόμενης θερμότητας κατά τη διεργασία. Παράλληλα, ο ερπυσμός αυξάνεται με την αντίστοιχη αύξηση στην εφαρμοζόμενη τάση. Ωστόσο, η επιμήκυνση λόγω ερπυσμού έχει πεπερασμένα όρια και λαμβάνει μια μέγιστη τιμή όπως είναι αναμενόμενο, δεδομένου ότι στα μακρομόρια του PAN, τόσο στις κρυσταλλικές όσο και στις άμορφες περιοχές, το περιθώριο της επιμήκυνσης που είναι δυνατόν να αποκτηθεί είναι πεπερασμένο. Οι δεσμοί σε μοριακό επίπεδο μπορούν να λάβουν δεδομένη παραμόρφωση στα πρότυπα της ελαστικής παραμόρφωσης κατά Hooke και η άσκηση υπερδεέστερης τάσης θα προσδώσει ικανή ενέργεια ώστε να διαρρηχθούν οι δεσμοί και η δομή της ίνας να υποβαθμιστεί. Η διατήρηση σε τάση των ινών κατά την εκβολή τους οδηγεί σε ανάπτυξη ενός δικτύου παραμένουσων τάσεων στα μακρομόρια, που οδηγούνται



σε χαλάρωση και δημιουργούν συρρίκνωση της ίνας κατά τη θερμική κατεργασία, ενώ κάτι τέτοιο είναι δυνατόν να αποφευχθεί με εφαρμογή τάσης [4], [26]. Έτσι, επιτυγχάνεται η διατήρηση και (σε κάποιες περιπτώσεις) ακόμη και βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων μέσω της αποφυγής υποβάθμισης της κρυσταλλικότητας της ίνας και της διατήρησης του προσανατολισμού κατά την σταθεροποίηση [30]. Ωστόσο, δεν θα πρέπει η τάση να είναι υπερβολικά μεγάλη, διότι μπορεί να οδηγήσει σε ανεπιθήμητα αποτελέσματα μέσω της διάρρηξης των δεσμών του PAN και την αποδιάταξη της μοριακής αλυσίδας του από τον επιθυμητό προσανατολισμό, και η παραληφθείσα θερμικώς επεξεργασμένη ίνα να έχει σημαντικά υποβαθμισμένη δομή και μηχανικές ιδιότητες.

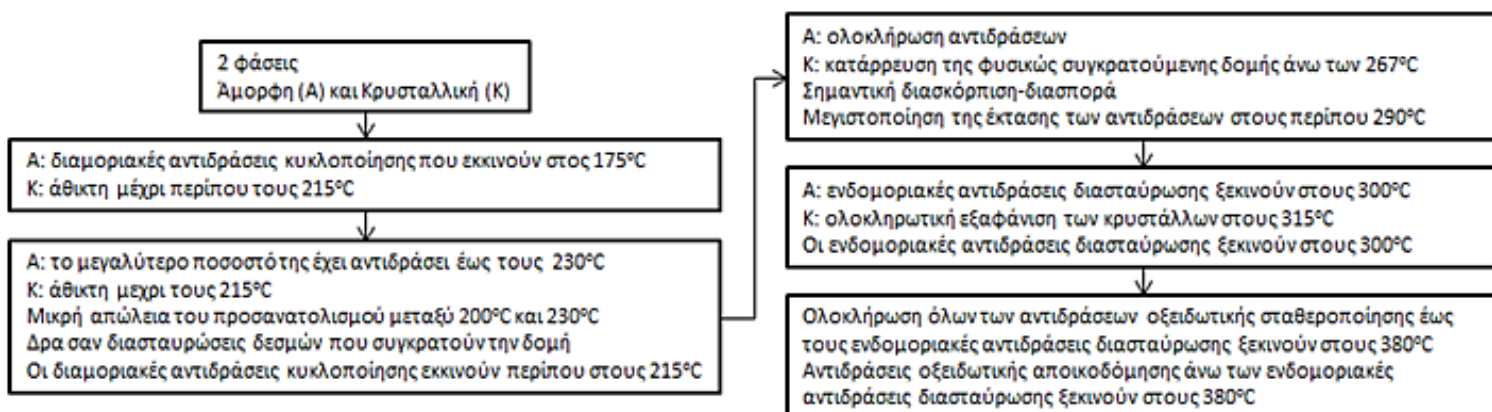
## 2.4 Χημικός Μετασχηματισμός κατά την Σταθεροποίηση

Η σταθεροποίηση μια είναι απαραίτητη και η πιο κρίσιμη διεργασία κατά την σύνθεση ινών άνθρακα, όπως έχει ήδη σκιαγραφηθεί, καθώς έχει καθοριστικό αντίκτυπο στην χημική δομή που θα αποκτηθεί διαμέσω των αντιδράσεων αφυδρογόνωσης, κυκλοποίησης, οξειδωσης, αρωματοποίησης και της ανάπτυξης δεσμών διασταυρωσεως [2], [5], [11], [12], [18]. Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται τόσο σε ενδομοριακό, όσο και σε διαμοριακό επίπεδο, είναι σε θέση να μετασχηματίσουν τη χημική δομή στις τρεις διαστάσεις σε επίπεδες δομές αρωματικών δακτυλίων, που διατάσσονται στο χώρο και συγκροτώντας ένα ισχυρό πλέγμα [5]. Η προκύπτουσα χημική δομή είναι υπεύθυνη για την πρόσδοση της απαραίτητης θερμικής αντοχής ώστε η ίνα να είναι δυνατόν να ανθρακοποιηθεί και να είναι επιθυμητό να γραφίτοποιηθεί (400-3000°C), όπου μέσω αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης, πυρόλυσης και γραφίτοποίησης σε αδρανή ατμόσφαιρα, η δομή μετασχηματίζεται με τέτοιο τρόπο ώστε να προσεγγίζει τα πρότυπα της γραφίτικής δομής. Η σταθεροποίηση που προηγείται είναι καθοριστική ώστε να προσδοθεί κατάλληλη δομή που θα επιφέρει υψηλές μηχανικές ιδιότητες [9], [18]. Επιπλέον, άλλος ένας μηχανισμός που συμβάλει θετικά στις μηχανικές ιδιότητες είναι η οριοθέτηση των ετεροατόμων μέσω των χημικών αντιδράσεων στην μοριακή στερεοδομή. Τα ετεροάτομα τοποθετούνται σε κατάλληλες θέσεις όπου ευνοείται η εύκολη απομάκρυνσή τους κατά την ανθρακοποίηση, ακολουθούμενη από ανάπτυξη δεσμών άνθρακα-άνθρακα σε γραφίτικά επίπεδα. Η χαρακτηριστική τάξη της αποκτούμενης χημικής δομής οδηγεί σε περιορισμό των ατελειών σε επίπεδο νανοκλίμακας μέσω της διεργασίας της σταθεροποίησης και περιορίζεται αποτελεσματικά η ακανόνιστη πολυσυμπύκνωση. Κατά συνέπεια, αυξάνεται ο περιεχόμενος άνθρακας μετά το πέρας της ανθρακοποίησης. Συμπερασματικά, κάθε χημική αντίδραση είναι σημαντικό να μελετηθεί εκτενώς σε μια διεργασία σταθεροποίησης και να πραγματοποιηθεί στον επιθυμητό βαθμό ώστε να συντεθούν ίνες υψηλών μηχανικών αντοχών.

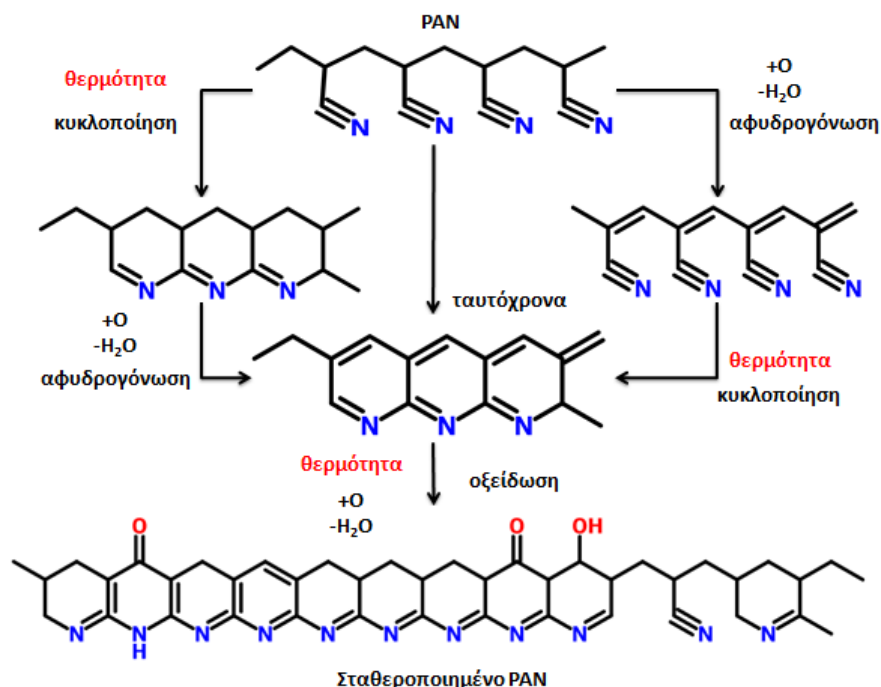
Η χημική συρρίκνωση είναι ένα φαινόμενο που εμφανίζεται σαν αποτέλεσμα της επίδρασης των χημικών αντιδράσεων στη δομή των ινών PAN κατά την σταθεροποίηση. Η σχηματιζόμενη κυκλοποιημένη δομή χαρακτηρίζεται ως τύπου “ανεμόσκαλας“, ενώ στη βιβλιογραφία έχει αποδοθεί αποκλειστικά στην συνεισφορά των μηχανισμών ενδομοριακής και διαμοριακής κυκλοποίησης. Ο ρυθμός και το μέγεθος της χημικής συρρίκνωσης επηρεάζονται από παράγοντες όπως η περιβάλλουσα ατμόσφαιρα, η θερμοκρασία της σταθεροποίησης, ο ρυθμός

θέρμανσης, η ασκούμενη τάση, η επιμήκυνση που έχει προσδοθεί στην πρόδρομη ίνα. Στην παρούσα μελέτη, μελετήθηκε η επίδραση συγκεκριμένων παραγόντων, με την θερμοκρασία και την τάση μόνο και το χρόνο της σταθεροποίησης, που ρυθμίστηκε συστηματικά, είτε στις 4 ώρες είτε στις 24 ώρες, ανάλογα με τη ρυθμιζόμενη θερμοκρασία, εφόσον ο στόχος ήταν να μελετηθεί και να μοντελοποιηθεί η εξέλιξη της κυκλοποίησης.

Οι αντιδράσεις της σταθεροποίησης καθορίζονται ως προς την εκκίνηση και την εξέλιξή τους από την επιλογή της θερμοκρασίας (Σχήμα 2.1, Σχήμα 2.2). Έτσι είναι δυνατόν να εξελίσσονται ταυτόχρονα περισσότερες από μία χημικές αντιδράσεις, ενώ αυτό που διαφοροποιείται είναι η σχετική ταχύτητα των αντιδράσεων, που καθορίζει την κυρίαρχη αντίδραση για την δεδομένη θερμοκρασιακή ζώνη. Ιδανικά, μετά το πέρας της ινοποίησης θα ήταν επιθυμητή η απόκτηση μιας δομής χαμηλής ενέργειας ενεργοποίησης ( $E_a$ ) της κυκλοποίησης, ώστε να επιτευχθεί η δομή τύπου ανεμόσκαλας με εφαρμογή χαμηλότερης θερμοκρασίας και συντομότερης χρονικά διεργασίας. Η χρονική μείωση ισοδυναμεί με μείωση στο ενεργειακό και οικονομικό φορτίο της διεργασίας στο στάδιο αυτό. Η σταθεροποίηση αποτελεί τον πιο ρεαλιστικό στόχο για άμεσα ωφέλη από τη βελτιστοποίηση ως προς το χρόνο, το κόστος και την ενέργεια που καταναλώνονται κατά τη παραγωγή ινών άνθρακα συγκριτικά με τις υπόλοιπες διεργασίες.



**Σχήμα 2.1.** Σχηματική απεικόνιση της εξέλιξης των αντιδράσεων κατά την οξειδωτική σταθεροποίηση με την αύξηση της θερμοκρασίας για τις συμπολυμερείς ίνες PAN [27] [28]



**Σχήμα 2.2.** Μηχανισμός αντιδράσεων της οξειδωτικής σταθεροποίησης των ινών PAN [27].

Οι κυριότερες αντιδράσεις αναλύονται ακολούθως.

#### 2.4.1 Αντιδράσεις Αφυδρογόνωσης

Η αφυδρογόνωση είναι μια αργή διεργασία, που πραγματοποιείται σε όλο το εύρος της σταθεροποίησης 150-400°C. Σαν διεργασία ευνοείται από την παρουσία οξειδωτικού μέσου σταθεροποίησης και πραγματοποιείται με κυρίαρχο ρυθμό στο εύρος μεταξύ 150-200°C. Κατά την αντίδραση αυτή γίνεται εκμετάλλευση του οξυγόνου (O<sub>2</sub>) του μέσου της σταθεροποίησης και της προσφερόμενης θερμότητας, με τα υδρογόνα του κορμού να αποβάλλονται από τις μεθυλενομάδες στη μορφή υδρατμών προς την ανάπτυξη συζευγμένων δεσμών άνθρακα-άνθρακα  $-\text{C}=\text{C}-$  [4], [5], [24], [25], [27], προσδίδοντας μεγαλύτερη σταθερότητα στην αλυσίδα του PAN [2]. Ποιοτικά μπορεί να γίνει εκτίμηση της προόδου της αφυδρογόνωσης μέσω της μακροσκοπικής παρατήρησης του χρώματος της ίνας. Αυτό μεταβάλλεται με το χρόνο της διεργασίας από λευκό στις αποχρώσεις του κίτρινου, κάφε και τελικά μαύρου, με την απόχρωση να ακολουθεί αυτή την τάση όσο αυξάνεται το ποσοστό των συζευγμένων διπλών δεσμών, που απορροφούν σε όλο το φάσμα του ορατού και αποδίδουν την μαύρη απόχρωση στην ίνα [27], [29], [32]. Ο σχηματισμός αυτών των δομών είναι τύπου πολυενίου, ενώ επίσης υποστηρίζεται ότι η δημιουργία συζευγμένων διπλών δεσμών άνθρακα-άνθρακα και άνθρακα-αζώτου δημιουργεί μια πυκνή δόμηση που απορροφά το φάσμα του ορατού και έτσι η προκύπτουσα ίνα είναι μαύρου χρώματος (Σχήμα 2.3-δομή τύπου ανεμόσκαλας) [2]. Κατά τη διάρκεια της αφυδρογόνωσης, τα απαέρια της διεργασίας συνοψίζονται στους υδρατμούς (H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub>), στο μεθάνιο (CH<sub>4</sub>), στο μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και στο διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) [5].



*Σχήμα 2.3. Μεταβολή του χρώματος των ιών PAN σε σκούρο κίτρινο και εντελώς μαύρο χρώμα για διαφορετικό χρόνο σταθεροποίησης.*

#### **2.4.2 Αντιδράσεις Κυκλοποίησης**

Η κυκλοποίηση πραγματοποιείται όταν προσδοθεί το κατάλληλο δυναμικό θερμότητας με τον ολιγομερισμό της νιτριλομάδας μέσω ταχείας διάρρηξης του τριπλού δεσμού σε διπλό δεσμό άνθρακα-άζωτο  $-\text{[C=N]}-$  προς τη δημιουργία ετεροκυκλικών πολυαρωματικών δομών [4], [5], [18], [24], [25], [27], [33], που συνεργιστικά με τις δομές  $-\text{[C=C]}-$  απαρτίζουν τους συζευγμένους διπλούς δεσμούς [2]. Αυτοί διαμορφώνουν μια δομή ιμιδίου στην ίνα και συνεισφέρουν στην απόκτηση θερμικής σταθερότητας [18], [25], [29], που είναι απαραίτητη για την ανθρακοποίηση της ίνας και την απόκτηση του απαραίτητου χημικού προσανατολισμού, συνεκτικότητας, πυκνότητας δόμησης, αλλά και για την απόκτηση ιών υψηλών μηχανικών ιδιοτήτων [5], [27]. Συνήθως, ως παραπροϊόν της κυκλοποίησης παράγεται το υδροκυάνιο (HCN) και αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ) [5].

Η αντίδραση κυκλοποίησης θεωρητικά αναμένεται να εκκινήσει άνω των  $170^\circ\text{C}$ , με την θερμοκρασία αυτή να εξαρτάται, όπως προαναφέρθηκε, από τη χημική σύσταση του PAN και τις επεξεργασίες που έχει υποστεί κατά τη διάρκεια και μετά το πέρας της ινοποίησης [16]. Ανάλογα επηρεάζεται και η χρονική υστέρηση στην εκκίνηση της κυκλοποίησης ( $t_{\text{onset}}$ ), με την κυκλοποίηση να πραγματοποιείται σε κυρίαρχο ρυθμό όταν παρέλθει αυτό το χρονικό διάστημα. Η κυκλοποίηση αρχίζει να αναπτύσσεται σε περισσότερα από ένα σημεία στην αλυσίδα του PAN κατά τη θερμική κατεργασία και εξελίσσεται μέχρι να βρεθεί στην κατεύθυνση ανάπτυξης μια άλλη συζευγμένη ή ήδη κυκλοποιημένη δομή (σημείο τερματισμού της κυκλοποίησης) [27]. Οι κύριοι μηχανισμοί της έναρξης της αντίδρασης κυκλοποίησης όπως αυτοί παρουσιάζονται στην βιβλιογραφία είναι δύο: i) η κυκλοποίηση αναφέρεται ότι μπορεί να ξεκινήσει στα ενεργά κέντρα που βρίσκονται ήδη παρόντα στο μόριο ή ii) εναλλακτικά από τα ενεργά κέντρα που θα δημιουργηθούν μέσω της συνεργιστικής δράσης του οξυγόνου του μέσου της σταθεροποίησης [4]. Αφού προηγηθεί η δράση του οξυγόνου, δημιουργούνται τα ενεργά κέντρα της κυκλοποίησης, σε άμορφες κυρίως περιοχές του PAN, από όπου και θα ξεκινήσει η ανάπτυξη κυκλοποιημένων δομών [4], [26].

Στη περίπτωση του ομοπολυμερούς PAN ο μηχανισμός της κυκλοποίησης είναι ριζικός, ενώ στη περίπτωση των συμπολυμερών, ο μηχανισμός που ακολουθείται είναι ο ανιονικός [11], [14]. Ωστόσο, όποιος και να είναι ο μηχανισμός, η προκύπτουσα δομή της ίνας μετά τη σταθεροποίηση δεν διαφέρει σημαντικά. Η χημική συρρίκνωση εμφανίζεται σαν αποτέλεσμα της κυκλοποίησης και η μέτρησή της μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέτρο εκτίμησης της προόδου της κυκλοποίησης [12], [27].

#### **2.4.3 Αντιδράσεις Οξείδωσης**

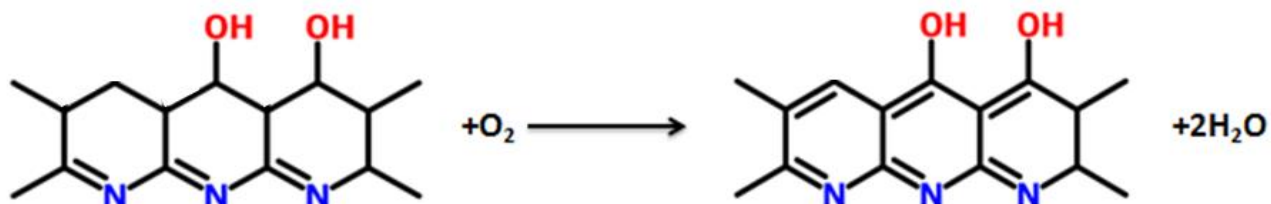
Η οξείδωση πραγματοποιείται καθ'όλη τη διάρκεια της θερμικής οξειδωτικής σταθεροποίησης, ενώ κυριαρχεί σε θερμοκρασίες από 250°C και πάνω. Οδηγεί στη δημιουργία προτίστως καρβονυλομάδων  $-[C=O]$  [24], [25], αλλά και στις οξυγονούχες ομάδες του υδροξυλίου  $-[OH]$  και του καρβοξυλίου  $-[COOH]$ , των οποίων η παρουσία ενισχύεται από την ύπαρξη όξινων συμπολυμερών στο PAN [5], [29]. Ωστόσο, η πραγματοποίηση της οξείδωσης στην ακτινική διεύθυνση των ινών PAN καθορίζεται από την διάχυση του οξυγόνου [24], που αποτελεί το αργό και ρυθμοκαθοριστικό στάδιο της διεργασίας, με τον ρυθμό της διάχυσης και της αντίδρασης να εξαρτώνται ισχυρά από την θερμοκρασία [4], [15], [25]. Για αυτόν το λόγο η οξείδωση ευνοείται από κατεργασίες υψηλής θερμοκρασίας σταθεροποίησης. Έμμεση συνεισφορά στην πραγματοποίηση της οξείδωσης έχει η πρόοδος της κυκλοποίησης, καθώς η ανάπτυξη οξυγονούχων ομάδων πραγματοποιείται προτιμητέα σε ήδη κυκλοποιημένες δομές, με την οξείδωση να οδηγεί σε σχηματισμό της τελικής επιθυμητής δομής πυριδόνης [4] [13].

Κατά την αντίδραση οξείδωσης, ο ρόλος του οξυγόνου είναι δυνατόν να είναι πολυδιάστατος. Είναι δυνατόν η οξείδωση να εκκινεί τον σχηματισμό ενεργών κέντρων κυκλοποίησης, ειδικά σε θερμοκρασίες άνω των 240°C, όπου η διάχυση του οξυγόνου πραγματοποιείται με μεγάλο ρυθμό στην ακτινική διεύθυνση της πρόδρομης ίνας PAN. Σε διαφορετική περίπτωση η οξείδωση μπορεί να δράσει ανασταλτικά ως προς την πραγματοποίηση των αντιδράσεων, αυξάνοντας την ενέργεια ενεργοποίησής τους [27]. Η οξείδωση των ινών PAN συνεισφέρει μέσω των σχηματιζόμενων οξυγονούχων ομάδων στην περαιτέρω σύζευξη της δομής των σταθεροποιημένων ινών μέσω της ανάπτυξης διαμοριακών συνδέσεων κατά το στάδιο της ανθρακοποίησης στην μακρομοριακή αλυσίδα του PAN. Τα απαέρια της διεργασίας οξείδωσης συνοψίζονται σε προϊόντα που οφείλονται σε τέλεια και ατελή καύση, δηλαδή, CO<sub>2</sub> και CO [5]. Ακόμη, η πρόοδος της οξείδωσης, καθώς και της κυκλοποίησης, έχει αναφερθεί ότι συνεισφέρουν στην απόκτηση ινών άνθρακα υψηλών μηχανικών ιδιοτήτων, καθ'ότι με την πρόοδό τους μειώνεται το μέγεθος των κρυσταλλιτών των συντιθέμενων ινών άνθρακα. [6]

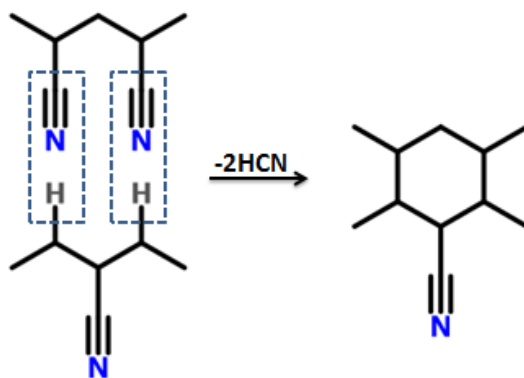
#### **2.4.4 Αρωματοποίηση και Ανάπτυξη Διασταυρώσεων Πλέγματος**

Η πρόοδος των ανωτέρω αντιδράσεων, της αφυδρογόνωσης, της κυκλοποίησης και της οξείδωσης, προσδίδει την απαραίτητη χημική δομή και δραστικές ομάδες στις σταθεροποιημένες ίνες PAN. Ωστόσο, έχει αναφερθεί ότι επιπλέον αρωματοποίηση και διασταυρώσεις πλέγματος, όπως αυτές παρουσιάζονται σχηματικά (Σχήμα 2.4, Σχήμα 2.5) συμβαίνουν στην αλυσίδα του PAN, όταν η ίνα υπόκειται σε στάδιο σταθεροποίησης στο θερμοκρασιακό εύρος των 300-400°C. Αυτό οδηγεί στον σχηματισμό δομών υψηλής τάξης και πυκνής δόμησης στην

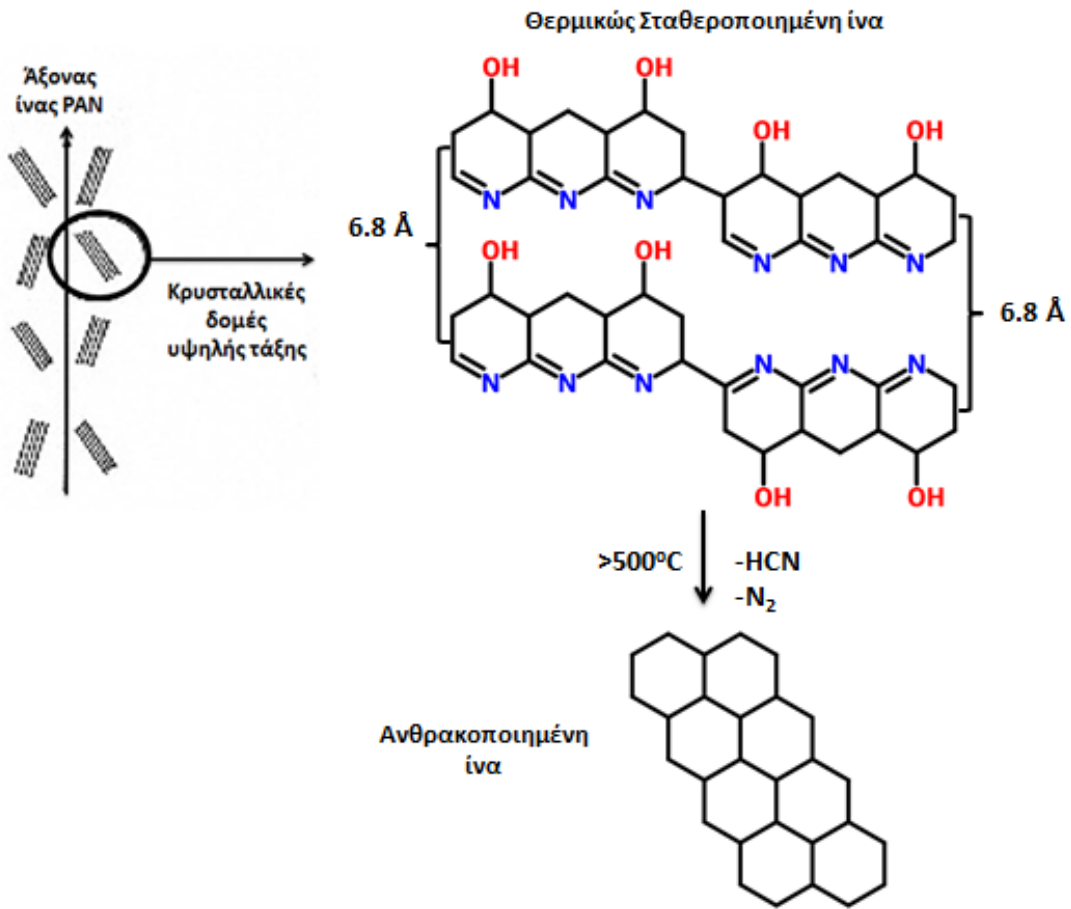
σταθεροποιημένη ίνα (Σχήμα 2.6) [27], [34]. Οι μοριακές αλυσίδες αναδιατάσσονται, προσανατολίζονται και ενισχύονται στον άξονα της ίνας προς τον σχηματισμό συστοιχίων διακεκριμένων επαναλαμβανόμενων μονάδων που διατηρούν μια πεπερασμένη απόσταση μεταξύ τους της τάξεως των 6.8 Å [27]. Οι επαναλαμβανόμενες μονάδες αυξάνονται σε αριθμό και μέγεθος όσο η θερμοκρασία σταθεροποίησης μεγαλώνει. Έτσι ενισχύεται περαιτέρω η σταθεροποιημένη ίνα όσον αφορά στην συνεκτικότητα της χημικής δομής.



**Σχήμα 2.4.** Απεικόνιση της αντίδρασης αρωματοποίησης κατά την διεργασία σταθεροποίησης των ινών PAN στο θερμοκρασιακό εύρος των 300-400°C παρουσία οξυγόνου [27].



**Σχήμα 2.5.** Διαμοριακή ανάπτυξη δεσμών κατά το στάδιο της σταθεροποίησης των ινών PAN για θερμοκρασίες κατεργασίας 300-400°C παρουσία οξυγόνου [27].



Σχήμα 2.6. Δομή θερμικώς σταθεροποιημένων ινών PAN [27]

### 3 Πειραματικό Μέρος – Μοντελοποίηση

#### 3.1 Εισαγωγή

Η μοντελοποίηση της οξειδωτικής θερμικής σταθεροποίησης είναι ένα αντικείμενο στο οποίο δεν έχει δοθεί το αναμενόμενο βάρος στην διεθνή βιβλιογραφία. Ολιγάριθμες προσεγγίσεις στρέφονται σε ανάπτυξη σχέσεων που συνδέουν μεγέθη της σταθεροποίησης, αλλά δεν αποσκοπούν στην περιγραφή της διεργασίας στο σύνολό της καθ' όλη τη διάρκεια της εξέλιξής της. Ερευνητικά, λοιπόν, το ενδιαφέρον εστιάζεται σε μελέτες με σκοπό να συνδεθούν μεγέθη, όπως η συρρίκνωση των ινών PAN μέσω θερμομηχανικών χαρακτηρισμών και δοκιμών εφελκυσμού, η πρόοδος της κυκλοποίησης κατά τη σταθεροποίηση μέσω ακτίνων X, θερμικών και φασματοσκοπικών μεθόδων. Επίσης παρουσιάζει ενδιαφέρον η εύρεση της χημικής κινητικής των αντιδράσεων κυκλοποίησης του PAN σε θεωρητικό επίπεδο ή μέσω μοντέλων προσδιορισμού των κινητικών μεγεθών μέσω του θερμικού χαρακτηρισμού DSC [4], [10], [35], [36]. Ακόμα, συνδέοντας τη μέτρηση κάποιας φυσικής ιδιότητας, όπως χαρακτηριστικά συμβαίνει μέσω της πυκνομετρίας, όπου πρακτικά έχει διαπιστωθεί μια βέλτιστη τιμή-στόχος κατά τη σταθεροποίηση, η ιδανική τιμή ανέρχεται στα 1.34-1.39g/cc, για να πραγματοποιηθεί ανθρακοποίηση που θα οδηγήσει σε απόκτηση υψηλών μηχανικών ιδιοτήτων [21]. Επίσης, έχει τονιστεί ότι η βελτίωση στις μηχανικές ιδιότητες μετά τη σταθεροποίηση και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν μέτρο εκτίμησης της ποιοτικής επίδρασης της σταθεροποίησης στη δομή και στις μηχανικές ιδιότητες των ανθρακοποιημένων ινών, δεδομένου ότι συνήθως οι μηχανικές ιδιότητες των ινών μειώνονται μετά τη σταθεροποίηση, ενώ επιπρόσθετα έχει διαπιστωθεί ότι σταθεροποιημένες ίνες με τις υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες δεν αποφέρουν απαραίτητα ίνες άνθρακα με τις υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες σε σύγκριση με σταθεροποιημένες ίνες υποδεέστερων μηχανικών ιδιοτήτων που ανθρακοποιήθηκαν. Συνηθέστερα, ένα τέτοιο ρόλο διαδραματίζει το ποσοστό προόδου της κυκλοποίησης, που αποτελεί ένα ποιοτικό χαρακτηριστικό για το οποίο γίνεται διερεύνηση για το ποσοστό όπου οι ανθρακοποιημένες ίνες θα παρουσιάσουν τις βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες. Στον ίδιο άξονα, οι σταθεροποιημένες ίνες ανθρακοποιούνται για διαφορετικές τιμές μιας ποσότητας που είναι εύκολα μετρήσιμη κατά τη διεργασία, όπως χαρακτηριστικά μπορεί να συμβεί μέσω της πυκνότητας ή με κάποιον άλλον παράγοντα που αποτελεί ποιοτικό χαρακτηριστικό. Μια τέτοια ερευνητική προσέγγιση φαντάζει ωστόσο, τόσο χρονικά, όσο και ενεργειακά, μη συμφέρουσα και δεν συμμορφώνεται με τις σύγχρονες βέλτιστες πρακτικές. Επιπλέον, έχουν πραγματοποιηθεί διεργασίες σταθεροποίησης σε κατά παρτίδες και συνεχείς μονάδες παραγωγής, συνηθέστερα σε σύντομες χρονικά κατεργασίες (<1h) με εμπειρικό χαρακτήρα βελτιστοποίησης, όπου έχουν εξεταστεί οι προκύπτουσες ιδιότητες, κυρίως μηχανικές, για τις συντιθέμενες ίνες άνθρακα, δίχως την ανάπτυξη κάποιου περιγραφικού μοντέλου, ενώ ακόμα δεν έχει αποσαφηνιστεί μια συστηματική μεθοδολογική προσέγγιση της βελτιστοποίησης της διεργασίας σταθεροποίησης [4], [5]. Ωστόσο, μια διεργασία βελτιστοποίησης ως προς τις μηχανικές ιδιότητες χαρακτηρίζεται γενικά ως επιτυχής με την αύξηση του μέτρου ελαστικότητας των σταθεροποιημένων ινών σε σχέση με τη μητρική [2].



Αντικείμενο της παρούσας μελέτης αποτελεί η μοντελοποίηση της διεργασίας σταθεροποίησης του PAN. Η ανάπτυξη ενός τέτοιου μοντέλου θα είναι σε θέση να προσφέρει την δυνατότητα διερεύνησης της επίδρασης των παραμέτρων της θερμοκρασίας, της ασκούμενης τάσης και του χρόνου στην προκύπτουσα χημική δομή της επεξεργασμένης ίνας με την απαίτηση ελάχιστου αριθμού πειραμάτων για μια ίνα PAN από δεδομένο συμπολυμερές. Μια τέτοια προσέγγιση αναμένεται να συνεισφέρει σε ερευνητικό επίπεδο, συμμορφώνοντας τις εργαστηριακές πρακτικές στις βέλτιστες πρακτικές, σύμφωνα και με τα διεθνή πρότυπα, ελαχιστοποιώντας την χρήση πόρων και το περιβαλλοντικό φορτίο που επιφέρουν οι διεργασίες που εκτελούνται στο πλαίσιο μιας επιστημονικής έρευνας.

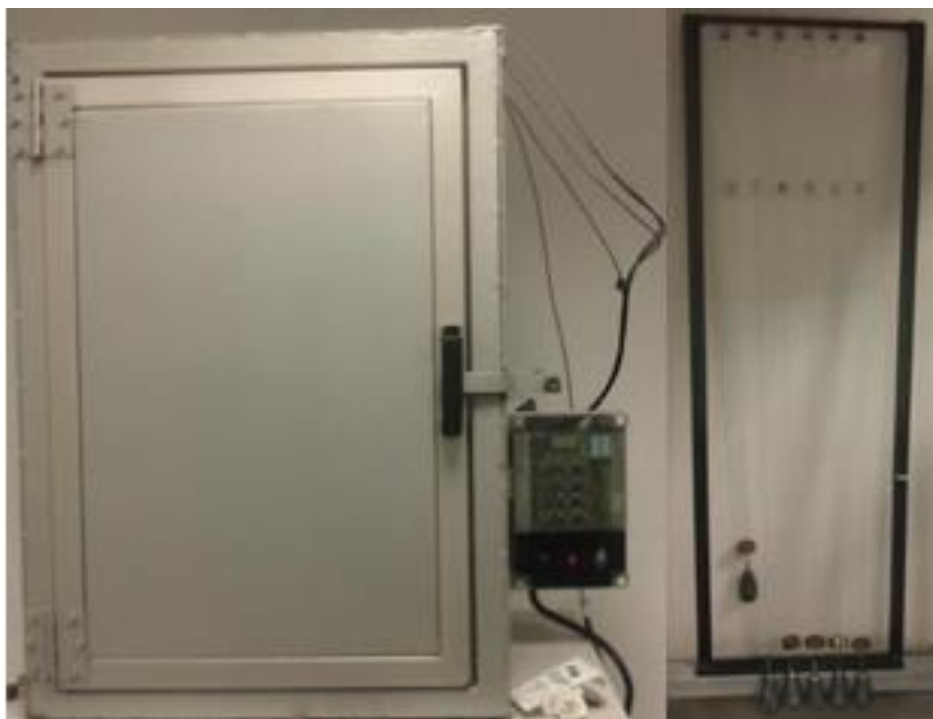
Η διεξαχθείσα διπλωματική εργασία επικεντρώνεται στην ανάπτυξη ενός γενικευμένου μοντέλου που θα δίνει την δυνατότητα να προβλέπει τη μεταβολή του μήκους της ίνας σαν συνάρτηση των συνθηκών της σταθεροποίησης και να συνδέσει τις δομικές αλλαγές στις ίνες PAN για δεδομένες συνθήκες κατεργασίας με την μεταβολή του μήκους, είτε αυτές είναι φυσικά επαγόμενες, είτε χημικά. Η παρουσίαση ενός ολοκληρωμένου μοντέλου που συνδιάζει τις βασικές παραμέτρους της σταθεροποίησης με την επίδραση που έχουν στα φυσικά και χημικά φαινόμενα που εξελίσσονται, θα προσφέρει μια νέα οδό στην προσέγγιση της θερμικής οξειδωτικής σταθεροποίησης, καθώς θα παρέχει ουσιαστική γνώση για την πρόοδο της διεργασίας χωρίς να υπεισέρχονται τα πολύπλοκα χημικά φαινόμενα που εξελίσσονται παράλληλα κατά το στάδιο της σταθεροποίησης. Η ορθότητα του μοντέλου κρίνεται με βάση τις διαθέσιμες μη καταστρεπτικές τεχνικές χαρακτηρισμού ως προς την επαναληψιμότητα και την ακρίβεια των αποτελεσμάτων και προσδοκάται να δημιουργήσει έναν άξονα ανάπτυξης μιας μεθοδολογίας ελέγχου της διεργασίας σταθεροποίησης. Παράλληλα μπορεί να δώσει πληροφορίες για τον απαραίτητο χρόνο παραμονής σε κάθε στάδιο σταθεροποίησης ώστε να επιτευχθεί επαρκής μετατροπή ως προς τη χημική δομή (πρόοδος της κυκλοποίησης).

Η λειτουργικότητα ενός τέτοιου μοντέλου πρόκειται να συνεισφέρει θετικά στον σχεδιασμό πειραμάτων που εξυπηρετούν σκοπό βελτιστοποίησης, εξοικονομώντας κόστος και ώρες απασχόλησης ερευνητών προς αυτή την κατεύθυνση. Η εφαρμογή ενός τέτοιου μοντέλου προκρίνεται επίσης και για λόγους επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας, αφού εξαρτάται από τρεις παραμέτρους που μπορούν να οριστούν καλώς σε οποιαδήποτε εργαστηριακή, ημιβιομηχανική και βιομηχανική μονάδα παραγωγής ινών άνθρακα, ενώ ακόμη η μέτρηση της μεταβολής του μήκους μπορεί να διεξαχθεί και αυτοματοποιημένα, με ιδιαίτερη ακρίβεια και ευκολία με τη χρήση τεχνολογικών μέσων, χαρακτηριστικά με συστήματα αισθητήρων, λέιζερ-καταγραφικών και κάμερας.

### **3.2 Πειραματική Διαδικασία**

Οι ίνες PAN που χρησιμοποιήθηκαν στην μελέτη ήταν εμπορικές ίνες συμπολυμερούς PAN σε καρούλι με 1000 μονοινίδια διαμέτρου 7μm και αποκτήθηκαν από την Yataida Inc. Οι ίνες χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Η ατμόσφαιρα της σταθεροποίησης

επιλέχθηκε να είναι οξειδωτική, με παροχή ατμοσφαιρικού αέρα, ενώ σταθερές τέθηκαν οι αποστάσεις μεταξύ των προς σταθεροποίηση ινών, αλλά και το ενεργό μήκος σταθεροποίησης για λόγους επαναληψιμότητας της διεργασίας. Η οξειδωτική θερμική επεξεργασία πραγματοποιήθηκε σε φούρνο ισοθερμοκρασιακής επεξεργασίας (διαλείποντος έργου), όπου οι παράμετροι ήταν η θερμοκρασία, που κυμάνθηκε στο εύρος των 160-270°C, το ασκούμενο φορτίο, 1-300g. Ο χρόνος παραμονής των ινών στον φούρνο ρυθμίστηκε κατά βάση στις 4h, εξαιρουμένων των πειραμάτων κάτω από τους 200°C που διήρκησαν 24h για να μελετηθούν επαρκώς τα χημικά φαινόμενα ως προς την κινητική τους μέσω της μέτρησης της μεταβολής του μήκους σε τακτά χρονικά διαστήματα.



**Σχήμα 3.1.** Διάταξη θερμικής οξειδωτικής σταθεροποίησης ινών PAN.

Μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων που αφορούσαν την ισοθερμοκρασιακή οξειδωτική σταθεροποίηση των εμπορικών ινών PAN, πραγματοποιήθηκαν πειράματα πολυσταδιακής σταθεροποίησης για να μελετηθεί η εφαρμογή της τεχνογνωσίας που αποκτήθηκε πάνω στον εκχειρισμό των φαινομένων που περιγράφησαν μέσω του μοντέλου που αναπτύχθηκε και περιλαμβάνει κατεργασία των ινών υπό ακούμενο βάρος από 1g το 300g στο θερμοκρασιακό εύρος 160-270°C για χρόνους παραμονής που φτάνουν τις 4 ώρες. Αυτές είναι οι περιοχές ευστάθειας του μοντέλου.

Έτσι ο στόχος στη μελέτη της πολυσταδιακής σταθεροποίησης σε οξειδωτικό περιβάλλον είναι ο καθορισμός της σειράς εμφάνισης των φαινομένων μέσω επιλογής της θερμοκρασίας, της έκτασής τους μέσω του χρόνου παραμονής της ίνας στην διάταξη, αλλά και η προσπάθεια για να

αποκτηθεί μια βελτιωμένη δομή με καλύτερες μηχανικές ιδιότητες συγκριτικά με την αρχική ίνα, όπου κρίσιμο ρόλο παίζει η ασκούμενη τάση. Αυτό το γεγονός στηρίζεται στα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών, καθώς η πολυσταδιακή διερεύνηση ξεκίνησε μετά την ολοκλήρωση της ενός σταδίου και φάνηκε η υποεκτίμηση του παράγοντα τάσης δεδομένου της μείωσης των μηχανικών ιδιοτήτων. Κατά συνέπεια ρυθμίστηκε η τάση σε κάθε στάδιο με τέτοιο τρόπο ώστε να διατηρηθεί ο προσανατολισμός και η κρυσταλλικότητα, που θεωρητικά είναι δυνατόν να βελτιωθούν με την θερμική κατεργασία ώστε η προσανατολισμένη και κυκλοποιημένη δομή τελική δομή να αποφέρει υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες στην σταθεροποιημένη ίνα PAN [4].

Συνοψίζοντας, λαμβάνοντας υπόψιν τα κύρια φαινόμενα κατά τη σταθεροποίηση και ιδιαίτερα αυτά που εξελίσσονται σε μοριακό επίπεδο, γίνεται σχεδιασμός των πολυσταδιακών πειραμάτων με κατάλληλη επιλογή θερμοκρασίας και χρόνου παραμονής σε κάθε στάδιο, στοχεύοντας στην επάρκεια ολοκλήρωσης της αφυδρογόνωσης, της κυκλοποίησης και της οξειδωσης στα πρώτα τρία στάδια, ενώ μετέπειτα είναι επιθυμητή η ανάπτυξη δεσμών διασταυρώσεων πλέγματος. Παράλληλα, εξετάζεται η τάση που εφαρμόζεται μέσω του εξαγόμενου μοντέλου ώστε να μην εμφανιστεί φυσική συρρίκνωση κατά τη σταθεροποίηση. Οι θερμοκρασίες επιλέχθηκαν σε συνδιασμό με τον χρόνο παραμονής της ίνας και κατά ακολουθία με τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών του σταθεροποιημένου PAN από τις πρώτες δύο σειρές πειραμάτων με στόχο τον έλεγχο των χημικών φαινομένων που λαμβάνουν χώρα. Τα αποτελέσματα των διάφορων κατεργασιών μελετήθηκαν με συνδιασμό χαρακτηρισμών, όπως της φασματοσκοπικής μεθόδου FT-IR, των θερμικών χαρακτηρισμών της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρρωσης (DSC), της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA), διαφορικής θερμοβαρυμετρίας (DTG), ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) και των δοκιμών εφελκυσμού.

Έτσι, η χρήση του θεωρητικού μοντέλου μαζί με τους χαρακτηρισμούς έδωσε τις απαιτούμενες πληροφορίες και τη τεχνογνωσία ώστε να εφαρμοστούν συγκεκριμένα προφίλ σταθεροποίησης, όπως αυτά παρουσιάζονται στο Πίνακας 3.1, με σκοπό να αποκτηθεί κατάλληλη πρόδρομη ίνα προς ανθρακοποίηση που αναμένεται να αποδώσει υψηλές μηχανικές ιδιότητες και μεγάλη απόδοση σε άνθρακα. Ο στόχος σύνθεσης σταθεροποιημένων ινών με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τη μητρική ίνα PAN εξυπηρετεί αυτή τη κατεύθυνση, καθώς οι ιδιότητες σχετίζονται με τη σύζευξη, την τάξη και τον προσανατολισμό της δομής που θα κληρονομηθεί από τις προκύπτουσες ίνες άνθρακα [20]. Το Σχήμα 2.1 και το Σχήμα 2.2 παρουσιάζουν την σύνδεση μεταξύ της θερμοκρασίας που εφαρμόζεται και των χημικών φαινομένων που πραγματοποιούνται σε κάθε θερμοκρασία.

**Πίνακας 3.1.** Πειραματικές παράμετροι των πειραμάτων πολυσταδιακής σταθεροποίησης.

# Πειράματος	1 <sup>η</sup> θερμοκρασιακή ζώνη (°C)	2 <sup>η</sup> θερμοκρασιακή ζώνη (°C)	3 <sup>η</sup> θερμοκρασιακή ζώνη (°C)	4 <sup>η</sup> θερμοκρασιακή ζώνη (°C)
1	195	235	270	310

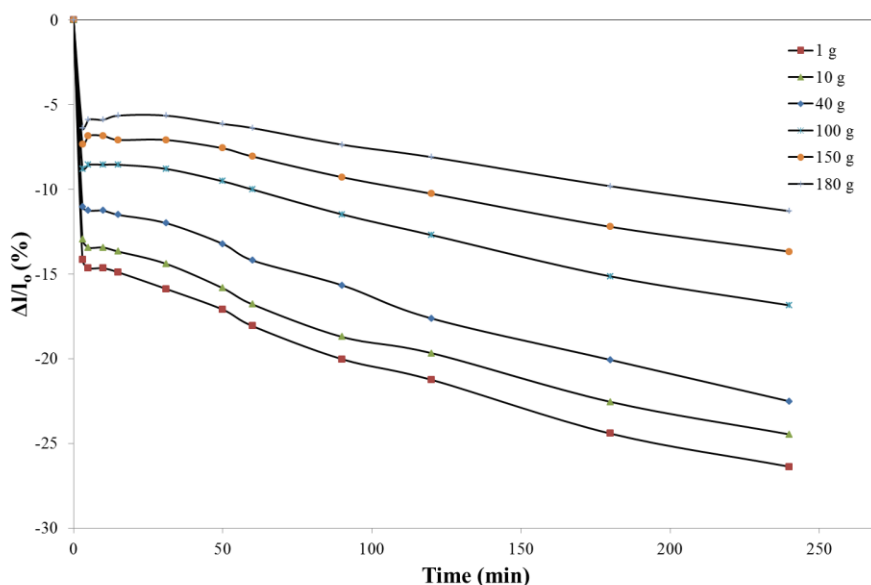
<b>2</b>	160	210	250	290
<b>3</b>	190	230	260	300
<b># Πειράματος</b>	<b>Εφαρμοζόμενο φορτίο</b>			
<b>1</b>	600	340	160	160
<b>2</b>	400	400	340	200
<b>3</b>	550	340	220	200

Το μοντέλο που θα αναπτυχθεί στηρίζεται στην απομόνωση κάθε φαινομένου που λαμβάνει χώρα κατά τη σταθεροποίηση και επηρεάζει την μεταβολή του μήκους της ίνας PAN, δηλαδή, τη συμβολή των τριών κυρίαρχων φαινομένων, της εντροπικής συρρίκνωσης ή επαναφοράς, του ερπυσμού και της χημικής συρρίκνωσης λόγω κυκλοποίησης [31], [37]. Θα πραγματοποιηθεί η εδραίωση σχέσεων που συσχετίζουν την μεταβολή μήκους της ίνας για συγκεκριμένες συνθήκες κατεργασίας για κάθε ένα από τα φαινόμενα. Κάτι τέτοιο επιτυγχάνεται με τον εκχειρισμό των συνθηκών σταθεροποίησης. Η εξαγωγή ενός τέτοιου μοντέλου θα είναι δυνατόν να περιγράψει την συμπεριφορά της ίνας κατά την σταθεροποίηση με κατάλληλο συνδυασμό των εξαρτήσεων που περιγράφουν το κάθε φαινόμενο χωριστά.

Για την μοντελοποίηση θα χρησιμοποιηθεί ως παράμετρος ελέγχου η μεταβολή του μήκους, η οποία είναι δυνατόν να καταγράφεται με ευκολία και αξιοπιστία. Με τις κατάλληλες παραδοχές το μέγεθος αυτό συνδέεται με τα επί μέρους φαινόμενα που οδηγούν είτε σε συρρίκνωση είτε σε επιμήκυνση της ίνας, δηλαδή, την εντροπική συρρίκνωση, τον ερπυσμό και την χημική συρρίκνωση. Η εντροπική συρρίκνωση οφείλεται σε φυσικά αίτια όπως η χαλάρωση των παραμένοντων τάσεων και η μείωση της κρυσταλλικότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας και είναι εφικτό να αναιρεθεί [15], [18], [21], [30], [31], [33] μέσω της ασκούμενης τάσης ώστε να αποφευχθεί η μείωση της κρυσταλλικότητας και να προσανατολιστούν περαιτέρω οι κρυσταλλίτες στα μονοϊνίδια PAN, που συνεισφέρουν θετικά στις μηχανικές ιδιότητες από τη πλευρά της φυσικής δομής της ίνας [27], [34], [38], [39]. Επίσης, έγινε μελέτη της χημικής συρρίκνωσης, που οφείλεται στην αντίδραση της κυκλοποίησης, η οποία μπορεί να ελεγχθεί από τη θερμοκρασία και το χρόνο παραμονής της ίνας στον φούρνο της σταθεροποίησης [30], [37]. Η αντίδραση αυτή συνεισφέρει τα μέγιστα στον χημικό προσανατολισμό της ίνας [30] και στη δημιουργία ισχυρής δομής τύπου ανεμόσκαλας με αποτέλεσμα την βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Συμπερασματικά, η ποσοτικοποίηση της κυκλοποίησης είναι σημαντική, ενώ η μοντελοποίηση του φαινομένου θα προσφέρει τη δυνατότητα ελέγχου της έκτασής της.

## 4 Μοντελοποίηση

Η μοντελοποίηση στηρίχθηκε στην καταγραφή της μεταβολής του μήκους των ινών PAN στη διάρκεια της σταθεροποίησης. Παρακάτω παρουσιάζεται ένα χαρακτηριστικό γράφημα της μεταβολής μήκους των ινών συναρτήσει του χρόνου της διεργασίας (Σχήμα 4.1), που αποτελεί τη βάση της ανάλυσης.



**Σχήμα 4.1.** Διακύμανση του μήκους της ίνας PAN συναρτήσει του χρόνου της ισοθερμοκρασιακής οξειδωτικής σταθεροποίησης στους 220 °C για διαφορετική ασκούμενη τάση.

### 4.1 Προσδιορισμός του χρόνου έναρξης της κυκλοποίησης ( $t_{\text{onset}}$ )

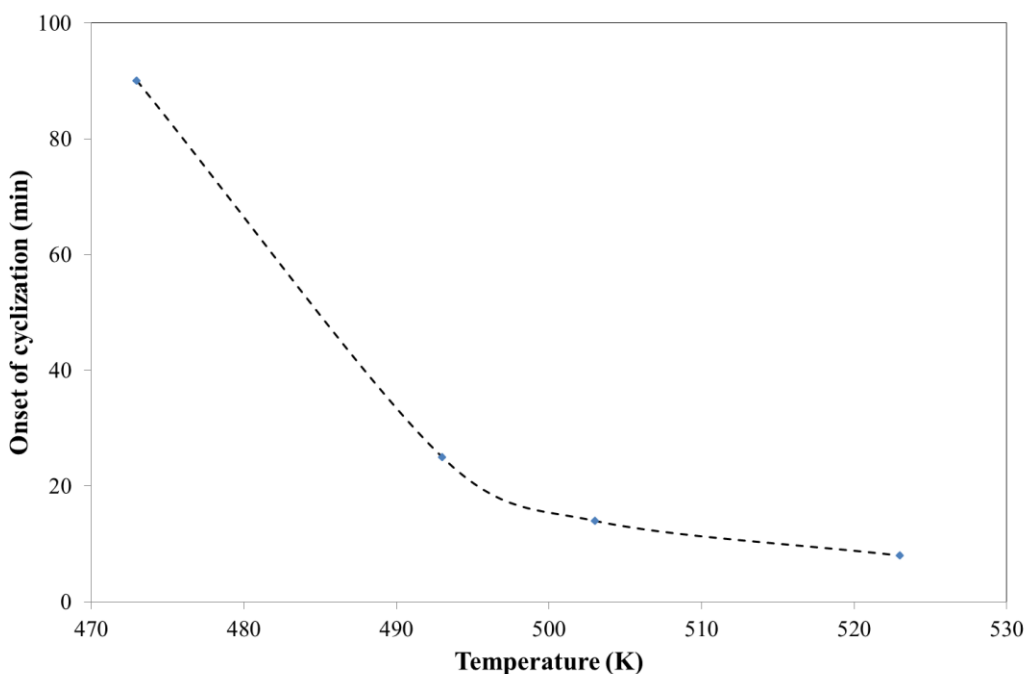
Δεδομένου ότι κατά την σταθεροποίηση εξελίσσονται παράλληλα φυσικά και χημικά φαινόμενα, για την απομόνωση του κάθε γεγονότος πρέπει να βρεθεί ένα μέγεθος που θα ορίζει τη περιοχή εξέλιξής τους. Το μέγεθος αυτό θα είναι η εύρεση του χρόνου έναρξης των αντιδράσεων κυκλοποίησης της νιτριλομάδας ( $t_{\text{onset}}$ ), μια μεταβλητή που αποτελεί αποκλειστική συνάρτηση της θερμοκρασίας [27], [33]. Ο  $t_{\text{onset}}$  προσδιορίζεται ως το σημείο στο Σχήμα 4.1 όπου το μήκος των ινών PAN μειώνεται, αμέσως μετά από τη περιοχή που διατηρεί προσωρινά μια σταθερή τιμή (η παράγωγος της μεταβολής του μήκους συναρτήσει του χρόνου εμφανίζει ασυνέχεια). Δεδομένης της σημαντικής αλλαγής στην δομή των ινών PAN, το θερμοπλαστικό PAN μετατρέπεται σε θερμοσκληρυνόμενο όταν εκκινήσουν οι αντιδράσεις κυκλοποίησης. Ο χρόνος  $t_{\text{onset}}$  θα καθορίσει αυτό το διάστημα, εφόσον σηματοδοτεί την έναρξη των μετασχηματισμών σε πολυμερές τύπου ανεμόσκαλας.

Αρχικά, ο χρόνος  $t_{\text{onset}}$  φάνηκε γραφικά ότι συνδέεται με τη θερμοκρασία της κατεργασίας μέσω μιας αντιστρόφως ανάλογης σχέσης:

$$t_{onset} = \frac{1}{A+B \cdot T} \quad (1)$$

Οι τιμές των σταθερών υπολογίστηκαν για τις υπό μελέτη ίνες, με τιμές  $A = -0.883 \text{ min}^{-1}$  και  $B = 0.0019 \text{ min}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Η γενική τάση σκιαγραφήθηκε όσον αφορά στον χρόνο έναρξης της κυκλοποίησης, που παρουσιάζει ραγδαία αύξηση της τιμής του με μείωση της θερμοκρασίας. Πράγματι, ο χρόνος έναρξης της χημικής συρρίκνωσης τείνει να απειρίζεται όταν ο παρονομαστής  $A+B \cdot T$  μηδενίζεται, που συνεπάγεται ότι η κυκλοποίηση δεν πραγματοποιείται από αυτή τη θερμοκρασία και κάτω ( $t_{onset} \rightarrow \infty$ ). Αυτή η θερμοκρασία ονομάστηκε η  $T_{limit}$ , και υπολογίστηκε στους  $191^\circ \text{C}$ . Το αποτέλεσμα αυτό αντιτίθεται με τα πειραματικά δεδομένα που αποκτήθηκαν κατά την σταθεροποίηση στους  $190^\circ \text{C}$ , όπου παρατηρείται χημική συρρίκνωση της ίνας. Όπως θα παρουσιαστεί παρακάτω στο κεφάλαιο 5.1, η πραγματοποίηση της κυκλοποίησης στους  $190^\circ \text{C}$  επιβεβαιώνεται και από τον χαρακτηρισμό της υπέρυθρης φασματοσκοπίας.

Στο Σχήμα 4.2, απεικονίζεται η μεταβολή του χρόνου έναρξης της κυκλοποίησης ( $t_{onset}$ ) με την απόλυτη θερμοκρασία (T) με την καμπύλη που συνδέει τα σημεία να αποτελεί οδηγό για το μάτι.



**Σχήμα 4.2.** Χρόνος έναρξης της χημικής συρρίκνωσης έναντι της θερμοκρασίας σταθεροποίησης.

Η αδυναμία της πρώτης προσέγγισης οδήγησε στην ανάγκη στροφής σε εναλλακτικό τρόπο συσχέτισης της εξέλιξης του  $t_{onset}$  με τη θερμοκρασία σταθεροποίησης. Γνωρίζοντας ότι η

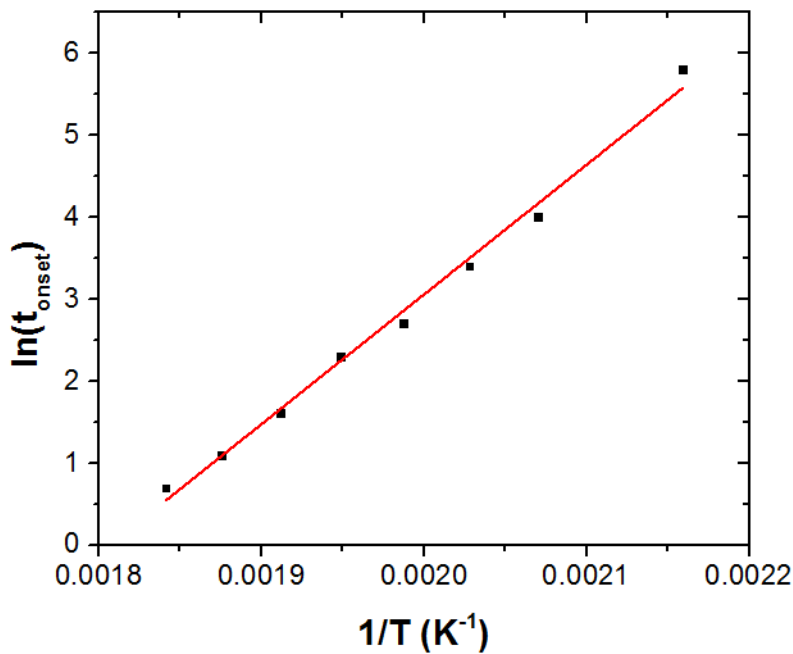
κυκλοποίηση ως χημική αντίδραση είναι πιθανό τα μεγέθη που τη περιγράφουν να ακολουθούν μια εξάρτηση τύπου Arrhenius, έγινε η ακόλουθη προσέγγιση:

$$\ln(t_{onset}) = \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} + \ln k_o \quad (2)$$

όπου R, η παγκόσμια σταθερά των αερίων ίση με 8.314 kJ/mol·K

$E_a$  η ενέργεια ενεργοποίησης της κυκλοποίησης σε kJ/mol

και  $k_o$ , ο παράγοντας συχνότητας σε  $\text{min}^{-1}$ .



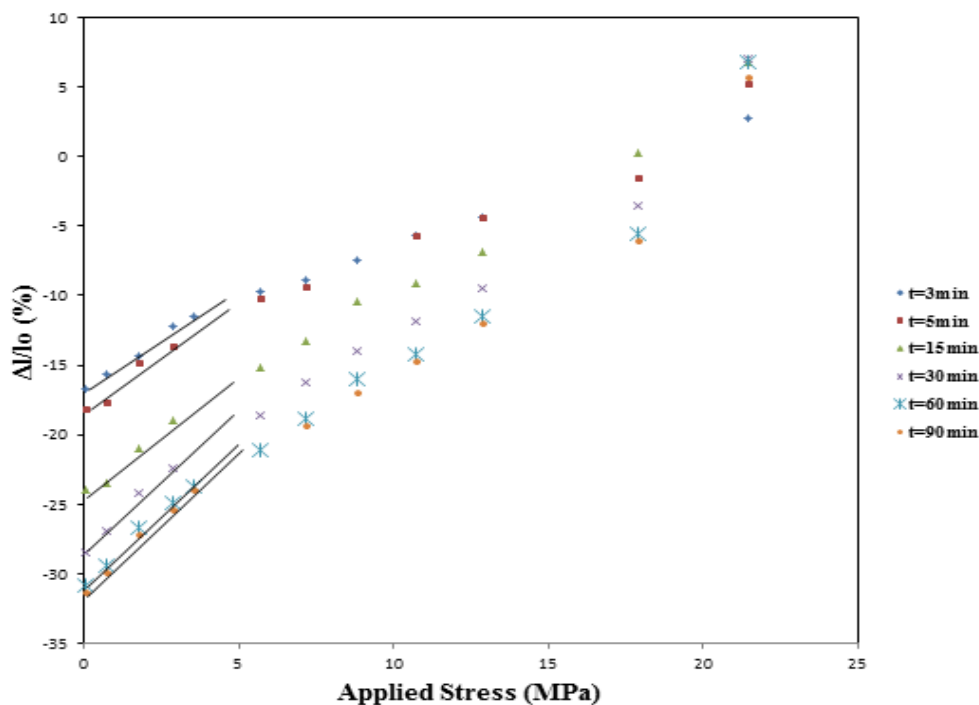
**Σχήμα 4.3.** Διάγραμμα του χρόνου έναρξης της χημικής συρρίκνωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Στο Σχήμα 4.3 δίνεται παρουσιάζεται ότι η συσχέτιση της εξάρτησης μέσω της σχέσης τύπου Arrhenius έχει πολύ καλή ακολουθεία με τα πειραματικά δεδομένα. Από την κλίση της εξάγεται η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης ( $E_a$ ) της χημικής συρρίκνωσης ίση με 131.6 kJ/mol και κινητική σταθερά  $k_o$  ίση με  $3.7 \cdot 10^{-13} \text{min}^{-1}$ .

#### 4.2 Μοντελοποίηση της Εντροπικής Συρρίκνωσης

Η εντροπική συρρίκνωση (Entropic Shrinkage, ES) είναι ένα μέγεθος που αναφέρεται στη φυσική συρρίκνωση που πραγματοποιείται στην ίνα κατά τη διάρκεια της σταθεροποίησης. Η εντροπική συρρίκνωση να εκτιμηθεί τόσο ως προς τη μέγιστη παραμόρφωση που μπορούν να προκαλέσουν στις ίνες PAN κατά τη σταθεροποίηση (συνθήκες μηδενικής ασκούμενης τάσης),

όσο και ως προς την εξέλιξη της συρρίκνωσης στο χρόνο. Η μέγιστη εντροπική συρρίκνωση ( $ES_{max}$ ) είναι ένα μέγεθος που δεν μπορεί να μετρηθεί ευθέως λόγω της σημαντικής υποβάθμισης της ποιότητας της ίνας ως προς το μήκος, τις μηχανικές ιδιότητες, την τάξη και τον προσανατολισμό. Επιπλέον, η μεγάλη απώλεια ωφέλιμου μήκους (μείωση απόδοσης της παραγωγικής διεργασίας) και η απόκτηση κυρτότητας οδηγεί στην ανάγκη για ανάπτυξη ενός έμμεσου τρόπου υπολογισμού του μεγέθους αυτού. Μέσω των ισόχρονων διαγραμμάτων της μεταβολής μήκους συναρτήσει της ασκούμενης τάσης για δεδομένη θερμοκρασία κατεργασίας (Σχήμα 4.4.) καθίσταται δυνατό να εξαχθεί η  $ES_{max}$ , που συνεισφέρει σαν μέγεθος στην διεργασία για τον υπολογισμό της τάσης που απαιτείται να εφαρμοστεί (δηλαδή, η επιμήκυνση λόγω ερπυσμού), για να μην συρρικνωθεί η ίνα και υποβαθμιστούν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της [15], [30], [39], [40].



**Σχήμα 4.4.** Ισόχρονο και ισοθερμοκρασιακό γράφημα της μεταβολής του μήκους της ίνας συναρτήσει της ασκούμενης τάσης για τις συνθήκες σταθεροποίησης που χρησιμοποιούνται κατά την εξαγωγή του γραφήματος του Σχήμα 4.1.

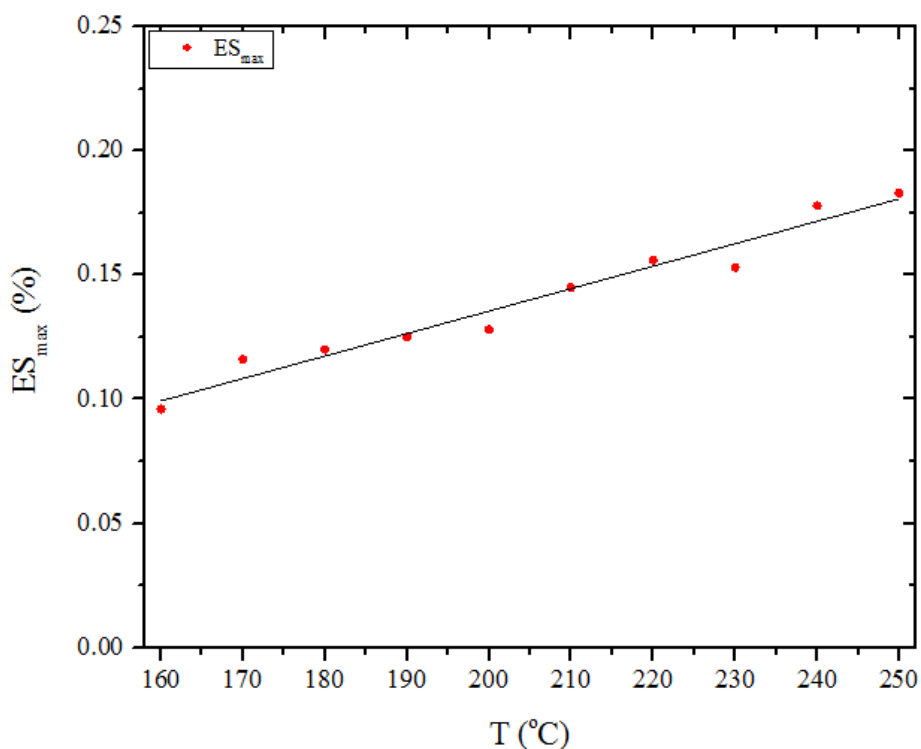
Εξετάζοντας τις ισόχρονες καμπύλες (Σχήμα 4.4) στο τμήμα χαμηλών τάσεων, παρατηρείται ότι μπορούν να υποδηλώνει ότι οι ίνες PAN συμπεριφέρονται ως ένα θερμοελαστικό υλικό. Η περιοχή αυτή παρατηρείται ότι αφορά τις τιμές τάσης που είναι μικρότερες από  $5MPa$ . Η αποτέμνουσα της γραμμικής προσαρμογής αντιπροσωπεύει την  $ES_{max}$ . Επίσης, μια τέτοια προσέγγιση έχει μεγαλύτερη ακρίβεια όταν αφορά σε σταθεροποίηση ιών με χαμηλή ασκούμενη τάση. Η απόκλιση από τη γραμμική συμπεριφορά εξαρτάται τόσο από τη θερμοκρασία όσο και από τον χρόνο σταθεροποίησης.



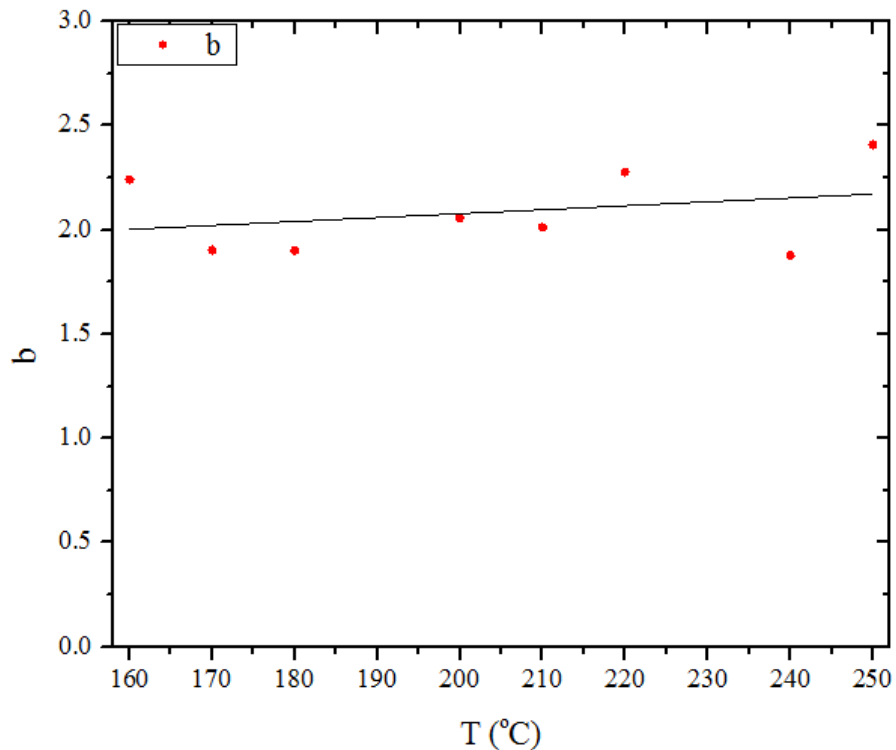
Επόμενο και εξίσου σημαντικό βήμα στη μοντελοποίηση της φυσικής συρρίκνωσης αποτελεί η περιγραφή της μεταβολής του μήκους λόγω εντροπικής συρρίκνωσης καθ'όλη τη διάρκεια της διεργασίας. Για να προσδιοριστεί ο τρόπος με τον οποίο η εντροπική συρρίκνωση μεταβάλλεται στον χρόνο, γίνεται η παραδοχή ότι η συρρίκνωση που παρατηρείται στην ίνα οφείλεται αποκλειστικά στην εντροπική συρρίκνωση όταν εφαρμόζεται τάση που εμπίπτει στη θερμοελαστική περιοχή. Στη παρούσα μελέτη, η εντροπική συρρίκνωση υπολογίζεται από τις καμπύλες της παραμόρφωσης συναρτήσει του χρόνου για το μικρότερο δυνατό ασκούμενο φορτίο 1g (0.01MPa). Με την παραδοχή ότι η συνεισφορά του ερπυσμού στη μεταβολή του μήκους είναι αμελητέα, γίνεται προσέγγιση της συμπεριφοράς αυτής (Σχήμα 4.7), η οποία βρέθηκε να ικανοποιείται από μια δυναμική σχέση της μορφής:

$$\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_{ES} = a(1 - t^{-b}) \quad (1)$$

Η σταθερά  $a$  αντιπροσωπεύει τη μέγιστη τιμή της εντροπικής συρρίκνωσης ( $ES_{max}$ ) και η τιμή του  $b$  την ταχύτητα με την οποία γίνεται η μετάβαση στο πλατό της εντροπικής συρρίκνωσης και η μεταβολή τους με την θερμοκρασία σταθεροποίησης παρουσιάζεται παρακάτω (Σχήμα 4.5, Σχήμα 4.6).

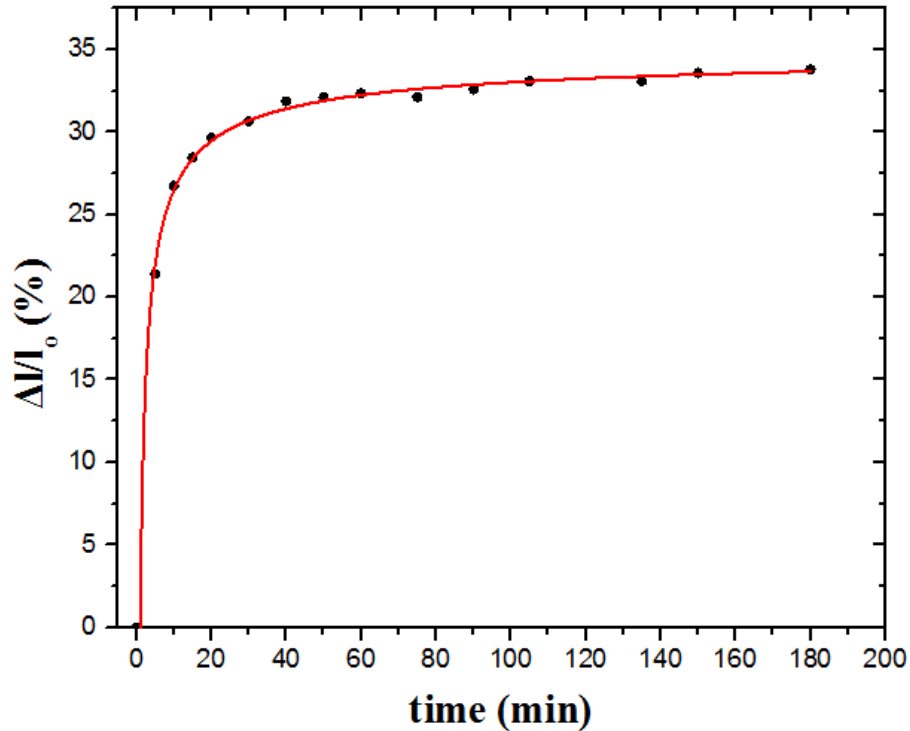


Σχήμα 4.5. Μεταβολή της  $ES_{max}$  συναρτήσει της θερμοκρασίας σταθεροποίησης.



**Σχήμα 4.6.** Μεταβολή του εκθέτη  $b$  με τη θερμοκρασία της σταθεροποίησης.

Η εντροπική συρρίκνωση που πραγματοποιείται κατά τη σταθεροποίηση μπορεί να εκτιμηθεί σαν συναρτήσε του χρόνου με τα ισοθερμοκρασιακά γραφήματα συναρτήσε του χρόνου. Στο γράφημα που παρουσιάζεται η σχετική καμπύλη της εντροπικής συρρίκνωσης (Σχήμα 4.7), η οποία εξήχθει από τα δεδομένα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1 (γενικό γράφημα μεταβολής μήκους με τη σταθεροποίηση). Η συρρίκνωση παρουσιάζει μια μικρή εξάρτηση από τον χρόνο σταθεροποίησης, καθώς προσεγγίζει σχετικά γρήγορα τη μέγιστη τιμή της, ενώ αποκτά μια σταθερή τιμή της τάξεως του 15 % μετά από μόλις 5 min.



**Σχήμα 4.7.** Μεταβολή της εντροπικής συρρίκνωσης με τον χρόνο για σταθεροποίηση στους 270°C.

Αυτή αποδίδεται, όπως έχει ήδη αναφερθεί, στην χαλάρωση των δεσμών κατά την θερμική σταθεροποίηση. Παράλληλα οι προσανατολισμένοι κρυσταλλίτες, απόρροια της επεξεργασίας της ίνας μετά την ινοποίηση, μετατρέπονται σε άμορφες περιοχές λόγω απελευθέρωσης των παραμένουσων τάσεων απουσία εξωτερικά εφαρμοζόμενης δύναμης. Συμπερασματικά, έκταση του φαινομένου εξαρτάται από τη θερμοκρασιακή βαθμίδα, δηλαδή, τη θερμότητα που προσφέρεται [4], [26], [27], [30], [32], [39].

### 4.3 Μοντελοποίηση του ερπυσμού

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε μοντελοποίηση του ερπυσμού (creep). Οι καμπύλες του ερπυσμού μπορούν να εκτιμηθούν αφαιρώντας την εντροπική συρρίκνωση από την αντίστοιχη μεταβολή του μήκους. Τα πειραματικά αποτελέσματα μπορούν να ερμηνευτούν με μοντέλα ροής πολυμερών. Αυτό που εφαρμόστηκε αρχικά βασίζεται στο μοντέλο του Eyring που περιγράφει την ροή θερμοπλαστικών στερεών, δεδομένου ότι το PAN εντάσσεται στα θερμοπλαστικά πολυμερή [37]. Μια τέτοιου είδους ροή είναι και αυτή που πραγματοποιείται κατά τον ερπυσμό στη σταθεροποίηση των ινών PAN. Ωστόσο, πραγματοποιούνται στερεοχημικές ανακατατάξεις του PAN λόγω των χημικών δράσεων στην πάροδο του χρόνου, με τον σχηματισμό της δομής τύπου ανεμόσκαλας να επηρεάζει την εφαρμογή του μοντέλου από εκείνη τη στιγμή και μετά. Επομένως, ένα τέτοιο μοντέλο ροής με βάση το αντίστοιχο του Eyring συμβάλει στην προσομοίωση του φαινομένου του ερπυσμού μέχρι τον  $t_{\text{onset}}$ , ενώ μετέπειτα είναι πιθανό να αποκλίνει. Η εξέλιξη του ερπυσμού κατά τη σταθεροποίηση περιγράφεται από τη σχέση:

$$\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_{creep} = A \cdot t \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\delta\sigma}{2kT}\right) \quad t < t_{onset} \quad (2)$$

όπου

$\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)_{creep}$  : μεταβολή του μήκους της ίνας λόγω ερπυσμού,

t: διάρκεια της σταθεροποίησης (sec),

T: θερμοκρασία της σταθεροποίησης (K),

E<sub>a</sub>: ενέργεια ενεργοποίησης του ερπυσμού (kJ·mol<sup>-1</sup>),

R: παγκόσμια σταθερά των αερίων (8.314 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>),

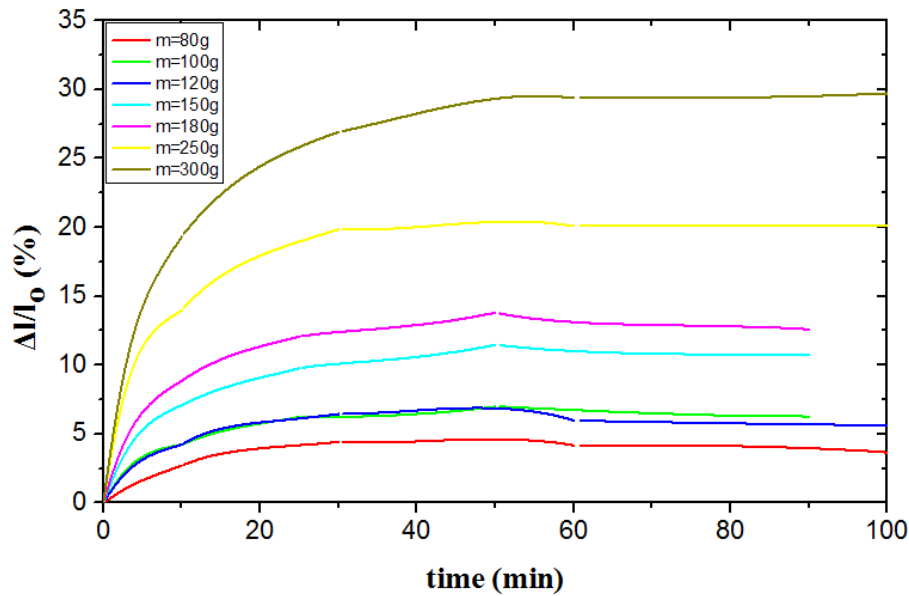
σ: ασκούμενη τάση στις ίνες (MPa),

A: προεκθετικός συντελεστής (sec<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>),

δ: ενεργός όγκος της μεταβολής μήκους (Å<sup>3</sup>, ο μέσος όγκος δομικών μονάδων που έχουν μετατοπιστεί λόγω του ερπυσμού) και

k: σταθερά του Boltzmann (1.381·10<sup>-23</sup> J·K<sup>-1</sup>).

Παράλληλα διαμορφώθηκαν τα διαγράμματα παραμόρφωσης-χρόνου για τον ερπυσμό (Σχήμα 4.8), όπου παρατηρείται η μετάβαση σε μια μέγιστη σταθερή τιμή, λόγω της αλλαγής της θερμομηχανικής συμπεριφοράς του υλικού από θερμοπλαστικό σε θερμοσκληρυνόμενο την χρονική στιγμή κοντά στον t<sub>onset</sub>. Τα όρια αυτά αποτελούν την περιοχή εφαρμογής του μοντέλου. Η συνεισφορά του ερπυσμού στη μεταβολή του μήκους σταθεροποιείται για το υπόλοιπο διάστημα της κατεργασίας. Στο Σχήμα 4.8. παρουσιάζεται ένα χαρακτηριστικό γράφημα της εξέλιξης του ερπυσμού κατά τη σταθεροποίηση.



Σχήμα 4.8. Διάγραμμα ερπυσμού-χρόνου για τους 250°C.

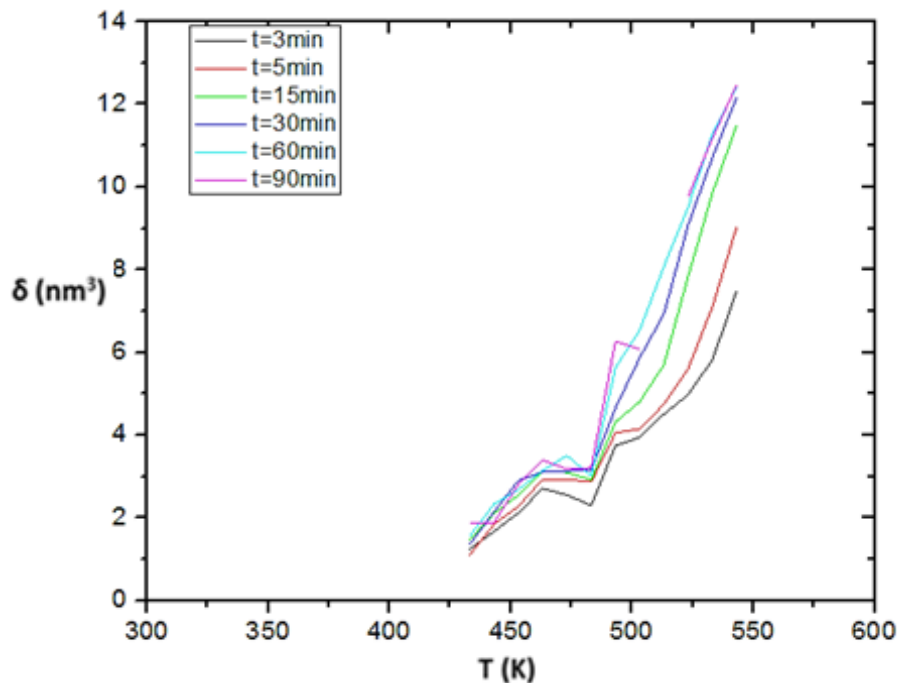
Το μοντέλο του Eyring (σχέση (2)) εμπλέκει τρεις παραμέτρους, οι οποίες είναι αναγκαίο να προσδιοριστούν για να είναι λειτουργικό. Ονομαστικά, αυτές συνοψίζονται στον ενεργό όγκο της μεταβολής μήκους  $\delta$ , στην ενέργεια ενεργοποίησης του ερπυσμού  $E_a$  και στον προεκθετικό παράγοντα  $A$ . Ο υπολογισμός τους περιγράφεται στα ακόλουθα υποκεφάλαια 4.3.1, 4.3.2, 4.3.3.

#### 4.3.1 Εκτίμηση του μέσου όγκου μετατόπισης των δομικών μονάδων ( $\delta$ )

Τα πειραματικά δεδομένα ομαδοποιήθηκαν για τις διάφορες επιμηκύνσεις και τάσεις με βάση τη θερμοκρασία της κατεργασίας. Έπειτα, διατηρώντας σταθερή θερμοκρασία και χρόνο κατεργασίας, εξήχθησαν τα διαγράμματα του νεπέριου λογαρίθμου της μεταβολής μήκους λόγω του ερπυσμού  $\ln(\Delta l/l_0)$  με την εφαρμοζόμενη τάση  $\sigma$ . Για δεδομένη θερμοκρασία, οι ισόχρονες ευθείες γραμμές αναμένονται να είναι παράλληλες μεταξύ τους. Από τη κλίση τους προσδιορίζεται ο ενεργός όγκος μεταβολής μήκους  $\delta$  για τη δεδομένη θερμοκρασία. Η εξάρτηση αυτή παρουσιάζεται παρακάτω, όπως προκύπτει από τον μετασχηματισμό της εξίσωσης (2):

$$\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right) = c_1 \cdot \exp\left(-\frac{\delta \sigma}{2kT}\right) \quad (3)$$

Η διακύμανση του  $\delta$  που υπολογίστηκε από την εξίσωση (3) παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.9.



Σχήμα 4.9. Μεταβολή του ενεργοποιημένου όγκου μεταβολής μήκους  $\delta$  με την θερμοκρασία.

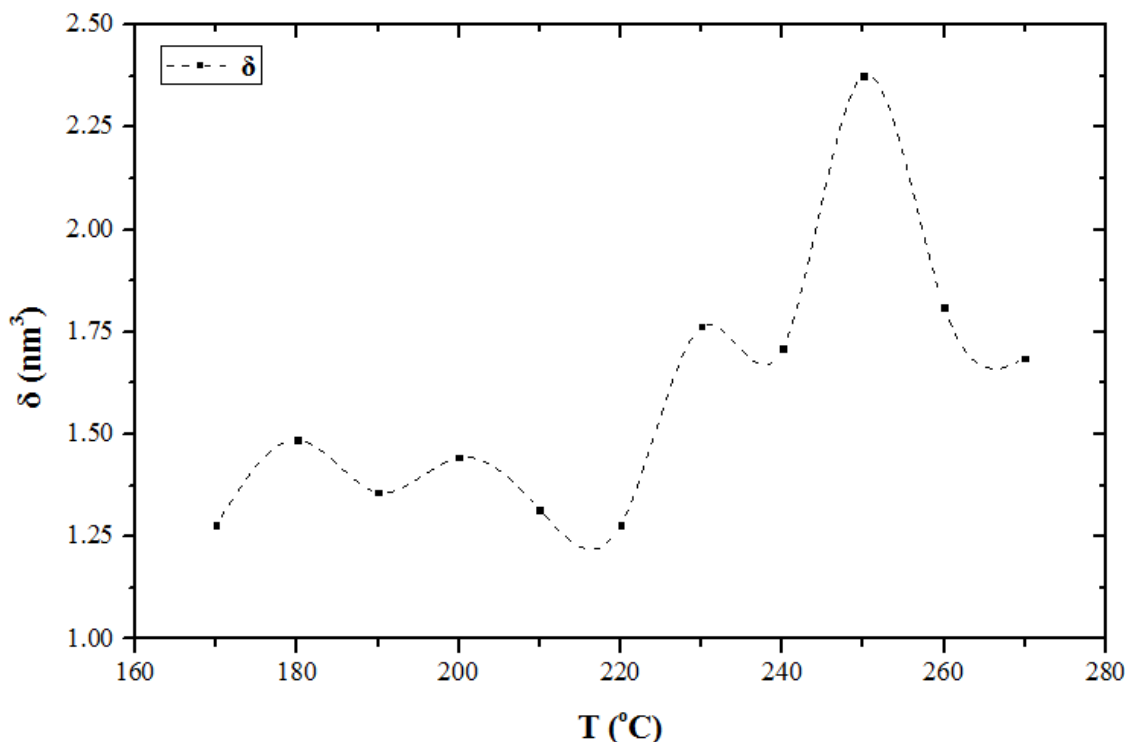
Από το Σχήμα 4.9 φαίνονται δύο περιοχές με γραμμική εξάρτηση και αυξητική τάση του ενεργού όγκου συναρτήσεως της θερμοκρασίας. Αυτό είναι ένα αναμενόμενο αποτέλεσμα,

λαμβάνοντας υπόψη το θεωρητικό υπόβαθρο του φαινομένου του ερπυσμού. Με αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνεται ο ρυθμός μεταφοράς θερμότητας και μεγαλώνει η συμβολή του ερπυσμού στην επιμήκυνση της ίνας.

Από την άλλη μεριά, όταν εξείχθησαν τα γραφήματα του  $\delta$  (Σχήμα 4.9), η κλίση παρουσίασε μια διακύμανση μεταξύ 0.05 και 0.1, με μια τάση να σταθεροποιείται η τιμή στο 0.1 έπειτα από 30 min θερμικής κατεργασίας. Μετ'έπειτα ο ενεργός όγκος και η μεταβολή μήκους εξαρτώνται γραμμικά από τη θερμοκρασία της κατεργασίας με τιμή διακύμανσης  $R^2$  ίση με 0.9. Κάτι τέτοιο υποδεικνύει ότι ο ερπυσμός της ίνας PAN έχει την τάση να δώσει μια συγκεκριμένη επιμήκυνση στην ίνα, με το παρουσιαζόμενο πλατό τιμής να επιτυγχάνεται μετά από περίπου 30 min.

Ωστόσο, οι τιμές του  $\delta$  φάνηκαν να αυξάνονται 6-12 φορές στα εξεταζόμενα χρονικά και θερμοκρασιακά διαστήματα, γεγονός που αποδίδεται στην έναρξη της κυκλοποίησης στα εξεταζόμενα χρονικά διαστήματα, δεδομένου ότι όπως φάνηκε και στο Σχήμα 4.8 ο ερπυσμός λαμβάνει σταθερή τιμή συνεισφοράς στη μεταβολή του μήκους. Συνεπώς, με όμοια μεθοδολογία έγινε υπολογισμός του  $\delta$  στο χρονικό διάστημα όπου η μεταβολή του μήκους οφείλεται μόνο σε φυσικά φαινόμενα.

Οι τιμές που υπολογίστηκαν (Παράρτημα-7.1) παρατηρήθηκε ότι παρουσιάζουν μικρή διακύμανση για διαφορετικό ασκούμενο φορτίο σε δεδομένη θερμοκρασία και κρίθηκε σκόπιμο να ληφθούν οι μέσοι όροι για κάθε θερμοκρασία ώστε να σκιαγραφηθεί με χαρακτηριστικό τρόπο η μεταβολή του  $\delta$  με την θερμοκρασία, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.10.



**Σχήμα 4.10.** Μεταβολή του  $\delta$  συναρτήσει της θερμοκρασίας σταθεροποίησης-Οδηγός για το μάτι.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.10, το  $\delta$  φαίνεται να προσεγγίζει την τιμή των  $1.35\text{nm}^3$  από τους  $160^\circ\text{C}$  μέχρι τους  $220^\circ\text{C}$ , ενώ μετέπειτα αυξάνεται περίπου στα  $1.75\text{nm}^3$ . Στους  $250^\circ\text{C}$  παρουσιάζεται η μέγιστη τιμή του, που ανέρχεται στα  $2.40\text{nm}^3$  περίπου. Μια τέτοια συμπεριφορά μπορεί καθορίζεται από δύο παράγοντες. Αρχικά, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας της κατεργασίας είναι δυνατόν να σημειώνεται μια βέλτιστη θερμοκρασία στο ρυθμό διάχυσης του οξυγόνου ακτινικά στο PAN, προλαμβάνοντας την εμφάνιση του φαινομένου της επιδερμίδας, ενώ η συμπεριφορά του υλικού στη ροή του είναι ομοιόμορφη. Δεδομένου της αυξημένης διάχυσης του οξυγόνου, είναι δυνατόν να δρα οξειδώνοντας την ίνα στο μηχανισμό της σταθεροποίησης, πρωτού δημιουργήσει ενεργά κέντρα που προάγουν την κυκλοποίηση. Επομένως, η προσδιόδομηνη θερμότητα θα οδηγήσει σε συγκριτικά μεγαλύτερη επιμήκυνση της ίνας, και άρα δομικών μονάδων, σε σχέση με την αντίστοιχη στις υπόλοιπες θερμοκρασίες.

Αρχικά, στην περιοχή μέχρι τους  $220^\circ\text{C}$  φαίνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας να υπερέχει η εμφάνιση φαινομένου επιδερμίδας λόγω της οξείδωσης των ιών επιφανειακά, συγκριτικά με το ποσό πρόσδοσης θερμότητας που ενεργοποιεί το φαινόμενο του ερπυσμού. Μια τέτοια δράση έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση στην κινητικότητα των δομικών μονάδων του PAN και επομένως το  $\delta$  αποκτά μικρότερη τιμή στο εύρος αυτό. Στην υπόλοιπη περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών σταθεροποίησης, φέρεται να ενισχύεται το φαινόμενο του ερπυσμού έναντι της δημιουργίας επιδερμίδας, αφού στο χρονικό αυτό διάστημα το οξυγόνο διαχέεται με υψηλότερο ρυθμό στο εσωτερικό των ιών, ενώ προσδίδεται συγκριτικά μεγαλύτερο ποσό θερμότητας.

#### 4.3.2 Υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης του ερπυσμού $E_a$

Για τον υπολογισμό της ενέργειας ενεργοποίησης του ερπυσμού εξετάστηκαν τα γραφήματα  $\ln(T \cdot t)$  συναρτήσει του  $1/T$ , για σταθερή τάση και δεδομένη τιμή της συρρίκνωσης ( $\sigma$ ,  $\Delta l/l_0$ ). Βάσει της εξίσωσης που προκύπτει για σταθερή τάση και παραμόρφωση από τον μετασχηματισμό της σχέσης (3), αναμένεται γραμμική εξάρτηση της μορφής:

$$\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right) = c_2 \cdot t \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

Από την εξίσωση (4) εξάγεται μια μέση τιμή για το ενεργειακό φράγμα της έναρξης του ερπυσμού, με  $E_a = 115.8 \pm 9.5$  kJ/mol

#### 4.3.3 Εκτίμηση του παράγοντα συχνότητας

Ο υπολογισμός του προεκθετικού παράγοντα συχνότητας  $A$  πραγματοποιείται με αντικατάσταση των μεγεθών που έχουν προσδιοριστεί από τις σχέσεις (3), (4) στην Εξίσωση (2). Οι εξαγόμενες τιμές μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε οποιαδήποτε διεργασία σταθεροποίησης της δεδομένης πολυμερικής ίνας PAN. Θα ήταν ιδεατό να εξαχθεί μια άμεση σχέση που να περιγράφει το  $A$ , αλλά λόγω της πολυπλοκότητας της παράλληλης εξάρτησής του από τη θερμοκρασία και το χρόνο δεν είναι δυνατή η εξαγωγή μιας συνάρτησης της μορφής  $A(t, T)$ . Ο προεκθετικός παράγοντας  $A$  παρατείνεται στο παράρτημα του κεφαλαίου 7.2. για τις διαφορετικές κατεργασίες.

#### 4.4 Μοντελοποίηση της χημικής συρρίκνωσης

Η χημική συρρίκνωση (Chemical Shrinkage, CS) οφείλεται στην πραγματοποίηση των χημικών αντιδράσεων της σταθεροποίησης. Η συρρίκνωση λόγω χημικών φαινομένων θεωρήθηκε αμελητέα αναφορικά στην συνεισφορά της αφυδρογόνωσης και της οξειδωσης, μια θέση που υποστηρίζεται και στη διεθνή βιβλιογραφία, και επομένως γίνεται η παραδοχή ότι η χημική συρρίκνωση οφείλεται αποκλειστικά στην επίδραση της κυκλοποίησης [4], [32]. Το γεγονός ότι η αντίδραση αυτή οφείλεται στο άνοιγμα του τριπλού δεσμού της νιτριλομάδας προς συζευγμένο διπλό δεσμό  $-\text{C}=\text{N}-$ , και έχει χρόνο επώασης ( $t_{\text{onset}}$ ), όπως περιγράφηκε σε προηγούμενο υποκεφάλαιο (4.1), επιτρέπει τη μοντελοποίηση της χημικής συρρίκνωσης μέσω της μοντελοποίησης της κυκλοποίησης [2], [5], [31]. Η κυκλοποίηση περιγράφεται από κινητική αντίδρασης πρώτης τάξης, που αποτέλεσε την υπόθεση εργασίας στην δεδομένη μοντελοποίηση [2], [37], [41]. Από το Σχήμα 4.11 και το Σχήμα 4.12, φαίνεται ότι η παραπάνω υπόθεση επαληθεύεται για το χρησιμοποιούμενο συμπολυμερές PAN.

Η εφαρμογή στις μετρήσεις επιβεβαιώνει ότι η μεταβολή της απόλυτης τιμής του μήκους της ίνας συναρτήσει του χρόνου μεταξύ της έναρξης της κυκλοποίησης και του τέλους της διεργασίας σταθεροποίησης, δηλαδή, η χημική συρρίκνωση (Chemical shrinkage, CS) περιγράφεται ικανοποιητικά από την εξαγόμενη σχέση της μορφής:



$$CS = \frac{L_t - L_{p,i}}{L_o} \quad (3)$$

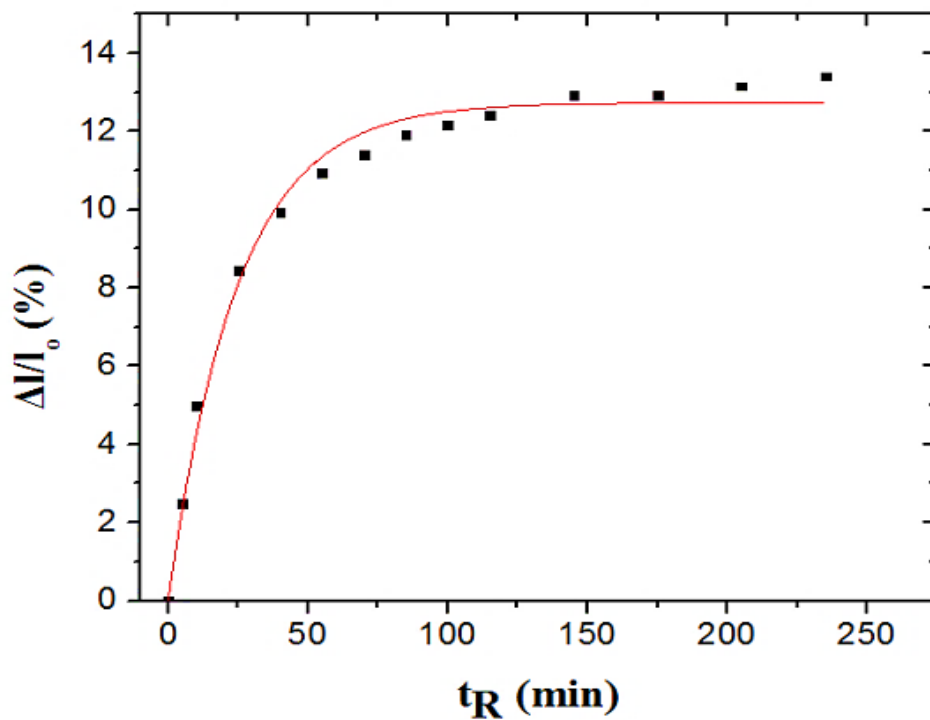
Όπου η  $L_{p,i}$  αντιπροσωπεύει την συνολική μεταβολή του μήκους λόγω των φυσικών φαινομένων για την μέχρι την χρονική στιγμή εμφάνισης χημικής συρρίκνωσης ( $t_{onset}$ ) και  $L_t$  τη συνολική μεταβολή του μήκους τη χρονική στιγμή  $t$  από την έναρξη της σταθεροποίησης.

Ομοίως, ο χρόνος εξέλιξης της κυκλοποίησης ( $t_R$ ) υπολογίζεται ως εξής:

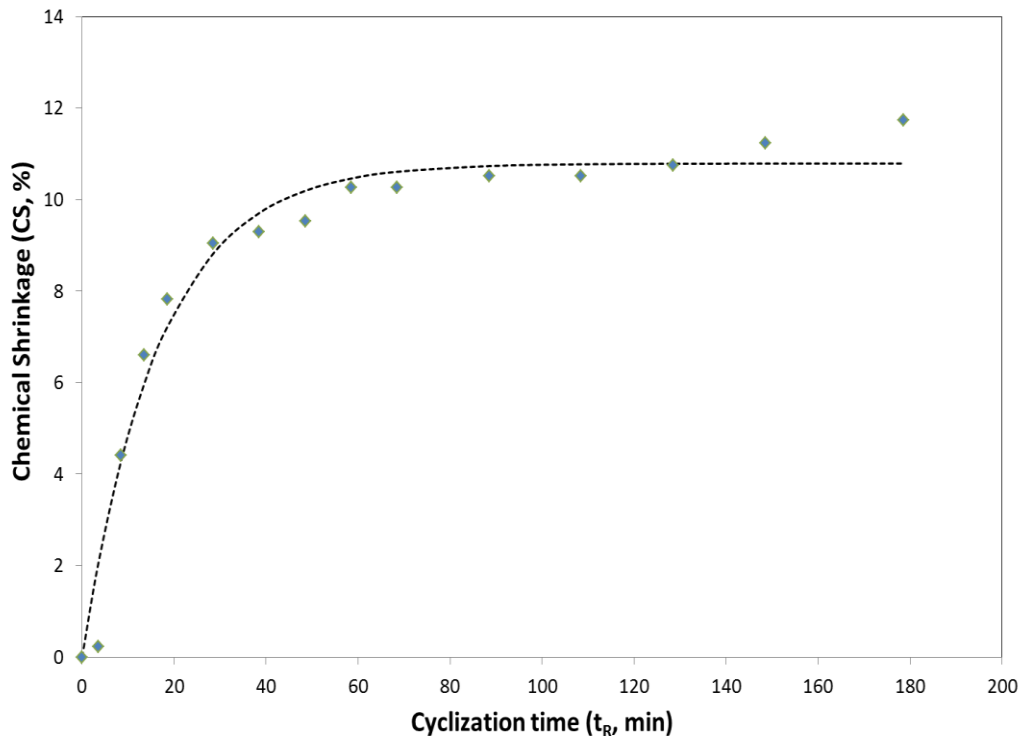
$$t_R = t - t_{onset} \quad (4)$$

Από τα κινητικά δεδομένα της κυκλοποίησης αναμένουμε μια σχέση της μορφής:

$$CS = a(1 - e^{-b \cdot t_{R0}}), \quad t_R > 0 \quad (5)$$



**Σχήμα 4.11.** Μεταβολή της χημικής συρρίκνωσης συναρτήσει του χρόνου για θερμοκρασία  $260^\circ\text{C}$  και ασκούμενο φορτίο  $150\text{g}$ .



**Σχήμα 4.12.** Εξέλιξη της χημικής συρρίκνωσης με τον χρόνο κυκλοποίησης για τις εμπορικές ίνες PAN που επεξεργάστηκαν θερμικά στην θερμοκρασία των 270 °C με ασκούμενο φορτίο 40 g.

Στο Σχήμα 4.11 και το Σχήμα 4.12 παρουσιάζεται η μεταβολή της χημικής συρρίκνωσης συναρτήσει του χρόνου της κυκλοποίησης (CS vs.  $t_R$ ) σε διαφορετική θερμοκρασία και διαφορετικό ασκούμενο φορτίο. Η παρατήρηση όμοιας συμπεριφοράς των ινών PAN ως προς τη μεταβολή της χημικής συρρίκνωσης για διαφορετικό ασκούμενο φορτίο στο Σχήμα 4.11 μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η κινητική της κυκλοποίησης δεν επηρεάζεται από την τάση. Αυτή η διαπίστωση ενισχύεται από το γεγονός ότι δεν παρουσιάζεται απόκλιση από την κινητική και σημαντική διακύμανση στις σταθερές της εξίσωσης (5) με την διαφοροποίηση της ασκούμενης τάσης. Το αποτέλεσμα αυτό αντικρούει τον ισχυρισμό ότι όσο αυξάνεται η τάση, επηρεάζεται αρνητικά η εξέλιξη της κυκλοποίησης, καθώς ο τρόπος δόνησης και η διευθέτηση των νιτριλομάδων στο μακρομόριο του PAN δεν ευνοεί την πραγματοποίησή της [4], [16], [25], [26], [27].

Η ανεξαρτησία του μετασχηματισμού της χημικής δομής από την τάση λαμβάνεται υπόψιν στη προσπάθεια σύνδεσης της χημικής συρρίκνωσης με την κατανάλωση των νιτριλομάδων μέσω μιας σχέσης αναλογίας (2<sup>η</sup> υπόθεση εργασίας). Παρακάτω, θα φανεί πώς η κυκλοποίηση συνδέεται ποσοτικά μέσω της μοντελοποίησης με τη μεταβολή του μήκους της ίνας κατά τον χημικό μετασχηματισμό της.

$$\frac{d[CN]}{dt} = -k \cdot [CN] \text{ ή } [CN] = [CN]_o \cdot e^{-k \cdot t} \quad (\text{Κινητική 1}^{\text{η}} \text{ τάξης}) \quad (5)$$

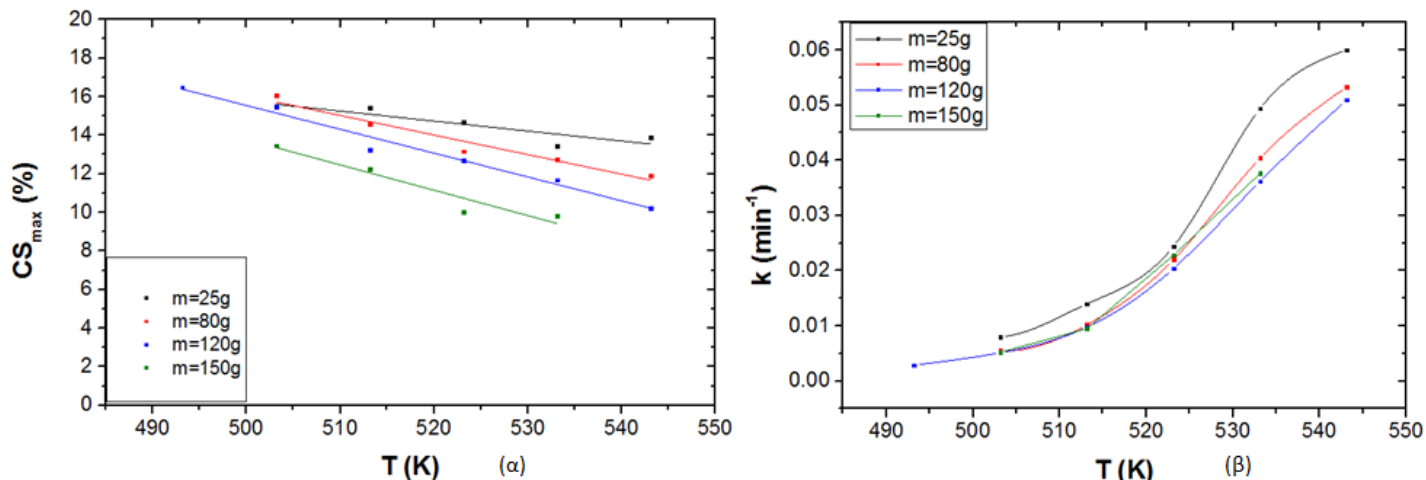
$$\frac{\Delta l}{l_o} = s \cdot ([CN]_o - [CN]) \quad (\text{Αναλογία μεταβολής μήκους-κατανάλωσης νιτριλομάδων}) \quad (6)$$

Από τον συνδιασμό των (5), (6) προκύπτει η επιθυμητή σχέση:

$$\frac{\Delta l}{l_o} = s \cdot [CN]_o (1 - e^{-k \cdot t_R}) \quad (7)$$

Η παράμετρος  $s \cdot [CN]_o$  της εξίσωσης (7) αντιπροσωπεύει το μέγιστο ποσοστό συρρίκνωσης στην ίνα PAN (%), που οφείλεται αποκλειστικά στην κυκλοποίηση ( $CS_{max}$ ), και όπως φαίνεται από την εξίσωση (7) και το Σχήμα 4.13 (α), μειώνεται με τη θερμοκρασία για δεδομένη τάση. Το γεγονός αυτό αντιτίθεται με το θεωρητικά αναμενόμενο αποτέλεσμα στην ιδανική διεργασία. Η ερμηνεία ενός τέτοιου αποτελέσματος σχετίζεται με την διαμοριακή κυκλοποίηση, που οδηγεί σε σύνδεση των μακρομορίων υπό κλίση μέσω διασταυρώσεων πλέγματος, όπου περιγραφικά το αποτέλεσμα αυτό ομοιάζει με την σχετική ολίσθηση δύο όμοιων ινών [21]. Επομένως, τα μακρομόρια λαμβάνουν και πλάγιες παραμορφώσεις εκτός από επιμήκειες, οδηγώντας σε συρρίκνωση της ίνας PAN με έναν διαφορετικό μηχανισμό από στην ενδομοριακή κυκλοποίηση [37].

Η παράμετρος  $b$  αντιστοιχεί στον ρυθμό της αντίδρασης κυκλοποίησης  $k$  για συγκεκριμένη θερμοκρασία. Σύμφωνα με την εξίσωση (7) και το Σχήμα 4.13 (β) αυξάνεται με την θερμοκρασία, ένα αποτέλεσμα αναμενόμενο αφού η γενική τάση σε μια χημική αντίδραση είναι ο ρυθμός να παρουσιάζει μια αυξητική τάση με την ανύψωση της θερμοκρασίας [32].



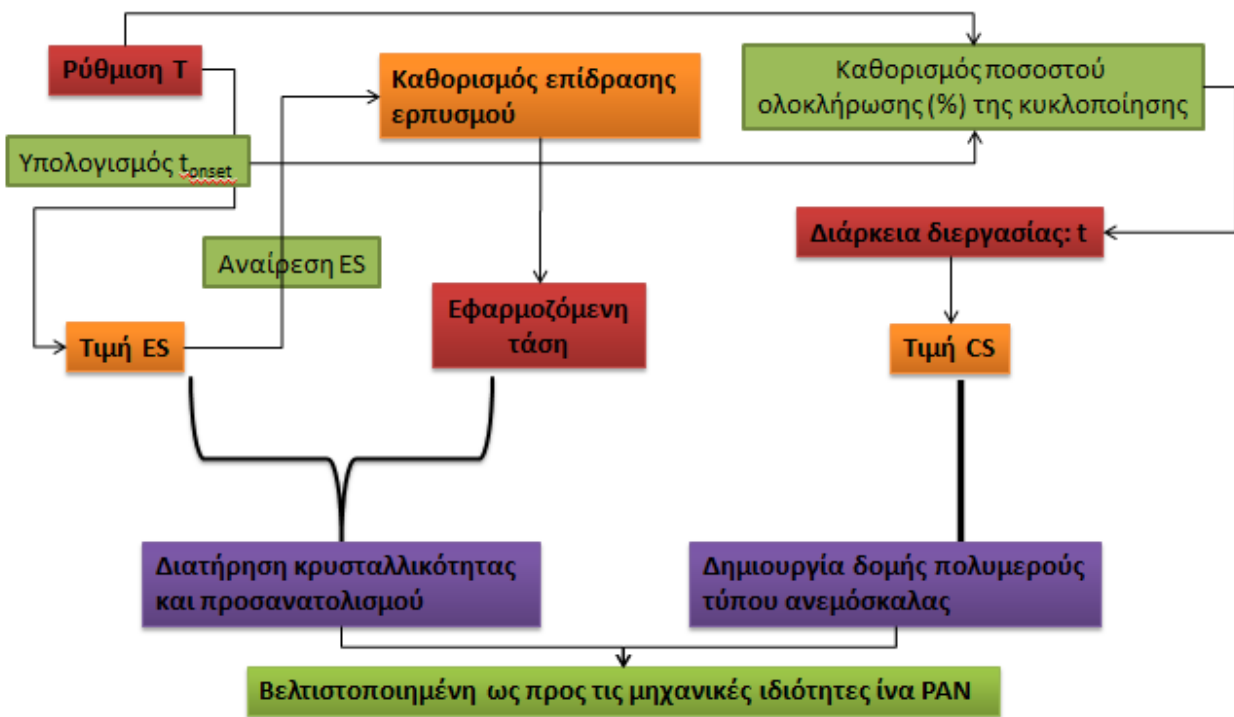
**Σχήμα 4.13.** Μεταβολή των παραμέτρων  $a$  (α) και  $b$  (β) της εξίσωσης (5) συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Λαμβάνοντας τον μέσο όρο των τιμών για την εξαγωγή της ενέργειας ενεργοποίησης και της κινητικής σταθεράς, προκύπτει η τιμή  $E_a=140.3\pm 10.6 \text{ kJ/mol}$ , που έρχεται σε συμφωνία με την υπολογιζόμενη τιμή μέσω της προσαρμογής του  $t_{onset}$  της κυκλοποίησης (εξίσωση (10)), ίση με  $131.6 \text{ kJ/mol}$ , αποκλίνοντας κατά 4.4%, ενώ υπολογίζεται και η κινητική σταθερά  $k_o=28.54\pm 2.49 \text{ min}^{-1}$ .

#### 4.5 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε οδήγησε στη δημιουργία ενός γενικευμένου μοντέλου που βασίζεται σε ένα σύνολο απλών σχέσεων που συνδέουν την μεταβολή μήκους των ινών PAN με την συνεισφορά των συνθηκών της σταθεροποίησης και την εξέλιξη της εντροπικής συρρίκνωσης, του ερπυσμού και της χημικής συρρίκνωσης. Το μοντέλο είναι ημιεμπειρικού χαρακτήρα, ενώ οι παράμετροι που εμπλέκονται ρυθμίζονται εύκολα με ακρίβεια και δεν επηρεάζονται από τη μονάδα παραγωγής ή το είδος του συμπολυμερούς PAN. Το μοντέλο αυτό θα παρέχει μια αποτελεσματική οδό για την παροχή ουσιαστικών πληροφοριών για τη διεργασία της σταθεροποίησης, όπως το ποσοστό της κυκλοποίησης, της μεταβολής μήκους που αποτελούν δύο κύρια ποιοτικά χαρακτηριστικά. Επιπλέον, θα επιτρέπει τον σχεδιασμό και τον έλεγχο μιας διεργασίας, που αποφέρει το επιθυμητό ποσοστό κυκλοποίησης και επιμήκυνσης, χωρίς να αναλύονται εις βάθος τα πολύπλοκα χημικά φαινόμενα, που καθιστούν μέχρι και σήμερα τη σταθεροποίηση μια δύσκολη διεργασία στο χειρισμό [4].

Η μοντελοποίηση των φαινομένων που διέπουν την διεργασία της σταθεροποίησης ινών PAN παρέχει, λοιπόν, τη δυνατότητα ελέγχου σε μια γραμμή παραγωγής βάσει της μεταβολής μήκους, ενώ είναι δυνατόν να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στη βελτιστοποίηση της διεργασίας ως προς τις μηχανικές ιδιότητες, και επομένως να ενισχυθούν οι πιθανότητες σύνθεσης ινών άνθρακα με υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό και μέτρο ελαστικότητας [25]. Επίσης, είναι δυνατόν να προβλεφθεί το αποτέλεσμα μιας διεργασίας σταθεροποίησης με τον προσδιορισμό των παραμέτρων τάσης, θερμοκρασίας και χρόνου παραμονής των ινών. Οι δυνατότητες του μοντέλου εκτείνονται και στην εφαρμογή του για τη βελτιστοποίηση της διεργασίας σταθεροποίησης. Στο Σχήμα 4.14. συνοψίζεται ένας προτεινόμενος αλγόριθμος εφαρμογής του μοντέλου, με στόχο την σύνθεση σταθεροποιημένων ινών PAN με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες συγκριτικά με την μητρική ίνα PAN.



*Σχήμα 4.14. Αλγόριθμος βελτιστοποίησης της διεργασίας σταθεροποίησης ως προς τις μηχανικές ιδιότητες.*

#### 4.6 Συμπεράσματα

Το σύνολο των σχέσεων που συνορίζουν το μοντέλο της σταθεροποίησης των ινών PAN δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού της  $ES_{max}$ , από την οποία υπολογίζεται η τάση που απαιτείται να εφαρμοστεί για να μην συρρικνωθεί η ίνα και επομένως να αποκτηθεί σταθεροποιημένη ίνα με βελτιωμένη δομή και μηχανικές ιδιότητες. Επίσης, η φυσική συρρίκνωση παρουσιάζει μια μικρή εξάρτηση από τον χρόνο σταθεροποίησης, καθώς προσεγγίζει σχετικά γρήγορα τη μέγιστη τιμή της. Όπως φάνηκε η  $ES_{max}$  εξαρτάται από το προσφερόμενο ποσό θερμότητας καθώς όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο μεγαλώνει η μέγιστη τιμή που μπορεί να λάβει η εντροπική συρρίκνωση. Αντίθετα, ο εκθέτης  $b$  από τη μοντελοποίηση της εντροπικής συρρίκνωσης προσδιορίστηκε σε μια σταθερή τιμή γύρω στο 2.0 σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάζεται και φαίνεται να είναι ανεξάρτητο μέγεθος από το χρόνο και τη θερμοκρασία σταθεροποίησης, ενώ πιθανόν να καθορίζεται από τη χημική σύσταση του PAN.

Για τον ερπυσμό παρατηρείται η μετάβαση σε μια μέγιστη σταθερή τιμή, λόγω της αλλαγής της θερμομηχανικής συμπεριφοράς του υλικού από θερμοπλαστικό σε θερμοσκληρυνόμενο την χρονική στιγμή κοντά στον  $t_{onset}$ . Στους  $250^{\circ}C$  παρουσιάζεται η μέγιστη τιμή της μετατόπισης των δομικών μονάδων  $\delta$ , που ανέρχεται στα  $2.40nm^3$  περίπου. Η εμφάνιση μέγιστου μπορεί καθορίζεται από δύο παράγοντες. Αρχικά, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας της κατεργασίας είναι δυνατόν να σημειώνεται μια βέλτιστη θερμοκρασία στο ρυθμό διάχυσης του οξυγόνου

ακτινικά στο PAN, και δεν εμφανίζεται το φαινόμενο της επιδερμίδας και άρα η συμπεριφορά του υλικού στη ροή του είναι ομοιόμορφη. Δεδομένης της αυξημένης διάχυσης του οξυγόνου, είναι δυνατόν ο μηχανισμός της σταθεροποίησης να αρχίσει με την οξείδωση, πρωτού δημιουργήσει ενεργά κέντρα που προάγουν την κυκλοποίηση. Επομένως, η προσδιδόμενη θερμότητα θα οδηγήσει σε συγκριτικά μεγαλύτερη επιμήκυνση της ίνας, και άρα δομικών μονάδων, σε σχέση με την αντίστοιχη στις υπόλοιπες θερμοκρασίες.

Στο κομμάτι της χημείας του PAN, η χημική συρρίκνωση αποδόθηκε στη κυκλοποίηση των νιτριλίων του PAN, ενώ ξεκινά να πραγματοποιείται με υστέρηση την χρονική στιγμή  $t_{\text{onset}}$ , η οποία καθορίζεται από τη θερμοκρασία της σταθεροποίησης. Περιγράφεται σαν φαινόμενο από κινητική αντίδρασης πρώτης τάξης για το δεδομένο συμπολυμερές PAN, ενώ φάνηκε ότι η τάση δεν επηρεάζει την κινητική του φαινομένου.

#### **4.7 Ανάδειξη κατευθύνσεων για μελλοντική έρευνα**

Στις μέρες μας, έχει δωθεί βαρύτητα στη μείωση του κόστους σύνθεσης των ινών άνθρακα από το πρώτο βήμα που είναι το συνθετικό μονοπάτι του PAN ή εναλλακτικές πρόδρομες ενώσεις με μικρότερο κόστος από το PAN, ως και το τελευταίο βήμα που είναι η ανθρακοποίηση [4], [8], [9], [10]. Ωστόσο, αυτές οι μελέτες έχουν μακροπρόθεσμο χαρακτήρα. Το ρεαλιστικό σενάριο για άμεσα οικονομικά ωφέλη από τη μείωση του κόστους της διεργασίας και το αντίστοιχο διάθεσης των ινών άνθρακα με βάση το PAN, σχετίζεται με το στάδιο της σταθεροποίησης. Ως γνωστόν η σταθεροποίηση έχει υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις για εκτεταμένο χρονικό διάστημα, συνήθως 1-3h [4], [8], [9]. Σε αυτή τη κατεύθυνση, είναι επιθυμητό να βρεθεί ένας εναλλακτικός σχεδιασμός της σταθεροποίησης ως προς τις παραμέτρους ή τα στάδια σταθεροποίησης ώστε να συντίθενται ίνες άνθρακα με ίδιο επίπεδο μηχανικών αντοχών, αλλά σε μικρότερο χρονικό διάστημα, με χρήση σταδίων της χαμηλότερης δυνατής θερμοκρασίας για να επιτευχθούν ίδιες μετατροπές. Η εφαρμογή του μοντέλου στη βελτιστοποίηση της διεργασίας σταθεροποίησης μέσω των εκτιμητριών σχέσεων θα ήταν δυνατόν να παρέχει αρχικές τιμές για τις παραμέτρους της σταθεροποίησης που θα βελτιστοποιηθούν, οι οποίες βρίσκονται πιο κοντά στις βέλτιστες παραμέτρους, και επομένως να επιταχυνθεί η σύγκλιση στη βέλτιστη τιμή.

Η μελέτη της αποδόμησης του PAN κατά τη θερμική σταθεροποίηση θα παρείχε χρήσιμες πληροφορίες για την βελτίωση της διεργασίας. Μια πιο ήπια θερμική διεργασία θα συνεισέφερε στον περιορισμό των επαγόμενων εξώθερμων γεγονότων λόγω της αφυδρογόνωσης, της κυκλοποίησης και της οξείδωσης. Αυτά οδηγούν σε μεγαλύτερο ρυθμό σχηματισμού και ακανόνιστη εκπομπή απαερίων, στα οποία περιλαμβάνονται και δομές άνθρακα που αποκολλώνται από το μόριο του PAN και δημιουργούν ατέλειες δόμησης, ενώ, ενισχύουν τις αντιδράσεις αποικοδόμησης της ίνας κατά την ανθρακοποίηση [4], [10]. Σαν αποτέλεσμα, η διεξαγωγή μιας μελέτης εξέλιξης των φαινομένων υποβάθμισης και του μηχανισμού τους μπορεί να συνδράμει στην αύξηση του ποσοστού σε περιεχόμενο άνθρακα μετά το στάδιο της ανθρακοποίησης και να συνεισφέρει θετικά στις μηχανικές ιδιότητες.

Ακόμη, μέσω δοκιμών εφελκυσμού και χρήσης Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σαρώσεως (SEM), είναι δυνατόν να προσδιοριστούν οι μηχανικές ιδιότητες του σταθεροποιημένου υλικού και η μεταβολή της διαμέτρου στις διαφορετικές συνθήκες σταθεροποίησης. Με αυτόν τον τρόπο θα μπορούσε να καταστεί δυνατή η μοντελοποίηση της εξέλιξης της πυκνότητας με τη μεταβολή του μήκους των ινών PAN ή και της προόδου της κυκλοποίησης μέσω της μελέτης Πυκνομετρίας. Δηλαδή, θα συσχετιζόταν η πυκνότητα για μια συγκεκριμένη κατεργασία σταθεροποίησης με την μεταβολή της διατομής και με τη χρήση του λόγου Poisson θα μπορούσε να γίνει ο συσχετισμός με τη μεταβολή του μήκους και αποτελεσματικά με τη πρόοδο της κυκλοποίησης μέσω του θεωρητικού μοντέλου που αναπτύχθηκε.

Επίσης, θα ήταν χρήσιμο κατά τη διερεύνηση για την βελτιστοποίηση της διεργασίας να προσδιοριστεί η έκταση του φαινομένου της επιδερμίδας και πώς αυτό επηρεάζεται από τις παραμέτρους της σταθεροποίησης, θερμοκρασία, χρόνο σταθεροποίηση και εφαρμοζόμενη τάση, ενώ ακόμη ενδιαφέρον παρουσιάζει ο τρόπος με τον οποίο η διαστρωμάτωση αυτή επιδρά στη δομή των συντιθέμενων ινών άνθρακα. Ακόμη, μέσω δοκιμών εφελκυσμού, μπορεί να συγκριθεί αν η δομή που θα προσδιοριστεί με τα βέλτιστα χαρακτηριστικά θα αποδώσει τις ίνες με τις μέγιστες μηχανικές ιδιότητες, τόσο σε επίπεδο σταθεροποιημένων ινών, όσο και σε επίπεδο ινών άνθρακα.

## 5 Αξιολόγηση του μοντέλου και της διεργασίας οξειδωτικής θερμικής σταθεροποίησης μέσω τεχνικών χαρακτηρισμού

### 5.1 Ανάλυση FT-IR

Η επίδραση των διαφορετικών θερμικών κατεργασιών στην δομή των σταθεροποιημένων ινών PAN μελετήθηκε μέσω της φασματοσκοπικής μεθόδου FT-IR και την μελέτη του προκύπτοντος φάσματος εκπομπής. Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των ινών ήταν η τεχνική της παστίλιας KBr, δεδομένου ότι το μαύρο χρώμα μετά τη σταθεροποίηση και η ανθρακική φύση του σταθεροποιημένου υλικού, που οδηγεί σε υψηλά ποσοστά απορρόφησης της ακτινοβολίας. Για αυτόν τον λόγο τα φάσματα που λαμβάνονται από τη πρότυπη διάταξη ATR με κρύσταλλο διαμαντιού δεν ενδείκνυται για χαρακτηρισμό των σταθεροποιημένων ινών PAN [17], [42]. Η εμφάνιση ανάποδω κορυφών ή εκτεταμένων καμπυλών χωρίς κορυφές, που δεν επιτρέπουν να ερμηνευτούν τα φάσματα, παρατηρήθηκε αντίστοιχα στις περιπτώσεις όπου η μέτρηση διεξήχθη με τη μέθοδο ATR με κρύσταλλο διαμαντιού ή γερμανίου.

Εν προκειμένω, για τον φασματοσκοπικό χαρακτηρισμό επιλέχθηκε η τεχνική της παστίλιας KBr, με την οποία αντιμετωπίζονται τα παραπάνω προβλήματα. Η προετοιμασία των δειγμάτων σε μορφή παστίλιας για τον χαρακτηρισμό, αποτελεί ένα σημαντικό βήμα, καθώς συνεισφέρει στην ανάλυση των αποτελεσμάτων. Πρώτη προϋπόθεση που πρέπει να ικανοποιείται είναι η απαίτηση σε περιεκτικότητα 1-2 wt% ώστε τα αποτελέσματα να είναι δυνατόν να ποσοτικοποιηθούν μέσω του νόμου Beer-Lambert. Τα δείγματα των ινών παρασκευάστηκαν σε μορφή παστίλιας με χρήση του άλατος βρωμιούχου καλίου (KBr), που δεν αποδίδει φάσμα στην περιοχή του υπερύθρου, με αναλογία 2:200 κατά βάρος ως προς το KBr, αφού τόσο το δείγμα, όσο και το άλας έχουν υποστεί πρότερη ξήρανση στους 80°C για τρεις ώρες. Το βήμα ξήρανσης ακολουθείται από λειοτρίβιση των δύο στερεών ουσιών, με ανάμειξη προς ομογενοποίηση της σύστασης της προκύπτουσας σκόνης πριν την εισαγωγή της στη πρέσα μορφοποίησης.

Τα φάσματα που μετρήθηκαν και χαρακτηρίστηκαν δεν προέρχονται απαραίτητα από κατεργασία σταθερής ασκούμενης τάσης, αλλά είναι δυνατόν να διαφέρει η τάση, καθώς θεωρείται ότι η επίδραση της ασκούμενης τάσης στην ίνα δεν επηρεάζει τον μετασχηματισμό της χημικής δομής της σταθεροποιημένης ίνας [31], [37]. Κατά την εξέλιξη της σταθεροποίησης θεωρητικά αναμένεται σημαντική μείωση στις κορυφές του νιτριλίου και των μεθυλενομάδων για κυματάρθμους στα 2240 και 2924  $\text{cm}^{-1}$ , αντίστοιχα, λόγω των αντιδράσεων κυκλοποίησης και αφυδρογόνωσης. Στον τριπλό δεσμό άνθρακα-αζώτου πραγματοποιείται διάρρηξη, με τον ακόλουθο σχηματισμό συζευγμένου διπλού δεσμού, ενώ κατά την αφυδρογόνωση μειώνονται τα διαθέσιμα υδρογόνα των μεθυλενομάδων με την συμβολή του οξυγόνου στην απομάκρυνσή τους με τη μορφή υδρατμών, οδηγώντας στον σχηματισμό συζευγμένου διπλού δεσμού άνθρακα-άνθρακα. Όπως επιβεβαιώνεται πειραματικά παρακάτω από τα αναλυθέντα φάσματα του φασματοσκοπικού χαρακτηρισμού FT-IR, η αφυδρογόνωση είναι η χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα με μεγαλύτερη απόδοση για θερμοκρασίες κάτω των 200°C, ενώ η κυκλοποίηση



φαίνεται να κυριαρχεί σε ρυθμό σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ανάλογα με τη ρυθμιζόμενη θερμοκρασία της κατεργασίας, είναι πιθανός ο εκχειρισμός του επιθυμητού χημικού φαινομένου, έτσι ώστε μετά το πέρας της διεργασίας σταθεροποίησης η ίνα που θα αποκτηθεί να έχει την επιθυμητή χημική δομή, δηλαδή, τη βέλτιστη για την σύνθεση ινών άνθρακα (υψηλών μηχανικών ιδιοτήτων).

Ο πίνακας που ακολουθεί περιλαμβάνει τις προσδιοριζόμενες κορυφές στο PAN πριν τη σταθεροποίηση και μετά την θερμική κατεργασία.

**Πίνακας 5.1. Κύριες κορυφές στο φάσμα του FT-IR [2], [5], [17], [43].**

Κύριες κορυφές του φάσματος FT-IR πριν την σταθεροποίηση		Κύριες κορυφές του φάσματος FT-IR μετά την σταθεροποίηση	
Δεσμοί	Κυματάρθιος (cm <sup>-1</sup> )	Δεσμοί	Κυματάρθιος (cm <sup>-1</sup> )
Ασύμμετρη δόνηση νCH <sub>x</sub>	2924	Ασύμμετρη δόνηση νCH <sub>x</sub>	2924
Συμμετρική δόνηση νC≡N	2239	Συμμετρική δόνηση νC≡N	2239
C=NH	2107	C=NH	2107
νC=O	1725	νC=O	1725
Εφελκυστική δόνηση-δόνηση κάμψης, νCH <sub>2</sub>	1446	νC=C ασύμμετρη δόνηση	1658
νC-H δόνηση κάμψης και νCH <sub>2</sub> δόνηση σείσης	1361	νC=C, νC=N	1583
νC-H δόνηση κάμψης	1262	Εφελκυστική δόνηση-δόνηση κάμψης νCH <sub>2</sub>	1446
νC-O	1162	νC-H δόνηση κάμψης και νCH <sub>2</sub> δόνηση σείσης	1357
C-C δόνηση συστροφής	1068	νC-H δόνηση κάμψης	1262
=C-H	804	νC-O	1163
	535	C-OH	1097
		C-C δόνηση συστροφής	1064
		=C-H	804

Η πληροφορία που παρέχει η φασματοσκοπική μέθοδος FT-IR είναι η κατάλληλη για τη μελέτη του σχηματισμού και της κατανάλωσης των χημικών δεσμών κατά την πρόοδο της σταθεροποίησης, για να μελετηθούν οι αντιδράσεις που έχουν πραγματοποιηθεί και η έκτασή τους.

Το φάσμα FT-IR που λαμβάνεται με τη τεχνική της παστίλιας KBr. μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο της προόδου των αντιδράσεων της σταθεροποίησης και να εκτιμηθεί ποια είναι η κυριαρχούσα αντίδραση σε κάθε θερμοκρασιακό στάδιο. Αυτό πραγματοποιείται μέσω των

δεικτών κυκλοποίησης (CI) και του λόγου νιτριλομάδων προς μεθυλενομάδων ( $r_{nm}$ ), εφόσον οι κορυφές δεν παρουσιάζουν μεγάλο πλάτος έκτασης [4], [44]:

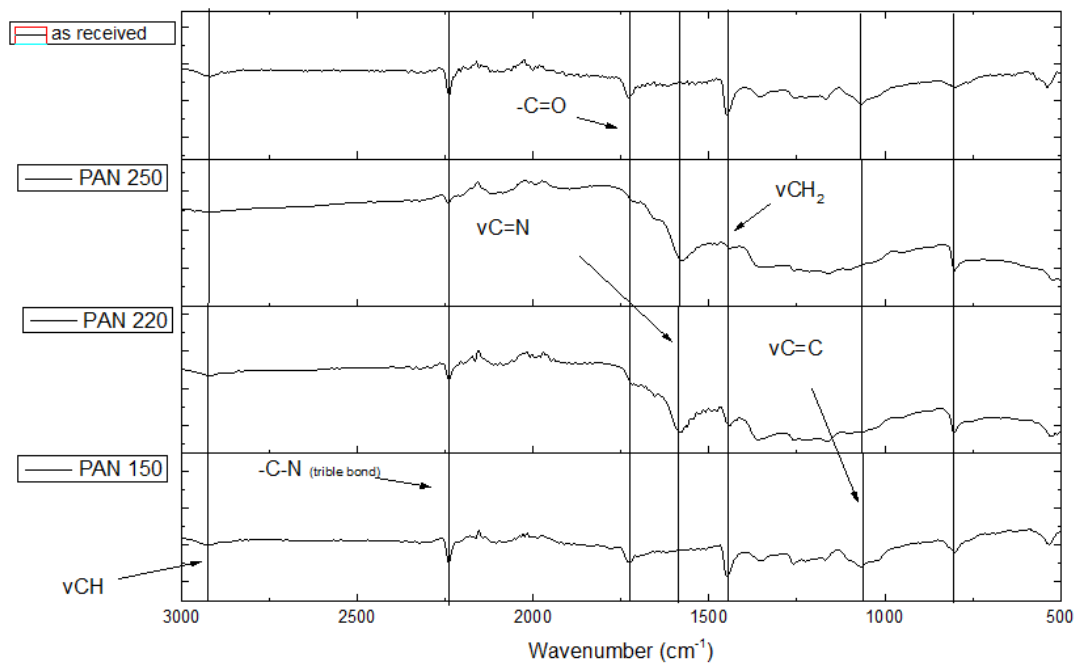
$$CI = \frac{I_c}{I_c + I_n} \quad (6)$$

$$r_{nm} = \frac{\left(\frac{I_n}{I_m}\right)_{treated}}{\left(\frac{I_n}{I_m}\right)_{pristine}} \quad (7)$$

όπου  $I_c$ ,  $I_n$  και  $I_m$  είναι οι εντάσεις των κορυφών στα  $1,600$  (συζευγμένοι διπλοί δεσμοί),  $2,240\text{cm}^{-1}$  (νιτριλομάδες) και  $2,940\text{cm}^{-1}$  (μεθυλενομάδες), αντίστοιχα [31].

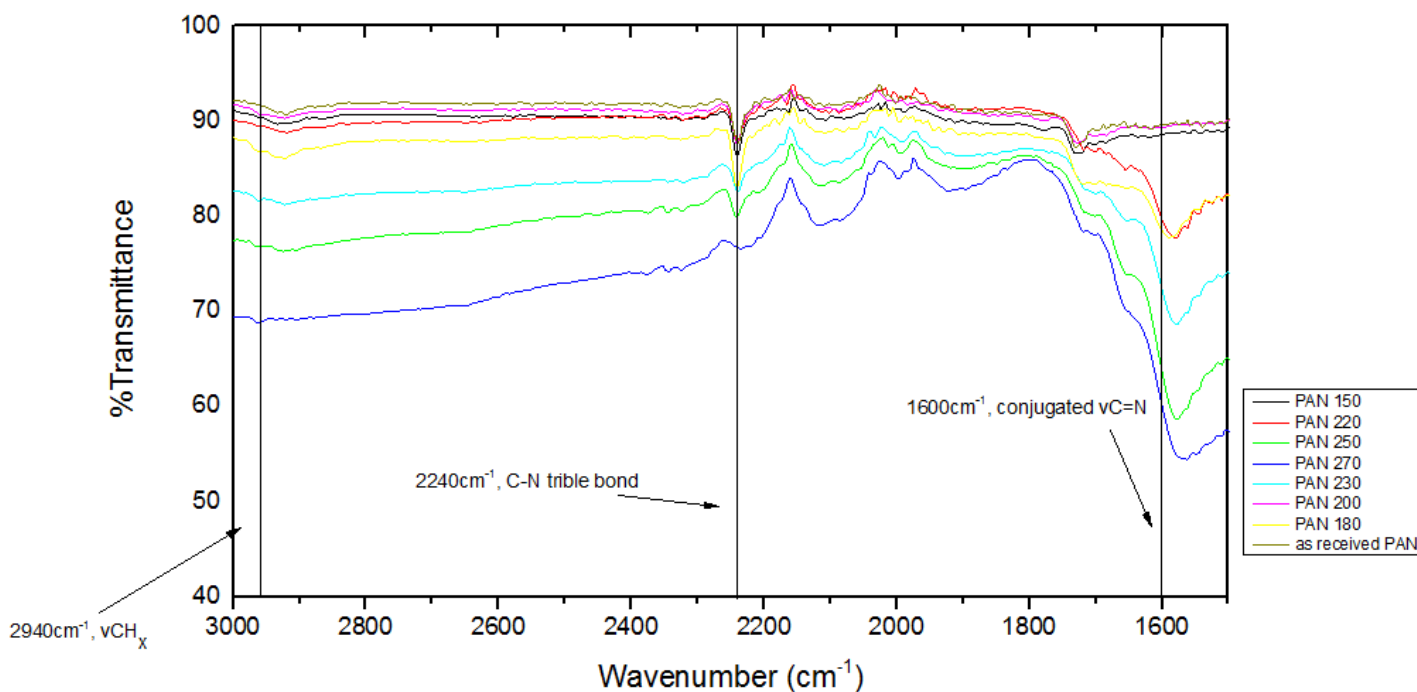
### 5.1.1 Ανάλυση FT-IR για τις θερμικά κατεργασμένες ίνες PAN υπό τάση 150 g

Το Σχήμα 5.1 αναπαριστά χαρακτηριστικά φάσματα FT-IR των σταθεροποιημένων ινών PAN. Τα κύρια συμπεράσματα που εξάγονται από το φάσμα δεν διαφέρουν σημαντικά σε σχέση με τους δεσμούς που σχηματίζονται κατά τη σταθεροποίηση (Πίνακας 5.1). Δηλαδή, αυξάνοντας την θερμοκρασία κατεργασίας παρατηρείται συστηματική μείωση των κορυφών των μεθυλενομάδων στα  $2940\text{cm}^{-1}$  και των νιτριλομάδων στα  $2240\text{cm}^{-1}$ , ενώ η κορυφή των καρβονυλίων στα  $1740\text{cm}^{-1}$  αυξάνεται λόγω των αντιδράσεων οξείδωσης. Επίσης, ο σχηματισμός συζευγμένων διπλών δεσμών άνθρακα-άνθρακα και άθρακα-αζώτου γίνεται αισθητός γύρω στα  $1600\text{cm}^{-1}$ , με την ένταση να αυξάνεται με την θερμοκρασία της κατεργασίας.



**Σχήμα 5.1.** Το φάσμα FT-IR για τις εμπορικές ίνες PAN πριν και μετά το στάδιο της σταθεροποίησης στους  $150\text{ }^\circ\text{C}$  (5h),  $220\text{ }^\circ\text{C}$  (4h),  $250\text{ }^\circ\text{C}$  (2h) για ασκούμενο φορτίο 150gr.

Συγκρίνοντας τα φάσματα στους 150°C και τους 200°C, μια εντονότερη μείωση παρατηρείται στις μεθυλενομάδες σε σχέση με τις νιτριλομάδες ( $-C\equiv N$ ), που υποδεικνύει μια μεγαλύτερη έκταση της αντίδρασης αφυδρογόνωσης σε σχέση με την κυκλοποίηση στην περιοχή των 150-200°C. Οι κορυφές στα  $1382\text{ cm}^{-1}$  και  $1219\text{ cm}^{-1}$ , κυρίως οφείλονται σε δεσμό άνθρακα-υδρογόνου ( $C-H$ ), που δεν θα έπρεπε υπό φυσιολογικές συνθήκες να εντοπίζονται στις θερμικά σταθεροποιημένες ίνες. Στο εύρος του  $670\text{ cm}^{-1}$ , ανιχνεύονται ορισμένες αλλαγές, αλλά δεν σχετίζονται με χημικές αλλαγές των ινών PAN κατά την οξειδωτική θερμική επεξεργασία τους. Θεωρείται ότι οφείλεται η εμφάνιση κορυφών στην συγκεκριμένη περιοχή λόγω δύο διαφορετικών δεσμών, των CN και C-CN.



**Σχήμα 5.2.** Συγκριτικό φάσμα FT-IR των δειγμάτων από την πρώτη σειρά πειραμάτων σταθεροποίησης των εμπορικών ινών PAN για το θερμοκρασιακό εύρος 150- 270°C στη περιοχή του φάσματος από  $3100\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ .

Σε μια πλήρως ολοκληρωμένη διεργασία σταθεροποίησης, είναι αναμενόμενη η μείωση στην ένταση των εμφανιζόμενων κορυφών γύρω στα  $2243\text{-}2246\text{ cm}^{-1}$  (κυκλοποίηση) και  $2926\text{-}2935\text{ cm}^{-1}$  (αφυδρογόνωση) έως και η πλήρης εξαφάνισή τους. Με την εξαφάνιση της κορυφής στα  $2246\text{ cm}^{-1}$  υπάρχει ισχυρή ένδειξη ποσοτικής ολοκλήρωσης της κυκλοποίησης. Αυτή η τάση φαίνεται και στο Σχήμα 5.2 με την αύξηση της θερμοκρασίας. Διαπιστώνεται, ακόμη, μια μετατόπιση όλων των κορυφών του φάσματος, με εμφάνιση ανάποδων κορυφών, που οφείλεται στη μεγάλη απορρόφηση της ακτινοβολίας από τις σταθεροποιημένες ίνες.

**Πίνακας 5.2.** Τιμές των δεικτών  $r_{nm}$  και  $CI$  όπως υπολογίστηκαν από το φάσμα του FT-IR μέσω του νόμου Lambert-Beer για τις εμπορικές ίνες PAN της πρώτης σειράς πειραμάτων.

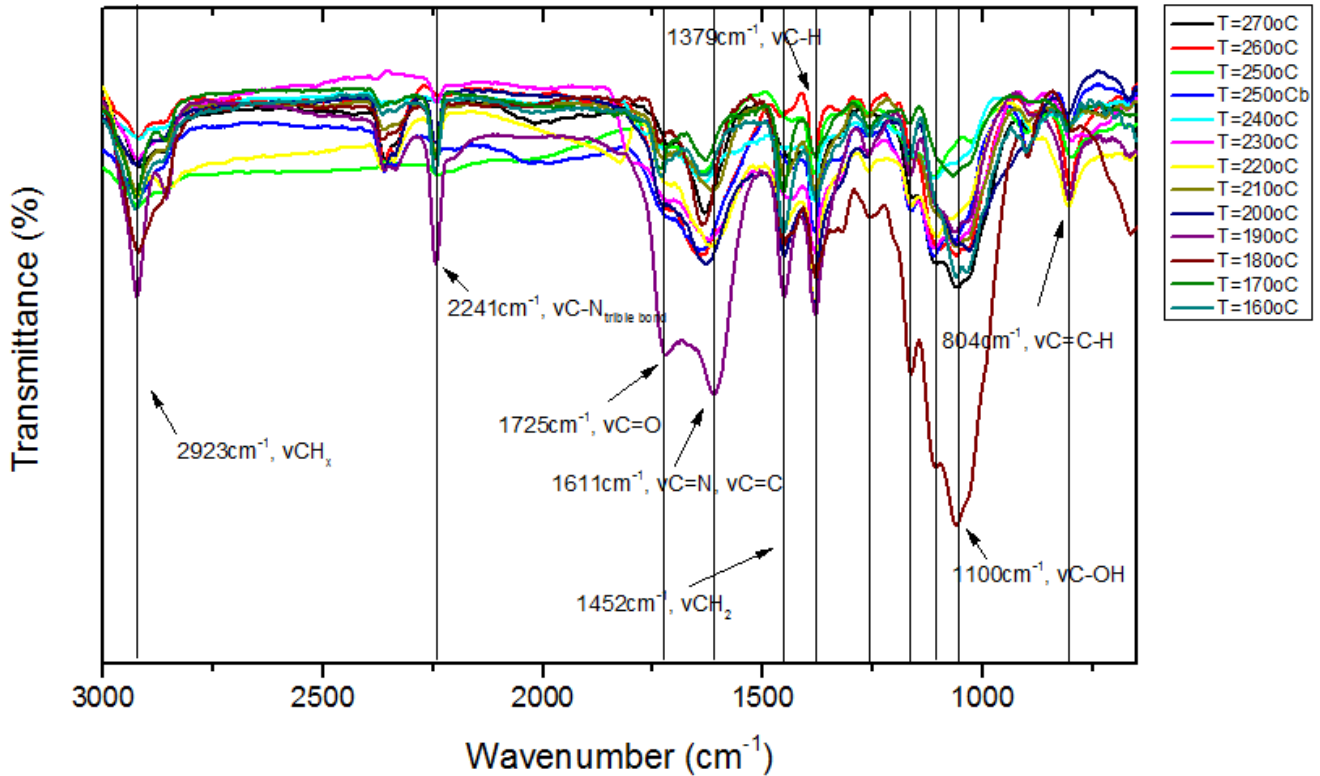
Συνθήκες σταθεροποίησης		Δείκτες κατεργασίας	
θερμοκρασία (°C)	χρόνος (min)	$r_{nm}$	CI
150	300	0.95	0.00
170	1590	1.56	0.04
180	250	1.52	0.06
190	1440	0.67	0.49
200	360	4.98	0.47
210	240	1.85	0.41
220	240	1.01	0.45
230	250	0.46	0.73
240	240	1.86	0.82
250	120	2.07	0.78
260	255	2.72	0.90
270	180	0.21	0.87

Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται οι συνθήκες και οι τιμές των δεικτών κατεργασίας που υπολογίζονται από το φάσμα FT-IR των ινών PAN. Είναι ξεκάθαρο βάσει των δεικτών CI και  $r_{nm}$  ότι η ανάπτυξη συζευγμένων δεσμών δεν είναι δυνατή κάτω από τους 170°C, ενώ κάτω από τους 190°C είναι αμελητέα. Δεδομένου ότι το χρώμα των επεξεργασμένων ινών έχει μετατραπεί σε κίτρινο στις δεδομένες συνθήκες σταθεροποίησης, υποδεικνύεται η χαμηλή πρόοδος της αφυδρογόνωσης και ο σχηματισμός συζευγμένων δεσμών C=C σε μικρό βαθμό [2]. Αυξάνοντας την θερμοκρασία κατεργασίας (για ίδιο χρόνο σταθεροποίησης), ο δείκτης αρωματικότητας CI έχει αυξητική τάση, όπως είναι αναμενόμενο βάσει της θεωρίας της κινητικής των χημικών αντιδράσεων και της προσέγγισης του μοντέλου για τη κυκλοποίηση [2].

Όταν οι ίνες PAN σταθεροποιούνται στους 190°C για μεγάλο χρονικό διάστημα, εκτός από την αφυδρογόνωση, αρχίζουν να πραγματοποιούνται και αντιδράσεις κυκλοποίησης, όπως φαίνεται και από τις τιμές των δεικτών που εξάγονται από το FT-IR. Γενικά, για κατεργασία πάνω από τους 200°C, ο δείκτης  $r_{nm}$  αποκτά τιμή άνω του 1, λαμβάνοντας, ωστόσο, υπόψιν ότι για τον υπολογισμό του δείκτη, η κορυφή των συζευγμένων διπλών δεσμών περιλαμβάνει τόσο στην αφυδρογόνωση όσο και στην κυκλοποίηση. Η ραγδαία μείωση του δείκτη  $r_{nm}$  στην θερμοκρασιακή περιοχή των 200-230°C υποδεικνύει την συνεισφορά των αντιδράσεων κυκλοποίησης στον σχηματισμό συζευγμένων διπλών δεσμών που γίνεται ακόμα πιο σημαντική σε σχέση με τη συνεισφορά της αφυδρογόνωσης για σταθεροποίηση σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Πάνω από τους 240°C, ο CI παρουσιάζει ακόμα μεγαλύτερες τιμές, ενισχύοντας την ένδειξη ότι οι αντιδράσεις κυκλοποίησης τείνουν να ολοκληρωθούν ποσοτικά. Η πρόοδος των αντιδράσεων κυκλοποίησης επηρεάζει τη γεωμετρία του δεσμού του νιτριλίου στα 2240cm<sup>-1</sup> (γίνεται πιο ευρεία η κορυφή) και σαν αποτέλεσμα να επηρεάζονται οι τιμές  $r_{nm}$  για την εκτίμηση χρήση του στην εκτίμηση της αλληλουχίας των χημικών αντιδράσεων.

### 5.1.2 Ανάλυση FT-IR για τις εμπορικές ίνες PAN υπό τάση 300g

Κατά την δεύτερη σειρά πειραμάτων μελετήθηκε η επίδραση της ασκούμενης τάσης στην χημική δομή της θερμικώς κατεργασμένης ίνας. Τα δοκίμια με ασκούμενο φορτίο 300gr χαρακτηρίστηκαν μέσω της φασματοσκοπίας υπεράυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FT-IR), με τη τεχνική των παστίλιων KBr. Ο Πίνακας 5.2 χρησιμοποιήθηκε για να μελετηθεί ο σχηματισμός και η λύση των χημικών δεσμών κατά την μετατροπή της πολυμερικής ίνας PAN στη σταθεροποιημένη της μορφή για διαφορετικές θερμοκρασίες.



**Σχήμα 5.3.** Φάσμα FT-IR για τα υπό μελέτη δοκίμια της δεύτερης πειραματικής σειράς για το θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 160°C και 270°C για ασκούμενο φορτίο 300gr.

Το φάσμα FT-IR που απεικονίζεται στο Σχήμα 5.3 παρουσίασε μια προοδευτική μείωση της έντασης του τριπλού δεσμού της νιτριλομάδας, με παράλληλη μείωση των μεθυλενομάδων στην μοριακή αλυσίδα. Παράλληλα, με την αύξηση της θερμοκρασίας, ο σχηματισμός των συζευγμένων διπλών δεσμών C=N και C=C παρατηρείται με την κορυφή στη περιοχή των 1600cm<sup>-1</sup>, μαζί με τις πολικές ομάδες της καρβοξυλομάδας of C=O (1730cm<sup>-1</sup>), και C-OH (1100cm<sup>-1</sup>) που σχηματίστηκαν και είναι χαρακτηριστικά των θερμοσταθεροποιημένων ιών PAN σε οξειδωτικό μέσο [5]. Τέλος, με την εμφάνιση του χαρακτηριστικού δεσμού C=C-H στα περίπου 806cm<sup>-1</sup> πιστοποιεί την αποτελεσματικότητα της επεξεργασίας, εφόσον αποτελεί το αποτύπωμα των αντιδράσεων της σταθεροποίησης, που αποδίδεται στην αντίδραση του

τριμερισμού της νιτριλομάδας και σε διαμοριακό επίπεδο (δομή τριαζίνης), πιστοποιώντας την επιτυχία της διεργασίας σταθεροποίησης [11].

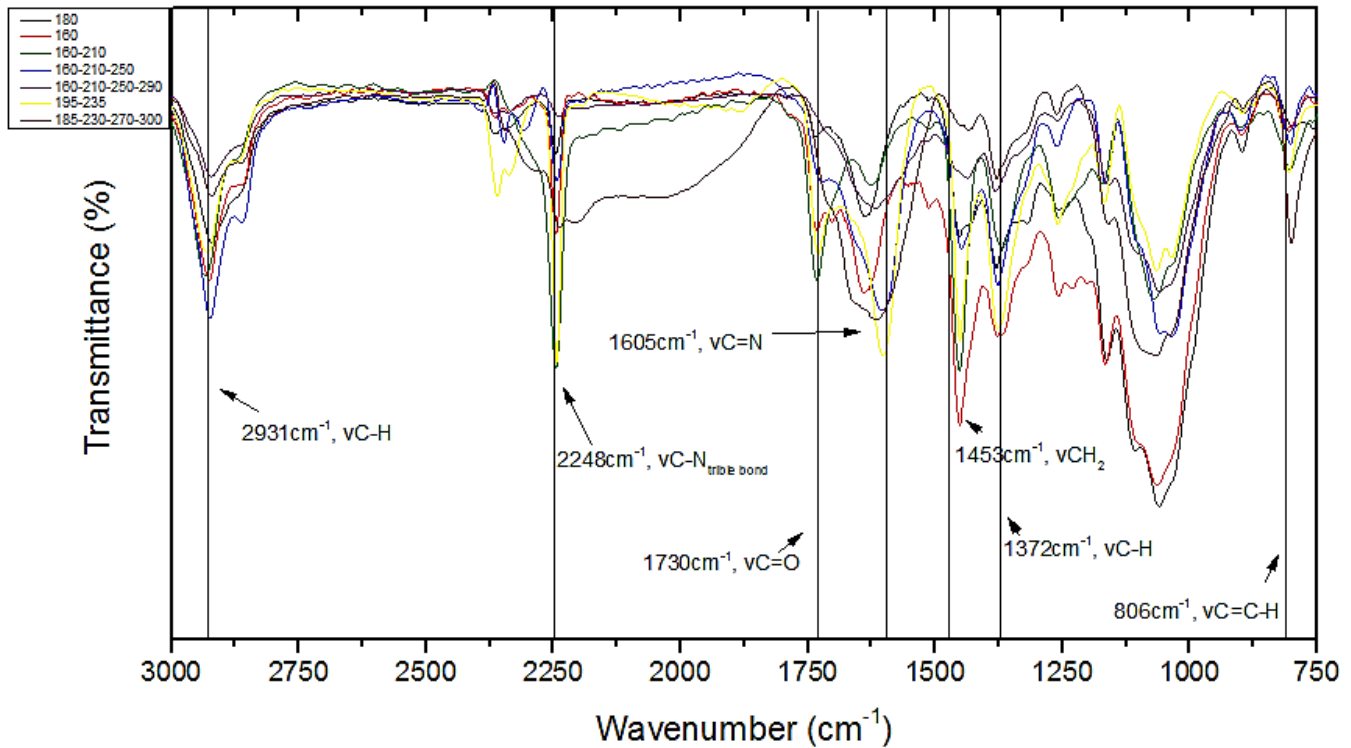
**Πίνακας 5.3.** Τιμές των δεικτών επεξεργασίας  $r_{nm}$  και  $CI$  όπως εξήχθησαν από το φάσμα FT-IR μέσω του νόμου Lambert-Beer's για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN.

Θερμοκρασία Σταθεροποίησης (°C)	CI	$r_{nm}$	Αξιοσημείωτα αποτελέσματα
160	0.43	2.50	Οξείδωση και Αμφοδρογόνωση πιθανή παρουσία κυκλοποιημένων δομών μικρής έκτασης
170	0.44	1.91	
190	0.65	2.24	Μερική ολοκλήρωση της κυκλοποίησης Κυρίαρχο φαινόμενο η αφυδρογόνωση
200	0.64	2.97	
210	0.64	1.84	
230	0.83	0.99	Ολοκλήρωση της κυκλοποίησης
240	0.91	0.74	
250	0.94	0.44	
260	0.97	0.41	
270	0.98	0.11	

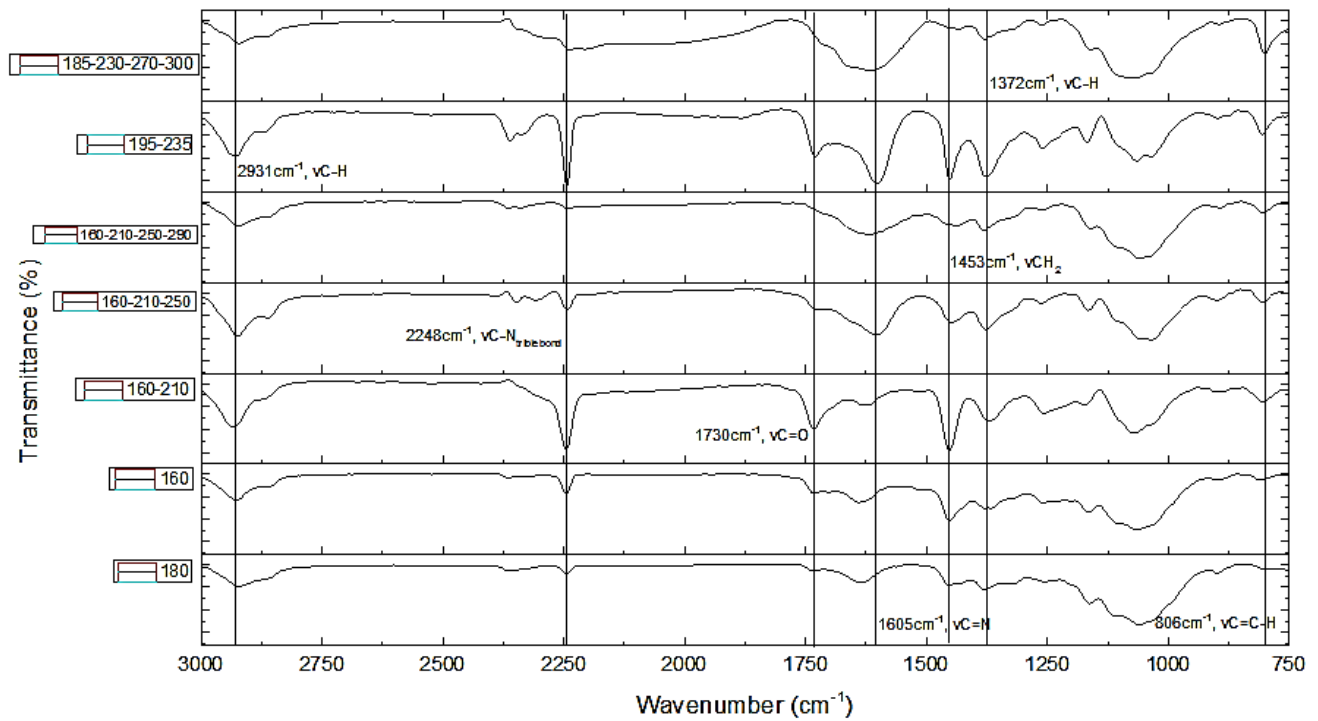
### 5.1.3 Ανάλυση FT-IR της πολυσταδιακής σταθεροποίησης

Η ανάλυση FT-IR χρησιμοποιείται για την διερεύνηση της έκτασης των χημικών αντιδράσεων για κάθε στάδιο που διεξάγεται η σταθεροποίηση (Πίνακας 3.1-συνθήκες σταθεροποίησης), ώστε να εκτιμηθεί ποια χημικά φαινόμενα και σε ποιο βαθμό πραγματοποιούνται. Η τεχνική παστίλιας KBr και η προετοιμασία δείγματος που περιγράφηκε, εφαρμόστηκε για τον φασματοσκοπικό χαρακτηρισμό των ινών.

Στο Σχήμα 5.4, Σχήμα 5.5 παρουσιάζονται τα φάσματα FT-IR των επεξεργασμένων ινών PAN, ενώ οι κύριες κορυφές συνοψίζονται σε πινακοποιημένη μορφή (Πίνακας 5.1). Παρατηρείται ότι αυξάνοντας την ένταση των συνθηκών της κατεργασίας, δηλαδή, την θερμοκρασία ή/και την χρονική διάρκεια, οι εντάσεις των κορυφών στα  $2931\text{cm}^{-1}$  και  $2248\text{cm}^{-1}$  (μεθυλενομάδες και νιτριλομάδες, αντίστοιχα) μειώνονται με τις αντίστοιχες στην περιοχή των  $1730\text{cm}^{-1}$  και  $1605\text{cm}^{-1}$  (καρβονυλομάδες και συζευγμένοι διπλοί δεσμοί  $-\text{C}=\text{C}-$  και  $-\text{C}=\text{N}-$ , αντίστοιχα) να εμφανίζονται και προοδευτικά να αυξάνονται σε ένταση με τη θερμοκρασία.



Σχήμα 5.4. Φάσμα FT-IR πολυσταδιακής θερμικής επεξεργασίας ινών PAN σε προβολή.



Σχήμα 5.5. Φάσμα FT-IR πολυσταδιακής θερμικής επεξεργασίας ινών PAN σε παράλληλη παράθεση.

Στο Σχήμα 5.4 και Σχήμα 5.5 απεικονίζονται τα ακόλουθα φαινόμενα:

- Μείωση στην ένταση της κορυφής των μεθυλενομάδων τόσο στα  $2931\text{cm}^{-1}$ , όσο και στις κορυφές των  $1372\text{cm}^{-1}$  και  $1262\text{cm}^{-1}$ , λόγω των αντιδράσεων αφυδρογόνωσης κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου της σταθεροποίησης
- Μείωση στην ένταση της κορυφής του τριπλού δεσμού του καρβονιλίου  $-\text{C}\equiv\text{N}-$  παράλληλα με τον σχηματισμό των συζευγμένων διπλών δεσμών του  $\text{C}=\text{N}$  και  $\text{C}=\text{C}$ , έπειτα από το πέρας του κάθε σταδίου σταθεροποίησης, με την εμφάνιση των κορυφών τους περίπου στα  $1600\text{cm}^{-1}$  σαν απόρεια των αντιδράσεων κυκλοποίησης και αφυδρογόνωσης που ολοκληρώνονται με τη λήξη του δευτέρου σταδίου της διεργασίας.
- Αύξηση στην ένταση και επομένως στο πληθος των καρβονυλομάδων λόγω της αντίδρασης οξείδωσης κατά τη διάρκεια του τρίτου σταδίου της σταθεροποίησης
- Μια προοδευτικά ισχυρότερη κορυφή κάνει την εμφάνισή της στα στάδια της επεξεργασίας στα  $806\text{cm}^{-1}$ , και εμφανίζεται σε όλες τις πολυσταδιακές κατεργασίες, αποτελώντας χαρακτηριστικό μιας επιτυχούς διεργασίας σταθεροποίησης
- Οι κορυφές στα  $1382\text{cm}^{-1}$  και  $1219\text{cm}^{-1}$ , αποδίδονται κυρίως στους δεσμούς άνθρακα-υδρογόνου  $-\text{C}-\text{H}-$ , που εξασθενίζουν με την πρόοδο της διεργασίας σταθεροποίησης των ινών PAN.

**Πίνακας 5.4.** Υπολογισμός του δείκτη κυκλοποίησης (CI) και ο λόγος νιτριλίων προς μεθυλενίων ( $r_{nm}$ ) για κάθε στάδιο της οξειδωτικής θερμικής διεργασίας σταθεροποίησης.

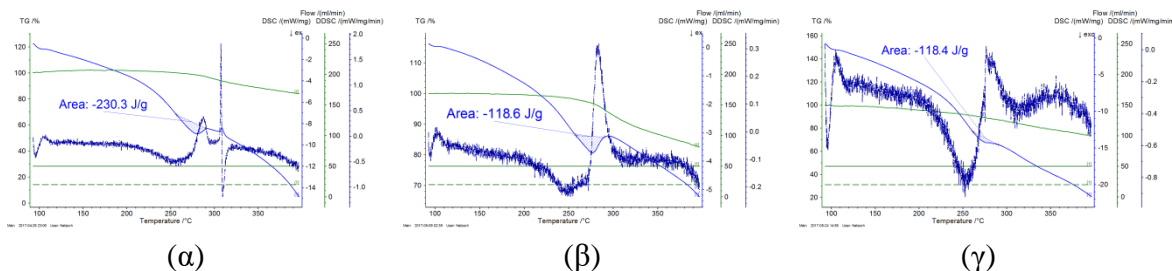
Δείγματα	CI	$r_{nm}$	Ερμηνεία
160 °C	0.24	2.40	Αφυδρογόνωση (πιθανόν συζευγμένες δομές μικρού μήκους, κορυφή στα $1630\text{cm}^{-1}$ )
160 – 210 °C	0.22	3.82	Αφυδρογόνωση+κυκλοποίηση (σε μικρότερη έκταση)
160 – 210 – 250 °C	0.69	1.34	κυκλοποίηση (κυρίως)
160 – 210 – 250 – 290 °C	0.86	0.57	Μη ολοκληρωμένη κυκλοποίηση (πιθανόν να μην έχει ολοκληρωθεί η σταθεροποίηση)
180 °C	0.62	1.01	Αφυδρογόνωση+κυκλοποίηση (πιθανόν συζευγμένες δομές μικρού μήκους, κορυφή στα $1630\text{cm}^{-1}$ )
195 – 235 °C	0.51	5.10	Αφυδρογόνωση+κυκλοποίηση (σε μικρότερη έκταση)
185 – 230 – 270 – 300 °C	0.84	1.45	Μη ολοκληρωμένη κυκλοποίηση (πιθανόν να μην έχει ολοκληρωθεί η σταθεροποίηση)

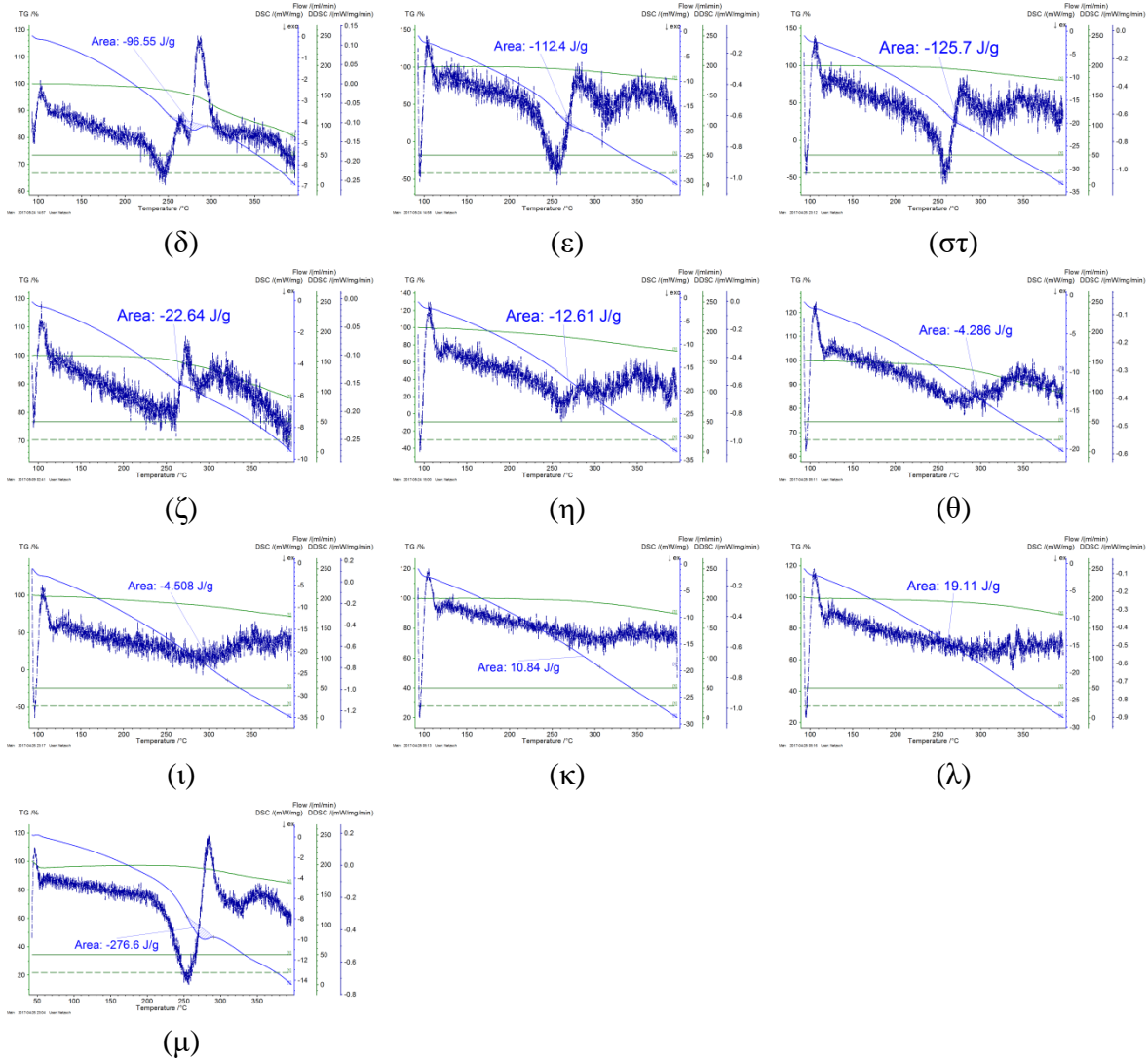


Ο Πίνακας 5.4 συνδράμει στην εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τον μηχανισμό της κυκλοποίησης στα διαφορετικά στάδια. Η αφυδρογόνωση πραγματοποιείται πιο έντονα σε θερμοκρασίες κάτω των 200°C, ενώ από τους 180°C αρχίζει να πραγματοποιείται και η αντίδραση της κυκλοποίησης, η οποία προοδευτικά με την αύξηση της θερμοκρασίας αρχίζει να γίνεται κυρίαρχη αντίδραση σε σχέση με την αφυδρογόνωση. Η πρόοδος της αντίδρασης κυκλοποίησης αυξάνεται για θερμική κατεργασία σε υψηλότερες θερμοκρασίες, καθώς ο ρυθμός της κυκλοποίησης είναι άξουσα συνάρτηση της θερμοκρασίας ( κεφάλαιο 4.4). Δεδομένου ότι η αντίδραση αφυδρογόνωσης ξεκινά να πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες και συνεχίζει να εξελίσσεται καθ'όλη τη διάρκεια της διεργασίας σταθεροποίησης, αναμενόταν αύξηση του δείκτη  $r_{nm}$ , που λόγω της παράλληλης εξέλιξης της κυκλοποίησης και τη σύγχρονη μείωση της έντασης της κορυφής του νιτριλίου, επηρεάζεται η τιμή του υπολογιζόμενου δείκτη. Με την μελέτη του Πίνακας 5.4, μπορεί να επισημανθεί ότι η θερμοκρασία των 230°C είναι το σημείο στο οποίο η αντίδραση κυκλοποίησης πραγματοποιείται σε ικανοποιητικό βαθμό. Είναι ακόμη σημαντικό να αναφερθεί ότι και οι δύο επεξεργασίες που παρουσιάζονται (Πίνακας 5.4), δεν έχουν μεγιστοποιηθεί ως προς την πρόοδο της κυκλοποίησης, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στην ιδιομορφία της πολυσταδιακής διεργασίας, όπου οι ίνες εξέρχονταν για την εναλλαγή από ένα στάδιο χαμηλότερης θερμοκρασίας σταθεροποίησης σε ένα υψηλότερης, και επομένως ο χρόνος επώασης της κυκλοποίησης ήταν αυξημένος.

## 5.2 Θερμική Ανάλυση των ινών PAN

Η θερμική ανάλυση του PAN πραγματοποιήθηκε μέσω του συνδυασμού θερμικών τεχνικών χαρακτηρισμού, της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, της θερμοβαρυσμετρικής ανάλυσης και της διαφορικής θερμοβαρυσμετρικής ανάλυσης (DSC-TGA-DTG). Οι ίνες PAN που χαρακτηρίστηκαν, σταθεροποιήθηκαν υπό φορτίο 300g, για 4h στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 160°C και 270°C, για να εξεταστεί η επίδραση της θερμοκρασίας στη πρόοδο των αντιδράσεων της σταθεροποίησης, αλλά και της κυκλοποίησης ξεχωριστά. Ο ρυθμός θέρμανσης ρυθμίστηκε στους 5°C/min, σε συνθετικό αέρα και σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου, αντίστοιχα, με παροχή κάθε φορά ρυθμισμένη στα 50ml/min.





**Σχήμα 5.6.** Συνδιαστική θερμική ανάλυση DSC-TGA-DTG των ινών PAN που σταθεροποιήθηκαν σε θερμοκρασία (α) 160°C, (β) 170°C, (γ) 180°C, (δ) 190°C, (ε) 200°C, (στ) 210°C, (ζ) 220°C, (η) 230°C, (θ) 240°C, (ι) 250°C, (κ) 260°C, (λ) 270°C (μ) μη-σταθεροποιημένη, σε συνθετικό αέρα με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/min στο θερμοκρασιακό εύρος 100-400 °C.

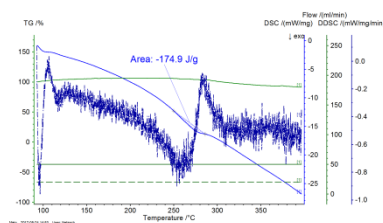
Η θερμική ανάλυση που παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.6, πραγματοποιήθηκε ώστε να προσδιοριστεί η ενθαλπία που απελευθερώνεται μέσω των εξώθερμων αντιδράσεων της σταθεροποίησης, δηλαδή, της αφυδρογόνωσης, της κυκλοποίησης και της οξείδωσης που είναι δυνατόν να αποτελέσει δείκτη ολοκλήρωσης των αντιδράσεων αυτών και άρα ένα μέτρο εκτίμησης της επάρκειας των συνθηκών σταθεροποίησης. Η ποσοτικοποίηση του δείκτη σταθεροποίησης (Stabilization Index-SI) γίνεται με τον λόγο της διαφοράς της μεταβολής της ενθαλπίας λόγω των εξώθερμων φαινομένων της σταθεροποίησης στην ένα πριν υποστεί θερμική κατεργασία, με την αντίστοιχη μετά την εκάστοτε θερμική επεξεργασία, προς την αρχική ενθαλπία σταθεροποίησης. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης συνοψίζονται στον Πίνακα 5.5.

*Πίνακας 5.5. Ομαδοποίηση των αποτελεσμάτων της θερμικής ανάλυσης των ινών PAN σε οξειδωτικό μέσο.*

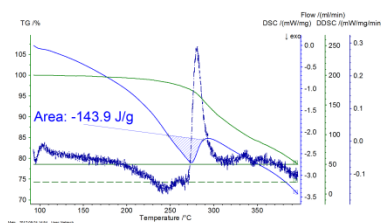
Θερμοκρασία σταθεροποίησης (°C)	$\Delta H_{\text{συνολικό}}$ (J/g)	Stabilization Index (SI)
Ανεπεξέργαστη ίνα	276.6	0.0%
160	230.3	16.7%
170	118.6	57.1%
180	118.4	57.2%
190	96.6	65.1%
200	112.4	59.4%
210	125.7	54.6%
220	22.6	91.8%
230	12.6	95.4%
240	4.3	98.4%
250	4.5	98.4%
260	10.8	96.1%
270	19.1	93.1%

Από τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνεται ότι η πρόοδος των αντιδράσεων της σταθεροποίησης αυξάνεται με τη θερμοκρασία της διεργασίας, με μέγιστο ποσοστό μετατροπής στους 240 και 250°C. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες υπάρχει μια μικρή μείωση στο ποσοστό της προόδου των αντιδράσεων, πιθανόν λόγω της παράλληλης δράσης υποβάθμισης της δομής, λόγω του μεγάλου ποσού θερμότητας που προσφέρεται και του υψηλότερου ρυθμού απαγωγής αέριων παραπροϊόντων στον όγκο της ίνας PAN.

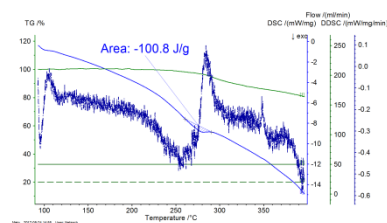
Παρακάτω συνοψίζεται ο θερμικός χαρακτηρισμός που πραγματοποιήθηκε σε αδρανή ατμόσφαιρα, σύμφωνα με τις συνθήκες μέτρησης που προαναφέρθηκαν. Ο δείκτης κυκλοποίησης (Cyclization Index-CI) υπολογίστηκε με όμοια τρόπο με τον δείκτη SI.



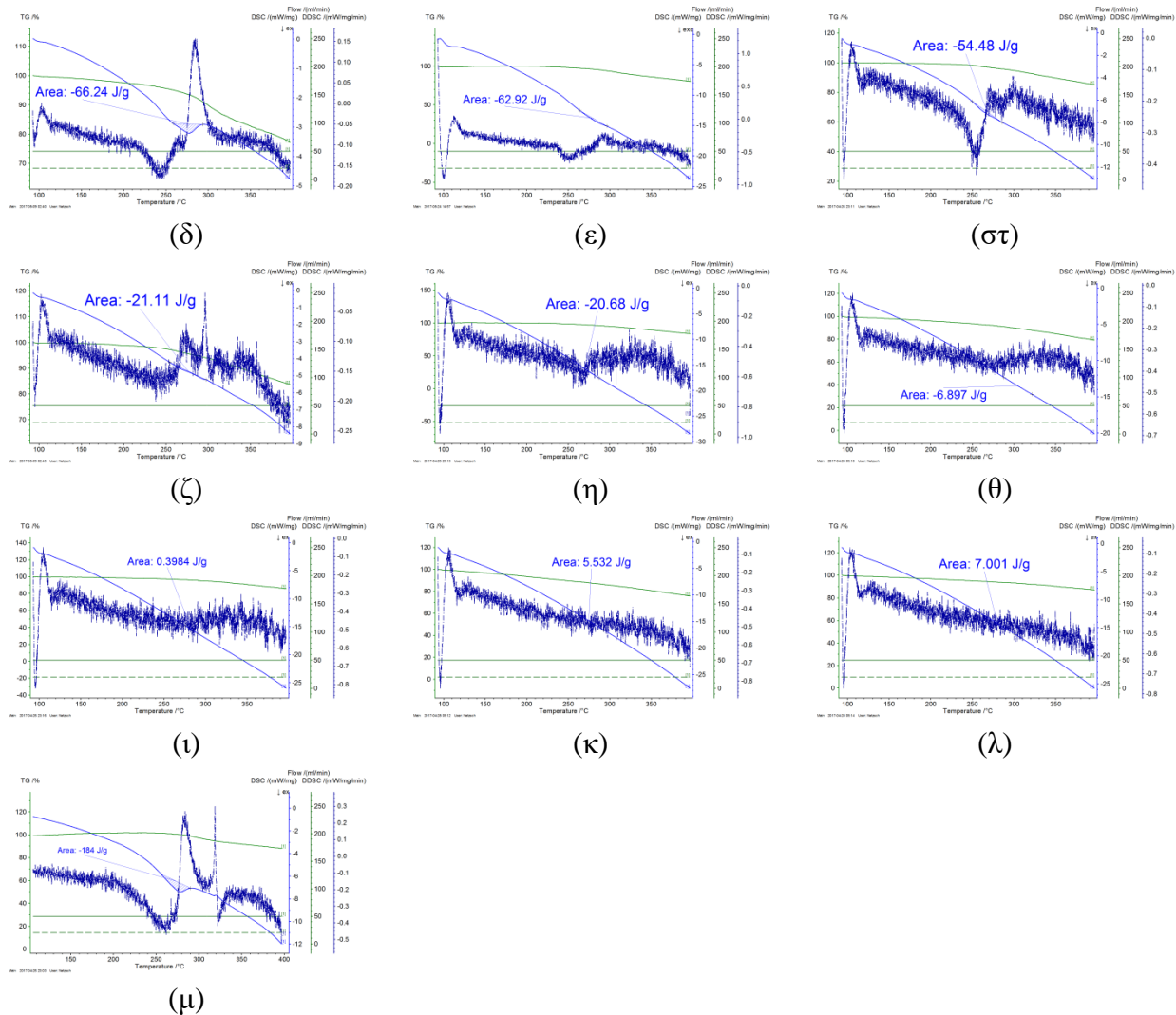
(α)



(β)



(γ)



**Σχήμα 5.7.** Συνδιαστική θερμική ανάλυση DSC-TGA-DTG των ινών PAN που σταθεροποιήθηκαν σε θερμοκρασία (α)  $160^{\circ}\text{C}$ , (β)  $170^{\circ}\text{C}$ , (γ)  $180^{\circ}\text{C}$ , (δ)  $190^{\circ}\text{C}$ , (ε)  $200^{\circ}\text{C}$ , (στ)  $210^{\circ}\text{C}$ , (ζ)  $220^{\circ}\text{C}$ , (η)  $230^{\circ}\text{C}$ , (θ)  $240^{\circ}\text{C}$ , (ι)  $250^{\circ}\text{C}$ , (κ)  $260^{\circ}\text{C}$ , (λ)  $270^{\circ}\text{C}$  (μ) μη-σταθεροποιημένη, σε αδρανή ατμόσφαιρα  $\text{N}_2$  με ρυθμό θέρμανσης  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  στο θερμοκρασιακό εύρος  $100\text{-}400^{\circ}\text{C}$ .

Η θερμική ανάλυση σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου που παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.7, πραγματοποιήθηκε ώστε να προσδιοριστεί η ενθαλπία που απελευθερώνεται, η οποία απουσία  $\text{O}_2$  οφείλεται μόνο στις αντιδράσεις ενδομοριακής και διαμοριακής κυκλοποίησης (εξώθερμο φαινόμενο) [4], [10]. Ως γνωστόν, το  $\text{O}_2$  διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο μηχανισμό της αφυδρογόνωσης και είναι προφανώς απαραίτητο για την οξείδωση, και επομένως η απουσία του αναστέλλει τις παραπάνω αντιδράσεις [2], [4], [11], [15]. Ακόμη, η επιβεβαίωση ότι υπό αδρανείς συνθήκες παρακολουθείται αποκλειστικά εξέλιξη της κυκλοποίησης έρχεται από το TGA, όπου παρατηρείται στο σημείο καμπής του DTG ότι η εξώθερμη κορυφή περιοχή του DSC συνοδεύεται από αμελητέα απώλεια βάρους, που είναι χαρακτηριστικό της αντίδρασης κυκλοποίησης [5]. Συμπερασματικά, από την ενθαλπία προσδιορίζεται στη συνέχεια ο δείκτης

κυκλοποίησης (Cyclization Index, CI), ένα μέγεθος κρίσιμο για την επιτυχία της σταθεροποίησης, που προσδιορίστηκε μέσω του μοντέλου, αλλά και μέσω της φασματοσκοπίας υπερέθρου, τα οποία θα παρουσιαστούν από κοινού στη συνέχεια. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης συνοψίζονται παρακάτω (Πίνακας 5.6).

*Πίνακας 5.6. Ομαδοποίηση των αποτελεσμάτων της θερμικής ανάλυσης των ινών PAN σε αδρανές μέσο.*

Θερμοκρασία σταθεροποίησης (°C)	$\Delta H_{\text{κυκλοποίησης}}$ (J/g)	Cyclization Index (CI)
---	184	---
160	174.9	4.9%
170	143.9	21.8%
180	100.8	45.2%
190	66.2	64.0%
200	62.9	65.8%
210	54.5	70.4%
220	21.1	88.5%
230	20.7	88.8%
240	6.9	96.3%
250	0.4	99.8%
260	5.5	97.0%
270	7	96.2%

Στη περίπτωση της μελέτης της εξέλιξης της κυκλοποίησης με τη θερμοκρασία, φαίνεται μια όμοια τάση με την εξέλιξη των αντιδράσεων σταθεροποίησης με σταθερή αύξηση, ενώ παρατηρείται το μέγιστο στους 250°C. Σε μεγαλύτερη θερμοκρασία υπάρχει ελαφριά μείωση, που ωστόσο, εφόσον η μετατροπή υπερβαίνει το 95%, μπορεί να θεωρηθεί ποσοτική η ολοκλήρωση της κυκλοποίησης.

Από τη διερεύνηση τόσο σε οξειδωτικό, όσο και σε αδρανές μέσο με την εφαρμογή των θερμικών τεχνικών χαρακτηρισμού, φαίνεται ότι η βέλτιστη θερμοκρασία σταθεροποίησης ως προς της πρόοδο των εξώθερμων αντιδράσεων είναι οι 250°C.

Παράλληλα, μέσω της θερμικής ανάλυσης σε αδρανή ατμόσφαιρα μπορούν ακόμα να εξαχθούν κινητικά δεδομένα για την αντίδραση της κυκλοποίησης, με βάση τα μοντέλα των Kissinger και Ozawa [4], [16], [41], [44].

$$\text{Μοντέλο Kissinger} \quad \ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T_p} + \ln\left(\frac{A \cdot R}{E_a}\right) \quad (8)$$

$$\text{Μοντέλο Ozawa} \quad \log(\beta) = \log\left(\frac{A \cdot E_a}{R \cdot G(a)}\right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T_p} \quad (9)$$

Παράγοντας συχνότητας  $A$  
$$A = \frac{\beta \cdot E_a}{R \cdot T_p^2} \cdot e^{\frac{E_a}{R \cdot T_p}}$$
 (10)

όπου,

$\beta$ : ο ρυθμός θέρμανσης σε K/min

$T_p$ : η θερμοκρασία στην οποία το εξώθερμο της αντίδρασης της κυκλοποίησης παρουσιάζει μέγιστο

$G(a)$ : μια συνάρτηση της αντίδρασης κυκλοποίησης που σχετίζεται με το μηχανισμό που ακολουθείται

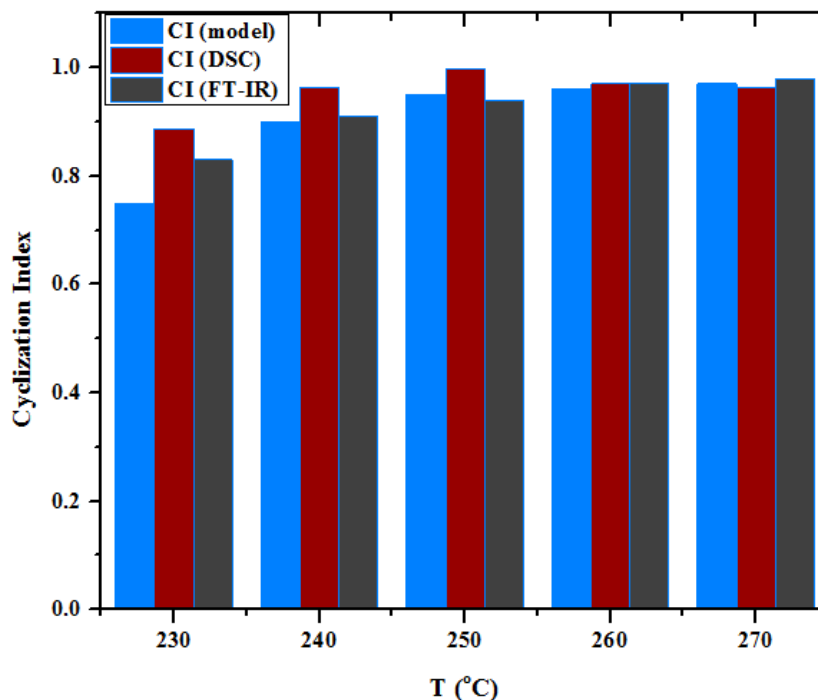
**Πίνακας 5.7.** Σύνοψη των κινητικών δεδομένων που εξήχθησαν για την κυκλοποίηση με βάση διαφορετικά κινητικά μοντέλα.

Κινητικά Δεδομένα Κυκλοποίησης	$E_a$ (kJ/mol)	$A$ (min <sup>-1</sup> )
Θεωρητικό μοντέλο	140.3	28.54
Kissinger	49.8	5990.71
Ozawa	29.9	44.48

Από τα αποτελέσματα της περιγραφής της κινητικής της κυκλοποίησης μέσω DSC, με βάση τα κινητικά μοντέλα Kissinger και Ozawa, φαίνεται ότι το μοντέλο υπερεκτιμά την ενέργεια ενεργοποίησης της κυκλοποίησης, ενώ η κινητική σταθερά έρχεται σε σχετική συμφωνία με το μοντέλο Ozawa, εφόσον στο μοντέλο του Kissinger η κινητική σταθερά διαφέρει δύο τάξεις μεγέθους. Ωστόσο, βιβλιογραφικά αναφέρεται μια ενέργεια ενεργοποίησης για την αντίδραση της κυκλοποίησης, που είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την υπολογιζόμενη μέσω του DSC με την εφαρμογή των δύο μοντέλων. Η τιμή της ανέρχεται στα 153.2 kJ/mol για την αυτοκαταλυόμενη κυκλοποίηση, και στα 110.3 kJ/mol για την όξινα καταλυόμενη, που σαφώς σαν τιμές έρχονται σε συμφωνία με την τιμή που υπολογίζεται μέσω του μοντέλου [13].

### 5.2.1 Συμβολή των χαρακτηρισμών DSC, FT-IR στην εκτίμηση της προόδου της κυκλοποίησης για τον έλεγχο του μοντέλου

Οι τιμές των δεικτών προόδου της κυκλοποίησης που υπολογίσθηκαν από τις μετρήσεις DSC και FT-IR, συγκρίνονται με τον υπολογιζόμενο βαθμό προόδου της κυκλοποίησης μέσω του μοντέλου, που περιγράφεται στο κεφάλαιο 4.4. Στη συνέχεια κατασκευάστηκε ένα συγκριτικό γράφημα των μεθόδων για διάφορες θερμοκρασίες σταθεροποίησης που παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.8.



**Σχήμα 5.8.** Συγκριτικό γράφημα του ποσοστού προόδου της κυκλοποίησης στο θερμοκρασιακό εύρος των 230-270°C με χρόνο παραμονής 4h, όπως αυτό εκτιμήθηκε μέσω του θεωρητικού μοντέλου και των χαρακτηρισμών FT-IR, DSC.

Από το γράφημα αυτό φαίνεται ακολουθία των αποτελεσμάτων των χαρακτηρισμών FT-IR και DSC με τα εξαγόμενα αποτελέσματα μέσω του μοντέλου. Το γεγονός αυτό σκιαγραφεί την δυνατότητα του μοντέλου στις υψηλές θερμοκρασίες της σταθεροποίησης να προσδιορίζει την πρόοδο της κυκλοποίησης, χωρίς να την υπερεκτιμά, αλλά η εικόνα που σχηματίζεται να είναι αντιπροσωπευτική των ποσοτικών αποτελεσμάτων μέσω των τεχνικών χαρακτηρισμού.

### 5.3 Χαρακτηρισμός των σταθεροποιημένων ινών PAN με Οπτική Μικροσκοπία (OM)

Από τα πειράματα σταθεροποίησης επιλέχθηκαν με τυχαία δειγματοληψία τέσσερις ίνες το σύνολο των 169 δειγμάτων που προέκυψαν από διαφορετικές συνθήκες σταθεροποίησης, ώστε να μελετηθεί η διακύμανση της κυκλικότητας των διατομών των μονοϊνιδίων PAN κατά την θερμική κατεργασία, ώστε μετέπειτα να είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί με αξιοπιστία ο χαρακτηρισμός SEM για την εκτίμηση της διατομής της συνολικής ίνας, ώστε ο υπολογισμός των μηχανικών ιδιοτήτων μέσω της δοκιμής του εφελκυσμού να είναι αντιπροσωπευτικός.

#### 5.3.1 Προετοιμασία δείγματος για Οπτική Μικροσκοπία

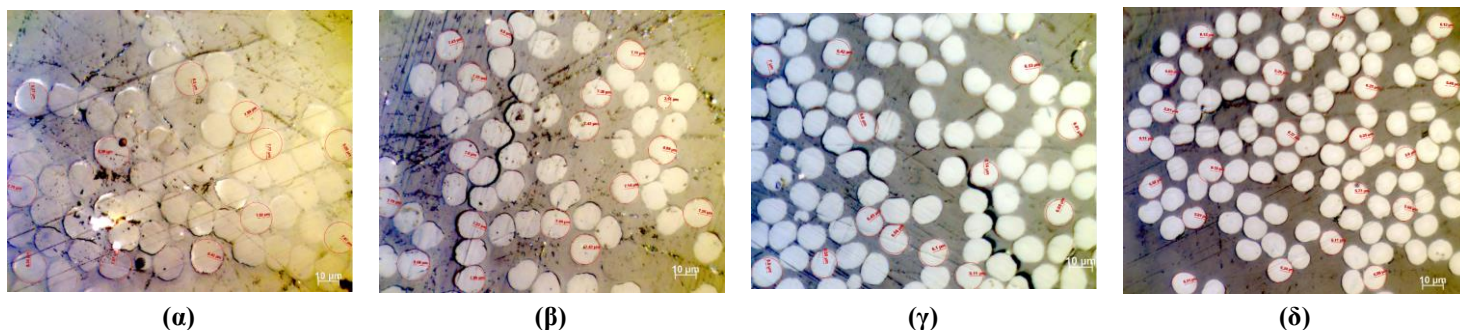
Τα δείγματα στερεώθηκαν με χρήση μεταλλικού ορθοστάτη ώστε να παραμείνουν ακίνητα στο δοχείο εγκιβωτισμού. Εμπορική ρητίνη σε μορφή σκόνης και διαλύτης χρησιμοποιήθηκαν σε αναλογία 1:1 w/v για τη παρασκευή της υγρής ρητίνης, που μορφοποιήθηκε με την έκχυσή της σε ειδικό καλούπι. Σε αυτό έχει προηγουμένως έχει στερεωθεί η ίνα, όπου αφήνεται για ένα

εικοσιτετράωρο και αφαιρείται σε στερεή μορφή. Στη συνέχεια πραγματοποιείται μια διαδικασία λείανσης με λειαντικά χαρτόνια προοδευτικά μειούμενης κοκκομετρίας, όπου τα δοκίμια λειαίνονται μέσω της χρήσης μιας αυτοματοποιημένης διάταξης. Τα εγκιβωτισμένα δείγματα λειαίνονται ανά τρία, για 3 λεπτά, διαδοχικά από τα 100 mesh ως τα 1000 mesh.

### 5.3.2 Μελέτη της εξέλιξης της κυκλικότητας της διατομής κατά τη σταθεροποίηση

Από την οπτική παρατήρηση των σταθεροποιημένων ινών στους 160, 210, 230 και 260°C σε όλο το εύρος του εγκιβωτισμένου δοκιμίου, παρατηρήθηκε μια ισομοιρασμένη πιθανότητα παραμόρφωσης των διατομών των μονοϊνιδίων PAN από την κυκλικότητα (

Σχήμα 5.9). Για να αποδειχθεί αν η παραμόρφωση αυτή είναι ικανή να επηρεάσει την εκτίμηση της επιφάνειας του συνόλου των μονοϊνιδίων στην συγκροτούμενη ίνα PAN και να αλλοιώσει τα αποτελέσματα των μετρήσεων εφελκυσμού, εξετάστηκε προσεκτικά η επιφάνεια των εγκιβωτισμένων ινών σε όλο το εύρος τους. Σε κάθε περίπτωση μελετήθηκαν τουλάχιστον τρεις χαρακτηριστικές περιοχές. Από τις περιοχές αυτές συλλέχθηκαν τουλάχιστον 40 μετρήσεις κυκλικών διατομών (μη-παραμορφωμένων), όπου εκτιμήθηκε η ακτίνα και η επιφάνειά τους και λήφθηκε ο μέσος όρος, με τη χαρακτηριστική τυπική απόκλιση. Ακόμη, λήφθηκαν μετρήσεις από τις εικόνες οπτικής μικροσκοπίας με τη χρήση του προγράμματος ImageJ για τουλάχιστον 30 παραμορφωμένες διατομές, όπου εκτιμήθηκε από τον υπολογισμό της επιφάνειας η ισοδύναμη κυκλική ακτίνα ECR (ή διάμετρος, ECD) [4], ως ο μέσος όρος των μετρήσεων και υπολογίστηκε η τυπική απόκλιση, όπως συγκεντρωτικά παρουσιάζεται παρακάτω.



**Σχήμα 5.9.** Μικρογραφήματα Οπτικής Μικροσκοπίας των εγκιβωτισμένων ινών PAN που σταθεροποιήθηκαν για 4h: (α) στους 160°C, (β) στους 210°C, (γ) στους 230°C και (δ) στους 260°C.



**Πίνακας 5.8.** Σύνοψη των αποτελεσμάτων που εξήχθησαν από τη μελέτη των σταθεροποιημένων ινών μέσω της οπτικής μικροσκοπίας.

Θερμοκρασία σταθεροποίησης (°C)	160		210		230		260	
	OM	ImageJ	OM	ImageJ	OM	ImageJ	OM	ImageJ
Λογισμικό								
Μέση ακτίνα	7.76	7.35	7.22	6.90	6.43	6.18	6.01	5.69
Τυπική απόκλιση ακτίνας	0.48	0.34	0.30	0.33	0.31	0.30	0.29	0.16
Μέση επιφάνεια μονοϊνιδίου	188.93	169.81	163.59	149.79	129.83	120.28	113.5	101.64
Τυπική απόκλιση επιφάνειας μονοϊνιδίου	0.71	15.94	0.29	14.28	0.31	11.72	0.26	5.71

Όπως φαίνεται (Πίνακας 5.8), η διατομή των παραμορφωμένων μονοϊνιδίων μειώνεται σε σχέση με τα μονοϊνίδια που έχουν διατηρήσει το κυκλικό σχήμα τους. Ωστόσο, η εκτίμηση της μέσης επιφάνειας μέσω του προγράμματος ImageJ, επέτρεψε την απόκτηση μιας εμπειριστατωμένης άποψης για το αν τελικά αυτή η διακύμανση της επιφάνειας μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένα συμπεράσματα. Σε όλες τις περιπτώσεις φαίνεται ότι η διακύμανση στην ακτίνα των ινών και άρα και στην εκτιμώμενη επιφάνεια, είναι στα όρια της τυπικής απόκλισης της μέτρησης από την οπτική μικροσκοπία και μάλιστα στο κατώτερο όριο. Το γεγονός αυτό μας προϊδεάζει ότι κατά τον προσδιορισμό της διατομής της συνολικής ίνας που αποτελείται από 1000 μονοϊνίδια με μέτρηση της διαμέτρου των ινών στο SEM, όπου θεωρείται ότι το πλήθος των μονοϊνιδίων έχει διατηρήσει το κυκλικό του σχήμα, μπορεί να οδηγήσει μόνο σε υπερεκτίμηση της επιφάνειας της σταθεροποιημένης ίνας, που ωστόσο εμπίπτει στα όρια της τυπικής απόκλισης και επομένως δεν πρόκειται να αλλιώσει τις υπολογιζόμενες μηχανικές ιδιότητες. Επομένως, οι μετρήσεις διαμέτρου μέσω SEM είναι αντιπροσωπευτικές της σταθεροποιημένης ίνας PAN, όπως και οι μηχανικές ιδιότητες. Ακόμη, δεδομένου της υπερεκτίμησης της επιφάνειας της σταθεροποιημένης ίνας, οι υπολογιζόμενες μηχανικές ιδιότητες είναι δυνατόν να υποεκτιμηθούν συγκριτικά με τη περίπτωση που θα γινόταν αναλυτικός προσδιορισμός της διατομής.

#### **5.4 Χαρακτηρισμός ως προς τις μηχανικές ιδιότητες μέσω δοκιμής εφελκυσμού και της διαμέτρου μέσω SEM**

Ο προσδιορισμός των μηχανικών ιδιοτήτων παρουσιάζει σημαντικό ενδιαφέρον για την σύνδεση των μετασχηματισμών της δομής λόγω των αντιδράσεων της σταθεροποίησης με τις ιδιότητες των σταθεροποιημένων ινών, ενώ η κατανόηση και ερμηνεία θα δώσει τη δυνατότητα βελτίωσης της διεργασίας. Έτσι, πραγματοποιήθηκε αποτίμηση της επίδρασης των εφαρμοζόμενων συνθηκών σταθεροποίησης στη δομή της ίνας, αλλά είναι δυνατόν να γίνει ο σχεδιασμός βάσει των αποτελεσμάτων για τις συνθήκες σταθεροποίησης που θα αποφέρουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες.

Τα δείγματα των ινών που μελετήθηκαν αποτελούνται από 1000 μονοϊνίδια, τα οποία στερεώθηκαν με συνδετικό υλικό σε πλαίσιο από χαρτόνι για να στερεοποιηθεί κατάλληλα η

εξεταζόμενη ίνα PAN στη διάταξη εφελκυσμού. Έπειτα, οι πλευρές του παραλληλόγραμμου κόπηκαν, όπου αυτό ήταν απαραίτητο και οι ίνες εφελκύντηκαν μέχρι θραύσης με ρυθμό επιμήκυνσης που τέθηκε στα 0.5 mm/min. Οι δοκιμές εφελκυσμού πραγματοποιήθηκαν με την χρήση της συσκευής Zwicki 1120 (Σχήμα 5.10) με τη χρήση κεφαλής δυναμόμετρου φορτίου 2000N, σε συνθήκες εργαστηρίου για διάφορους ρυθμούς αποδόμησης μέχρι να βρεθεί ο κατάλληλος βάσει των προτύπων ASTM D 3822 (Πίνακας 5.9). Το διάγραμμα της δοκιμής εφελκυσμού καταγράφηκε από τη συσκευή εφελκυσμού σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, με άξονες την ασκούμενη δύναμη στην ίνα με την επαγόμενη επιμήκυνση. Για να αξιοποιηθούν τα παραπάνω δεδομένα προς την εξαγωγή του διαγράμματος τάσης-παραμόρφωσης των ινών και να υπολογιστούν, ακολούθως η αντοχή σε εφελκυσμό, το μέτρο ελαστικότητας και η επιμήκυνση μέχρι την αστοχία, πραγματοποιήθηκε μελέτη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Από τον χαρακτηρισμό SEM προσδιορίστηκε η μέση διάμετρος των μονοϊνιδίων. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στην συσκευή εφελκυσμού με τάση 0.5N, ενώ με ρύθμιση της ταχύτητας εφαρμογής φορτίου προφόρτισης στα 0.5mm/min διασφαλίστηκε ότι θα παραμείνουν σε έκταση. Το μήκος εργασίας των δειγμάτων ορίστηκε στα 46 mm.



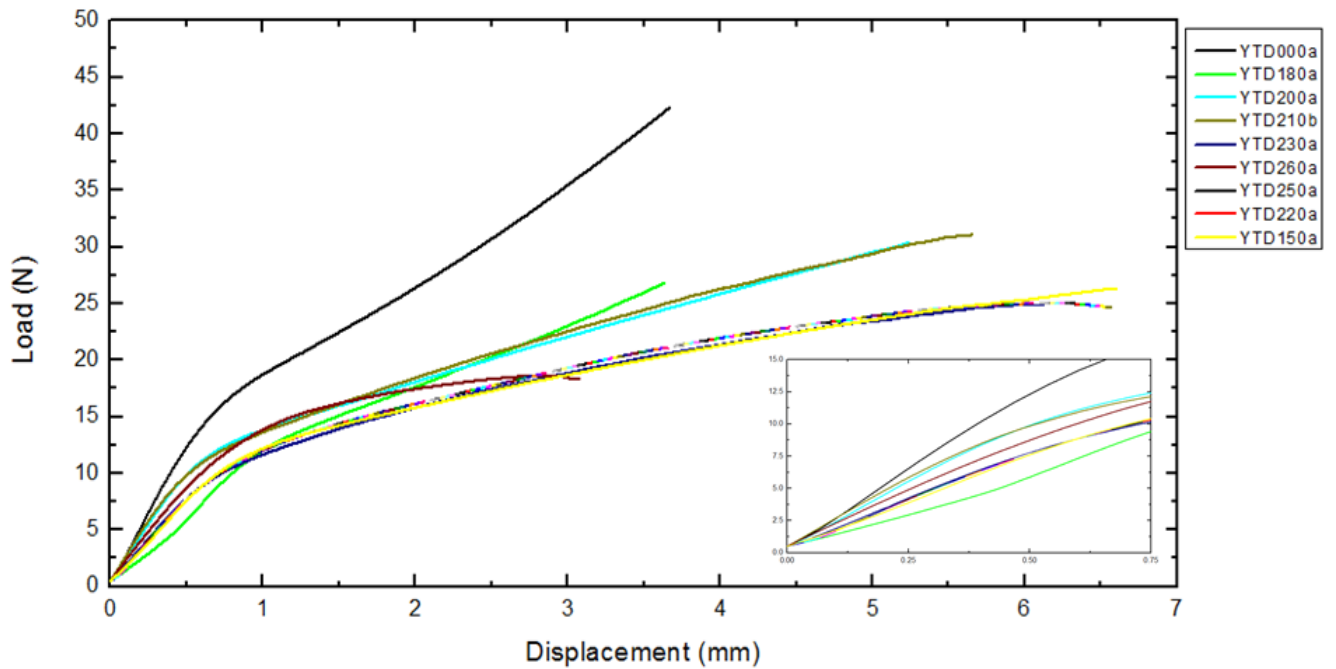
*Σχήμα 5.10. Εξοπλισμός εφελκυσμού Zwicki 1120.*

*Πίνακας 5.9. Πρότυπο μετρήσης εφελκυσμού ινών ASTM D3822.*

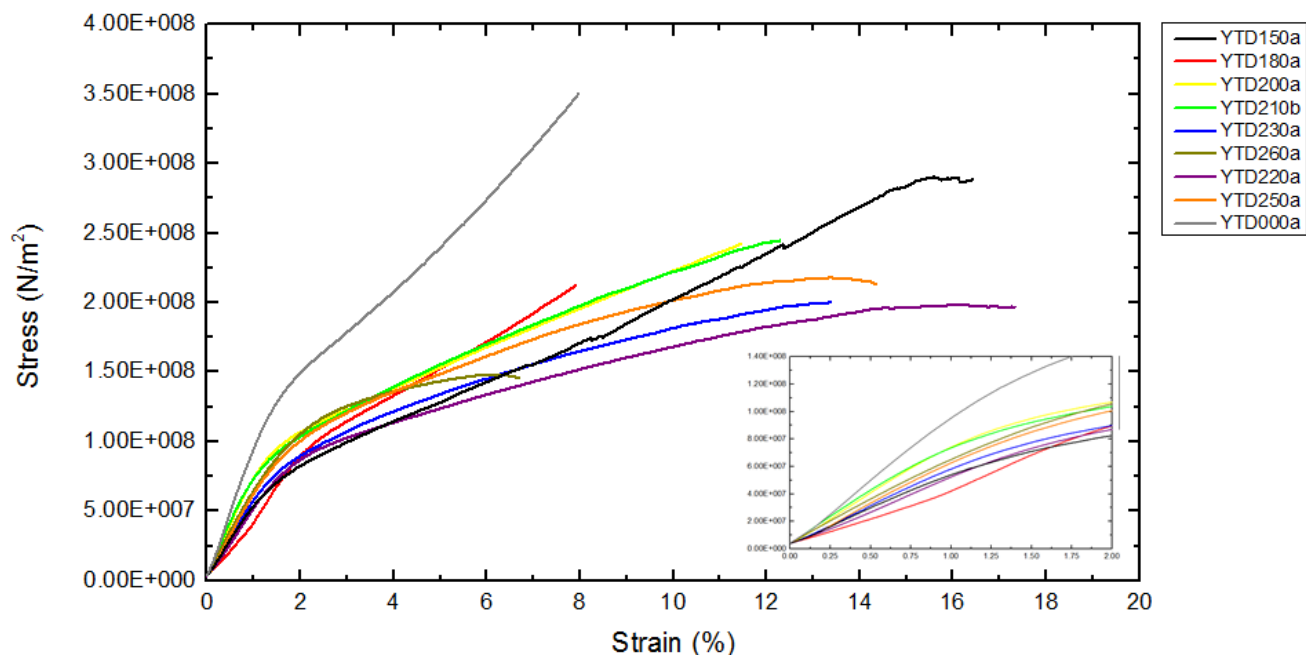
ASTM D3822	Χρόνος έως την αστοχία	Μήκος μεταξύ των κεφαλών	Διάμετρος δείγματος	Θερμοκρασία
Προδιαγραφές δοκιμής εφελκυσμού	30sec-5min	>10mm	<14mm	23oC±2

#### 5.4.1 Αποτελέσματα δοκιμών εφελκυσμού για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN υπό τάση 180g

Στο Σχήμα 5.11 και στο Σχήμα 5.12 παρουσιάζονται τα εξαγόμενα διαγράμματα φορτίου-μετατόπισης και τάσης-παραμόρφωσης, που δείχνουν την επίδραση των διαφορετικών θερμοκρασιών της σταθεροποίησης στις μηχανικές ιδιότητες των ιών PAN. Με την ανάλυση των δεδομένων φάνηκε ότι για τα ισοθερμοκρασιακά πειράματα η σταθεροποίηση στους 210°C οδηγεί σε σύνθεση ιών PAN με συγκριτικά ανώτερες μηχανικές ιδιότητες για ασκούμενο φορτίο στα 180g.



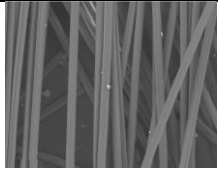
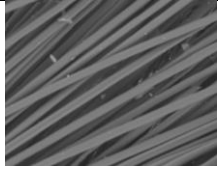
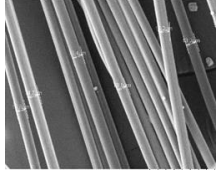
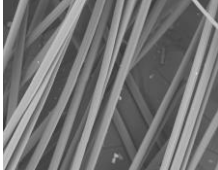
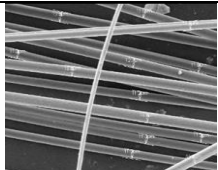
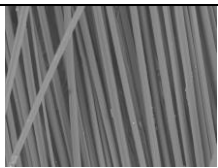
Σχήμα 5.11. Καμπύλες Φορτίου-Μετατόπισης για τις θερμικώς επεξεργασμένες ίνες PAN



Σχήμα 5.12. Καμπύλες τάσεις-παραμόρφωσης για τις θερμικώς επεξεργασμένες ίνες PAN

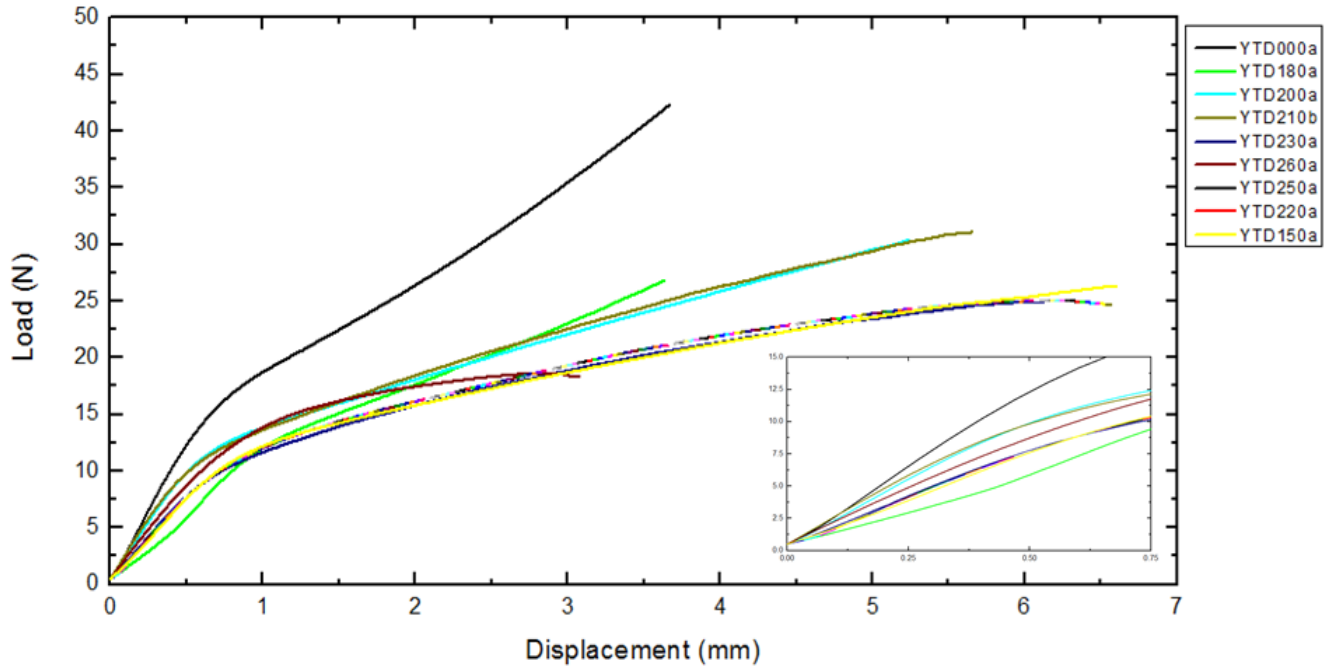
Πίνακας 5.10. Μηχανικές ιδιότητες των επεξεργασμένων ινών PAN, διάμετρος και μικρογραφήματα SEM.

Ίνα PAN	Θερμοκρασία Κατεργασίας (°C)	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Μέτρο ελαστικότητας του Young (GPa)	Παραμόρφωση (%)	Διάμετρος ίνας (μm)	Μικρογράφημα SEM
Ανεπεξεργαστη	-	317.4	10.35	7.57	12.4	
stPANi	150	291	6.29	16.4	12.8	
stPANii	180	212	4.48	7.9	12.68	

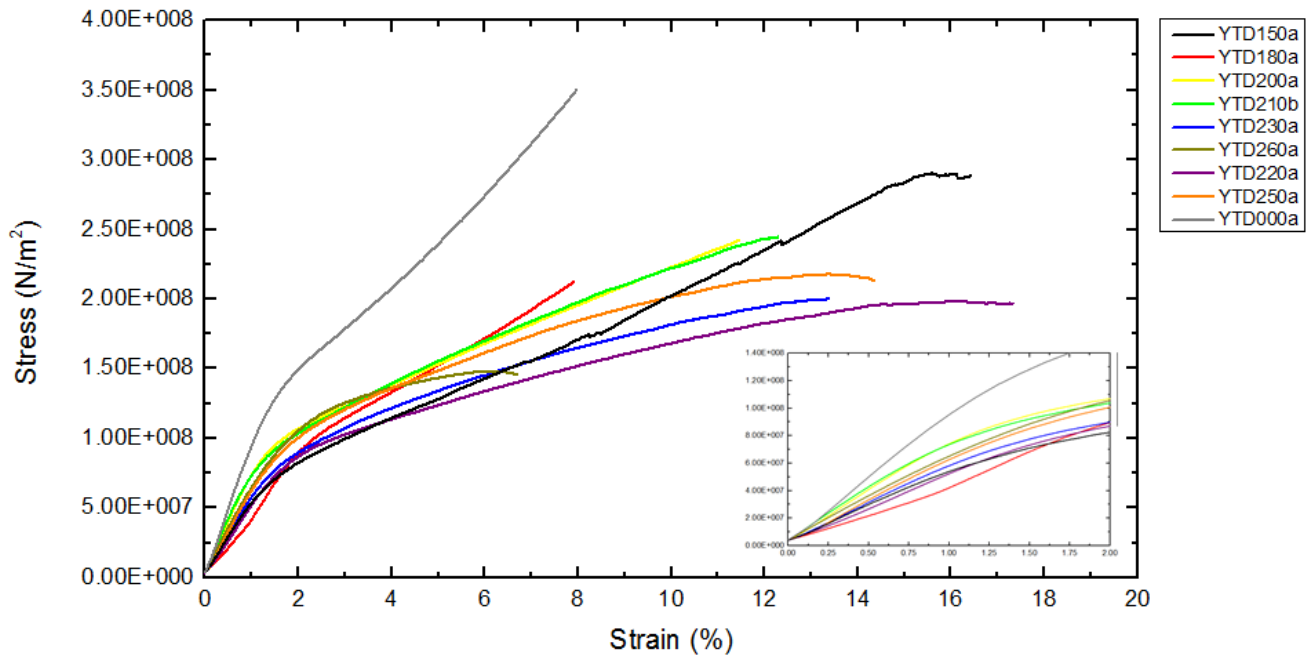
<b>stPANiii</b>	200	242	8.72	11.43	12.66	
<b>stPANiv</b>	210	245	9.68	12.27	12.72	
<b>stPANv</b>	220	199	5.31	17.25	13.1	
<b>stPANvi</b>	230	200	6.73	13.35	12.62	
<b>stPANvii</b>	250	218	6.57	14.28	12.1	
<b>stPANviii</b>	260	148	8.39	6.67	12.65	

Η ανάλυση των δεδομένων (

Στο Σχήμα 5.11 και στο Σχήμα 5.12 παρουσιάζονται τα εξαγόμενα διαγράμματα φορτίου-μετατόπισης και τάσης-παραμόρφωσης, που δείχνουν την επίδραση των διαφορετικών θερμοκρασιών της σταθεροποίησης στις μηχανικές ιδιότητες των ιών PAN. Με την ανάλυση των δεδομένων φάνηκε ότι για τα ισοθερμοκρασιακά πειράματα η σταθεροποίηση στους 210°C οδηγεί σε σύνθεση ιών PAN με συγκριτικά ανώτερες μηχανικές ιδιότητες για ασκούμενο φορτίο στα 180g.



Σχήμα 5.11. Καμπύλες Φορτίου-Μετατόπισης για τις θερμικώς επεξεργασμένες ίνες PAN



Σχήμα 5.12. Καμπύλες τάσεις-παραμόρφωσης για τις θερμικώς επεξεργασμένες ίνες PAN

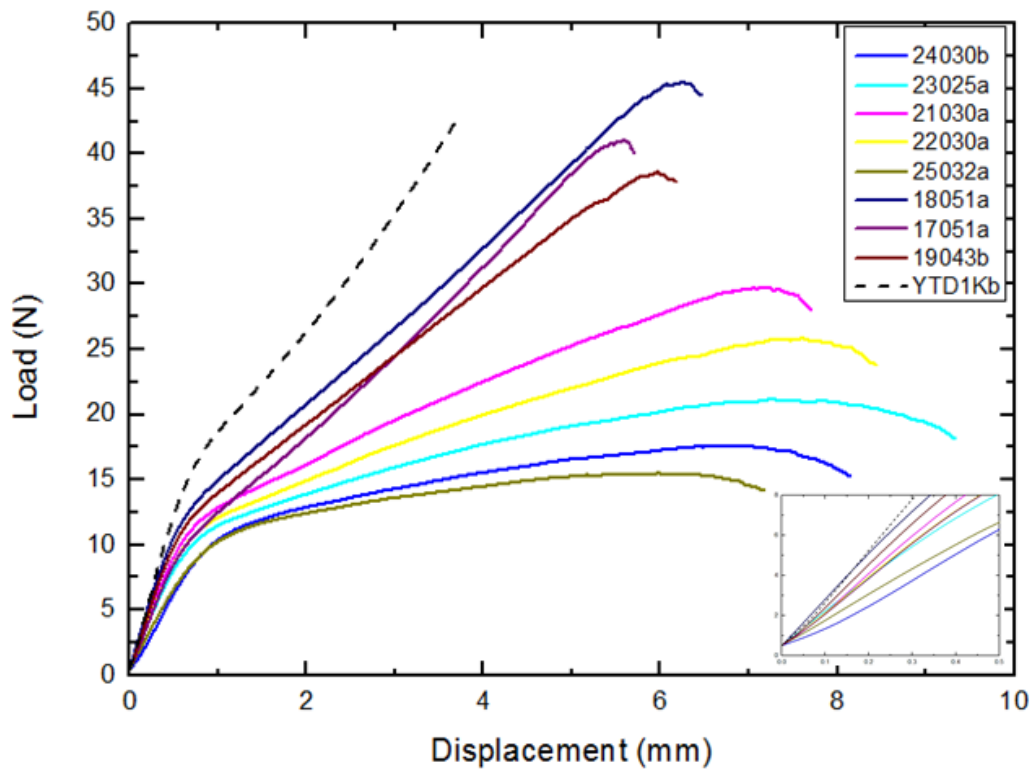
) έγινε στην περιοχή μέχρι και την αστοχία του πρώτου μονοϊνιδίου, όπου είναι και το όριο που έχει νόημα ο χαρακτηρισμός εφελκυσμού, αφού έπειτα η ίνα χάνει την ποιότητά της ως προς της

μηχανικές ιδιότητες, με την επιπρόσθετη επιμήκυνση να μην οφείλεται σε εφελκυστικά φαινόμενα, αλλά στο μηχανισμό θραύσης. Η απορριφθείσα περιοχή περιλαμβάνει μεικτές περιοχές ελαστικότητας που συνοδεύονται με υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων, διότι τα μονοϊνίδια έχουν υποστεί θραύση σε κάποιο βαθμό, που γίνεται πιο σημαντική κατά την εξέλιξη της μέτρησης. Επομένως, τα αποτελέσματα στη περιοχή αυτή δεν μπορούν να αξιοποιηθούν για τον σχεδιασμό μια μηχανικής εφαρμογής των σταθεροποιημένων ινών.

Θεωρητικά με την διεργασία της σταθεροποίησης θα ήταν αναμενόμενο, με την αύξηση της θερμοκρασίας η ίνα να παρουσιάζει βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων της, διότι η κινητική της αντίδρασης κυκλοποίησης και της επικείμενης ανάπτυξης συζευγμένων διπλών δεσμών θα ενισχύεται. Ωστόσο, δεν παρατηρήθηκε τέτοια συμπεριφορά κατά την διεξαγωγή του πρώτου κύκλου πειραμάτων, το οποίο οφείλεται κατά κύριο λόγο στην υποβάθμιση της δομής κατά τη θερμική κατεργασία, εφόσον οι μετασχηματισμοί που πραγματοποιούνται ολοκληρώνονται με το στάδιο της ανθρακοποίησης. Επίσης, ο σχεδιασμός των πειραμάτων και οι ρυθμιζόμενες συνθήκες σταθεροποίησης προγραμματίστηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε να προσδιοριστούν τα φαινόμενα μεταβολής μήκους της ίνας και η χημική κινητική της κυκλοποίησης και η παρατεταμένη θερμική κατεργασία προκάλεσε υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων.

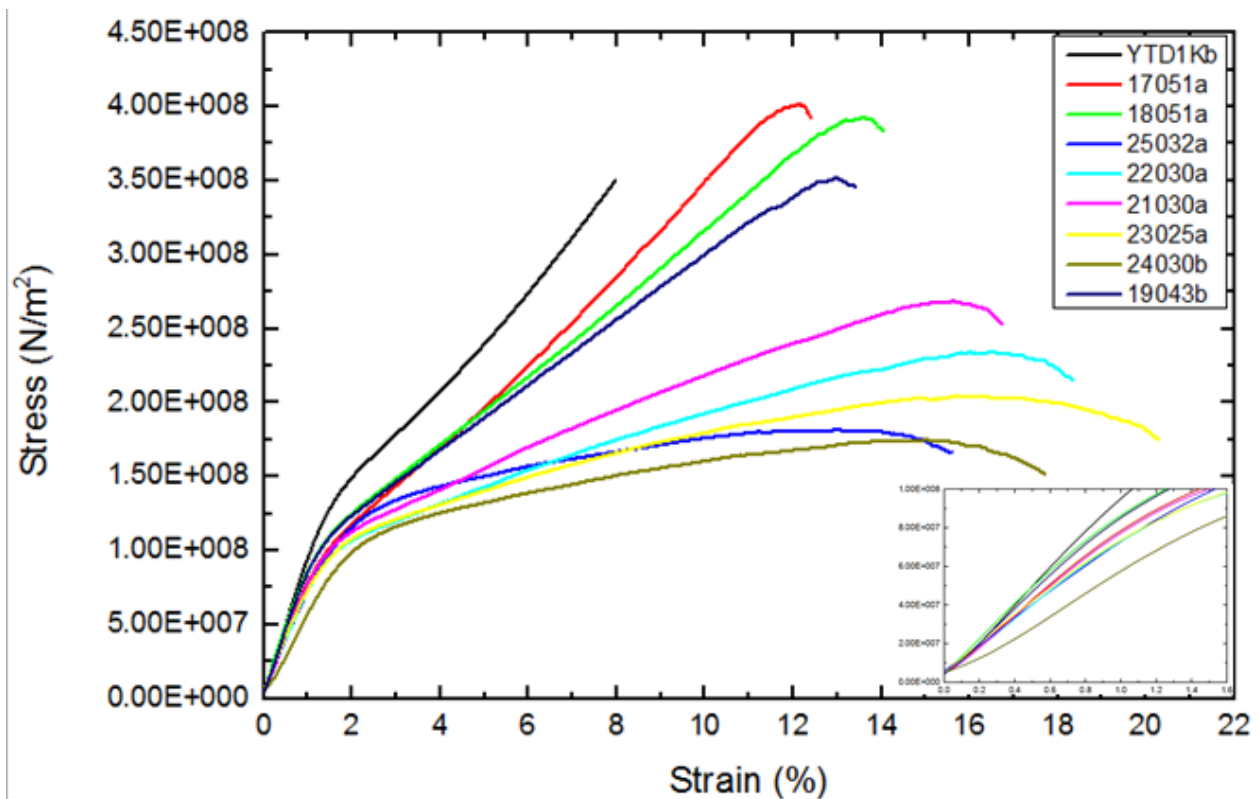
Από τον χαρακτηρισμό SEM προσδιορίστηκε η πλειοψηφία των θερμοσταθεροποιημένων ινών να αποκτά διαμέτρο μεγαλύτερη της μητρικής ίνας PAN, το οποίο είναι ένα λογικό αποτέλεσμα καθ'ότι η δεδομένη τάση δεν ήταν επαρκής και η ίνα παρουσίασε συρρίκνωση, η οποία είναι και φυσική εφόσον συμβαίνει συρρίκνωση και στους νωρίτερους χρόνους της σταθεροποίησης [4]. Επίσης, οι μηχανισμοί της σταθεροποίησης συνεισφέρουν στην αύξηση της πυκνότητας των ινών PAN που είναι δυνατόν να ακολουθείται και από παράλληλη αύξηση στη διάμετρο. Κάτι τέτοιο διαδραματίζεται τουλάχιστον μέχρι θερμοκρασιών της τάξεως των 220°C. Παράλληλα, οι ίνες παρουσιάζουν μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων σε σχέση με τη μητρική στη περιοχή αυτή.

#### **5.4.2 Αποτελέσματα δοκιμών εφελκυσμού για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN υπό αυξημένη τάση**



*Σχήμα 5.13. Καμπύλες Φορτίου – Μετατόπισης των θερμικώς επεξεργασμένων ινών PAN*



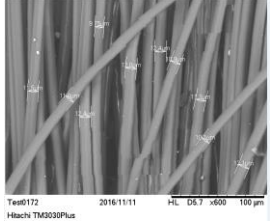
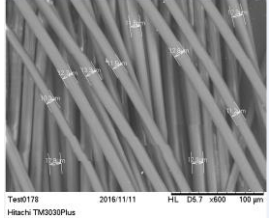
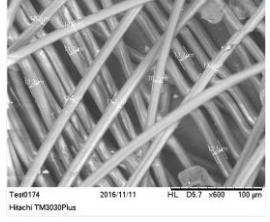
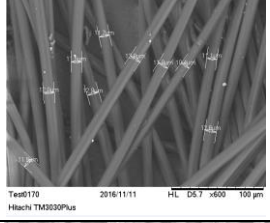
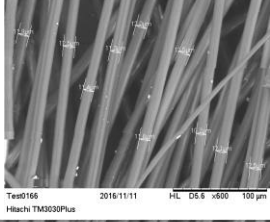
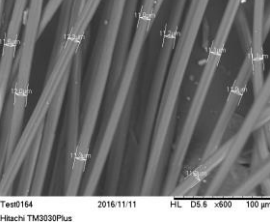
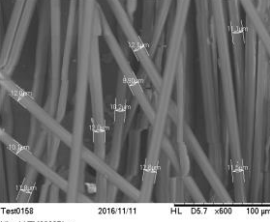


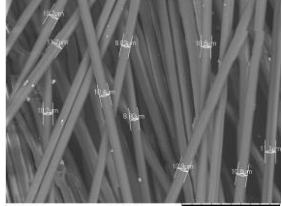
**Σχήμα 5.14.** Καμπύλες Τάσης – Παραμόρφωσης για τις θερμικώς κατεργασμένες ίνες PAN

Η δοκιμή εφελκυσμού έδειξε ότι η ασκούμενη τάση διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις προκύπτουσες μηχανικές ιδιότητες (Σχήμα 5.13, Σχήμα 5.14) και ήταν ένας παράγοντας που είχε υποεκτιμηθεί κατά την διεξαγωγή των δύο πειραματικών σειρών ισοθερμοκρασιακής οξειδωτικής σταθεροποίησης. Στις δεδομένες δύο πειραματικές σειρές που παρουσιάστηκαν (5.4.1, 5.4.2), ήταν εμφανής η υποβάθμιση λόγω απώλειας της κρυσταλλικότητας και του προσανατολισμού των ινιδίων λόγω της επίδρασης της φυσικής συρρίκνωσης.

**Πίνακας 5.11.** Μηχανικές ιδιότητες, διάμετρος και μικρογραφήματα SEM για τις ισοθερμοκρασιακά οξειδωτικά επεξεργασμένες ίνες PAN.

Ίνα PAN	Θερμοκρασία σταθεροποίησης (°C) (Ασκούμενο φορτίο [=] g)	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Μέτρο ελαστικότητας του Young (GPa)	Παραμόρφωση (%)	Διάμετρος (μm)	Μικρογραφία SEM
Ανεπεξέργαστη	-	317.4	10.35	7.57	12.4	

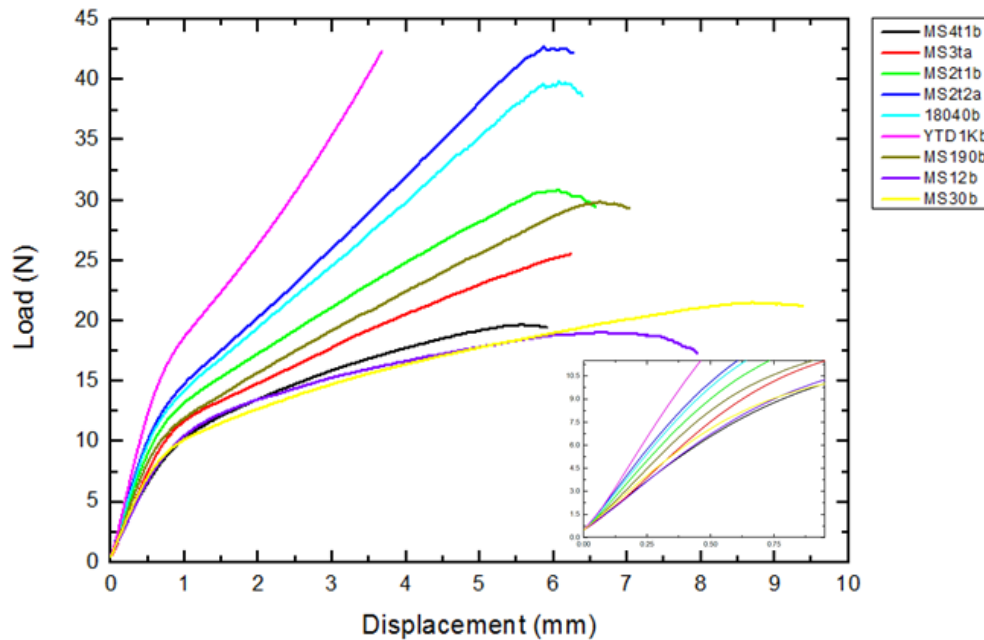
<b>17051a</b>	170 (520)	402	8.27	12.4	11.41	 Tea0172 2016/11/11 HL D5.7 x600 100 µm Hitachi TM3030Plus
<b>18051a</b>	180 (520)	393	9.56	14.06	12.15	 Tea0178 2016/11/11 HL D5.7 x600 100 µm Hitachi TM3030Plus
<b>19043b</b>	190 (430)	352	9.1	13.4	11.82	 Tea0174 2016/11/11 HL D5.7 x600 100 µm Hitachi TM3030Plus
<b>21030a</b>	210 (300)	269	8.09	16.74	11.88	 Tea0170 2016/11/11 HL D5.7 x600 100 µm Hitachi TM3030Plus
<b>22030a</b>	220 (300)	235	7.58	18.34	11.85	 Tea0166 2016/11/11 HL D5.6 x600 100 µm Hitachi TM3030Plus
<b>23025a</b>	230 (250)	205	7.90	20.28	11.48	 Tea0164 2016/11/11 HL D5.6 x600 100 µm Hitachi TM3030Plus
<b>24030b</b>	240 (300)	175	5.65	17.72	11.33	 Tea0158 2016/11/11 HL D5.7 x600 100 µm Hitachi TM3030Plus

25032a	250 (320)	182	7.66	15.59	10.42	
--------	-----------	-----	------	-------	-------	---

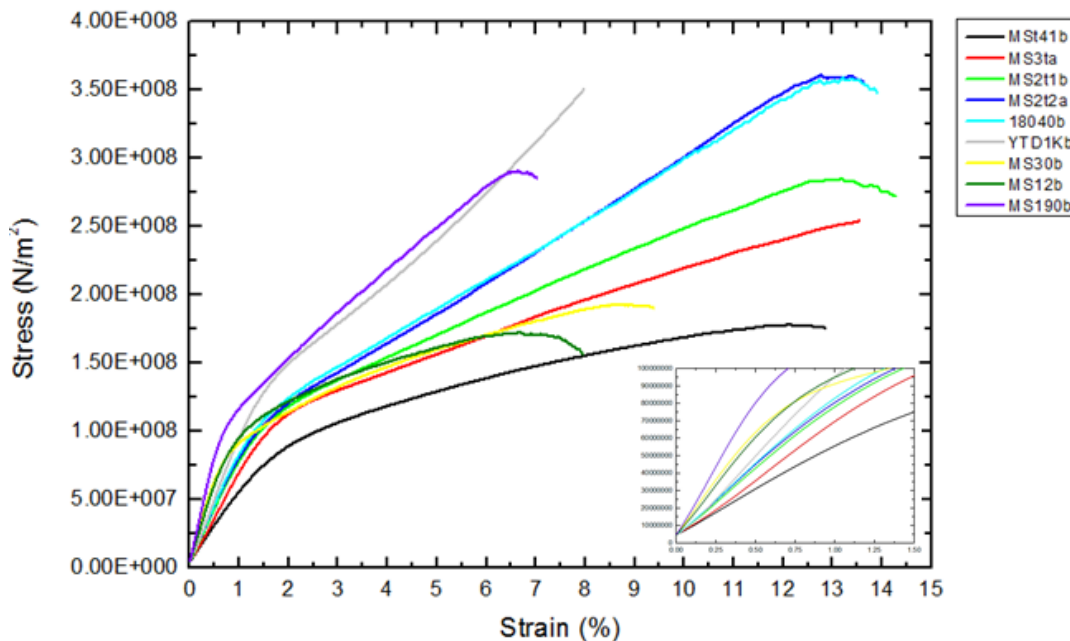
Στη σύνοψη των προσδιοριζόμενων μηχανικών ιδιοτήτων (Πίνακας 5.11) από την εκπόνηση των εφελκυστικών δοκιμών σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D3822 και στο Σχήμα 5.13 και Σχήμα 5.14, όπου απεικονίζονται τα διαγράμματα φορτίου-μετατόπισης και τάσης-παραμόρφωσης της δοκιμής εφελκυσμού, φαίνεται η επιρροή που έχει η επιλογή της θερμοκρασίας της σταθεροποίησης στις μηχανικές ιδιότητες των επεξεργασμένων ινών. Η ανάλυση των δεδομένων ήταν εντοπισμένη στην περιοχή μέτρησης όπου η συμπεριφορά ήταν αντιπροσωπευτική για ομογενές υλικό που θα υποστεί θραύση, διότι παρουσιάζονται πρόσθετες περιοχές αποδόμησης των ινών, καθ'ότι η ίνα αποτελείται από πολλά μονοϊνίδια που δεν υφίστανται αστοχία ταυτόχρονα, αλλά με απόκλιση κάποιων δευτερολέπτων ή λεπτών. Επομένως, η εξέταση περιορίζεται στην περιοχή που η ίνα συμπεριφέρεται σαν ομοιογενές υλικό.

Θεωρητικά, για σταθερό χρόνο ισοθερμοκρασιακής κατεργασίας, η θερμοκρασία καθώς αυξάνεται θα οδηγεί σε ανάλογη αύξηση του ρυθμού των αντιδράσεων της σταθεροποίησης (αφυδρογόνωση, κυκλοποίηση, οξείδωση), γεγονός που υποδηλώνει ότι η δομή της ίνας θα προσεγγίζει την επιθυμητή μετά την διεργασία σταθεροποίησης, δηλαδή, ανάπτυξη συζευγμένων διπλών δεσμών, κυκλοποιημένων δομών, που θα δώσουν θερμοάντοχη φύση στο μόριο PAN. Ωστόσο, η υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων είναι μια ένδειξη της αποτελεσματικότητας της σταθεροποίησης, που δεν επιτυγχάνεται σε βαθμό-έκταση ή με τρόπο τέτοιο ώστε η ποιότητα της δομής να αυξήσει τις μηχανικές αντοχές στη συγκεκριμένη πειραματική σειρά. Ακόμη, είναι πιθανό η ίνα υφίσταται αποδόμηση και λύση δεσμών κατά την ισοθερμοκρασιακή εισαγωγή των ινών στον φούρνο σταθεροποίησης λόγω θερμικού σοκ. Σε συνδιασμό με την φτωχή θερμική αγωγιμότητα των ινών PAN, οι έντονα εξώθερμες αντιδράσεις και η οξειδωτική υποβάθμισή τους είναι δυνατόν να οδηγήσει σε υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων, εφόσον η περίοδος έκθεσης στο οξειδωτικό περιβάλλον είναι εκτεταμένη (4 ώρες) [4], [10], [14].

#### 5.4.3 Αποτελέσματα δοκιμών εφελκυσμού για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN σε στάδια



*Σχήμα 5.15. Καμπύλες φορτίου – μετατόπισης για τις θερμικώς κατεργασμένες ίνες PAN σε πολυσταδιακή διεργασία*

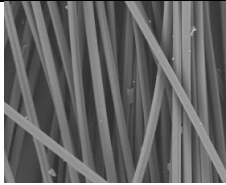
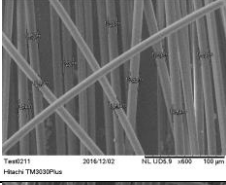
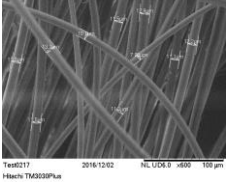
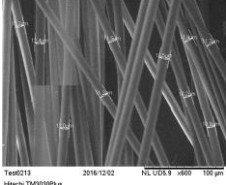
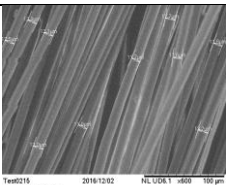


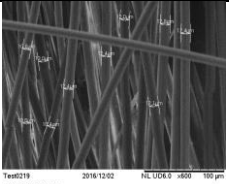
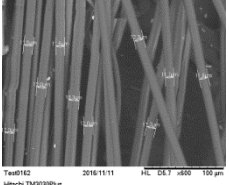
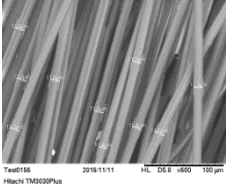
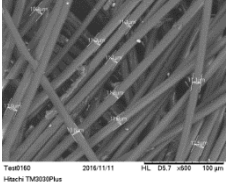
*Σχήμα 5.16. Καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης των θερμικώς σταθεροποιημένων ινών PAN κατά τη πολυσταδιακή διεργασία.*

Από τα διαγράμματα που εξήχθεισαν κατά την εφελκυστική δοκιμή, παρατηρήθηκε βελτίωση στην αντοχή σε εφελκυσμό για τις ίνες με κωδική ονομασία 18040b και MS2t2a, λόγω της εφαρμοζόμενης τάσης που συνεισέφερε στην διατήρηση του προσανατολισμού των μονοϊνιδίων

και πιθανόν να οδήγησε σε αύξηση της κρυσταλλικότητας που αναπτύσσεται στις άμορφες περιοχές της ίνας κατά τη διάρκεια της σταθεροποίησης [4] [26] [27] [30]. Αυτό το αποτέλεσμα έρχεται σε συμφωνία με την επίδραση που έχει σε θεωρητικό επίπεδο μια διεργασία σταθεροποίησης, όπου η διατήρηση του προσανατολισμού της, που ενισχύεται με τις αντιδράσεις αφυδρογόνωσης και κυκλοποίησης καθώς χτίζονται με συγκεκριμένο μοριακό προσανατολισμό. Σε αντίθεση, οι ίνες 18040b και MS2t2a, με την περαιτέρω επεξεργασία τους σε θερμοκρασία όπου η οξείδωση είναι το κυρίαρχο χημικό φαινόμενο, αποδείχθηκαν ευάλωτες στην αποδόμηση και ακολουθήθηκαν από υποβάθμιση στις μηχανικές τους ιδιότητες.

**Πίνακας 5.12.** Μηχανικές ιδιότητες, μέτρηση διαμέτρου και μικρογραφήματα SEM για τις οξειδωτικά σταθεροποιημένες ίνες PAN σε στάδια

Δείγμα PAN	Θερμοκρασία (°C) (Εφαρμοζόμενη τάση [=] MPa)	Χρόνος διεργασίας (min)	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Μέτρο ελαστικότητας του Young (GPa)	Παραμόρφωση (%)	Διάμετρος ίνας (μm)	Μικρογράφημα SEM
Ανεπεξέργαστη	-	-	317.4	10.35	7.57	12.4	
MS4t1b	160 (28) -210 (28) -250 (24) -290 (14)	40-40-30-15	178	5.58	12.72	11.88	
MS3ta	160 (28) -210 (28) -250 (24)	40-40-30	264	6.86	15.65	11.32	
MS2t1b	195 (42) -235 (24)	40-40	285	7.88	16.09	11.75	
MS2t2a	160 (28) -210 (28)	40-40	337	7.92	12.90	12.28	

<b>18040b</b>	180 (40)	40	360	8.22	13.54	11.89	
<b>MS30b</b>	195 (42) -235 (24) -270 (11)	40-40-30	193	7.11	20.4	11.92	
<b>MS12b</b>	195 (42) -235 (24) -270 (11) - 310 (11)	40-40-30-12	172	6.24	17.29	11.88	
<b>MS190b</b>	195 (42) -235 (24)	40-40	291	8.17	15.28	11.44	

Ο Πίνακας 5.12 συνοψίζει τις εξαγόμενες μηχανικές ιδιότητες από τα διαγράμματα των δοκιμών εφελκυσμού που διεξήχθησαν βάσει του προτύπου ASTM D3822, στην περιοχή μέχρι την αστοχία του πρώτου μονοϊνιδίου της σταθεροποιημένης ίνας PAN. Στο Σχήμα 5.15 και Σχήμα 5.16 φαίνονται τα εξαγόμενα διαγράμματα φορτίου-μετατόπισης και τάσης-παραμόρφωσης, όπου η επίδραση της θερμοκρασίας και το κάθε επόμενο στάδιο σταθεροποίησης φαίνεται πώς επιδρούν στην εξέλιξη των μηχανικών ιδιοτήτων.

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται (Πίνακας 5.12) επισημαίνουν την ευεργετική επίδραση του εφαρμοζόμενου φορτίου στην ίνα κατά την διεργασία της σταθεροποίησης για την επίτευξη βελτιωμένων μηχανικών ιδιοτήτων, καθώς συνεισφέρει στην διατήρηση του προσανατολισμού που προσδόθηκε στην ίνα PAN κατά την συλλογή αμέσως μετά την ινοποίηση και από άλλες κατεργασίες που πραγματοποιούνται στην ίνα για να βελτιωθεί η ποιότητά της, όπως είναι η ανόπτηση.

Ένας από τους παράγοντες που θα πρέπει να αναπροσαρμοστούν για την βελτίωση της ποιότητας των παραλαμβανόμενων ινών, θα πρέπει να είναι η εφαρμοζόμενη τάση, καθώς στα στάδια όπου η συρρίκνωση έγινε εμφανής μεταγενέστερα, μετά το 1<sup>ο</sup> ή το 2<sup>ο</sup> στάδιο θα έπρεπε να είναι μικρότερης τάξεως, και επομένως συμπεραίνεται ότι η εντροπική συρρίκνωση που έγινε εμφανής, διαδραμάτισε σημαντικό ρόλο στην απώλεια της μοριακής κατευθυντικότητας του PAN και οδήγησε σε απώλεια των μηχανικών ιδιοτήτων. Για τα δείγματα, 18040b και MS2t2a η υποβάθμιση του μέτρου της ελαστικότητας είναι αναμενόμενη, καθώς σε αυτή τη

θερμοκρασιακή περιοχή δεν υπάρχει σημαντική πρόοδος στον σχηματισμό των συζευγμένων δομών, όπως επιβεβαιώνεται και από τα φάσματα του χαρακτηρισμού FT-IR (Σχήμα 5.4, Σχήμα 5.5). Από την άλλη μεριά, αν και η τάση που εφαρμόζεται στην ίνα MS2t1b είναι θεωρητικά επαρκής και στα δύο στάδια της σταθεροποίησης, πιθανόν η έλλειψη ενός σταδίου προετοιμασίας της ίνας-προσταθεροποίησης είναι υπεύθυνο για την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων της ίνας, λόγω θερμικού σοκ. Επιπροσθέτως, η ίνα PAN λόγω της χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας θα αποδομηθεί εντονότερα όταν επάγονται μεγαλύτερα δυναμικά μεταφοράς θερμότητας, συνεργιστικά με τα έντονα εξώθερμα χημικά φαινόμενα της σταθεροποίησης [10] [14]. Με αυτόν τον τρόπο ενισχύονται οι διεργασίες υποβάθμισης, αντί της προώθησης του σχηματισμού συζευγμένης χημικής δομής τύπου ανεμόσκαλας. Θα πρέπει να επισημανθεί ότι η αντίδραση οξειδωσης της ίνας είναι η κύρια εξώθερμη αντίδραση που ευθύνεται για την υποβάθμιση της ποιότητας της ίνας, ενώ ακόμη ο εξώθερμος χαρακτήρας της σταθεροποίησης έχει σαν αποτέλεσμα η πραγματική θερμοκρασία της ίνας να υπερβαίνει την φαινόμενη, η οποία ρυθμίζεται κατά την διεργασία της σταθεροποίησης. Επιπλέον, ένα στάδιο προσταθεροποίησης θα μπορούσε να έχει δράση ανάλογη της ανόπτισης και να συνεισφέρει στην μείωση των ατελειών που είναι δυνατόν να έχουν παγιδευτεί στην ίνα κατά την ινοποίηση, τη συλλογή και τις επεξεργασίες μετά την ινοποίηση. Ωστόσο, κάτι τέτοιο συνήθως προηγείται της εμπορικής διάθεσης των ινών στις σύγχρονες βιομηχανικές μονάδες παραγωγής.

Στα ακόλουθα στάδια της σταθεροποίησης, 3<sup>ο</sup> και 4<sup>ο</sup>, η υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων αποδίδεται στο ανεπαρκές ασκούμενο φορτίο κατά βάση, που οδηγεί σε εμφάνιση φυσικής συρρίκνωσης στην ίνα PAN (εντροπική συρρίκνωση λόγω εντροπικής επαναφοράς) και σε απώλεια του προσανατολισμού. Θα πρέπει να διερευνηθεί η σταθεροποίηση με μεγαλύτερο ασκούμενο φορτίο για τα στάδια 3 και 4 για να μελετηθεί αν η επίδραση είναι πράγματι τόσο καθοριστική για την ποιότητα των παραλαμβανόμενων ινών. Ακόμη, το δείγμα MS4t1b παρουσιάζει απώλεια στην αντοχή σε εφελκυσμό και στο μέτρο ελαστικότητας του Young συγκριτικά με το MS3ta, όπου η ασκούμενη τάση είναι η ίδια και μπορεί να εκτιμηθεί σε συνδιασμό με την φασματοσκοπία υπερύθρου ότι οι αντιδράσεις της σταθεροποίησης δεν έχουν πραγματοποιηθεί σε ικανοποιητικό βαθμό. Επομένως, θα πρέπει να εξεταστεί και η θερμοκρασία της διεργασίας στο τελευταίο στάδιο για τον αν πρέπει να αυξηθεί για να ολοκληρωθούν ποσοτικά οι αντιδράσεις σταθεροποίησης και να αποκτηθεί η επιθυμητή συζευγμένη δομή, χωρίς ωστόσο να αποδομηθεί η ίνα PAN λόγω των έντονων συνθηκών της κατεργασίας.

Από την σύγκριση των δύο πολυσταδιακών πειραμάτων τεσσάρων σταδίων ως προς τη χημική δομή και τις μηχανικές τους ιδιότητες, συμπεραίνεται ότι οι ίνες που σταθεροποιήθηκαν με θερμοκρασία σταθεροποίησης στο τελικό στάδιο στους 310°C, έχουν μια δομή που προσεγγίζει πιο αποτελεσματικά την τελική επιθυμητή χημική δομή. Οι μηχανικές ιδιότητες παρουσιάζονται υποβαθμισμένες σε σύγκριση με τη μητρική εμπορική ίνα PAN, που υποδηλώνει ότι οι ίνες δεν έχουν σταθεροποιηθεί πλήρως και τα στάδια της σταθεροποίησης θα πρέπει να αναθεωρηθούν για να επέλθει σταθεροποίηση που θα οδηγήσει σε ίνα με βελτιωμένες ιδιότητες. Έχει

παρατηρηθεί ότι με την άσκηση κατάλληλα υψηλής τάσης, που θα αναστείλει την συρρίκνωση της ίνας, ενώ παράλληλα δεν υπερβαίνει το όριο διαρροής, οδηγεί σε βελτίωση στις μηχανικές ιδιότητες για θερμική κατεργασία διάρκειας 40 min ενός σταδίου και 80 min δύο σταδίων.. Σαν αποτέλεσμα, τα ακόλουθα στάδια της σταθεροποίησης θα πρέπει να διερευνηθούν για να βελτιστοποιηθεί η σταθεροποίηση στα στάδια αυτά για να αποκτηθεί η επιθυμητή δομή ανυψωμένες μηχανικές ιδιότητες.

#### **5.4.4 Ερμηνεία της γενικής τάσης υποβάθμισης των μηχανικών ιδιοτήτων των ινών PAN κατά τη σταθεροποίηση**

Στο πλήθος των ερευνών που έχουν διεξαχθεί, αναφέρεται η γενική τάση υποβάθμισης των μηχανικών ιδιοτήτων των ινών κατά την διεργασία της σταθεροποίησης και ιδιαίτερα του μέτρου ελαστικότητας. Για την ερμηνεία αυτής της τάσης θα πρέπει να γίνει μια γενική ανασκόπηση των συνθηκών και των παραγόντων που επηρεάζουν την διεργασία με άμεσο ή έμμεσο τρόπο. Ξεκινώντας, αναφορικά με τις ίνες, πριν την εισαγωγή τους στον θάλαμο σταθεροποίησης έχουν τοποθετηθεί με μη αυτοματοποιημένο τρόπο στο πλαίσιο σταθεροποίησης και είναι δυνατόν να έχουν αναπτυχθεί εστίες υποβάθμισης, που υποεκτιμώνται μακροσκοπικά κατά την προετοιμασία του πειράματος, αλλά έχουν σημαντικό ρόλο μικροσκοπικά, με απόρροια τη μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Κάτι τέτοιο υφίσταται είτε άμεσα με την απώλεια σε αριθμό μονοϊνιδίων, είτε έμμεσα καθιστώντας τα μονοϊνίδια του PAN ευάλωτα σε μηχανική αστοχία. Δεύτερον, η εισαγωγή των δειγμάτων απευθείας στην θερμοκρασία της σταθεροποίησης, είτε πρόκειται για ισοθερμοκρασιακή είτε για πολυσταδιακή διεργασία συμβάλει στην υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων των ινών, αφού πρόκειται για υλικό που δεν άγει την θερμότητα, όντας μονωτής, και η συσσώρευση θερμότητας σε οξειδωτικό περιβάλλον ευνοεί τις αντιδράσεις αποδόμησης. Έτσι, η παράλληλη και ακανόνιστη εκκίνηση των αντιδράσεων της σταθεροποίησης, δεν έχει ευεργετική επίδραση δεδομένου ότι και τα απαέρια της σταθεροποίησης θα εκπέμπονται από τυχαίες θέσεις, δημιουργώντας ελαττωματικές θέσεις στη δομή του σταθεροποιημένου PAN.

Γενικά, η τακτική αφαίρεσης των ινών από το φούρνο σταθεροποίησης με το πέρας κάθε σταδίου της διεργασίας είναι μια προσέγγιση που υιοθετείται ως τρόπος τερματισμού ή έλεγχου της προόδου των αντιδράσεων [10]. Ωστόσο, όταν μια τέτοια τακτική εφαρμοστεί σε μια πολυσταδιακή διεργασία σταθεροποίησης, όπως στην παρούσα διερεύνηση, παρουσιάζεται σημαντική διαφοροποίηση στην εξέλιξη των χημικών δράσεων στην ίνα από την αναμενόμενη για μια πολυσταδιακή διεργασία. Πρακτικά, σε κάθε μετάβαση σε επόμενο στάδιο, οι αντιδράσεις κυκλοποίησης ξεκινούν να πραγματοποιούνται με υστέρηση μεγέθους  $t_{\text{onset}}$ , και επομένως η ίδια πρόοδος της κυκλοποίησης θα επιτυγχάνεται σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Επομένως η απόδοση της σταθεροποίησης μειώνεται σε σχέση με μια συνεχόμενη εναλλαγή των σταδίων, ενώ οι αντιδράσεις οξειδωτικής υποβάθμισης θα μειώνονταν λόγω μείωσης του χρόνου της σταθεροποίησης. Αυτό το ζήτημα μπορεί να επιλυθεί με την διατήρηση των ινών στη διάταξη της σταθεροποίησης κατά την αλλαγή της θερμοκρασίας, μεγιστοποιώντας τη πρόοδο της κυκλοποίησης στο αντίστοιχο χρονικό διάστημα. Ακόμη, από την ερμηνεία των



χαρακτηρισμών FT-IR, αλλά και από τα αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα επιβεβαιώνεται ότι η οξείδωση των ινών πραγματοποιείται προτιμητέα σε ήδη κυκλοποιημένες δομές (ένταση κορυφών καρβονυλίων και νιτριλίων) και επομένως, η δράση υποβάθμισης του οξυγόνου είναι δυνατόν να περιοριστεί αισθητά [13].

Ένας ακόμη τέτοιος χειρισμός, της ισοθερμοκρασιακής εισαγωγής των ινών PAN, μπορεί επάγει φαινόμενο «επιδερμίδας» λόγω της χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας των ινών και επομένως την προώθηση των αντιδράσεων σταθεροποίησης στην επιφάνεια του PAN. Ένα τέτοιο φαινόμενο ακολουθείτε από σκλήρυνση και αύξηση της πυκνότητας στον εξωτερικό φλοιό των ινών PAN, επηρεάζοντας την διεργασία σταθεροποίησης, αφού θα δημιουργήσει μια ζώνη διαστρωμάτωσης στο υλικό, όπου θα υπάρχει διαφορετική συμπεριφορά και η θα δυσχεραίνεται περαιτέρω η διάχυση του οξυγόνου. Η διαστρωμάτωση θα απαρτίζεται πιθανότατα από μια ζώνη αποδόμησης (εξωτερική) και μια ζώνη όπου τα φαινόμενα θα εξελίσσονται με πολύ διαφορετικό τρόπο από ότι θα αναμενόταν από τον σχεδιασμό των πειραμάτων. Αποτελεσματικά, η δομή της επεξεργασμένης ίνας θα υστερεί σε ποιότητα ως προς τις επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες, τη μορφολογία, αλλά και σαν υλικό δεν θα έχει ομοιόμορφη συμπεριφορά. Ειδικά, όταν οι ίνες PAN κατεργαστούν σε υψηλές θερμοκρασίες, άνω των 220°C, η συνδιαστική επίδραση της χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας του PAN και των εξώθερμων αντιδράσεων αφυδρογόνωσης, κυκλοποίησης και οξείδωσης, συνδράμουν στην επιθετική υποβάθμιση της πολυμερικής ίνας, που γίνεται αισθητή με την απώλεια βάρους και την παραγωγή με τυχαίο τρόπο απαερίων (CO<sub>2</sub>, CO, HCN, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>), γεγονός, που θα μπορούσε να οδηγήσει σε δημιουργία κενών και άλλων ατελειών στη δομή του σταθεροποιημένου PAN και επομένως στις συντιθέμενες ίνες άνθρακα [14], [25]. Επιπροσθέτως, η επιμήκυνση μέχρι την αστοχία έχει αυξητική τάση, με τη παράλληλη υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων, σαν αποτέλεσμα των θερμικών κατεργασιών, που προϋδεάζει για την ευαισθησία της ίνας σε αστοχία μέσω μιας μετάβασης προς ολοένα και πιο όλκιμης αστοχίας. [43] Ακόμη, οι μη κυκλοποιημένες δομές που υπάρχουν στο μόριο του PAN και μετά τη διεργασία της σταθεροποίησης, είναι εντοπισμένες σε σημαντικό ποσοστό όπως προϋδεάζεται και από την ανάλυση FT-IR και DSC σε θερμοκρασίες κάτω των 200°C, και δρουν ως σημεία εκκίνησης της αστοχίας της ραχοκοκκαλιάς του πολυμερούς.

#### **5.4.5 Συμπεράσματα από τη δοκιμή εφελκυσμού**

Η αντοχή σε εφελκυσμό των ινών αυξήθηκε με την αύξηση της ασκούμενης τάσης για τις διαφορετικές θερμοκρασίες σταθεροποίησης, ενώ επιπλέον, εκτός της θερμοκρασίας των 210°C, το μέτρο ελαστικότητας των σταθεροποιημένων ινών ήταν μεγαλύτερο όταν το ασκούμενο φορτίο ήταν μεγαλύτερο από 180g. Εμφανώς την ίδια τάση είχε και η παραμόρφωση των σταθεροποιημένων ινών μέχρι την θραύση, που αυξήθηκε με την αύξηση του ασκούμενου φορτίου, ενώ η διάμετρος των σταθεροποιημένων ινών υπό μεγαλύτερη τάση μειώθηκε, δεδομένου ότι η επίδραση του ερπυσμού ήταν αυξημένη.

Συμπερασματικά, οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων θα πρέπει να επανεξεταστούν για να αποκτηθεί ίνα με πλήρως σταθεροποιημένη δομή, ένας στόχος που διαφοροποιήθηκε από τους

στόχους της παρούσας μελέτης, αφού προταρχικός σκοπός ήταν η εξαγωγή ενός περιγραφικού μοντέλου των φαινομένων που διέπουν μια διεργασία σταθεροποίησης των ινών PAN. Επομένως, ο χρόνος της σταθεροποίησης θα πρέπει να μειωθεί, ενώ η ασκούμενη τάση να αυξηθεί, τουλάχιστον στα αρχικά στάδια της σταθεροποίησης.

Από την πολυσταδιακή διεργασία άνω των 300°C, φάνηκε ότι θα πρέπει να εφαρμοστεί σαν επιπλέον στάδιο για τον επαρκή τερματισμό των χημικών αντιδράσεων της σταθεροποίησης, λόγω του μικρότερου χρόνου της διεργασίας και άρα της κυκλοποίησης, καθώς οι εναπομείνουσες μη κυκλοποιημένες πολικές νιτριλομάδες δρουν σαν σημεία αστοχίας (λύση των δεσμών της αλυσίδας) [27]. Αυτή η θερμοκρασία θα έχει σαν αποτέλεσμα την επιπρόσθετη ανάπτυξη διαμοριακών δεσμών μέσω ενίσχυσης των αντίστοιχων αντιδράσεων [34], [38]. Ωστόσο, η επαγόμενη υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων μετά από κάθε ισοθερμοκρασιακό στάδιο αυξάνει τον ρυθμό παραγωγής απαερίων, το οποίο οδηγεί στον σχηματισμό κενών που κυμαίνονται σε πλήθος και μέγεθος, ανάλογα με τον ρυθμό σχηματισμού των απαερίων, που επιδρά αρνητικά στις τελικές μηχανικές ιδιότητες της ίνας [39], [45]. Το περιγραφέν φαινόμενο γίνεται μακροσκοπικά αντιληπτό μέσω της συρρίκνωσης της ίνας.

Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η χημική συρρίκνωση δεν υποβαθμίζει τις ιδιότητες της ίνας, σε αντίθεση με την εντροπική συρρίκνωση που συμβαίνει σε σύντομο χρονικό διάστημα από την έναρξη της διεργασίας, αλλά και τη συρρίκνωση λόγω αντιδράσεων υποβάθμισης του πολυμερούς [4]. Η υποβάθμιση στις μηχανικές ιδιότητες των ινών PAN αποδόθηκε κυρίως στην εντροπική συρρίκνωση κατά την παρούσα μελέτη [31], [37]. Με τη ρύθμιση κατάλληλης τάσης που μπορεί να ευρεθεί εμπειρικά ή μέσω της εφαρμογής του μοντέλου, είναι καθοριστικός παράγοντας για τη βελτίωση στις μηχανικές ιδιότητες, λόγω της αύξησης του δείκτη προσανατολισμού της ίνας στις παρακρυσταλλικές περιοχές και τις άμορφες, με παράλληλη δομική αναδιαμόρφωση [4] [30]. Αυτό το φαινόμενο φαίνεται να είναι υπεύθυνο για τις σταθεροποιημένες ίνες που παρουσίασαν βελτίωση στην αντοχή σε εφελκυσμό, ονομαστικά 18040b, MS2t2a, τα οποία υπέστησαν μονοσταδιακή και δι-σταδιακή, αντίστοιχα, επεξεργασία χρονικής διάρκειας 40 min. Παράλληλα μια ανάλογη τάση παρατηρήθηκε με μια σημαντική βελτίωση στην αντοχή σε εφελκυσμό και μια μόλις 10% μείωση στο μέτρο ελαστικότητας του Young.

## 6 Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1] M. L. Minus and S. Kumar, "The Processing, Properties, and Structure of Carbon Fibers," *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, vol. 57, no. 2, pp. 52-58, 2005.
- [2] M.S.A. Rahaman, A.F. Ismail, and A. Mustafa, "A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92 , pp. 1421-1432, 2007.
- [3] E. A. Morris et al., "High performance carbon fibers from very high molecular weight polyacrylonitrile precursors," *Carbon*, vol. 101, pp. 245-252, 2016.
- [4] M. P. Taylor, "Temperature and Strain Controlled Optimization of Stabilization of Polyacrylonitrile Precursor Fibers," University of Kentucky, Lexington, Theses and Dissertations-Mechanical Engineering 2012.
- [5] S. Arbab and A. Zeinolebadi, "A procedure for precise determination of thermal stabilization reactions in carbon fiber precursors," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, pp. 2537-2545, 2013.
- [6] Y. Xue, J. Liu, F. Lian, and J. Liang, "Effect of the oxygen-induced modification of polyacrylonitrile fibers during thermal-oxidative stabilization on the radial microcrystalline structure of the resulting carbon fibers," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, pp. 2259-2267, 2013.
- [7] S. Park et al., "Comprehensive stabilization mechanism of electron-beam irradiated polyacrylonitrile fibers to shorten the conventional thermal treatment," *Scientific Reports*, vol. 6, pp. 1-8, 2016.
- [8] H. K. Shin, M. Park, H. Y. Kim, and S. J. Park, "An overview of new oxidation methods for polyacrylonitrile-based carbon fibers," *Carbon Letters*, vol. 16, no. 1, pp. 11-18, 2015.
- [9] H. K. Shin, M. Park, P. H. Kang, H. S. Choi, and S. J. Park, "Preparation and characterization of polyacrylonitrile-based carbon fibers produced by electron beam irradiation pretreatment," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, pp. 3789–3792, 2014.
- [10] J. Meinel et al., "Optimization of the temperature program to scale up the stabilization of polyacrylonitrile fibers," *Composites: Part A*, vol. 96, pp. 37-45, 2017.
- [11] E. Cipriani et al., "Crosslinking and carbonization processes in PAN films and nanofibers," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 123 , pp. 178-188, 2016.
- [12] W. Zhao et al., "Improving crosslinking of stabilized polyacrylonitrile fibers and mechanical properties of carbon fibers by irradiating with  $\gamma$ -ray," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 133, pp. 16-26, 2016.

- [13] S. P. Rwei, T. F. Way, and Y. S. Hsu, "Kinetics of cyclization reaction in poly(acrylonitrile/methyl acrylate/dimethyl itaconate) copolymer determined by a thermal analysis," *Polymer Degradation and Stability* 98, vol. 98, pp. 2072-2080, 2013.
- [14] B. A. Newcomb, "Processing, structure, and properties of carbon fibers," *Composites: Part A* , vol. 91, pp. 262–282, 2016.
- [15] S. Nunna et al., "Radial structure and property relationship in the thermal stabilization of PAN precursor fibres," *Polymer Testing*, vol. 59, pp. 203-211, 2017.
- [16] H.C. Liu, A. T. Chien, B. A. Newcomb, A. A. B. Davijani, and S. Kumar, "Stabilization kinetics of gel spun polyacrylonitrile/lignin blend fiber," *Carbon*, vol. 101, pp. 382-389, 2016.
- [17] R. Eslami Farsan, S. Raissi, A. Shokuhfar, and A. Sedghi, "FT-IR Study of Stabilized PAN Fibers for Fabrication of Carbon Fibers," *World Academy of Science, Engineering and Technology*, vol. 50, pp. 430-433, 2009.
- [18] W. Liu, M. Wang, Z. Xing, Y. Qi, and G. Wu, "Radiation-induced crosslinking of polyacrylonitrile fibers and the subsequent regulative effect on the preoxidation process," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 81, pp. 622-627, 2012.
- [19] W. Liu, M. Wang, Z. Xing, and G. Wu, "Radiation oxidation and subsequent thermal curing of polyacrylonitrile fiber," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 94, pp. 9–13, 2014.
- [20] L. Tan and A. Wan, "Structural changes of polyacrylonitrile precursor fiber induced by  $\gamma$ -ray irradiation," *Materials Letters*, vol. 65, pp. 3109-3111, 2011.
- [21] S.H. Yoo et al., "Facile method to fabricate carbon fibers from textile-grade polyacrylonitrile fibers based on electron-beam irradiation and its effect on the subsequent thermal stabilization process," *Carbon*, vol. 118, pp. 106-113, 2017.
- [22] M. Park, Y. Choi, S. Y. Lee, H. Y. Kim, and S. J. Park, "Influence of electron-beam irradiation on thermal stabilization process of polyacrylonitrile fibers," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* , vol. 20, pp. 1875–1878, 2014.
- [23] S. Y. Kim et al., "Continuous and rapid stabilization of polyacrylonitrile fiber bundles assisted by atmospheric pressure plasma for fabricating large-tow carbon fibers," *Carbon*, vol. 94, pp. 412-416, 2015.
- [24] S. Nunna, M. Naebe, N. Hameed, B. L. Fox, and C. Creighton, "Evolution of radial heterogeneity in polyacrylonitrile fibres during thermal stabilization: An overview," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 136, pp. 20-30, 2017.
- [25] S. Nunna et al., "Investigation of progress of reactions and evolution of radial heterogeneity in the initial stage of thermal stabilization of PAN precursor fibres," *Polymer Degradation*

- and Stability*, vol. 125, pp. 105-114, 2016.
- [26] G. Wu, C. Lu, L. Ling, A. Hao, and F. He, "Influence of Tension on the Oxidative Stabilization Process of Polyacrylonitrile Fibers," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 96, pp. 1029-1034, 2005.
- [27] Jean-Baptiste Donnet, *Carbon Fibers*, 3rd ed.: CRC Press, 1998.
- [28] A. Gupta and I. R. Harrison, "New aspects in the oxidative stabilization of PAN-based carbon fibers: II," *Carbon*, vol. 25, pp. 809-818, 1997.
- [29] G. Golkarnarenji et al., "Development of a predictive model for study of skin-core phenomenon in stabilization process of PAN precursor," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 49, pp. 26-60, 2017.
- [30] E. N. Sabet, P. Nourpanah, and Arbab S., "Quantitative analysis of entropic stress effect on the structural rearrangement during pre-stabilization of PAN precursor fibers," *Polymer*, vol. 90, pp. 138-146, 2016.
- [31] S. Soulis and J. Simitzis, "Thermomechanical behaviour of poly[acrylonitrile-co-(methyl acrylate)] fibres oxidatively treated at temperatures up to 180 °C," *Polymer International*, vol. 54, pp. 1474-1483, 2005.
- [32] A. T. Kalashnik, O. N. Panichkina, G. Ya. Rudinskaya, and A. T. Serkov, "Shrinkage Mechanisms in Thermooxidative Stabilization of Acrylic Fibres," *Fibre Chemistry*, vol. 33, pp. 132-139, 2001.
- [33] Y. Xue, J. Liu, and J. Liang, "Correlative study of critical reactions in polyacrylonitrile based carbon fiber precursors during thermal-oxidative stabilization," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, pp. 219-229, 2013.
- [34] R. B. Mathur, O. P. Bahl, and J. Mittal, "A new approach to thermal stabilization of PAN fibres," *Carbon*, vol. 30, no. 4, pp. 651-663, 1992.
- [35] O.P. Bahl and L.M. Manocha, *Angew. Makromol. Chem.*, vol. 48, pp. 145-159, 1975.
- [36] E. Fitzer, W. Frohs, and M. Heine, "Optimization of Stabilization and Carbonization treatment of PAN fibers and Structural cCharacterization of the resultinhg Carbon Fibers," *Carbon*, vol. 24, no. 4, pp. 387-395, 1986.
- [37] J. Simitzis and S. Soulis, "Correlation of chemical shrinkage of polyacrylonitrile fibres with kinetics of cyclization," *Polymer International*, vol. 57, pp. 99-105, 2008.
- [38] S. Lee, J. Kim, B. C. Ku, J. Kim, and Y. Chung, "Effect of Process Condition on Tensile Properties of Carbon Fiber," *Carbon Letters*, vol. 12, no. 1, pp. 26-30, 2011.

- [39] X. Chai et al., "Low-temperature thermal stabilization of polyacrylonitrile-based precursor fibers towards efficient preparation of carbon fibers with improved mechanical properties," *Polymer*, vol. 76, pp. 131-139, 2015.
- [40] M. Jing et al., "Effects of Preoxidation and Carbonization Technologies on Tensile Strength of PAN-Based Carbon Fiber," *Applied Polymer Science*, vol. 108, pp. 1259-1264, 2008.
- [41] S. Xiao, H. Lv, Y. Tong, L. Xu, and B. Chen, "Thermal Behavior and Kinetics During the Stabilization of Polyacrylonitrile Precursor in Inert Gas," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 122, pp. 480-488, 2011.
- [42] Bruker Optics. (2017, May) AZOmaterials. [Online]. <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5958>
- [43] N. Hameed et al., "Structural transformation of polyacrylonitrile fibers during stabilization and low temperature carbonization," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 128, pp. 39-45, 2016.
- [44] J. D. Moskowitz and J. S. Wiggins, "Thermo-oxidative stabilization of polyacrylonitrile and its copolymers: Effect of molecular weight, dispersity, and polymerization pathway," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 125, pp. 76-86, 2016.
- [45] X. Qin, Y. Lu, H. Xiao, Y. Hao, and D. Pan, "Improving preferred orientation and mechanical properties of PAN-based carbon fibers by pretreating precursor fibers in nitrogen," *Carbon*, vol. 49, no. 13, pp. 4598-4600, 2011.

## 7 Παράρτημα

### 7.1 Πίνακες ενεργού όγκου $\delta$

Οι υπολογισμοί που προέκυψαν με εφαρμογή της εξίσωσης (3).

*Πίνακας 7.1. Υπολογισμός του ενεργού όγκου της μεταβολής μήκους κατά τη θερμική κατεργασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους σταθεροποίησης.*

T (°C)	t=3min	t=5min	t=10min	t=15min	t=30min	t=60min
	$\delta$ (nm <sup>3</sup> )					
<b>170</b>	1.079	1.358	1.320	1.332	1.219	1.366
<b>180</b>	1.335	1.380	1.541	1.585	1.592	---
<b>190</b>	1.484	1.493	1.498	1.215	1.226	1.234
<b>200</b>	1.356	1.462	1.478	1.486	1.435	---
<b>210</b>	1.261	1.513	1.384	1.159	1.263	---
<b>220</b>	1.22	1.27	1.32	1.32	1.26	---
<b>230</b>	1.677	1.871	1.757	1.794	1.709	1.769
<b>240</b>	1.579	1.619	---	1.724	1.679	1.945
<b>250</b>	2.398	2.164	2.808	2.268	2.326	2.288
<b>260</b>	1.603	1.818	1.848	2.054	1.742	1.795
<b>270</b>	---	1.575	1.585	1.668	1.808	1.790

### 7.2 Πίνακες του προεκθετικού παράγοντα A

*Πίνακας 7.2. Προεκθετικός Παράγοντας A για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN στους 170°C.*

Τάση (MPa)	t (min)								
	3	5	10	15	30	45	60	90	140
<b>0.715</b>	- 2.09E+13	- 1.29E+13	- 1.35E+13	- 8.98E+12	- 4.49E+12	- 3.04E+12	- 2.28E+12	- 1.52E+12	- 1.04E+12
<b>1.7875</b>	1.45E+12	- 3.94E+13	- 4.10E+12	- 2.74E+12	2.06E+12	1.27E+10	- 7.23E+11	- 4.80E+11	
<b>2.86</b>	2.54E+13	1.62E+13	1.04E+13	6.98E+12	3.39E+12	2.80E+12	2.12E+12	1.40E+12	1.16E+12
<b>3.575</b>	8.08E+13	5.02E+13	2.91E+13	1.95E+13	9.72E+12	6.48E+12	5.22E+12	3.63E+12	
<b>5.72</b>	6.55E+13	4.92E+13	2.61E+13	1.75E+13	9.41E+12	6.94E+12	5.30E+12	3.64E+12	
<b>7.15</b>	8.32E+13	5.88E+13	3.10E+13	2.08E+13	1.04E+13	7.80E+12	5.98E+12	3.91E+12	4.69E+12
<b>8.8</b>	1.91E+14	1.42E+14	7.09E+13	4.83E+13	2.25E+13	1.64E+13	1.28E+13	8.13E+12	
<b>10.725</b>	1.53E+14	1.22E+14	6.32E+13	4.26E+13	1.99E+13	1.50E+13	1.16E+13	7.52E+12	1.24E+13

<b>12.87</b>	2.00E+14	1.66E+14	8.48E+13	5.72E+13	2.61E+13	2.00E+13	1.56E+13	1.00E+13	1.98E+13
<b>17.875</b>	3.66E+14	3.30E+14	1.66E+14	1.13E+14	4.87E+13	4.06E+13	3.22E+13	2.01E+13	
<b>21.45</b>	4.90E+14	5.02E+14	2.54E+14	1.76E+14	7.32E+13	5.99E+13	4.81E+13	2.96E+13	

*Πίνακας 7.3. Προεκθετικός Παράγοντας A για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN στους 180°C.*

Τάση (MPa)	t (min)							
	3	5	10	15	30	45	90	140
<b>0.715</b>	-3.75E+12	-2.36E+12	-1.25E+12	-8.33E+11	1.39E+11	-2.83E+11	-1.46E+11	-9.39E+10
<b>1.7875</b>	-1.85E+13	-1.12E+13	-1.15E+13	-7.69E+12	-3.86E+12	-1.29E+12		
<b>2.86</b>	9.96E+12	6.03E+12	3.13E+12	2.10E+12	1.49E+12	6.94E+11	3.95E+11	2.54E+11
<b>3.575</b>	3.88E+13	2.36E+13	1.29E+13	8.71E+12	4.36E+12	2.87E+12		
<b>5.72</b>	3.52E+13	2.35E+13	1.36E+13	9.25E+12	4.94E+12	3.40E+12		
<b>7.15</b>	4.71E+13	2.90E+13	1.69E+13	1.16E+13	6.16E+12	3.76E+12	2.59E+12	1.67E+12
<b>8.8</b>	6.52E+13	3.61E+13	2.27E+13	1.48E+13	8.90E+12	5.73E+12		
<b>10.725</b>	9.30E+13	6.00E+13	3.55E+13	2.46E+13	1.27E+13	8.13E+12	6.75E+12	4.34E+12
<b>12.87</b>	1.27E+14	8.21E+13	4.97E+13	3.47E+13	1.79E+13	1.13E+13	1.03E+13	6.62E+12
<b>17.875</b>	2.43E+14	1.62E+14	1.02E+14	7.73E+13	4.18E+13	2.59E+13		
<b>21.45</b>	3.89E+14	2.60E+14	1.76E+14	1.29E+14	6.89E+13	4.30E+13		

*Πίνακας 7.4. Προεκθετικός Παράγοντας A για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN στους 190°C.*

Τάση (MPa)	t (min)								
	3	5	10	15	30	45	60	90	140
<b>0.715</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1.48E+13	8.93E+12	4.47E+12	6.56E+11	3.28E+11	2.19E+11	1.64E+11	1.10E+11	7.48E+10
<b>1.7875</b>	5.93E+12	5.33E+12	3.03E+12	2.16E+12	9.73E+11	6.50E+11	4.87E+11	2.88E+11	
<b>2.86</b>	1.28E+13	7.71E+12	3.86E+12	2.82E+12	1.42E+12	9.47E+11	7.09E+11	4.80E+11	3.84E+11
<b>3.575</b>	1.64E+13	9.86E+12	5.54E+12	3.58E+12	1.80E+12	1.15E+12	9.01E+11	5.84E+11	
<b>5.72</b>	2.58E+13	1.55E+13	8.09E+12	4.93E+12	2.48E+12	1.66E+12	1.24E+12	8.55E+11	
<b>7.15</b>	2.89E+13	1.82E+13	9.50E+12	5.80E+12	2.92E+12	1.97E+12	1.51E+12	1.05E+12	1.23E+12
<b>8.8</b>	3.98E+13	2.56E+13	1.36E+13	7.79E+12	3.84E+12	2.59E+12	1.93E+12	1.35E+12	
<b>10.725</b>	5.85E+13	3.61E+13	1.85E+13	1.01E+13	5.10E+12	3.51E+12	2.61E+12	1.85E+12	2.79E+12
<b>12.87</b>	7.52E+13	4.65E+13	2.43E+13	1.28E+13	6.49E+12	4.55E+12	3.37E+12	2.42E+12	4.28E+12
<b>17.875</b>	1.57E+14	9.81E+13	5.07E+13	2.32E+13	1.17E+13	7.99E+12	5.90E+12	4.50E+12	
<b>21.45</b>	2.54E+14	1.61E+14	8.36E+13	3.46E+13	1.77E+13	1.22E+13	8.95E+12	6.91E+12	

*Πίνακας 7.5. Προεκθετικός Παράγοντας A για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN στους 200°C.*

Τάση (MPa)	t (min)					
	3	5	10	15	30	45
<b>0.715</b>	-5.77E+12	-3.46E+12	-1.73E+12	-1.15E+12	-5.71E+11	-3.82E+11
<b>1.7875</b>	5.30E+12	2.54E+12	8.30E+11	8.50E+11	4.84E+11	1.87E+11



<b>2.86</b>	4.62E+12	2.85E+12	1.43E+12	9.56E+11	5.42E+11	3.68E+11
<b>3.575</b>	1.02E+13	6.28E+12	3.46E+12	2.25E+12	1.23E+12	8.71E+11
<b>5.72</b>	9.47E+12	7.06E+12	3.72E+12	2.59E+12	1.40E+12	9.66E+11
<b>7.15</b>	1.47E+13	9.34E+12	4.71E+12	3.16E+12	1.64E+12	1.14E+12
<b>8.8</b>	1.73E+13	1.26E+13	6.38E+12	4.39E+12	2.17E+12	1.59E+12
<b>10.725</b>	2.51E+13	1.65E+13	8.33E+12	5.95E+12	2.91E+12	2.07E+12
<b>12.87</b>	3.57E+13	2.38E+13	1.21E+13	8.48E+12	4.08E+12	2.94E+12
<b>17.875</b>	6.29E+13	4.48E+13	2.29E+13	1.60E+13	7.53E+12	5.58E+12
<b>21.45</b>	9.09E+13	7.06E+13	3.59E+13	2.47E+13	1.16E+13	8.94E+12

*Πίνακας 7.6. Προεκθετικός Παράγοντας A για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN στους 210°C.*

Τάση (MPa)	t (min)					
	3	5	10	15	30	45
<b>0.715</b>	-2.83E+11	-1.78E+11	-9.16E+10	2.39E+11	1.20E+11	5.33E+10
<b>1.7875</b>	1.23E+12	6.13E+10	3.55E+11	3.81E+11	1.13E+11	8.26E+07
<b>2.86</b>	8.29E+11	5.15E+11	5.49E+11	4.93E+11	2.52E+11	1.74E+11
<b>3.575</b>	2.67E+12	1.15E+12	8.08E+11	5.71E+11	2.93E+11	1.80E+11
<b>5.72</b>	5.03E+12	3.53E+12	1.75E+12	1.15E+12	5.99E+11	3.94E+11
<b>7.15</b>	6.07E+12	4.55E+12	2.28E+12	1.43E+12	7.58E+11	5.53E+11
<b>8.8</b>	8.84E+12	6.76E+12	3.17E+12	1.90E+12	9.97E+11	7.42E+11
<b>10.725</b>	1.18E+13	9.01E+12	4.21E+12	2.46E+12	1.33E+12	1.02E+12
<b>12.87</b>	1.39E+13	1.13E+13	5.19E+12	2.88E+12	1.59E+12	1.27E+12
<b>17.875</b>	2.58E+13	2.41E+13	1.02E+13	5.05E+12	2.97E+12	2.50E+12
<b>21.45</b>	3.30E+13	3.20E+13	1.34E+13	6.40E+12	3.93E+12	3.47E+12

*Πίνακας 7.7. Προεκθετικός Παράγοντας A για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN στους 220°C.*

Τάση (MPa)	t (min)				
	3	5	10	15	30
<b>0.715</b>	2.47E+11	1.54E+11	7.73E+10	5.25E+10	5.08E+10
<b>1.7875</b>	1.53E+12	9.23E+11	3.86E+11	2.85E+11	1.65E+11
<b>2.86</b>	1.80E+12	1.16E+12	5.86E+11	3.90E+11	2.14E+11
<b>3.575</b>	2.46E+12	1.50E+12	7.58E+11	5.24E+11	2.75E+11
<b>5.72</b>	3.32E+12	2.03E+12	1.04E+12	7.10E+11	3.81E+11
<b>7.15</b>	3.87E+12	2.56E+12	1.31E+12	8.94E+11	4.60E+11
<b>8.8</b>	5.24E+12	3.29E+12	1.70E+12	1.17E+12	5.88E+11
<b>10.725</b>	6.11E+12	4.06E+12	2.11E+12	1.40E+12	7.11E+11
<b>12.87</b>	7.90E+12	5.23E+12	2.74E+12	1.87E+12	9.27E+11
<b>17.875</b>	1.49E+13	9.69E+12	5.21E+12	3.52E+12	1.69E+12
<b>21.45</b>	2.12E+13	1.39E+13	7.58E+12	5.11E+12	2.41E+12

**Πίνακας 7.8. Προεκθετικός Παράγοντας A για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN στους 230°C.**

Τάση (MPa)	t (min)						
	3	5	10	15	30	45	60
0.715	-2.29E+11	-3.17E+11	-6.92E+10	-4.63E+10	1.35E+10	8.96E+09	6.69E+09
1.7875	6.99E+11	4.30E+11	2.36E+11	1.73E+11	9.88E+10	6.64E+10	5.03E+10
2.86	9.72E+11	5.56E+11	2.96E+11	1.99E+11	1.12E+11	7.91E+10	6.28E+10
3.575	1.44E+12	9.10E+11	4.59E+11	3.20E+11	1.76E+11	1.18E+11	9.15E+10
5.72	2.17E+12	1.41E+12	6.92E+11	4.80E+11	2.52E+11	1.75E+11	1.38E+11
7.15	2.66E+12	1.72E+12	8.53E+11	6.18E+11	3.22E+11	2.20E+11	1.71E+11
8.8	3.65E+12	2.38E+12	1.19E+12	8.39E+11	4.30E+11	2.96E+11	2.30E+11
10.725	4.80E+12	3.40E+12	1.62E+12	1.14E+12	5.71E+11	3.94E+11	3.10E+11
12.87	6.67E+12	4.85E+12	2.26E+12	1.59E+12	7.91E+11	5.45E+11	4.40E+11
17.875	1.30E+13	1.02E+13	4.53E+12	3.27E+12	1.60E+12	1.11E+12	8.94E+11

**Πίνακας 7.9. Προεκθετικός Παράγοντας A για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN στους 240°C.**

Τάση (MPa)	t (min)				
	3	5	15	30	60
0.715	-1.50E+11	-9.11E+10	-3.12E+10	-4.10E+09	-1.86E+10
1.7875	3.27E+11	1.97E+11	6.60E+10	4.56E+10	2.71E+10
2.86	5.78E+11	3.50E+11	1.33E+11	7.51E+10	3.98E+10
3.575	7.05E+11	4.28E+11	1.53E+11	8.79E+10	4.99E+10
5.72	1.13E+12	6.91E+11	2.59E+11	1.42E+11	8.49E+10
7.15	1.46E+12	9.27E+11	3.43E+11	1.82E+11	1.10E+11
8.8	1.80E+12	1.15E+12	4.35E+11	2.31E+11	1.46E+11
10.725	2.52E+12	1.62E+12	6.11E+11	3.17E+11	2.04E+11
12.87	3.32E+12	2.14E+12	8.23E+11	4.27E+11	2.86E+11
17.875	6.78E+12	4.33E+12	1.75E+12	8.86E+11	6.44E+11
21.45	9.95E+12	6.43E+12	2.70E+12	1.35E+12	1.07E+12

**Πίνακας 7.10. Προεκθετικός Παράγοντας A για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN στους 250°C.**

Τάση (MPa)	t (min)					
	3	5	10	15	30	60
0.715	-2.17E+11	-6.14E+10	-6.13E+10	-3.42E+09	-6.94E+09	2.56E+09
3.575			-1.37E+11	4.18E+09	2.10E+10	1.69E+09
5.72	1.07E+11	1.53E+11	1.80E+11	1.33E+11	7.42E+10	3.51E+10
7.15	7.15E+11	4.59E+11	3.45E+11	2.07E+11	1.15E+11	5.88E+10
8.8	8.65E+11	5.56E+11	4.75E+11	2.82E+11	1.53E+11	7.16E+10
10.725	1.81E+12	1.05E+12	9.39E+11	4.59E+11	2.60E+11	1.24E+11
12.87	3.00E+12	1.61E+12	1.59E+12	7.14E+11	3.99E+11	1.93E+11
17.875	9.28E+12	4.35E+12	5.07E+12	1.87E+12	1.06E+12	5.04E+11

<b>21.45</b>	1.79E+13	8.07E+12	1.14E+13	3.62E+12	2.07E+12	9.99E+11
--------------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

*Πίνακας 7.11. Προεκθετικός Παράγοντας A για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN στους 260°C.*

Τάση (MPa)	t (min)						
	3	5	10	15	30	45	60
<b>0.715</b>	-	-	-	-	4.98E+09	3.49E+09	2.51E+09
<b>1.7875</b>	5.83E+08	5.05E+10	1.59E+07	1.67E+10	2.02E+10		1.01E+10
<b>2.86</b>	1.17E+11	1.02E+11	3.55E+10	3.22E+10	2.85E+10	2.32E+10	1.44E+10
<b>3.575</b>	2.32E+11	1.45E+11	7.82E+10	5.44E+10	3.60E+10		1.73E+10
<b>5.72</b>	2.76E+11	2.01E+11	9.86E+10	7.56E+10	5.10E+10		2.60E+10
<b>7.15</b>	4.11E+11	2.86E+11	1.49E+11	1.10E+11	6.63E+10	7.14E+10	3.37E+10
<b>8.8</b>	5.09E+11	3.59E+11	1.95E+11	1.46E+11	8.60E+10		4.49E+10
<b>10.725</b>	6.56E+11	4.96E+11	2.52E+11	2.02E+11	1.14E+11	1.60E+11	5.90E+10
<b>12.87</b>	8.76E+11	6.47E+11	3.45E+11	2.74E+11	1.53E+11	2.51E+11	8.09E+10
<b>17.875</b>	1.16E+12	8.75E+11	4.72E+11	3.89E+11	3.03E+11		1.62E+11
<b>21.45</b>	2.05E+12	1.74E+12	9.56E+11	8.78E+11	5.13E+11		2.82E+11

*Πίνακας 7.12. Προεκθετικός Παράγοντας A για τις σταθεροποιημένες ίνες PAN στους 270°C.*

Τάση (MPa)	t (min)					
	5	10	15	30	45	60
<b>0.715</b>	2.54E+10	1.50E+10	9.96E+09	4.96E+09	5.42E+09	2.88E+09
<b>1.7875</b>	7.84E+10	4.68E+10	2.96E+10	1.24E+10		6.36E+09
<b>2.86</b>	1.03E+11	5.50E+10	3.61E+10	1.82E+10	1.50E+10	9.38E+09
<b>3.575</b>	1.17E+11	6.40E+10	4.33E+10	2.10E+10		1.06E+10
<b>5.72</b>	1.68E+11	9.18E+10	6.26E+10	3.19E+10		1.58E+10
<b>7.15</b>	2.08E+11	1.09E+11	7.52E+10	4.32E+10	3.93E+10	1.96E+10
<b>8.8</b>	2.55E+11	1.39E+11	9.75E+10	5.26E+10		2.60E+10
<b>10.725</b>	3.40E+11	1.82E+11	1.28E+11	7.04E+10	8.25E+10	3.53E+10
<b>12.87</b>	4.71E+11	2.55E+11	1.86E+11	1.07E+11	1.39E+11	5.36E+10
<b>17.875</b>	8.28E+11	4.43E+11	3.29E+11	1.96E+11		9.65E+10
<b>21.45</b>	1.27E+12	6.80E+11	5.18E+11	3.20E+11		

### 7.3 Βιογραφικό Σημείωμα

*Πίνακας 7.13. Βιογραφικό Σημείωμα Κωνσταντόπουλου Γεώργιου.*

**Γεώργιος Κωνσταντόπουλος**  
6, Τυθείας, Βάρκιζα, 16672, Αθήνα  
E-mail: [konstanto\\_21@hotmail.com](mailto:konstanto_21@hotmail.com)  
Τηλέφωνο: 6977645040

#### ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

---

**2011 – 2017**

*Δίπλωμα στη Χημική Μηχανική (Βαθμός: “Λιαν Καλώς”)*

Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ελλάδα

**Τίτλος διπλωματικής:** Μοντελοποίηση της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας ινών πολυακρυλονιτριλίου προς παραγωγή βέλτιστων σταθεροποιημένων ινών

**Ειδικότητα:** *Επιστήμη των Υλικών, Χαρακτηρισμοί Υλικών, Φυσικές Διεργασίες, Χημικές Διεργασίες, Χημικές Τροποποιήσεις, Σύνθεση ινών άνθρακα*

#### ΔΙΑΚΡΙΣΕΙΣ

---

**2017**

*Από τη μελέτη στα πλαίσια της Διπλωματικής Εργασίας, κατετέθει και έγινε Δεκτή προς Δημοσίευση στο περιοδικό **Materials Today: Proceedings** η εργασία με τίτλο “Application of PAN fiber length change as the oxidative stabilization process control parameter“*

## ΣΥΝΕΔΡΙΑ

---

- 2017            11<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής-Θεσσαλονίκη  
(προφορική παρουσίαση)
- 2013            9<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής -Αθήνα  
(παρακολούθηση)

## ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

---

2017

*Soulis S., Dragatogiannis D. A., Konstantopoulos G., Charitidis C., Application of PAN fiber length change as the oxidative stabilization process control parameter, Materials Today: Proceedings (2017), In Press*

## ΕΡΓΑΣΙΑΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

---

2016-σήμερα

**FIBRALSPEC FP7 project (Fuctionalised Innovative Carbon Fibres Developed from Novel Precursors With Cost Efficiency and Tailored Properties)**

Ερευνητής-Χημική τροποποίηση λιγνίνης, Οργανική σύνθεση πρόδρομων ενώσεων για τη παραγωγή ινών άνθρακα, Ινοποίηση πολυμερών, Μελέτη της σταθεροποίησης και ανθρακοποίησης ινών πολυακρυλονιτριλίου, πολυαιθυλενίου-λιγνίνης και πολυγαλακτικού οξέος-λιγνίνης, Χαρακτηρισμός Υλικών

01/09-30/10/2015

**Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ**

Ερευνητής-Χημική τροποποίηση της λιγνίνης με σκοπό την ινοποίηση και τη σύνθεση ινών άνθρακα

15/07-15/09/2012

**Εθελοντική Ομάδα Δασοπροστασίας Δήμου Βάρης-Βούλας-Βουλιαγμένης**

Πυροφύλακας-Επικοινωνία, Ενημέρωση, Συντονισμός Κέντρου Ελέγχου και Πυροσβεστικών Οχημάτων σε συνθήκες έκτακτης ανάγκης και καταστάσεις πυρκαγιάς.

**ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ**

---

Αγγλικά                      Lower Certificate-B2

Γερμανικά                    Zertifikat-B1

**ΆΛΛΕΣ ΓΝΩΣΕΙΣ**

---

Fortran 95, Origin 9.0 Pro, Microsoft Office (Word, Excel, Visio, Powerpoint),

*Εκπαίδευση στα πλαίσια της Διπλωματικής Εργασίας στους χαρακτηρισμούς υλικών με:*

*Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy, Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Thermal Analysis (DTA), tensile testing*

**ΆΛΛΑ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΑ**

---

Αθλητισμός (γυμναστήριο, ποδόσφαιρο), μουσική, συγγραφή

## ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ

---

<b>Όνομα Καθηγητή Σχολής Χημικών Μηχανικών</b>	<b>Τομέας</b>	<b>Τηλέφωνο επικοινωνίας</b>	<b>e-mail</b>
<b>Κωνσταντίνος Χαριτίδης</b>	Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, Καθηγητής ΕΜΠ	+302107724046	charitidis@chemeng.ntua.gr
<b>Αντωνία Μοροπούλου</b>	Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών, ΕΜΠ	+30210772 3276	amoropul@central.ntua.gr
<b>Σογομών Μπογοσιάν</b>	Χημικής Τεχνολογίας & Εφαρμοσμένης Φυσικοχημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών	+30 2610 969557	bogosian@chemeng.upatras.gr bogosian@iceht.forth.gr