



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ & ΤΕΧΝΙΚΗΣ
ΥΛΙΚΩΝ**

**Ερευνητική Μονάδα Προηγμένων,
Σύνθετων, Νανοϋλικών, και
Νανοτεχνολογίας (R-Nano)**

**ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ
ΜΗΤΡΑΣ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΜΕ ΙΝΕΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ
ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΕΓΧΥΣΗΣ ΥΠΟ ΚΕΝΟ
ΚΑΙ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ταρνάρης Οδυσσέας

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:
ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ,
Καθηγητής Ε.Μ.Π.**

ΑΘΗΝΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2018



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ & ΤΕΧΝΙΚΗΣ
ΥΛΙΚΩΝ**

**Ερευνητική Μονάδα Προηγμένων,
Σύνθετων, Νανοϋλικών, και
Νανοτεχνολογίας (R-Nano)**

**ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ
ΜΗΤΡΑΣ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΜΕ ΙΝΕΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ
ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΕΓΧΥΣΗΣ ΥΠΟ ΚΕΝΟ
ΚΑΙ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ταρνάρης Οδυσσέας

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ, Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Δ. ΚΑΡΩΝΗΣ, Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2018

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες και την ευγνωμοσύνη μου προς τον Καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Χαριτίδη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντάς μου τη μελέτη και τη διεκπεραίωση της διπλωματικής αυτής εργασίας, αλλά και για τη συμβολή και την καθοδήγησή του καθόλη τη διάρκεια της εκπόνησής της. Ακόμη στον αναπληρωτή καθηγητή κ. Λουκά Ζουμπουλάκη για το ενδιαφέρον που έδειξε και τις ουσιαστικές συμβουλές του.

Η παρούσα διπλωματική δε θα μπορούσε να έχει πραγματοποιηθεί δίχως την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που μου προσέφεραν η υποψήφια διδάκτορας Αικατερίνη-Φλώρα Τρομπέτα, ο ερευνητής Διονύσης Σεμιτέκολος, και η Ε.Τ.Ε.Π Ειρήνη Κανελλοπούλου, καθώς η βοήθειά τους στο πειραματικό κομμάτι, οι συμβουλές τους κατά τη συγγραφή της διπλωματικής, και η γενικότερη υποστήριξη που μου πρόσφεραν είναι ένας βασικός λόγος που είμαι σε θέση να την προλογίζω.

Ακόμη, θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς ευχαριστίες μου στον ερευνητή Παναγιώτη Καινούργιο και στον μεταδιδακτορικό ερευνητή Γιάννη Καρτσωνάκη για τη βοήθειά τους στις τεχνικές χαρακτηρισμού.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω ακόμη όλους τους συνεργάτες στην “Ερευνητική Μονάδα Προηγμένων, Σύνθετων, Νάνο-υλικών και Νανοτεχνολογίας” (R-NanoLab) οι οποίοι βοήθησαν να εκπονηθεί η διπλωματική μου σε ευχάριστο κλίμα, και με έφεραν σε μια πρώτη επαφή με ερευνητικό περιβάλλον.

Οι μετρήσεις XPS και ο χαρακτηρισμός των νανοσωλήνων άνθρακα με SEM πραγματοποιήθηκαν στο Πολυτεχνείο του Τορίνο.

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε υπό την αιγίδα του ερευνητικού προγράμματος “MODCOMP – Modified Cost Effective Fibre Based Structures with Improved Multi-Functionality and Performance” με αριθμό συμβολαίου 685844, το οποίο παρείχε τον απαραίτητο εξοπλισμό και τα αναλώσιμα τα οποία χρειάστηκαν για να διεξαχθεί η συγκεκριμένη εργασία.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια και τους κοντινούς μου ανθρώπους για τη στήριξη που μου έχουν επιδείξει τόσο κατά την εκπόνηση της διπλωματικής, όσο και καθ’όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Ταρνάρης Οδυσσέας

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων συγκεντρώσεων νανοσωλήνων άνθρακα στις μηχανικές ιδιότητες συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας-υφάσματος ινών άνθρακα-νανοσωλήνων άνθρακα.

Ως μήτρα για τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιήθηκε η εποξειδική ρητίνη της HUNTSMAN Industries (Η.Π.Α.) “Araldite LY 556” και ως ενισχυτικό μέσο το ύφασμα ινών άνθρακα της Hexcel Industries Inc (Η.Π.Α.), ενώ οι νανοσωλήνες παρήχθησαν στο εργαστήριο της Ερευνητικής Μονάδας Προηγμένων Σύνθετων, Νάνο-υλικών και Νανοτεχνολογίας (R-NanoLab) στο Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο. Τα σύνθετα μορφοποιήθηκαν με τη μέθοδο της έγχυσης υπό κενό. Τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν δοκιμάστηκαν ως προς τη μηχανική τους απόδοση με δοκιμή σε κάμψη και δοκιμή σε διάτμηση, εξετάστηκε το πορώδες και η εσωτερική τους δομή μέσω υπολογιστικής μικροτομογραφίας, και έγινε μελέτη της διεπιφάνειας μήτρας-ίνας μετά τη θραύση με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

Η παραγωγή των νανοσωλήνων έγινε με χημική εναπόθεση ατμών σε θερμοκρασία 700°C υπό ροή ακετυλενίου, με καταλύτη σωματίδια Fe_2O_3 προσροφημένα σε ζεόλιθο, και υποστρώματα μονοκρυσταλλούς πυριτίου. Μέσω SEM προσδιορίστηκαν οι διάμετροι των νανοσωλήνων και παρατηρήθηκε η δομή τους. Κατόπιν, υπέστησαν ήπια χημική τροποποίηση με διάλυμα 6M $HNO_3:H_2SO_4$ σε αναλογία 1:3 για να ενεργοποιηθούν καρβοξυλομάδες στην επιφάνειά τους. Μέσω ανάλυσης φασματοσκοπίας Raman επιβεβαιώθηκε ποιοτικά η επιτυχής τροποποίηση των νανοσωλήνων και μέσω φωτοηλεκτρικής φασματοσκοπίας με ακτίνες X προσδιορίστηκε το ποσοστό των οξυγονούχων ομάδων που ενεργοποιήθηκαν.

Η μορφοποίηση των σύνθετων υλικών έγινε με την τεχνική της έγχυσης υπό κενό. Χρησιμοποιήθηκαν 10 στρώσεις υφάσματος ινών άνθρακα για να επιτευχθεί το απαιτούμενο ποσοστό περιεκτικότητας στο σύνθετο υλικό (55% v/v). Εξετάστηκαν 3 διαφορετικές συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα, 0.01%, 0.05%, και 0.1% επι της συνολικής μάζας της ρητίνης. Τα σύνθετα υλικά με τη μικρότερη συγκέντρωση νανοσωλήνων άνθρακα εμφάνισαν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον, καθώς είχαν σταθερά την καλύτερη επίδοση σε αντοχή σε κάμψη και διάτμηση. Ακόμη, σε αυτά παρατηρήθηκε το χαμηλότερο πορώδες και χαρακτηρίστηκαν ως τα πιο συμπαγή με τη χρήση του υπολογιστικού μικροτομογράφου.

Abstract

In this diploma thesis we studied the effect of various concentrations of carbon nanotubes on the mechanical properties of polymer matrix-carbon fiber fabrics-carbon nanotubes composite materials.

As the matrix for the composite materials, the epoxy resin of Hunttsman Industries (USA) "Araldite LY 556" was used and as the reinforcing agent the carbon fiber cloth of Hexcel Industries Inc. (US), while the nanotubes were produced in the laboratory of Advanced Composite, Nanomaterials and Nanotechnology Research Unit (R-NanoLab) in the National Technical University of Athens. The composites were molded by the vacuum injection method. The test specimens were tested for their mechanical performance by bending and shear testing, their porosity and internal structure was examined by computed microthomography, and the matrix-fiber interface after failure was examined via scanning electron microscopy.

The production of the nanotubes was made by chemical vapor deposition at a temperature of 700 ° C under acetylene flow, with Fe_2O_3 particles adsorbed on zeolite as a catalyst, and silicon monocrystalline substrates. Via SEM the nanotube diameters were determined and their structure was observed. They underwent a mild chemical modification with a 6M HNO_3 : H_2SO_4 solution in a 1: 3 ratio to activate carboxyl groups on their surface. Raman spectroscopy analysis confirmed the successful modification of nanotubes and photoelectric X-ray spectroscopy determined the percentage of oxygenated groups that were activated.

Manufacturing of the composite materials was done by the vacuum injection technique. Ten layers of carbon fiber fabric were used to achieve the required content of the composite material in carbon fibers (55% v/v). Three different concentrations of carbon nanotubes, 0.01%, 0.05%, and 0.1% of the total mass of the epoxy resin were examined. Composite materials with the lowest concentration of carbon nanotubes showed the most interest, as they consistently had the best performance in bending and shear strength. Furthermore, they had the lowest porosity and were characterized as the most compact using the micro-CT.

Περιεχόμενα

Περίληψη	4
Abstract.....	5
A. Θεωρητικό Μέρος	8
Εισαγωγή.....	9
Κεφάλαιο 1. Πολυμερή.....	10
1.1 Ρητίνες	11
1.2 Εποξειδική Ρητίνη	13
Κεφάλαιο 2 Ίνες άνθρακα – Νανοσωλήνες άνθρακα.....	17
2.1 Ίνες άνθρακα.....	17
2.1.1 Δομή Ινών Άνθρακα	18
2.1.2 Εφαρμογές Ινών Άνθρακα	18
2.2 Νανοσωλήνες άνθρακα	18
2.2.1 Μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα.....	19
2.2.2 Πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα.....	21
2.2.3 Ιδιότητες Νανοσωλήνων Άνθρακα	23
2.3 Μέθοδοι Παραγωγής Νανοσωλήνων Άνθρακα	25
2.4 Εφαρμογές Νανοσωλήνων Άνθρακα.....	27
2.5 Χημική τροποποίηση Νανοσωλήνων Άνθρακα	29
Κεφάλαιο 3 Σύνθετα Υλικά	34
3.1 Κατηγορίες Συνθέτων Υλικών	34
3.2 Πλεονεκτήματα Συνθέτων Υλικών	38
3.3 Μειονεκτήματα Συνθέτων Υλικών.....	39
3.4 Εφαρμογές Σύνθετων Υλικών	39
B. Πειραματικό Μέρος.....	45
Κεφάλαιο 4 Σύνθεση και τροποποίηση CNTs.....	46
4.1 Πειραματική διαδικασία.....	46
4.1.1 Ανάπτυξη Νανοσωλήνων Άνθρακα με τη μέθοδο Εναπόθεσης Ατμών	48
Κεφάλαιο 5 Χαρακτηρισμός Νανοσωλήνων άνθρακα	52
5.1 Οπτική παρατήρηση	52
5.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	52
5.3 Φασματοσκοπία RAMAN.....	58

5.4 Ηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων Χ (X-ray Photoelectron Spectrometry)	61
Κεφάλαιο 6 Κατασκευή Συνθέτων Εποξειδικής Ρητίνης – Ινών Άνθρακα – Νανοσωλήνων Άνθρακα	65
6.1 Πρώτες Ύλες	65
6.2 Εργαστηριακός εξοπλισμός	66
6.3 Πειραματική διαδικασία.....	67
6.3.1 Προετοιμασία Μείγματος Εποξειδικής-CNTs.....	67
6.3.2 Υπολογισμός Περιεκτικότητας σε Ίνες.....	69
6.3.3 Έγχυση υπό Κενό.....	69
6.4 Κατασκευή συνθέτων Εποξειδικής Ρητίνης-CNTs	76
Κεφάλαιο 7. Αποτίμηση Συνθετων Υλικών	77
7.1 Αποτίμηση συνθέτων εποξειδικής ρητίνης-CNTs.....	77
7.1.1 Αντοχή σε Κάμψη.....	77
7.1.2 Αντοχή σε διάτμηση.....	77
7.1.3 Θερμοβαρυτική Ανάλυση (TGA).....	79
7.2 Αποτίμηση συνθέτων εποξειδικής ρητίνης-υφάσματος ινών άνθρακα-CNTs.....	82
7.2.1 Αντοχή σε κάμψη και διάτμηση	83
7.2.2 SEM στη διατομή μετά τη θραύση	84
7.2.3 Υπολογιστική Μικροτομογραφία (micro-ct).....	88
Κεφάλαιο 8 Γενικά Συμπεράσματα και Προτάσεις	94
8.1 Γενικά Συμπεράσματα	94
8.2 Προτάσεις	95
Βιβλιογραφία	96

Α. Θεωρητικό Μέρος

Εισαγωγή

Οι νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιούνται ευρέως στην κατασκευή σύνθετων υλικών λόγω των μοναδικών τους ιδιοτήτων, είτε πρόκειται για εφαρμογές στον τομέα της υγείας, είτε στον τομέα της ενέργειας, είτε στην προστασία του περιβάλλοντος. Ωστόσο λόγω του υψηλού κόστους παραγωγής τους και της ανάγκης για κατασκευή συνεχώς καλύτερων συνθέτων υλικών, είναι σημαντικό για την εκάστοτε εφαρμογή να βρεθεί η ποσότητα νανοσωλήνων που προσδίδει τις βέλτιστες ιδιότητες στο σύνθετο.

Τα σύνθετα υλικά έχουν ευρεία γκάμα εφαρμογών εξαιτίας της ικανότητάς τους να εμφανίζουν βελτιωμένες ιδιότητες συγκριτικά με τα υλικά από τα οποία αποτελούνται και της δυνατότητας που υπάρχει για τροποποίηση των ιδιοτήτων τους ανάλογα τις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής. Ως αποτέλεσμα, παραδοσιακά υλικά αντικαθιστούνται διαρκώς από σύνθετα με βελτιωμένες τις κατάλληλες ιδιότητες.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα, λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων τους, χρησιμοποιούνται διαρκώς σε όλο και περισσότερα σύνθετα υλικά. Ακόμα και σε μικρές ποσότητες, επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες του εκάστοτε υλικού. Λόγω του υψηλού κόστους παραγωγής και της αδυναμίας ανάπτυξής τους σε μεγάλες ποσότητες, η ευρεία χρήση τους ήταν δύσκολη. Ωστόσο, πλέον υπάρχει η δυνατότητα για ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα σε μεγαλύτερες ποσότητες και βρίσκουν εφαρμογή σε υλικά στα οποία είναι κρίσιμη η επίτευξη βελτιωμένων ιδιοτήτων, με το αυξημένο κόστος να έχει δευτερεύοντα ρόλο.

Σκοπός της εργασίας ήταν να μελετηθεί η επίδραση χρήσης διαφορετικών συγκεντρώσεων νανοσωλήνων άνθρακα σε σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας και πολυμερικής μήτρας ενισχυμένης με ύφασμα ινών άνθρακα.

Κεφάλαιο 1. Πολυμερή

Μια ουσία χαρακτηρίζεται πολυμερές όταν δομείται από μόρια, τα οποία σχηματίζονται με πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών δομικών μονάδων που λέγονται μονομερή, και τα οποία είναι τόσο μεγάλα, ώστε οι ιδιότητες τους να μην αλλάζουν με την προσθήκη ή αφαίρεση λίγων μονάδων.

Τα πολυμερή υπάρχουν στη φύση ως οργανικές (μετάξι, κερατίνη, φυσικό καουτσούκ) και ανόργανες (πολυμερές θείο, πυριτικό οξύ) ενώσεις, ενώ μπορούν να παρασκευαστούν και συνθετικά (πολυαιθυλένιο, πολυβινυλοχλωρίδιο, πολυπροπυλένιο). Τα συνθετικά πολυμερή παράγονται συνήθως από πρώτες ύλες που βασίζονται στο πετρέλαιο και το φυσικό αέριο καθώς και από τον ορυκτό άνθρακα και το ξύλο [1].

Οι βελτιωμένες ιδιότητες των πολυμερικών υλικών σε σύγκριση με τα παραδοσιακά υλικά (μέταλλο, κεραμικά), οδήγησαν στην ευρεία χρήση τους. Έτσι, σήμερα τα πολυμερή συναντώνται σε διάφορους τομείς της καθημερινότητάς μας. Η σύγχρονη τεχνολογία θέτει διαρκώς μεγαλύτερες απαιτήσεις στο φάσμα των ιδιοτήτων που πρέπει να καλύπτουν τα πολυμερικά υλικά.

Οι βασικές ιδιότητες των πολυμερών που τα καθιστούν θεμελιώδη για τη σύγχρονη καθημερινότητα είναι:

- Η ακαμψία και η ελαστικότητα
- Η θερμική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες
- Η ικανότητα διαχωρισμού ουσιών μικρού μοριακού βάρους
- Η ηλεκτρική και οπτική αγωγιμότητα
- Οι φαρμακολογικές ιδιότητες

Οι παραπάνω ιδιότητες σε συνδυασμό με την ευκολία επεξεργασίας των πολυμερών και τη δυνατότητα περαιτέρω βελτίωσης των ιδιοτήτων τους, τα καθιστούν αναπόσπαστο κομμάτι της σύγχρονης ζωής [2].

Η αντίδραση παραγωγής πολυμερών ονομάζεται πολυμερισμός, και πρόκειται για μια επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση, κατά την οποία ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους (μονομερή) ενώνονται και σχηματίζουν μακρομοριακές ενώσεις (πολυμερή). Διακρίνονται δύο μηχανισμοί πολυμερισμού: ο αλυσωτός και ο σταδιακός.

Η φυσική συμπεριφορά των πολυμερών σε μοριακό επίπεδο κατά τη μεταβολή των συνθηκών του περιβάλλοντός τους, βοηθά στην κατηγοριοποίησή τους σε τρεις κατηγορίες: τα ελαστομερή, τα θερμοπλαστικά, και τα θερμοσκληρυνόμενα. Επομένως, γνωρίζοντας την κατηγορία στην οποία ανήκει ένα πολυμερές, είναι δυνατόν να προσεγγίσουμε τις φυσικές του ιδιότητες και τη μοριακή του δομή [1].

Ελαστομερή

Μπορούν να είναι φυσικά ή συνθετικά. Αποτελούνται από διασταυρούμενες δομές δικτύου, με μεγάλη δυνατότητα παραμόρφωσης και πλήρη επανάκαμψη, λόγω του μεγάλου βαθμού ευελιξίας των αλυσίδων. Πρόκειται για υλικά που είναι αρχικά γραμμικά και κατά τη μορφοποίηση αποκτούν δομή αραιού πλέγματος μέσω της διεργασίας του βουλκανισμού. Έτσι αποκτούν τις γνωστές ελαστικές και ιδιότητες και μηχανικές αντοχές. Δεν τήκονται, αλλά διογκώνονται με την προσθήκη διαλύτη. Ελαστομερή είναι το φυσικό καουτσούκ, το πολυβουταδιένιο, και η σιλικόνη.

Θερμοπλαστικά

Πρόκειται για συνθετικά πολυμερή που είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα. Όταν θερμανθούν πάνω από συγκεκριμένη θερμοκρασία τήκονται, εμφανίζοντας δυνατότητα μορφοποίησης υπό την κατάλληλη πίεση, και όταν ψυχθούν ξανασκληραίνουν, διατηρώντας την πολυμερική μορφή τους. Η παραπάνω διαδικασία είναι αντιστρεπτή, επομένως ο κύκλος μορφοποίησης μπορεί να επαναληφθεί αρκετές φορές, με κίνδυνο ωστόσο να παρουσιαστεί μη αντιστρεπτή υποβάθμιση του πολυμερούς. Αυτό οφείλεται σε βίαιες κινήσεις των μορίων, οι οποίες σπάνε τους ομοιοπολικούς δεσμούς, και προκαλούνται από υψηλή θερμοκρασία τήγματος στον κύκλο μορφοποίησης. Θερμοπλαστικά πολυμερή είναι το πολυστυρένιο (PS), το πολυαιθυλένιο (PE), και το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC).

Θερμοσκληρυνόμενα

Όπως τα θερμοπλαστικά πολυμερή, πρόκειται για συνθετικά πολυμερή τα οποία μορφοποιούνται με επίδραση θερμότητας και πίεσης. Ωστόσο, η μορφοποίησή τους είναι μη αντιστρεπτή καθώς αλλάζει η πολυμερική δομή τους, καθώς δημιουργείται δομή πυκνού πλέγματος λόγω σταυροδεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ των αρχικών γραμμικών ή διακλαδωμένων μακρομορίων, με αποτέλεσμα να μη μπορεί να μαλακώσει το πολυμερές με επίδραση θερμότητας, ούτε να διαλυθεί σε διαλύτες του οποίους προηγουμένως διαλυόταν. Υπάρχει δυνατότητα επαναμορφοποίησης, με χρήση εξαιρετικά υψηλών θερμοκρασιών οι οποίες θα προκαλέσουν καταπόνηση των σταυροδεσμών και θερμική υποβάθμιση του πολυμερούς. Παραδείγματα θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών είναι οι εποξειδικοί πολυεστέρες, η φαινολική φορμαλδεΐδη, και οι περισσότερες πολυουρεθάνες [3].

1.1 Ρητίνες

Στην κατασκευή συνθέτων υλικών, ως μήτρες συνήθως δε χρησιμοποιούνται τα πολυμερή σε καθαρή μορφή, αλλά με προσθήκες άλλων ουσιών. Τα υλικά που προκύπτουν ονομάζονται πλαστικά ή ρητίνες, και μπορούν να είναι θερμοπλαστικές ή θερμοσκληρυνόμενες. Η εκάστοτε ρητίνη εμφανίζει ιδιότητες παρόμοιες με αυτές του πολυμερούς που περιέχει.

Θερμοπλαστικές

Οι θερμοπλαστικές μήτρες αποτελούνται από γραμμικά μακρομόρια τα οποία μπορούν να σχηματίζουν μόνο γραμμικές ή διακλαδωμένες αλυσίδες. Οι δεσμοί μεταξύ των μονομερών χαλαρώνουν με τη θέρμανση, με αποτέλεσμα οι ρητίνες να τήκονται και να μπορούν να υπόκεινται σε αλληπάληλους κύκλους μορφοποίησης, είτε για την επιδιόρθωση ατελειών ή για την ανακύκλωση των παραγόμενων υλικού χωρίς να μεταβάλλεται η σύστασή τους. Έχουν χαμηλό κόστος σύνθεσης και θεωρητικά μεγάλη διάρκεια ζωής. Έχουν μεγάλο μοριακό βάρος και είναι διαλυτές σε κάποιους διαλύτες. Οι πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεσή τους, είναι λιγότερο επικίνδυνες συγκριτικά με τις αντίστοιχες για τις θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες. Ακόμη, είναι ανθεκτικές σε περιβαλλοντικούς παράγοντες (υγρασία, ακτινοβολία, θερμοκρασία, κ.α.) και επιδεικνύουν αντοχή σε κάμψη και θλίψη. Όμως, οι μέθοδοι επεξεργασίας τους απαιτούν υψηλά σημεία τήξης, υψηλό ιξώδες, υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Χαρακτηριστικές θερμοπλαστικές μήτρες είναι το νάιλον, οι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες και τα πολυανθρακικά [1].

Θερμοσκληρυνόμενες

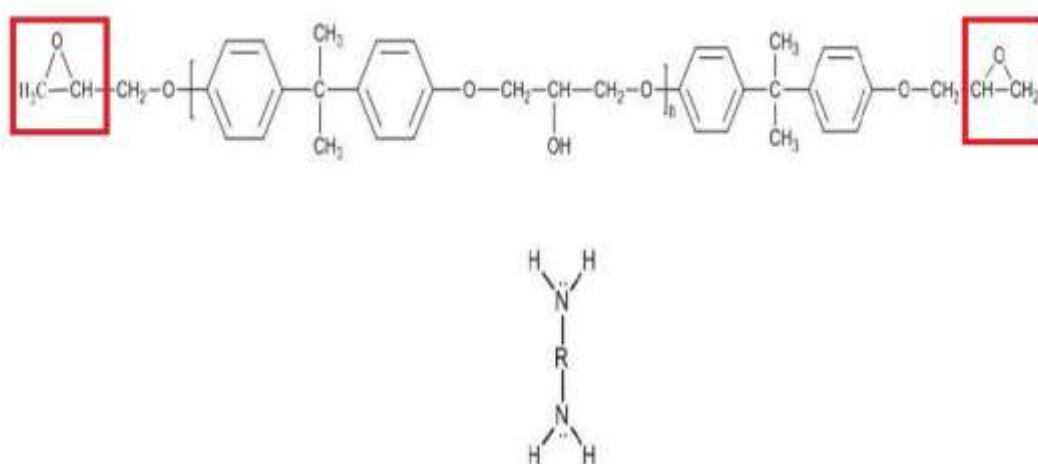
Οι θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες με την αύξηση της θερμοκρασίας σκληραίνουν, όπως γίνεται προφανές από το όνομά τους. Η θερμότητα που προκαλεί τη σκλήρυνση μπορεί να προέρχεται από εξωτερική πηγή, είτε από εξώθερμες χημικές αντιδράσεις μεταξύ των μορίων της ρητίνης. Η σκλήρυνση οφείλεται στην ανάπτυξη τρισδιάστατου πλέγματος σταυροδεσμών μεταξύ των μονομερών, οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για την ακαμψία και την αντίσταση στην παραμόρφωση που εμφανίζουν κατά κανόνα οι θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες. Όπως όλα τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή, με την αύξηση της θερμοκρασίας δεν επιστρέφουν στην αρχική τους κατάσταση, με κίνδυνο να αποσυντεθούν σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Τυπικές θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες είναι οι πολυεστέρες, οι εποξειδικές, οι βινυλεστέρες, οι πολυκυανικοί εστέρες, οι φαινολικές, και τα πολυϊμίδια. Βασικό κριτήριο επιλογής της κατάλληλης ρητίνης είναι η απαιτούμενη θερμοκρασία λειτουργίας. Για τις υψηλότερες θερμοκρασίες, έως 315°C, χρησιμοποιούνται τα πολυϊμίδια. Για θερμοκρασίες μεταξύ 135°C και 175°C χρησιμοποιούνται οι δισηηλεϊνιμίδες, ενώ για θερμοκρασίες έως 135°C περίπου χρησιμοποιούνται οι εποξειδικές ρητίνες, οι πολυεστέρες και οι βινυλεστέρες. Οι κυανικοί εστέρες αποτελούν ακριβές ρητίνες αλλά προσλαμβάνουν λιγότερη υγρασία στο εσωτερικό τους και παρουσιάζουν καλή ηλεκτρική συμπεριφορά. Οι φαινόλες χρησιμοποιούνται και αυτές σε υψηλές θερμοκρασίες, γιατί παρουσιάζουν αντοχή στη φωτιά [3].

1.2 Εποξειδική Ρητίνη

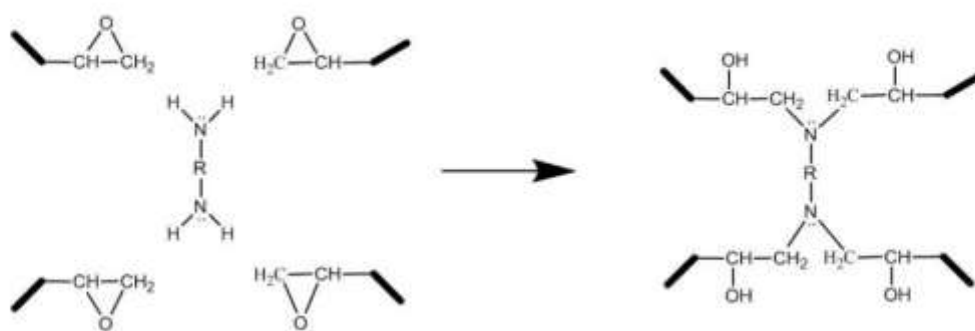
Οι εποξειδικές ρητίνες αναπτύχθηκαν ευρέως κατά τον Δεύτερο Παγκόσμιο πόλεμο, και έγιναν εμπορικά διαθέσιμες περί το 1950, προσφέροντας εξαιρετική απόδοση σε υψηλές θερμοκρασίες και διαβρωτικά περιβάλλοντα. Λόγω των ιδιοτήτων τους, εφαρμόζονται ευρέως στη βιομηχανία και μια από τις πιο διαδεδομένες εφαρμογές τους είναι η χρήση τους ως μήτρες στα σύνθετα υλικά.

Ανήκουν στην κατηγορία των συνθετικών θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών και χαρακτηρίζονται από την παρουσία του εποξειδικού ή οξιρανικού δακτυλίου (C_2H_3O). Ανάλογα με τον αριθμό των δακτυλίων που βρίσκονται στο μόριο, οι εποξειδικές ρητίνες χωρίζονται σε διδραστικές (δύο οξιρανικοί δακτύλιοι), ή πολυδραστικές (τρεις ή περισσότεροι δακτύλιοι).

Η διεργασία σύνθεσής τους πραγματοποιείται σε δυο στάδια και απαιτούνται τρία συστατικά. Στο πρώτο στάδιο, ένα εποξειδικό μονομερές και ένα μη εποξειδικό αντιδρούν για να παραχθεί ένα προπολυμερές μικρού μοριακού βάρους. Το μη εποξειδικό μονομερές μπορεί να είναι αμίνη, οξύ ή ανυδρίτης οξέος, φαινόλη, αλκοόλη, και θειόλη. Στο δεύτερο στάδιο το προπολυμερές αντιδρά με ένα τρίτο συστατικό, τον σκληρυντή, ώστε να δημιουργηθούν οι σταυροδεσμοί. Με κατάλληλη επιλογή των τριών αυτών αντιδραστηρίων, μπορούν να παρασκευαστούν πολλοί διαφορετικοί τύποι εποξειδίων. Οι ιδιότητες του τελικού προϊόντος προκύπτουν από τον αριθμό υδρογόνων του σκληρυντή, τη δραστικότητά τους, τον αριθμό εποξειδικών ομάδων ανά μόριο ρητίνης, και τη δομή κάθε ένωσης. [4]



Σχήμα 1.1 Διδραστικό μόριο εποξειδικής ρητίνης και διαμίνη στο ρόλο σκληρυντή [5]



Σχήμα 1.2 Αντίδραση της διαμίνης με τους οξιρανικούς δακτυλίους [5]

1.2.1 Πλεονεκτήματα

Οι εποξειδικές ρητίνες εμφανίζουν τις παρακάτω ιδιότητες

1. Χαμηλή υγροσκοπικότητα, ικανοποιητική αντοχή στην επίδραση ύδατος, οξέων, βάσεων και πολλών οργανικών διαλυτών.
2. Είναι ρευστά με χαμηλό ιξώδες, όπως και τα μίγματά τους με πρόσθετα (πλαστικοποιητές, σκληρυντές), με αποτέλεσμα την εύκολη κατεργασία τους.
3. Η επεξεργασία των ρητινών είναι εύκολη και γρήγορη και εξαρτάται από την επιλογή του πρόσθετου.
4. Υψηλές τιμές μηχανικής αντοχής σε κάμψη και διάτμηση.
5. Καλή ηλεκτρική μόνωση.
6. Υψηλή δύναμη συγκόλλησης, από τις μεγαλύτερες που έχουν παρατηρηθεί στην σύγχρονη τεχνολογία πλαστικών.
7. Ποικιλία εφαρμογών. Οι βασικές τους ιδιότητες μπορούν να τροποποιούνται κάθε φορά ανάλογα με τις απαιτήσεις της συγκεκριμένης εφαρμογής.
8. Καλή αντίσταση σε χημικά ανάλογα με το πρόσθετο που επιλέγεται να ενσωματωθεί σε αυτές. Συνολικά, οι εποξειδικές ρητίνες έχουν πολύ υψηλή αντίσταση στα καυστικά και καλή μέχρι άριστη στα οξέα.
9. Μικρή συστολή κατά τον πολυμερισμό και κατά την διάρκεια της επεξεργασίας τους. Αυτή η μικρή συστολή είναι ένα μεγάλο πλεονέκτημα για τις εποξειδικές ρητίνες.

Οι τιμές των εποξειδικών ρητινών έχουν μεγάλο εύρος και μπορούν να προσαρμόζονται κάθε φορά ανάλογα με τις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής.

1.2.2 Μειονεκτήματα

1. Μικρή θερμική αντοχή (αποσύνθεση στους 200°C).

2. Δυσχέρεια κατά την απομάκρυνσή τους από τα καλούπια κατεργασίας.
3. Το μέσο έως υψηλό κόστος.
4. Σε αντίθεση με τις πολυεστερικές όπου τα αντιδρώντα της χημικής ένωσης υπάρχουν ήδη και απλά ο καταλύτης επιταχύνει τη διαδικασία, στην περίπτωση της εποξειδικής ρητίνης, τα συστατικά Α και Β είναι τα αντιδρώντα και γι' αυτό είναι απαραίτητη η ακριβής ανάμειξή τους κατά βάρος. Αν δεν αναμειχθούν με τη σωστή αναλογία, κάποιο θα βρίσκεται σε περίσσεια με αποτέλεσμα η ρητίνη που θα προκύψει να έχει υποβαθμισμένες μηχανικές ιδιότητες συγκριτικά με τις αναμενόμενες.

1.2.3 Εφαρμογές εποξειδικών ρητινών

Χρώματα και επικαλυπτικά

Οι εποξειδικές ρητίνες χρησιμοποιούνται ευρέως ως αντιδιαβρωτικά επικαλυπτικά εξαιτίας των ιδιοτήτων τους, όπως η εύκολη επεξεργασία, υψηλή ασφάλεια, εξαιρετική η εξαιρετική αντοχή σε διαλύτες και χημικά, η μηχανική αντοχή, το χαμηλό ποσοστό συρρίκνωσης κατά την σκλήρυνση και η εξαιρετική τους πρόσφυση σε διάφορα υποστρώματα. Μεταλλικά δοχεία τροφίμων συχνά επικαλύπτονται με εποξειδική ρητίνη ως μέθοδος προστασίας έναντι της διάβρωσης (σκούριασμα), ιδιαιτέρως εάν περιέχουν όξινα τρόφιμα. Χρησιμοποιούνται επίσης, σε δάπεδα υψηλών απαιτήσεων και σε διακοσμητικά. Εποξειδικά επικαλυπτικά χρησιμοποιούνται ευρέως ως αστάρια για τη βελτίωση της πρόσφυσης των θαλασσιών χρωμάτων και της αυτοκινητοβιομηχανίας.

Συγκολλητικά

Τα εποξειδικά συγκολλητικά ανήκουν στα συγκολλητικά εκείνα που ονομάζονται δομικά συγκολλητικά. Τα υψηλών απαιτήσεων αυτά εποξειδικά χρησιμοποιούνται στην κατασκευή αεροσκαφών, αυτοκινήτων, ποδηλάτων, σκαφών, μπαστουινών του γκολφ. Είναι απαραίτητο να βελτιστοποιηθεί η τάση διάτμησης της εποξειδικής τόσο σε θερμοκρασία δωματίου, όσο και σε ψυχρότερα περιβάλλοντα, κάτι που συμβαίνει με την ενσωμάτωση θερμοπλαστικών ή ανόργανων σωματιδίων στην εποξειδική μήτρα συνθέτου υλικού. Συνήθως, τα συγκολλητικά χρησιμοποιούνται σε υψηλότερες θερμοκρασίες για να ενεργοποιηθούν χημικοί δεσμοί μεταξύ αυτών και της επιφάνειας την οποία καλύπτουν [6].

Βιομηχανικά εργαλεία παραγωγής και σύνθετα υλικά

Τα εποξειδικά σύνθετα χρησιμοποιούνται για την παραγωγή καλουπιών, μοντέλων, αντικολλητικών φύλλων, και στη βιομηχανική παραγωγή βοηθημάτων. Έτσι, αντικαθιστούν μέταλλα, ξύλο, και άλλα παραδοσιακά υλικά και αυξάνουν την αποτελεσματικότητα της διεργασίας, είτε μειώνοντας το συνολικό χρόνο, ή το κόστος της. Σύνθετα υλικά

εποξειδικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες άνθρακα έχουν αποδειχτεί αποτελεσματικά στην επισκευή μεταλλικών εξαρτημάτων και κυκλικών σωλήνων.

Ηλεκτρονικά υλικά

Οι εποξειδικές ρητίνες εφαρμόζονται στη βιομηχανία των ηλεκτρικών, σε κινητήρες, σε γεννήτριες, σε μετασχηματιστές, στον εξοπλισμό διανομής μεγάλων ηλεκτρικών φορτίων, στους μονωτήρες μετασχηματιστών και στους μονωτήρες. Οι εποξειδικές ρητίνες είναι εξαιρετικοί ηλεκτρικοί μονωτές και προστατεύουν τα ηλεκτρικά στοιχεία από μικρά κυκλώματα, σκόνη και υγρασία. Σύνθετα υλικά εποξειδικής με μεταλλική ενίσχυση χρησιμοποιούνται εκτενώς στην τεχνολογία στελθ, ενώ σύνθετα εποξειδικής μήτρας ενισχυμένα με διοξείδιο του πυριτίου ή σκόνη γυαλιού χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα για συσκευασίες ηλεκτρικών συσκευών [6].

Βιοϊατρικά συστήματα

Γίνεται εκτενής χρήση των εποξειδικών σε υλικά με βάση το κολλαγόνο για επικάλυψη πληγών, αγγειακά μοσχεύματα, και μοσχεύματα βαλβίδας της αορτής. Πολυμερικοί αφροί μνήμης χρησιμοποιούνται ως εμβολικοί σπόγγοι. Τέλος, ιδιότητες όπως εξαιρετικά υψηλή σκληρότητα, χημική αδράνεια, χαμηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, διαφάνεια, έχουν οδηγήσει σε εκτενή χρήση παραγώγων νανοδιαμαντών με εποξειδική ρητίνη.

Αεροδιαστημικές εφαρμογές

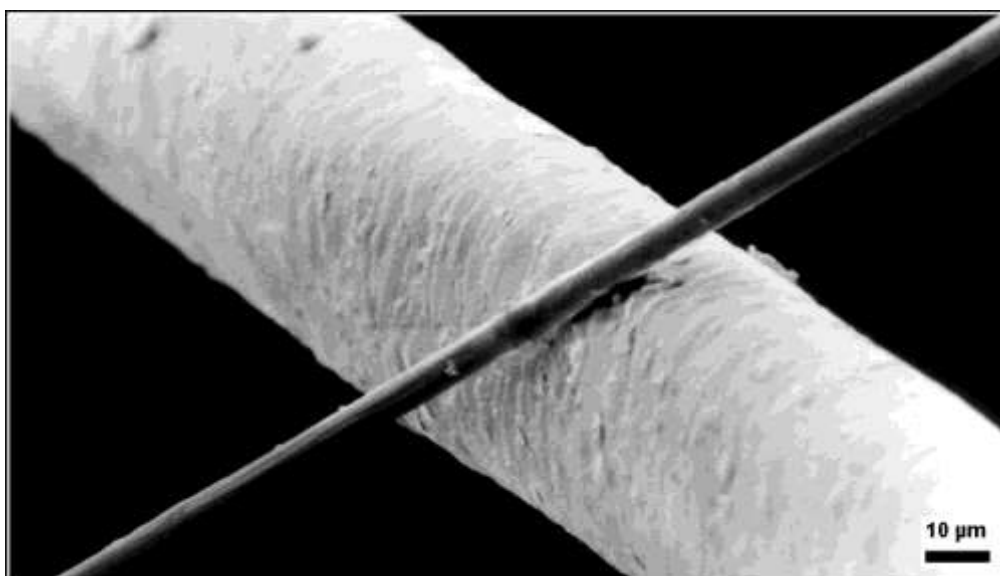
Στην αεροδιαστημική βιομηχανία, οι εποξειδικές ρητίνες βρίσκουν εφαρμογή ως δομικά συγκολλητικά. Με ενίσχυση ινών υάλου, άνθρακα, βορίου, ή Kevlar, σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο, αντικαθιστώντας τα παραδοσιακά μεταλλικά υλικά [6].

Κεφάλαιο 2 Ίνες άνθρακα – Νανოსωλήνες άνθρακα

2.1 Ίνες άνθρακα

Ίνες άνθρακα παρασκευάστηκαν για πρώτη φορά το 1879 από τον T. Edison με πυρόλυση κυτταρινικών ινών. Αυτές οι ίνες είχαν πολύ μικρή μηχανική αντοχή και χρησιμοποιήθηκαν ως νήματα πυρακτώσεως στους ηλεκτρικούς λαμπτήρες. Οι συγχρονες ίνες άνθρακα διαφέρουν πολύ από εκείνες, καθώς εμφανίζουν πολύ υψηλή μηχανική αντοχή, μέτρο ελαστικότητας και ταυτόχρονα χαμηλή πυκνότητα.

Για πρώτη φορά παρασκευάστηκαν εύκαμπτες ίνες άνθρακα το 1959 πάλι με βάση την κυτταρίνη (στη μορφή rayon). Το 1961 ο A. Shindo παρασκεύασε ίνες άνθρακα με βάση το πολυακρυλονιτρίλιο, ανοίγοντας έτσι τον δρόμο για την ανάπτυξη ενός νέου υλικού τεχνολογικής σημασίας. Την ανάπτυξη αυτή διευκόλυνε γύρω στα 1960 η ανάγκη για νέα υλικά της αεροναυπηγικής και της διαστημικής βιομηχανίας, όπου είχε διαπιστωθεί ότι οι ίνες υάλου (που από το 1941 εφαρμόζονταν σε άλλους τομείς ως “ενισχυμένος πολυεστέρας με ίνες υάλου”) δεν μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε αυτές τις βιομηχανίες λόγω του χαμηλού μέτρου ελαστικότητάς τους, παρά την υψηλή μηχανική αντοχή τους. Αυτό συνετέλεσε στην εντατικοποίηση της έρευνας σχετικά με νέα υλικά, καρπός της οποίας υπήρξε η ανάπτυξη των υψηλού μέτρου ελαστικότητας ινών βορίου και ινών άνθρακα. Έτσι έγινε ένα σημαντικό βήμα για την εφαρμογή πολυμερών ενισχυμένων με ίνες για την κατασκευή σημαντικά ελαφρότερων και ανθεκτικότερων αντικειμένων, τα οποία υφίστανται έντονες και ποικίλες απαιτήσεις καταπονήσεων [7].



Σχήμα 2.1 Ίνα άνθρακα δίπλα σε ανθρώπινη τρίχα [8]

2.1.1 Δομή Ινών Άνθρακα

Το 1978 οι Bennett και Johnson σχετικά με τη δομή των ινών άνθρακα αναφέρθηκαν σε μια «ετερογένεια επιδερμίδας - πυρήνα», πράγμα που υποστηρίχθηκε και αργότερα (1982) από τον Johnson. Οι ερευνητές αυτοί περιέγραψαν τη δομή των ινών άνθρακα που παράγονται από ίνες PAN, ως σύνθετη, τριών διαστάσεων αλληλοεισδυόντων επιπέδων στοιβάδων υπό σχηματισμό κρυσταλλιτών, οι οποίοι περικλείουν βελονοειδείς πόρους. Στην επιδερμίδα ευρίσκονται οι κρυσταλλίτες παράλληλα προς την επιφάνεια. Στο εσωτερικό των ινών είναι αυτοί μικρότεροι και δεν εμφανίζουν κανένα προτιμώμενο προσανατολισμό.

Βάσει νεωτέρων δεδομένων διατυπώθηκε από τους A. και M. Oberlin ένα μοντέλο δομής για όλα τα ανθρακούχα υλικά. Αυτό το μοντέλο περιγράφει ένα σύστημα πόρων, που περιβάλλεται από τοιχώματα άνθρακα. Ανάλογα με το υλικό σχηματίζονται παχύτερα ή λεπτότερα τοιχώματα. Στην περίπτωση των ινών άνθρακα τα επίπεδα των αρωματικών στοιβάδων από την ακτίνα προς το κέντρο εμφανίζουν ελαττούμενη ακτίνα καμπυλότητας. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται η εντύπωση μιας ετερογενούς δομής από το περίβλημα προς τον πυρήνα [9].

2.1.2 Εφαρμογές Ινών Άνθρακα

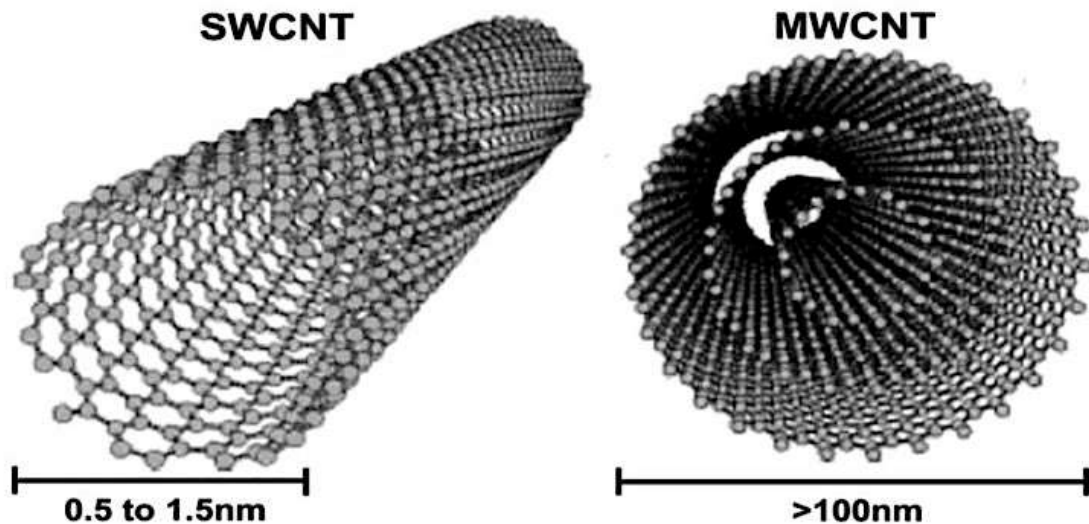
Οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται κυρίως ως μέσο ενίσχυσης συνθέτου υλικού, με κάποιο φέρον υλικό (matrix). Συνήθως το τελευταίο είναι κάποια ρητίνη, οπότε το σύνθετο υλικό ονομάζεται «ενισχυμένο πολυμερές με ίνες άνθρακα» (carbon fibre reinforced polymer, CFRP). Τέτοια υλικά χρησιμοποιούνται κατά κόρον στη σύγχρονη τεχνολογία, π.χ. σε πολλά κατασκευαστικά τμήματα των υπερηχητικών αεροπλάνων, διαστημικών οχημάτων, δορυφόρων κλπ, όπου η εξοικονόμηση βάρους είναι ζωτικής σημασίας. Η αυτοκινητοβιομηχανία επιδιώκει την χρησιμοποίηση αυτών των υλικών για το σκελετό, τις πόρτες, τους τροχούς, τα φρένα κλπ, ακόμη και για την αντικατάσταση εσωτερικών τμημάτων της μηχανής. Άλλες εφαρμογές αφορούν τον τομέα των σπορ, την κατασκευή δεξαμενών υψηλών πιέσεων για αέρια, για προστατευτικούς σωλήνες στην εξόρυξη πετρελαίου από την θάλασσα, κ.α. [10].

2.2 Νανοσωλήνες άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι γνωστοί από τη δεκαετία του 1950 όμως η ερευνητική δουλειά του Iijima το 1991 είναι υπεύθυνη για το τεράστιο ενδιαφέρον που υπάρχει σήμερα στο πεδίο της έρευνας και της βιομηχανίας, καθώς οι νανοσωλήνες που παρήχθησαν από αυτόν ήταν πιο τέλειοι μορφολογικά [11].

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι σωληνοειδείς δομές γραφιτικών φύλλων, των οποίων οι δύο διαστάσεις ανήκουν στη νάνο-κλίμακα ενώ η τρίτη, η οποία αντιπροσωπεύει το μήκος τους, φτάνει μέχρι και κάποια μm. Οι νανοσωλήνες χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες.

Τους πολυφλοιϊκούς (Multi-wall Carbon Nanotubes, MWCNT) και τους μονοφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα (Single Wall Carbon Nanotubes, SWCNT) οι οποίοι φαίνονται και στο Σχήμα 2.2.

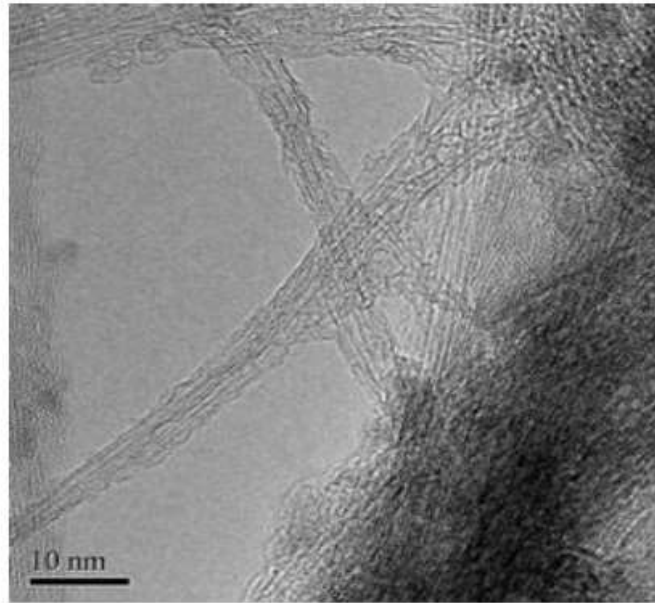


Σχήμα 2.2 Διάμετροι SWCNT και MWCNT [12]

Λίγα χρόνια αργότερα, οι Iijima και οι Bethune και οι συνεργάτες τους, και αργότερα ο Kiang και οι συνεργάτες του, δημοσίευσαν ανεξάρτητα τη σύνθεση νανοσωλήνων απλού τοιχώματος [13] [14] [15].

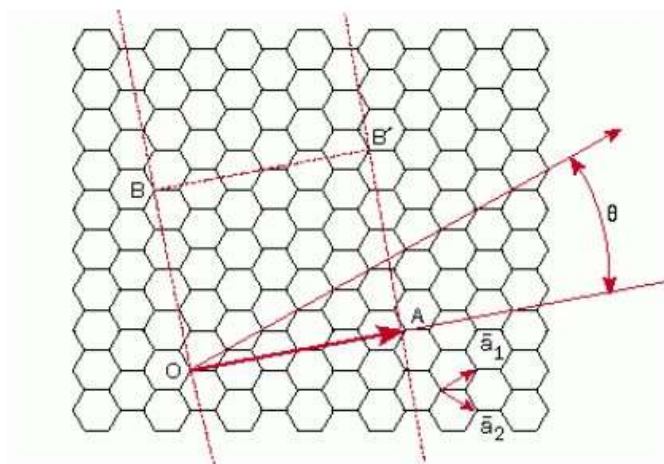
2.2.1 Μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα

Οι μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες προκύπτουν από την αναδίπλωση ενός φύλλου γραφίτη σε καθορισμένη διεύθυνση σε κυλινδρικό σχήμα. Η διάμετρος τους είναι περίπου 1 nm και δεν ξεπερνάει τα 5 nm, ενώ το μήκος τους φτάνει ως 5 μm.



Σχήμα 2.3 Εικόνα TEM από SWCNTs [16]

Ο τρόπος ή η διεύθυνση κατά την οποία τυλίγεται το εξαγωνικό γραφитικό φύλλο καθορίζεται από το χειρόμορφο ή χειραλικό διάνυσμα (chiral), όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.4 Γραφитικό πλέγμα και διάνυσμα chiral [17]

Επιλέγονται τέσσερα άτομα στο γραφитικό πλέγμα, O, A και τα B B' τα οποία ανα δύο ανήκουν σε κοινή νοητή ευθεία, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.2. Έπειτα τυλίγεται το φύλλο, έτσι ώστε το O να ταυτιστεί με το A και το B με το B'. Το διάνυσμα chiral έχει αρχή το O, τέλος το A, και το μήκος του ισούται με την περιφέρεια του νανοσωλήνα. Η διεύθυνση του νανοσωλήνα είναι πάντα κάθετη με το διάνυσμα chiral (C_h), το οποίο καθορίζεται από τα μοναδιαία διανύσματα του διδιάστατου γραφитικού πλέγματος, a_1 και a_2 , ως εξής:

$$C_h = n \cdot a_1 + m \cdot a_2$$

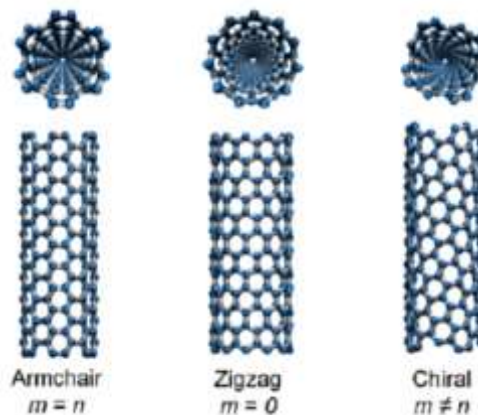
Με τα n και m να είναι ακέραιοι. Η γωνία θ λέγεται χειρόμορφη ή χειραλική και είναι η γωνία που σχηματίζει το διάνυσμα C_h με το διάνυσμα a_1 .

Ένα ακόμη χαρακτηριστικό μέγεθος των νανοσωλήνων άνθρακα είναι η διάμετρος d , η οποία ισούται με:

$$d = \frac{a}{\pi} * \sqrt{(n^2 + n * m + m^2)}$$

Όπου $\pi=3.14$ και $a= 0.246\text{nm}$ (μήκος του δεσμού C-C).

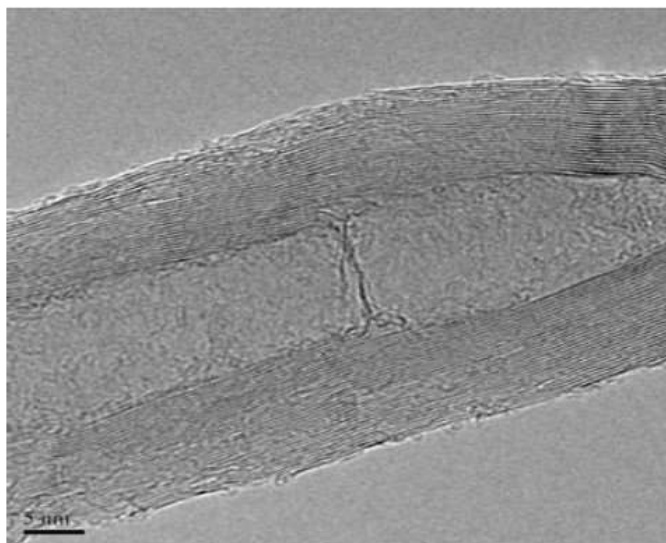
Οι δείκτες n,m αντιπροσωπεύουν το επαναλαμβανόμενο κρυσταλλικό πλέγμα, το οποίο καθορίζει τη διάμετρο και την ελικοειδή μορφή κατά μήκος του άξονα του σωλήνα (helicity). Αν $m=0$, τότε ο νανοσωλήνας ονομάζεται $(n,0)$ zigzag, ενώ όταν $n=m$ ονομάζεται (n,n) armchair. Τέλος, για $n \neq m$ ανήκει στην κατηγορία των (n,m) chiral νανοσωλήνων. Εκτός όμως από την κρυσταλλική τους δομή, οι n,m καθορίζουν και τις ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων. Όταν το πηλίκο $(2n+m)/3$ είναι ακέραιος αριθμός, ο νανοσωλήνας παρουσιάζει μεταλλική συμπεριφορά, ενώ σε κάθε άλλη περίπτωση είναι ημιαγωγίμος [17].



Σχήμα 2.5 Δομές CNTs με διαφορετικό κρυσταλλικό πλέγμα [17]

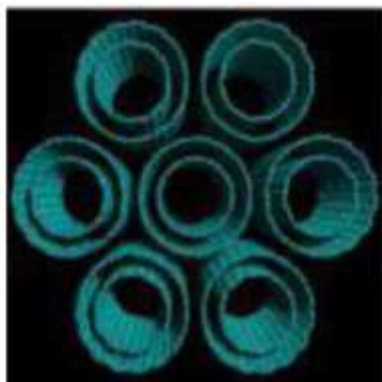
2.2.2 Πολυφλοϊικοί νανοσωλήνες άνθρακα

Οι πολυφλοϊικοί νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνται από μια σειρά από γραφιτικά φύλλα, τυλιγμένα ομόκεντρα, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.4. Η διάμετρός τους συνήθως κυμαίνεται μεταξύ των 3 και των 250 nm. Η απόσταση μεταξύ των τοιχωμάτων τους προσεγγίζει την απόσταση μεταξύ δύο γραφιτικών φύλλων (0.335 nm).



Σχήμα 2.6 Εικόνα TEM από MWCNTs [16]

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον προσελκύουν τα τελευταία χρόνια οι διφλοϊκοί νανοσωλήνες (Double-Walled Carbon Nano-Tubes, DWCNTs), οι οποίοι αποτελούν το απλούστερο μέλος της οικογένειας των νανοσωλήνων πολλαπλού τοιχώματος. Περιλαμβάνουν δύο ομοαξονικούς μονοφλοϊακούς νανοσωλήνες και έχουν ιδιαίτερες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες. Οι ιδιότητες τους είναι παρόμοιες με αυτές των μονοφλοϊικών, αλλά δύνανται να τροποποιηθούν χημικά ευκολότερα από τους μονοφλοϊικούς. Για να πραγματοποιηθεί χημική τροποποίηση σε SWCNTs χρειάζεται να σπάσουν ορισμένοι διπλοί δεσμοί, με αποτέλεσμα να προκληθούν κενά στη δομή των SWCNTs και συνεπώς να μεταβληθούν οι ηλεκτρικές και οι μηχανικές τους ιδιότητες. Ενώ στους διφλοϊκούς νανοσωλήνες τροποποιείται το εξωτερικό γραφιτικό φύλλο, με αποτέλεσμα να διατηρούν τις ιδιότητές τους [18].

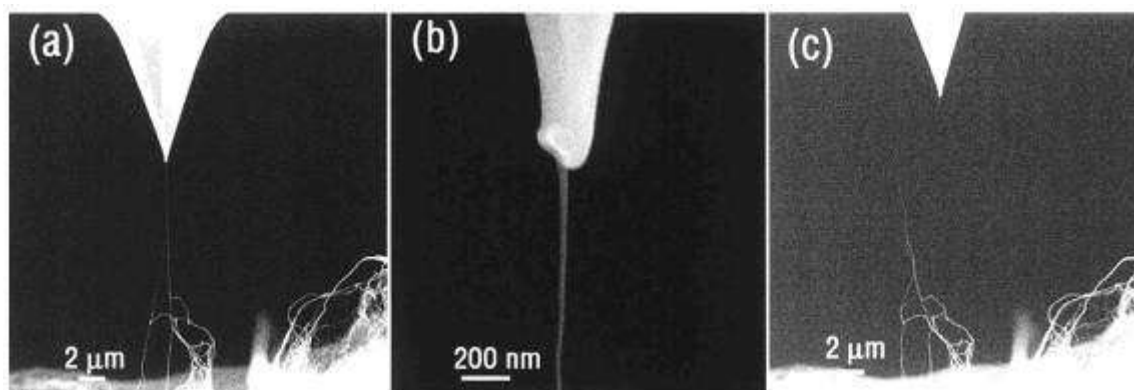


Σχήμα 2.7 DWCNTs [17]

2.2.3 Ιδιότητες Νανοσωλήνων Άνθρακα

Μηχανικές Ιδιότητες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι τα πιο ελαφριά και ανθεκτικά υλικά που έχουν ανακαλυφθεί ως τώρα. Η ειδική τους επιφάνεια φτάνει τα $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$, η πυκνότητά τους κυμαίνεται στα $1.3\text{-}1.4 \text{ g/cm}^3$ και η αντοχή που επιδεικνύουν σε εφελκυσμό οφείλεται στους ομοιοπολικούς δεσμούς που αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων άνθρακα στο γραφιτικό πλέγμα. Έχει υπολογιστεί ότι εμφανίζουν αντοχή σε εφελκυσμό από 140GPa ως 177GPa , ενώ το μέτρο του Young ως το 1TPa στην αξονική τους διεύθυνση [19].



Εικόνα 2.8 Εικόνες SEM από δοκιμή εφελκυσμού των Yu et al σε SWCNT με χρήση AFM [19]

Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Οι ιδιαίτερες ηλεκτρικές ιδιότητες είναι των νανοσωλήνων άνθρακα είναι ένας από τους βασικούς λόγους που βρίσκουν τόσο ευρεία εφαρμογή. Οι SWCNTs παρουσιάζουν είτε μεταλλική ή ημιαγώγιμη συμπεριφορά, ανάλογα με το αντίστοιχο χειραλικό διάνυσμα που σχηματίζεται κατά την αναδίπλωση του γραφιτικού φύλλου. Ο κυριότερος παράγοντας που προσδίδει τις ηλεκτρικές ιδιότητες σ' έναν νανοσωλήνα είναι ο χωρικός περιορισμός των ηλεκτρονίων του, η αδυναμία τους δηλαδή να κινηθούν σε κατεύθυνση κάθετη στην επιφάνεια του αναδιπλωμένου γραφιτικού φύλλου. Ακόμη, καθώς το μήκος των νανοσωλήνων είναι πολύ μεγαλύτερο από τη διάμετρό τους, οι επιτρεπόμενες ηλεκτρικές καταστάσεις κατά την αξονική διεύθυνση θα είναι πολύ περισσότερες από αυτές κατά την περιφερειακή.

Οι μισοί νανοσωλήνες παρουσιάζουν μεταλλική συμπεριφορά και οι υπόλοιποι ημιαγώγιμη. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, οι armchair νανοσωλήνες (n,n) έχουν μεταλλική συμπεριφορά, ενώ οι ιδιότητες των zigzag (n,0) μεταβάλλονται ανάλογα με τη διάμετρό τους. Όταν το n είναι πολλαπλάσιο του 3, εμφανίζουν ιδιότητες μετάλλου, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Όπως είναι προφανές, αυτός ο κανόνας ισχύει και για τους chiral (n,m) νανοσωλήνες, με τα αποτελέσματα να εξαρτώνται από τη διάμετρό τους.

Ωστόσο, τυχόν ατέλειες στην επιφάνεια των νανοσωλήνων επηρεάζουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες. Για παράδειγμα, η ύπαρξη πενταγώνων ή επταγώνων σε κάποια περιοχή της επιφάνειας ενός armchair νανοσωλήνα μπορεί να αλλοιώσει τις μεταλλικές του ιδιότητες και να οδηγήσει σε μείωση της αγωγιμότητάς του, προσεγγίζοντας περισσότερο ιδιότητες ημιαγωγού [20] [21].

Θερμικές ιδιότητες

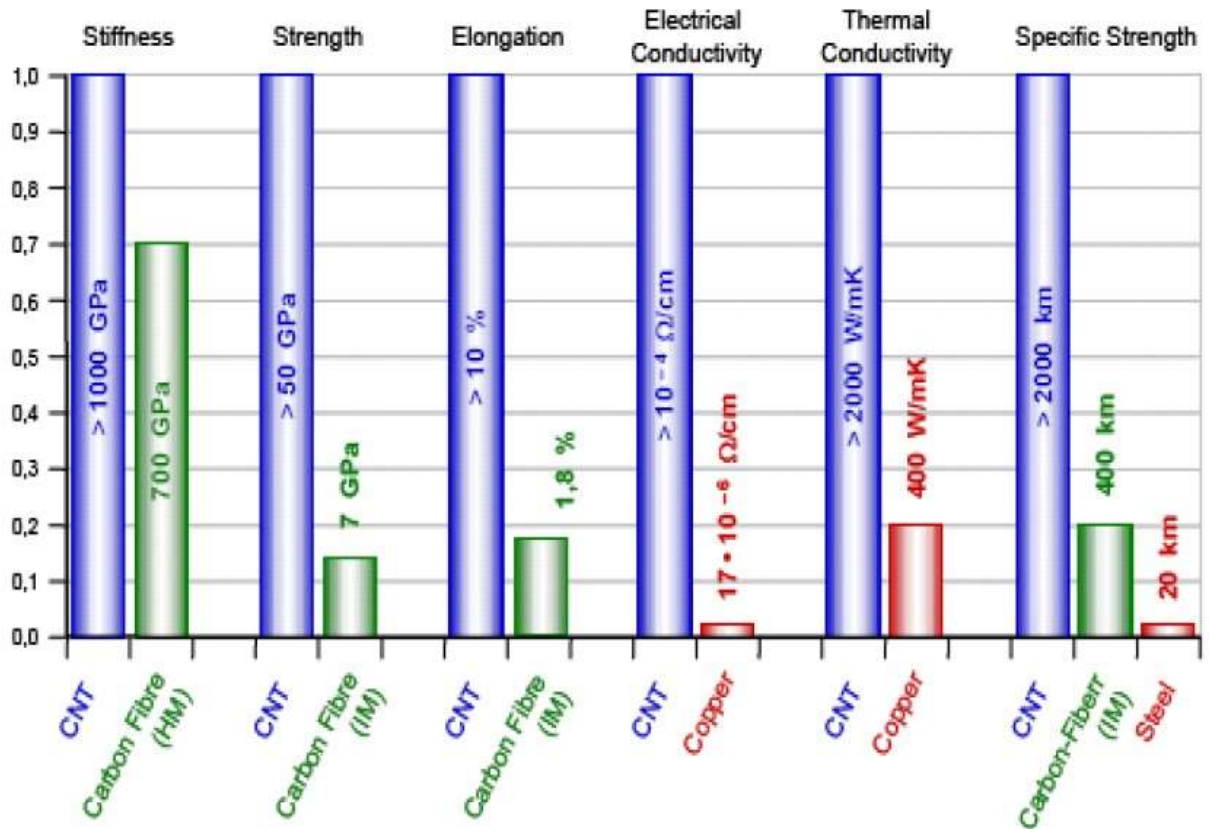
Οι νανοσωλήνες έχουν ιδιαίτερως υψηλή θερμική αγωγιμότητα, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 1750- 5800 W/mK. Έχει παρατηρηθεί ότι η θερμική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων, είτε πρόκειται για μονοφλοιϊκούς είτε για πολυφλοιϊκούς, συνδέεται αντιστρόφως ανάλογα με τη θερμική τους αγωγιμότητα και ανάλογα με το μήκος τους. Συμπεραίνεται επομένως ότι οι νανοσωλήνες είναι θερμικοί αγωγοί κατά μήκος τους και μονωτές πλευρικά του άξονά τους.

Σχετικά με την ειδική θερμοχωρητικότητά τους, οι MWCNTs εμφανίζουν παρόμοιες τιμές με αυτή του γραφίτη, ενώ οι SWCNTs μεγαλύτερες, κάτι αναμενόμενο καθώς στους μονοφλοιϊκούς δεν υπάρχουν επιπλέον στρώματα γραφίτη για να επηρεάσουν την κίνηση των φωνονίων στους γραφιτικούς κρυστάλλους.

Χημικές Ιδιότητες

Η χημική ενεργότητα των νανοσωλήνων είναι υψηλότερη από αυτήν ενός γραφιτικού πλέγματος, και αυξάνεται ταυτόχρονα με την καμπυλότητα του νανοσωλήνα, δηλαδή όσο μικρότερη η διάμετρος, τόσο μεγαλύτερη χημική ενεργότητα.

Χάρη σ' αυτήν τη χημική ενεργότητα είναι δυνατή η ομοιοπολική χημική τροποποίηση στα πλευρικά τοιχώματα των νανοσωλήνων που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωμάτικης [17].



Σχήμα 2.9 Σύγκριση ιδιοτήτων νανοσωλήνων με ίνες άνθρακα, χαλκό, και χάλυβα [17]

2.3 Μέθοδοι Παραγωγής Νανοσωλήνων Άνθρακα

Οι κυριότερες μέθοδοι σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα είναι:

- Η Ηλεκτρική εκκένωση παρουσία γραφίτη (Arc Discharge)

Η μέθοδος αυτή οδηγεί στην παραγωγή πολύ καλής ποιότητας νανοσωλήνων πολλαπλού και απλού τοιχώματος. Για την παραγωγή των νανοσωλήνων χρησιμοποιούνται δύο ηλεκτρόδια γραφίτη για την ηλεκτρική εκκένωση παρουσία συνεχούς ρεύματος υψηλής εντάσεως. Για την παραγωγή νανοσωλήνων απλού τοιχώματος, η άνοδος «ενισχύεται» συνήθως με Νικέλιο ή Κοβάλτιο. Κατόπιν, και κατά την διάρκεια της αποφόρτισης, μία ράβδος άνθρακα δημιουργείται στην κάθοδο οδηγώντας στον σχηματισμό τόσο νανοσωλήνων όσο και άμορφου άνθρακα. Η πίεση του αερίου ηλίου, που χρησιμοποιείται για να επιταχυνθεί η εναπόθεση του άνθρακα, αποτελεί μία από κρίσιμες παραμέτρους της μεθόδου, μαζί με την ένταση του συνεχούς ρεύματος και τη θερμοκρασία [22].

- Η Εξάχνωση γραφίτη με τη χρήση laser (Laser Ablation)

Η μέθοδος της εξάχνωσης γραφίτη μέσω παλμικού Laser παρουσία καταλύτη και κάποιου αδρανούς αερίου οδηγεί στο σχηματισμό απλού τοιχώματος νανοσωλήνων. Η παρουσία του καταλύτη κρίνεται απαραίτητη δεδομένου ότι χωρίς αυτήν η μέθοδος θα οδηγούσε στο σχηματισμό φουλερενίων. Η μέθοδος αυτή οδηγεί σε καθαρότερο προϊόν, ενώ παράγοντες που επηρεάζουν την ποσότητα των νανοσωλήνων που παράγεται είναι: η ποσότητα και το

είδος του καταλύτη, η ισχύς και το μήκος κύματος εκπομπής του Laser, η θερμοκρασία, η πίεση και το είδος του αδρανούς αερίου, καθώς και η δυναμική ρευστών κοντά στον γραφικό στόχο [22] [23]. Πρόκειται για μέθοδο χαμηλότερου κόστους σε σχέση με αυτήν της ηλεκτρικής εκκένωσης, μιας και δεν απαιτεί τη χρήση ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου.

- Η Χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD)

Οι παραπάνω μέθοδοι χρησιμοποιούν αέριες ενώσεις άνθρακα, θερμότητα, και μεταλλικούς καταλύτες (Fe, Ni, Co) για να πραγματοποιήσουν τη σύνθεση των νανοσωλήνων. Ωστόσο οι μέθοδοι διάσπασης γραφίτη με laser και ηλεκτρικής εκκένωσης, αν και παράγουν νανοσωλήνες υψηλής ποιότητας με καλή απόδοση αντίδρασης, δεν είναι οικονομικές για την πραγματοποίηση scale-up στη σύνθεση, για παραγωγή δηλαδή μεγάλων ποσοτήτων νανοσωλήνων. Η μέθοδος CVD είναι η ιδανικότερη για την παραγωγή SWCNTs και MWCNTs σε μεγάλη κλίμακα [18]. Ως πηγή άνθρακα χρησιμοποιούνται υδρογονάνθρακες, κυρίως μεθάνιο και ακετυλένιο αλλά και μονοξειδίο του άνθρακα. Τα αέρια οδεύουν προς τον καταλύτη μέσα σε ένα σωλήνα χαλαζία, οδηγούμενα από ροή αζώτου, ενώ θερμαίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες. Στην επιφάνεια του καταλύτη αποικοδομούνται με διάσπαση του δεσμού άνθρακα-υδρογόνου προς καθαρό άνθρακα, ο οποίος σε υψηλές θερμοκρασίες οδηγεί στο σχηματισμό νανοσωλήνων. Για την παραγωγή νανοσωλήνων απλού τοιχώματος απαιτούνται κατά κανόνα υψηλότερες θερμοκρασίες. Πλεονεκτήματα της μεθόδου αποτελούν οι χαμηλές απαιτήσεις σε ενέργεια και θερμοκρασίες εν συγκρίσει με τις προαναφερθείσες τεχνικές, η δυνατότητα για scale-up, καθώς και η υψηλή καθαρότητα των προϊόντων [24].

Πίνακας 2.1 Σύγκριση μεθόδων παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα [18]

Μέθοδος	Laser Ablation	Arc Discharge	CVD
Διαθεσιμότητα πρώτων υλών	Μικρή	Μικρή	Μεγάλη
Απαιτούμενη ενέργεια	Υψηλή	Υψηλή	Μέτρια
Έλεγχος διεργασίας	Δύσκολος	Δύσκολος	Εύκολος, δυνατότητα αυτοματοποίησης
Σχεδιασμός αντιδραστήρα	Δύσκολος	Δύσκολος	Εύκολος, δυνατότητα για scale-up
Ρυθμός παραγωγής	Χαμηλός	Χαμηλός	Υψηλός
Καθαρότητα προϊόντος	Υψηλή	Υψηλή	Υψηλή
Απόδοση διεργασίας	70%	80-85%	95-99%
Φινίρισμα μετά την παραγωγή	Απαραίτητο	Απαραίτητο	Δεν απαιτείται εκτενές φινίρισμα
Φύση της διεργασίας (batch ή συνεχής)	Batch	Batch	Συνεχής
Κόστος μονάδας	Υψηλό	Υψηλό	Χαμηλό

2.4 Εφαρμογές Νανοσωλήνων Άνθρακα

Σύνθετα υλικά

Οι νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιούνται ως μέσα ενίσχυσης σε άλλα υλικά βελτιώνοντας ορισμένες μηχανικές ιδιότητές τους, μειώνοντας ταυτόχρονα το βάρος τους. Παραδείγματα εφαρμογών είναι η ενσωμάτωσή τους σε ισχυρά, ελαφριά πτερύγια ανεμογεννητριών, σε κύτη σκαφών τα οποία φτιάχονται από ίνες άνθρακα ενισχυμένες από CNTs, σε αλεξίσφαιρα γιλέκα, στους προφυλακτήρες των οχημάτων, στους σκελετούς των ποδηλάτων, στις ρακέτες του τένις, στα μπαστούνια του golf κ.α.

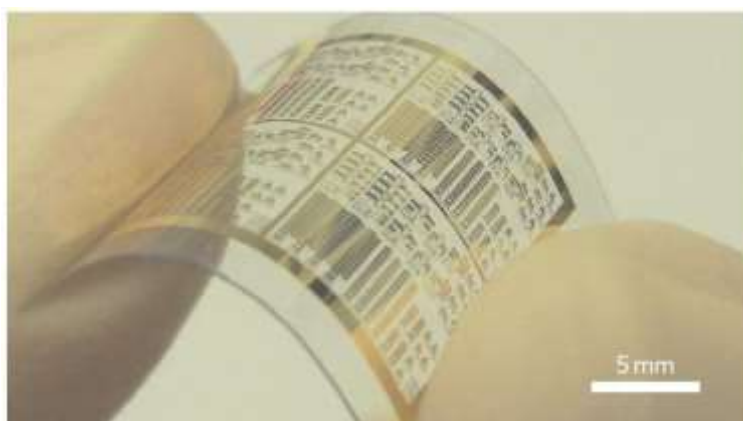


Σχήμα 2.10 Βραβευμένο ποδήλατο στο Tour de France 2006, κατασκευασμένο με CNTs [25]

Ηλεκτρικά κυκλώματα

Τα μικρότερα ολοκληρωμένα κυκλώματα οδηγούν σε μεγαλύτερες ταχύτητες. Ένα μικροκύκλωμα από νανοσωλήνες άνθρακα φαίνεται στο σχήμα 2.11. Θέτοντας σε μη αγώγιμη κατάσταση τους ημιαγωγούς νανοσωλήνες και με την εφαρμογή κατάλληλης τάσης καταστρέφουμε μόνο τους μεταλλικούς CNTs, οπότε δημιουργείται δίκτυο από ημιαγωγούς νανοσωλήνες που μετατρέπονται σε μονωτές και αντιστρώφως. Το πρώτο τρανζίστορ από νανοσωλήνες άνθρακα δημιουργήθηκε από την IBM το 2001.

Επίσης, λόγω του υψηλού λόγου του μήκους προς τη διάμετρό τους, της σταθερότητάς τους σε υψηλή πυκνότητα ρεύματος και της χαμηλής τάσης εκπομπής ηλεκτρονίων, οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι οι ιδανικοί υποψήφιοι για χρήση σε ηλεκτρονικά μικροσκοπία καθώς και στις διατάξεις σε οθόνες υγρών κρυστάλλων για μεγάλη απόδοση και μικρή κατανάλωση ρεύματος [17] [26].



Σχήμα 2.11 Ηλεκτρικό κύκλωμα από νανοσωλήνες άνθρακα σε διαφανές και ευλύγιστο υπόστρωμα [27]

Αποθήκευση ενέργειας

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν χαρακτηριστικά επιθυμητά σε υλικό για να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδιο σε μπαταρίες και πυκνωτές. Παρουσιάζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια (έως και $1000 \text{ m}^2/\text{g}$), λεία επιφάνεια, καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, μεγάλη χημική σταθερότητα, και η γραμμική τους γεωμετρία καθιστά την επιφάνειά τους προσιτή σε μεγάλο βαθμό στον ηλεκτρολύτη. Έχει αναφερθεί ότι οι νανοσωλήνες παρουσιάζουν την υψηλότερη αντίστροφη χωρητικότητα από όλα τα είδη του άνθρακα για χρήση σε μπαταρίες λιθίου.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν βρει επίσης εφαρμογές στα ηλεκτρόδια στα κελιά καυσίμου, όπου γίνεται αξιοποίηση της μεγάλης θερμικής τους αγωγιμότητας και της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας. Η απόδοση ενός κελιού καυσίμου καθορίζεται από τον ρυθμό μεταφοράς ηλεκτρονίων στα ηλεκτρόδια άνθρακα, ο οποίος είναι ο υψηλότερος στους νανοσωλήνες, με βάση τη ιδανική Nernstian συμπεριφορά. Με τη χρήση CNTs, υπάρχει η δυνατότητα να μειωθεί η ποσότητα Pt που υπάρχει στα κελιά καυσίμων σε σημείο που να είναι περιττή [17] [26].

Βιοτεχνολογία

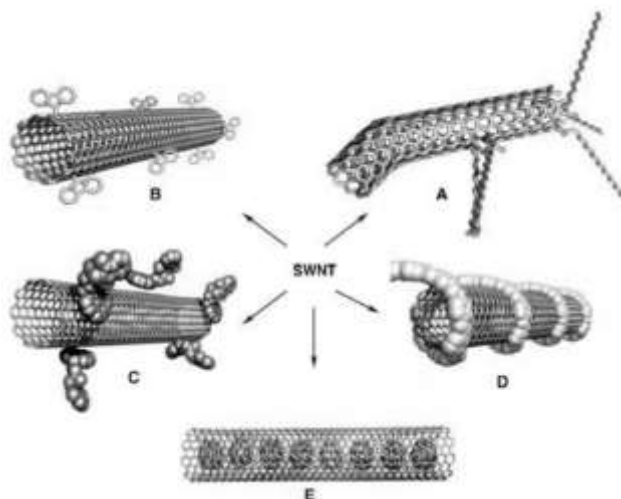
Λόγω της ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας και της δυνατότητας της χημικής τροποποίησής τους με λειτουργικές ομάδες, οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μοριακοί αισθητήρες ανίχνευσης ή 'εξερευνητές' με πιθανές εφαρμογές στη χημεία, τη βιολογία και την ιατρική. Η ειδική αντίσταση των μονοφλοιικών νανοσωλήνων έχει βρεθεί ότι μεταβάλλεται αισθητά με έκθεση τους σε αέριο περιβάλλον που περιέχει NO_2 , NH_3 , και O_2 . Ενδιαφέρουσα εφαρμογή επίσης αποτελεί η ηλεκτρική διέγερση μέσω μονοφλοιικών νανοσωλήνων άνθρακα του εγκεφαλικού κυκλώματος και η αναγέννηση των νευρώνων για την επαναφορά λειτουργιών που έχουν χαθεί

Έχουν χρησιμοποιηθεί ακόμα ως 'νανο-οχήματα' για την μεταφορά αντικαρκινικών ουσιών σε κακοήθη κύτταρα. Ο χημικά τροποποιημένος νανοσωλήνας επιτρέπει τη μείωση της δόσης του φαρμάκου με το να εντοπίζει τη διανομή του και να την αποδεσμεύει ελεγχόμενα. Έτσι περιορίζονται τα έξοδα των φαρμακευτικών εταιρειών και των πελατών. Το φάρμακο μεταφέρεται είτε μέσα στον νανοσωλήνα είτε προσκολλημένο στα τοιχώματά του. Ας σημειωθεί ότι οι χημικά τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν μεγάλη κλίση στο να διασχίζουν τις μεμβράνες των κυττάρων και στην παρούσα φάση πραγματοποιούνται μελέτες για τον έλεγχο της τοξικότητάς τους [17] [26].

2.5 Χημική τροποποίηση Νανοσωλήνων Άνθρακα

Παρά τις εξαιρετικές τους ιδιότητες, οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι δύσκολο να διαλυθούν ή να διασπαρούν σε οποιονδήποτε διαλύτη, κάτι που καθιστά αδύνατη τη χρησιμοποίησή τους σε διάφορες εφαρμογές. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, οι νανοσωλήνες

άνθρακα τροποποιούνται με διάφορα μέσω ομοιοπολικού είτε μη ομοιοπολικού δεσμού. Η τροποποίηση των νανοσωλήνων μπορεί όχι μόνο να αυξήσει τη διαλυτότητά τους, αλλά να βελτιώσει την επεξεργασιμότητά τους και να τους προσδώσει νέες ιδιότητες, ανάλογα με τη φύση των μορίων της τροποποίησης.



Σχήμα 2.12 Διάφορα είδη τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα A) πρόσδεση σε ατέλειες του κρυσταλλικού πλέγματος, B) πλευρική τροποποίηση του νανοσωλήνα, C) μη ομοιοπολική τροποποίηση μέσω π-π αλληλεπιδράσεων, D)περιέλιξη πολυμερούς γύρω από το νανοσωλήνα, E)πλήρωση του νανοσωλήνα με φουλερένια [28]

Η ομοιοπολική τροποποίηση στηρίζεται στη δημιουργία ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ του νανοσωλήνα και της λειτουργικής ομάδας. Αυτό έχει ως συνέπεια την καταστροφή της συζυγίας, διότι ο υβριδισμός των αντιδρώντων ατόμων άνθρακα από sp^2 μετατρέπεται σε sp^3 . Υπάρχουν όμως περιπτώσεις όπου η ομοιοπολική προσθήκη πραγματοποιείται σε ατέλειες του νανοσωλήνα, π.χ. πεντάγωνα. Η μη ομοιοπολική τροποποίηση βασίζεται στην αλληλεπίδραση μέσω υπερμοριακών δυνάμεων, όπως δυνάμεις Van der Waals και π-π αλληλεπιδράσεις.

Ομοιοπολική τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα

Φθορίωση

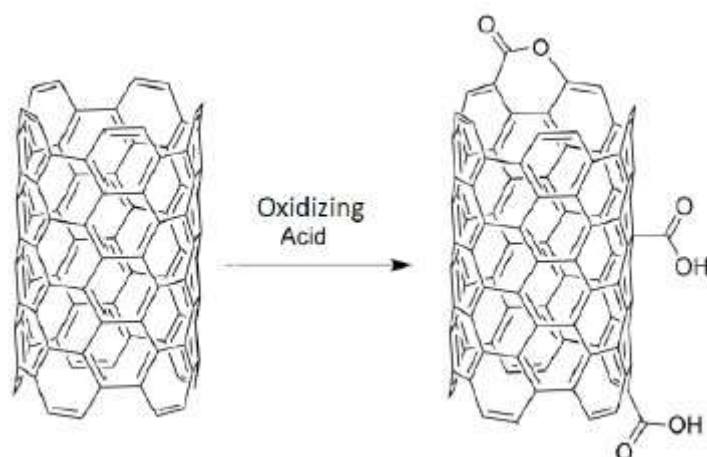
Η φθορίωση ήταν από τις αντιδράσεις ομοιοπολικής προσθήκης στους νανοσωλήνες άνθρακα [29]. Τα καλύτερα αποτελέσματα για αυτήν την αντίδραση έχουν επιτευχθεί σε θερμοκρασίες μεταξύ 150 και 400°C [30], διότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες το γραφιτικό δίκτυο αποσυντίθεται σταδιακά. Η κυρίαρχη ένωση που υπολογίστηκε από στοιχειακή ανάλυση ήταν CF_2 . Ο Margrave και οι συνεργάτες του απέδειξαν ότι η θερμοκρασία της αντίδρασης διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη στοιχειομετρία του προϊόντος, καθώς σε

θερμοκρασίες 150°C έως 500°C οι αναλογίες ήταν από C_{3,9}F έως C_{1,9}F, όπως αποδείχθηκε από τα αποτελέσματα της φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας ακτίνων Χ(XPS) [31].

Η αντίδραση φθορίωσης είναι πολύ χρήσιμη επειδή μπορεί να επιτευχθεί περαιτέρω τροποποίηση [28] τα άτομα φθορίου μπορούν να αντικατασταθούν από αλκυλομάδες χρησιμοποιώντας ισχυρά νουκλεόφιλα, π.χ. αντιδράσεις Grignard [32]. Με κατεργασία των φθοριωμένων νανοσωλήνων με υδραζίνη (H₂NNH₂) [30] η πλειονότητα των ομοιοπολικά δεσμευμένων ατόμων φθορίου αφαιρείται και οι νανοσωλήνες άνθρακα επανέρχονται στην αρχική τους μορφή με παράλληλη επανάκτηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων και της αγωγιμότητας.

Οξείδωση νανοσωλήνων άνθρακα και περαιτέρω τροποποίηση

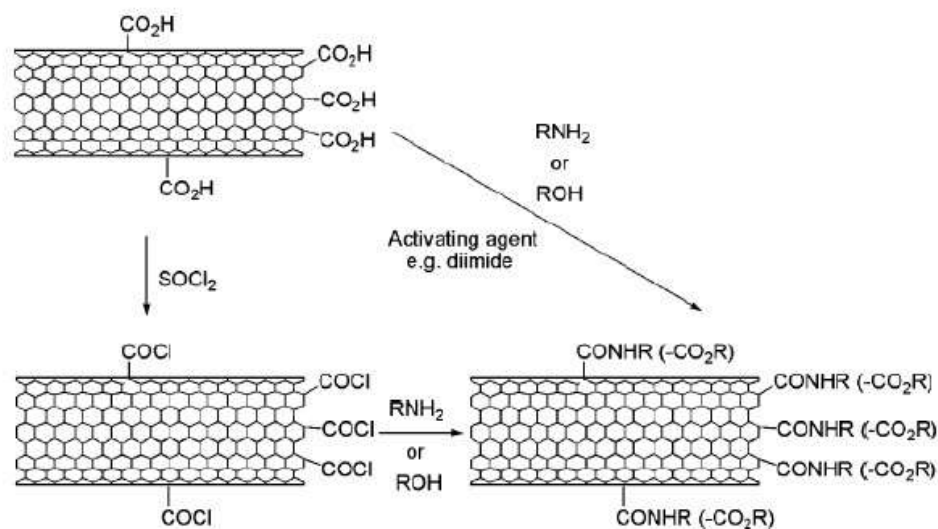
Μία από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές ομοιοπολικής προσθήκης είναι η οξείδωση των νανοσωλήνων που επιτυγχάνεται κυρίως με οξέα, νιτρικό, θειικό, μίγμα των δύο και μίγμα πιράνχα (θειικό οξύ με υπεροξείδιο του υδρογόνου). Με αυτή την τεχνική, πραγματοποιείται οξείδωση του άμορφου άνθρακα όπως και των καταλυτικών σωματιδίων που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση των νανοσωλήνων με αποτέλεσμα την απομάκρυνσή τους. Επιπλέον, προάγεται το άνοιγμα των κλειστών ημισφαιρικών δομών φουλλερενίου που καλύπτουν τους νανοσωλήνες. Τα τελικά προϊόντα είναι νανοσωλήνες άνθρακα με μήκη κάτω του 1 μm, οι οποίοι είναι τροποποιημένοι τόσο στα άκρα όσο και κατά μήκος τους με ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, κυρίως καρβονυλικές [23] [33] [34]



Σχήμα 2.13 Οξειδωτική κατεργασία των νανοσωλήνων άνθρακα με οξέα [28]

Στη συνέχεια, οι καρβοξυλικές ομάδες μπορούν να αντιδράσουν με πληθώρα μορίων που φέρουν στα άκρα τους λειτουργικές ομάδες. Οι κύριες μεθοδολογίες που έχουν αναπτυχθεί αφορούν στη σύνθεση αμιδικού ή εστερικού δεσμού. Αυτές μπορούν να επιτευχθούν είτε απευθείας με χρήση αλκοόλης ή αμίνης παρουσία ενός παράγοντα ενεργοποίησης όπως είναι το διαμιδίο, είτε σε δύο στάδια με προσθήκη θειονυλο-χλωριδίου (SOCl₂) προς

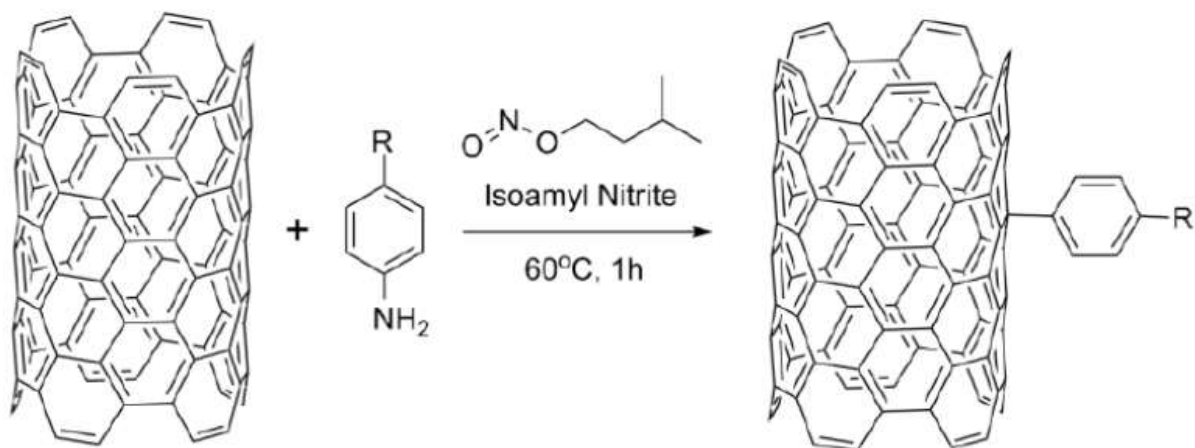
σχηματισμό ακυλο-χλωριδίου [35] και στη συνέχεια με προσθήκη αλκοόλης ή αμίνης. Τα υλικά που προκύπτουν είναι διασπαρτά σε οργανικούς διαλύτες.



Σχήμα 2.14 Μεθοδολογίες σύνθεσης αμιδικούς και εστερικού δεσμού στους καρβοξυλιωμένους νανοσωλήνες άνθρακα [28]

Προσθήκη μέσω Διαζωνικής Χημείας

Αρχικά, η τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα με αυτή τη μέθοδο επετεύχθη με ηλεκτροχημική αναγωγή υποκατεστημένων άρυλο διαζωνικών αλάτων σε οργανικό διαλύτη [36], όπου το αντιδρόν είδος ήταν μια άρυλο ρίζα. Μια παρόμοια αντίδραση περιγράφηκε αργότερα στην οποία χρησιμοποιήθηκαν υδατοδιαλυτά διαζωνικά άλατα που αντιδρούν εκλεκτικά με τους μεταλλικούς νανοσωλήνες [37]. Επιπροσθέτως, η ίδια μεθοδολογία έδωσε πολύ υψηλά ποσοστά τροποποίησης με χρησιμοποίηση δωδέκυλο-σουλφονικού νατρίου (SDS) [38]. Σε αυτή τη μέθοδο, που καλείται τροποποίηση απομονωμένων νανοσωλήνων “functionalization of individual nanotubes”, το ποσοστό τροποποίησης μπορεί να φτάσει σε μία ενεργή ομάδα ανά 9 άτομα άνθρακα, διότι η επιφανειοδραστική ένωση παρουσία H₂O επιτυγχάνει τον διαχωρισμό των νανοσωλήνων άνθρακα, με αποτέλεσμα αυτοί να μην επιστρέφουν στη μορφή δεματίων. Η άλλη μέθοδος που πραγματοποιείται απουσία διαλύτη, ονομάζεται ελεύθερη από διαλύτη τροποποίηση “solvent-free functionalization” [39].



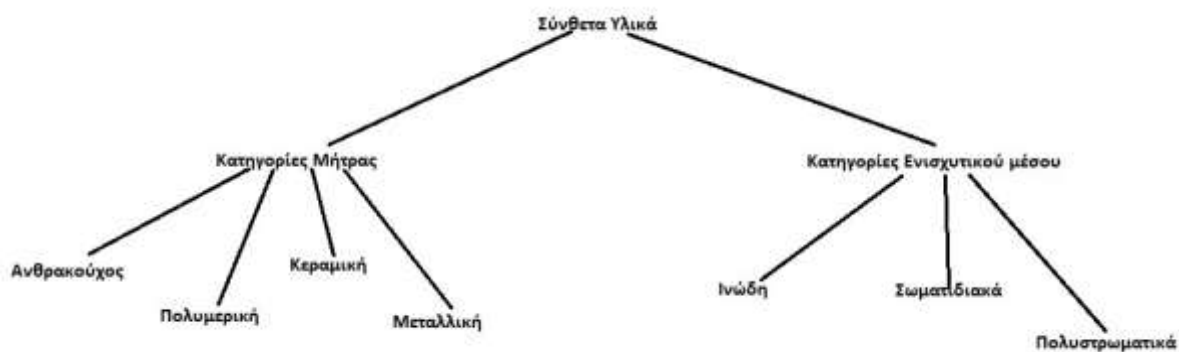
Σχήμα 2.15 Τροποποίηση CNTs με προσθήκη μέσω διαζωνιακής χημείας [28]

Στην παρούσα διπλωματική επιλέγεται η τροποποίηση της οξείδωσης CNTs για προσθήκη καρβοξυλικών ομάδων όπως θα αναπτυχθεί και στο πειραματικό μέρος, ως η απλούστερη από τις μεθόδους που προαναφέρθηκαν και το πρώτο βήμα πριν πραγματοποιηθούν περαιτέρω τροποποιήσεις (π.χ. με αμινομάδες). Βάσει των ερευνών που παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα, η τροποποίηση με καρβοξυλομάδες στην επιφάνεια των CNTs βελτιώνει τη διασπορά των CNTs στην εποξειδική ρητίνη [16]. Η ύπαρξη καρβοξυλομάδων μειώνει τις αλληλεπιδράσεις των δυνάμεων Van der Waals μεταξύ των CNTs, κάτι που έχει ως αποτέλεσμα το «σπάσιμο» των συσσωματωμάτων είτε σε μικρότερα συσσωματώματα, ή σε ξεχωριστούς CNTs, κάτι που βελτιώνει τη διασπορά τους και επιτρέπει τη χημική τους αλληλεπίδραση με τις εποξειδικές ρητίνες με το σχηματισμό ομοιοπολικού δεσμού [40].

Κεφάλαιο 3 Σύνθετα Υλικά

Ως σύνθετο μπορεί να ορισθεί το υλικό εκείνο το οποίο προκύπτει από την ανάμιξη σε μακροσκοπική κλίμακα δύο ή περισσότερων υλικών με φυσικό ή μηχανικό τρόπο και παρουσιάζει τελικές ιδιότητες διαφορετικές από αυτές των υλικών που το αποτελούν. Οι συνιστώσες φάσεις πρέπει να είναι χημικά ανόμοιες και να διαχωρίζονται με μια διακριτή επιφάνεια. Έτσι, πολλά κράματα μετάλλων και πολλά κεραμικά δεν περιλαμβάνονται σε αυτό τον ορισμό, διότι οι πολλαπλές φάσεις τους σχηματίζονται ως αποτέλεσμα φυσικών φαινομένων.

Πολλά σύνθετα υλικά αποτελούνται από δύο φάσεις: την μήτρα, η οποία είναι μια συνεχής φάση και περιβάλλει την άλλη φάση, η οποία ονομάζεται διεσπαρμένη ή ενισχυτικό μέσο. Οι ιδιότητες των συνθέτων υλικών είναι συνάρτηση των ιδιοτήτων των συνιστωσών τους φάσεων, των σχετικών ποσών και της γεωμετρίας της διεσπαρμένης φάσης [41].



Σχήμα 3.1 Κατηγοριοποίηση Συνθέτων Υλικών

3.1 Κατηγορίες Συνθέτων Υλικών

Κατηγοριοποίηση ανάλογα με το υλικό της μήτρας του συνθέτου:

Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας

Ως μήτρες χρησιμοποιούνται θερμοσκληρυνόμενα και θερμοπλαστικά πολυμερή. Από τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή συνήθως χρησιμοποιούνται ακόρεστος πολυεστέρας και εποξειδικές ρητίνες. Αυτά είναι χαμηλού μοριακού βάρους πολυμερή, έχουν χαμηλό ιξώδες και μπορούν να υποστούν εύκολα επεξεργασία, ενώ αποκτούν τις τελικές τους ιδιότητες με σκλήρυνση (πολυμερισμός με τον οποίο από γραμμικά ή διακλαδωμένα μακρομόρια πολυμερούς σχηματίζονται διασταυρώσεις πλέγματος / σταυροδεσμοί). Τα

Θερμοπλαστικά παρουσιάζουν ενδιαφέρον ως μήτρες συνθέτων υλικών για διάφορους λόγους, όπως γιατί κατά την επεξεργασία τους δεν λαμβάνει χώρα χημική αντίδραση. Θερμοπλαστικά ενισχυμένα με ίνες μικρού μήκους υφίστανται επεξεργασία όπως τα θερμοπλαστικά ενισχυμένα με ίνες (ή υφάσματα) γυαλιού, στα οποία η μορφοποίηση γίνεται με πίεση. Από την άλλη, η χρησιμοποίηση ενισχυμένων θερμοπλαστικών σε σύνθετα υλικά υψηλών επιδόσεων, λόγω των υψηλών απαιτήσεων για την θερμοκρασία χρησιμοποίησής και την θερμική σταθερότητα του τελικού αντικείμενου, περιορίζεται σε μια σχετικά μικρή κατηγορία θερμοπλαστικών, ανθεκτικών σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ως θερμοπλαστική μήτρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν συνήθη θερμοπλαστικά πολυμερή, όπως πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο, πολυστυρένιο κλπ. Ρητίνες υψηλών αποδόσεων (όπως π.χ. πολυιμίδια) χρησιμοποιούνται για περιπτώσεις που το τελικό αντικείμενο θα πρέπει να ικανοποιεί ακόμη υψηλότερες απαιτήσεις, όπως για παράδειγμα να αντέχει σε υψηλότερες θερμοκρασίες [2]

Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας

Τα υλικά αυτά αποτελούν μια σημαντική κατηγορία στον τομέα των συνθέτων υλικών. Κλασσικά μέταλλα όπως το αλουμίνιο, το νικέλιο και το τιτάνιο χρησιμοποιούνται ως μήτρα προς ενίσχυση. Οι τύποι ενίσχυσης για μεταλλικές μήτρες περιορίζονται κυρίως σε κεραμικά υλικά μορφής κόκκων ή ινών. Το βασικό πλεονέκτημα μιας μεταλλικής μήτρας έναντι μιας πολυμερικής, είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υψηλές θερμοκρασίες και συγκεκριμένα μεγαλύτερες από 300 °C, θερμοκρασία στην οποία οι οργανικές μήτρες οξειδώνονται. Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας χρησιμοποιούνται, επίσης, για τις πολύ καλές μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Παράλληλα, μπορούν να υποστούν κατεργασίες με τις κλασικές μεθόδους και επιπρόσθετα να αποτελέσουν τμήμα μιας κατασκευής το οποίο θα ενωθεί με μια απλή συγκόλληση ή κόλληση.

Τα δύο βασικά μειονεκτήματα των υλικών αυτών είναι η υψηλή πυκνότητά τους και η δυσκολία κατασκευής τους, που οδηγούν σε κατασκευές μεγάλου βάρους και υψηλού κόστους αντίστοιχα. Τέλος, στα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας μπορεί να προσαρτηθεί ένα μέρος των κραμάτων μετάλλων. Κράματα αλουμινίου και τιτανίου με ευρύτατες εφαρμογές αποτελούν αντικείμενο εκτενούς έρευνας. Στην πλειοψηφία τους, όμως, τα κράματα δεν ανήκουν στα σύνθετα υλικά, καθώς, σύμφωνα με τον ορισμό των συνθέτων υλικών η διεπιφάνεια εγκλείσματος – μήτρας πρέπει να εμφανίζει χημική σταθερότητα συναρτήσεως του χρόνου, κάτι που είναι δύσκολο να συμβεί στα κράματα μετάλλων. Ο λόγος είναι ότι στα κράματα τα εγκλείσματα ενώνονται κατά βάση χημικά με το μητρικό υλικό. Επιπρόσθετα, τα μέταλλα είναι πολύ ευαίσθητα στην οξείδωση κάτι που συμβάλλει στην χημική τροποποίηση της διεπιφάνειας. Ένα παράδειγμα συνθέτου υλικού μεταλλικής μήτρας, που δεν αντιμετωπίζει το παραπάνω πρόβλημα, είναι το κράμα που θα προκύψει στην περίπτωση παρεμβολής μικτών μεταλλικών κρυστάλλων στο διάκενο του κρυσταλλικού πλέγματος του μετάλλου, που παίζει το ρόλο του μητρικού υλικού, χωρίς τη

δημιουργία χημικών δεσμών στις διεπιφάνειες των κρυστάλλων. Φυσικά ο ορισμός του τι είναι σύνθετο υλικό δεν εξαιρεί τα κράματα από μία ξεχωριστή κατηγορία υλικών με εξαιρετικές ιδιότητες που βρίσκουν ολοένα και περισσότερες εφαρμογές [41].

Σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας

Ως κεραμικά ορίζονται όλα τα ανόργανα μη μεταλλικά υλικά τα οποία έχουν υποστεί θερμική κατεργασία σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 1000°C. Πρόκειται για δύσκαμπτα υλικά, τα οποία εμφανίζουν μεγάλη σκληρότητα, έχουν μεγάλη αντοχή σε θλίψη και πολύ μικρή σε εφελκυσμό, έχουν χαμηλή πυκνότητα, ενώ το βασικότερο πλεονέκτημα είναι ότι παρουσιάζουν υψηλή πυρίμαχη, αντιδιαβρωτική και αντιτριβική συμπεριφορά. Το κύριο μειονέκτημα τους είναι ότι η μικροδομή τους επηρεάζει σημαντικά τη μακρομηχανική συμπεριφορά τους. Αυτό σημαίνει πως ατέλειες που μπορεί να υπάρχουν ή να δημιουργηθούν στο υλικό, όπως κενά ή μικρορωγμές, θα οδηγήσουν σε ταχεία διάδοση των ρωγμών όταν αυτό υποστεί φόρτιση. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά ίνες ή κόκκοι. Το πλέον διαδεδομένο σύνθετο υλικό κεραμικής μήτρας είναι το οπλισμένο σκυρόδεμα. Το σκυρόδεμα είναι από μόνο του ένα σύνθετο υλικό το οποίο περιέχει ανόργανα υλικά και συγκεκριμένα άμμο, χαλίκι, γαρμπίλι και σκύρα και προκύπτει όταν συνδυαστούν με τσιμεντοκονία και νερό. Το σκυρόδεμα χρησιμοποιείται κυρίως σε κατασκευές, όχι ως αυτοτελές υλικό αλλά ενισχυμένο με χαλύβδινες ράβδους. Έτσι προκύπτει το οπλισμένο σκυρόδεμα, το οποίο συνδυάζει την πολύ καλή αντοχή σε θλίψη του σκυροδέματος και την πολύ καλή αντοχή σε εφελκυσμό του χάλυβα.

Παραδοσιακά κεραμικά υλικά είναι ο πυλός, το τσιμέντο, η άργιλος και το γυαλί, υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως με πληθώρα εφαρμογών από την αρχαιότητα. Σήμερα, κυκλοφορούν κεραμικά τα οποία χαρακτηρίζονται ως προηγμένα καθότι παρουσιάζουν αξιοσημείωτες ηλεκτρικές, οπτικές ή μαγνητικές ιδιότητες και προορίζονται για συγκεκριμένες εφαρμογές [42].

Σύνθετα υλικά ανθρακούχου μήτρας

Τα σύνθετα υλικά ανθρακούχου μήτρας, ουσιαστικά αφορούν ενίσχυση πάλι με άνθρακα, με την μορφή ίνας. Έτσι, αυτά είναι σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα και αποτελούνται από ίνα άνθρακα, ως μέσο ενίσχυσης, μέσα σε μια ανθρακούχα μήτρα. Η οργανική μήτρα υφίσταται ακολούθως θέρμανση απουσία οξυγόνου (άνω των 800°C). Τα σύνθετα υλικά άνθρακα – άνθρακα αποτελούν ένα υπέρτερο κατασκευαστικό υλικό, σε σχέση με άλλα, για εφαρμογές όπου απαιτούνται αντοχή σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και σε θερμικό σοκ. Κανένα άλλο υλικό δεν έχει υψηλότερη ειδική αντοχή (λόγος αντοχής προς πυκνότητας) σε θερμοκρασίες πάνω από 1370°C (για μη οξειδωτική ατμόσφαιρα). Οι εφαρμογές αυτών των σύνθετων υλικών αφορούν τα μη κατασκευαστικά υλικά, σε φρένα αεροπλάνων, κατασκευές αφαιρούμενου υλικού, ακροφύσια πυραύλων και σε

κατασκευαστικά υλικά σε τμήματα μηχανών, δορυφόρους, τμήματα βλημάτων, αεροδιαστημικών οχημάτων κλπ [43].

Κατηγοριοποίηση βάσει του ενισχυτικού μέσου του συνθέτου:

Ινώδη σύνθετα υλικά

Μεγάλου μήκους ίνες έχουν πολύ μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας και μεγαλύτερη αντοχή από ότι το ίδιο υλικό σε συμπαγή μορφή (bulk). Αυτό οφείλεται στην περισσότερο “τέλεια” δομή μιας ίνας σε σχέση με την συμπαγή μορφή του υλικού (διευθέτηση των μακρομορίων της ίνας στην κατεύθυνση του άξονά της), καθώς και στο μικρότερο αριθμό εσωτερικών ατελειών (defects) στις ίνες.

Οι ίνες έχουν μικρή χρήση, εκτός εάν ενσωματωθούν μαζί για να πάρουν την μορφή ενός κατασκευαστικού στοιχείου, το οποίο θα μπορεί να φέρει φορτίο. Το συνδυαστικό αυτό υλικό είναι η μήτρα η οποία παρόλο που έχει σημαντικά χαμηλότερο μέτρο ελαστικότητας και αντοχή, ο συνδυασμός των 2 αυτών στοιχείων (ίνας και μήτρας) μπορεί να οδηγήσει σε σύνθετο υλικό με πολύ μεγάλη ακαμψία και αντοχή και να έχει ταυτόχρονα και χαμηλή πυκνότητα (Fiber Reinforced Polymers, FRP) [7].

Υποκατηγορία των ινώδων υλικών είναι τα υβριδικά, τα οποία μορφοποιείται χρησιμοποιώντας δύο ή τρία διαφορετικά είδη ινών μέσα σε μία μήτρα. Εμφανίζουν συνολικά καλύτερο συνδυασμό ιδιοτήτων από τα σύνθετα με ένα είδος ίνας. Το πιο κοινό παράδειγμα υβριδικού υλικού είναι πολυμερική μήτρα με ίνες γυαλιού και άνθρακα. Οι ίνες άνθρακα είναι σχετικά άκαμπτο και ανθεκτικό ενισχυτικό μέσο με χαμηλή πυκνότητα, αλλά ακριβότερες από τις ίνες γυαλιού, οι οποίες όμως δεν παρέχουν την ακαμψία του άνθρακα. Το υβριδικό γυαλιού άνθρακα είναι ανθεκτικότερο και δυσθραυστότερο, εμφανίζει μεγαλύτερη αντίσταση στην κρούση και μπορεί να παραχθεί με χαμηλότερο κόστος από το αντίστοιχο σύνθετο που θα έχει αποκλειστικά ίνες γυαλιού ή άνθρακα. Οι κυριότερες εφαρμογές τους είναι σε εξαρτήματα μεταφορών ξηράς, νερού, και αέρα, αγαθά αναψυχής, και ελαφρά εξαρτήματα ορθοπεδικής [41].

Σωματιδιακά (κοκκώδη) σύνθετα υλικά

Τα συγκεκριμένα σύνθετα αποτελούνται από ενίσχυση μικρών σωματιδίων σε σχήμα κόκκου, κάποιου ισχυρά ανθεκτικού υλικού, διεσπαρμένα μέσα σε μήτρα ενός άλλου υλικού. Τα σωματίδια μπορεί να είναι μεταλλικά ή μη, όπως επίσης και η μήτρα. Τα κοκκώδη σύνθετα έχουν υποδεέστερες μηχανικές σε σχέση με τα ινώδη, μιας και η συνεισφορά των σωματιδίων στη μηχανική συμπεριφορά του συνθέτου είναι μικρότερη από αυτή των ινών. Η προσθήκη κόκκων σε πολυμερικές ή άλλες μήτρες δημιουργεί μια μεγάλη ποικιλία νέων υλικών [7].

Πολυστρωματικά σύνθετα υλικά

Το πολύστρωματικό υλικό είναι μια στοιβάδα στρώσεων, η μια πάνω στην άλλη, όπου η κάθε στρώση μπορεί να έχει διάφορους προσανατολισμούς των κυρίων διευθύνσεων σε σχέση με τα γεωμετρικά άκρα του. Οι στρώσεις ενός πολύστρωτου κολλούνται μεταξύ τους με το ίδιο υλικό μήτρας που υπάρχει και σε κάθε μεμονωμένη στρώση. Τα πολύστρωτα μπορούν να κατασκευαστούν από διαφορετικές μεταξύ τους στρώσεις. Η διαφορετικότητα αυτή συνίσταται συνήθως σε διαφορετικά είδη ενισχύσεων, παρά σε διαφορετικά υλικά (διαφορετικές ίνες ή/και ρητίνες).

Ο κύριος σκοπός της επίστρωσης επάλληλων στρώσεων είναι η ρύθμιση των αντοχών και των δυσκαμψιών στις διάφορες διευθύνσεις, έτσι ώστε να συμπέσουν με τις διευθύνσεις των φορτίων ενός συγκεκριμένου κατασκευαστικού στοιχείου. Τα πολύστρωτα είναι τα πλέον κατάλληλα για το σκοπό αυτό, αφού οι κύριες διευθύνσεις υλικού κάθε στρώσης μπορούν να προσανατολιστούν ανάλογα με τις ανάγκες.

Ένα σημαντικό πρόβλημα των πολύστρωτων είναι οι διατμητικές τάσεις μεταξύ των στρώσεων. Οι τάσεις αυτές δημιουργούνται λόγω της τάσης κάθε στρώσης να παραμορφωθεί ανεξάρτητα από τις άλλες, επειδή στη γενική περίπτωση έχουν διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες. Οι διατμητικές τάσεις γίνονται μέγιστες στα άκρα των πολύστρωτων και μπορούν να προκαλέσουν αποχωρισμό των στρώσεων στις περιοχές αυτές [42].

3.2 Πλεονεκτήματα Συνθέτων Υλικών

Τα πλεονεκτήματα των σύνθετων υλικών είναι πολλαπλά, ωστόσο στις περισσότερες περιπτώσεις το ενδιαφέρον επικεντρώνεται σε δύο κυρίως περιοχές: το μικρό βάρος και τις καλές μηχανικές ιδιότητες. Βασικό πλεονέκτημα είναι και η δυνατότητα τοποθέτησης των ενισχυτικών ινών με κατάλληλη διεύθυνση, χρησιμοποιώντας έτσι την ελάχιστη απαραίτητη ποσότητα και περιορίζοντας ταυτόχρονα το βάρος της κατασκευής. Ακόμη, τα FRP δεν διαβρώνονται, δεν σαπίζουν και γενικά δεν αλλοιώνονται εύκολα εάν εκτεθούν για αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα σε περιβαλλοντικές συνθήκες. Παρ' όλα αυτά, πρέπει να εξετάζονται σε περίπτωση χρόνιας παραμονής τους σε οξειδωτικές συνθήκες. Παρουσιάζουν και εξαιρετική χημική σταθερότητα και αντοχή σε χημική διάβρωση. Μοναδικό χαρακτηριστικό αποτελεί ακόμη και η ευελιξία στην κατασκευή. Ωστόσο, για την πραγματοποίηση επιτυχούς σχεδίασης, πρέπει να δοθεί προσοχή στις λεπτομέρειες έτσι ώστε να αποκλειστεί πιθανή διείσδυση υγρού μέσα στο σύνθετο υλικό, όπου μπορεί να έχει καταστροφική επίδραση στη διεπιφάνεια ίνας-ρητίνης, καθώς και στις ίδιες τις ιδιότητες των ινών. Μεγάλες και πολύπλοκες κατασκευές μπορούν να κατασκευαστούν μονοκόμματα, ελαχιστοποιώντας έτσι το κόστος της μηχανικής κατεργασία και αποφεύγοντας την ύπαρξη συνδέσμων που είναι κάνουν το υλικό επιρρεπές σε μηχανική αστοχία. Το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια της κατασκευής, το ίδιο το υλικό διαμορφώνεται ταυτόχρονα με το τεμάχιο, παρέχει τεράστια περιθώρια πρωτοποριακών κατασκευών,

χωρίς τους περιορισμούς των συμβατικών διαδικασιών διαμόρφωσης και μηχανικής επεξεργασίας για τα μέταλλα.

3.3 Μειονεκτήματα Συνθέτων Υλικών

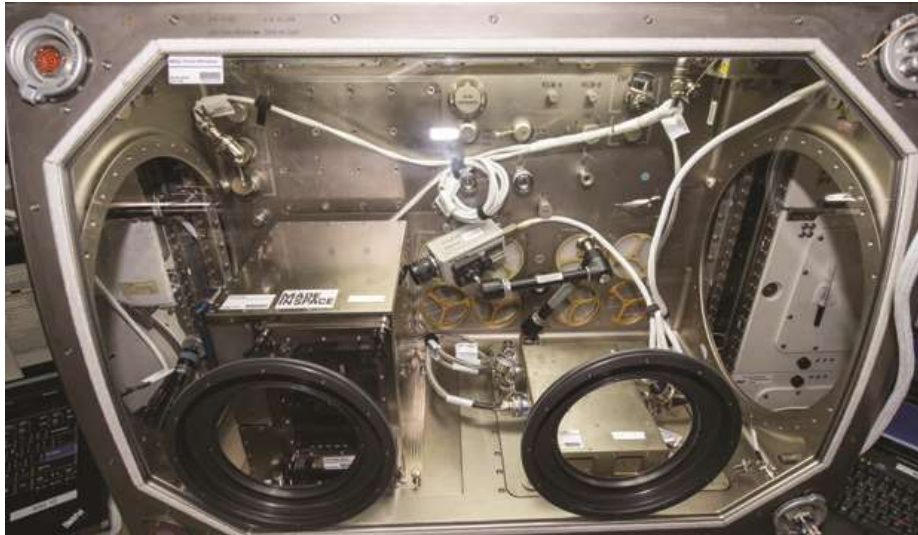
Τα σύνθετα υλικά δεν είναι όλκιμα και δεν παρουσιάζουν ουσιαστική πλαστική περιοχή. Επομένως, περιορίζονται σε πολύ μικρό βαθμό οι εφαρμογές των συνθέτων, Η δυσκολία στην επιθεώρηση των κατασκευών από σύνθετα υλικά δεν σχετίζεται τόσο με τις τεχνικές και τις μεθόδους επιθεώρησης, όσο με την έκταση της απαιτούμενης εργασίας. Τα μεταλλικά κατασκευαστικά μέρη διατίθενται σε τυποποιημένες μορφές και συνοδεύονται συνήθως από ένα πιστοποιητικό ποιότητας. Έτσι, η επιθεώρηση της τελικής κατασκευής περιορίζεται στους συνδέσμους. Από την άλλη, τα κατασκευαστικά μέρη από σύνθετα υλικά, ως αποτέλεσμα των αναγκαστικά μη σταθερών συνθηκών κατασκευής, απαιτούν επιθεώρηση ολόκληρης της επιφανείας τους, με αποτέλεσμα να απαιτείται περισσότερη και λεπτομερής εργασία για την εκτίμησή τους [42].

3.4 Εφαρμογές Σύνθετων Υλικών

Αεροναυπηγική-Αεροδιαστημική

Η ιταλική start-up NASHEPO κατασκευάζει το πρώτο διθέσιο αεροσκάφος μονής μηχανής σχεδόν αποκλειστικά από CFRPs παγκοσμίως με τη μέθοδο της έγχυσης υπό κενό. Τα μόνα μέρη του αεροσκάφους που δε θα αποτελούνται από σύνθετο υλικό είναι η μηχανή, η οποία βάσει κανονισμών πρέπει να αντέχει θερμοκρασίες ως 1000°C και τμήματα στα οποία το φορτίο μεταφέρεται από ένα μέρος της δομής σε άλλο. Για αυτά θα χρησιμοποιηθεί αλουμίνιο και τιτάνιο.

Η Made In Space Inc. έχει αναπτύξει ειδική τεχνολογία που επιτρέπει τρισδιάστατη εκτύπωση αντικειμένων στο διάστημα, την οποία προμήθευσε στον Διεθνή Διαστημική Σταθμό. Η NASA έστειλε τον ειδικό Zero-G Printer στο διάστημα τον Σεπτέμβριο του 2014 για να πραγματοποιηθούν έλεγχοι για τα μακροπρόθεσμα αποτελέσματα της έλλειψης βαρύτητας στα τυπωμένα αντικείμενα, αφού πρώτα είχαν προσομοιωθεί συνθήκες μηδενικής βαρύτητας και πραγματοποιήθηκαν επιτυχείς εκτυπώσεις. Στις 24 Νοεμβρίου του 2014 τυπώθηκαν τα πρώτα αντικείμενα από τους αστροναύτες. Τα 21 αντικείμενα που τυπώθηκαν τους επόμενους 5 μήνες στάλθηκαν στη Γη για να πραγματοποιηθούν έλεγχοι, και βρέθηκε ότι δε διέφεραν από τα αντίστοιχα αντικείμενα που τυπώθηκαν στη Γη.



Σχήμα 3.2 Τρισδιάστατος εκτυπωτής στον Διεθνή Διαστημικό Σταθμό

Αρχιτεκτονική

Το μουσείο Stedelijk στο Άμστερνταμ χτίστηκε το 1895. Το 2012, κατασκευάστηκε μια νέα είσοδος από σύνθετα υλικά. Προτιμήθηκαν έναντι των παραδοσιακών υλικών γιατί τα δεύτερα θα παρουσίαζαν διαστολή λόγω θερμότητας, κάτι που θα έκανε περίπλοκη την κατασκευή βάσει των σχεδίων που υπήρχαν. Επομένως, χρησιμοποιήθηκαν 185 panels τα οποία ήταν υβριδικά σύνθετα. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε ως μέσο ενίσχυσης αφρός πολυϊσοακρυλονιτριλίου, μια στρώση ινών άνθρακα και εκατέρωθεν αυτής δύο στρώσεις παρα-αραμιδικών ινών. Ως μητρα χρησιμοποιήθηκε ρητίνη βινυλεστέρα. Αυτές οι προδιαγραφές είχαν ως αποτέλεσμα με τη θέρμανση το σύνθετο σκληραίνει αντί να διαστέλλεται. Τα panels τοποθετήθηκαν στον ασάλινο «σκελετό» του κτιρίου με μικρό κενό ανάμεσά τους, στο οποίο τοποθετήθηκε φύλλο ενισχυμένο με αραμιδικές ίνες, με αποτέλεσμα όλο το κτίσμα να λειτουργεί ως μια ενιαία μονάδα.



Σχήμα 3.3 Μουσείο Stedelijk στο Άμστερνταμ

Ενέργεια

Από το 2015 στον Πύργο του Άιφελ υπάρχουν δύο τουρμπίνες στο κρηπίδωμα πάνω από 100 μέτρα από το έδαφος οι οποίες έχουν κάνει το μνημείο φιλικό προς το περιβάλλον, καθώς η περιστροφή τους παράγει αρκετή αιολική ενέργεια για να ικανοποιήσει τις ανάγκες των μαγαζιών στον 1ο όροφο. Η Urban Green Energy σχεδίασε τις κυρτές λεπίδες κάθε τουρμπίνας με ίνες γυαλιού για μέσο ενίσχυσης και έχουν ίδιο χρώμα με τον Πύργο ώστε να μην αλλοιώσουν το τοπίο. Οι τουρμπίνες παράγουν 10000 kWh ετησίως, δηλαδή όσο καταναλώνει η μέση αμερικάνικη οικογένεια. Μπορεί αυτό να μην αρκεί για να καλύψει τις ανάγκες όλου του μνημείου (6.7 GWh), ωστόσο είναι εξαιρετικό παράδειγμα του πώς μπορούν να εφαρμοστούν σύνθετα υλικά στον τομέα της ενέργειας.



Σχήμα 3.4 Τουρμπίνες στον Πύργο του Άιφελ

Υποδομή

Τον Οκτώβρη του 2012, ο τυφώνας Sandy προκάλεσε βιβλικές καταστροφές στη βορειοανατολική ακτή των Ηνωμένων Πολιτειών. Συγκεκριμένα, το νησί Liberty στο οποίο βρίσκεται το Άγαλμα της Ελευθερίας και συνήθως δεν επηρεάζεται από ακραία καιρικά φαινόμενα χάρη στο λιμάνι της Νέας Υόρκης καλύφθηκε κατά 75% με νερό. Το ίδιο το Άγαλμα δεν επηρεάστηκε, αλλά τα μηχανικά του συστήματα, οι προβλήτες του νησιού, και διάφορες βοηθητικές δομές υπέστησαν εκτενείς ζημιές. Σύμφωνα με τον Raymond Sciahetano, αντιπρόεδρο του θαλάσσιου τμήματος της EIC Associates Inc, κολώνες σύνθετων υλικών με τσιμέντο αποτελούν μια βιώσιμη εναλλακτική των παραδοσιακών δομικών υλικών χάρη στην εκτεταμένη περίοδο ζωής τους. Έτσι, με την τεχνική του pultrusion, παράχθηκαν σωλήνες στήριξης από πολυμερική μήτρα πολυουρεθάνης και ίνες γυαλιού, οι οποίοι αφού τοποθετήθηκαν πληρώθηκαν με τσιμέντο.

Ναυτιλία

Όταν η κυβέρνηση της Μοζαμβίκης χρειάστηκε ένα σκάφος περιπολίας των ακτών της το οποίο να συνδυάζει εξαιρετική απόδοση καυσίμων και μεγάλη επιτάχυνση για καταδιώξεις, η λύση δόθηκε από τον Nigen Irens, έναν ναυπηγό ο οποίος σχεδίασε το Ocean Eagle 3. Πρόκειται για ένα σκάφος τύπου trimaran, περίπου 45 μέτρα σε μήκος το οποίο έχει κύριο κατάστρωμα, ειδικό χώρο για τον πλοηγό, και χώρο προσγείωσης για ελικόπτερο. Το κήτη έχει κατασκευαστεί από ίνες γυαλιού και εποξειδική ρητίνη, ενώ τα τμήματα που δέχονται τη μεγαλύτερη καταπόνηση, όπως τα μέρη που συνδέουν τα τρία κήτη του σκάφους κατασκευάστηκαν από εποξειδική ρητίνη και ίνες άνθρακα. Η γαλλική εταιρεία H2X επέλεξε να χρησιμοποιήσει τη μέθοδο της έγχυσης υπό κενό για να κατασκευάσει τα κήτη, το μεγαλύτερο από τα οποία φτάνει τα 350m² σε έκταση, κάνοντάς τό μεγαλύτερο αντικείμενο που έχει παραχθεί ως τώρα με τη συγκεκριμένη μέθοδο. Για την κατασκευή χρειάστηκαν 4 ώρες για να εγχυθεί όλη η ρητίνη, άλλες 4 για να είναι βέβαια η διαβροχή όλων των ινών γυαλιού από τη ρητίνη, και τέλος 16 ώρες θερμικής επεξεργασίας σε θερμοκρασία 50°C. Αυτή τη στιγμή, τα τρία Ocean Eagle που έχουν κατασκευαστεί βρίσκονται στα ανοιχτά των ακτών της Μοζαμβίκης.



Σχήμα 3.5 Το Ocean Eagle κατά την κατασκευή

Σπορ και αναψυχή

Το κράνος είναι απαραίτητο για κάθε οδηγό μηχανής. Για τους οδηγούς αγωνιστικών μηχανών όμως, πέρα από το να τους προσφέρει ασφάλεια, είναι σημαντικό να μην επιβαρύνει το σώμα τους, καθώς ακόμα και μια μικρή μείωση του βάρους, μπορεί να κάνει μεγάλη διαφορά μετά από έναν αγώνα 45min. Η Bell PowerSports, εκμεταλλεύτηκε την προηγμένη τεχνολογία σύνθετων υλικών για να μειώσει το βάρος του προστατευτικού εξοπλισμού της κατά 21%. Κατασκευάστηκε ένα CFRP κράνος με ειδικές ελαφριές ίνες άνθρακα. Οι ίνες είχαν υποστεί ειδική προεπεξεργασία πριν τη μορφοποίηση, μέσω της οποίας ελαχιστοποιούνται τα κενά ανάμεσά τους, κάτι που σημαίνει ότι απαιτείται

λιγότερη ρητίνη, και μειώνεται το βάρος του κράνους. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ονομάζεται μέθοδος εσωτερικής πίεσης (internal pressure molding).



Σχήμα 3.6 CFRP κράνος

Μετακίνηση

Η εταιρεία Proterra, η οποία σχεδιάζει και κατασκευάζει λεωφορεία μηδενικών εκπομπών με ηλεκτρικές μπαταρίες, παρουσίασε το 2016 το Catalyst XR. Πρόκειται για όχημα μήκους 12 μέτρων, το οποίο κατασκευάστηκε από προηγμένα σύνθετα υλικά και ίνες άνθρακα και σε ειδική πίστα της Michelin κατάφερε να ταξιδέψει 415χλμ με 8 μπαταρίες. Οι τεχνικοί της Proterra εκτιμούν ότι με 2 επιπλέον μπαταρίες η απόσταση θα αυξηθεί κατά 65χλμ. Ήδη το Catalyst XR έχει επιτύχει τη μεγαλύτερη απόδοση καυσίμων για όχημα τέτοιου μεγέθους. Η αντιστοιχία με όχημα που κινείται με καύσιμο είναι 85χλμ/λίτρο. Τα προηγμένα σύνθετα που χρησιμοποιήθηκαν στην κατασκευή προσφέρουν αντοχή και αντίσταση στη φθορά και εκτιμάται ότι μεταφορικές εταιρείες θα εξοικονομήσουν έως 135.000€ σε κόστος συντήρησης κατά την προβλεπόμενη δωδεκαετή ζωή του Catalyst XR.



Σχήμα 3.7 Catalyst XR

Β. Πειραματικό Μέρος

Κεφάλαιο 4 Σύνθεση και τροποποίηση CNTs

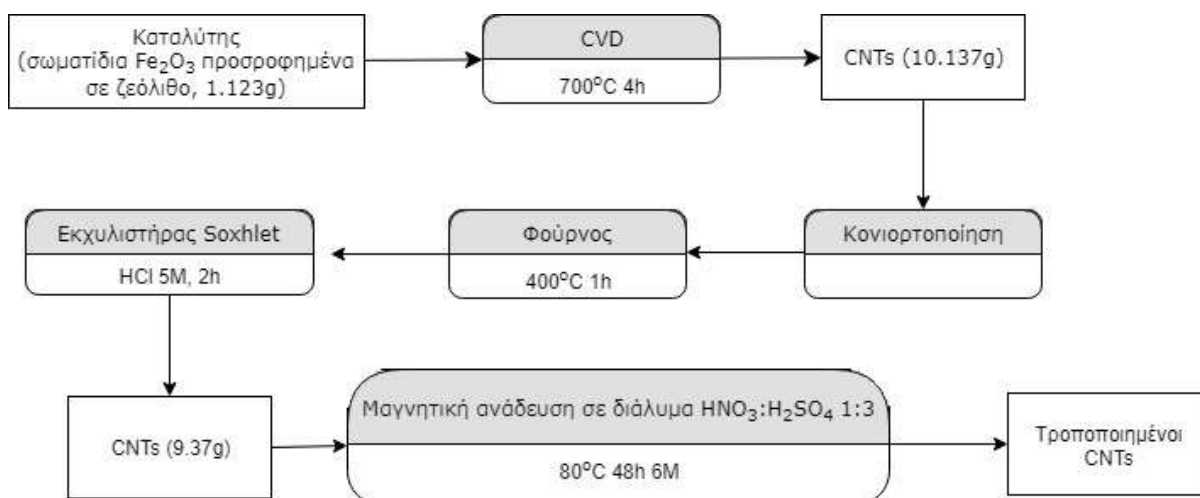
4.1 Πειραματική διαδικασία

Ως μήτρα χρησιμοποιήθηκε εμπορική εποξειδική ρητίνη τριών συστατικών (ρητίνη – σκληρυντής – επιταχυντής) και ως μέσο ενίσχυσης εμπορικό ύφασμα ινών άνθρακα, σε συνδυασμό με χημικά τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα εργαστηριακής σύνθεσης. Εξετάστηκαν τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα και συγκεκριμένα 0.01% 0.05% και 0,1% επί της συνολικής μάζας της ρητίνης. Οι νανοσωλήνες πριν διεσπαρθούν στο πολυμερές υπέστησαν ήπια χημική τροποποίηση.

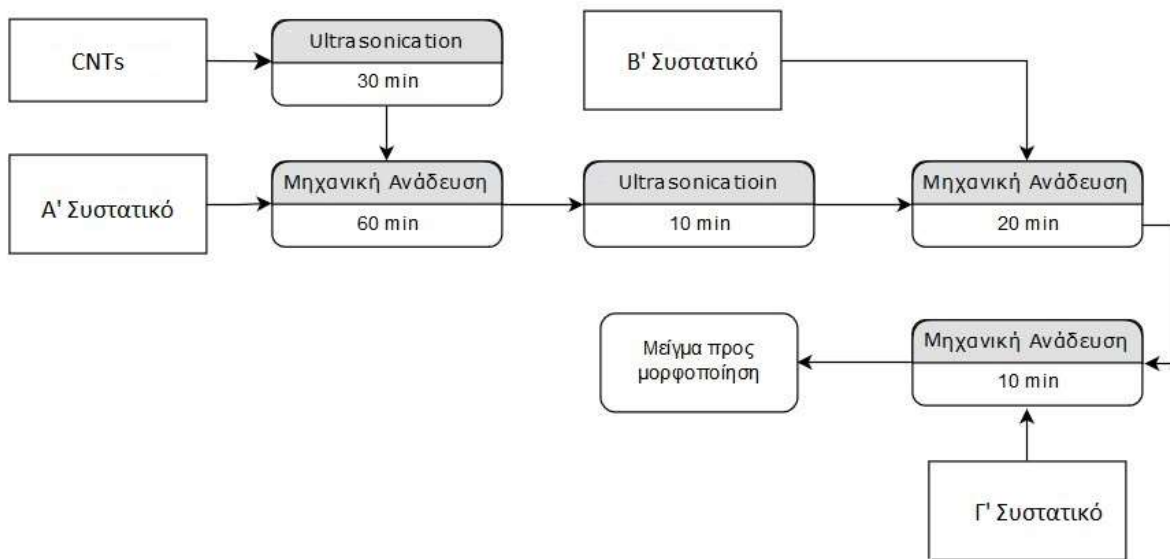
Οι τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα χαρακτηρίστηκαν ως προς την δομή τους με Φασματοσκοπία Raman και ηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X (XPS), ενώ μορφολογικά με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).

Ακολούθως μορφοποιήθηκαν τα σύνθετα υλικά με την τεχνική έγχυσης υπό κενό και προσδιορίστηκε η αντοχή τους σε κάμψη και διάτμηση, ενώ η δομή τους αξιολογήθηκε με υπολογιστική μικροτομογραφία micro-CT και στις περιοχές θραύσης μέσω του SEM. Τέλος, διερευνήθηκε η επίδραση των νανοσωλήνων άνθρακα στην θερμική αποικοδόμηση των συνθέτων υλικών με θερμοβαρυστική ανάλυση (TGA).

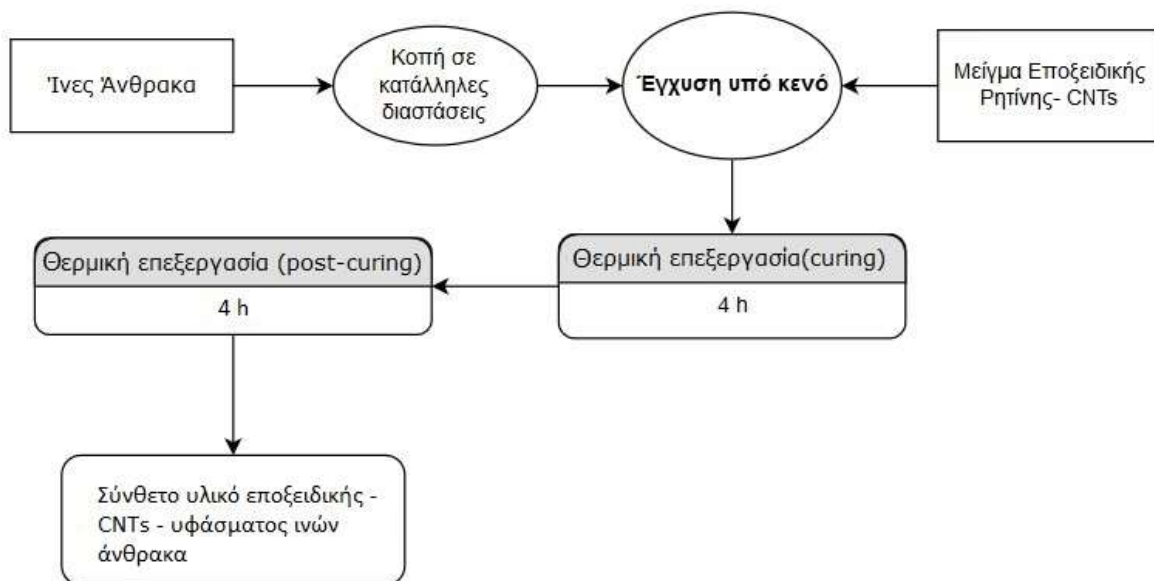
Ακολουθούν τα σχήματα 1, 2, και 3 στα οποία παρουσιάζονται τα διαγράμματα ροής για την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) με τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών και την τροποποίησή τους, την παραγωγή του μείγματος εποξειδικής ρητίνης-CNTs και τη μορφοποίηση των συνθέτων εποξειδικής ρητίνης-CNTs-υφάσματος ινών άνθρακα.



Σχήμα 1 Διάγραμμα ροής ανάπτυξης και τροποποίησης νανοσωλήνων άνθρακα



Σχήμα 2 Διάγραμμα ροής της παραγωγής του μείγματος εποξειδικής ρητίνης-CNTs



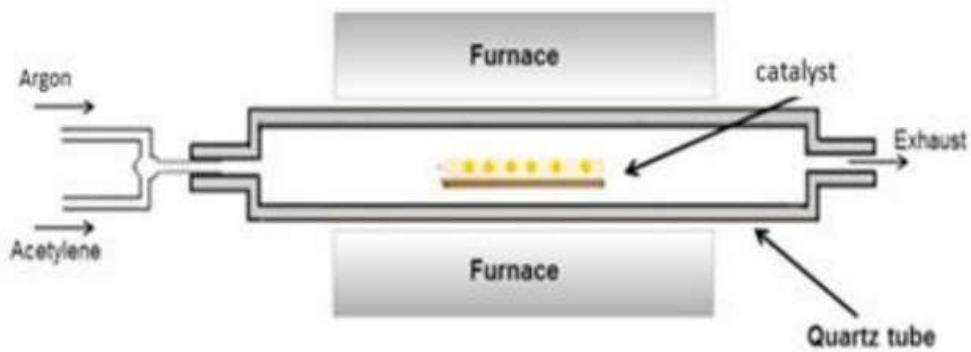
Σχήμα 3 Διάγραμμα ροής της μορφοποίησης των σύνθετων υλικών

4.1.1 Ανάπτυξη Νανოსωλήνων Άνθρακα με τη μέθοδο Εναπόθεσης Ατμών

Για την ανάπτυξη των νανოსωλήνων άνθρακα χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας χημικής απόθεσης ατμού (Chemical Vapour Deposition, CVD). Η μέθοδος CVD είναι η οικονομικότερη μέθοδος παραγωγής νανοςωλήνων άνθρακα και αυτή που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη δυνατότητα για αυξημένη παραγωγή [44]. Ο αντιδραστήρας αποτελείται από έναν κυλινδρικό φούρνο μήκους 80 cm, ο οποίος έχει τρεις θερμικές ζώνες. Μέσα του τοποθετείται οριζόντια ένας σωλήνας χαλαζία με εσωτερική διάμετρο 3.4 cm και μήκος 100 cm.



Σχήμα 4.1 Φούρνος του αντιδραστήρα CVD που χρησιμοποιήθηκε



Σχήμα 4.2 Σχηματική απεικόνιση του αντιδραστήρα CVD [45]



Σχήμα 4.3 Παγίδες για σωματίδια που παρασύρονται από την έξοδο του σωλήνα χαλαζία κατά τη διαδικασία σύνθεσης

Για την παραγωγή CNTs με CVD απαιτούνται μια πηγή άνθρακα, αδρανές αέριο, καταλύτης. Εν προκειμένω χρησιμοποιήθηκαν ακετυλένιο (C_2H_2) σε αέρια μορφή, Αργό (Ar), και σωματίδια Fe_2O_3 προσροφημένα σε ζεόλιθο.

Η επιλογή του καταλύτη, του υποστρώματος, και του τρόπου εισόδου του στον αντιδραστήρα είναι ζωτικές για την επιτυχία της μεθόδου παραγωγής CNTs με CVD. Ο καταλύτης κοσκινίζεται και εφαρμόζεται ομοιόμορφα πάνω από τρεις μονοκρύσταλλους πυριτίου κατάλληλων διαστάσεων, τα οποία τοποθετούνται σε ίσες αποστάσεις το ένα από το άλλο στο κέντρο της ενεργής ζώνης του αντιδραστήρα. Οι ποσότητες καταλύτη που ζυγίστηκαν ήταν 0.392 g, 0.324 g, και 0.407 g αντίστοιχα [44].

Αφού τοποθετήθηκαν τα σκαφίδια και στεγανώθηκε η διάταξη, χρησιμοποιήθηκε ροή Ar για περίπου 20' για να πραγματοποιηθεί απαερίωση και να καθαριστεί ο σωλήνας από αέριες προσμίξεις, έως ότου επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία στην οποία θα πραγματοποιηθεί η αντίδραση ($T_{react} = 700\text{ }^\circ\text{C}$).

Τότε, εισάγεται ακετυλένιο με ροή 60 ml/min για να έρθει ο καταλύτης σε επαφή με την πηγή άνθρακα και να ξεκινήσει η ανάπτυξη των νανοσωλήνων. Η ανάπτυξη πραγματοποιείται για 4h και ύστερα διακόπτεται η ροή του ακετυλενίου και ο φούρνος αφήνεται να επανέλθει σε θερμοκρασία δωματίου υπό ροή Ar.

Μετά την ψύξη του συστήματος, αυτό αποσυναρμολογείται και απομακρύνονται προσεκτικά τα υποστρώματα πυριτίου από το σωλήνα και οι νανοσωλήνες συλλέγονται μεταφέρονται σε κατάλληλο δοχείο φύλαξης για να πραγματοποιηθεί ο καθαρισμός τους στη συνέχεια. Από ζύγιση ακριβείας προκύπτει ότι παρήχθησαν 10.137 g νανοσωλήνων από 1.123 g καταλύτη.

4.1.2 Καθαρισμός - Τροποποίηση

Οι νανοσωλήνες που παράγονται με τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών συνήθως διατηρούν ίχνη του καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε και σε μερικές περιπτώσεις ανεπιθύμητα παραπροϊόντα άνθρακα (άμορφο άνθρακα, φουλερένια), κάτι που μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τις ιδιότητές τους. Είναι επομένως προφανής η ανάγκη για τον καθαρισμό τους [46].

Ακόμη, η χημική αδράνεια των νανοσωλήνων αποτελεί τροχοπέδη στην κατασκευή συνθέτων υλικών. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να ξεπεραστεί εν μέρει με την προσθήκη καρβοξυλομάδων στην επιφάνεια των νανοσωλήνων μέσω της χημικής τους τροποποίησης με ισχυρά οξέα, γεγονός που αύξάνει τη χημική δραστηριότητα του γραφτικού πλέγματος. Με αυτόν τον τρόπο, αυξάνεται η διασπορά των CNTs σε πολικούς διαλύτες και διαχωρίζονται τυχόν συσσωματώματα που είχαν δημιουργηθεί κατά τη σύνθεση. Επίσης, η προσθήκη οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια των νανοσωλήνων είναι ένα κρίσιμο βήμα για την ενίσχυση της διεπιφανειακής συνάφειας με την πολυμερική μήτρα, κάτι που είναι εξαιρετικά σημαντικό στην κατασκευή πολυμερικών συνθέτων υλικών με CNTs [47].

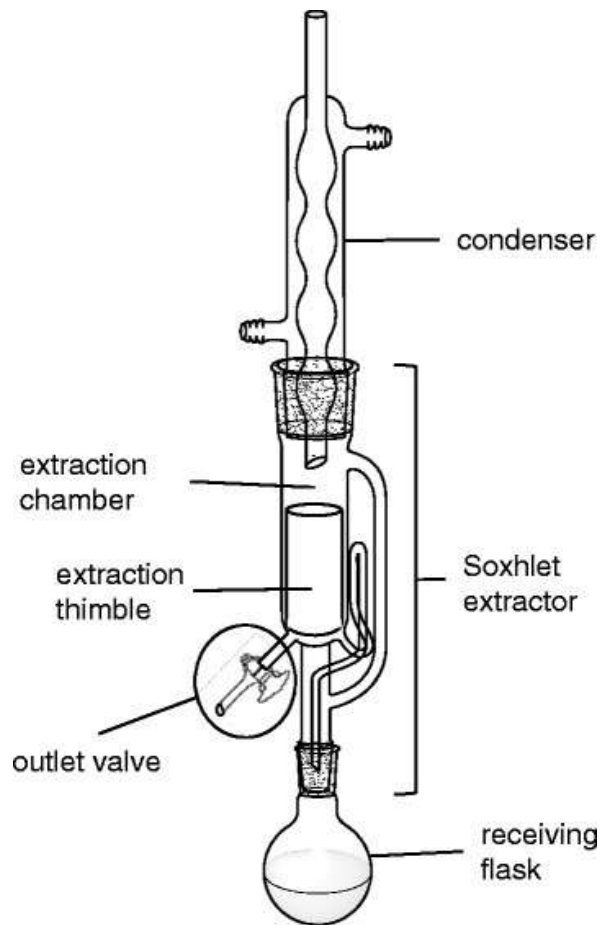
Μετά τη σύνθεση, οι νανοσωλήνες κονιορτοποιήθηκαν σε αχάτινο γουδί για τη μείωση της κοκκομετρίας τους και την εξάλειψη των μεγαλύτερων συσσωματωμάτων. Ύστερα, τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 400°C για 60' σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα με σκοπό την απομάκρυνση του άμορφου άνθρακα που υπήρχε στο προϊόν. Όταν ψύχθηκε το προϊόν, απομακρύνθηκε από το φούρνο και μεταφέρθηκε σε δοχείο φύλαξης.

Ύστερα, για την απομάκρυνση εναπομείναντων σωματιδίων σιδήρου από τους νανοσωλήνες, πραγματοποιήθηκε καθαρισμός με HCl (5M) σε εκχυλιστήρα Soxhlet. Το διάλυμα HCl τοποθετήθηκε στην σφαιρική φιάλη πάνω από εστία θερμότητας, έτσι ώστε να επέλθει βρασμός και να περάσουν οι ατμοί του στο θάλαμο Soxhlet, ο οποίος ψύχεται με συνεχή ροή νερού υγροποιώντας τους ατμούς του οξέος, οι οποίοι διαβρέχουν τα CNTs. Εκεί, το οξύ διαλυτοποιεί τα εναπομείναντα σωματίδια Fe από τους νανοσωλήνες οι οποίοι βρίσκονται στη χαρτούσα κυτταρίνης. Αυτή η διεργασία καθαρισμού διήρκεσε 2 ώρες. Στο τέλος της, παρατηρήθηκε ότι το χρώμα του HCl στη σφαιρική φιάλη είχε αλλάξει, ενδεικτικό των σωματιδίων Fe που είχαν απομακρυνθεί από τους νανοσωλήνες. Τέλος, πραγματοποιήθηκε έκπλυση των CNTs με απιονισμένο νερό και τοποθετήθηκαν σε φούρνο προς ξήρανση για περίπου 14 ώρες. Η ποσότητα των νανοσωλήνων μετά τον καθαρισμό ζυγίστηκε στα 9.37 g. Από τη στιγμή που αναπτύχθηκαν τα CNTs στο φούρνο ως και το πέρας του καθαρισμού τους, υπήρξε απώλεια μάζας 0.767g.

Για να προσαρτηθούν καρβοξυλομάδες στην επιφάνεια των νανοσωλήνων χρησιμοποιήθηκε διάλυμα πυκνών οξέων, συγκεκριμένα 6M HNO₃:H₂SO₄ σε αναλογία 1:3. Παρασκευάστηκε η κατάλληλη ποσότητα διαλύματος σύμφωνα με την αναλογία 0.15 g CNTs/10 mL διαλύματος [45].

Το μείγμα νανοσωλήνων/οξέων παρέμεινε για 48 ώρες στους 80°C σε μαγνητικό αναδευτήρα. Με διήθηση υπό κενό διαχωρίστηκαν οι τροποποιημένοι πλέον νανοσωλήνες από το διάλυμα οξέων. Κατόπιν, πραγματοποιήθηκε έκπλυση με απιονισμένο νερό,

αιθανόλη, και ακετόνη. Συνολικά, χρησιμοποιήθηκαν 6L απιονισμένο νερό. Η διήθηση σταμάτησε όταν το pH του διηθήματος έγινε ουδέτερο.



Σχήμα 4.4 Διάταξη Soxhlet άνθρακα [48]

Κεφάλαιο 5 Χαρακτηρισμός Νανοσωλήνων άνθρακα

5.1 Οπτική παρατήρηση

Σε πρώτο στάδιο, η επιτυχία της τροποποίησης των νανοσωλήνων ελέγχεται μέσω της ικανότητας του δείγματος να διασπείρεται σε πολικούς, και ειδικότερα σε υδατικούς διαλύτες. Για αυτό, παρασκευάστηκε μια υδατική διασπορά CNTs σε δοκιμαστικό σωλήνα 0.1% w/v, η οποία αφέθηκε προς παρατήρηση. Μετά το πέρας 5 ημερών δεν παρατηρήθηκε κατακάθιση. Στη συνέχεια, διασπάρθηκαν 8mg νανοσωλήνων σε 70 mL του Α' συστατικού της εποξειδικής ρητίνης με μηχανική ανάδευση [49]. Η διασπορά αφέθηκε σε ηρεμία για 7 ημέρες. Φαίνεται ξεκάθαρα στο Σχήμα 5.1 ότι οι νανοσωλήνες εμφανίζουν εξαιρετική διασπορά στο Α' συστατικό της ρητίνης (Δισφαινόλη-Α), κάτι που αποτελεί έναν καλό πρώτο έλεγχο για την επιτυχία της τροποποίησης των νανοσωλήνων. Η προσθήκη καρβοξυλομάδων στην επιφάνεια των νανοσωλήνων προκαλεί αύξηση της διασποράς τους στο πολυμερές.



Σχήμα 5.1 Διάλυμα Α' συστατικού της εποξειδικής ρητίνης – τροποποιημένων CNTs μετά από 7 ημέρες

5.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Γενική αρχή

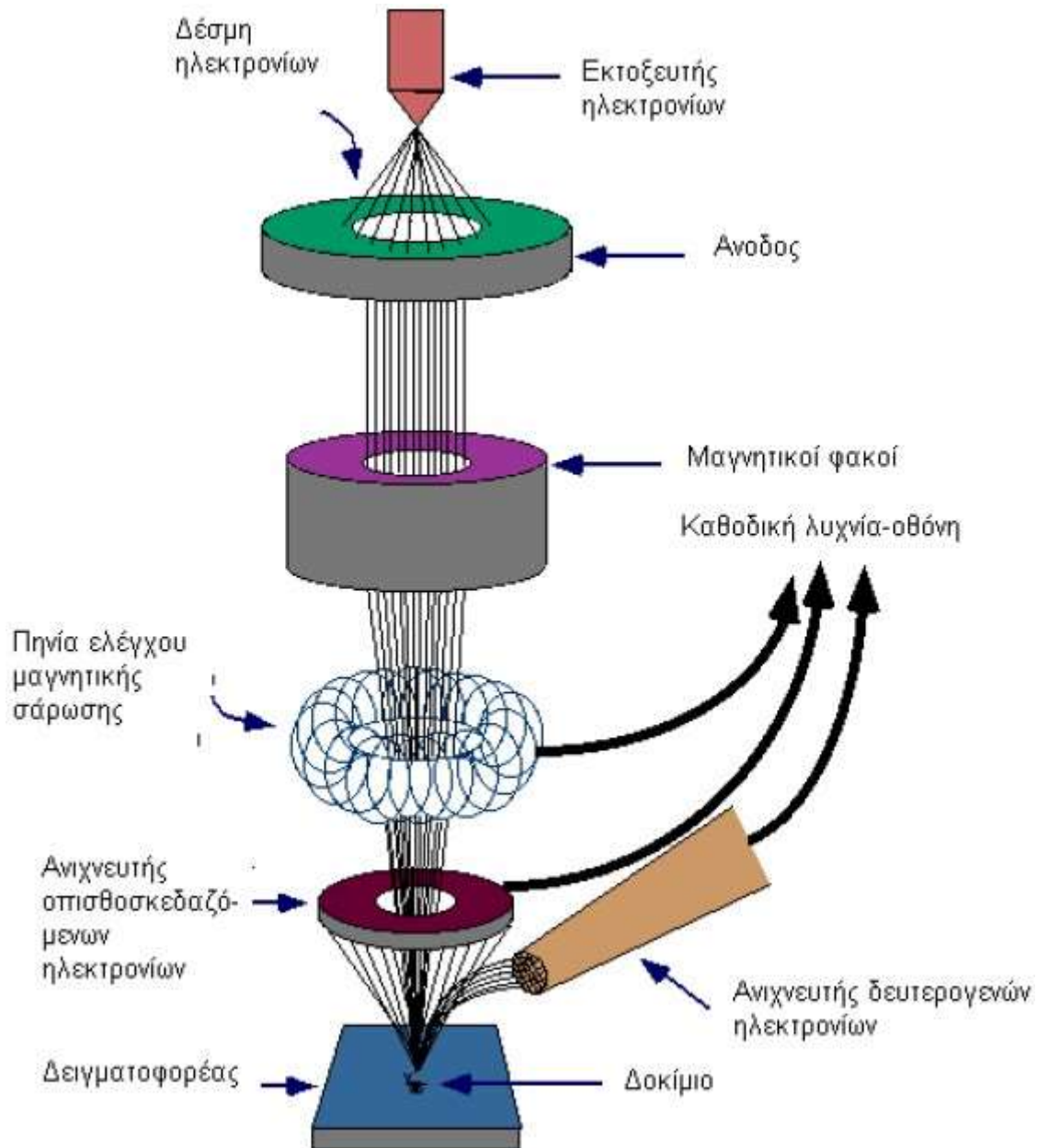
Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις πλέον σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών.

Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm. Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το SEM.

Το SEM είναι ένα όργανο που λειτουργεί παρόμοια με ένα οποιοδήποτε οπτικό μικροσκόπιο, με τη διαφορά ότι χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί του φωτός. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια. Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος και από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι, το SEM δίνει πληροφορίες σχετικές κυρίως με τη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Επομένως, το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλής διακριτικής ικανότητας, απαραίτητης προϋπόθεσης για την παρατήρηση νανοϋλικών [50] [51].

Οργανολογία

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που απαρτίζουν το μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα ανίχνευσης και τέλος το σύστημα κενού.



Σχήμα 5.1 Διάγραμμα λειτουργίας Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης [52]

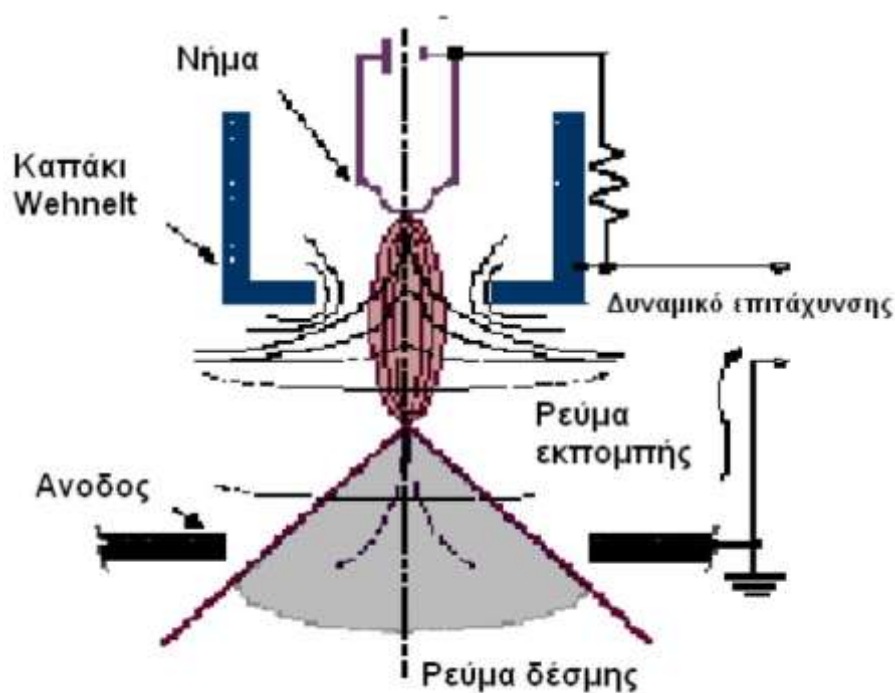
Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

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

Πηγή ηλεκτρονίων

Τα ηλεκτρόνια παράγονται συνήθως από νήμα βολφραμίου, το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα (filament current). Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται δυναμικό $\sim 0.1-30$ KV (accelerating voltage). Η άνοδος, που είναι θετική, δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να κατευθύνει και να επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, ελέγχει δηλαδή την ενέργειά τους.

Καθώς αυξάνεται το ρεύμα του νήματος, φθάνει σε ένα σημείο που δεν εκπέμπονται πλέον άλλα ηλεκτρόνια. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται κορεσμός του νήματος (filament saturation). Αν το ρεύμα του νήματος αυξηθεί επιπλέον, έχουμε υπερθέρμανση και εξαχνωση του βολφραμίου. Ακόμα όμως και στο σημείο κορεσμού, μέρος του βολφραμίου εξαχνώνεται και γι' αυτό με την πάροδο του χρόνου το νήμα λεπταίνει.



Σχήμα 5.2 Διάγραμμα εκπομπής δέσμης [52]

Ο αριθμός ηλεκτρονίων στην δέσμη ορίζεται σαν ρεύμα εκπομπής (emission current). Καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος (filament tip) και του ανοίγματος που υπάρχει στο διάφραγμα (Wehnelt cap aperture). Όσο πιο κοντά είναι τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια έλκονται και τόσο μεγαλύτερο γίνεται το ρεύμα εκπομπής.

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

Σύστημα κενού

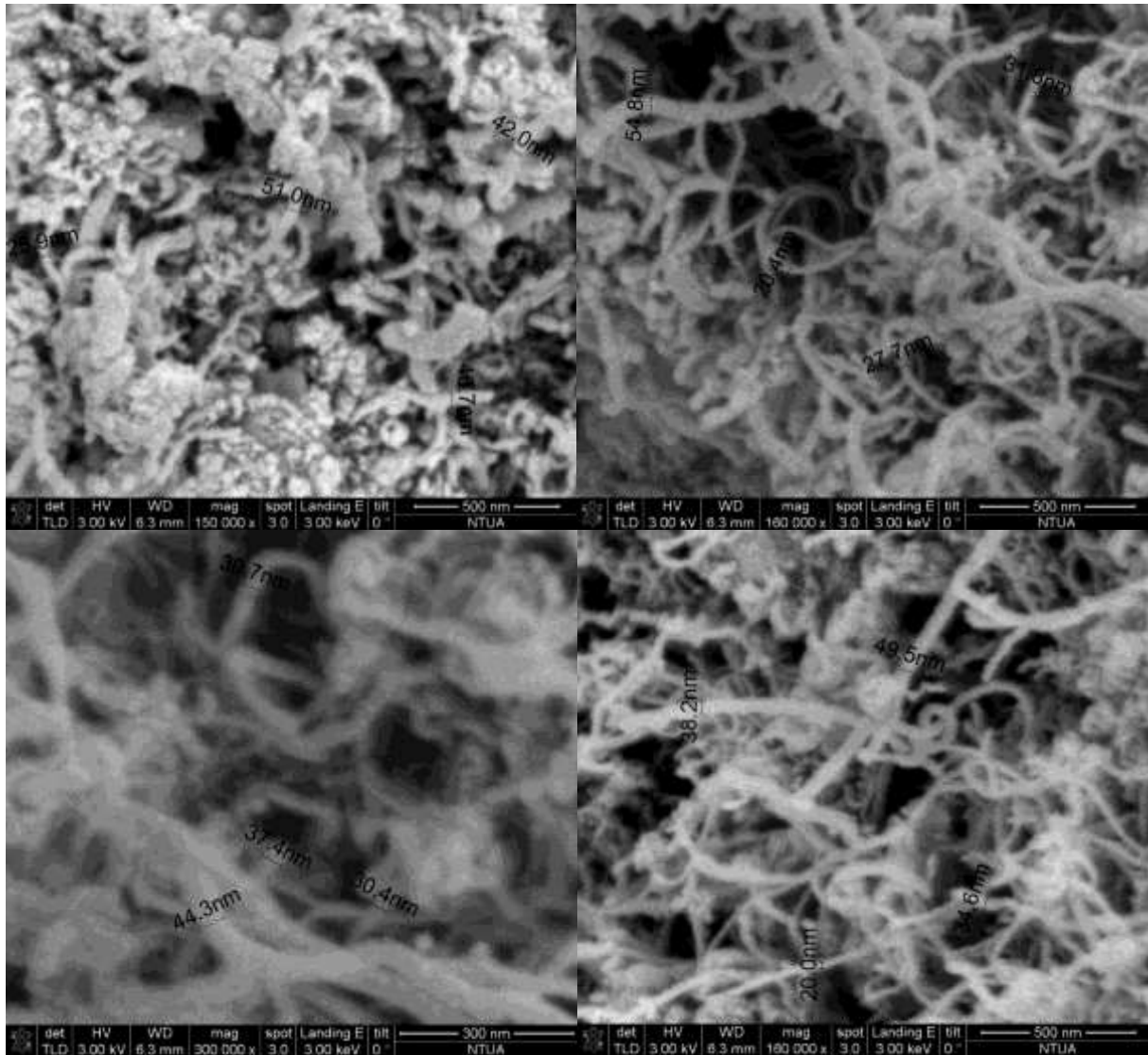
Κατά την χρήση του SEM, η στήλη πρέπει να βρίσκεται υπό κενό για να μπορεί να παραχθεί και διατηρηθεί σταθερή η δέσμη των ηλεκτρονίων. Ειδικά τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφώνται. Το κενό επιτυγχάνεται με την χρήση αντλιών κενού.

Σύστημα ανίχνευσης

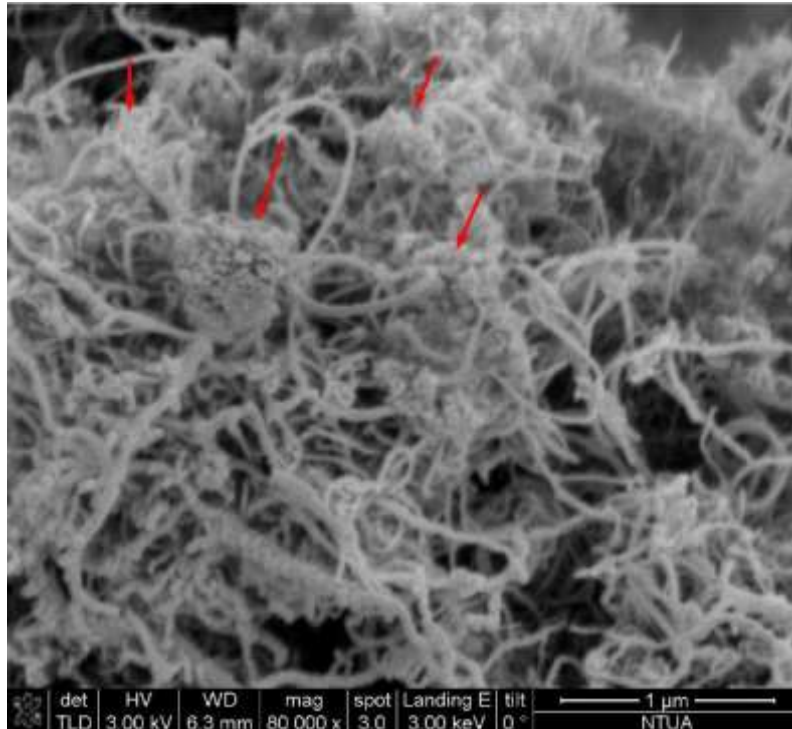
Περιλαμβάνει τους διάφορους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση-παρουσίαση-καταγραφή). Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων όπως ο ανιχνευτής Everhart – Thornley (ETD), ο ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD), ο ανιχνευτής αερίου (Gaseous Electron Detector GED), ο ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE), καθώς και ο ανιχνευτής διόδου λιθίου – πυριτίου (SiLi), με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά ακτίνων - X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) [50] [51] [53].

Αποτελέσματα – Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Μέσω SEM έγινε μορφολογικός χαρακτηρισμός της μικροδομής των νανοσωλήνων. Συγκεκριμένα, προσδιορίστηκε το εύρος των διαμέτρων των νανοσωλήνων και πραγματοποιήθηκε εκτίμηση για την ύπαρξη εναπομείναντων σωματιδίων καταλύτη. Στο σχήμα 5.3 φαίνεται το εύρος των τιμών των εξωτερικών διαμέτρων των παραγόμενων νανοσωλήνων. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκαν τιμές από 20.0 nm έως 54.8 nm.



Σχήμα 5.3 Εικόνες SEM από διαφορετικά σημεία του δείγματος των παραγόμενων CNTs



Σχήμα 5.4 Συσσωματώματα μη τροποποιημένων CNTs

Στο Σχήμα 5.4 φαίνονται καθαρά τέσσερα συσσωματώματα νανοσωλήνων, τα οποία είτε είναι αποτέλεσμα της καταλυτικής τους ανάπτυξης και στο κέντρο βρίσκεται σωματίδιο καταλύτη ή πρόκειται για άμορφο άνθρακα [44] [46]. Τόσο η παρουσία των συσσωματωμάτων, όσο και το ότι οι CNTs είναι «πεπλεγμένοι», θα δυσχεράνουν τη διασπορά τους στην πολυμερική ρητίνη με αποτέλεσμα να υπάρξει υποβάθμιση των ιδιοτήτων του τελικού συνθέτου. Γίνεται επομένως εμφανής ο λόγος για τον οποίο πραγματοποιήθηκε η προσθήκη καρβοξυλομάδων στην επιφάνεια των CNTs.

5.3 Φασματοσκοπία RAMAN

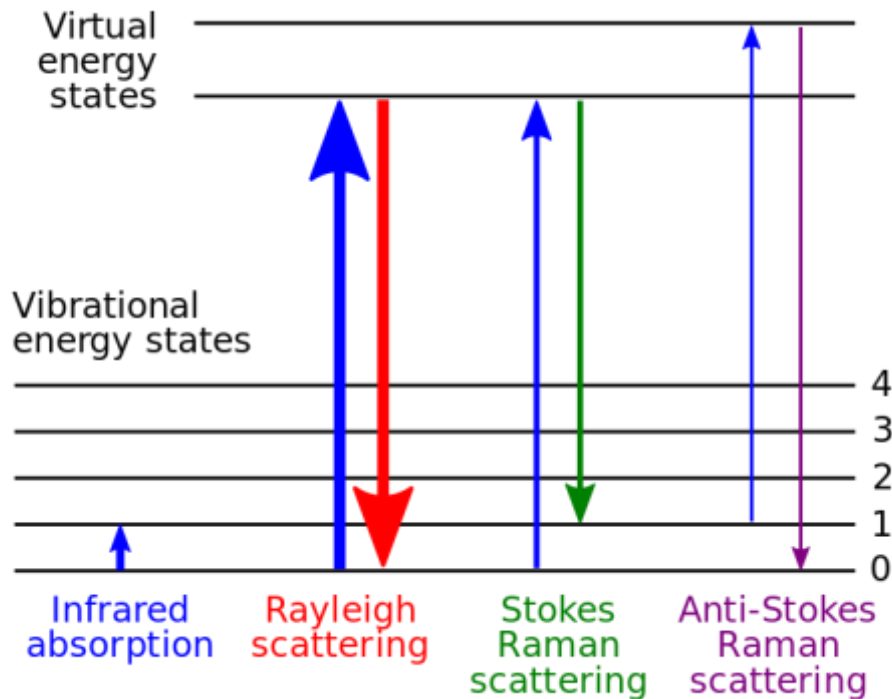
Βασική Αρχή

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια μη καταστρεπτική μέθοδος για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων των υλικών. Το προς εξέταση υλικό θα πρέπει να μην παρουσιάζει φθορισμό στο μήκος κύματος που μετράμε το φάσμα της σκέδασης Raman και παράλληλα να είναι ενεργό στο φαινόμενο Raman.

Το φαινόμενο Raman παρατηρείται όταν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία προσπίπτει σε ένα στερεό. Η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με το υλικό δεν γίνεται εξολοκλήρου με μια διεργασία αλλά την χωρίζουμε σε τέσσερις διαφορετικούς τρόπους.

Παρατηρούμε ανάκλαση ενός μέρους της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, από την επιφάνεια του υλικού, ένα ποσοστό της απορροφάται στο εσωτερικό του υλικού και η ενέργεια της μετατρέπεται σε θερμότητα ή επανεκπέμπεται μέσω φωτοφωταύγειας, ένα ποσοστό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας θα σκεδαστεί προς όλες τις διευθύνσεις. Η

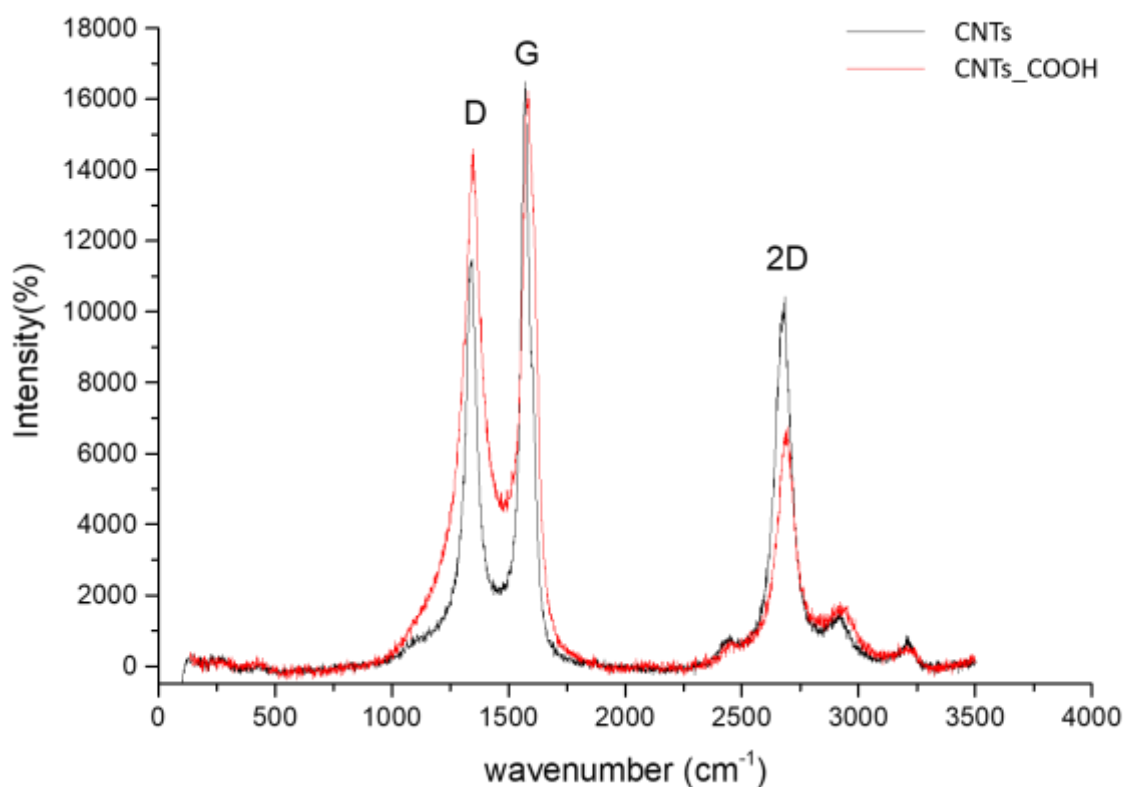
πλειοψηφία των σκεδαζόμενων φωτονίων θα σκεδαστεί ελαστικά, δηλαδή το σκεδαζόμενο με το προσπίπτον φωτόνιο θα έχουν την ίδια συχνότητα. Το είδος αυτό σκέδασης ονομάζεται σκέδαση Rayleigh. Όμως, ένα πολύ μικρό ποσοστό των σκεδαζόμενων φωτονίων (περίπου 1 κάθε 10^7 φωτόνια) θα σκεδαστεί με διαφορετική συχνότητα από αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και ονομάζεται σκέδαση Raman [54].



Σχήμα 5.8 Είδη σκεδάσεων στο φάσμα Ράμαν [52]

Όταν ένα φωτόνιο ενέργειας $h\nu_0$ προσπίπτει πάνω στο υλικό, αλληλεπιδρά με ένα μόριο του, το οποίο απορροφά την ενέργεια του φωτονίου και μεταπίπτει σε μια διεγερμένη δονητική (virtual) κατάσταση με μέσο χρόνο ζωής περίπου 10^{-14} s (τυπικός μέσος χρόνος ζωής των ηλεκτρονικών καταστάσεων είναι περίπου 10^{-8} s).

Το μόριο χάνει ακαριαία την ενέργεια του και μεταπίπτει σε χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο εκπέμποντας ένα φωτόνιο. Στην σκέδαση Rayleigh το μόριο επιστρέφει στο ενεργειακό επίπεδο από το οποίο διεγέρθη (ελαστική σκέδαση). Στη Stokes σκέδαση Raman, το μόριο δεν μεταπίπτει στη βασική δονητική κατάσταση $u=0$, αλλά στο δονητικό επίπεδο $u=1$. Το σκεδαζόμενο φωτόνιο έχει ενέργεια λιγότερη από του προσπίπτοντος φωτονίου, την $h\nu_0 - h\nu_1$. Στη Anti-Stokes σκέδαση, το μόριο απορροφά την ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου, ενώ βρίσκεται σε μια διεγερμένη δονητική κατάσταση, την $u=1$ και κατόπιν μεταπίπτει στη βασική $u=0$, εκπέμποντας ένα φωτόνιο με ενέργεια $h\nu_0 + h\nu_1$. Η ενέργεια του προσπίπτοντος φωτονίου είναι συνήθως από 1.2 έως 3 eV και η δονητική ενέργεια $h\nu_1$ από 10 έως 3000 cm^{-1} (1-370 meV) [50].



Σχήμα 5.9 . Φάσμα RAMAN των CNTs πριν (μαυρη καμπύλη) και μετά την τροποποίηση με καρβοξυλομάδες(κόκκινη καμπύλη).

Η ανάλυση RAMAN των CNTs πριν και μετά την τροποποίηση έγινε με το όργανο Renishaw inVia spectrometer. Χρησιμοποιήθηκε η δέσμη λέιζερ χρώματος πράσινου (532nm), ενώ η επιφάνεια του εκάστοτε δείγματος σαρώθηκε ρυθμίζοντας την ισχύ της δέσμης στο 1mW και την διάμετρο περίπου στο 1 μm . Η ανάλυση των φασμάτων έγινε χρησιμοποιώντας το υπολογιστικό πρόγραμμα MATLAB και μέσω αυτού υπολογίστηκαν τα εμβαδά των κορυφών D, G καθώς και ο λόγος των εντάσεών τους.

Η φυσική σημασία της κορυφής D έγκειται στην ύπαρξη ατελειών των γραφιτικών επιπέδων των CNTs, ενώ η κορυφή G εκφράζει τη χαρακτηριστική δόνηση του γραφίτη. Η κορυφή 2D αποτελεί απόηχο της κορυφής D και η έντασή συνήθως είναι αντιστρόφως ανόλογη αυτής της D. Υπολογίζοντας τα εμβαδά και συγκρίνοντας τον λόγο των εντάσεων των δύο κορυφών (I_d/I_g) μπορούμε να αναγνωρίσουμε την ύπαρξη ατελειών στην επιφάνεια των CNTs και κατ' επέκταση την ένταση της τροποποίησης [55].

Το Σχήμα 5.9 απεικονίζει τα φάσματα των CNTs πριν και μετά την τροποποίηση με καρβοξυλομάδες μέσω χημικής οξείδωσης. Είναι εμφανές ότι οι κορυφές D,G είναι διακριτές στο φάσμα των ατροποποίητων νανοσωλήνων, ενώ μετά την τροποποίηση οι κορυφές ενοποιούνται. Ακόμη, το εμβαδό της κορυφής D έχει αυξηθεί αισθητά, ενώ η ένταση της 2D έχει μειωθεί αισθητά. Μετά το πέρας της ανάλυσης των φασμάτων ο λόγος I_d/I_g βρέθηκε ίσος με 0.67 για τα ατροποποίητα CNTs και 1.09 για τα τροποποιημένα. Απο τα

παραπάνω πιστοποιείται η εμφάνιση ατελειών στο δείγμα, οι οποίες οφείλονται στην προσάρτηση των καρβοξυλομάδων και υποδηλώνουν την επιτυχή τροποποίηση των CNTs.

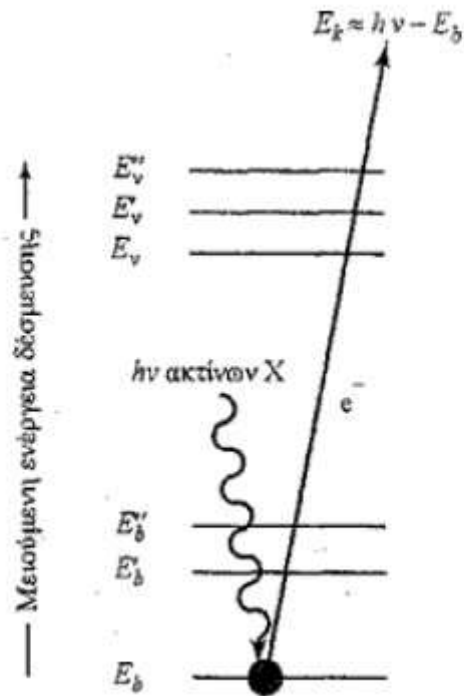
5.4 Ηλεκτρονική Φασματοσκοπία Ακτίνων Χ (X-ray Photoelectron Spectrometry)

Γενική Αρχή

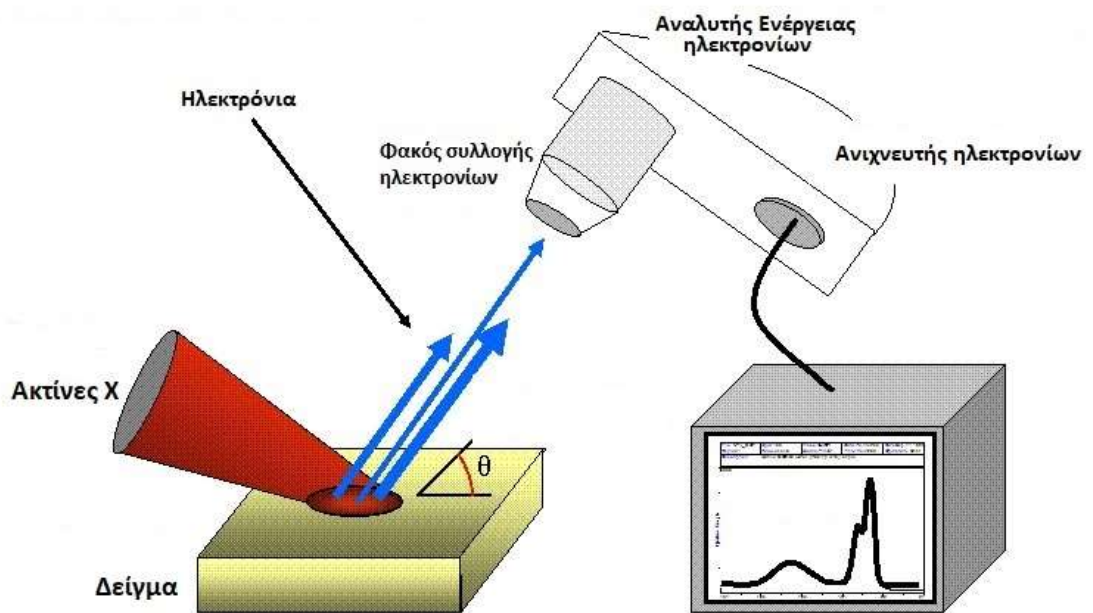
Η ηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων Χ (X-ray Photoelectron Spectroscopy) είναι ένα μέσο για την ταυτοποίηση όλων των στοιχείων του περιοδικού πίνακα με εξαίρεση το υδρογόνο και το ήλιο. Σημαντικό χαρακτηριστικό της είναι ότι επιτρέπει τον προσδιορισμό της οξειδωτικής κατάστασης ενός στοιχείου και το είδος των στοιχείων με τα οποία συνδέεται. Η γενική αρχή της XPS βασίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, μια κβαντική διεργασία κατά την οποία απελευθερώνονται ηλεκτρόνια όταν σε μια αγώγιμη επιφάνεια προσπέσει μια ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συχνότητας τέτοιας ώστε τα ηλεκτρόνια να κατορθώσουν να υπερπηδήσουν το φράγμα δυναμικής ενέργειας που τα συγκρατεί στην επιφάνεια αυτή [56].

Καθώς η μονοχρωματική ακτινοβολία προσπίπτει στην επιφάνεια του υπό μελέτη δείγματος, εξέρχονται από αυτή ηλεκτρόνια προς όλες τις κατευθύνσεις. Ένα μέρος αυτών των ηλεκτρονίων συλλέγονται από το βασικότερο τμήμα της πειραματικής διάταξης, τον αναλυτή ηλεκτρονίων. Εκεί τα ηλεκτρόνια διαχωρίζονται ανάλογα με την κινητική τους ενέργεια και οδηγούνται στον ανιχνευτή για καταμέτρηση. Ο ανιχνευτής παράγει ηλεκτρικό σήμα ανάλογο του αριθμού των ανιχνευόμενων ηλεκτρονίων για κάθε τιμή της κινητικής ενέργειας. Το σήμα αυτό μεταφράζεται σε γραφική μορφή είτε αναλογικά με καταγραφικό, είτε ψηφιακά με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Το φάσμα XPS εκφράζει τον αριθμό των παραγόμενων φωτοηλεκτρονίων σε συνάρτηση της κινητικής τους ενέργειας όπως αυτή λαμβάνεται από τον αναλυτή. Για κάθε χημικό στοιχείο υπάρχει μια χαρακτηριστική ενέργεια σύνδεσης για κάθε εσωτερικό ενεργειακό επίπεδο.

Επομένως, κάθε στοιχείο αναμένεται να δώσει μια χαρακτηριστική σειρά κορυφών στο φάσμα των φωτοηλεκτρονίων σε κινητικές ενέργειες που καθορίζονται από την ενέργεια των φωτονίων και τις αντίστοιχες ενέργειες σύνδεσης. Κατά συνέπεια, η παρουσία κορυφών σε συγκεκριμένες ενέργειες υποδηλώνει την παρουσία κάποιου συγκεκριμένου χημικού στοιχείου στο δείγμα, για πραγματοποίηση ποιοτικής ανάλυσης. Επιπλέον, η ένταση των κορυφών σχετίζεται με τη συγκέντρωση του στοιχείου στην περιοχή ανάλυσης και με κατάλληλη επεξεργασία των διαγραμμάτων που προκύπτουν μπορεί να πραγματοποιηθεί ποσοτική ανάλυση [51] [57].

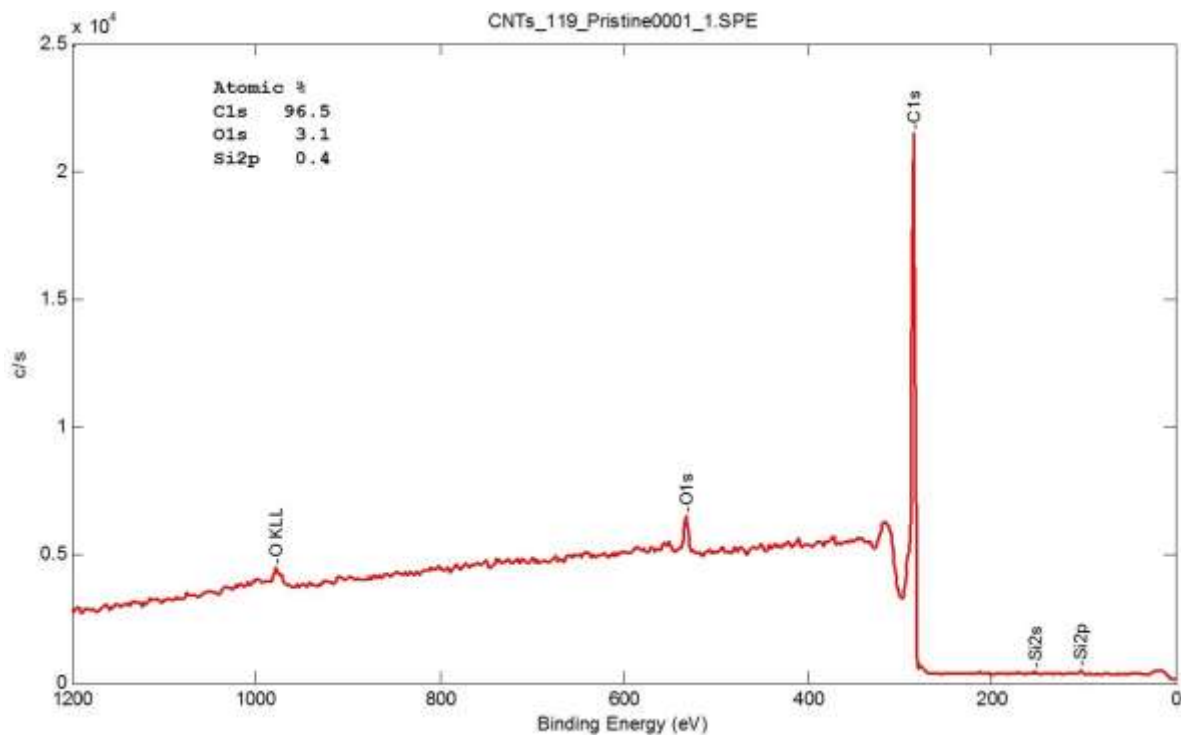


Σχήμα 5.10 Μηχανισμός της φωτοεκπομπής [58]

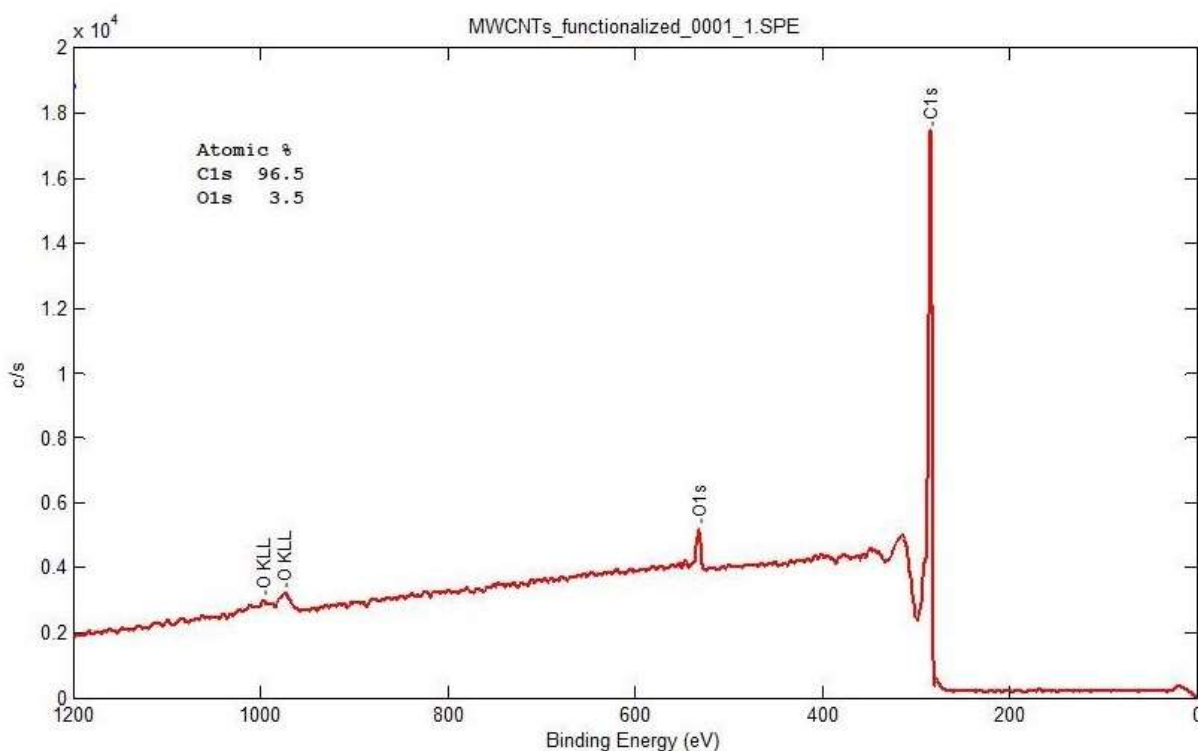


Σχήμα 5.11 Διάταξη XPS [58]

Εν προκειμένω, πραγματοποιήθηκε ποσοτική ανάλυση στους νανοσωλήνες άνθρακα πριν και μετά την τροποποίησή τους, για τον προσδιορισμό των οξυγονούχων ομάδων που προσαρτήθηκαν.



Σχήμα 5.12 Ανάλυση XPS σε μη τροποποιημένους CNTs

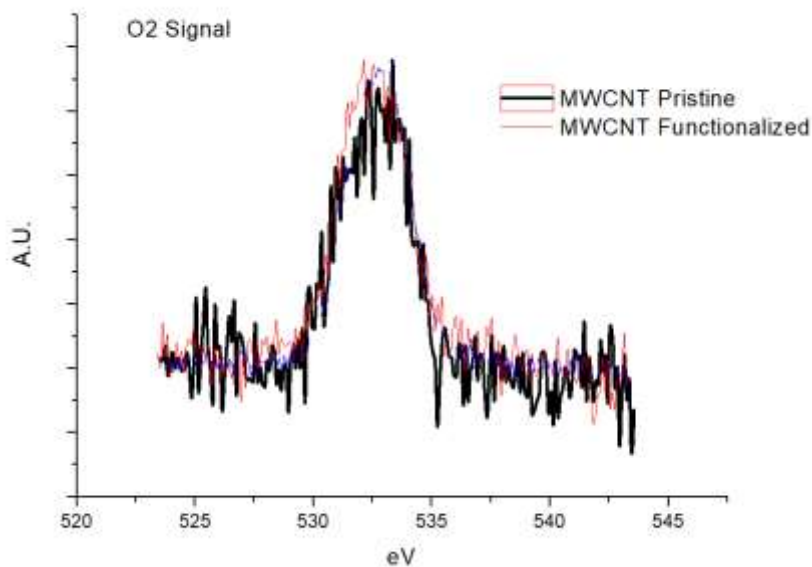


Σχήμα 5.13 Ανάλυση XPS σε τροποποιημένους CNTs

Όπως παρατηρούμε στα παραπάνω σχήματα, οι συγκεντρώσεις άνθρακα (C) και οξυγόνου (O) στην επιφάνεια των μη τροποποιημένων νανοσωλήνων είναι 96.9% και 3.1% αντίστοιχα. Μετά την τροποποίηση, παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού του οξυγόνου

στην επιφάνεια των νανοσωλήνων, κάτι που οφείλεται στις καρβοξυλομάδες (-COOH). Συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις είναι 96.5% για τον άνθρακα και 3.5% για το οξυγόνο. Ακόμη, το ποσοστό πυριτίου 0.4% που παρατηρήθηκε στην ανάλυση των μη τροποποιημένων CNTs οφείλεται στο υπόστρωμα που χρησιμοποιήθηκε για τη ανάπτυξή τους (μονοκρύσταλλος πυριτίου).

Εξάγεται επομένως ασφαλώς το συμπέρασμα ότι η τροποποίηση των CNTs ήταν επιτυχημένη, καθώς αυξήθηκε η ποσότητα του οξυγόνου στην επιφάνειά τους.



Σχήμα 5.13 Ανάλυση XPS στην κορυφή του οξυγόνου σε δείγμα τροποποιημένων και μη τροποποιημένων CNTs

Στο Σχήμα 5.13 φαίνεται αύξηση της κορυφής του οξυγόνου, κάτι που σημαίνει αύξηση των δεσμών C-O στην επιφάνεια των CNTs.

Κεφάλαιο 6 Κατασκευή Συνθέτων Εποξειδικής Ρητίνης – Ινών Άνθρακα – Νανοσωλήνων Άνθρακα

6.1 Πρώτες Ύλες

Για την κατασκευή των συνθέτων υλικών χρησιμοποιήθηκαν νανοσωλήνες άνθρακα, ύφασμα ινών άνθρακα, και εποξειδική ρητίνη. Αναλυτικότερα:

Νανοσωλήνες Άνθρακα (CNTs)

Χρησιμοποιήθηκαν οι νανοσωλήνες άνθρακα των οποίων η παραγωγή και τροποποίηση έγινε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 4, με καταλύτη που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο R-Nano.

Ύφασμα Ινών Άνθρακα (CFs Fabrics)

Το υλικό ενίσχυσης είναι προϊόν της εταιρίας HEXCEL και συγκεκριμένα το G1157 CF fabric, με περιεκτικότητα 97% w/w σε άνθρακα. Παρατίθενται κάποια χαρακτηριστικά των ινών άνθρακα όπως παρέχονται από την εταιρία Toho Texas βάσει JIS R7601:

Πίνακας 6.1 Χαρακτηριστικά των ινών άνθρακα

Αντοχή σε εφελκυσμό	4345 MPa
Μέτρο ελαστικότητας	237 GPa
Επιμήκυνση θραύσης	1.82%
Πυκνότητα	1.76 g/ml
Διάμετρος ίνας	$7 * 10^{-6}$ m

Εποξειδική Ρητίνη (Epoxy)

Η εποξειδική ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν προϊόν της Huntsman και αποτελείται από τρία συστατικά. Από την εποξειδική ρητίνη (Araldite LY 556), τον ανυδρίτη ο οποίος έχει το ρόλο σκληρυντή (Aradur 917), και την ιμιδαζόλη που λειτουργεί ως επιταχυντής (Accelerator DY 070).

Πίνακας 6.2 Χαρακτηριστικά των συστατικών της εποξειδικής ρητίνης

Συστατικό	Araldite LY 556	Aradur 917	Accelerator DY070
	Ρητίνη	Σκληρυντής	Επιταχυντής
Χρώμα	Όχρα	Διάφανο	Διάφανο
Ιξώδες (MPa*s)	10000 – 12000	50-100	≤50
Πυκνότητα (g/cm³)	1.20	1.25	1

Τα παραπάνω χαρακτηριστικά προσδιορίστηκαν βάσει ISO 1675 και ISO 12058-1 από την Huntsman.

6.2 Εργαστηριακός εξοπλισμός

Μηχανικός αναδευτήρας

Ultrasonicator

Καλούπι

Σύστημα Έγχυσης υπό Κενό



Σχήμα 6.1 Εξοπλισμός για την έγχυση υπό κενό

1. Αντλία κενού: Δημιουργεί το κενό που «τραβάει» τον αέρα από τη σακούλα κενού αρχικά, και ύστερα διατηρεί το κενό κατά τη μορφοποίηση του συνθέτου.
2. Παγίδα ρητίνης με βαλβίδα και μανόμετρο: βρίσκεται ανάμεσα στο σύνθετο και την αντλία, και κατά τη μορφοποίηση συλλέγει περίσσεια ρητίνης. Με προσθήκη πλαστικού ποτηριού δεν υπάρχει η ανάγκη καθαρισμού της. Στο καπάκι της παγίδας

βρίσκονται βαλβίδα η οποία διατηρεί το κενό κατά τη μορφοποίηση και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απελευθέρωση αέρα, και μανόμετρο μέσω του οποίου ελέγχεται κατά πόσο έχει επιτευχθεί η επιθυμητή πίεση.

3. Κολητική ταινία κενού: χρησιμοποιείται για τη συγκόλληση της σακούλας κενού με το καλούπι μορφοποίησης.
4. Σωλήνες κενού: ειδικοί σωλήνες οι οποίοι αντέχουν την πίεση του κενού επιτρέποντας τη ροή της ρητίνης για τη μορφοποίηση. Συνδέουν το μείγμα ρητίνης με το καλούπι, το καλούπι με την παγίδα, και την παγίδα με την αντλία κενού
5. Σύνδεσμοι (connectors) από σιλικόνη: αποτελούν το συνδετικό κρίκο μεταξύ των σωλήνων κενού και της σακούλας κενού. Είναι από σιλικόνη γιατί δημιουργείται στρώμα ρητίνης πάνω τους κατά τη μορφοποίηση των συνθέτων το οποίο εύκολα αφαιρείται και επαναχρησιμοποιούνται.
6. Σπιράλ έγχυσης ρητίνης: το πλαστικό σπιράλ διευκολύνει το διαμοιρασμό της ρητίνης μέσα στο κενό, καθώς της επιτρέπει να ρέει το ίδιο εύκολα από το κέντρο του (όπου συνδέεται με το σωλήνα κενού), όσο και από
7. Ύφασμα αποκόλλησης (reel-ply): είναι το πρώτο αφαιρούμενο στρώμα ανάμεσα στο σύνθετο υλικό και το καλούπι. Δημιουργεί μια επιφάνεια η οποία απορροφά περίσσεια ρητίνης, και όταν αφαιρεθεί από το σύνθετο μετά το πέρας της μορφοποίησης δημιουργεί τραχειά επιφάνεια.
8. Πλέγμα έγχυσης ρητίνης: πλαστικό πλέγμα το οποίο διευκολύνει τη ροή της ρητίνης στο κενό.
9. Σακούλα κενού: πλαστικό φιλμ το οποίο εμφανίζει εξαιρετική πρόσφυση με την κολητική ταινία, και βοηθά στη διατήρηση του κενού.

6.3 Πειραματική διαδικασία

6.3.1 Προετοιμασία Μείγματος Εποξειδικής-CNTs

Για τη μέθοδο της έγχυσης υπό κενό είναι πολύ σημαντικό να έχουν προετοιμαστεί όλα τα απαραίτητα όργανα και πρώτες ύλες σε κατάλληλες ποσότητες πριν ξεκινήσει η διεργασία κατασκευής των συνθέτων.

Από τις αναλογίες ανάμειξης που προτείνονται από τους προμηθευτές της ρητίνης, προτιμήθηκε το εξής:

Πίνακας 6.1 Αναλογίες ανάμειξης συστατικών εποξειδικής ρητίνης (κατά βάρος)

Συστατικό	Μάζα (g)
Araldite LY 556 (A)	100.0
Aradur 917 (B)	90.0
Accelerator DY 070 (Γ)	0.5

Χάριν ευκολίας, η εποξειδική (Araldite LY 556) θα αναφέρεται ως συστατικό Α, ο σκληρυντής (Aradur 917) ως συστατικό Β, και ο επιταχυντής (Accelerator DY 070) ως συστατικό Γ.

Κατασκευάστηκαν σύνθετα υλικά με τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις CNTs. Για την προετοιμασία του μείγματος εποξειδικής ρητίνης-CNTs, αρχικά ζυγίστηκε η κατάλληλη ποσότητα των νανοσωλήνων (0.01905 g για τη 0.01%, 0.09525g για τη 0.05%, και 0.19050g για τη 0.1%) σε ζυγό ακριβείας. Αφού προστεθεί μικρή ποσότητα ακετόνης, υφίσταται ultrasonication για 30 min χωρίς θέρμανση. Σε 100g του συστατικού Α προστίθενται οι νανοσωλήνες και πραγματοποιείται μηχανική ανάδευση για 60 min, και ύστερα ultrasonication για 10 min.



Σχήμα 6.2 Μείγμα συστατικού Α και CNTs πριν και μετά τη μηχανική τους ανάμειξη



Σχήμα 6.3 Ultrasonication στο μείγμα συστατικού Α-CNTs

Κατόπιν προστίθεται το συστατικό Β, πραγματοποιείται μηχανική ανάδευση για 30 min, μετά ο επιταχυντής και μετά από μια τελευταία ανάδευση διάρκειας 10 min, το τελικό μείγμα που θα μορφοποιηθεί είναι έτοιμο.

Οι αλληπάλληλες αναδεύσεις και τα ultrasonication έχουν σκοπό να «σπάσουν» τα συσσωματώματα των νανοσωλήνων που δημιουργούνται στο μείγμα και να επιτευχθεί

καλύτερη διασπορά των νανοσωλήνων στη ρητίνη, που εν τέλει θα προσφέρει καλύτερες ιδιότητες στο σύνθετο υλικό. Χρειάζεται ωστόσο μεγάλη προσοχή, ώστε να μην ανέβει η θερμοκρασία του μείγματος και ξεκινήσει η σκλήρυνση κατά την προεργασία του, πριν τη μορφοποίηση του συνθέτου [44] [59].

6.3.2 Υπολογισμός Περιεκτικότητας σε Ίνες

Οι 10 στρώσεις υφάσματος που περιέχονται σε κάθε δοκίμιο που θα κατασκευαστεί ζυγίστηκαν και η μάζα τους βρέθηκε ίση με 4.67 g. Η πυκνότητα του υφάσματος δίνεται από τον κατασκευαστή και είναι ίση με 1.76 g/cm^3 . Επομένως, μπορεί να υπολογιστεί ο όγκος που καταλαμβάνουν τα υφάσματα μέσα στο τελικό σύνθετο και αυτός ισούται με 2.66 cm^3 . Ο όγκος του τελικού δοκιμίου υπολογίζεται μέσω των διαστάσεών του που προδιαγράφονται στο πρότυπο που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της αντοχής του συνθέτου σε κάμψη και βρέθηκε ότι είναι 4.84 cm^3 . Βάσει των όγκων δοκιμίου και ενισχυτικού μέσου, προκύπτει ότι η περιεκτικότητά κατ' όγκο του δοκιμίου σε ίνες είναι 55%.

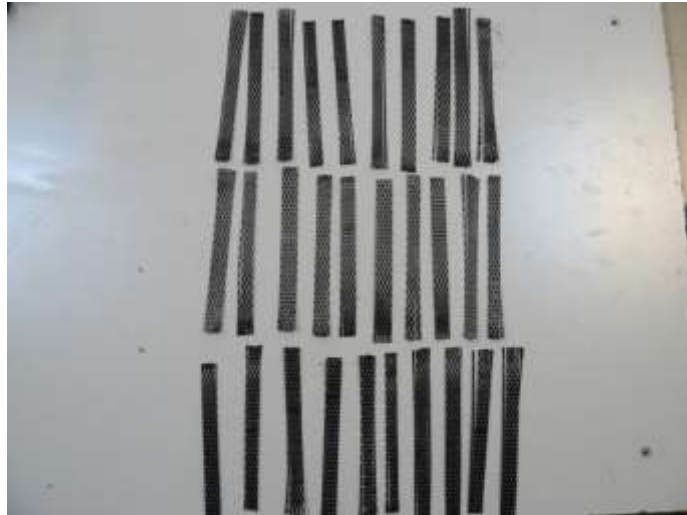
6.3.3 Έγχυση υπό Κενό

Η έγχυση υπό κενό είναι μια τεχνική που επιτρέπει την κατασκευή συνθέτων υλικών υψηλής απόδοσης αποτρέποντας την παγίδευση αέρα, ακόμα και σε μεγάλα ή περίπλοκα καλούπια. Είναι ιδανική για την κατασκευή συνθέτων με ίνες άνθρακα και χρησιμοποιείται ευρέως από επαγγελματίες κατασκευαστές για την κατασκευή καπώ ή για κήτη σκαφών.

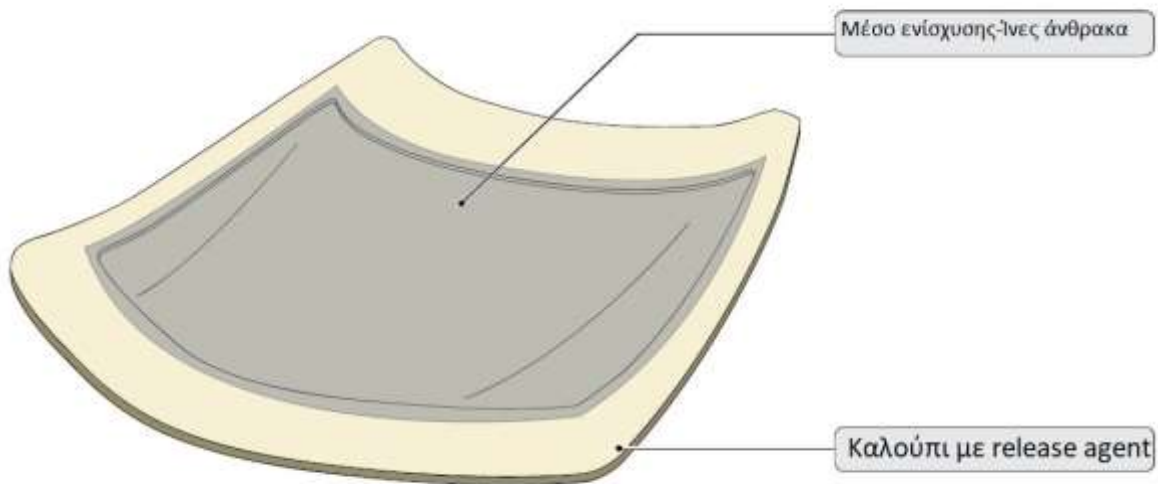
Το μέσο ενίσχυσης τοποθετείται «ξηρό» στο καλούπι, δηλαδή χωρίς να έχει υποστεί προεπεξεργασία με τη ρητίνη, και ύστερα τα υλικά που παρέχονται από τον προμηθευτή με συγκεκριμένη διαδικασία, πριν ξεκινήσει η λειτουργία της αντλίας κενού.

Διαδικασία

1. Αρχικά, η επιφάνεια του καλουπιού επικαλύπτεται με κατάλληλο κεριό το οποίο επιτρέπει την ευκολότερη αποκόλληση του συνθέτου μετά το πέρας της διεργασίας από το καλούπι. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε κεριό, με το οποίο καλύφθηκε η επιφάνεια του καλουπιού στην οποία πραγματοποιήθηκε η μορφοποίηση του συνθέτου. Επαλείφθηκαν τρεις στρώσεις κεριού, σε χρονικά διαστήματα 20 min ώστε να υπάρχει αρκετός χρόνος να στεγνώσει η εκάστοτε στρώση. Αφού στεγνώσει και η τελευταία στρώση, τοποθετείται το μέσο ενίσχυσης, δηλαδή το ύφασμα ινών άνθρακα, το οποίο έχει κοπεί σε κατάλληλο σχήμα.



Σχήμα 6.4 Το μέσο ενίσχυσης πριν τοποθετηθεί στο καλούπι

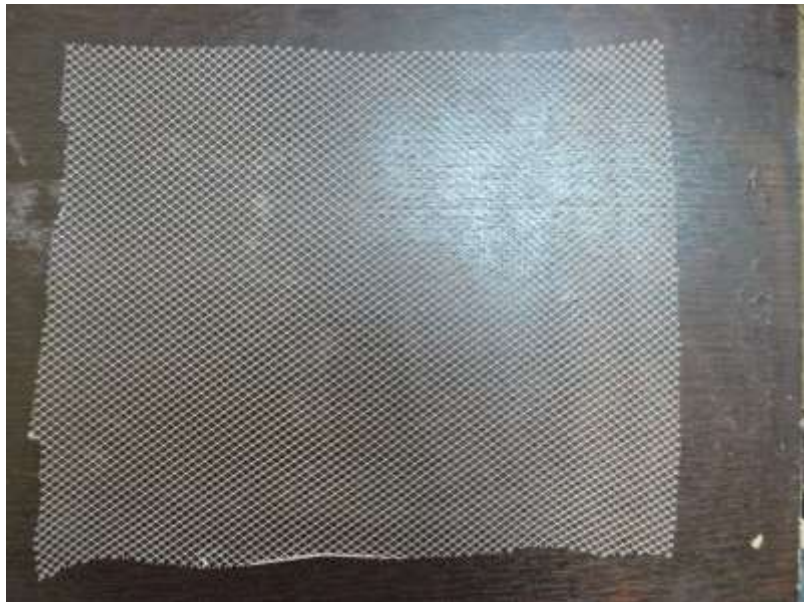


Σχήμα 6.5 Προετοιμασία καλουπιού και τοποθέτηση μέσου ενίσχυσης

2. Κόβονται σε κατάλληλες διαστάσεις και τοποθετούνται το ύφασμα αποκόλλησης και το πλέγμα έγχυσης. Αρχικά τοποθετείται το ύφασμα αποκόλλησης, το οποίο βοηθάει στο διαχωρισμό του συνθέτου και των αναλώσιμων μετά τη μορφοποίηση, αφήνοντας ταυτόχρονα τραχειά επιφάνεια στο σύνθετο. Είναι σημαντικό να καλύπτει πλήρως όλη την επιφάνεια του υλικού. Το πλέγμα έγχυσης (το οποίο εναλλακτικά λέγεται μέσο ροής) εξασφαλίζει ομαλή και ομοιόμορφη ροή ρητίνης σε όλη την επιφάνεια του καλουπιού, παρά την εφαρμογή κενού.

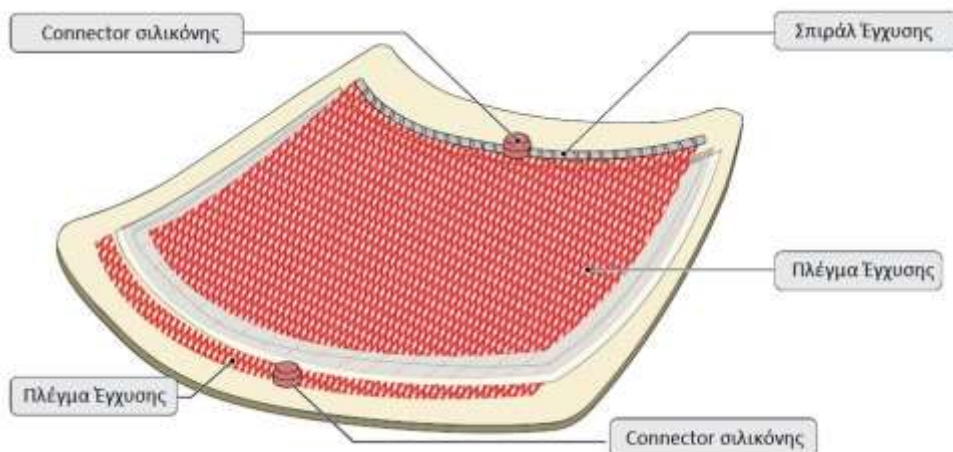


Σχήμα 6.6 Ύφασμα αποκόλλησης (peel-ply)



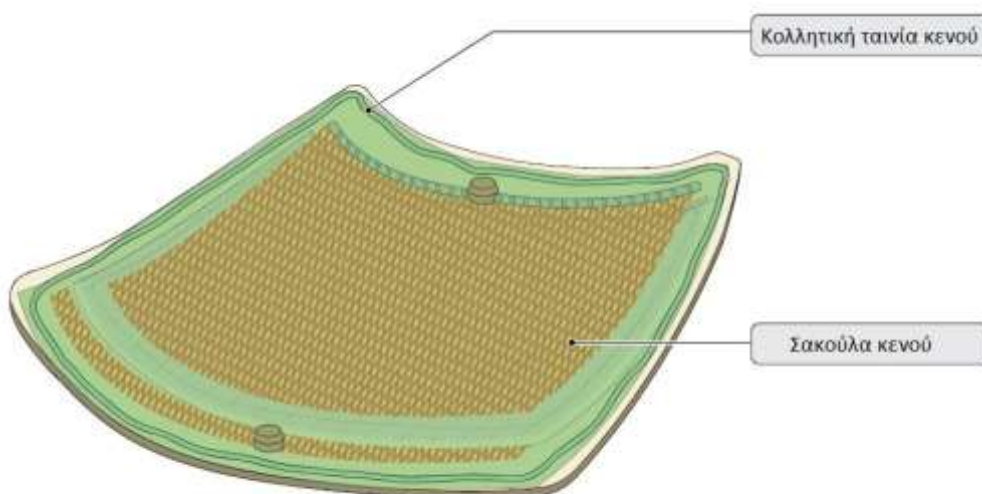
Σχήμα 6.7 Πλέγμα έγχυσης (μέσο ροής)

Τοποθετήθηκε το σπιράλ έγχυσης, το οποίο βελτιώνει την αρχική ροή της ρητίνης στο σύνθετο, καθώς η ρητίνη θα αρχίσει να ρέει από όλο το μήκος του σπιράλ. Για ευκολία στο χειρισμό, το σπιράλ έγχυσης στερεώνεται με χαρτοταινία πάνω στο πλέγμα έγχυσης έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί ομοιόμορφη ροή στο καλούπι. Ύστερα, πάνω στο σπιράλ τοποθετήθηκε σύνδεσμος, στον οποίο ακολούθως τοποθετήθηκε ο σωλήνας παροχής της ρητίνης.



Σχήμα 6.8 Τοποθέτηση connectors και αναλώσιμων

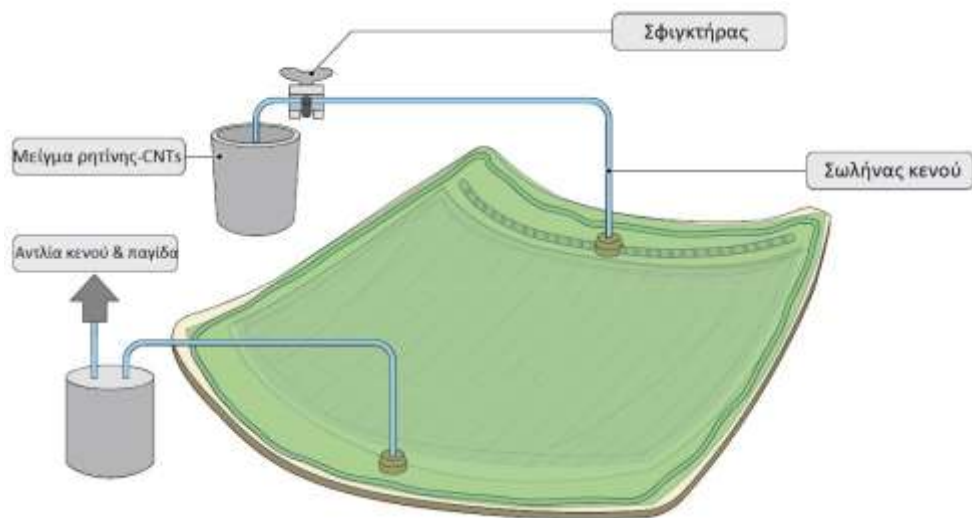
3. Τοποθετείται η κολλητική ταινία κενού στα όρια του καλουπιού. Η συγκεκριμένη ταινία χρησιμοποιείται εκτενώς στη δημιουργία κενού με σακούλα κενού λόγω της ιδιότητάς της να προσφέρει αεροστεγές σφράγισμα. Πάνω στην ταινία εφαρμόστηκε η σακούλα κενού, αφού πρώτα κόπηκε στις κατάλληλες διαστάσεις. Είναι σημαντικό να αποφεύγονται τα κενά ανάμεσα στην ταινία και τη σακούλα, καθώς δε θα επιτευχθεί το κενό και θα αποτύχει η μέθοδος.



Σχήμα 6.9 Τοποθέτηση Σακούλας και κολλητικής ταινίας κενού

4. Δημιουργήθηκε μικρή τομή στη σακούλα κενού πάνω από κάθε connector. Στη μία τοποθετήθηκε ο σωλήνας κενού που μετέφερε το μείγμα ρητίνης-CNTs, και στην άλλη ο σωλήνας που συνδέθηκε με την παγίδα ρητίνης και κατ' επέκταση με την αντλία κενού. Οι σωλήνες έχουν πρωτίστως κοπεί σε κατάλληλο μήκος για να εξυπηρετήσουν την εκάστοτε απόσταση. Έπειτα, η παγίδα συνδέθηκε με την αντλία κενού. Οι συνδέσεις των σωλήνων ασφαλίστηκαν με χρήση κολλητικής ταινίας κενού για να διασφαλιστεί η δημιουργία κενού. Τέλος στο σωλήνα που συνδέει το

μείγμα με το καλούπι τοποθετήθηκε σφιγκτήρας ο οποίος «έκλεισε» το σωλήνα για να δημιουργηθεί κενό στο καλούπι και να μη ρεύσει πρόωρα το μείγμα.



Σχήμα 6.10 Τοποθέτηση σωλήνων κενού και σύνδεση συστήματος έγχυσης

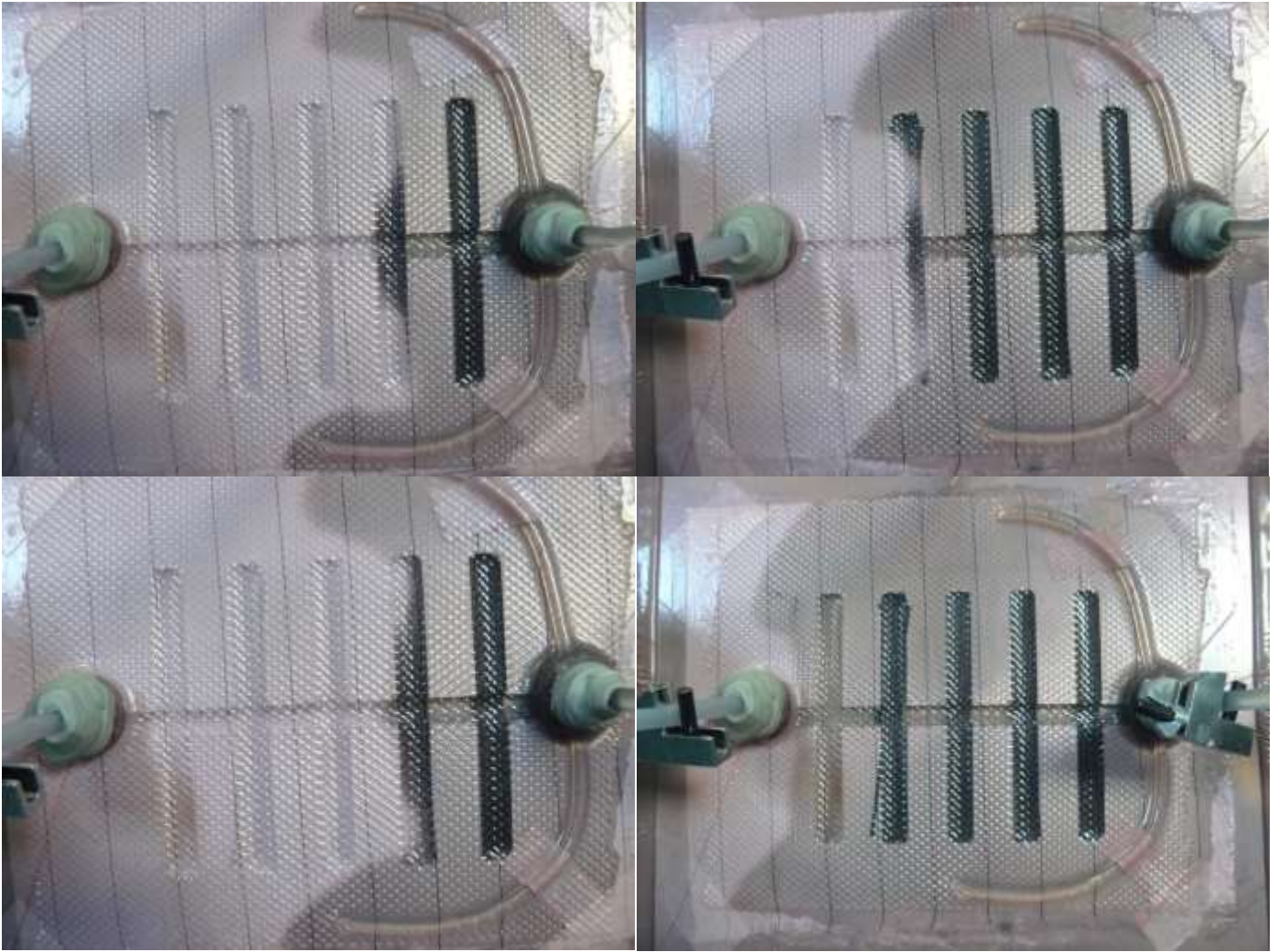


Σχήμα 6.11 Το Σύστημα έγχυσης υπό κενό, αφού έχει επέλθει το κενό

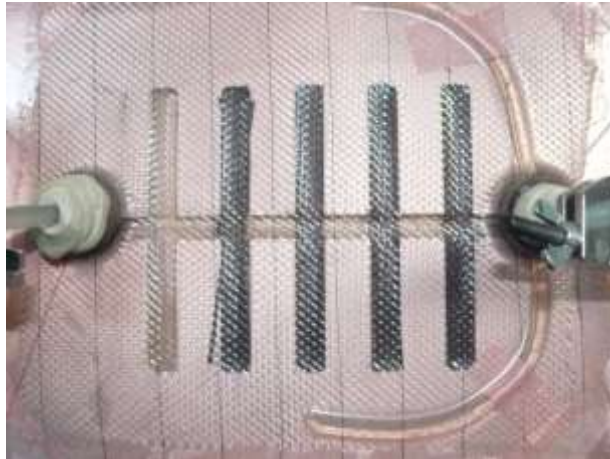
- Ξεκινάει η λειτουργία της αντλίας, και καθώς απομακρύνεται ο αέρας από το καλούπι, είναι σημαντικό να μετακινείται η σακούλα κενού για να μη δημιουργούνται πτυχώσεις σε τμήματά της τα οποία βρίσκονται πάνω από την επιφάνεια του συνθέτου με αποτέλεσμα να επηρεαστεί η τελική επιφάνειά του. Αν κριθεί απαραίτητο, η αντλία απενεργοποιείται πριν την επίτευξη του κενού, προκειμένου να βελτιωθεί η εφαρμογή της σακούλας πάνω στο καλούπι. Αναγνωρίζουμε ότι έχει επιτευχθεί το κενό όταν το μανόμετρο που βρίσκεται πάνω στην παγίδα δείχνει 30 bar. Τότε κλείνουμε το σωλήνα που συνδέει το καλούπι με

την παγίδα με δεύτερο σφιγκτήρα, και περιμένουμε 20 min. Απελευθερώνουμε το σωλήνα που κλείσαμε προηγουμένως, και ελέγχουμε τη διατήρηση του κενού με τη βοήθεια του μανομέτρου. Αν το κενό δε διατηρείται, επαναλαμβάνεται η προηγούμενη διαδικασία. Αλλιώς, προχωρούμε με την έγχυση της ρητίνης.

6. Ανοίγουμε το σφιγκτήρα μεταξύ μείγματος και καλουπιού και ξεκινάει η ροή της ρητίνης. Όταν έχουν καλυφθεί οι ίνες άνθρακα με τη ρητίνη και δε βλέπουμε να απομακρύνονται φυσαλίδες αέρα προς την παγίδα, τοποθετείται ξανά ο σφιγκτήρας μεταξύ μείγματος και καλουπιού και κλείνουμε το σωλήνα. Κόβονται οι σωλήνες έτσι ώστε να διατηρηθεί το κενό, και το καλούπι τοποθετείται στο φούρνο για θερμική επεξεργασία.



Σχήμα 6.12 Πρόοδος της εποξειδικής ρητίνης στο καλούπι



Σχήμα 6.13 Το καλούπι με το σύνθετο πριν τοποθετηθεί στο φούρνο

Στο σχήμα 6.12 φαίνεται η πρόοδος της ρητίνης στο καλούπι υπό κενό και στο 6.13 φαίνεται το καλούπι πριν τοποθετηθεί στο φούρνο για θερμική κατεργασία.

7. Η θερμική επεξεργασία περιλαμβάνει αρχικά σκλήρυνση για 4 ώρες στους 80°C και αφού το καλούπι ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου, μέτα-σκλήρυνση για 4 ώρες στους 120°C. Όταν ψυχθεί, το σύνθετο υλικό είναι έτοιμο να αφαιρεθεί.

6.4 Κατασκευή συνθέτων Εποξειδικής Ρητίνης-CNTs

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία προετοιμασίας μείγματος εποξειδικής ρητίνης-CNTs όπως προηγουμένως, κατασκευάστηκαν συνθετα υλικά χωρίς ύφασμα ινών άνθρακα, με τη μέθοδο της έγχυσης του μείγματος εποξειδικής-CNTs σε κατάλληλο καλούπι χωρίς εφαρμογή κενού. Η θερμική επεξεργασία (curing), ήταν ίδια με αυτή που ακολουθήθηκε για την μορφοποίηση των συνθέτων εποξειδικής ρητίνης-υφάσματος ινών άνθρακα-CNTs.

Κεφάλαιο 7. Αποτίμηση Συνθετων Υλικών

7.1 Αποτίμηση συνθέτων εποξειδικής ρητίνης-CNTs

7.1.1 Αντοχή σε Κάμψη

Ο προσδιορισμός της αντοχής σε κάμψη πραγματοποιήθηκε βάσει του προτύπου ASTM D790. Τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν είχαν μήκος 127mm, πλάτος 1.,7mm και πάχος 3mm. Για τον προσδιορισμό της αντοχής σε κάμψη χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος τριών σημείων. Σε αυτή τη μέθοδο, το φορτίο P ασκείται στο μέσο της απόστασης των σημείων στήριξης L_s (100 mm). Η αντοχή των δοκιμίων σε κάμψη δίνεται από την εξίσωση (1):

$$\sigma_b = \frac{3 * P_{max} * L_s}{2 * b * d^2} \quad (1)$$

όπου:

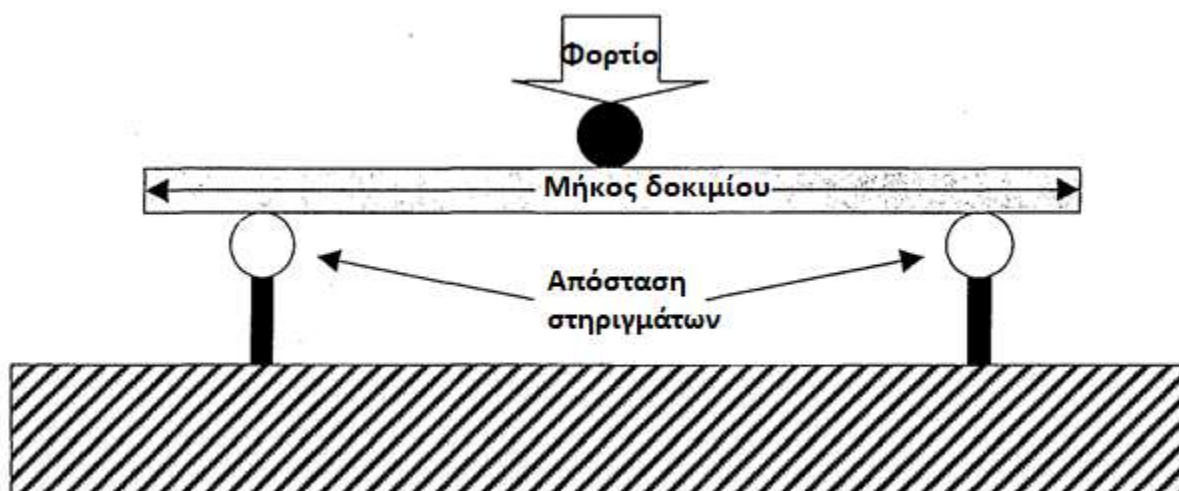
σ_b : αντοχή σε κάμψη (MPa)

P_{max} : μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο (N)

L_s : απόσταση σημείων στήριξης, 10mm

b: πλάτος δοκιμίου (mm)

d: πάχος δοκιμίου (mm)



Σχήμα 7.1 Σχηματική διάταξη δοκιμής σε κάμψη

7.1.2 Αντοχή σε διάτμηση

Ο προσδιορισμός της αντοχής σε διάτμηση προαγατοποιήθηκε βάσει του προτύπου ASTM D2344. Όλα τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν είχαν μήκος 127mm, πλάτος 12.7mm και πάχος 3mm. Για τον υπολογισμό της αντοχής σε διάτμηση, χρησιμοποιήθηκε επίσης η

μέθοδος τριών σημείων με την απόσταση των σημείων στήριξης, στα 13mm. Η αντοχή σε διάτμηση, τ_b προκύπτει από την εξίσωση (2):

$$\tau_b = \frac{0.75 * P_{max}}{b * d} \quad (2)$$

τ_b : αντοχή σε κάμψη (MPa)

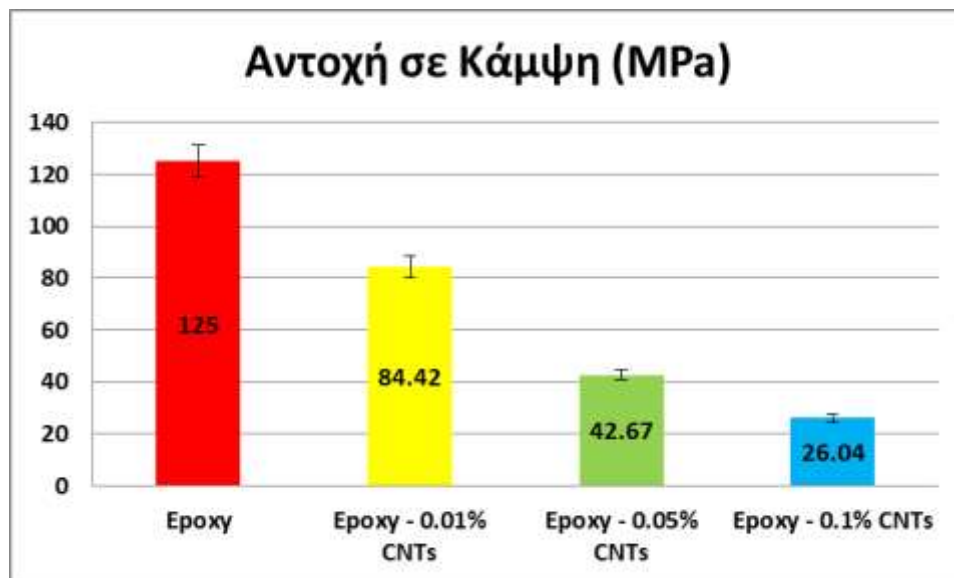
P_{max} : μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο (N)

d : πάχος δοκιμίου (mm)

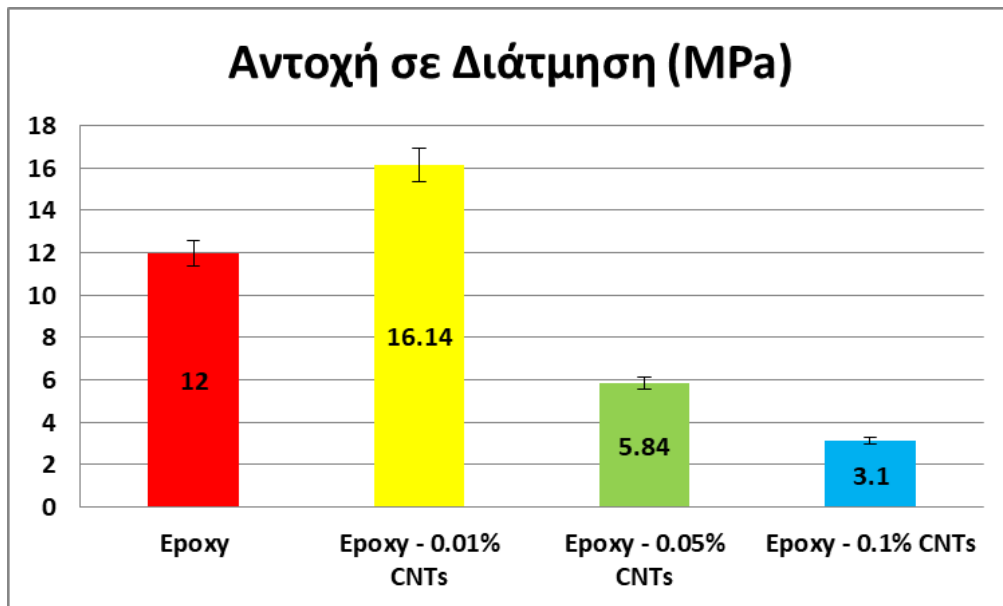
b : πλάτος δοκιμίου (mm)

Ο προσδιορισμός της αντοχής σε κάμψη και διάτμηση πραγματοποιήθηκαν σε 3 δοκίμια από κάθε κάθε περίπτωση και από τις τιμές που προέκυψαν, προσδιορίστηκαν οι μέσοι όροι που φαίνονται στα παρακάτω σχήματα:

Αποτελέσματα



Σχήμα 7.2 Διάγραμμα αντοχής σε κάμψη εποξειδικής ρητίνης και σύνθετων υλικών με συγκεντρώσεις CNTs 0.01, 0.05, και 0.1% w/w



Σχήμ 7.3 Διάγραμμα αντοχής σε διάτμηση εποξειδικής ρητίνης και σύνθετων υλικών με συγκεντρώσεις CNTs 0.01, 0.05, και 0.1% w/w

Παρατηρείται ότι με την προσθήκη CNTs στην εποξειδική ρητίνη η αντοχή των συνθέτων σε κάμψη είναι χαμηλότερη από την αντοχή της σκέτης εποξειδικής, ενώ η αντοχή τους σε διάτμηση βελτιώνεται για τη συγκέντρωση CNTs 0.01% αλλά για τις υψηλότερες συγκεντρώσεις είναι αρκετά χαμηλότερη.

Αναλυτικότερα, παρατηρείται για τα σύνθετα υλικά με συγκεντρώσεις CNTs 0.01%, 0.05%, και 0.1% υποβάθμιση της αντοχής σε κάμψη κατά 32.46%, 65.86%, και 79.17% αντίστοιχα συγκριτικά με τη σκληρυμένη εποξειδική ρητίνη χωρίς προσθήκες.

Στην αντοχή σε διάτμηση, στο σύνθετο με συγκέντρωση CNTs 0.01% παρατηρήθηκε βελτίωση κατά 34.5%, ενώ για τα σύνθετα με συγκεντρώσεις 0.05% και 0.1% παρατηρήθηκε υποβάθμιση της αντοχής του σε διάτμηση κατά 51.33% και 74.17% αντίστοιχα, συγκριτικά με τη σκληρυμένη εποξειδική ρητίνη.

Έχει παρατηρηθεί από άλλες μελέτες ότι η προσθήκη CNTs πέρα από κάποια συγκέντρωση υποβαθμίζει την αντοχή των σύνθετων υλικών σε κάμψη. Ωστόσο, λόγω βελτίωσης άλλων ιδιοτήτων τους, η υποβάθμιση αυτή κρίνεται αναγκαία. Αυτό που χρήζει προσοχής στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι η βελτίωση της αντοχής σε διάτμηση στη συγκέντρωση 0.01% CNTs [12].

7.1.3 Θερμοβαρυτική Ανάλυση (TGA)

Βασική Αρχή

Η θερμοβαρυμετρία (TG) ή θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) είναι η τεχνική που μετρά τη μάζα του δείγματος, όταν αυτό θερμαίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Η καρδιά του οργάνου είναι ένας αναλυτικός ζυγός μέσα σε ένα φούρνο και για το λόγο αυτό το TG όργανο αποκαλείται και θερμοζυγός.

Ο θερμοζυγός αναπτύχθηκε το 1915 από τον Κ. Honda. Από τότε το όργανο αυτό έχει βελτιωθεί όσον αφορά την ευαισθησία, τον έλεγχο των λειτουργικών παραμέτρων (ρυθμός

θέρμανσης, ατμόσφαιρα, κλπ), καθώς και στην αυτόματη καταγραφή της καμπύλης διαφοράς βάρους σε σχέση με την θερμοκρασία. Η TG ανάλυση χρησιμοποιείται κυρίως για τη μελέτη της θερμικής διάσπασης και της θερμικής σταθερότητας υλικών, όταν αυτά θερμαίνονται κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Επίσης, χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κινητικής των φυσικοχημικών δράσεων, που εμφανίζονται κατά τη θερμική καταπόνηση ενός δείγματος.

Κατά την TG ανάλυση το υπό εξέταση δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενες συνθήκες (περιβάλλον αερίου, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, τελική θερμοκρασία, κλπ) και καταγράφεται συνεχώς το βάρος του, η θερμοκρασία του και ο χρόνος. Από τα αποτελέσματα της TG ανάλυσης είναι δυνατόν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την θερμοκρασία που πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση (για δυναμική καταπόνηση), το χρόνο που πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση (για ισοθερμοκρασιακή καταπόνηση), την κινητική των αντιδράσεων διάσπασης και τις ποσότητες των σωμάτων που αντέδρασαν. Από τις δυο πρώτες παρατηρήσεις είναι δυνατόν να εξαχθούν ποιοτικά κυρίως συμπεράσματα, ενώ από την τελευταία μπορούν να γίνουν ποσοτικοί υπολογισμοί.

Σημαντικοί παράμετροι στην TG ανάλυση είναι: ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος, η αρχική και η τελική θερμοκρασία του φούρνου, ο χρόνος ισοθερμοκρασιακής καταπόνησης, το περιβάλλον αερίου μέσα στο φούρνο και η ποσότητα του αναλυόμενου δείγματος.

Χαρακτηριστικές εφαρμογές TG

Οι πρώτες εφαρμογές TG αφορούσαν στον ακριβή καθορισμό των συνθηκών ξήρανσης και πύρωσης ιζημάτων. Αν και με την πάροδο του χρόνου αυτή η εφαρμογή έχει χάσει τη σημασία της μπορεί να χρησιμοποιηθεί το TG για την διαφοροποίηση του νερού που απορροφάται σε σχέση με το δομικό νερό, καθόσον διαφεύγουν σε διαφορετικές θερμοκρασίες, όπως στην περίπτωση του ένυδρου θειικού χαλκού ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), που παρουσιάζεται στο σχήμα. Ο $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ κατά τη θέρμανση του με $50^\circ\text{C}/\text{min}$ παρουσιάζει μια πρώτη απώλεια βάρους στο θερμοζυγό που αντιστοιχεί σε απώλεια 4 μορίων H_2O . Η DTG καμπύλη δείχνει ότι πρόκειται για δύο ξεχωριστές αντιδράσεις. Γύρω στους 250°C το πλέον ισχυρά προσδεδεμένο νερό αποβάλλεται αφήνοντας άνυδρο άλας. Το θειικό άλας αποσυντίθεται προς οξειδίο στους $600\text{-}800^\circ\text{C}$ σε δύο στάδια, όπως προκύπτει από τη DTG καμπύλη. Πάνω από 900°C το οξειδίο του χαλκού (CuO) μετατρέπεται σε υποοξειδίο (Cu_2O) ελευθερώνοντας οξυγόνο.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα εφαρμογής της T_g είναι η ανάλυση άνθρακα και άλλων παρόμοιων καυσίμων. Αν η θέρμανση πραγματοποιηθεί σε αδρανή ατμόσφαιρα τα ποσά υγρασίας και των πτητικών προσδιορίζονται από το TG διάγραμμα (απώλεια βάρους στα στάδια 1 και 2 αντιστοίχως του TG). Κατόπιν σε μια καθορισμένη θερμοκρασία ($\sim 850^\circ\text{C}$) όπου ο άνθρακας καίγεται, η ατμόσφαιρα μεταβάλλεται σε οξειδωτική και προσδιορίζεται η τέφρα.

Ένα άλλο παράδειγμα εφαρμογής της TGA αποτελούν οι υπεραγωγοί. Ένας πολύ γνωστός υπεραγωγός είναι το $Yb_2Cu_3O_{7-x}$. Το περιεχόμενο οξυγόνο που καθορίζεται από τον παράγοντα x είναι πολύ κρίσιμος παράγοντας για τις υπεραγωγίμες ιδιότητες. Το περιεχόμενο οξυγόνο ελέγχεται με αργή ψύξη και μπορεί να μετρηθεί με TG ανάλυση [60].

Αποτελέσματα

Πραγματοποιήθηκε θερμοβαρυντική ανάλυση σε δείγματα από σύνθετο υλικό εποξειδικής ρητίνης-CNTs για συγκεντρώσεις CNTs 0.01%, 0.05%, και 0.1% και σε δείγμα εποξειδικής ρητίνης προκειμένου να εξακριβωθεί η επίδραση των CNTs στις θερμικές ιδιότητες του συνθέτου. Η ανάλυση έγινε από θερμοκρασία δωματίου ως 800°C με βήμα 10°C σε περιβάλλον αζώτου. Στο διάγραμμα ποσοστιαίας μάζας τρία σημεία χρήζουν ιδιαίτερης προσοχής.

Στους 240°C και ενώ η θερμική αποικοδόμηση έχει προχωρήσει σε μικρό βαθμό, ήδη τα δείγματα που περιέχουν CNTs έχουν αποικοδομηθεί περισσότερο από το δείγμα της εποξειδικής ρητίνης. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην υψηλή θερμική αγωγιμότητα των CNTs, τα οποία λειτουργούν ως εστίες θερμότητας μέσα στο σύνθετο, επιταχύνοντας έτσι τη θερμική του αποικοδόμηση [61]. Παρατηρείται ότι τα δείγματα του συνθέτου εμφανίζουν παρόμοιο ποσοστό απώλειας μάζας (2.41% έως 3.23%) ενώ η εποξειδική μόλις 0.69%.

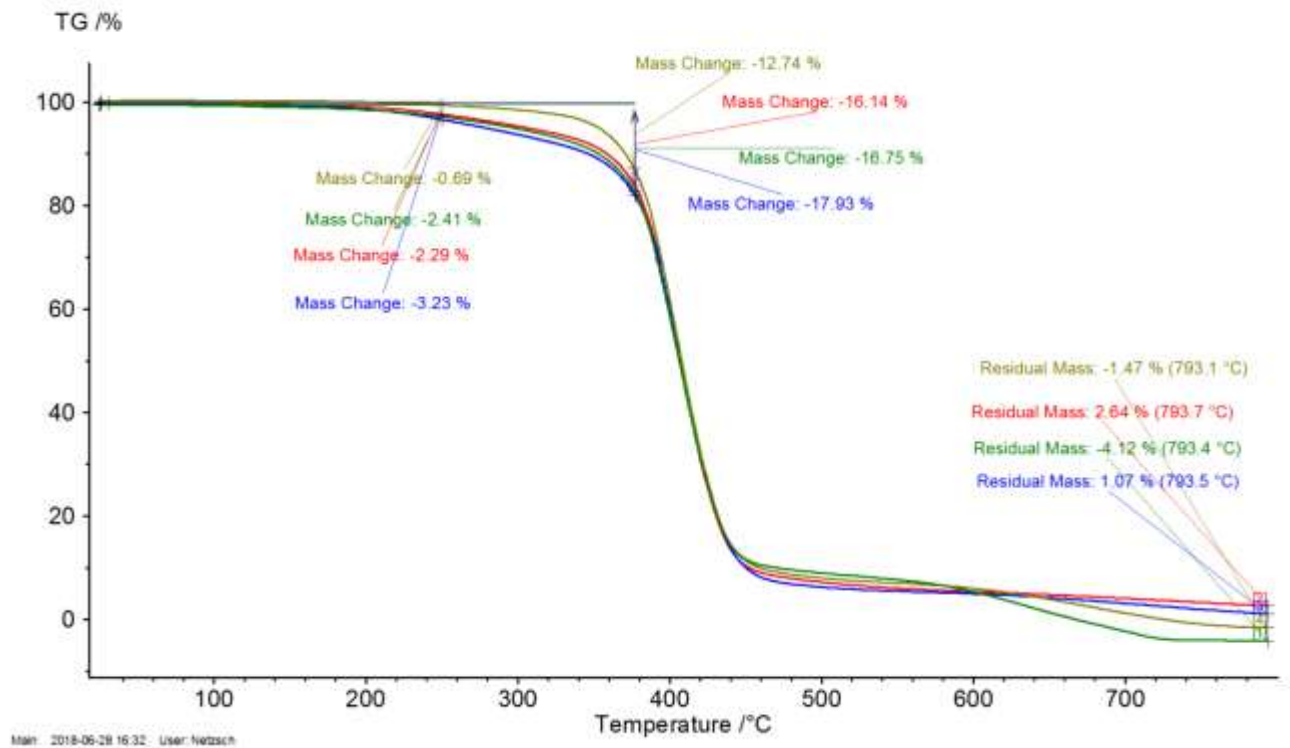
Στους 380°C που ξεκινάει η ταχεία αποικοδόμηση της εποξειδικής ρητίνης, είναι πλέον ξεκάθαρο ότι τα σύνθετα με CNTs αποικοδομούνται θερμικά ταχύτερα από την εποξειδική ρητίνη, καθώς οι ποσοστιαίες απώλειες μάζας τους κυμαίνονται από 16.14% για τη συγκέντρωση CNTs 0.01% ως 17.93% για τη συγκέντρωση 0.05%, ενώ η εποξειδική έχει αποικοδομηθεί κατά 12.74%.

Τέλος, μετά το πέρας της ανάλυσης παρατηρείται ότι τα δείγματα των συνθέτων με συγκέντρωση CNTs 0.05% και 0.1% είχαν μικρό ποσοστό υπολείμματος μάζας, συγκεκριμένα 1.07% και 2.64% αντίστοιχα, τα οποία οφείλονται στους CNTs που έμειναν στο ζυγό του μηχανήματος.

Πίνακας 7.1 Αποτελέσματα TGA

	Ποσοστιαία απώλεια μάζας στους 240°C (%)	Ποσοστιαία απώλεια μάζας στους 380°C (%)	Υπολειπόμενη ποσοστιαία μάζα στους 800°C (%)
Epoxy	0.69	12.74	0 ¹
Epoxy – 0.01% CNTs	2.41	16.14	0 ¹
Epoxy – 0.05% CNTs	3.23	17.93	1.07
Epoxy – 0.1% CNTs	2.69%	16.75%	2.64%

¹ Οι αρνητικές τιμές στο διάγραμμα οφείλονται σε σφάλμα του ζυγού της διάταξης TGA, στην πραγματικότητα πρόκειται για μηδενική μάζα



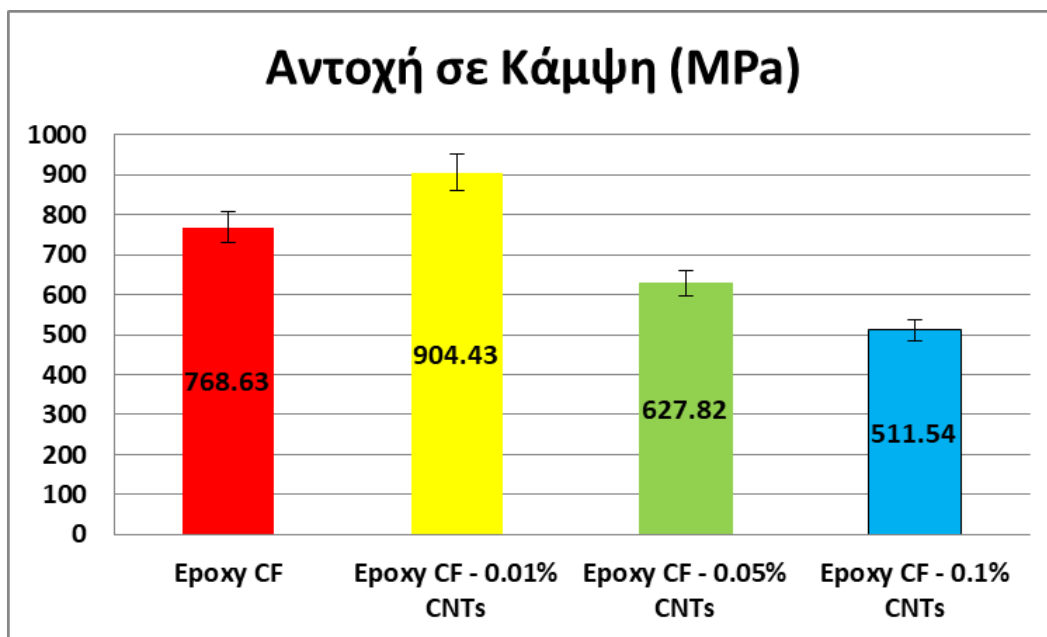
Σχήμα 7.4 Θερμοβαρουμετρική ανάλυση συνθέτων εποξειδικής – CNTs.

Χακί	Εποξειδική ρητίνη
Πράσινο	Εποξειδική ρητίνη 0.01% CNTs
Μπλε	Εποξειδική ρητίνη 0.05% CNTs
Κόκκινο	Εποξειδική ρητίνη 0.1% CNTs

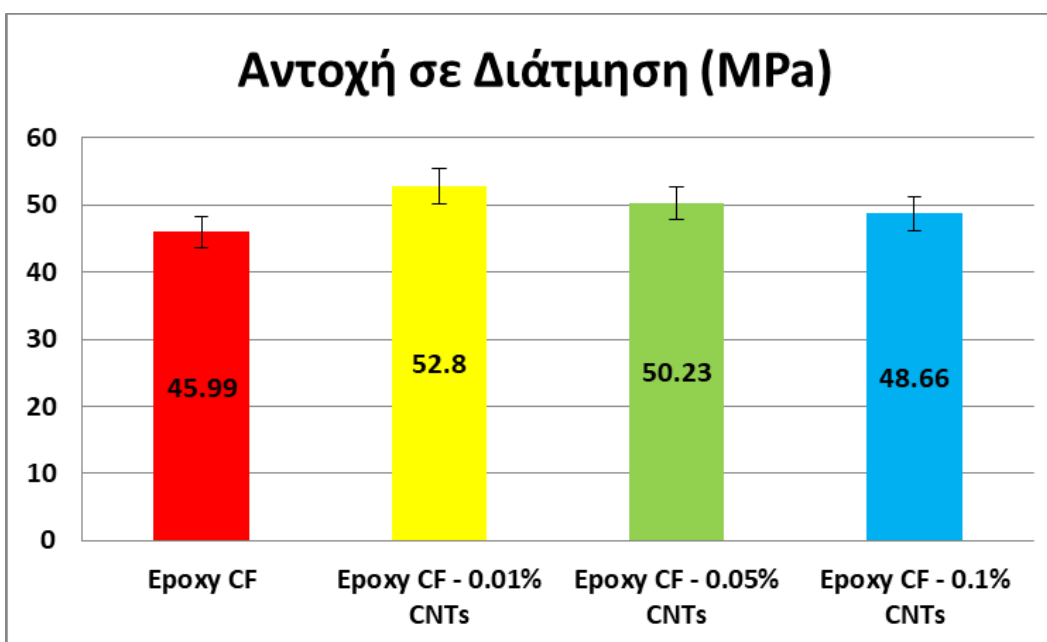
7.2 Αποτίμηση συνθέτων εποξειδικής ρητίνης-υφάσματος ινών άνθρακα-CNTs

Τα δοκίμια συνθέτων εποξειδικής ρητίνης-υφάσματος ινών άνθρακα-CNTs εμφανίζουν σαφώς βελτιωμένη αντοχή σε κάμψη και διάτμηση σε σχέση με αυτά που δεν είχαν ύφασμα ινών άνθρακα. Αυτό ήταν αναμενόμενο, καθώς η προσθήκη ινών σε σύνθετα βελτιώνει αισθητά αυτές τις ιδιότητες, ενώ η προσθήκη κοκκώδων υλικών επηρεάζει περισσότερο ιδιότητες όπως η αντοχή σε κρούση.

7.2.1 Αντοχή σε κάμψη και διάτμηση



Σχήμα 7.5 Διάγραμμα αντοχής σε κάμψη συνθέτου epoxy/CF (χωρίς CNTs), και με συγκεντρώσεις CNTs 0.01, 0.05, και 0.1% w/w



Σχήμα 7.6 Διάγραμμα αντοχής σε διάτμηση συνθέτου epoxy/CF (χωρίς CNTs), και με συγκεντρώσεις CNTs 0.01, 0.05, και 0.1% w/w

Παρατηρήθηκε αρχική βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των συνθέτων με την προσθήκη CNTs. Ωστόσο στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η αντοχή σε κάμψη και διάτμηση

μειώνεται. Συγκεκριμένα, στη δοκιμή κάμψης, η αντοχή είναι χαμηλότερη συγκριτικά με αυτήν των συνθέτων χωρίς CNTs [12].

Με την προσθήκη CNTs στο σύνθετο υλικό εποξειδικής ρητίνης και υφάσματος ινών άνθρακα επιτυγχάνεται αρχικά βελτίωση της αντοχής των δοκιμίων σε κάμψη κατά 15% για συγκέντρωση 0.01% CNTs σε σύγκριση με το σύνθετο υλικό εποξειδικής ρητίνης υφάσματος ινών άνθρακα. Για τις υψηλότερες συγκεντρώσεις CNTs, 0.05% και 0.1%, παρατηρείται υποβάθμιση της αντοχής κατά 18.32% και 33.45% αντίστοιχα.

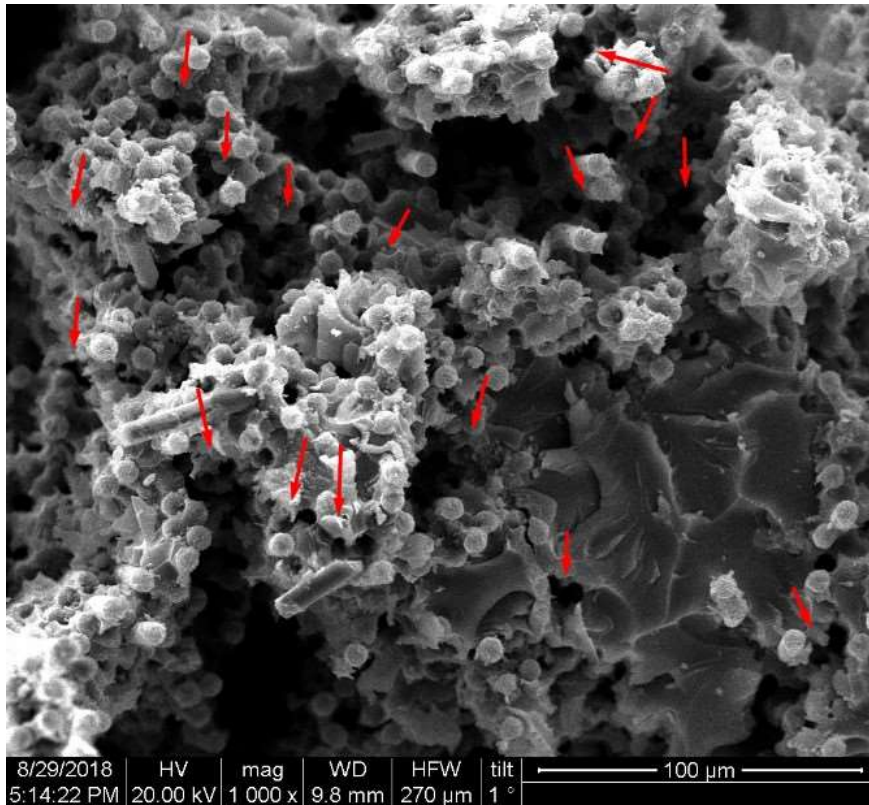
Παρομοίως, παρατηρείται βελτίωση της αντοχής σε κάμψη κατά 12.9% στα δοκίμια με συγκέντρωση CNTs 0.01%, συγκριτικά με τα δοκίμια χωρίς CNTs. Σε αντίθεση με προηγουμένως, για τις συγκεντρώσεις 0.05% και 0.1% παρατηρήθηκε βελτίωση 8.44% και 5.48% αντιστοίχως.

Η αύξηση της αντοχής σε κάμψη και διάτμηση έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς σε άλλες μελέτες έχει διαπιστωθεί υποβάθμιση αυτών των ιδιοτήτων σε ύψηλότερες συγκεντρώσεις CNTs, η οποία όμως αντιμετωπιζόταν ως αναγκαίο κακό, εξαιτίας της βελτίωσης άλλων ιδιοτήτων των συνθέτων [12].

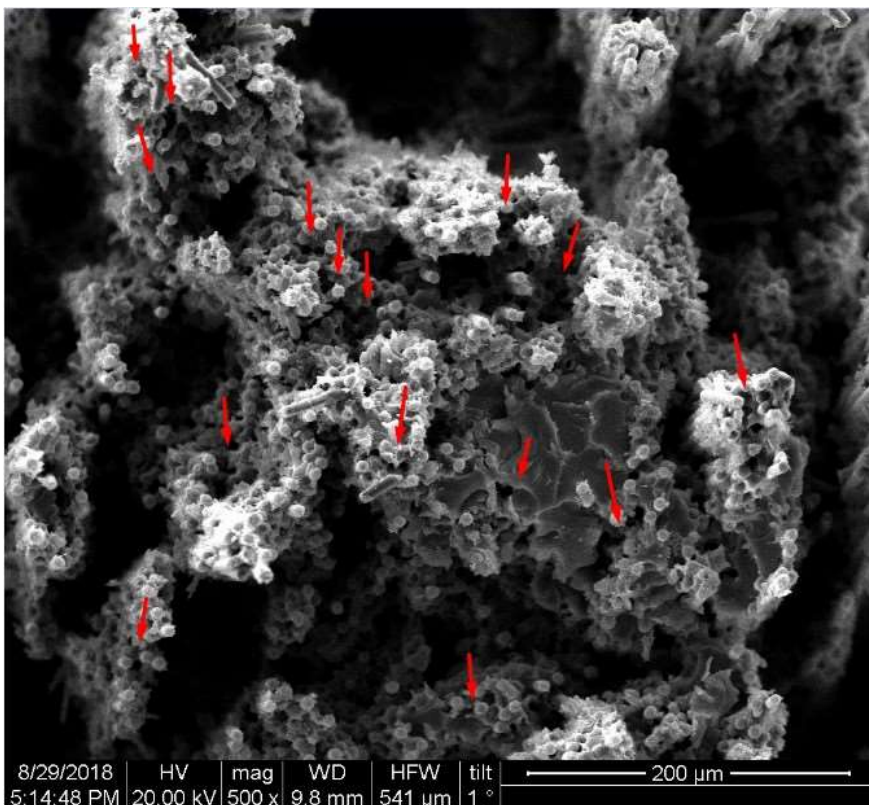
7.2.2 SEM στη διατομή μετά τη θραύση

Μετά τη θραύση των δοκιμίων, λήφθηκαν φωτογραφίες από SEM στη διατομή θραύσης των συνθέτων με CNTs, στα οποία προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες τιμές μηχανικών ιδιοτήτων και των συνθέτων χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα, προκειμένου να εξεταστεί η πρόσφυση ίνας-πολυμερικής μήτρας σε κάθε περίπτωση.

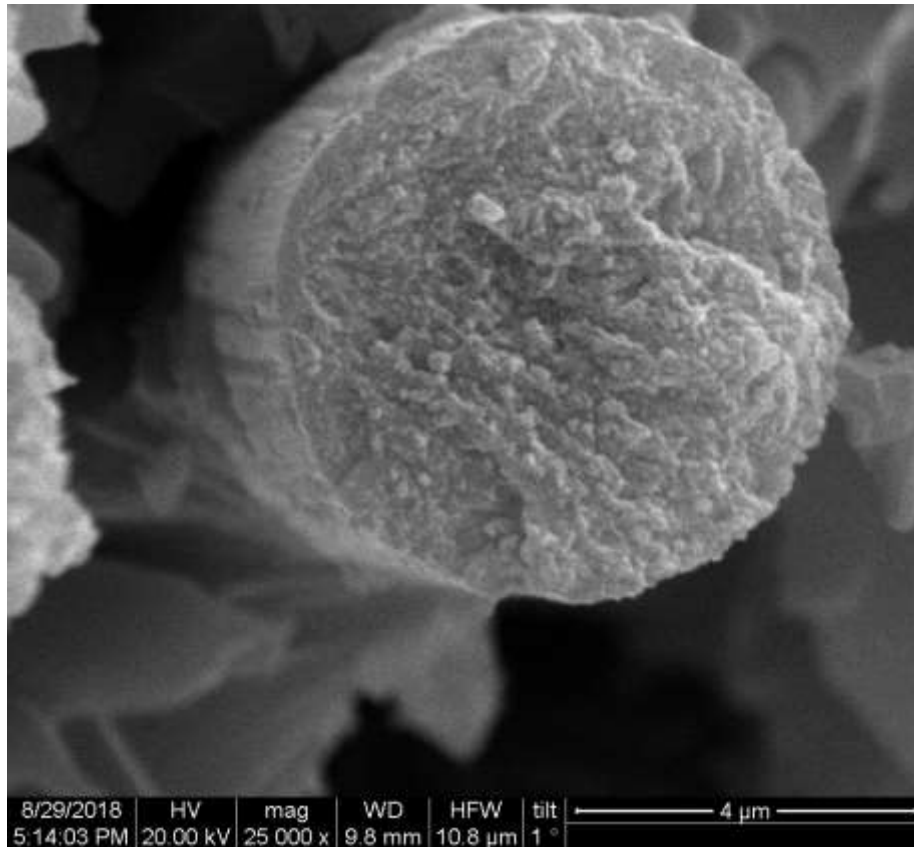
Στα σχήματα 7.7 και 7.8 φαίνεται η διατομή θραύσης των δοκιμίων συνθέτου υλικού χωρίς CNTs. Τα κενά που έχουν τονιστεί με κόκκινα βέλη έχουν προκληθεί από ίνες που έχουν αποκολληθεί και απομακρυνθεί από το σύνθετο κατά τη θραύση λόγω ασθενούς πρόσφυσης. Ακόμη, στο Σχήμα 7.9 απεικονίζεται μια ίνα του μέσου ενίσχυσης η οποία προεξέχει και η επιφάνειά της φαίνεται καθαρή από ρητίνη. Η παρατήρηση αυτή ενισχύει περαιτέρω τον ισχυρισμό περί ασθενούς πρόσφυσης μεταξύ μήτρας και ίνας.



Σχήμα 7.7 SEM ανάλυση της διατομής του συνθέτου χωρίς CNTs

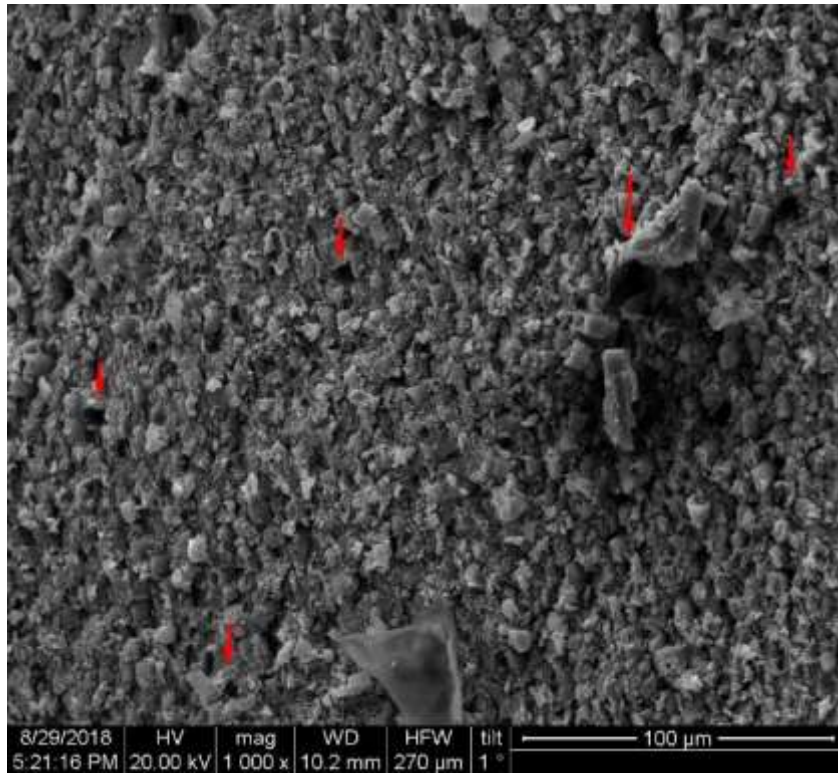


Σχήμα 7.8 SEM ανάλυση της διατομής του συνθέτου χωρίς CNTs

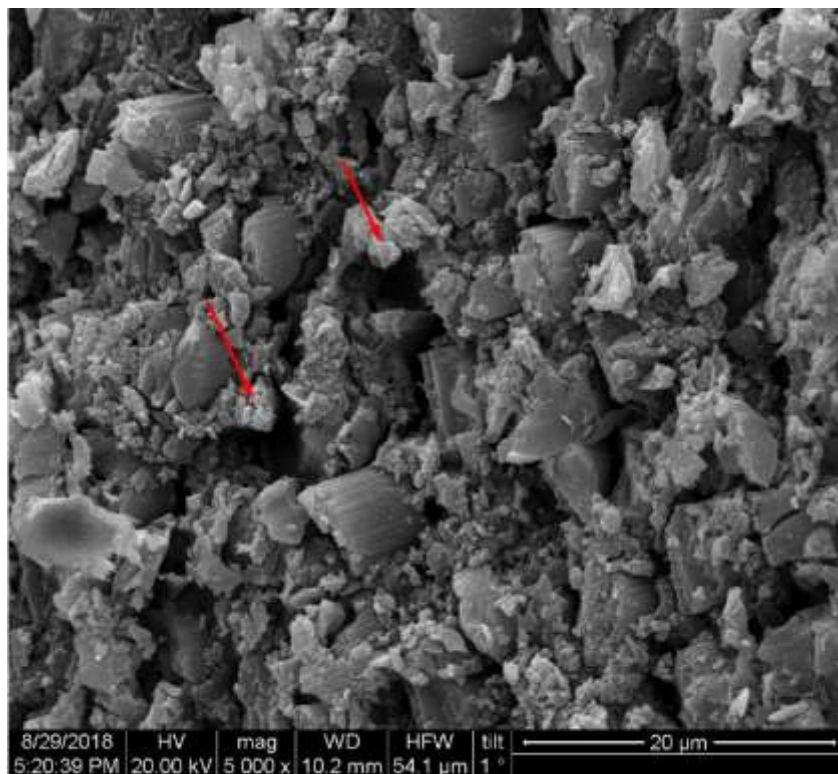


Σχήμα 7.9 SEM ανάλυση ίνας του συνθέτου χωρίς CNTs

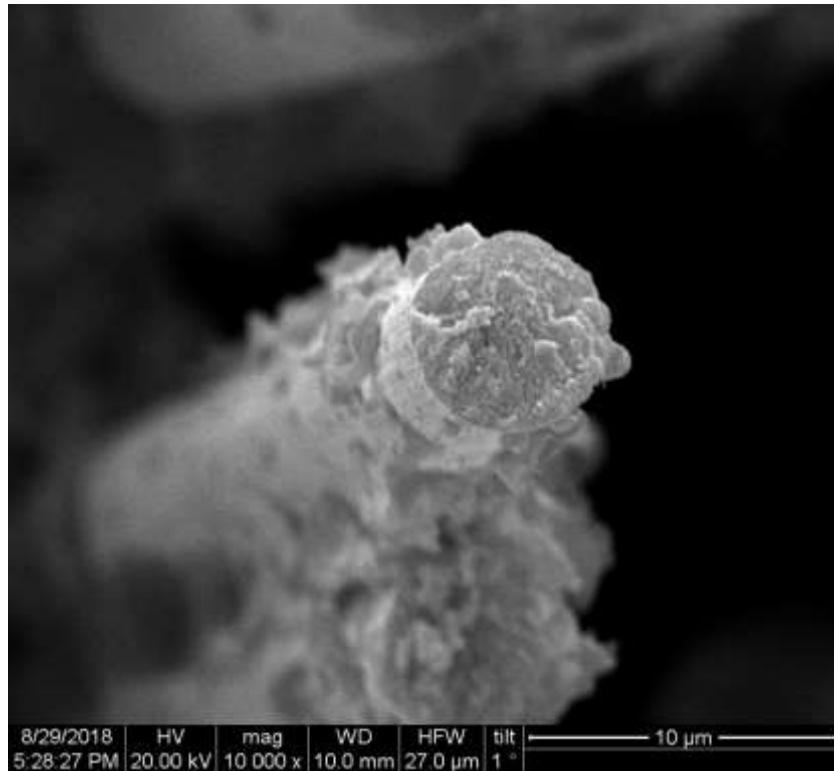
Στα Σχήματα 7.10 και 7.11 φαίνεται η διατομή θραύσης των συνθέτων υλικών εποξειδικής ρητίνης με ύφασμα ινών άνθρακα και CNTs σε συγκέντρωση 0.01%. Παρατηρείται σημαντικά μικρότερο πλήθος κενών σε όλον τον όγκο του δοκιμίου του σύνθετου υλικού. Επιπλέον, στο Σχήμα 7.12 διακρίνεται η ίνα άνθρακα επικαλυμμένη επιφανειακά με εποξειδική ρητίνη, γεγονός που μαρτυρά την ενίσχυση της πρόσφυσης ίνας άνθρακα - εποξειδικής ρητίνης με την προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα [62].



Σχήμα 7.10 Ανάλυση SEM σε διατομή συνθέτου με 0.01% CNTs



Σχήμα 7.11 Ανάλυση SEM σε διατομή συνθέτου με 0.01% CNTs



Σχήμα 7.12 Ανάλυση SEM ίνας σε διατομή συνθέτου με 0.01% CNTs

7.2.3 Υπολογιστική Μικροτομογραφία (micro-ct)

Αρχή Λειτουργίας

Η υπολογιστική μικροτομογραφία είναι μια σύγχρονη, μη καταστρεπτική τεχνική αξιολόγησης της δομής και των ιδιοτήτων υλικών μέχρι την μικρο-κλίμακα μέσω εικόνων που έχουν συλλεχθεί από μετάδοση ακτίνων Χ. Οι ακτίνες Χ διαπερνούν το δείγμα και καταγράφονται από τον ανιχνευτή, ο οποίος με την σειρά του παράγει μια προβολή του δείγματος. Έπειτα περιστρέφεται κατά ένα κλάσμα μια μοίρας και άλλη μια προβολή καταγράφεται. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι το δείγμα να περιστραφεί κατά 180 ή 360 μοίρες παράγοντας έτσι μια σειρά από προβολές.

Στην συνέχεια, με κατάλληλη επεξεργασία από το λογισμικό, οι προβολές του δείγματος χρησιμοποιούνται για να απεικονίσουν την δομή του. Οι εικόνες που προκύπτουν ονομάζονται «ανακατασκευασμένες» (reconstructed) και με τη σειρά τους επεξεργάζονται για τη δημιουργία ενός τρισδιάστατου μοντέλου του δείγματος [63].

Προετοιμασία δειγμάτων

Η μέτρηση δειγμάτων στον αξονικό τομογράφο Sky Scan 1272 προϋποθέτει την κατάλληλη γεωμετρία τους. Γι' αυτό τα δοκίμια των σύνθετων υλικών κόπηκαν στις απαιτούμενες διαστάσεις:

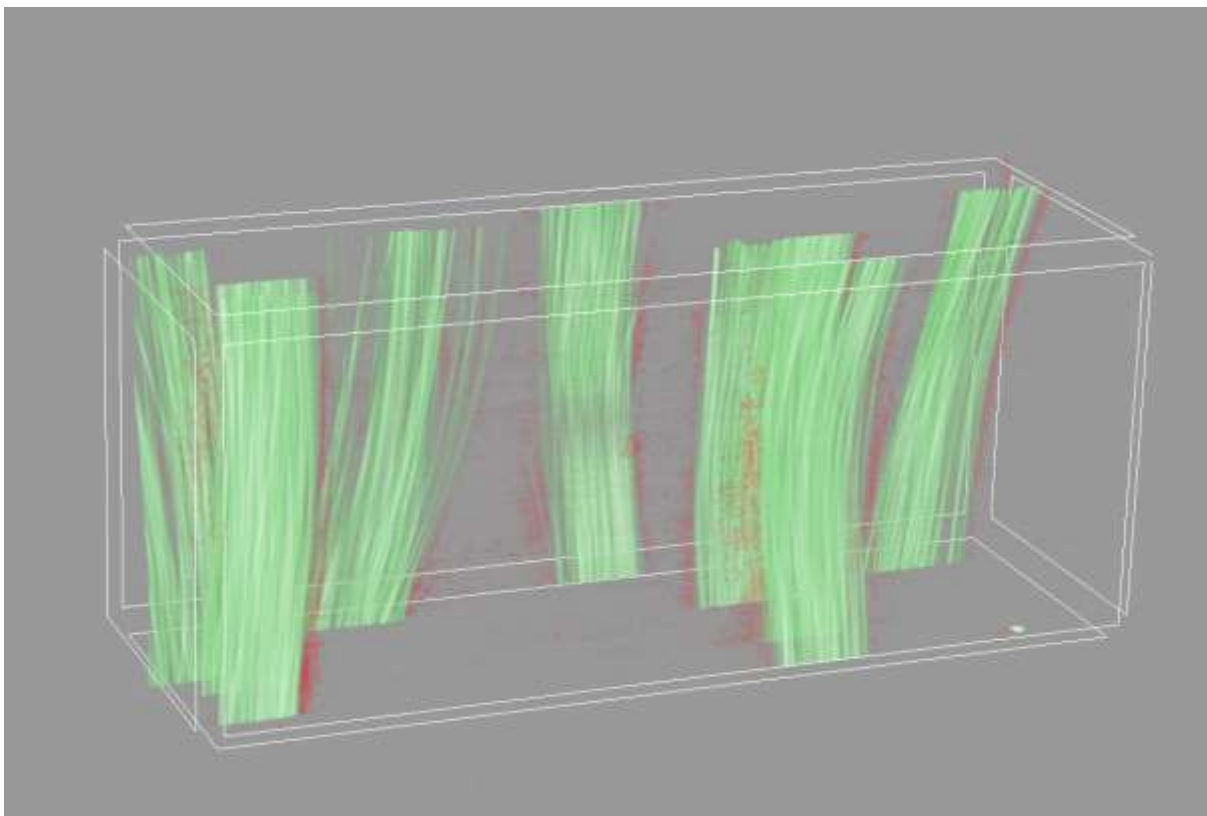
1cm μήκος x 0.7cm πλάτος x 0.3cm πάχος

Στην συνέχεια τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον δειγματοφορέα και επιλέχθηκαν οι συνθήκες σάρωσης. Για τα σύνθετα υλικά εποξειδικής ρητίνης – υφασμάτων ινών άνθρακα (τροποποιημένα και μη), οι βέλτιστες συνθήκες κατόπιν δοκιμών παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα:

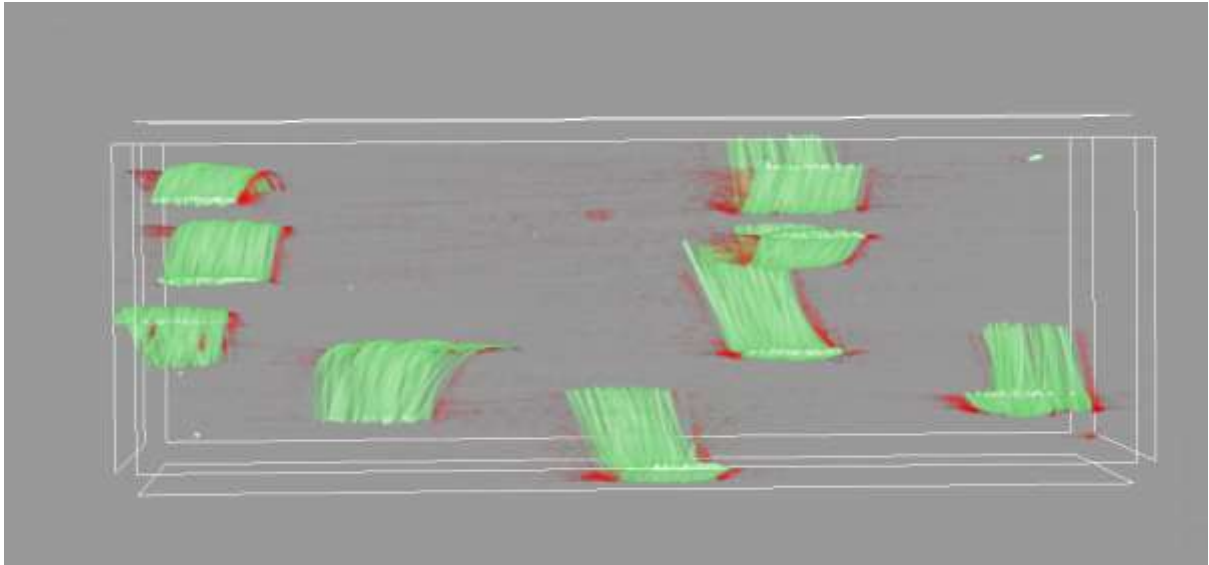
Πίνακας 7.2 Συνθήκες σάρωσης

Voltage	60 kV
Current	166 μ A
Power	10 W
Filter	Al 0.25mm
Resolution	8 μ m
Pixel Resolution	1344 x 896

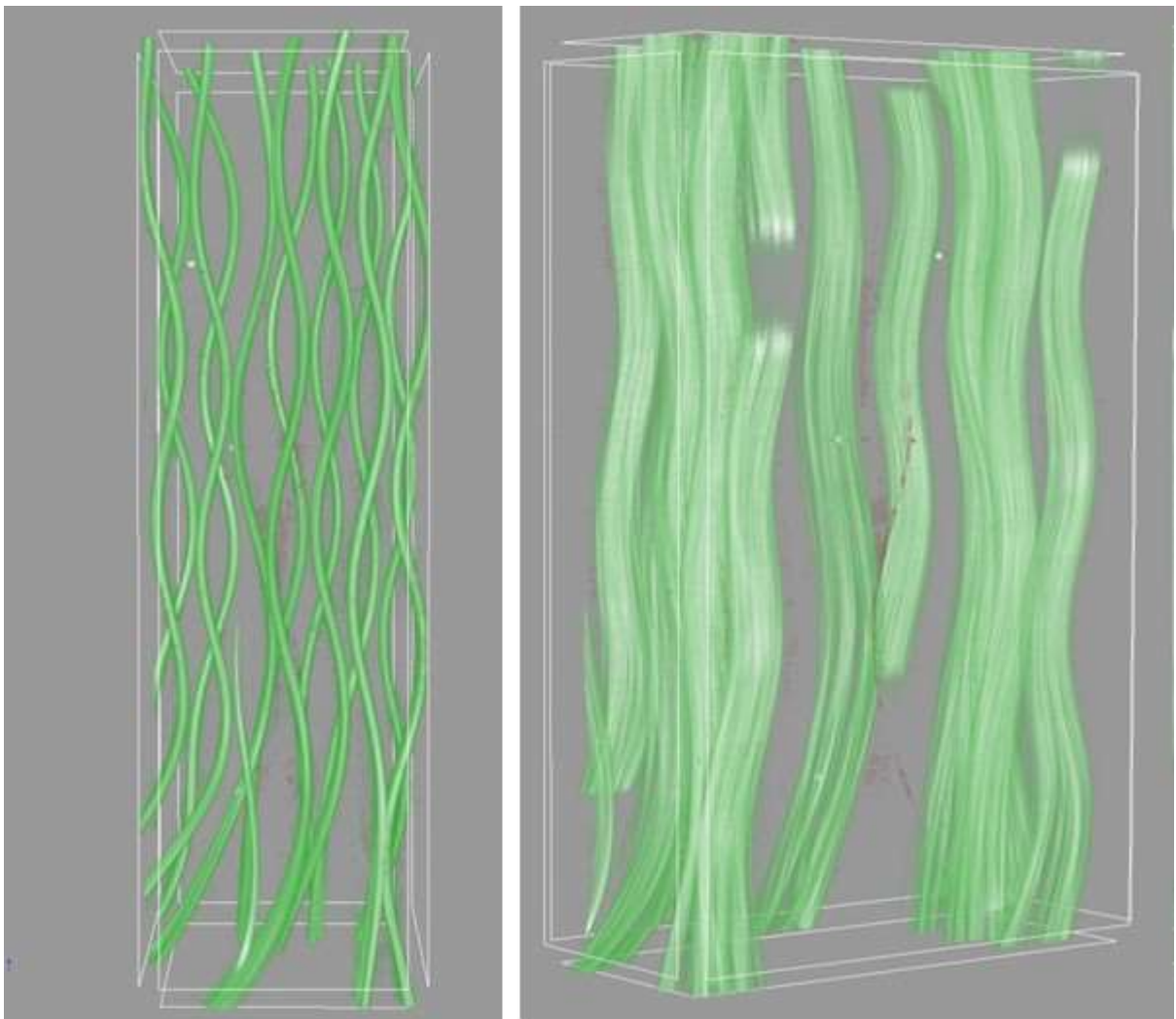
Τρισδιάστατες απεικονίσεις συνθέτων



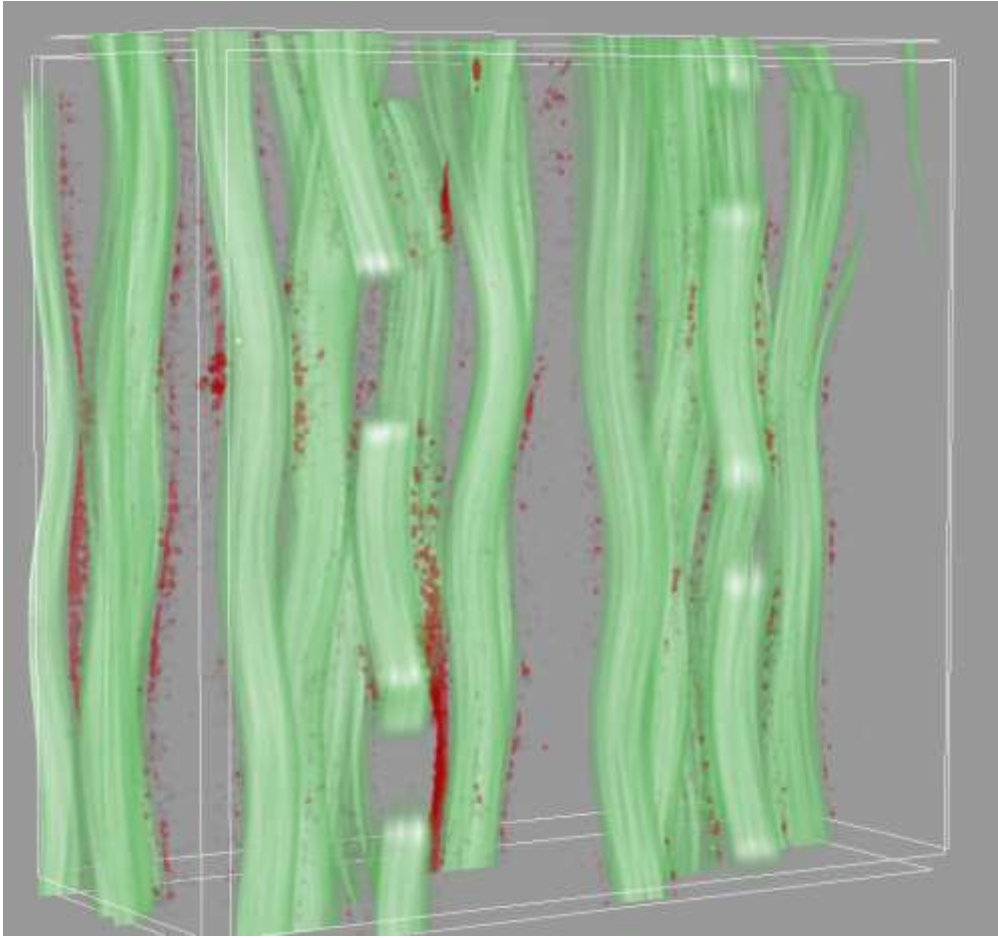
Σχήμα 7.13 Σύνθετα υλικά με εποξειδική ρητίνη και ίνες άνθρακα



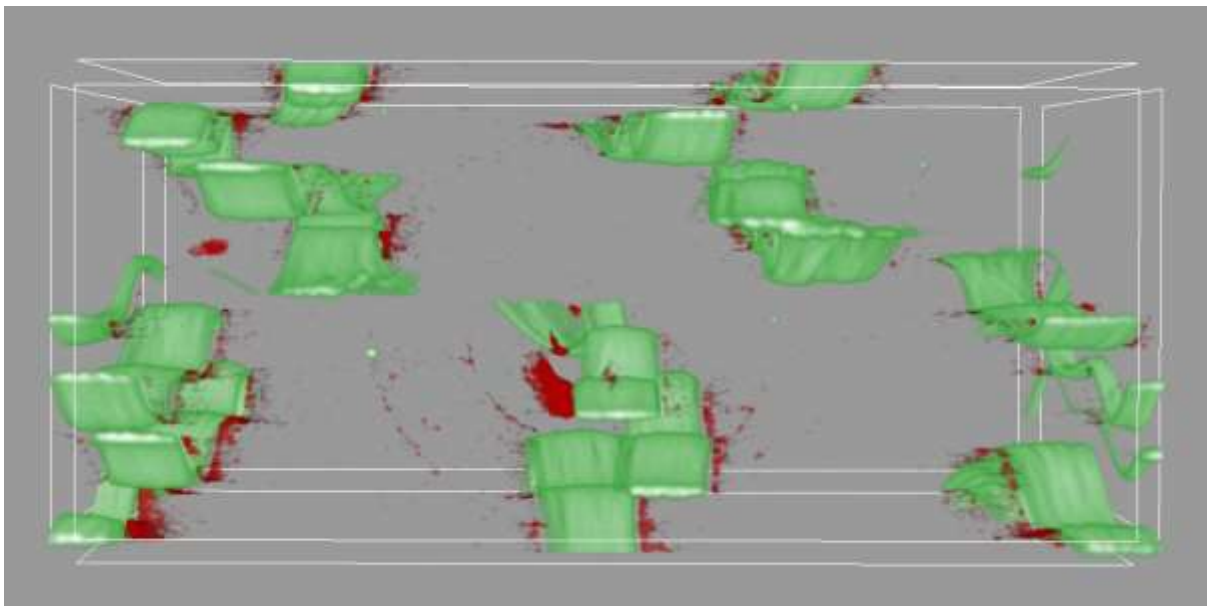
Σχήμα 7.14 Σύνθετα υλικά με εποξειδική ρητίνη και ίνες άνθρακα



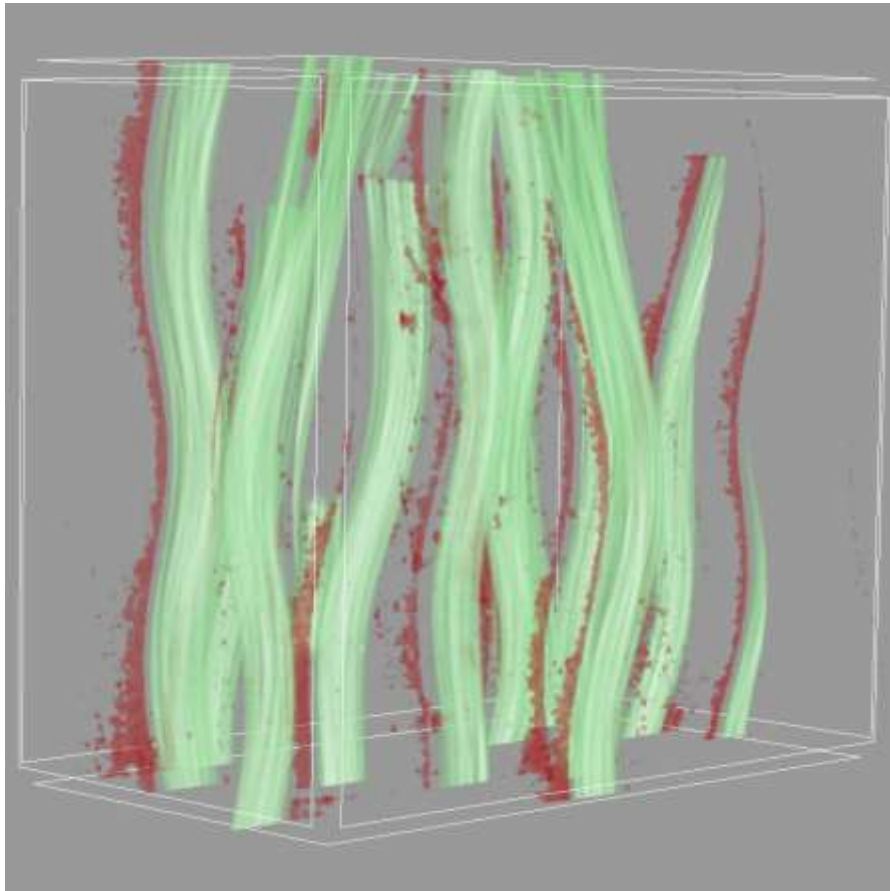
Σχήμα 7.15 Σύνθετο υλικό με εποξειδική ρητίνη, ίνες άνθρακα, και 0.01% συγκέντρωση CNTs



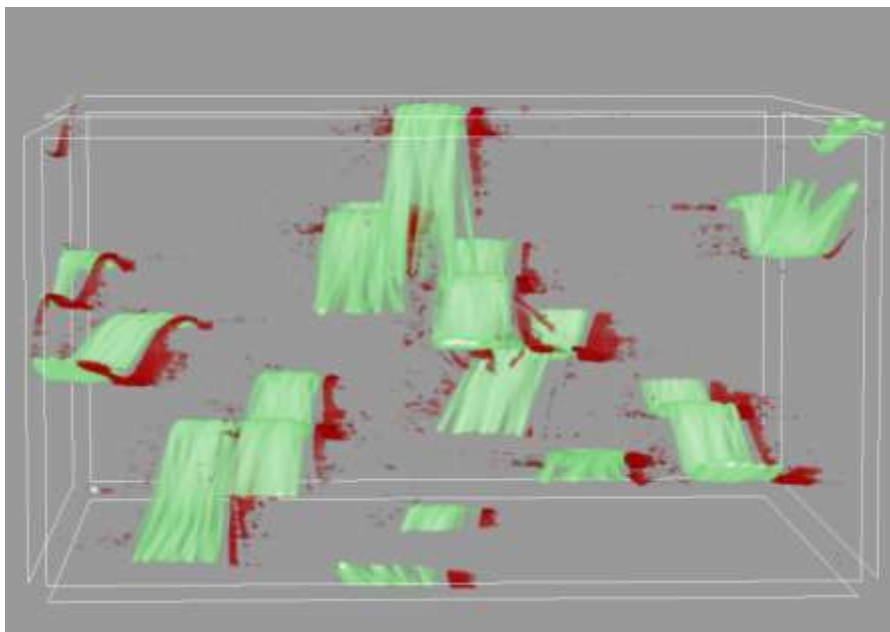
Σχήμα 7.16 Σύνθετο υλικό με εποξειδική ρητίνη, ίνες άνθρακα, και 0.05% συγκέντρωση CNTs



Σχήμα 7.17 Σύνθετο υλικό με εποξειδική ρητίνη, ίνες άνθρακα, και 0.05% συγκέντρωση CNTs



Σχήμα 7.18 Σύνθετο υλικό με εποξειδική ρητίνη, ίνες άνθρακα, και 0.1% συγκέντρωση CNTs



Σχήμα 7.19 Σύνθετο υλικό με εποξειδική ρητίνη, ίνες άνθρακα, και 0.1% συγκέντρωση CNTs

Στα Σχήματα 7.12 έως 7.19 απεικονίζονται τα τρισδιάστατα μοντέλα των δειγμάτων που εξετάστηκαν στον μικροτομογράφο. Με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται τα κενά στο εσωτερικό του συνθέτου, ενώ με πράσινο οι ίνες άνθρακα. Παρατηρείται πως το μικρότερο

πορώδες το έχει το υλικό με συγκέντρωση CNTs 0.01%. Ακόμη, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των νανοσωλήνων στα σύνθετα, αυξάνεται και ο αριθμός των κενών, με αποκορύφωμα τη συγκέντρωση 0.1% η οποία εμφανίζει τα περισσότερα κενά. Αξίζει ακόμη να παρατηρηθεί ότι τα σύνθετα των συγκεντρώσεων CNTs 0.05% και 0.1% εμφανίζουν περισσότερα κενά από το σύνθετο άνευ νανοσωλήνων. Τέλος, στις περιπτώσεις στις οποίες συμβαίνει, τα σύνθετα εμφανίζουν κενά σχεδόν αποκλειστικά πλησίον της ενίσχυσης, σε αντίθεση με το σύνθετο χωρίς νανοσωλήνες, του οποίου τα κενά είναι περισσότερα διεσπαρμένα στη μήτρα.

Πίνακας 7.3 Αποτελέσματα ανάλυσης μ-CT

	Epoxy - CF	Epoxy - CF – 0.01% CNTs	Epoxy - CF – 0.05% CNTs	Epoxy - CF – 0.1% CNTs
Structure Thickness	0.156	0.427	0.254	0.227
Degree of Anisotropy	2.149	9.244	8.920	7.852
Total Porosity (%)	1.746	0.126	0.395	0.272

Το structure thickness σχετίζεται με την πυκνότητα του δείγματος και το κατά πόσο συμπαγές είναι, το degree of anisotropy σχετικά με το πόσο ισοτροπικό, ενώ το total porosity δίνει πληροφορίες για το πορώδες.

Από τον παραπάνω πίνακα είναι εμφανές ότι η συγκέντρωση των CNTs επηρεάζει τις ιδιότητες των συνθέτων που κατασκευάστηκαν. Έμφαση οφείλει να δοθεί στο πορώδες, καθώς καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες των συνθέτων με ίνες άνθρακα.

Παρατηρείται ότι από τις συγκεντρώσεις CNTs που εξετάστηκαν η 0.01% δείχνει να είναι η ιδανικότερη, καθώς το δείγμα εκείνου του σύνθετου υλικού είχε το χαμηλότερο πορώδες και ήταν το πιο συμπαγές.

Τα παραπάνω συμπεράσματα συμφωνούν με τα ευρήματα άλλων ερευνών, στις οποίες βρέθηκε ότι η ύπαρξη μεγαλύτερου ποσοστού πορώδους υποβαθμίζει την αντοχή του δοκιμίου σε σε κάμψη και διάτμηση [64].

Κεφάλαιο 8 Γενικά Συμπεράσματα και Προτάσεις

8.1 Γενικά Συμπεράσματα

Κατασκευάστηκαν σύνθετα υλικά εποξειδικής ρητίνης-υφάσματος ιών άνθρακα-νανοσωλήνων άνθρακα με τη μέθοδο της έγχυσης υπό κενό, σε συγκεντρώσεις νανοσωλήνων 0.01%, 0.05%, και 0.1% για να μελετηθεί η επίδραση των CNTs στις μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων και συγκεκριμένα στην αντοχή σε κάμψη και διάτμηση. Από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν εξάχθηκαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η ήπια χημική τροποποίηση των CNTs με $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ επιτρέπει την προσάρτηση οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνειά τους ώστε να βελτιωθεί ή διασπορά τους μέσα στη ρητίνη.
- Η μέθοδος της έγχυσης υπό κενό είναι αποτελεσματική για την μορφοποίηση συνθέτων πολυμερικής μήτρας-υφάσματος ιών άνθρακα με ελάχιστα κενά αέρος.
- Τα σύνθετα υλικά με τη χαμηλότερη συγκέντρωση, 0.01% επί της συνολικής μάζας της ρητίνης, επέδειξαν σταθερά καλύτερες μηχανικές ιδιότητες στις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν συγκριτικά με τις συγκεντρώσεις CNTs 0.05% και 0.1% .
- Χωρίς την παρουσία υφάσματος ιών άνθρακα, η διασπορά CNTs σε εποξειδική ρητίνη έχει αρνητική επίδραση στην αντοχή των συνθέτων, σε κάμψη και διάτμηση .
- Σε θερμοβαρυντική ανάλυση που έγινε στα σύνθετα εποξειδικής ρητίνης-νανοσωλήνων άνθρακα, διαπιστώθηκε ότι η προσθήκη νανοσωλήνων αυξάνει τη θερμική αγωγιμότητα των συνθέτων και επιταχύνει τη θερμική τους αποικοδόμηση.
- Στα σύνθετα υλικά εποξειδικής ρητίνης-υφάσματος ιών άνθρακα-CNTs, η συγκέντρωση CNTs 0.01% βελτιώνει την αντοχή των συνθέτων σε κάμψη και διάτμηση, ενώ οι συγκεντρώσεις 0.05% και 0.1% την υποβαθμίζουν σε σημείο που γίνεται υποδεέστερη του σύνθετου χωρίς CNTs.
- Από την ανάλυση με υπολογιστικό μικροτομογράφο, τα σύνθετα με συγκέντρωση CNTs 0.01% εμφανίζουν το χαμηλότερο πορώδες και παρατηρήθηκαν ως τα πιο συμπαγή από όλα τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν.
- Η διασπορά CNTs στην εποξειδική ρητίνη αυξάνει την πρόσφυση της ρητίνης στις ίνες άνθρακα και μειώνει τα κενά ανάμεσά τους όπως φάνηκε στις αναλύσεις των συνθέτων με SEM.

8.2 Προτάσεις

Με το πέρας της διπλωματικής εργασίας μου, προκύπτουν οι εξής προτάσεις για περαιτέρω έρευνα στον τομέα των σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας και μέσου ενίσχυσης ινών άνθρακα και νανοσωλήνων άνθρακα:

- Για την κατασκευή συνθέτων με τη μέθοδο της έγχυσης υπό κενό, προτείνεται να χρησιμοποιούνται καλούπια από τα οποία να προκύπτουν ενιαία σύνθετα (panels) τα οποία μετέπειτα να κόβονται σε κατάλληλες διαστάσεις, έτσι ώστε να αποφεύγονται τραυματισμοί των δοκιμίων κατά την αφαίρεση από το καλούπι.
- Να πραγματοποιηθεί περαιτέρω διερεύνηση της αντοχής σε κάμψη και διάτμηση των σύνθετων υλικών εποξειδικής ρητίνης-CNTs.
- Να διερευνηθούν συγκεντρώσεις CNTs πλησίον της 0.01%, η οποία εμφάνισε τις καλύτερες μηχανικές ιδιότητες στις μετρήσεις που έγιναν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής.
- Να κατασκευαστούν σύνθετα εποξειδικής ρητίνης-υφάσματος ινών άνθρακα-CNTs, με CNTs οι οποίοι θα έχουν υποστεί τροποποίηση για ενεργοποίηση αμινομάδων στην επιφάνειά τους.
- Να πραγματοποιηθεί εξέταση περαιτέρω μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων εποξειδικής ρητίνης-υφάσματος ινών άνθρακα-CNTs, όπως αντοχή σε κρούση και σε κόπωση.
- Να διερευνηθούν οι ηλεκτρικές και οι θερμικές ιδιότητες των συνθέτων.

Βιβλιογραφία

- [1] Π. Α. Ταραντίλη, ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ, Αθήνα: Ε.Μ.Π., 2015.
- [2] Ι. Σιμιτζής και Λ. Ζουμπουλάκης, ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ, Αθήνα: Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2010.
- [3] Σ. Βουγιούκα, ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ, Αθήνα: Ε.Μ.Π., 2014.
- [4] Α. Ντόντος, Συνθετικά Μακρομόρια, Βασική Θεώρηση, Αθήνα: Κωσταράκης, 2012.
- [5] J. J. Massingil και R. S. Bauer, «Epoxy Resins,» *Applied Polymer Science: 21st Century*, pp. 393-424, 2000.
- [6] F.-L. Jin, X. Li και S.-J. Park, «Synthesis and application of epoxy resins: A review,» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, τόμ. 29, pp. 1-11, 2015.
- [7] Ι. Σημιτζής, Τεχνολογία προηγμένων πολυμερών και συνθέτων υλικών, Αθήνα: Ε.Μ.Π., 2002.
- [8] Y. Liu, B. Zwingmann και M. Schlaich, «Carbon Fiber Reinforced Polymer for Cable Structures—A Review,» *Polymers*, τόμ. 7, pp. 2078-2099, 2015.
- [9] Ι. Σιμιτζής, Πολυμερή, Αθήνα: Ε.Μ.Π., 1994.
- [10] S. Das, J. Warren και D. West, «Global carbon fiber composites supply chain competitiveness analysis,» University of Tennessee, Knoxville, 2016.
- [11] S. Iijima, «Helical microtubules of graphitic carbon,» *Nature*, τόμ. 354, pp. 354-356, 1991.
- [12] E. Vajaiac, S. Palade, A. Pantazi, A. Stefan, G. Pelin, D. Baran, C. Ban, M. Purica, V. Meltzer, E. Pincu, C. Berbecaru και D. Dragoman, «Mechanical Properties of Multiwall Carbon Nanotubes-Epoxy Composites,» *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, τόμ. 10, αρ. 2, pp. 359-369, 2015.
- [13] S. Iijima και I. Toshinari, «Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter,» *Nature*, τόμ. 363, pp. 603-605, 1993.
- [14] D. Bethune, C. Kiang, M. de Vries, G. Gormann, R. Savoy, J. Vasquez και R. Beyers, «Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls,» *Nature*, τόμ. 363, pp. 605-607, 1993.
- [15] D. Hongjie, R. A. G. P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert και R. E. Smalley, «Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide,» *Chemical Physics Letters*, τόμ. 260, αρ. 3-4, pp. 471-475, 1996.

- [16] K. Yang, M. Gu, Y. Guo, X. Pan και G. Mu, «Effects of carbon nanotube functionalization on the mechanical and thermal properties of epoxy composites,» *Carbon*, τόμ. 47, pp. 1723-1737, 2009.
- [17] Κ. Χαριτίδης, ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΚΑΙ ΝΑΝΟΪΛΙΚΑ, Αθήνα: Ε.Μ.Π., 2012.
- [18] M. M. A. Rafique και J. Iqbal, «Production of Carbon Nanotubes by Different Routes— A Review,» *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 2011.
- [19] M. R. Loos, *Carbon Nanotube Reinforced Composites*, Elsevier, 2014.
- [20] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus και M. Dresselhaus, «Electronic structure of chiral graphene tubules,» *Appl. Phys. Lett.*, τόμ. 60, 1992.
- [21] P. G. Collins και P. Avouris, *The Electronic Propertierities of Carbon Nanotubes*.
- [22] X. Zheng, M. J. O'Connell, S. K. Doorn, X. Liao, Y. H. Zhao, E. A. Akhadorov, M. Hoffbauer, B. Roop, Q. Jia, R. Dye, D. Peterson, S. Huang, J. Liu και Y. Zhu, *Nature Materials*, τόμ. 3, pp. 673-676, 2004.
- [23] A. G. Rinzier, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. Huffman και F. Rodriguez, «Largescale purification of single-wall carbon nanotubes: Process, product, and characterization,» *Applied Physics*, τόμ. 67, pp. 29-37, 1998.
- [24] P. Nikolaev, M. Bronikowski, R. Bradley, F. F. D. Colbert και K. Smith, «Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide,» *Chemical Physical Letters*, τόμ. 313, pp. 91-97, 1999.
- [25] «Understanding Nano,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.understandingnano.com/nanotubes-carbon.html>. [Πρόσβαση September 2018].
- [26] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman και J. A. Hart, «Carbon Nanotubes: Present and Future,» *Sciencemag*, τόμ. 339, 2013.
- [27] D.-M. Sun, M. Y. Timmermans, Y. Tian, A. G. Nasibulin, E. I. Kaupinnen, S. Kishimoto, M. Takasahi και O. Yutaka, «Flexible high-performance carbon nanotube integrated circuits,» *Nature Nanotechnology*, τόμ. 6, pp. 165-161, 2011.
- [28] V. N. Khabashesku, W. E. Billups και J. L. Margrave, «Fluorination of Single-Wall Carbon Nanotubes and Subsequent Derivatization Reactions,» *Accounts of Chemical Research*, τόμ. 35, pp. 1087-1095, 2002.
- [29] T. Nakajima, S. Kasamatsu και Y. Matsuo, «Synthesis and characterization of fluorinated carbon nanotubes,» *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, τόμ. 33, pp. 831-840, 1996.

- [30] E. T. Mickelson, C. B. Huffman, R. A. G. R. E. Smalley, R. H. Hauge και J. L. Margrave, «Fluorination of single-wall carbon nanotubes,» *Chemical Physical Letters*, τόμ. 296, pp. 188-194, 1998.
- [31] P. R. Marcoux, J. Schreiber, P. Batail, S. Lefrant, J. Renouard, G. Jacob, A. D και J. Y. Mevellec, «A spectroscopic study of the fluorination and defluorination reactions on,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, τόμ. 4, pp. 2278-2285, 2002.
- [32] P. J. Boul, J. Liu, E. T. Mickelson, C. B. Huffman, L. M. Ericson, I. W. Chiang και K. Smith, «Reversible sidewall functionalization of buckytubes,» *Chemical Physical Letters*, τόμ. 310, pp. 367-372, 1999.
- [33] G. U. Sumanasekera, J. L. Allen, S. L. Fang, A. L. Loper, A. M. Rao και P. C. Eklund, «Electrochemical Oxidation of Single Wall Carbon Nanotube Bundles in Sulfuric Acid,» *Journal of Physical Chemistry B*, τόμ. 103, pp. 4292-4297, 1999.
- [34] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou και I. Kallitsis, «Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes,» *Carbon*, τόμ. 46, pp. 833--840, 2008.
- [35] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund και R. C. Haddon, «Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes,» *Science*, τόμ. 282, pp. 95-98, 1998.
- [36] J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley και J. M. Tour, «Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode,» *Journal of the American Chemical Society*, τόμ. 123, pp. 6536-6542, 2001.
- [37] M. S. Strano, C. A. Dyke, M. L. Usrey, P. W. Barone, M. J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R. H. Hauge, J. M. Tour και R. E. Smalley, «Electronic Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotube Functionalization,» *Science*, τόμ. 301, pp. 1519-1522, 2003.
- [38] C. A. Dyke και J. M. Tour, «Unbundled and Highly Functionalized Carbon Nanotubes from Aqueous Reactions,» *Nano Letters*, τόμ. 3, pp. 1215-1218, 2003.
- [39] C. A. Dyke και J. M. Tour, «Solvent-Free Functionalization of Carbon Nanotubes,» *Journal of the American Chemical Society*, τόμ. 125, pp. 1156-1157, 2003.
- [40] J. Zhu, K. Jogndae, H. Peng, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku και E. V. Barrera, «Improving the Dispersion and Integration of Single-Walled Carbon Nanotubes in Epoxy Composites through Functionalization,» *Nano Letters*, τόμ. 3, pp. 1107-1113, 2003.
- [41] W. D. J. Callister, ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ, ΤΖΙΟΛΑ, 2008.
- [42] Ν. Τσούβαλης, Τεχνολογία και Μηχανική Σύνθετων Υλικών, Αθήνα : Ε.Μ.Π., 1998.
- [43] J.-m. Su, S.-j. Zhou, Z.-c. Xiao και H. Cui, «A review of carbon-carbon composites for engineering

- applications,» *Carbon*, τόμ. 93, p. 1081, 2015.
- [44] L. Delzeit, C. V. Nguyen, B. Chen, R. Stevens, A. Cassell, J. Han και M. Meyyappan, «Multiwalled Carbon Nanotubes by Chemical Vapor Deposition Using Multilayered Metal,» *J. Phys. Chem. B*, τόμ. 106, αρ. 22, pp. 5629-5635, 2002.
- [45] M. Allegri, D. K. Perivoliotis, M. G. Bianchi, M. Chiu, A. Pagliaro, M. A. Koklioti, A. F. Trompeta, E. Bergamaschi, O. Bussolati και C. A. Charitidis, «Toxicity determinants of multi-walled carbon nanotubes: The relationship between functionalization and agglomeration,» *Toxicology Reports*, τόμ. 3, pp. 230-243, 2016.
- [46] S. Porro, S. Musso, M. Vinante, L. Vanzetti, M. Anderle, F. Trotta και A. Tagliaferro, «Purification of carbon nanotubes grown by thermal CVD,» *PHYSICA E*, τόμ. 37, pp. 58-61, 2007.
- [47] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis και C. Galiotis, «Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes,» *CARBON*, τόμ. 46, pp. 833-840, 2008.
- [48] I. I. Muhamad, N. D. Hassan, S. N. H. Mamat, N. M. Nawawi, A. W. Rashid και N. A. Tan, «Extraction Technologies and Solvents of Phytocompounds from Plant Materials: Physicochemical Characterization and Identification of Ingredients and Bioactive Compounds from Plant Extract using Various Instrumentations,» *Ingredients Extraction by Physicochemical Methods in Food*, pp. 523-560,, 2017.
- [49] A. G. Osorio, I. C. L. Silveira, V. L. Bueno και C. P. Bergmann, «H₂SO₄/HNO₃/HCl— Functionalization and its effect on dispersion of carbon,» *Applied Surface Science*, τόμ. 255, pp. 2485-2489, 2008.
- [50] Μ. Ώξενκιουν- Πετροπούλου, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης. Φασματομετρικές Μέθοδοι, Αθήνα: Συμμετρία, 2012.
- [51] D. A. Skoog, F. Holler και T. Nieman, Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης, Αθήνα: Κωσταράκης, 2033.
- [52] Μ. Τσιώμη, Σύνθεση και μελέτη ιδιοτήτων Νανοσύνθετων Υλικών Εποξειδικών Ρητινών με Νανοσωλήνες Άνθρακα, Διπλωματική Εργασία, Θεσσαλονίκη, 2012.
- [53] K. Vernon-Parry, «Scanning Electron Microscopy: an introduction,» *III-Vs*, τόμ. 13, αρ. 4, pp. 40-44, 2000.
- [54] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito και A. Jorio, «Raman spectroscopy of carbon nanotubes,» *Physics Reports*, τόμ. 409, pp. 47-99, 2005.
- [55] S. Oswald, M. Havel και Y. Gogotsi, «Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes,» *JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY*, τόμ. 38, pp. 728-736, 2007.
- [56] E. Willet, *The Basics of Quantum Physics*, New York: Rosen Publishing Group, 2005.

- [57] D. Briggs, M. P. Seah και J. Wiley, Practical surface analysis, 2nd edn., vol I, auger and X-ray photoelectron spectroscopy, New York, 1992.
- [58] Δ. Σεμιτέκολος, Παρασκευή Σύνθετων Υλικών Πολυμερικής Μήτρας με τροποποιημένες Ίνες Άνθρακα, Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα, 2018.
- [59] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis και C. Galiotis, «Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing,» *Progress in Polymer Science*, τόμ. 35, pp. 357-401, 2010.
- [60] Α. Παππά, Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης: Χρωματογραφικές, Θερμικές, Ηλεκτρομετρικές, Φασματομετρία Μάζας, Αθήνα: Ε.Μ.Π., 2004.
- [61] Y. Zhou, F. Pervin, L. Lewis και S. Jeelani, «Experimental study on the thermal and mechanical properties of multi-walled carbon nanotube-reinforced epoxy,» *Materials of Science and Engineering A*, pp. 657-664, 2007.
- [62] M. K. Hossain, M. M. R. Chowdhury, S. M. B. A, N. Jahan, J. Malone, M. V. Hosur, S. Jeelani και N. W. Bolden, «Enhanced mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites by incorporating XD-grade carbon nanotube,» *Journal of Composite Materials*, τόμ. 49, αρ. 18, pp. 2251-2263, 2015.
- [63] S. R. Stock, «Recent advances in X-ray microtomography applied to materials,» *International Material Reviews*, τόμ. 53, αρ. 3, pp. 129-181, 2008.
- [64] Α. G. Stamopoulos, K. I. Tserpes, P. Prucha και D. Vavrik, «Characterization of Porous CFRP Laminates by Mechanical Testing and X-ray,» σε *6th International Symposium on NDT in Aerospace*, 2014.
- [65] P. K. Sreerajani και R. S. Suprakas, «Epoxy-based Carbon Nanotubes Reinforced Composites, Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications,» *INTECH*, 2011.
- [66] Z. Zhao, Z. Yanga, Y. Huc, J. L. c και X. Fana, «Multiple functionalization of multi-walled carbon nanotubes with,» *Applied Surface Science*, τόμ. 276, pp. 476-481, 2013.
- [67] E. Fitzer, «Carbon fibres and their composites,» *Springer Verlag*, pp. 4-45, 62-77, 1985.
- [68] R. J. Chen, Y. Zhang, W. Dunwei και H. Dai, «Noncovalent Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Protein Immobilization,» *J. Am. Chem. Soc.*, τόμ. 123, pp. 3838-3839, 2001.
- [69] E. Vajaiac, S. Palade, A. Pantazi, A. Stefan, D. Pelin, C. Baran, C. Ban, M. Purica, V. Meltzer, E. Pincu, C. Berbecaru και D. Dragoman, «Mechanical Properties of Multiwall Carbon Nanotube-Epoxy Composites,» *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, τόμ. 10, αρ. 2, pp. 359-369, 2015.

