



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

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ
ΜΗΤΡΑΣ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΑ ΜΕ ΙΝΕΣ
ΑΝΘΡΑΚΑ, ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΑ ΣΤΗΝ
ΑΕΡΟΝΑΥΠΗΓΙΚΗ ΜΕ ΕΜΦΑΣΗ
ΣΤΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΤΟΥΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΥΚΑ ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ

Διπλωματούχου Μηχανικού Τεχνολογίας Αεροσκαφών

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ

Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2019



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

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ
ΜΗΤΡΑΣ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΑ ΜΕ ΙΝΕΣ
ΑΝΘΡΑΚΑ, ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΑ ΣΤΗΝ
ΑΕΡΟΝΑΥΠΗΓΙΚΗ ΜΕ ΕΜΦΑΣΗ
ΣΤΗ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΤΟΥΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΥΚΑ ΒΑΣΙΛΕΙΟΥ

Διπλωματούχου Μηχανικού Τεχνολογίας Αεροσκαφών

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Ι. ΣΙΜΙΤΖΗΣ, Ομ. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Δ. ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ, Καθηγητής Ε.Μ.

Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ, Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Φεβρουάριος 2019

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στην εργαστηριακή μονάδα των «Προηγμένων και Σύνθετων Υλικών, Νανοϋλικών, Νανοδιεργασιών και Νανοτεχνολογίας» του Τομέα ΙΙΙ της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στα πλαίσια της μεταπτυχιακής μου εργασίας για το Διατμηματικό Πρόγραμμα «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών». Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου για την ανέθεση και εκπόνηση της εργασίας σε όλους όσους συνέβαλαν στην πραγματοποίησή της και ειδικότερα:

- Στον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Λουκά Ζουμπουλάκη αρχικά για την ανάθεση της εργασίας, τις πολύτιμες συμβουλές του, το ενδιαφέρον και την υποστήριξη καθόλη την διάρκεια της εργασίας αλλά και των σπουδών μου καθόλη την παραμονή μου στο ΕΜΠ.
- Στα μέλη του προσωπικού του εργαστηρίου, την ΥΔ. Ε. Κανελλοπούλου, την Δρ. Α. Γεωργίου, τον Δρ. Σ. Σούλη, για την βοήθειά τους, την διευκόλυνση στον χειρισμό του εξοπλισμού του εργαστηρίου όπου απαιτήθηκε και κυρίως για την γνώση που έλαβα τα δύο αυτά χρόνια κοντά τους.
- Στον ΥΔ. Κώστα Βογιατζίδη, που ήταν πάντα πρόθυμος να απαντήσει σε οποιαδήποτε απορία, αλλά και την Ε.Γεωργαντζάκου για την βοήθειά τους στο εργαστήριο.
- Τους κοντινούς μου ανθρώπους, αλλά και τους συναδέλφους μου στο συνεργείο ελίκων της ΕΑΒ για την υπομονή τους όλο αυτό το διάστημα.
- Και τέλος τις συμφοιτήτριες μου Χ. Συκή και Α. Τερζάκη που από την πρώτη μέρα παραμείναμε μαζί ως ομάδα και καταφέραμε να υπερπηδήσουμε οποιαδήποτε δυσκολία.

Περίληψη

Είναι πλέον επιστημονικά και πολιτικά αναγνωρισμένο πως οι ρύποι από διάφορες βιομηχανίες έχουν συμβάλει στο φαινόμενο του θερμοκηπίου [78,79]. Οι εκπομπές των κινητήρων των αεροσκαφών, όπως το διοξείδιο του άνθρακα, τα οξειδία του αζώτου, τα οξειδία θείου κ.α, είναι όμοιες με τις υπόλοιπες εκπομπές οι οποίες συντελούν στην αλλαγή του κλίματος παγκοσμίως [80]. Οι εκπομπές στην ατμόσφαιρα οι οποίες σχετίζονται με τα αεροσκάφη έρχονται δεύτερες στην λίστα, μετά από αυτές του οδικού δικτύου. Πιο συγκεκριμένα τα στοιχεία δείχνουν πως η αεροβιομηχανία ήταν υπεύθυνη για το 2% των συνολικών εκπομπών άνθρακα και 3,5% του συνόλου της παγκόσμιας θέρμανσης [81]. Εκτός αυτών μεταξύ της δεκαετίας 1995 – 2005 οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα αυξήθηκαν κατά 45% [82], όπου έρευνα του Οργανισμού της Πολιτικής Αεροπορίας (Civil Aviation Organization) δηλώνει πως μέχρι το 2035 θα αυξηθεί κατά 150%. Λόγω των παραπάνω ερευνώνται νέες πολιτικές λειτουργίας, με την αεροβιομηχανία να εστιάζει στην μείωση των εκπομπών μέσω της *μείωσης του βάρους*, αεροδυναμικών βελτιώσεων και γενικά νέων concepts [83,84]. Έτσι για την αισθητή μείωση του βάρους, η χρήση σύνθετων υλικών στην σχεδίαση των αεροσκαφών είναι σχεδόν μονόδρομος, καθώς θεωρείται ένας σημαντικός τρόπος μείωσης των εκπομπών.

Τα προηγμένα σύνθετα υλικά, τα οποία χρησιμοποιούνται για αεροβιομηχανικές εφαρμογές είναι συνήθως συνεχόμενες ίνες άνθρακα μέσα σε μία πολυμερική μήτρα, όπου μπορούν να επιτύχουν εξαιρετικές ιδιότητες καλύτερες και από αυτές των κραμμάτων, ενώ ταυτόχρονα είναι αρκετά πιο ελαφριά [85]. Ως επακόλουθο της μείωσης του βάρους, έχουμε και την μείωση των εκπομπών ρύπων λόγω μειωμένης κατανάλωσης καυσίμων και κατεπέκταση οικονομικότερες πτήσεις. Τα σύνθετα υλικά αρχικά χρησιμοποιήθηκαν την δεκαετία του 1960 στα πολεμικά αεροσκάφη και έπειτα την δεκαετία του 1970 και στα πολιτικά, που και πάλι η χρήση τους δεν ήταν εκτενή, καθώς το μεγαλύτερο ποσοστό του αεροσκάφους αποτελούσαν από κράματα μετάλλων [86]. Αυτό βέβαια δεν άργησε να αλλάξει και ήδη από τις αρχές της δεκαετίας του 2000 τα σύνθετα αποτελούσαν μεγάλο κομμάτι της κύριας δομής του αεροσκάφους.

Έτσι η νέα γενιά πολιτικών αεροσκαφών, όπως το Airbus 380, το Boeing 787 και τα Bombardier C Series, αποτελούνται από σύνθετα υλικά ακόμα και στην κύρια δομή τους. Αυτό θα επιφέρει κάποιες διαφορές στις διαδικασίες συντήρησης, επισκευής και πρόβλεψης, τόσο βραχυπρόθεσμα, όσο και μακρυπρόθεσμα. Βραχυπρόθεσμα, νέες τεχνικές χρειάζονται για την συντήρηση, την επίβλεψη και την αντιμετώπιση των ζημιών που τα αεροσκάφη παθαίνουν καθ'όλη την διάρκεια της ζωής τους, όπως επίσης και η ανάγκη για ποιοτικούς ελέγχους των σύνθετων αυτών εξαρτημάτων. Καθώς αυτά τα αεροσκάφη μεγαλώνουν, είναι λογικό πως θα υπόκεινται σε φυσιολογική φθορά και θα υποβάλλονται σε ελέγχους C και D για την διατήρηση της αξιοπλοΐας τους. Στο σημείο αυτό της ζωής τους θα ήταν ιδανικό να πραγματοποιούνται αποτελεσματικοί και όσο το δυνατόν οικονομικότεροι έλεγχοι συντήρησης και επισκευής ούτως ώστε να μειώνεται το συνολικό κόστος ζωής του αεροσκάφους [87].

Από δομικής πλευράς, τα σύνθετα υλικά έχουν πολλά πλεονεκτήματα όπως υψηλές αντοχές συγκριτικά με το βάρος τους (weight to strength ratio), υψηλή ακαμψία, υψηλές αντοχές στις καταπονήσεις, αντοχή στην διάβρωση, διαχειρισιμότητα – μορφοποίηση, προσαρμοσμένες μηχανικές ιδιότητες και χαμηλή θερμική διαστολή [88].

Από οικονομικής πλευράς και ασφάλειας όμως, υπάρχουν κάποιες προκλήσεις για την βιομηχανία των συνθέτων όπως:

- η μείωση του κόστους των πρώτων υλών αλλά και της κατασκευής τους,
- η εγγυημένη ποιότητα παρασκευής,
- η αποτροπή των ζημιών εν ώρα λειτουργίας,

- η ανάπτυξη αποτελεσματικών τεχνικών σύνδεσης,
- ο σχεδιασμός αξιόπιστων κανόνων σχεδίασης, και
- η βελτίωση των τεχνικών συντήρησης και επισκευής [89,90].

Έτσι για να υπερνικηθούν αυτές οι προκλήσεις, η έρευνα και η ανάπτυξη στα σύνθετα υλικά έχει αυξηθεί ιδιαίτερα τόσο σε ακαδημαϊκό όσο και βιομηχανικό επίπεδο.

Στην παρούσα λοιπόν μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκε η κατασκευή σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας με μέσο ενίσχυσης ίνες άνθρακα. Τα σύνθετα υλικά που κατασκευάστηκαν είχαν ως μήτρα φαινολική και εποξειδική ρητίνη με ίνες άνθρακα για μέσο ενίσχυσης. Η φαινολική ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε είναι ρητίνη νεολάκης η οποία κατασκευάστηκε στο εργαστήριο μέσω σταδιακού πολυμερισμού μεταξύ φαινόλης και φορμαλδεΐδης παρουσία οξέος με την φορμαλδεΐδη να βρίσκεται σε υποστοιχειομετρική αναλογία, ενώ ο σκληρυντής της ήταν η εξαμεθυλενοτετραμίνης (HEXA) σε αναλογία 7:2. Αρχικά έγινε διαβροχή των ινών άνθρακα με διάλυμα της μη σκληρυνμένης ρητίνης σε μίγμα διαλυτών (μεθανόλη – νερό σε αναλογία 80-20% v/v), ενώ μετά ακολούθησε σκλήρυνση της ρητίνης πάνω στις ίνες για την τελικά δημιουργία φύλλων "pre-preg". Εν συνεχεία, τα φύλλα αυτά με την κατάλληλη ποσότητα σκληρυνόμενης μήτρας νεολάκης, διαστρωματώθηκαν σε καλούπι και μορφοποιήθηκαν χωρίς πίεση στους 160°C για περίπου 20 λεπτά, ενώ με πίεση 9 MPa στην ίδια θερμοκρασία και για μία ώρα. Τέλος ακολούθησε μετασκλήρυνση στο πυριαντήριο για τρεις ώρες στους 140°C.

Αντιθέτως η εποξειδική ρητίνη ήταν του εμπορίου της εταιρείας NEOTEX και πιο συγκεκριμένα η EPOXOL 2004 A FLUID με σκληρυντή τον EPOXOL 2004 B FAST σε αναλογία 100:18. Τέλος οι ίνες άνθρακα ήταν υψηλής αντοχής εφελκυσμού της, οι Tenax HTS40 24k / 1600 tex, όπου πρίν την δημιουργία του σύνθετου υλικού προδιαποτίστηκαν σε ιδιοκατασκευή στο εργαστήριο από 295gr ρητίνης μαζί με τον σκληρυντή, ενώ σκληρύνθηκαν στο πυριαντήριο σε θερμοκρασία 60°C για μία ώρα. Τέλος τα pre-preg φύλλα μαζί με κατάλληλη ποσότητα ρητίνης διαστρωματώθηκαν και αυτά στο καλούπι για 11.5 λεπτά χωρίς πίεση στους 60°C και για άλλα 25 λεπτά με πίεση 9 MPa στην ίδια θερμοκρασία. Η μετασκλήρυνση διήρκησε τρεις ώρες στους 40°C.

Στην συνέχεια μερικά δοκίμια υπέστησαν καταπονήσεις με σκοπό την μέτρηση των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Άλλα πάλι, αφού πρώτα καταπονήθηκαν, επισκευάστηκαν και τελικά μετρήθηκαν και σε αυτά οι μηχανικές ιδιότητες. Με τον τρόπο αυτό λήφθηκε μία εικόνα για το πως επηρεάζονται οι μηχανικές ιδιότητες στα σύνθετα υλικά αναλογά με το αν αυτά είναι στην αρχική τους μορφή, "τραυματισμένα" ή επισκευασμένα. Με τον τρόπο αυτό βρέθηκε ποσοστιαία πόσο μειώθηκαν οι αντοχές σε ένα τραυματισμένο δοκίμιο συγκριτικά με το κανονικό, ή πόσο αυξήθηκαν κατά την επισκευή ενός τραυματισμένου δοκιμίου, βγάζοντας έτσι συμπεράσματα αναφορικά με το αν τα επισκευασμένα σύνθετα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ξανά καλύπτοντας όλες τις προδιαγραφές για τις οποίες και αρχικά είχαν δημιουργηθεί.

Abstract

Nowadays is well known that pollutants from various industries have contributed to the greenhouse effect [78, 79]. Emissions of aircraft engines, such as carbon dioxide, nitrogen oxides, sulfur oxides, etc., are similar to other emissions that contribute to global climate change [80]. Airborne emissions are second on the list after road emissions. More specifically, data shows that the aerospace industry was responsible for 2% of total carbon emissions and 3.5% of global warming [81]. In addition, between 1995 and 2005, carbon dioxide emissions increased by 45% [82], where from a survey by the Civil Aviation Organization indicates that this will increase by 150% by 2035. As a result, new operational policies are being explored, with the aerospace focusing on reducing emissions through weight reduction, aerodynamic improvements and in general new concepts [83, 84]. Thus, for the significant reduction in weight, the use of composite materials in aircraft design is almost one-way, as it considered an important way to reduce emissions.

Advanced composite materials used for aero-mechanical applications are usually CFRP, where they can achieve excellent properties better than those of the alloys while at the same time they are much lighter [85]. As a result, of the reduction in weight, there is also a reduction in pollutant emissions due to reduced fuel consumption and more economical flights. Composite materials initially used in the 1960s on fighter planes and later in the 1970s in civil aviation, again the use of them was not extensive, as the majority of aircrafts consisted of metal alloys [86]. This, of course, did not change, until the early 2000s where composites were a major part of the aircraft's main structure.

So, the new generation of civil aircrafts, such as the Airbus 380, the Boeing 787 and the Bombardier C Series, are composed of composite materials even in their main structure. But, these changes will result in some differences in maintenance, repair and prediction procedures, both in the short term and in the long run. In the short term, new techniques needed to maintain, monitor and deal with damage to aircrafts throughout their lives, as well as the need for quality control of these composite components. As these aircraft are growing, it is logical that they will be physically damaged and will be subjected to C and D checks to maintain their airworthiness. At this point in their lives, it would be ideal to carry out effective and cost-effective maintenance and repair checks to reduce the total life cost of the aircraft [87].

From a structural point of view, composite materials have many advantages such as weight to strength ratio, high stiffness, high stress resistance, corrosion resistance, manageability - molding, adapted mechanical properties and low thermal expansion [88].

From a financial and security point of view, however, there are some challenges for the composite industry, such as:

- Reducing the cost of raw materials and their construction,
- Guaranteed manufacturing quality,

- Prevent damage during operation,
- Development of effective connection techniques,
- Designing reliable design rules, and
- Improving maintenance and repair techniques [89, 90].

In order to overcome these challenges, research and development in composite materials has increased particularly at academic and industrial level.

In this postgraduate thesis, we studied the manufacture of carbon fiber reinforced polymer composites. The composite materials that constructed were phenolic and epoxy resin matrices with carbon fiber for reinforcement. The phenolic resin used is a novolac resin, which made in the laboratory by gradual polymerization between phenol and formaldehyde in the presence of an acid with formaldehyde being in a substoichiometric ratio while its hardener was hexamethylenetetramine (HEXA) in a 7: 2 ratio. Initially, the carbon fibers were wetted with a solution of the uncured resin in a solvent mixture (methanol / water at 80-20% v / v), followed by curing the resin on the fibers, making pre-preg sheets. Thereafter, these sheets with the appropriate amount of cured novolac matrix layered and molded without pressure at 160°C for about 20 minutes, while with pressure of 9 MPa at the same temperature, for another hour. Finally, post-curing in the oven lasted three hours at 140°C.

On the contrary, the epoxy resin was from NEOTEX and more specifically EPOXOL 2004 A FLUID with hardener EPOXOL 2004 B FAST in a ratio of 100: 18. Finally, as carbon fibers Tenax HTS40 24k / 1600 tex were used, whilst prior to the production of the composite material, they were pre-impregnated in 295gr of resin together with the hardener while curing in the oven at 60°C for one hour. Finally, the pre-preg sheets together with an amount of resin placed in the mold for 11.5 minutes without pressure at 60°C and for another 25 minutes at a pressure of 9 MPa at the same temperature. Post-curing lasted three hours at 40°C.

Several test pieces subsequently stressed to measure their mechanical properties. Again, once they stressed, they repaired and finally their mechanical properties measured. In this way, a general picture had taken about how the mechanical properties of composite materials affected, whether they are in their original form, "injured" or repaired. In this way, it was found the percentages of resistance to a wounded specimen as compared to a normal one, or how much they increased during the repair of an injured specimen. Thus drawing conclusions as to whether the repaired composite materials may be reused and meet all the original specifications that they once had.

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη	4
Abstract.....	6
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	12
1.Εποξειδικές Ρητίνες (Epoxy Resins)	1
1.1.Γενικά.....	1
1.2 Κατηγορίες εποξειδικών ρητινών	3
1.2.1 Διγλυκιδικός αιθέρας της δισφαινόλης-A (DGEBA).....	3
1.2.2 Κυκλοαλιφατικές εποξειδικές ρητίνες (CAE)	3
1.2.3 Τριδραστικές εποξειδικές ρητίνες.....	4
1.2.4 Τετραδραστικές εποξειδικές ρητίνες	4
1.2.5 Εποξειδικές ρητίνες νεολάκης	5
1.2.6 Βιοσυνθετικές εποξειδικές ρητίνες	5
1.2.7 Εποξειδικές ρητίνες που περιέχουν φθόριο	5
1.2.8 Εποξειδικές ρητίνες που περιέχουν φώσφορο	5
1.2.9 Εποξειδικές ρητίνες που περιέχουν πυρίτιο	6
1.3 Δομή των εποξειδικών ρητινών.....	6
1.4 Διαδικασία Σκλήρυνσης.....	7
1.4.1 Σκληρυντής τύπου αμίνη	7
1.4.2 Αλκαλικός σκληρυντής.....	7
1.4.3 Ανυδρικός σκληρυντής.....	8
1.4.4 Καταλυτικός σκληρυντής	8
1.4.5 Σκλήρυνση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.....	8
1.4.6 Σκλήρυνση μέσω θέρμανσης.....	9
1.4.7 Σκλήρυνση φωτός	9
1.5 Ιδιότητες Εποξειδικών Ρητινών	9
1.6 Εφαρμογές Εποξειδικών Ρητινών	10
1.6.1 Χρώματα και επικαλυπτικά	10
1.6.2 Συγκολλητικά (adhesives).....	10
1.6.3 Βιοχημικά εργαλεία.....	10
1.6.4 Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά συστήματα	10
1.6.5 Ναυτιλία.....	11

1.6.6 Βιοϊατρική	11
1.6.7 Αεροδιαστημική βιομηχανία	11
1.6.8 Μέσα ψυχαγωγίας.....	11
2. Φαινολικές Ρητίνες (Phenolic Resins).....	12
2.1 Ρεζόλες.....	13
2.2 Νεολάκη.....	14
2.3 Διαφορές μεταξύ νεολάκης και ρεζόλης	15
2.4 Σκλήρυνση φαινολικών ρητινών	16
2.5 Χαρακτηρισμός της φαινολικής ρητίνης	16
2.6 Ιδιότητες φαινολικών ρητινών	17
2.7 Εφαρμογές.....	17
3. Μέσα Ενισχύσεως με Μορφή Ίνας.....	19
3.1 Άνθρακας	19
3.2 Γενικά για τις ίνες άνθρακα	19
3.3 Κατηγορίες ινών άνθρακα	20
3.4 Παραγωγή Ινών Άνθρακα	21
3.4.1 Παραγωγή από πολυακρυλονιτρίλιο.....	21
3.4.1.1 Μέθοδοι οξειδωσης – σταθεροποίησης	23
3.4.1.2 Ανθρακοποίηση	24
3.4.1.3 Γραφίτοποίηση	24
3.4.2 Παραγωγή από κυτταρίνη	25
3.4.3 Παραγωγή από πίσσα.....	25
3.4.4 Προσανατολισμός της ίνας.....	26
3.5 Δομή ινών άνθρακα	27
3.6 Ιδιότητες ινών άνθρακα.....	30
3.7 Εφαρμογές.....	31
4.Σύνθετα Υλικά.....	32
4.1 Γενικά περί σύνθετων υλικών.....	32
4.2 Πλεονεκτήματα των σύνθετων υλικών	34
4.3 Ανακύκλωση σύνθετων υλικών	35
4.4 Οικονομικά στοιχεία σύνθετων υλικών.....	36
4.5 Κατηγορίες σύνθετων υλικών.....	37

4.6 Κατασκευαστικοί μέθοδοι	39
4.7 Μηχανικές ιδιότητες	42
4.7.1 Δοκιμασία κάμψεως	43
4.7.2 Δοκιμασία διατμήσεως	43
4.8 Συντήρηση σύνθετων υλικών	44
4.8.1 Πηγές Θερμότητας	44
4.8.2 Διαδικασίες επίστρωσης	45
4.8.3 Επισκευή σύνθετου υλικού τύπου sandwich	47
4.8.4 Επισκευή στους θόλους των ραντάρ (Radome) των Αεροσκαφών	50
4.8.5 Επισκευή συμπαγούς σύνθετου υλικού	51
4.9 Εφαρμογές σύνθετων υλικών	53
4.9.1 Εφαρμογές σύνθετων υλικών ινών άνθρακα	53
4.9.2 Εφαρμογές σύνθετων υλικών στην αυτοκινητοβιομηχανία	54
4.9.3 Εύρος εφαρμογών σύνθετων υλικών	55
4.9.4 Εφαρμογές σύνθετων στην αεροπορική βιομηχανία	57
5. Σκοπός της Εργασίας	61
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	63
6. Κατασκευή Σύνθετων Υλικών Ινών Άνθρακα	64
6.1 Πρώτες ύλες	64
6.2 Πειραματική διαδικασία	64
6.3 Διαδικασία κατασκευής σύνθετου υλικού φαινολικής ρητίνης (νεολάκης) με ίνες άνθρακα	65
6.3.1 Παραγωγή νεολάκης	65
6.3.2 Προδιαπότιση ινών άνθρακα με διάλυμα νεολάκης	67
6.3.3 Σκλήρυνση ινών	68
6.3.4 Μορφοποίηση σε θερμοπρέσα	69
6.4 Κατασκευή σύνθετου υλικού εποξειδικής ρητίνης με ίνες άνθρακα	72
6.4.1 Προδιαπότιση και περιτύλιξη ινών άνθρακα	72
6.4.2 Σκλήρυνση ινών	72
6.4.3 Μορφοποίηση σε θερμοπρέσα	73
7. Επεξεργασία δοκιμίων	75
8. Αποτελέσματα κατασκευής σύνθετων υλικών	77
9. Μέτρηση μηχανικών ιδιοτήτων	78

9.1 Αντοχή σε κάμψη	78
9.2 Αντοχή σε διάτμηση.....	79
9.3 Αποτελέσματα και σχολιασμός	80
10. Συμπεράσματα – Προτάσεις	84
10.1 Συμπεράσματα.....	84
10.2 Προτάσεις για το μέλλον	84
Βιβλιογραφία	86
Βιογραφικό Σημείωμα	93

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.Εποξειδικές Ρητίνες (Epoxy Resins)

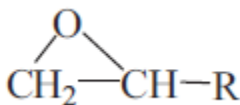
1.1.Γενικά

Είναι δεδομένο πως τα πολυμερή είναι τα πλέον κατάλληλα φέροντα υλικά για τις ίνες του άνθρακα. Οι ρόλοι που ένα πολυμερές ως μήτρα μπορεί να έχει σε ένα σύνθετο υλικό είναι οι εξής:

- Προστασία της επιφάνειας των ινών από το εξωτερικό περιβάλλον, υγρασία, διαβρωτικά υγρά κλπ
- Μέσο διαφυγής εξωτερικών φορτίων που ασκούνται στο σύνθετο προς τις ίνες
- Συνεισφέρουν στην αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων
- Αντοχή συνθέτου σε διάφορες θερμοκρασίες ανάλογα με το είδος της μήτρας
- Διακοπή της διάδοσης ρωγμών που ξεκινούν από θραύση ινών.

Τέλος, μία μήτρα πρέπει να χαρακτηρίζεται από σχετική ολκιμότητα, ανθεκτικότητα, να έχει μεγαλύτερο σημείο τήξης από την μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας του σύνθετου υλικού και να είναι και σχετικά εύκαπτη [1].

Ως εποξειδικές ορίζονται τα προπολυμερή χαμηλού μοριακού βάρους οι οποίες αποτελούνται από τουλάχιστον έναν εποξειδικό δακτύλιο της μορφής [8]:



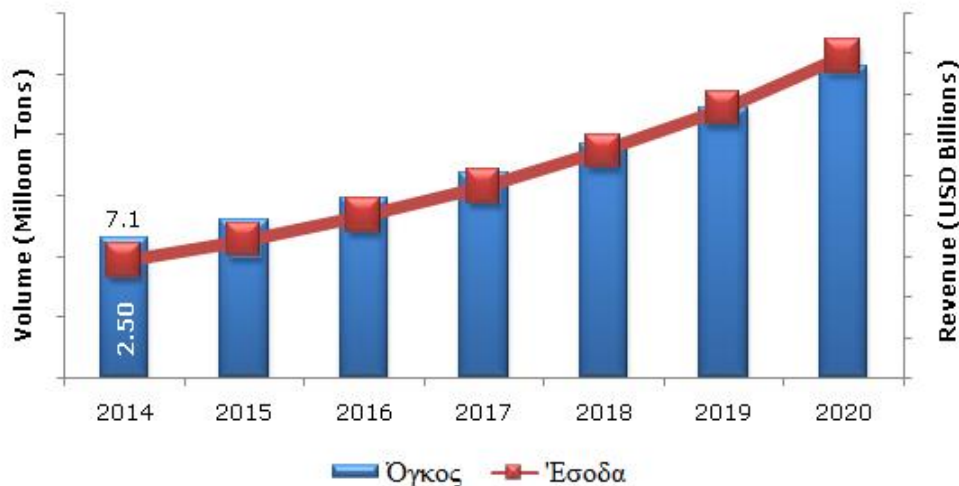
Οι εποξειδικές είναι θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες, οι οποίες σκληραίνουν με την διαδικασία της σκλήρυνσης και με την χρήση διάφορων σκληρυντών. Οι ιδιότητες αυτών εξαρτώνται από τον συνδιασμό του είδους της ρητίνης και των σκληρυντών.

Γενικά οι εποξειδικές ρητίνες χωρίς να έχουν υποστεί την διαδικασία της σκλήρυνσης έχουν κακές μηχανικές και χημικές ιδιότητες. Όμως μετά την διαδικασία της σκλήρυνσης (curing), ή ζελαρίσματος, με κατάλληλους σκληρυντές αποκτούν διασταυρωμένες δομές τριών διαστάσεων, έχοντας ως αποτέλεσμα την αισθητή βελτίωση των ιδιοτήτων τους. Σκλήρυνση ή ζελάρισμα ορίζεται ως ο χρόνος που απαιτείται για να αλλάξει δραματικά η ιξωδοελαστική κατάσταση [2].

Οι εποξειδικές ρητίνες έκαναν την εμφάνιση για πρώτη φορά το 1934 από τον Paul Schlack στην Γερμανία, όπου ανέφερε την συμπύκνωση εποξειδίων και αμινών [3]. Εν συνεχεία το 1943 ο Pierre Castan ανακάλυψε τις εποξειδικές ρητίνες με βάση τη δισφαινόλη Α, το έργο του οποίο είχε άδεια από την Ciba, Ltd της Ελβετίας όπου τελικά το 2003 πωλήθηκε και έγινε η μονάδα Advanced Materials της Huntsman Corporation των Ηνωμένων Πολιτειών [4]. Τέλος, το 1946 η εταιρεία Devoe & Raynolds κατοχύρωσε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας ρητίνη η οποία προέρχεται από δισφαινόλη Α και επιχλωροδρίνη. Η εταιρεία εν συνεχεία πωλήθηκε στην Shell Chemical, ενώ τώρα ανήκει στην Hexion Inc [5].

Τα πρώτα βήματα εμπορευματοποίησης της εποξειδικής ρητίνης γίνανε στις αρχές του 1950. Λόγω των τέλειων μηχανικών ιδιοτήτων τους, την υψηλή συγκολλητικότητα σε πλήθος υλικών και με καλές θερμικές και χημικές ιδιότητες, οι εποξειδικές χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές είτε ως σύνθετα υλικά, κόλλες, και επιστρώσεις (coatings) υψηλών προδιαγραφών [9].

Έτσι έχουν καθιερωθεί ως μία από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες ομάδες υψηλής απόδοσης υλικών, φθάνοντας τους 2.5 εκατομμύρια τόνους το 2014, με τα έσοδα της παγκόσμιας αγοράς να υπολογίζονται στα 7.1 δις δολάρια [6]. Το ευρύ φάσμα ιδιοτήτων τους έχει καταστήσει την χρήση τους αποδοτική σε όλους σχεδόν τους τομείς βιομηχανικών και καθημερινών εφαρμογών. Συναντώνται λοιπόν σε διάφορα προϊόντα, από υλικά συσκευασίας μέχρι εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων όπως στην αεροναυπηγική και την διαστημική βιομηχανία, αλλά και σε εφαρμογές ηλεκτρονικών κυκλωμάτων κ.α.



Πηγή: Zion Research Analysis 2015

Οι εποξειδικές ρητίνες υπάρχουν σε διάφορες μορφές, ενώ είναι από τα πιο αποτελεσματικά είδη κολλητικών ουσιών και βαφών αδιαβροχοποίησης, καθώς επίσης και υψηλής απόδοσης υλικό για μήτρα στα σύνθετα υλικά [7]. Συγκριτικά με τις πολυεστερικές ρητίνες που χρησιμοποιούνται και αυτές αρκετά, οι εποξειδικές παρέχουν καλύτερη αντίσταση στο νερό, υψηλότερες μηχανικές αντοχές καθώς και μικρότερη συρρίκνωση κατά την στερεοποίηση. Όμως, όπως είναι λογικό το κόστος αυτών είναι αρκετά μεγαλύτερο από αυτό των πολυεστερικών με την διαφορά αυτή να αυξάνει όσο πιο εξεζητημένη είναι η χρήση.

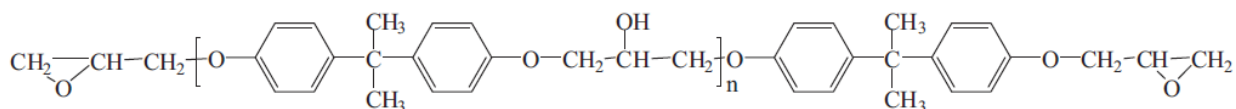
Για την διαδικασία στερεοποίησης των εποξειδικών ρητινών απαιτείται η προσθήκη σκληρυντή και συνήθως ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας, με ένα θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 60° και 150°C. Υπάρχουν βέβαια και ρητίνες οι οποίες είναι ψυχρής στερεοποίησης, μεταξύ 20° και 25°C, έχουν όμως χαμηλότερες μηχανικές ιδιότητες από τις προηγούμενες, ενώ απαιτείται και μεγαλύτερος χρόνος σκλήρυνσης.

Τέλος μερικές από τις τεχνικές παραγωγής θερμοσκληρυνόμενων ρητινών είναι το press molding, filament winding, pultrusion και autoclave molding.

1.2 Κατηγορίες εποξειδικών ρητινών

1.2.1 Διγλυκιδικός αιθέρας της δισφαινόλης-A (DGEBA)

Η πιο εμπορική εποξειδική ρητίνη είναι ο διγλυκιδικός αιθέρας της δισφαινόλης-A (diglycidyl ether of bisphenol-A), ο οποίος παρασκευάζεται με την συμπύκνωση επιχλωριδρίνης με κάποιο βασικό καταλύτη. Στο σχήμα 1.1 φαίνεται η χημική δομή του DGEBA. Οι ιδιότητες της ρητίνης αυτής εξαρτώνται από τον αριθμό των επαναλαμβανόμενων μερών. Τα μόρια χαμηλού μοριακού βάρους τείνουν να είναι υγρά ενώ αυτά με υψηλότερο έχουν μεγαλύτερο ιξώδες ή είναι στερεά [10,11].

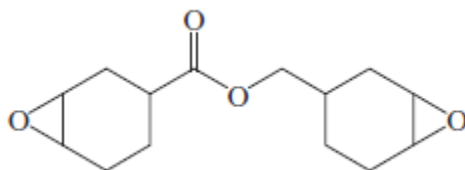


Σχήμα 1.1 Χημική δομή του DGEBA

Ο Yang σύνθεσε μία χαμηλής πυκνότητας εποξειδική ρητίνη μέσω της αντίδρασης πολυαιθυλενογλυκόλης και DGEBA εποξειδικής. Η εποξειδική αυτή ρητίνη υπέστη σκλήρυνση με την χρήση ενός κατιοντικού φωτοεκκινητή υπό UV ακτινοβολία, με ποσοστό σκλήρυνσης μεγαλύτερο του 90% μέσα σε μόλις 40 δευτερόλεπτα [12]. Ενώ ο Czub σύνθεσε υψηλού μοριακού βάρους εποξειδικές ρητίνες από τροποποιημένα φυσικά έλαια και δισφαινόλη-A. Το αποτέλεσμα αυτού ήταν ρητίνες με πολύ υψηλό ιξώδες [13]. Τέλος ο Wu συνέθεσε συμπολυμερές ρευστοποιημένου μπαμπού – δισφαινόλης-A, όπου η σκλήρυνση του επιτυγχάνεται σε θερμοκρασία δωματίου με την προσθήκη τριεθυλενίου τετραμίνης και αυτό γιατί η σκλήρυνση είναι εξώθερμη αντίδραση [14].

1.2.2 Κυκλοαλιφατικές εποξειδικές ρητίνες (CAE)

Η κυκλοαλιφατική εποξειδική ρητίνη παρασκευάζεται από την αντίδραση του 3-κυκλοεξανυλομεθυλίου (3-cyclohexanylethylmethyl) και του 3-κυκλοεξακαρβοξυλίου (3-cyclohexenecarboxylate) με το υπεροξικό οξύ. Η χημική δομή της CAE φαίνεται στο σχήμα 1.2.



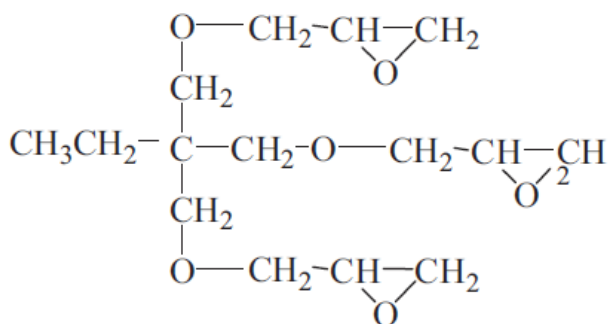
Σχήμα 1.2 Χημική δομή του CAE

Η εποξειδική αυτή ρητίνη έχει αλιφατική δομή και πλήρως κορεσμένη μοριακή δομή, η οποία συμβάλει στην εξαιρετική της αντοχή σε UV ακτινοβολία, αντοχή σε όλες τις καιρικές συνθήκες και την πάροδο του χρόνου, καλή θερμική σταθερότητα και άριστες ηλεκτρικές

ιδιότητες [15]. Οι παραπάνω ιδιότητες είναι αρκετά χρήσιμες στην κατασκευή δομικών εξαρτημάτων που χρειάζονται εφαρμογή σε περιβάλλοντα υψηλών θερμοκρασιών.

1.2.3 Τριδραστικές εποξειδικές ρητίνες

Μία τριδραστική (trifunctional) εποξειδική ρητίνη, τριμεθυλο προπανο – N – τριγλυκιδυλαιθέρα, μπορεί να παρασκευαστεί με την αντίδραση τριμεθυλοπροπανίου και επιγλωροδρίνης, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.3.

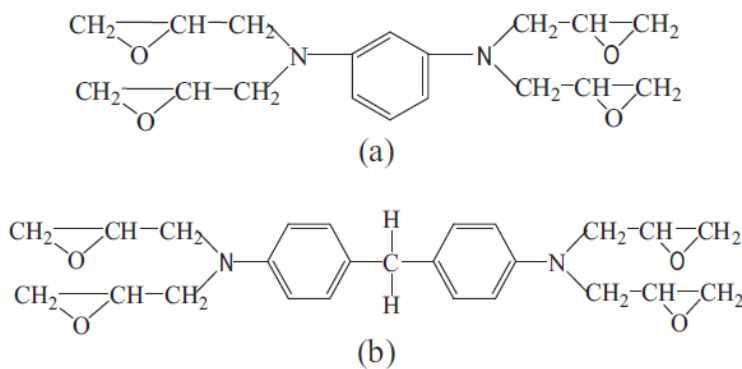


Σχήμα 1.3 Χημική δομή της ρητίνης τριμεθυλο προπανο – N – τριγλυκιδυλαιθέρα

Οι συγκεκριμένες ρητίνες είναι χαμηλού ιξώδες, μη κρυσταλλικές και μπορούν να σκληρυνθούν σε χαμηλές θερμοκρασίες.

1.2.4 Τετραδραστικές εποξειδικές ρητίνες

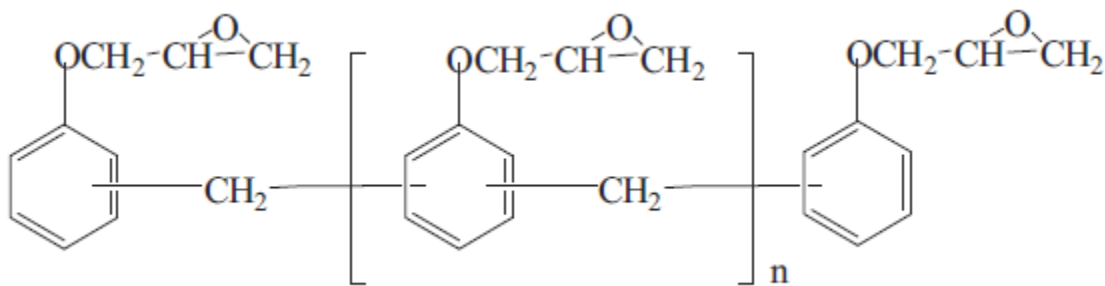
Οι τετραδραστικές εποξειδικές ρητίνες συντίθενται με αντίδραση 1,3-διαμινοβενζολίου ή 4,4-αμινοδιφαινυλομεθανίου με επιγλωροδρίνη. Στο σχήμα 1.4 βλέπουμε την δομή αυτών οι οποίες είναι πολύ δραστικές και χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπου απαιτείται αντίσταση σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι σκληρυμένες αυτές εποξειδικές ρητίνες παρουσιάζουν εξαιρετική χημική αντοχή, υψηλό μέτρο ελαστικότητας και καλή θερμική σταθερότητα.



Σχήμα 1.4 Χημική δομή τετραδραστικής εποξειδικής ρητίνης

1.2.5 Εποξειδικές ρητίνες νεολάκης

Οποιαδήποτε ρητίνη νεολάκης αντιδράσει με επιχλωρυδρίνη μπορεί να μετατραπεί και σε εποξειδική ρητίνη, ενώ οι πιο κοινές είναι αυτές που περιέχουν 2 με 6 φαινολικά υδροξύλια [16]. Αυτές είναι εξαιρετικά παχύρρευστες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, παρουσιάζουν όμως πολύ απότομη μείωση του ιξώδους τους ανάλογα με την θερμοκρασία έχοντας έτσι την δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν χωρίς διαλύτη. Η δομή τους φαίνεται στο σχήμα 1.5.



Σχήμα 1.5 Χημική δομή εποξειδικής ρητίνης νεολάκης

1.2.6 Βιοσυνθετικές εποξειδικές ρητίνες

Πολυμερή τα οποία προέρχονται από ανανεώσιμους φυσικούς πόρους όπως είναι το άμυλο, οι υδατάνθρακες, οι πρωτεΐνες, τα λίπη, έλαια κλπ έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω του χαμηλού τους κόστους και της αποσύνθεσής τους.

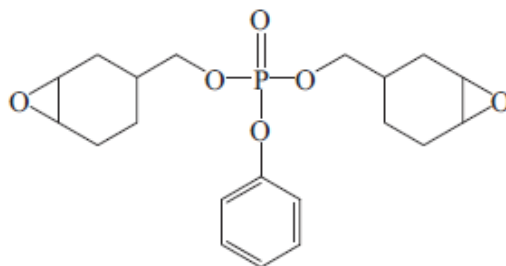
1.2.7 Εποξειδικές ρητίνες που περιέχουν φθόριο

Η χρήση φθοριωμένων μονομερών και oligομερών για την τροποποίηση εποξειδικών ρητινών είναι ελκυστική επειδή η παρουσία φθορίου προσδίδει μοναδικά χαρακτηριστικά, όπως εξαιρετική χημική αντοχή, χαμηλό συντελεστή τριβής, χαμηλή διηλεκτρική σταθερά, χαμηλή απορρόφηση νερού και μεγάλο εύρος θερμοκρασίας χρήσης [17].

1.2.8 Εποξειδικές ρητίνες που περιέχουν φώσφορο

Οι ενώσεις φωσφόρου θα μπορούσαν να προσδώσουν πολύ καλό χαρακτήρα επιβραδυντικού φλόγας σε εποξειδικές ρητίνες μέσω αναστολής της φλόγας στην αέρια φάση. Έχει επίσης βρεθεί πως παράγουν λιγότερα τοξικά αέρια και καπνό από ενώσεις που περιέχουν αλογόνο. Η ενσωμάτωση ομοιοπολικά συνδεδεμένου φωσφόρου σε εποξειδικές ρητίνες θα μπορούσε να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας ενώσεις οξιρανίου που περιέχουν φωσφόρο.

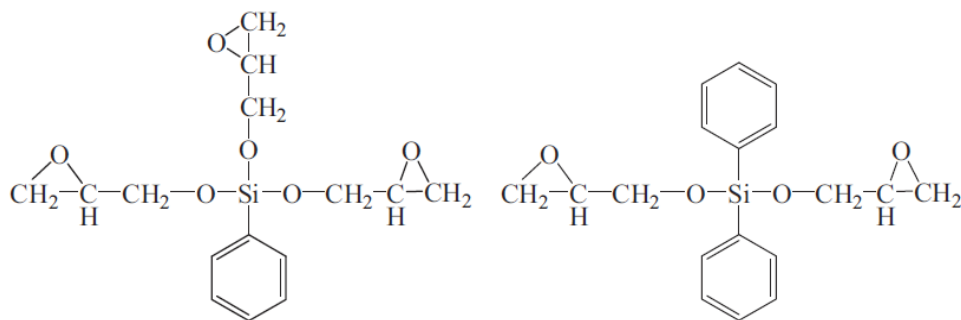
Ο Liu συνέθεσε ρητίνες που περιέχουν φώσφορο φιλικές προς το περιβάλλον που χρησιμοποιούνται ως υλικά πακεταρίσματος ηλεκτρονικών, σχήμα 1.6. Οι σκληρυμένες αυτές ρητίνες ήταν διαφανείς με μεγάλη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g περίπου 220°C και αρκετά καλές μηχανικές ιδιότητες [18].



Σχήμα 1.6 Χημική δομή εποξειδικής ρητίνης που περιέχει φώσφορο

1.2.9 Εποξειδικές ρητίνες που περιέχουν πυρίτιο

Το πυρίτιο θεωρείται ένα φιλικό προς το περιβάλλον επιβραδυντικό φλόγας επειδή έχει τις λιγότερο επιβλαβείς επιπτώσεις στο περιβάλλον από τα υπόλοιπα υλικά. Οι σκληρυμένες αυτές ρητίνες έχουν μέτρια τιμή T_g και πολύ υψηλή τιμή δείκτη περιορισμού οξυγόνου (limited oxygen index, LOI), σχήμα 1.7 [19].



Σχήμα 1.7 Χημική δομή εποξειδικής που περιέχει πυρίτιο

1.3 Δομή των εποξειδικών ρητινών

Οι εποξειδικές ρητίνες χαρακτηρίζονται ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε εποξειδικές ομάδες, το λεγόμενο και "εποξειδικό ισοδύναμο" ή "εποξειδικό ισοδύναμο βάρος" το οποίο ορίζεται ως η μάζα της ρητίνης σε γραμμάρια που περιέχει ένα γραμμοϊσοδύναμο εποξειδικών δακτυλίων. Επίσης χρησιμοποιείται και ο όρος "εποξειδικός βαθμός" ο οποίος αντιπροσωπεύει το κλάσμα εποξειδικών ομάδων ανά 100gr ρητίνης.

Για την μέτρηση του εποξειδικού βαθμού μπορεί να χρησιμοποιηθεί υπέρυθη φασματοσκοπία. Η περιοχή απορρόφησης για τις ακραίες εποξειδικές ομάδες είναι 11,4-12,4 μm , ενώ οι εσωτερικές ομάδες απορροφούν μεταξύ 11,8-12,9 μm . Παρόλα αυτά η πιο κοινή μέθοδος χαρακτηρισμού γίνεται με την προσθήκη υδραλογόνου το οποίο καταναλώνεται διασπώντας τον εποξειδικό δακτύλιο και σχηματίζοντας αλκοολική ομάδα και αλογόνο ως υποκαταστάτες στα δύο άτομα άνθρακα. Μέσω τιτλοδότησης μετράτε και το ποσό του υδραλογόνου που δεν έχει αντιδράσει και υπολογίζεται το εποξειδικό ισοδύναμο [16].

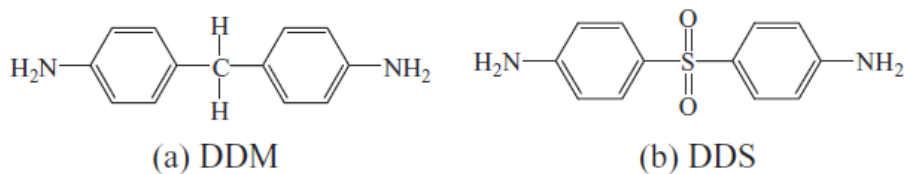
1.4 Διαδικασία Σκλήρυνσης

Η διαδικασία της σκλήρυνσης είναι μία αντίδραση πολυμερισμού κατά την οποία δημιουργούνται διασταυρώσεις πλέγματος μεταξύ των μορίων της ρητίνης και του σκληρυντή. Κατά την πορεία της σκλήρυνσης το μίγμα ρητίνης – σκληρυντή που αρχικά είναι μία υγρή μάζα, σταδιακά διέρχεται από μία κατάσταση πήγματος, αρχίζει να ζελάρει, στην οποία το υλικό καθίσταται δύσχυστο στην επεξεργασία του και έπειτα ακολουθεί η πλήρης σκλήρυνση έχοντας τελικά ένα θερμοσκληρυνμένο πολυμερές. Τα χρονικά σημεία στα οποία παρατηρείται η αλλαγή της κατάστασης αυτής από υγρή σε στερεά, εξαρτάται από την θερμοκρασία, την αναλογία ρητίνης-σκληρυντή και επηρεάζουν και τις τελικές ιδιότητες του προϊόντος [20].

Η σκλήρυνση μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους σκληρυντές όπου οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι είναι οι αμίνες. Οι σκληρυντές επιταγχύνουν και ελέγχουν την αντίδραση σκλήρυνσης της εποξειδικής ρητίνης. Η αντίδραση αυτή είναι μη αντιστρεπτή, ενώ η κινητική και η T_g εξαρτώνται από την μοριακή δομή του σκληρυντή [21]. Οι σκληρυντές χωρίζονται σε τύπου αμίνης όπου χρησιμοποιούνται περισσότερο, αλκαλικούς, ανυδρίτες και καταλύτες, σύμφωνα με την χημική τους σύνθεση.

1.4.1 Σκληρυντής τύπου αμίνη

Η αντίδραση του εποξειδικού δακτυλίου με την αμινομάδα αποτελεί την πιο σημαντική αντίδραση σκλήρυνσης σε ήπιες θερμοκρασίες και μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε τρεις κύριες κατηγορίες: αλειφατικές, αρωματικές και κυκλοαλειφατικές αμίνες. Στο σχήμα 1.8 φαίνεται η χημική δομή του 4,4' διαμινοδιφαινυλομεθάνιο (DDM) και του 4,4' διαμινοδιφαινυλοσουλφόνιο (DDS) [22].



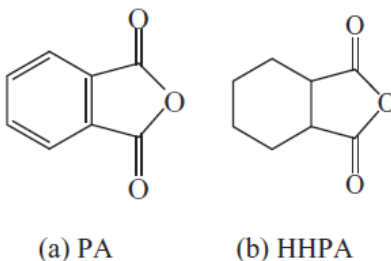
Σχήμα 1.8 Χημική δομή DDM και DDS

1.4.2 Αλκαλικός σκληρυντής

Οι αλκαλικοί σκληρυντές μπορούν να διαιρεθούν σε ιμιδαζόλες και τριτοταγείς αμίνες. Οι ιμιδαζόλες χρησιμοποιούνται κυρίως ως επιταχυντές σε αντιδράσεις μεταξύ εποξειδικών ρητινών και άλλων μέσων σκλήρυνσης ή να χρησιμοποιηθούν και ως ο μοναδικός παράγοντας σκλήρυνσης [23]. Οι τριτοταγείς αμίνες χρησιμοποιούνται επίσης συνήθως ως επιταχυντές για άλλους παράγοντες σκλήρυνσης εποξειδικής ρητίνης. Συνήθως χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με αμίνες, πολυαμίδια, αμιδοαμίνες, μερκαπτάνες, πολυσουλφίδια και ανυδρίτες για να επιταχύνουν την αντίδραση ρητίνης-σκληρυντή. Προσφέρουν επίσης μεγάλη διάρκεια ζωής αποθήκευσης σε θερμοκρασία δωματίου.

1.4.3 Ανυδριτικός σκληρυντής

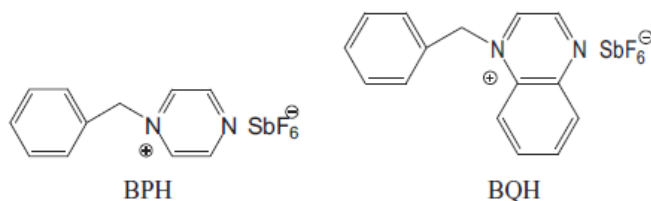
Οι ανυδριτικοί σκληρυντές έχουν εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες, καλή χημική αντοχή και καλές φυσικές ιδιότητες. Οι σκληρυντές αυτοί έχουν πολύ μεγάλους χρόνους ζωής. Η σκλήρυνση με την χρήση ανυδρίτη συνήθως καταλύεται από αμίνη [24]. Οι πιο συνηθισμένοι ανυδρίτες περιλαμβάνουν φθαλικό ανυδρίτη (PA), 3,4,5,6-τετραϋδροφθαλικό ανυδρίτη (3,4,5,6-THPA), μεθυλοτετραϋδροφθαλικό ανυδρίτη (MTHPA), εξαϋδροφθαλικό ανυδρίτη (HHPA), μεθυλοεξαϋδροφθαλικό ανυδρίτη (MHHPA), κλπ. Το σχήμα 1.9 δείχνει τις χημικές δομές των PA και HHPA.



Σχήμα 1.9 Χημική δομή PA και HHPA

1.4.4 Καταλυτικός σκληρυντής

Οι καταλυτικοί σκληρυντές είναι αδρανείς υπό φυσιολογικές συνθήκες, όπως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε εσωτερικό φωτισμό, όμως δραστηριοποιούνται με εξωτερική διέγερση, όπως θέρμανση ή φωτοδιάχυση. Η σκλήρυνση προχωρεί με κατιονικό πολυμερισμό που ξεκινά από τον καταλυτικό παράγοντα σκλήρυνσης. Η χρήση καταλυτικών υλικών σκλήρυνσης αυξάνει την σταθερότητα αποθήκευσης και το κατεργασιμότητα των εποξειδικών ρητινών. Οι καταλυτικοί παράγοντες σκλήρυνσης μπορούν να διαιρεθούν σε βενζυλοσουλφόνιο, βενζυλπυριδίνιο, βενζυλαμμώνιο και άλατα φωσφονίου [25]. Οι χημικές δομές του εξαφθοροαντιμονικού N-βενζυλοπυραζινίου (BPH) και του εξαφθοροαντιμονικού N-βενζυλοκινόξαλινίου (BQH) φαίνονται στο Σχήμα 1.10.



Σχήμα 1.10 Χημική δομή BPH και BQM

1.4.5 Σκλήρυνση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

Η σκλήρυνση εποξειδικής ρητίνης που λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου χρησιμοποιεί και τους αντίστοιχους σκληρυντές, όπως αλειφατικές πολυαμίνες, αλικυκλικές πολυαμίνες, πολυαμίδιο χαμηλού μοριακού βάρους και τροποποιημένες αρωματικές αμίνες. Η σκλήρυνση σε θερμοκρασία δωματίου παρέχει χαμηλότερη T_g, μεγαλύτερη ευκαμψία, μεγαλύτερη αντοχή στην κρούση και μεγαλύτερες ηλεκτρικές και θερμικές αντοχές [26].

1.4.6 Σκλήρυνση μέσω θέρμανσης

Γενικά, οι εποξικές ρητίνες που σκληραίνουν σε υψηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιούν αρωματικές πολυαμίνες, ανυδρίτες οξέων, ρεζόλες, αμινορητίνες, δικυανοδιαμίδιο ή υδραζίδια, ως μέσα σκλήρυνσης. Το σύστημα σκλήρυνσης μέσω αύξησης της θερμοκρασίας χωρίζεται γενικά σε δύο στάδια. Το ένα είναι αυτό της προ-σκλήρυνσης σε χαμηλή θερμοκρασία και το στάδιο της μετά-σκλήρυνσης σε υψηλότερη θερμοκρασία. Οι εποξειδικές ρητίνες που σκληρύνθηκαν σε υψηλότερες θερμοκρασίες έχουν υψηλότερη Tg, μεγαλύτερη αντοχή εφελκυσμού, υψηλότερη αντοχή στη θερμότητα και μεγαλύτερη χημική αντοχή [27].

1.4.7 Σκλήρυνση φωτός

Οι εποξειδικές ρητίνες μπορούν να σκληρυνθούν με χρήση υπεριώθρου, υπεριώδους φωτός ή ακτινοβολίας δέσμης ηλεκτρονίων παρουσία ενός φωτοεκκινητή. Η σκλήρυνση φωτός (photocuring) μειώνει δραματικά τον χρόνο σκλήρυνσης από ώρες σε λεπτά. Επιπλέον, παρέχει μια πιο συνεπή και ελεγχόμενη διαδικασία σε σύγκριση με τις άλλες διαδικασίες σκλήρυνσης [28].

1.5 Ιδιότητες Εποξειδικών Ρητινών

Οι σημαντικότερες ιδιότητες των εποξειδικών ρητινών είναι οι εξής:

- **Συστολή κατά την σκλήρυνση.** Είναι μία από τις ιδιότητες κατά την οποία οι εποξειδικές ρητίνες πλεονεκτούν έναντι των άλλων, όπως φαινολικές, ακρυλικές και πολυεστερικές. Η συστολή δηλαδή στις εποξειδικές είναι μικρότερη των υπολοίπων και αυτή εξαρτάται από το είδος σκληρυντή και την θερμοκρασία που η σκλήρυνση πραγματοποιείται.
- **Θερμική αγωγιμότητα.** Οι εποξειδικές όπως και όλα σχεδόν τα πολυμερή έχουν πολύ μικρή θερμική αγωγιμότητα η οποία μπορεί να αυξηθεί αν απαιτείται με την βοήθεια πληρωτικών υλικών όπως σκόνες μετάλλων και πυριτίου.
- **Θερμική διαστολή.** Παρουσιάζει γραμμικής συμπεριφορά μέχρι και την Tg ενώ μετά από αυτή η διαστολή γίνεται απότομη. Αυτό σημαίνει ουσιαστικά πως τα πιο εύκαμπτα υλικά υπόκεινται σε μεγαλύτερη διαστολή από τα άκαμπτα.
- **Θερμική αντοχή.** Και εδώ ο σκληρυντής παίζει πολύ σημαντικό ρόλο. Υψηλές αντοχές δίνουν οι σκληρυντές οι οποίοι παράγουν μεγάλο βαθμό διασταυρώσεων και είναι ταυτόχρονα και θερμικά ανθεκτικές ενώσεις. Αλεικυκλικοί και αρωματικοί ανυδρίτες οξέων προτιμώνται για τον σκοπό αυτό, ενώ πιο ανθεκτικές ρητίνες είναι οι εποξειδικές νεολάκες. Κατά την σκλήρυνση εάν η θερμοκρασία δεν κρατηθεί σε υψηλά επίπεδα για μεγάλους χρόνους, το υλικό θα επανακτήσει τις αρχικές τιμές των ιδιοτήτων του καθώς η θερμοκρασία πέφτει. Οι υψηλές θερμοκρασίες και οι μεγάλοι χρόνοι παραμονής ευνοούν τις οξειδωτικές διαδικασίες που προκαλούν απώλεια βάρους και μόνιμες αλλαγές στο υλικό, την λεγόμενη θερμική γήρανση [16].
- **Ηλεκτρική αγωγιμότητα.** Οι εποξειδικές ρητίνες είναι πολύ καλοί ηλεκτρικοί μονωτές.
- **Μηχανικές ιδιότητες.** Ανάλογα με την αναλογία σκληρυντή ρητίνης, θερμοκρασία και πίεση σκλήρυνσης οι εποξειδικές παρουσιάζουν τις καλύτερες τιμές μηχανικών ιδιοτήτων. Επιπλέον κατά την σύνθεση σύνθετου υλικού έχουν πολύ καλή πρόσφυση με τις ίνες.

- **Χημική σταθερότητα και αντοχή.** Εξαρτάται και αυτή από το είδος του σκληρυντή. Γενικά έχουν καλές αντοχές στα οξέα και υψηλές στα αλκάλια.
- Τέλος παρουσιάζουν εξαιρετική **μόνωση** στο νερό – υγρασία.

1.6 Εφαρμογές Εποξειδικών Ρητινών

1.6.1 Χρώματα και επικαλυπτικά

Οι εποξειδικές ρητίνες χρησιμοποιούνται ευρέως ως αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους, όπως την εύκολη επεξεργασία, ασφάλεια, εξαιρετική αντοχή σε διαλύτες και χημικά, σκληρότητα, χαμηλή συρρίκνωση κατά την σκλήρυνση, αντοχή στη διάβρωση και εξαιρετική προσκόλληση σε πολλά είδη υποστρωμάτων (μέταλλα, ξύλα, πλαστικά κλπ). Τα μεταλλικά κουτάκια και τα δοχεία φαγητού επικαλύπτονται συχνά με εποξειδικές ρητίνες για την πρόληψη της σκουριάς, ειδικά όταν περιέχουν όξινα τρόφιμα όπως οι ντομάτες. Οι εποξειδικές ρητίνες χρησιμοποιούνται επίσης για εφαρμογές υψηλής απόδοσης ακόμη και σε διακοσμητικά δάπεδα [29].

1.6.2 Συγκολλητικά (adhesives)

Οι εποξειδικές κόλλες αποτελούν σημαντικό τμήμα της κατηγορίας συγκολλητικών ουσιών που ονομάζονται δομικά συγκολλητικά. Αυτά τα συγκολλητικά υψηλής απόδοσης χρησιμοποιούνται στην κατασκευή αεροσκαφών, αυτοκινήτων, ποδηλάτων, σκαφών, μπαστουνιών του γκολφ, σκι, snowboard και άλλων εφαρμογών όπου απαιτούνται δεσμοί υψηλής αντοχής. Όταν χρησιμοποιούνται ως κόλλες σε εφαρμογές κρυογονικής μηχανικής, είναι απαραίτητο να βελτιστοποιηθεί η εποξειδική διατμητική αντοχή τόσο στις κρυογονικές όσο και στις θερμοκρασίες δωματίου. Οι εμπορικές εποξειδικές κόλλες είναι κατασκευασμένες για βέλτιστη αντοχή ενσωματώνοντας θερμοπλαστικά διαχωρισμένα σε φάση με σωματίδια από καουτσούκ ή άκαμπτα ανόργανα σωματίδια μέσα στη μήτρα. Τυπικά, τα συγκολλητικά σκληραίνουν σε υψηλές θερμοκρασίες για να αυξήσουν την συγκολλητική τους αντοχή και για να ενεργοποιηθούν οι χημικοί δεσμοί στη διεπιφάνεια υποστρώματος / κόλλας [30].

1.6.3 Βιοχημικά εργαλεία

Οι εποξειδικές χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές βιομηχανικών εργαλείων για την παραγωγή καλουπιών, μήτρες, ελασμάτων, χυτών, εξαρτημάτων και άλλων βοηθημάτων βιομηχανικής παραγωγής. Αυτά αντικαθιστούν το μέταλλο, το ξύλο και άλλα παραδοσιακά υλικά και γενικά βελτιώνουν την αποδοτικότητα της διαδικασίας, μειώνοντας το συνολικό κόστος ή μειώνοντας το χρόνο παραγωγής για πολλές βιομηχανικές διεργασίες. Τα εποξειδικά σύνθετα ενισχυμένα με ίνες έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικά στην αντικατάσταση μεταλλικών εξαρτημάτων και διάφορων σωλήνων [7].

1.6.4 Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά συστήματα

Οι εποξειδικές ρητίνες είναι εξαιρετικοί ηλεκτρικοί μονωτές και προστατεύουν τα ηλεκτρικά στοιχεία από σκόνη και υγρασία [7]. Επίσης λόγω της εξαιρετικής αυτής μονωτικής τους ικανότητας, της έλλειψης πτητικών ενώσεων κατά την σκλήρυνση τους, της χημικής τους σταθερότητας και των καλών μηχανικών ιδιοτήτων τους είναι ιδανικές για χρήση σε μονάδες δημιουργίας και μεταφοράς

ηλεκτρικής ενέργειας. Επιπλέον εφαρμόζονται και στην βιομηχανία ηλεκτρονικών, σε εξαρτήματα μικροηλεκτρικής όπως πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων κλπ.

1.6.5 Ναυτιλία

Τα εποξειδικά πωλούνται σε καταστήματα σιδηρικών, σε σετ δύο συστατικών. Μπορεί όμως να πωλούνται σε καταστήματα με ναυτιλιακά είδη για θαλάσσιες εφαρμογές. Τα εποξειδικά δεν χρησιμοποιούνται ως εξωτερική στρώση ενός σκάφους γιατί επηρεάζονται από τις UV ακτίνες. Συνήθως χρησιμοποιούνται κατά την επισκευή και συναρμολόγηση σκαφών, και κατόπιν επικαλύπτονται από ένα πολυουρεθανικό χρώμα ή βερνίκι θαλάσσης που παρέχουν UV προστασία [7].

1.6.6 Βιοϊατρική

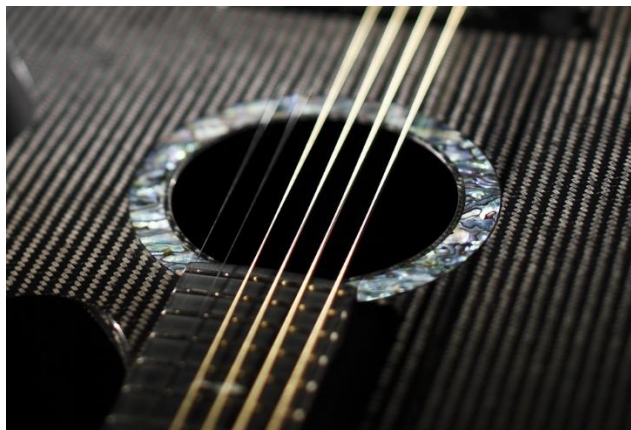
Οι εποξειδικές ρητίνες χρησιμοποιούνται ευρέως σε βιοϊατρικές εφαρμογές. Τα υλικά με βάση το κολλαγόνο χρησιμοποιούνται σε διάφορες κλινικές εφαρμογές ως επίδεσμοι τραυμάτων, αγγειακά μοσχεύματα και βαλβίδες αορτικής καρδιάς. Τα παράγωγα εποξειδίου Nanodiamond χρησιμοποιούνται σε σημαντικές εφαρμογές σε βιοϊατρικά συστήματα επειδή παρουσιάζουν ένα συνδυασμό εξαιρετικής σκληρότητας, εξαιρετικής χημικής αδράνειας, χαμηλής ηλεκτρικής και υψηλής θερμικής αγωγιμότητας, ευρείας οπτικής διαφάνειας και άλλων μοναδικών ιδιοτήτων.

1.6.7 Αεροδιαστημική βιομηχανία

Στην αεροδιαστημική βιομηχανία οι ρητίνες και κυρίως οι εποξειδικές, παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο σε διάφορους τομείς. Τις ρητίνες αυτές τις συναντά κανείς σε αεροσκάφη, πυραύλους και σε διαστημικές κατασκευές. Στα αεροσκάφη χρησιμοποιούνται κυρίως ως μήτρα για την δημιουργία σύνθετου υλικού, συνήθως με ενίσχυση ίνας άνθρακα, Kevlar ή βορίου κατασκευάζοντας έτσι πάνελ ελικοπτέρων, φτερά ελίκων αλλά και ολόκληρα τμήματα ατράκτου αεροσκαφών (Boeing 787 Dreamliner). Επίσης χρησιμοποιούνται και ως συγκολλητικά λόγω των εξαιρετικών συγκολλητικών ιδιοτήτων τους αλλά και αντοχών τους.

1.6.8 Μέσα ψυχαγωγίας

Οι εποξειδικές χρησιμοποιούνται και σε διάφορες κατασκευές μέσω ψυχαγωγίας όπως στην κατασκευή μουσικών οργάνων *εικόνα 1.1*, διάφορα εξαρτήματα αθλημάτων *εικόνα 1.2*, και φυσικά ως σύνθετα υλικά με ενίσχυση ινών άνθρακα ή γυαλιού για την δημιουργία αγωνιστικών αυτοκινήτων, μοτοσυκλετών, βαρκών κλπ.



Εικόνα 1.1 Ακουστική κιθάρα



Εικόνα 1.2 Μπαστούνι του golf

2. Φαινολικές Ρητίνες (Phenolic Resins)

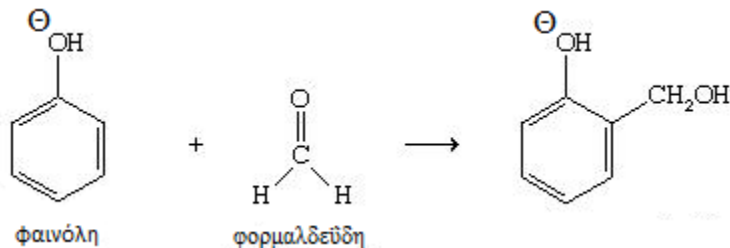
Η φαινολική ρητίνη ή ρητίνη φαινόλης φορμαλδεΐδης (PF) θεωρείται το πρώτο πολυμερές που παρήχθηκε εμπορικά από μία χαμηλού μοριακού βάρους ένωση. Με άλλα λόγια, οι φαινολικές ρητίνες ήταν οι πρώτες συνθετικές ρητίνες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά. Η αρχική ιδέα παραγωγής ουσιών υψηλού μοριακού βάρους από oligομερείς ρητίνες (φαινολική ρητίνη) με ή χωρίς πληρωτικό ανακαλύφθηκε αρχικά από τον Leo H. Baekeland. Αυτή η πρωτοποριακή ιδέα μέσω της τεχνολογικής ανάπτυξης έχει εξελιχθεί και έχει υιοθετήσει την φιλοσοφία των θερμοσκληρυνόμενων ρητινών που είναι διαθέσιμες στην σημερινή αγορά [32].

Οι φαινολικές ρητίνες δημιουργούνται από τον σταδιακό πολυμερισμό φορμαλδεΐδης και φαινόλης ή παραγώγου φαινόλης με την χρήση ενός καταλύτη οξέος ή βάσης. Ο τύπος του τελικού προϊόντος και η ποιότητα του εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την αναλογία των αντιδρώντων και από την φύση του καταλύτη. Οι φαινολικές ρητίνες κατηγοριοποιούνται σε δύο ποικιλίες:

1. Την **νεολάκη** (Novolac) η οποία παράγεται από την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης της φαινόλης με την φορμαλδεΐδη ευρισκόμενη σε υποστοιχειομετρική αναλογία και **παρουσία οξέως**.
2. Αντίστοιχα οι **ρεζόλες** (Resole) είναι τα προϊόντα που παράγονται από την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης της φαινόλης με την φορμαλδεΐδη ευρισκόμενη σε υπέρστοιχειομετρική αναλογία της φορμαλδεΐδης παρουσία βάσεως. Αυτές χωρίζονται σε ρεζόλες (Α' βαθμίδα συμπυκνώσεως). Ρεζιτόλες (resitole) (Β' βαθμίδα συμπυκνώσεως) και ρεζίτες (resite) (Γ' βαθμίδα συμπυκνώσεως όπου το πολυμερές έχει ανεπτυγμένες διασταυρώσεις πλέγματος).

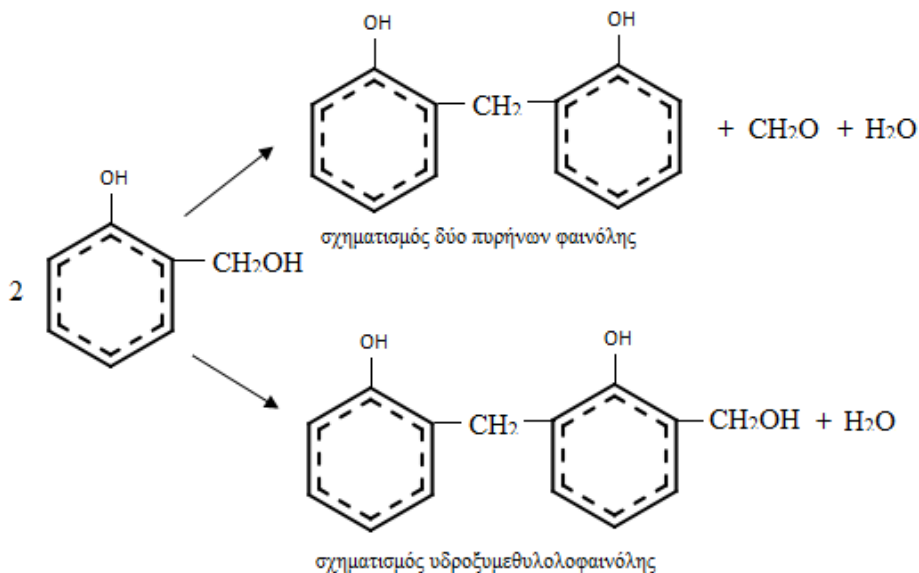
2.1 Ρεζόλες

Σε **αλκαλικό μέσο** (π.χ NaOH) η φαινόλη βρίσκεται ως φαινολοκατιόν που είναι ικανό να προσλάβει φορμαλδεΐδη με ηλεκτρονιόφιλη αρωματική αποκατάσταση:



Σε αυτήν την αντίδραση (υδροξυμεθυλίωση) η φαινολική υδροξυλική ομάδα κατευθύνει τους μεθυλολο υποκαταστάτες σε θέσεις *ortho* και *para*. Όταν υπάρχει περίσσεια φορμαλδεΐδης σχηματίζονται 2, 6- και 2, 4- διμεθυλολοφαινόλη, αλλά και 2, 4, 6- τριμεθυλολοφαινόλη, οι οποίες ενώσεις σε υδατικά διαλύματα αλκαλίων είναι διαλυτές και μπορούν να απομονωθούν (ρητίνες Α' βαθμίδας). Οι ρητίνες Β' βαθμίδας είναι προϊόντα *para* πέρα αντιδράσεως στα οποία υπάρχουν ελάχιστες ή και καθόλου διασταυρωμένες συνδέσεις. Με θέρμανση συμπυκνώνονται οι μεθυλολοφαινόλες με σχηματισμό γεφυρών μεθυλενίου. Μια μεθυλολοφαινόλη αντιδρά ταχύτερα με ένα δεύτερο μόριο μεθυλολοφαινόλης παρά με ένα μόριο φαινόλης.

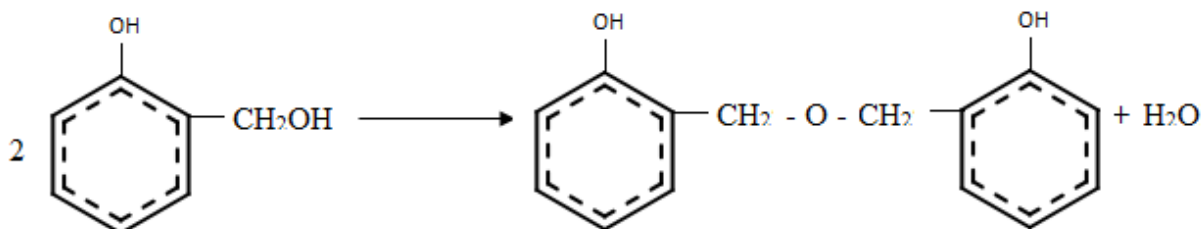
Με θέρμανση συμπυκνώνονται οι μεθυλολοφαινόλες με σχηματισμό γεφυρών μεθυλενίου. Μία μεθυλολοφαινόλη αντιδρά ταχύτερα με ένα δεύτερο μόριο μεθυλολοφαινόλης παρά με ένα μόριο φαινόλης.



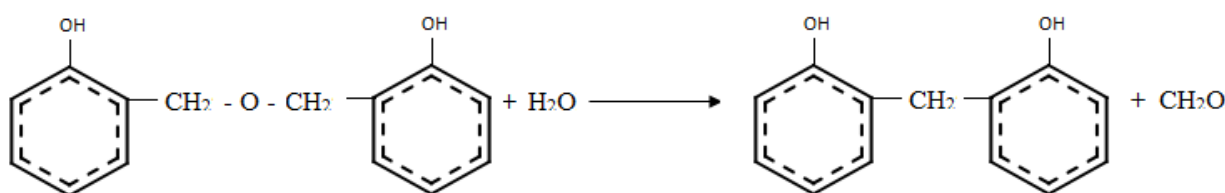
Ακολούθως η αντίδραση οδηγεί στον σχηματισμό πολλαπλών πυρήνων υδροξυμεθυλολοφαινόλης και μπορεί να διακοπεί με την προσθήκη κάποιου οξέος (π.χ HCl). Το παραγόμενο προϊόν είναι η ρεζιτόλη η οποία είναι μίγμα ενός ή πολλών πυρήνων μεθυλολοφαινόλων. Η ρεζιτόλη δεν είναι σταθερή προς αποθήκευση για μεγάλο χρονικό

διάστημα, διότι η συμπύκνωση προχωρά με μικρή ταχύτητα λόγω των μεθυλολο ομάδων. Τέλος οι ρεζιτόλες είναι αδιάλυτες σε υδατικά διαλύματα αλκαλίων.

Εν συνεχεία η σκλήρυνση των ρεζιτολών πραγματοποιείται με θέρμανση περίπου στους 150°C, ενώ η δομή των παραγόμενων αυτών ρεζιτών εξαρτάται από αυτή την θερμοκρασία. Στους 130°C η αντίδραση μεταξύ των μεθυλολοφαινολών οδηγεί στην δημιουργία αιθερικών γεφυρών και στην παραγωγή νερού [1].



Στους 150°C η αντίδραση οδηγεί σε σχηματισμό γεφυρών μεθυλενίου μεταξύ των αρωματικών πυρήνων και στην παραγωγή φορμαλδεΐδης.

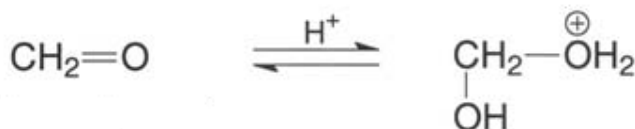


Τελικά σχηματίζεται ένα πολυμερές πλέγματος, διότι οι συνδέσεις των γεφυρών στους αρωματικούς πυρήνες γίνονται συγχρόνως στις θέσεις 2, 6 και 4.

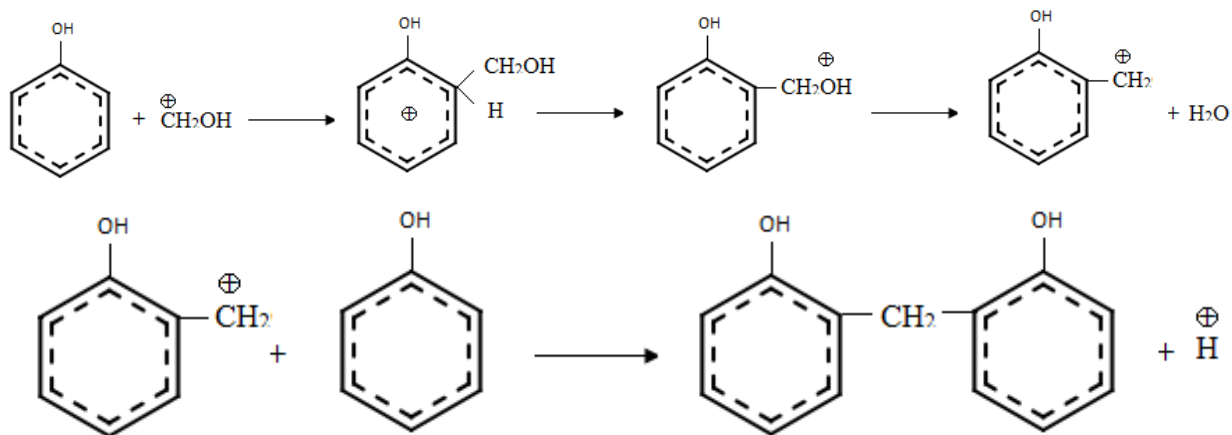
2.2 Νεολάκη

Η νεολάκη παράγεται από την αντίδραση πολυσυμπύκνωσης της φαινόλης με την φορμαλδεΐδη ευρισκόμενη σε υποστοιχειομετρική αναλογία και **παρουσία οξέως**.

Σε όξινο υδατικό διάλυμα (όπως HCl ή οξαλικό οξύ) το οξυγόνου του καρβονυλίου της φορμαλδεΐδης πρωτονιώνεται αμέσως, σχηματιζομένου ενός μεσομερούς κατιόντος.



Ακολούθως το καρβένιο – κατιόν αντιδρά με την φαινόλη, σχηματίζοντας με τον αρωματικό πυρήνα ένα π – σύμπλοκο, το οποίο μετατρέπεται σε μία σ-ένωση. Η ενδιάμεσα δημιουργούμενη μεθυλολοφαινόλη σε όξινο διάλυμα βρίσκεται ως οξόνιο-ión, που με την απομάκρυνση νερού μετατρέπεται σε ένα δραστικό κατιόν βενζυλίου. Το βενζύλιο με περίσσεια φαινόλης σχηματίζει αμέσως ένα παράγωγο διφαινυλομεθανίου.



Λόγω ότι τα ιόντα καρβενίου και οξονίου είναι πολύ δραστικά γίνεται γρήγορα και μη αντιστρεπτά η αντίδραση προς το σταθερό παράγωγο του διφαινυλομεθανίου. Έτσι σε αντίθεση προς την αλκαλική συμπύκνωση στην προκειμένη περίπτωση δεν είναι απομονώσιμο κανένα σταθερό ενδιάμεσο προϊόν.

Τα σχηματιζόμενα παράγωγα του διφαινυλομεθανίου συμπυκνώνονται με φορμαλδεΰδη και φαινόλη προς ενώσεις πολλαπλών πυρήνων, που συνδέονται με γέφυρες μεθυλενίου. Για να μην οδηγείται η αντίδραση εξ αρχής σε διασταυρωμένα μακρομόρια τίθεται στην αρχική αναλογία φαινόλης – φορμαλδεΰδης μια περίσσεια φαινόλης. Η παραγόμενη νεολάκη λόγω της περίσσειας αυτή φαινόλης έχει φαινολικές ακραίες ομάδες. Έτσι σε αντίθεση με τις ρεζιτόλες, η νεολάκη είναι σταθερή κατά την αποθήκευση για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα.

Η σκλήρυνση της νεολάκης γίνεται με προσθήκη εξαμεθυλενοτετραμίνης (HEXA) με σκοπό να συνδεθούν οι αρωματικοί δακτύλιοι της νεολάκης μέσω γεφυρών μεθυλενίου.

Τέλος εκτός από φαινόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί **ουρία** ή και **μελαμίνη**. Όταν η σκλήρυνση ουρίας – φορμαλδεΰδης γίνεται παρουσία οξέως γίνεται κυκλοποίηση και αναπτύσσονται διασταυρώσεις πλέγματος. Επίσης στην περίπτωση μελαμίνης – φορμαλδεΰδης η πρώτη φάση της αντίδρασης οδηγεί στον σχηματισμό μεθυλολο παραγώγου που με οξύ σκληραίνει και αναπτύσει διασταυρώσεις πλέγματος. Γενικά οι φαινολικές ρητίνες είναι περισσότερο ανθεκτικές στην επίδραση της υγρασίας ή των διάφορων καιρικών συνθηκών, και οι ρητίνες ουρίας προτιμούνται για την κατασκευή ελαφρά χρωματισμένων αντικειμένων, ενώ οι ρητίνες μελαμίνης είναι πιο ανθεκτικές στην θέρμανση και χρησιμοποιούνται για την κατασκευή διακοσμητικών επιφανειών [1].

2.3 Διαφορές μεταξύ νεολάκης και ρεζόλης

Η νεολάκη και η ρεζόλη είναι και οι δύο προϊόντα της φαινόλης και της φορμαλδεΰδης γνωστά και ως φαινολικές ρητίνες. Οι διαφορές τους είναι οι εξής:

- Η νεολάκη παράγεται χρησιμοποιώντας περίσσεια φαινόλης και καταλύτη οξέως ή μεταλλικού άλατος, ενώ η ρεζόλη από περίσσεια φορμαλδεΰδης και βασικό καταλύτη.
- Η νεολάκη βρίσκεται συνήθως σε στερεά μορφή, ενώ οι ρεζόλες ως διάλυμα χρησιμοποιώντας νερό ή αλκοόλες ως διαλύτη.

- Η νεολάκη δεν περνά στην φάση της σκλήρυνσης μόνη της, αλλά χρειάζεται και έναν σκληρυντή, εν αντιθέσει η ρεζόλη σκληραίνει χωρίς την παρουσία σκληρυντή.
- Η νεολάκη έχει μεγάλη διάρκεια ζωής, ενώ η ρεζόλη μικρότερη του έτους.
- Η νεολάκη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως θερμοπλαστικό και μπορεί εύκολα να τροποποιηθεί αντιδρώντας με κάποιο υδροξύλιο. Τέλος η τροποποίηση της ρεζόλης είναι σχετικά πιο δύσκολη λόγω ενός προβλήματος ζελαρίσματος [32].

2.4 Σκλήρυνση φαινολικών ρητινών

Λίγο πιο αναλυτικά, κατά την πορεία της σκλήρυνσης των θερμοσκληρυνόμενων φαινολικών ρητινών τα μόρια της ρητίνης διασταυρώνονται για να φθάσουν τελικά σε ένα μεγάλο μοριακό βάρος. Πολλοί είναι αυτοί οι οποίοι μελέτησαν τις αντιδράσεις αυτές και κατέληξαν σε δύο είδη σκληρύνσεως:

- Σκλήρυνση των ρητινών φαινόλης φορμαλδεΐδης από αλκαλικό
- Και από όξινο καταλύτη

Καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η σκλήρυνση των πρώτων είναι μία συνέχεια του πολυμερισμού από την στιγμή που υπήρξε η δημιουργία των ρητινών πρώτου σταδίου. Σε εκείνες τις ρητίνες υπάρχει περίσσεια φορμαλδεΐδης η οποία είναι διδραστική, ενώ η φαινόλη τριδραστική. Με βάση αυτά κανένα άλλο στοιχειώδες μόριο δεν χρειάζεται για την σκλήρυνση των ρητινών. Έτσι η ρητίνη σκληρύνεται με απλή θέρμανση, καλούμενη και ως ρητίνης ενός σταδίου. Πολλές ρητίνες ενός σταδίου παρασκευάζονται με περισσότερα από 1,5mole φορμαλδεΐδης για κάθε ένα mole φαινόλης [33].

Η αύξηση αυτή στο μοριακό βάρος, ή απλά σκλήρυνση, συνίσταται στην σύνθεση φαινολικών δακτυλίων εκ των οποίως τουλάχιστον ένας περιέχει την αντιδρώσα ή την ομάδα της μεθυλόλης.

Η σκλήρυνση της νεολάκης (δύο σταδίων) συνήθως επιτυγχάνεται από την αντίδρασή της με την εξαμεθυλενοτετραμίνη. Αυτή είναι ένα λευκό κρυσταλλικό προϊόν που έχει παρασκευασθεί από φορμαλδεΐδη και αμμωνία. Η ανακάλυψη ότι αυτή δημιουργεί τις απαραίτητες διασταυρώσεις για την σκλήρυνση της ρητίνης ανακαλύφθηκε από τον Aylsworth το 1911.

Στην συνέχεια αναφέρονται οι δύο τύποι αντιδράσεως.

1. Εννέα με δέκα μόρια φαινόλης αντιδρούν με ένα mole Hexa με αργή αύξηση της θερμοκρασίας. Το προϊόν εξατριφαινόλη σταδιακά αποσυντίθεται απελευθερώνοντας αμμωνία. Έτσι μετά την απομάκρυνση της περίσσειας φαινόλης παραμένει η νεολάκη η οποία σκληρύνεται με την προσθήκη και άλλης εξαμεθυλενοτετραμίνης.
2. Η δεύτερη και συνηθέστερη αντίδρασης της Hexa λαμβάνει χώρα με την παρουσία της γραμμικής νεολάκης με γέφυρες μεθυλενίου η οποία περιέχει δραστικές θέσεις πάνω στους δακτυλίους και ένα μικρό ποσό ελεύθερης φαινόλης.

2.5 Χαρακτηρισμός της φαινολικής ρητίνης

Από τα προηγούμενα είναι σαφές ότι η παραγόμενη ρητίνη μπορεί να ποικίλει σε σχέση με τις διακλαδώσεις, την κατανομή μοριακού βάρους, τους δεσμούς μεθυλενίου και την περιεκτικότητα σε ελεύθερη φαινόλη. Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητη μια ανάλυση χαρακτηρισμού ή ένας ποιοτικός έλεγχος. Το μοριακό βάρος και η κατανομή του μοριακού βάρους αναλύονται με χρωματογραφία διαπερατότητας ζελαρίσματος (Gel Permeation Chromatography, GPC). Ωστόσο, λόγω της παρουσίας μειγμάτων διαφορετικών γεφυρών

μεθυλενίου, η παραγωγή μιας τυπικής καμπύλης βαθμονόμησης είναι δύσκολη. Το μοριακό βάρος της νεολάκης μπορεί επίσης να προσδιοριστεί από ανάλυση $^1\text{H-NMR}$ (Hydrogen-1 nuclear magnetic resonance). Ο λόγος έντασης αλειφατικών προς αρωματικά πρωτόνια (r) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους από τις ακόλουθες εξισώσεις [34]:

$$r = \frac{2n - 2}{3n - 2}$$

$$M_w = 106n + 200$$

Όπου το n είναι ο αριθμός των φαινολικών μονάδων στην αλυσίδα. Οι γέφυρες μεθυλενίου χαρακτηρίζονται από φασματοσκοπία $^{13}\text{C-NMR}$. Οι χαρακτηριστικές κορυφές για τους o , o' , p και p, p μεθυλενο άνθρακες είναι 30, 35 και 40 ppm. Η ελεύθερη φαινόλη χαρακτηρίζεται από κορυφές στα 115 ppm και 120 ppm. Η περιεκτικότητα ελεύθερης φαινόλης ενός δείγματος ρητίνης προσδιορίζεται με διάλυση του δείγματος σε ακετόνη και αέρια χρωματογραφική ανάλυση του διαλύματος χρησιμοποιώντας m -κρεσόλη ως εσωτερικό πρότυπο. Οι λειτουργικές ομάδες $-\text{OH}$ και $-\text{OO}$ χαρακτηρίζονται από υπέρυθη φασματοσκοπία μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) από τις χαρακτηριστικές κορυφές τους στα $3350\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ και 1730 cm^{-1} , αντίστοιχα [35].

2.6 Ιδιότητες φαινολικών ρητινών

Οι φαινολικές ρητίνες έχουν πολλές χρήσιμες ιδιότητες όπως υψηλή μηχανική αντοχή, μακροχρόνια θερμική και μηχανική σταθερότητα, εξαιρετικές αντοχές απέναντι στην φωτιά, τον καπνού και την τοξικότητα και τέλος εξαιρετική θερμομονωτική ικανότητα. Λόγω της αρωματικής της δομής, η φαινολική ρητίνη δεν καίγεται και δεν καπνίζει. Η πυκνότητα καπνού (ASTM E662) της φαινολικής ρητίνης είναι 16 σε σύγκριση με 480-515 για εποξειδικές και 530 για βινυλεστέρα. Οι σκληρυμένες ρητίνες εμφανίζουν θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) > 150°C . Για τον λόγο αυτό οι φαινολικές ρητίνες χρησιμοποιούνται ευρέως σε χυτεύσεις [36].

2.7 Εφαρμογές

Οι φαινολικές ρητίνες χρησιμοποιούνται κυρίως ως ξύλινα υλικά και μονωτικά προϊόντα. Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον στον κλάδο των κατασκευών και της αυτοκινητοβιομηχανίας. Στα σύνθετα υλικά ξύλου χρησιμοποιείται περίπου το 10% συνδετικής ρητίνης η οποία είναι κυρίως το υδατικό διάλυμα ρεζόλης. Ο λόγος για τον οποίο εφαρμόζονται στον τομέα αυτό οι ρητίνες αυτές είναι γιατί οι φαινολικές ρητίνες μπορούν να προσφέρουν ανθεκτική συγκόλληση που είναι ανθεκτική στην θερμότητα και την υγρασία. Τα υλικά από ξύλο φαινολικής προέλευσης εμφανίζουν καλή αντίσταση στην υγρασία και άλλες περιβαλλοντικές επιδράσεις και διατηρούν αυτές τις ιδιότητες ακόμη και μετά από πολύ καιρό και μεγάλη χρήση. Επίσης οι φαινολικές ρητίνες χρησιμοποιούνται και ως ακουστικά και θερμικά μονωτικά στην αυτοκινητοβιομηχανία, όχι μόνο λόγω των μονωτικών τους ιδιοτήτων, αλλά και λόγω του ότι χρονικά είναι τόσο ανθεκτικά καλύπτοντας όλη την διάρκεια ζωής του αυτοκινήτου.

Άλλες εφαρμογές είναι δημιουργία καλουπιών χύτευσης, χυτήρια / πυρίμαχα υλικά, λειαντικά και επενδύσεις τριβής. Υλικά χυτευμένης φαινολικής ρητίνης βρσίζονται σε ηλεκτρικές και οικιακές συσκευές. Επίσης μία από τις παλαιότερες χρήσεις των ρητινών αυτών ήταν η δημιουργία καλαμιών ψαρέματος [37].

Σε εφαρμογές επένδυσης τριβής (π.χ. στα φρένα των αυτοκινήτων), η θερμοκρασία επιφάνειας της επένδυσης μπορεί να φτάσει και τους 800 ° C για μικρό χρονικό διάστημα λόγω της τεράστιας τριβής. Έτσι οι φαινολικές ρητίνες είναι οι πλέον κατάλληλες για τέτοιες εφαρμογές λόγω της υψηλής θερμικής τους σταθερότητας [39]. Οι μάντες πέδησης και τα τακάκια χρησιμοποιούνται σε κιβώτια ταχυτήτων και συμπλέκτες αυτοκινήτων. Για αυτού του είδους εφαρμογές χρησιμοποιούνται ειδικοί τύποι προδιαποτισμένων υφασμάτων εμποτισμένων με ειδικές φαινολικές ρητίνες για τις οποίες απαιτείται και η επαρκής προσκόλληση σε μεταλλικά μέρη. Γενικά, φαινολικές ρητίνες σε συνδυασμό με τις εποξειδικές χρησιμοποιούνται για να αναπτύξουν ένα ευρύ φάσμα υλικών πέδησης (τακάκια), *εικόνα 2.1*. Μία άλλη εφαρμογή του προδιαποτισμένου υφάσματος είναι στη βιομηχανία χυτηρίου (π.χ., για τη διήθηση τήγματος αλουμινίου). Για την παρασκευή αυτού του προδιαποτισμένου υφάσματος, τα υαλονήματα διέρχονται διαμέσου ενός λουτρού που περιέχει ένα υδατικό διάλυμα ρεζόλης, ξηραίνεται και τελικά σκληρύνεται σταδιακά μέχρι τους 300 ° C.

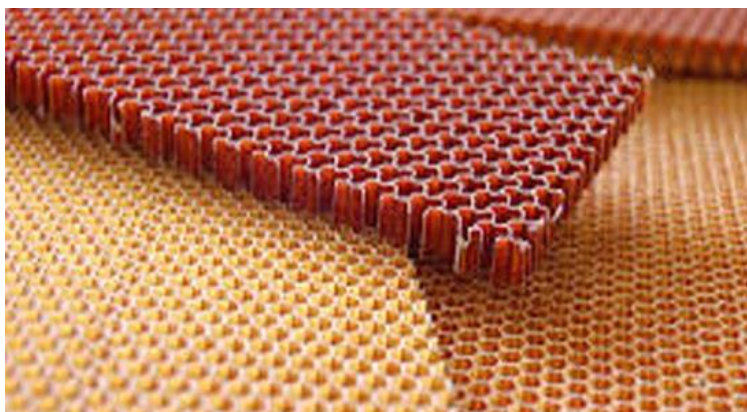


Εικόνα 2.1 Τακάκια φρένων

Η φαινολική ρητίνη είναι διαλυτή σε χαμηλού σημείου ζέσεως αλκοόλη, εμποτισμένο χαρτί και ύφασμα. Αυτό μπορεί να γίνει εύκολα με διαβροχή υφάσματος σε διάλυμα ρητίνης ακολουθούμενη από ξήρανση και σκλήρυνση. Τέτοια εμποτισμένα υφάσματα χρησιμοποιούνται ως διαχωριστές σε μπαταρίες μολύβδου-οξέος και κυψέλες καυσίμου για τον διαχωρισμό θετικών και αρνητικών ηλεκτροδίων. Η φαινολική ρητίνη ως υλικό εμποτισμού προσφέρει επαρκή μόνωση, υψηλή αντοχή στα οξέα και την οξείδωση, ενώ παράλληλα παρέχει και καλές μηχανικές αντοχές. Επιπλέον λόγω των ιδιοτήτων της ως επιβραδυντής πυρκαγιάς, χρησιμοποιείται και για την κατασκευή θερμαντικών και πυράντοχων πλακών [38].

Οι φαινολικές ρητίνες συναντώνται επίσης και σε 'κυψελωτά' υλικά (honeycomb), *εικόνα*

2.2. Οι κυψελωτές αυτές δομές είναι πολύ αποτελεσματικές για την ανάπτυξη ελαφριών και ανθεκτικών κατασκευών (sandwich honeycomb). Για τις δομές αυτές εκτός των φαινολικών προτιμούνται και οι εποξειδικές και βινυλικές εστέρες, με το πλεονέκτημα όμως των φαινολικών να είναι η αντίσταση που έχουν στην πυρκαγιά και του χαμηλού κόστους. Οι κυψελωτές κατασκευές προορίζονταν αρχικά μόνο για εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας όπως το δάπεδο και η εσωτερική επένδυση αεροσκαφών, αλλά τέτοιες κατασκευές βρίσκουν εφαρμογή ακόμη και σε επιβατικά και φορτηγά αυτοκίνητα για να μειώσουν το βάρος τους [40].



Εικόνα 2.2 Honeycomb phenolic resin

Λόγω του υψηλού αρωματικού περιεχομένου τους, οι φαινολικές ρητίνες απορροφούν πολύ θερμότητα μέχρι την αποικοδόμησή τους. Αυτός είναι και ο λόγος που χρησιμοποιείται ως υλικό προστασίας στα διαστημικά οχήματα τα οποία λόγω της τεράστιας τριβής που δημιουργείται κατά την είσοδο τους στην ατμόσφαιρα, χρειάζονται ένα υλικό άμυνας για τις τεράστιες θερμοκρασίες που δημιουργούνται. Έτσι οι φαινολικές ρητίνες απορροφούν τη θερμότητα αυτή

με το κόστος την αποικοδόμησή τους σταματώντας έτσι την επιδείνωση της κατάστασης του οχήματος.

3. Μέσα Ενισχύσεως με Μορφή Ίνας

Στον κόσμο των υλικών υπάρχουν μερικά "παράδοξα". Ένα από αυτά είναι το παράδοξο της ινώδης μορφής, σύμφωνα με το οποίο ένα (πολυμερές) υλικό έχει μία πολλαπλά μεγαλύτερη αντοχή σε σύγκριση με το ίδιο υλικό σε άλλη μορφή, ενώ όσο λεπτότερη η ίνα τόσο μεγαλύτερη και η αντοχή της (θεωρία του A.A. Griffith). Γενικά η αντοχή των πολυμερών υλικών σε μορφή ίνας είναι τουλάχιστον μία τάξη μεγέθους πάνω από αυτή της συμπαγούς μορφής τους. Έτσι όσο μικραίνει η διάμετρος μία ίνας, τόσο αυξάνει και η αντοχή της [1].

Οι ίνες και τα νήματα είναι 'μίας διαστάσεως' σχηματισμοί από κυρίως θερμοπλαστικά και σπανιότερα θερμοσκληρυνόμενα και ελαστομερή. Ως ίνα ορίζεται μονάδα ύλης που χαρακτηρίζεται από ευκαμψία, λεπτότητα και υψηλό λόγο του μήκους προς το πάχος της (1000/1). Μία ίνα αποτελείται από πολλές λεπτές ίνες ή μονοϊνίδια (monofilament/filament), όπου κάθε ένα από αυτά έχει σχηματιστεί κατά την διόδο του υλικού από μία οπή της φιλιέρας. Το νήμα (yarn) σχηματίζεται με το στρίψιμο μίας δεσμίδας ινών και η επεξεργασία μετατροπής αυτών σε νήμα με τράβηγμα και στρίψιμο χαρακτηρίζεται ως νηματοποίηση (spinning). Ενώ κλωστή (thread) είναι το αποτέλεσμα στριψίματος δύο ή περισσότερων νημάτων μαζί.

Τέλος το μήκος της ίνας ή του νήματος σε σχέση με την μάζα της/του ονομάζεται τίτλος ή λεπτότητα (fineness). Ο τίτλος δηλώνεται σε tex ή den. Ως ντενιέ (denier, den) ορίζεται το βάρος σε γραμμάρια 9.000 μέτρων μία ίνας. Το tex εκφράζει την μάζα σε γραμμάρια ανά 1.000 μέτρα μήκος, δηλαδή $\text{tex} = \text{g/km}$ ενώ $\text{den} = 1/9 \text{ tex}$ [1].

3.1 Άνθρακας

Οι τρεις πιο γνωστές αλλοτροπικές του μορφές του άνθρακα είναι ο άμορφος άνθρακας, ο γραφίτης και ο αδάμας. Περιέργως, ο γραφίτης είναι ένα από τα πιο μαλακά στοιχεία, ενώ ο αδάμας η σκληρότερη ουσία που συναντάται στην φύση. Εκτός αυτών όμως υπάρχουν και πιο 'έξωτικές' μορφές του, όπως οι νανοσωλήνες, τα φουλερένια, ο υαλώδης άνθρακας (glassy carbon), ο ανθρακικός νανο-αφρός κ.α οι οποίες μπορούν πλέον να δημιουργηθούν και να χρησιμοποιηθούν σε διάφορα είδη ερευνών και εφαρμογών ανά τον κόσμο.

Γενικά ο άνθρακας βρίσκεται στην φύση σε αφθονία, ενώ αποτελεί και το δεύτερο σε αφθονία στοιχείο του οργανισμού μας (περίπου 18,5%) μετά το οξυγόνο.

Έτσι η παραγωγή ανθρακούχων υλικών δεν περιορίζεται μόνο στο επιστημονικό ενδιαφέρον που αυτά παρουσιάζουν, αλλά και στην τεχνολογική τους εφαρμογή σε μία μεγάλη γκάμα εφαρμογών. Κατά αυτόν τον τρόπο σε κάθε εφαρμογή του απαιτείται και διαφορετική τεχνολογία παραγωγής ή διαφορετική αριστοποίηση των παραμέτρων της παραγωγής του αντίστοιχου υλικού.

3.2 Γενικά για τις ίνες άνθρακα

Το 1879 ο Thomas Edison στην προσπάθειά του για την δημιουργία ενός κατάλληλου υλικού ως νήμα ηλεκτρικού λαμπτήρα κατασκεύασε τις πρώτες ίνες άνθρακα από ίνες βαμβακιού

και αργότερα από bamboo, οι οποίες όμως είχαν πολύ μικρή μηχανική αντοχή. Στα τέλη όμως της δεκαετίας του 1950 κατασκευάστηκαν ίνες άνθρακα για πολεμικές εφαρμογές όπου η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες ήταν απαραίτητη, ενώ από τα τέλη του 1960, ήταν πλέον διαθέσιμες και εμπορικά [41].

Για πρώτη φορά παρασκευάστηκαν εύκαμπτες ίνες άνθρακα το 1959 με βάση την κυτταρίνη, ενώ το 1961 ο A.Shindo παρασκεύασε ίνες άνθρακα με βάση το πολυακρυλονιτρίλιο ξεκινώντας έτσι την ανάπτυξη ενός νέου υλικού μεγάλης τεχνολογικής σημασίας. Η ανάπτυξη των ινών διευκολύνθηκε αρκετά από την ανάγκη για νέα υλικά κυρίως από την αεροναυπηγική και διαστημική βιομηχανία, για την αντικατάσταση εν μέρη των ινών γυαλιού οι οποίες είχαν καλές μηχανικές αντοχές αλλά χαμηλό μέτρο ελαστικότητας [1].

Έκτοτε οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται κυρίως ως σύνθετο υλικό μαζί με κάποιο φέρον υλικό ως μήτρα (matrix). Η μήτρα είναι κάποια ρητίνη ενώ το σύνθετο ονομάζεται ενισχυμένο πολυμερές με ίνες άνθρακα (carbon fiber reinforced polymer, CFRP). Αυτά τα υλικά αρχικά χρησιμοποιούνταν σε τμήματα αεροπλάνων, διαστημοπλοίων, δορυφόρων κλπ ενώ πλέον και συναντώνται και στην καθημερινή μας ζωή σε τμήματα αυτοκινήτων, μουσικά όργανα, εξαρτήματα αθλημάτων κλπ.

3.3 Κατηγορίες ινών άνθρακα

Ένας τρόπος κατηγοριοποίησης των ινών άνθρακα είναι ανάλογα με το είδος της πρόδρομης ύλης. με αυτόν τον τρόπο υπάρχουν ίνες προερχόμενες από πολυακρυλονιτρίλιο (PAN), από μεσοφασική ή ισοτροπική πίσσα, από κυτταρίνη και άλλες πρόδρομες ύλες. Η πρόδρομη αυτή ύλη είναι και αυτή που καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις τελικές ιδιότητες της παραγόμενης ίνας άνθρακα. Σαν παράδειγμα αναφέρεται πως οι ίνες μεσοφασικής πίσσας έχουν υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες ισοτροπικής ίνας, με τις δεύτερες όμως να είναι πιο φθηνές από τις πρώτες.

Επίσης οι ίνες άνθρακα χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες ανάλογα με την τελική θερμοκρασία θερμικής επεξεργασίας κατά την παραγωγή τους:

- *Ίνες άνθρακα*, περιέχουν 80-98% σε στοιχειακό άνθρακα, ενώ παράγονται από ανθρακούχα υλικά σε θερμοκρασίες περίπου 1.600°C.
- *Ίνες γραφίτη*, είναι οι ίνες που περιέχουν 98% άνθρακα και πάνω, ενώ παράγονται από τις ίνες άνθρακα με θερμοκρασίες άνω των 2.400°C [1].

Επίσης για τις ίνες PAN έχουμε επιμέρους διαχωρισμούς σε τύπο I, II και III. Στον τύπο I συναντώνται ίνες επεξεργασμένες μέχρι τους 1200 °C, στην κατηγορία II από 1000 °C έως 1700 °C, ενώ ο τύπος III περιλαμβάνει ίνες επεξεργασμένες πάνω από τους 1500 °C μέχρι και τους 2800 °C [49]. Επιπλέον στις ΗΠΑ οι ίνες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, αυτή των υψηλών επιδόσεων (High Performance, HP) και αυτές της γενικής επίδοσης (General Performance GP). Εν συνεχεία οι HP ίνες χωρίζονται και αυτές με την σειρά τους σε υψηλής αντοχής εφελκυσμού (High Tensile, HT-Type με $\rho=1.7 \text{ gr/cm}^3$ και $\sigma>3\text{GPa}$) και σε υψηλού μέτρου ελαστικότητας (High Modulus HM-Type με $\rho=1.85 \text{ gr/cm}^3$ και $E>350\text{GPa}$) [50].

Παλαιότερα είχε προταθεί κατηγοριοποίηση ανάλογα με την μέγιστη θερμοκρασία θερμικής επεξεργασίας. Με βάση την συγκεκριμένη κατάταξη ήταν:

- Επεξεργασία μέγιστης θερμοκρασίας μέχρι 1.400 °C, χαμηλής θερμικής επεξεργασίας (low heat treated, lht)

- Επεξεργασία μέγιστης θερμοκρασίας από 1.300 °C έως 2.000 °C, μέσης θερμικής επεξεργασίας (intermediate heat treated, iht)
- Επεξεργασία μέγιστης θερμοκρασίας πάνω από 2.000 °C, υψηλής θερμικής επεξεργασίας (low heat treated, hht)

Η συγκεκριμένη κατηγοριοποίηση παρόλο που είναι εγκεκριμένη κατά IUPAC, δεν χρησιμοποιείται ιδιαίτερα καθώς η κατάταξη με βάση την θερμοκρασία επεξεργασίας δεν έχει τύχει ευρείας αποδοχής [51].

Εν αντιθέσει με την κατάταξη με βάση την θερμοκρασία επεξεργασίας, η πιο συνηθισμένη κατηγοριοποίηση είναι αυτή με βάση τις μηχανικές τους ιδιότητες. Έτσι έχουμε τις εξή κατηγορίες:

- Υπερ-υψηλού μέτρου ελαστικότητας (ultra – high modulus, UHM, με μέτρο ελαστικότητας >450GPa)
- Υψηλού μέτρου ελαστικότητας (high modulus, UHM, με μέτρο ελαστικότητας 350-450GPa)
- Μέσου μέτρου ελαστικότητας (intermediate modulus, IM, με μέτρο ελαστικότητας 200-350GPa)
- Χαμηλού μέτρου ελαστικότητας αλλά υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό (high tensile, HT, με μέτρο ελαστικότητας <100GPa, αντοχή σε εφελκυσμό >3.0GPa)
- Υπερ-υψηλής αντοχής εφελκυσμού (super high tensile, SHT, με αντοχή σε εφελκυσμό >4.5GPa) [49].

Τέλος μία τελευταία κατηγοριοποίηση των ινών άνθρακα είναι οι ημι-ανθρακικές ίνες ή αλλιώς μερικών ανθρακοποιημένες ίνες PAN (quasi-carbon fiber), οι οποίες παράγονται με ισοθερμοκρασιακή πυρόλυση οξειδωμένων ινών PAN σε θερμοκρασιακό εύρος από 400-950 °C.

3.4 Παραγωγή Ινών Άνθρακα

Οι πιο συχνά χρησιμοποιημένες πρώτες ύλες για την παραγωγή ινών άνθρακα είναι το πολυακρυλονιτρίλιο, η πίσσα και η κυτταρίνη.

3.4.1 Παραγωγή από πολυακρυλονιτρίλιο

Για την παραγωγή ινών άνθρακα από οργανικές πρώτες ύλες πραγματοποιείται αρχικά μία θερμική σταθεροποίηση των πρόδρομων ινών στον αέρα που ακολουθείται από υψηλής θερμοκρασίας ανθρακοποίηση σε αδρανή ατμόσφαιρα. Όσο αφορά το πολυακρυλονιτρίλιο η σταθεροποίηση – οξείδωση γίνεται σε θερμοκρασίες μεταξύ 200 και 300 βαθμών κελσίου για αρκετό χρόνο, έτσι ώστε οι ίνες να είναι άτηκτες και άφλεκτες, ενώ η ανθρακοποίηση γίνεται σε αδρανή ατμόσφαιρα μέχρι τους 1.000°C. Η μέθοδος αυτή δίνει ίνες άνθρακα με χαμηλό μέτρο ελαστικότητας και χαμηλή αντοχή σε τάση. Μπορούν επίσης να ανθρακοποιηθούν σε θερμοκρασίες μέχρι και τους 1.400°C δίνοντας καλύτερης ποιότητας ίνες με υψηλές αντοχές εφελκυσμού και μέτριο μέτρο ελαστικότητας. Τέλος η ανθρακοποίηση σε θερμοκρασίες πάνω από 2.500°C (γραφιτοποίηση) δίνει ίνες με πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας ενώ ταυτόχρονα μειώνεται η αντοχή εφελκυσμού.

Πολύ σημαντικό για την παραγωγή ινών άνθρακα υψηλής ποιότητας είναι η διαδικασία της οξείδωσης ή και σταθεροποίησης των ινών πολυακρυλονιτρίλιου καθώς επηρεάζει σημαντικά τις τελικές ιδιότητες των ινών. Το πιο σημαντικό στάδιο της οξείδωσης αποτελεί ο ολιγομερισμός ή συμπίκνωση ομάδων νιτρίλιου, που αρχίζει στους 180°C και τελειώνει στους 300°C παρουσία

οξυγόνου, και οδηγεί σε *κυκλοποίηση* των κυανικών ομάδων, καθώς και ο τριπλός δεσμός C≡N μετατρέπεται σε διπλό δεσμό C=N δίνοντας τη μορφή σκάλας αποτελούμενης από δακτύλιους πυριδίνης [42].

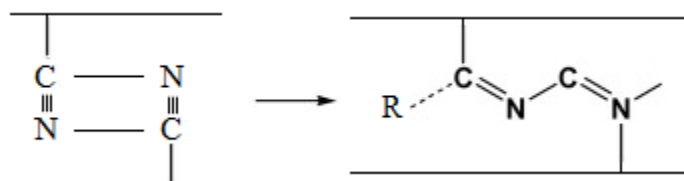


Έπειτα ακολουθεί *αφυδρογόνωση* κατά την οποία δύο άτομα υδρογόνου αποσπώνται από κάθε δακτύλιο σχηματίζοντας έτσι την τελική ακόρεστη δομή της σταθεροποιημένης ίνας σε θερμοκρασία 300-400°C.

Η κυκλοποίηση είναι και η βασική αντίδραση σταθεροποίησης και επηρεάζεται από αρκετούς παράγοντες, όπως τις ιδιότητες του πολυμερούς, τα πρόσθετα και τα συμπολυμερή τα οποία συμμετέχουν στην δομή της αρχικής ίνας [42,43]. Εν συνεχεία η αντίδραση της κυκλοποίησης συνοδεύεται από την μείωση του βάρους και αντιδράσεις σχάσεως δεσμών με την δημιουργία μικρών ποσοτήτων υδροκυανίου που οφείλεται σε απόσπαση ομάδων νιτριλίου που δεν έχουν κυκλοποιηθεί και αμμωνίας που αυτή προέρχεται από την απόσπαση ιμινομάδων οι οποίες βρίσκονται στις άκρες του κυκλοποιημένου μακρομορίου [42].

Κατα την διάρκεια της οξείδωσης το οξυγόνο δεσμεύεται με την μορφή υδροξυλίου (OH), καρβονυλίου (C=O) και καρβοξυλίου (RCOOH) και παίζει το ρόλο του διεγέρτη για την δημιουργία κέντρων κυκλοποίησης, χωρίς όμως να συμπεριφέρεται και ως καταλύτης της αντίδρασης [44]. Επίσης κατά την οξείδωση ελευθερώνεται και νερό το οποίο προέρχεται κυρίως από την αφυδρογόνωση των κυκλικών τμημάτων και λιγότερο από την επίδραση του οξυγόνου στον σκελετό του πολυμερούς [42].

Επιπλέον λαμβάνουν χώρα και ενδομοριακές αντιδράσεις, ενώ δυνάμεις διπόλου – διπόλου ανάμεσα σε ομάδες CN των γειτονικών μακρομορίων φέρνει τις ομάδες CN σε ιδανική θέση για αντίδραση. Η συνέπεια αυτών των ενδομοριακών αντιδράσεων είναι η διασταύρωση [45].



Η αντίδραση της οξείδωσης – σταθεροποίησης είναι μία ισχυρά εξώθερμη αντίδραση με έντονη έκλυση θερμότητας, κυρίως σε θερμοκρασίες 200-400 °C. Τα αποτελέσματα αυτής της αντίδρασης μπορεί να είναι 'εκρηκτικά' καθώς οι ομάδες CN μπορούν να γίνουν εκρηκτικές και η ίνα τελικά να καεί. Για τον λόγο αυτόν και προς αποφυγή του συγκεκριμένου φαινομένου, απαιτείται παραμονή της ίνας για αρκετό χρονικό διάστημα σε μέτριες θερμοκρασίες, περί τους 200 °C, έτσι ώστε η ίνα να σταθεροποιηθεί και να αποκτήσει ανθεκτικότητα στην φλόγα και το χαρακτηριστικό της αυτό μαύρο χρώμα [45].

Οι θερμοκρασίες όμως κάτω των 200 °C θεωρούνται ακατάλληλες, γιατί απαιτούνται αρκετά μεγαλύτεροι χρόνοι οξείδωσης, ενώ θερμοκρασίες άνω των 300 °C προκαλούν έντονες

εξώθερμες αντιδράσεις έχοντας ως αποτέλεσμα την σημαντική μείωση του βάρους της ίνας. Επιπλέον έχει γενικά προταθεί η εισαγωγή αμμωνιακών αλάτων NH_4Br , NH_4I , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ή υδροζίνης στην σύνθεση της αρχικής ίνας. Η χρήση αυτών προσφέρει την δυνατότητα παραγωγής ινών με πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες ακόμα και αν η πρώτη ύλη, το PAN, είναι χαμηλής ποιότητας, ενώ αρκετά καλύτερα αποτελέσματα προκύπτουν εάν η υδροζίνη συνδιαστεί με FeCl_2 και NH_4Cl . Επίσης ο ρυθμός σταθεροποίησης αυξάνει σημαντικά με την παρουσία υπερμαγγανικού αμμωνίου ή φθοριούχου βορίου. Διαβροχή της ίνας από διαλύματα οξέων (όπως θειικού, νιτρικού και οξικού) αυξάνει τον ρυθμό κυκλοποίησης και την αντοχή της τελικής ίνας, ενώ μειώνει την έκλυση αερίων προστατεύοντας έτσι και την συσκευή από την δημιουργία διάβρωσης [46].

Ο ρόλος του οξυγόνου σε όλη αυτή την διαδικασία είναι αρκετά σημαντικός. Αρχικά είναι αυτό που ξεκινά την αντίδραση σε χαμηλές θερμοκρασίες μειώνοντας έτσι και τον κίνδυνο ανάπτυξης του εξώθερμου φαινομένου, ενώ παράλληλα σχηματίζει αλλυλικά υπεροξειδία, τα οποία αποσυντίθενται και παρέχουν καρβονυλικές ομάδες και δευτεροταγείς αμινομάδες σε γειτονικά μακρομόρια βοηθώντας έτσι στην σταθεροποίηση της δομής του πολυμερούς [47].

Με όσο ειπώθηκαν παραπάνω είναι εμφανή η σπουδαιότητα επιλογής των κατάλληλων παραμέτρων της οξειδωσης, ώστε να επέρχεται μία ισορροπία μεταξύ του χρόνου και της θερμοκρασίας οξειδωσης, καθώς και του ρυθμού οξειδωσης με την προεργασία και χημική σύσταση της πρόδρομης ίνας που θα μετατραπεί σε ίνα άνθρακα.

3.4.1.1 Μέθοδοι οξείδωσης - σταθεροποίησης

Τα οξειδωτικά μέσα τα οποία έχουν προταθεί για την διεργασία σταθεροποίησης, τόσο υγρά όσο και αέρια, είναι αρκετά. Παρακάτω αναφέρονται μερικά από αυτά, ξεκινώντας με αυτά που βρίσκονται σε υγρή κατάσταση:

- Λουτρό ελαίου – σιλικόνης, μέσα από το οποίο μπορεί να διοχετευτεί ένα αέριο που περιέχει οξυγόνο.
- Λουτρά μετάλλων όπως Cu, Fe, Ni με επακολουθούσα οξείδωση σε αέρα
- Οξειδωτικά λουτρά όπως νιτροβενζόλιο, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2$ (ή έλαιο της μινβάνας)
- Διαλύματα οξέων Lewis, όπως διφαινυλοσουλφίδιο με SnCl_4 [1].

Εν συνεχεία παραδείγματα αερίων μέσων αντίδρασης:

- Ατμόσφαιρα $\text{O}_3 - \text{O}_2 - \text{N}_2$
- Ατμόσφαιρα οξειδίων αζώτου (N_2O , N_2O_2 , NO_2)
- Ατμόσφαιρα $\text{O}_2 - \text{Br}_2$
- Ατμόσφαιρα οξειδίων θείου (SO_2 , SO_3) [1].

Ο σχηματισμός της δομής σκάλας του πολυμερούς είναι απαραίτητη ώστε η ίνα να γίνει άτηκτη και έχει ως αποτέλεσμα την συστολή των ινιδίων, ενώ εξαρτάται τόσο από την θερμική επεξεργασία όσο και από τις ιδιότητες των ινών PAN. Όταν οι ίνες θερμαίνονται σε θερμοκρασία πάνω από την θερμοκρασία μετάβασης, αλλά κάτω από την θερμοκρασία που συμβαίνει η κυκλοποίηση, τότε οι ίνες συστέλλονται εξαιτίας της χαλάρωσης των πολυμερικών αλυσίδων. Κατά άλλη άποψη, η αυξημένη συστολή κατά την οξείδωση βασίζεται στον σχηματισμό "κόμπων"

στην δομή σκάλας. Επίσης ταυτόχρονη οξείδωση με τανυσμό μπορεί να οδηγήσει σε ελαχιστοποίηση, αλλά και εξάλειψη της συστολής της ίνας, όπως και μπορεί να βελτιώσει την αντοχή σε εφελκυσμό και το μέτρο ελαστικότητας της.

3.4.1.2 Ανθρακοποίηση

Η ανθρακοποίηση ή αλλιώς πυρόληση των οξειδωμένων ινών γίνεται σε αδρανή ατμόσφαιρα, απουσία οξυγόνου, κυρίως αζώτου, αργού ή κενού. Οι συνθήκες της ανθρακοποίησης όπως και η θερμοκρασία επιλέγονται ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες που το τελικό προϊόν θέλουμε να έχει. Το θερμοκρασιακό εύρος για ίνες άνθρακα υψηλών αντοχών είναι από 1.000 έως 1.600°C. Βασικός παράγοντας για την ανθρακοποίηση είναι, οι ίνες να είναι καλά οξειδωμένες.

Κατά την ανθρακοποίηση παρατηρείται η απομάκρυνση όλων των ενώσεων εκτός αυτής του άνθρακα, έχοντας ως τελική δομή, μία δομή παρόμοια με του γραφίτη. Τα κύρια προϊόντα σχάσης είναι HCN, NH₃, N₂ στο θερμοκρασιακό εύρος των 400-1000 °C, ενώ ελκύονται H₂O, CO, CO₂ ανάλογα με τις συνθήκες παραγωγής και σταθεροποίησης της ίνας [48].

Ο ρυθμός θέρμανσης και η διάρκεια της ανθρακοποίησης διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο των αρχικών ινών και το πως αυτές έχουν οξειδωθεί. Κατά την διαδικασία της ανθρακοποίησης όλα τα ετεροάτομα αποσπώνται και αποβάλλονται και η τελική ίνα άνθρακα περιέχει περισσότερο από 99% σε άνθρακα. Η απώλεια όμως αυτών συνοδεύεται και από μείωση του βάρους, γενικά δηλαδή περίπου το 50% του αρχικού βάρους καταλήγει να είναι τελικά ίνα άνθρακα. Η ανθρακοποίηση συγκριτικά με την σταθεροποίηση χρειάζεται πολύ λιγότερο χρόνο για να είναι επιτυχής, από 0,5 έως 4 ώρες [1].

Κατά την ανθρακοποίηση παρατηρείται έκλυση αερίων συναρτήσει της θερμοκρασίας. Το βασικό προϊόν αυτής της αντίδρασης είναι το υδροκυάνιο (HCN) σε ποσοστό 15-18% ως προς την σταθεροποιημένη ίνα. Παρατηρούνται και δύο μέγιστα αυτού, το ένα σε θερμοκρασία 350 °C και ένα άλλο μεγαλύτερο σε θερμοκρασία 800 °C. Το πρώτο μέγιστο δημιουργείται λόγω της θραύσης μερών στα οποία δεν είχε σχηματιστεί η δομή σκάλας, ενώ το δεύτερο αποτελεί συνέπεια των διαμοριακών αντιδράσεων που οδηγούν σε δακτύλιο.

Εν συνεχεία, το CO₂ είναι το δεύτερο σε αφθονία (7-12%) από τα προϊόντα της αντίδρασης που εκλύεται σε θερμοκρασία τέτοια όπου το σπάσιμο τμημάτων τα οποία δεν έχουν σχηματίσει δομή σκάλας είναι πιο εμφανή.

Επίσης σχηματίζεται σε ποσοστό 6-8% και αμμωνία από ιμινομάδες στα άκρα της αλυσίδας με ταυτόχρονη αρωματοποίηση του ακραίου δακτυλίου, ενώ έκλυση αζώτου παρατηρείται σε θερμοκρασίες άνω των 600 °C. Ολοκληρώνοντας κατά την όλη διεργασία της ανθρακοποίησης μία πλήρως σταθεροποιημένη ίνα υπόκειται σε συρρίκνωση μέχρι 10%. Εάν όμως κατά την διάρκεια της ανθρακοποίησης εφαρμοσθεί επιπλέον τανυσμός, η συρρίκνωση αποφεύγεται και οι μηχανικές ιδιότητες της ίνας βελτιώνονται [48].

3.4.1.3 Γραφίτοποίηση

Το τρίτο και τελικό στάδιο είναι η γραφίτοποίηση η οποία γίνεται με σκοπό την παραγωγή ινών άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας. Η συγκεκριμένη επεξεργασία πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες μεταξύ 2.000-3.000 °C, ενώ περίπου στους 2500 °C γίνεται βελτίωση της δομής. Επιπλέον αύξηση του μέτρου ελαστικότητας μπορεί να επιτευχθεί με τανυσμό των ινών άνθρακα, οι οποίες μπορούν να υποστούν πλαστική μορφοποίηση σε αυτή την θερμοκρασιακή περιοχή. Εδώ

δεν σαν αδρανές αέριο χρησιμοποιείται μόνο Ar καθώς το άζωτο πάνω από 2.500 °C παρουσία άνθρακα σχηματίζει δικυάνιο (CN)₂. Ενώ συχνά γίνεται επεξεργασία και υπό κενό [43].

3.4.2 Παραγωγή από κυτταρίνη

Ίνες κυτταρίνης διαφορετικών μορφών (οξική ή νιτρική, μερσεριζέ, βαμβακερά υλικά) με κατάλληλη θερμική κατεργασία σε μη οξειδωτική ατμόσφαιρα μπορούν να μετατραπούν σε ίνες άνθρακα, ακολουθώντας τα παρακάτω βήματα:

- Απομάκρυνση της φυσικής υγρασίας της ίνας σε θερμοκρασιακό εύρος 25-150 °C.
- Αφυδάτωση των ινών κυτταρίνης σε θερμοκρασία 150-240 °C. Στο συγκεκριμένο στάδιο αφαιρούνται ομάδες υδροξειδίου (OH) και σχηματίζονται δεσμοί C=O και άνθρακα άνθρακα (C=C).
- Θραύση της γλυκοσιδικής δομής της κυτταρίνης μέσω διάσπασης δεσμών C-C, C-O μέσα στους δακτύλιους με ταυτόχρονη έκλυση νερού (H₂O), μονοξειδίου (CO) και διοξειδίου (CO₂) του άνθρακα σε θερμοκρασίες 240-400 °C.
- Τέλος, σχηματισμός αρωματικών δακτυλίων ή δημιουργία στοιβάδων παρόμοιων του γραφίτη σε θερμοκρασίες 400-700 °C. Η θερμική αυτή επεξεργασία μπορεί να συνεχιστεί και σε θερμοκρασίες πάνω από 2.000 °C.

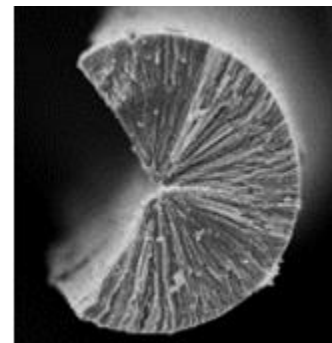
Κατά τον σχηματισμό γραφιτικής δομής ο προσανατολισμός της ίνας κυτταρίνης καταστρέφεται έχοντας ως αποτέλεσμα η γραφιτική ίνα που προκύπτει να μην παρουσιάζει κάποιο προσανατολισμό. Όμως με την εφαρμογή τάσης στην ίνα κατά την διάρκεια της γραφίτιοποίησης και κυρίως σε θερμοκρασίες άνω των 2.800 °C οδηγεί σε προσανατολισμό των γραφιτικών στοιβάδων παράλληλο με τον άξονα της τάσης. Ο προσανατολισμός αυτός παίζει καθοριστικό ρόλο στην απόκτηση υψηλού μέτρου ελαστικότητας στην ίνα, φθάνοντας έτσι τιμές της τάξεως των 500GPa. Παρόλα αυτά το κόστος της γραφίτιοποίησης είναι αρκετά υψηλό καθιστώντας τελικά την τεχνική αυτή αρκετά δαπανηρή [42].

3.4.3 Παραγωγή από πίσσα

Η επεξεργασία των ινών άνθρακα από πίσσα ξεκίνησε σε μία παρατήρηση του Otani το 1963, ο οποίος πολύ απλά παρατήρησε πως κάποια είδη πίσσας είναι ινοποιήσιμα και μπορούν να μετατραπούν σε ίνες άνθρακα. Η εισαγωγή τέτοιων ινών στην αγορά ξεκίνησε το 1970, ενώ το 1976 κατασκευάστηκαν και οι πρώτες ίνες υψηλού μέτρου ελαστικότητας με πρόδρομο υλικό την μεσοφασική πίσσα [52]. Οι πίσσες αποτελούν μία ευρεία κατηγορία πολυαρωματικών και κυκλοαλειφατικών υδρογονανθράκων και προέρχονται από την διύλιση του πετρελαίου, την καταστροφική απόσταξη του γαιάνθρακα ή των φυσικών ασφάλτων, από την πυρόλυση του PVC ή από την πυρόλυση ενός αριθμού καθαρών ενώσεων όπως το ναφθαλένιο, τα ανθρακένια κλπ. Πίσσα επίσης μπορεί να δημιουργηθεί και από αζωτούχες πρώτες ύλες, όπως και το PAN.

Η πίσσα από PAN προκύπτει με θέρμανση μέχρι και τους 300 °C σε ατμόσφαιρα αργού. Σε αυτήν την περίπτωση δημιουργούνται αρωματικές δομές όπου σε υψηλότερες θερμοκρασίες μετατρέπονται σταδιακά σε τετραεδρικό άζωτο [53].

Για την δημιουργία μεσοφασική πίσσας, *εικόνα 3.1*, απαιτείται παρατεταμένη θέρμανση στους 400-500 °C μίας ισοτροπικής πίσσας με υψηλό αρωματικό περιεχόμενο (θερμικός πολυμερισμός). Η μεσοφασική πίσσα είναι ένα ανισότροπο, υγροκρυσταλλικό υλικό που αποτελείται από πολυαρωματικές δομές. Η αντίδραση αυτή της διαμόρφωσης όπως και ο βαθμός μετατροπής της μεσοφασικής πίσσας εξαρτάται από τον λόγο υδρογόνου προς τον άνθρακα των αρωματικών πινσών και φυσικά από την θερμοκρασία επεξεργασίας. Άλλες τεχνικές παραγωγής μεσοφασικής πίσσας είναι η εκχύλιση με διαλύτη, υπερκρίσιμη εκχύλιση, ή καταλυτικό πολυμερισμό [49,54].



Εικόνα 3.1 Διατομή μεσοφασικής πίσσας ίνας άνθρακα στο SEM

Η πίσσα ινοποιείται μέσω τήγματος και ενώ παρόλο που η διαδικασία αυτή φαινομενικά είναι σχετικά πιο απλή συγκριτικά με την ινοποίηση μέσω διαλύματος, που χρησιμοποιείται για τις ίνες PAN, κρύβει μερικές τεχνικές δυσκολίες που δημιουργεί η πρώτη ύλη. Αρχικά οι πίνσες τήκονται σε αρκετά μεγάλες θερμοκρασίες (περίπου 360 °C) ενώ εάν η πρώτη ύλη είναι μίγμα ισοτροπικής και ανισοτροπικής πίσσας, υπάρχει κίνδυνος διαχωρισμού φάσεων κατά τη διαδικασία της ινοποίησης. Η ρεολογική συμπεριφορά της πίσσας είναι ανάλογη σαν αυτή των ψευδοπλαστικών υγρών, με θιξοτροπικό χαρακτήρα [49,54].

Η διάμετρος της ίνας ελέγχεται από διάφορες τεχνικές παραμέτρους της ινοποίησης, όπως την ταχύτητα περιτύλιξης ή αλλάζοντας τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της ροής και της φιλιέρας. Μάλιστα σύμφωνα με έρευνες μπορεί να προβλεφθεί η δημιουργία δύο δομών ίνας. Η πρώτη δομή επίπεδη ακτινική (planar radial), και η δεύτερη επίπεδη πολική (planar polar). Η πρώτη προτιμάται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και με παχύτερες ίνες, ενώ η δεύτερη για υψηλότερες θερμοκρασίες και λεπτότερες ίνες [49,54].

Τέλος προκειμένου οι ίνες πίσσας να μην τακούν ή συγκολληθούν μεταξύ τους κατά την θερμική επεξεργασία, απαιτείται αρχικά σταθεροποίηση. Για τις ίνες PAN, η σταθεροποίηση γίνεται με θέρμανση για 2 με 3 ώρες γύρω στους 250 °C σε ατμόσφαιρα αέρα και δεν απαιτείται τανυσμός. Η θερμοκρασία σταθεροποίησης εξαρτάται από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T_g) της πίσσας. Έτσι οι πίνσες με μικρό T_g σταθεροποιούνται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες όπου η διάχυση του οξυγόνου γίνεται ταχύτερα και άρα απαιτείται μικρότερος χρόνος κατεργασίας [49].

3.4.4 Προσανατολισμός της ίνας

Οι αντοχές ενός σύνθετου υλικού εξαρτώνται άμεσα από τον προσανατολισμό και την συχνότητα των στρώσεων. Οι ιδιότητες ενός σύνθετου υλικού με ίνες άνθρακα κυμαίνονται από σχετικά χαμηλές τιμές, ανάλογες με αυτές των ινών γυαλιού και φτάνουν μέχρι πολύ υψηλές όπως αυτές του τιτανίου. Η διαφοροποίηση των τιμών αυτών οφείλεται στο είδος του υλικού (μήτρα και ίνα) αλλά και στον προσανατολισμό των ινών, αναλογικά με το εφαρμοζόμενο φορτίο. Για τον λόγο αυτό ο σωστός προσανατολισμός των στρώσεων είναι απαραίτητος για την αποτελεσματικότητα του συνθέτου. Για παράδειγμα ένα εξάρτημα μπορεί να απαιτεί στρώσεις προσανατολισμένες κατά 0° ως προς τον άξονα που εφαρμόζεται ένα φορτίο, άλλα στρώματα $\pm 45^\circ$ ως προς τα διατημητικά φορτία και 90° για τα πλευρικά. Είναι επίσης πολύ σημαντικό, *κατά την*

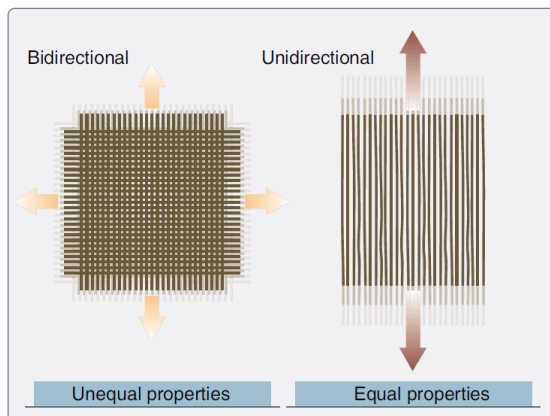
επισκευή, κάθε στρώση που επισκευάζεται να αντικαθίσταται από στρώση του ίδιου υλικού και προσανατολισμού [68].

Οι ίνες προσανατολισμένες προς έναν άξονα, είναι και ανθεκτικές προς τον άξονα αυτόν. Οι προδιαποτισμένες (prepreg) ίνες σε ταινία είναι ένα παράδειγμα μονοαξονικού προσανατολισμένου στρώματος, *εικόνα 3.2*.

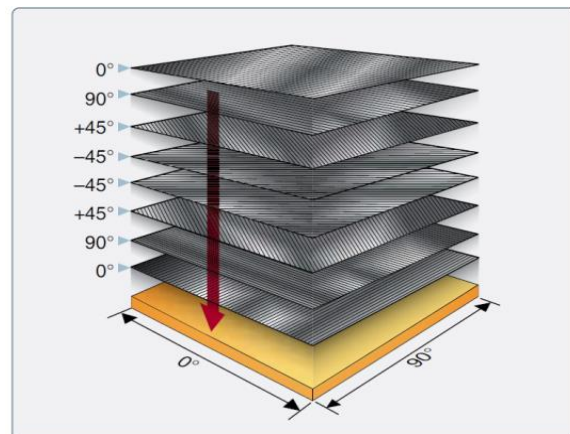
Οι ίνες σε ένα υλικό δύο διευθύνσεων τοποθετούνται κυρίως σε κλίση 90° . Παρόλο που υπάρχουν ίνες και στις δύο διευθύνσεις αυτό δεν προϋποθέτει πως και τα δύο στρώματα θα έχουν τις ίδιες ιδιότητες, *εικόνα 3.3*. Οι στρώσεις σε ένα πολύστρωμα τεσσάρων προσανατολισμών τοποθετούνται σε μία αλληλουχία 0° , -45° , 45° , και 90° ή 0° , -60° και 60° , *εικόνα 3.4*. Η αλληλουχία αυτών των στρώσεων προσομοιάζει και τις ιδιότητες ενός ιστροπικού υλικού. Για τον λόγο αυτό πολλές κατασκευές σύνθετων υλικών της αεροβιομηχανίας στηρίζονται στα τετρα-ιστροπικά υλικά.



Εικόνα 3.2 Unidirectional prepreg carbon fiber tape. Source: easycomposites.co.uk



Εικόνα 3.3 Bidirectional και unidirectional υλικών



Εικόνα 3.4 Τεσσάρων προσανατολισμών στρώμα

3.5 Δομή ινών άνθρακα

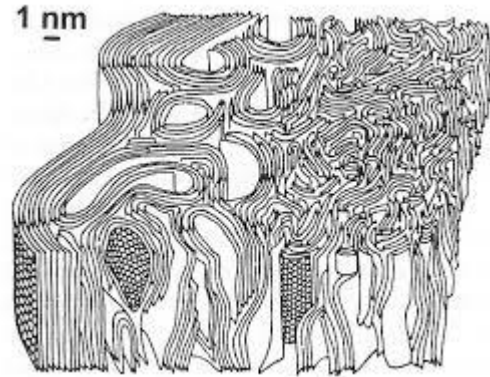
Οι ίνες άνθρακα είναι πολύ λεπτές ίνες, με διάμετρο από 6 έως 10μm. Καθώς η διάμετρος αυτή είναι πολύ μικρή (μικρότερη από τρίχα ανθρώπων), έχουν χρησιμοποιηθεί τεχνικές ανάλυσης ακτίνων X, περίθλασης ηλεκτρονίων και διάφορες μικροσκοπίες και φασματοσκοπίες για την ανάλυση αυτών [55].

Οι ίνες άνθρακα από PAN έχουν παρόμοια μακροσκοπική δομή με αυτή της πρόδρομης ίνας, αλλά αποτελείται από στρώματα άνθρακα όπου από την κρυσταλλική δομή των ινών απουσιάζει η τρισδιάστατη τάξη. Για τον λόγο αυτόν χαρακτηρίζονται ως τυρβοστατικό γραφίτη (turbostratic graphite), *εικόνα 3.5* [54].

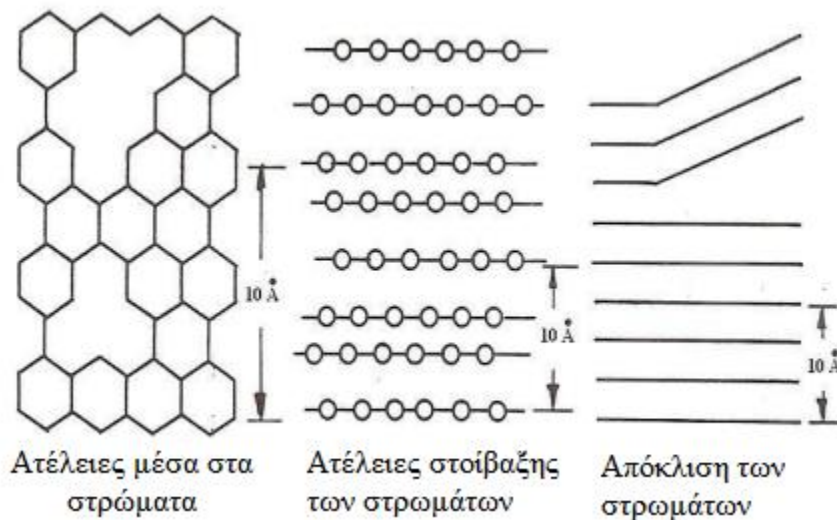
Οι ατέλειες πλέγματος (lattice defects) στην γραφιτική δομή αυξάνουν την αντοχή σε κάμψη των ινών άνθρακα σε σχέση με τον κρυσταλλικό γραφίτη. Όπως φαίνεται στο *σχήμα 3.6*, υπάρχουν τρεις βασικοί τύποι ατελειών.

- Ατέλειες μέσα στα στρώματα (defects within the layer),
- Ατέλειες ανάμεσα στα στρώματα, (κυρίως ελαττώματα στοίβαξης των στρωμάτων / stacking faults, που αυξάνουν τις αποστάσεις πλέγματος)
- Απόκλιση των στρωμάτων (disclinations).

Τα δύο πρώτα είδη ατελειών συνδυάζονται συνήθως μεταξύ τους, δηλαδή οι ατέλειες μέσα στα γραφίτικά στρώματα προκαλούν ελαττώματα στοίβαξης και μεγαλύτερες αποστάσεις πλέγματος. Με αυτές τις ατέλειες προκαλείται ατελής αποεντοπισμός (delocalization) των π- ηλεκτρονίων και παρεμποδίζεται η διατμητική παραμόρφωση (shear deformation) στην διεύθυνση των στρωμάτων. Στην περίπτωση της απόκλισης των στρωμάτων η διάτμηση παρεμποδίζεται λόγω της γεωμετρίας. Σε αυτή την περίπτωση, πρέπει οι αποκλίσεις να συνδυάζονται επίσης με ατέλειες μέσα στα στρώματα και ελαττώματα στοίβαξης, αλλιώς μπορεί να ενεργήσουν ως σημεία έναρξης ρωγμών (crack initiators) [51].

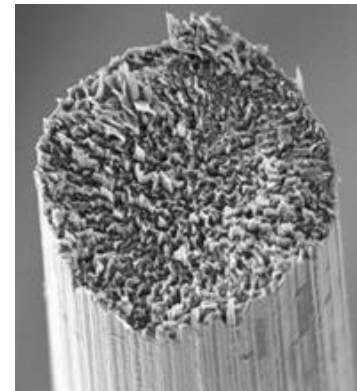


Εικόνα 3.5 Δομή ινών άνθρακα κατά Johnson, διακρίνονται τα τυρβοστατικά επίπεδα του γραφίτη



Σχήμα 3.6 Ατέλειες πλεγμάτων που εμφανίζονται στις ίνες άνθρακα.

Η πλήρης περιγραφή της μικροσκοπικής δομής των ινών άνθρακα από PAN προκύπτει από συνδυασμό μεθόδων όπως η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (transmission electron microscopy, TEM) και η μικροσκοπία σάρωσης συραγγισμού (scanning tunneling microscopy, STM). Πρώτα προσδιορίστηκε η δομή των ινών άνθρακα υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό, διότι από αυτές προκύπτουν και οι ίνες άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας. Στο εικόνα 3.7 φαίνεται η δομή ίνας άνθρακα υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό. Έχει λοιπόν βρεθεί, ότι στο βασικότερο επίπεδο οργάνωσης, οι ίνες άνθρακα από PAN αποτελούνται από βασικές δομικές μονάδες (basic structural units, BSU), οι οποίες έχουν δομή



Εικόνα 3.7 Δομή ίνας άνθρακα υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό

καμπυλωμένων πολυαρωματικών ανθρακικών στρωμάτων και μέγεθος 1 nm ή και μικρότερο.

Στο πιο υψηλό επίπεδο οργάνωσης, τα BSU οργανώνονται στις τρεις διαστάσεις με αζιμουθιακή αταξία, σε περιοχές τοπικού μοριακού προσανατολισμού (local molecular orientation, LMO), οι οποίες τείνουν να διατάσσονται παράλληλα προς τον άξονα της ίνας σε συστραμμένα, διπλωμένα ή περιπλεγμένα φύλλα. Κατ' αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται επιμήκεις πόροι παράλληλοι προς τον άξονα της ίνας. Δεδομένου ότι τα BSU είναι τυρβοστατικά και, επίσης, δεν είναι συνεκτικά στα LMO, διότι η διεύθυνση του κύριου άξονά τους είναι τυχαία, οι ίνες άνθρακα είναι τυρβοστατικές. Τα γειτονικά φύλλα, όταν έρχονται σε επαφή μεταξύ τους με αζωτούχες εξέχουσες ακμές (μη προσανατολισμένα BSU), συνδέονται ισχυρά μεταξύ τους όταν απομακρύνεται το άζωτο (με τον μηχανισμό που έχει προτείνει ο Watt). Όμως, το άζωτο που απομένει εξασφαλίζει την ευκινησία των LMO. Από την πλευρική συνοχή προέρχεται η υψηλή αντοχή στον εφελκυσμό, ενώ από την ευκινησία των LMO προέρχεται το μικρό μέτρο ελαστικότητας [55].

Στην περίπτωση των ινών άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας δεν υπάρχουν μεγάλες διαφορές στη δομή, *εικόνα 3.8*. Αυτό που γίνεται, είναι ότι τα BSU συγχωνεύονται σε διαταραγμένες, αλλά συνεχείς, ομάδες στρωμάτων, έχοντας κρατήσει περίπου το ίδιο μέγεθος των LMO. Τα διαπλεγμένα φύλλα αποτελούνται από ξεχωριστές ομάδες, ισομετρικές μα διπλωμένες και πλεγμένες, παράλληλες προς τον άξονα της ίνας. Τα φύλλα έχουν τυχαίο προσανατολισμό στον πυρήνα της ίνας, αλλά προχωρώντας προς



Εικόνα 3.8 Δομή ίνας άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας

την επιφάνεια αποχτούν την τάση να δημιουργήσουν ομόκεντρες επιφάνειες. Επίσης, η επιφάνεια των ινών έχει κυματιστή μορφή, με περίοδο 1.5- 3 nm. Όμως, υπάρχουν ακόμα οι σταθερές αποκλίσεις που εξασφαλίζουν την μόνιμη καμπύλωση των στρωμάτων και εμποδίζουν την γραφίτιοποίηση. Δεδομένου ότι τα φύλλα είναι καλύτερα οργανωμένα, έχουν λιγότερες ελαττωματικές περιοχές και έτσι λιγότερες περιπτώσεις πλευρικής δέσμωσης, για αυτό η αντοχή σε εφελκυσμό συχνά μειώνεται. Για τον ίδιο λόγο, η αύξηση της διαμέτρου των ομάδων αυξάνει πάρα πολύ το μέτρο ελαστικότητας, ενώ στην αύξηση συνεισφέρει και ο βελτιωμένος προσανατολισμός των ινιδίων [55, 56].

Τέλος οι ίνες άνθρακα από πίσσα αποτελούνται κατά κύριο λόγο από αξονικά προσανατολισμένα γραφενικά (graphene) επίπεδα στρώματα, τα οποία έχουν διαφορετικές εγκάρσιες μορφολογίες (transverse microstructures). Στο *γράφημα 3.9*, φαίνεται η δομή της διατομής που μπορεί να είναι είτε τυχαία, είτε πολυστρωματική (σχήμα κρεμμυδιού), επίπεδη, ακτινική ή ακτινική αναδιπλούμενη. Οι μορφολογίες αυτές αναπτύσσονται κατά την διάρκεια της ινοποίησης της πίσσας και διατηρούνται και στα επόμενα στάδια της παραγωγής. Όπως ήδη αναφέρθηκε, διαφορετικές διατομές μπορούν να δημιουργηθούν μεταβάλλοντας τις συνθήκες ροής, την θερμοκρασία και την γεωμετρία της φιλιέρας. Η δομή των ινών άνθρακα από μεσοφασική πίσσα αποτελείται από στρώματα αποτελούμενα από γραφενικά επίπεδα προσανατολισμένα υπό γωνία ως προς τον άξονα της ίνας. Οι ίνες άνθρακα με τυχαία ή αξονική μορφολογία διατομής έχουν υψηλότερη αντοχή σε εφελκυσμό και συμπίεση, ενώ αυτές με

πολυστρωματική διατομή διακρίνονται για το μέτρο ελασικότητας, την θερμική και την ηλεκτρική αγωγιμότητά τους [54].



Επίπεδων στρωμάτων Ακτινική αναδιπλούμενη Τριλοβική
Γράφημα 3.9 Διατομές ινών άνθρακα προερχόμενων από πίσσα.

3.6 Ιδιότητες ινών άνθρακα

Οι ίνες άνθρακα εμφανίζουν πολλές και ενδιαφέρουσες ιδιότητες, ιδιαίτερα όσο αφορά τις μηχανικές ιδιότητες κατά την διεύθυνση πάντα της ίνας, οι οποίες υπερβαίνουν τις αντίστοιχες τιμές διάφορων μετάλλων. Σε συνδυασμό της πολύς χαμηλής τους πυκνότητας και τις εξαιρετικές τους μηχανικές ιδιότητες, οι ίνες άνθρακα έχουν πολλές δυνατότητες χρήσης στην ενίσχυση μήτρας πολυμερούς κυρίως για εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων.

Οι φυσικές ιδιότητες του στοιχειακού άνθρακα εμφανίζονται και στην ινώδη μορφή υπό την αλλοτροπική δομή του γραφίτη. Επομένως οι ίνες άνθρακα δεν παρουσιάζουν σημείο τήξης υπό κανονική πίεση, έχουν μικρή τάση ατμών μέχρι και σε υψηλές θερμοκρασίες, υψηλό σημείο εξάχνωσης και πολύ χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής, που δίνει στην ίνα άνθρακα και στα σύνθετα υλικά ένα μεγάλο βαθμό διαστασιακής σταθερότητας.

Επίσης, είναι ένα χημικά αδρανές υλικό με υψηλή αντίσταση στα περισσότερα οξέα, άλατα και διαλύτες και δεν απορροφά σχεδόν καθόλου νερό. Η θερμική σταθερότητα των ινών είναι επίσης αξιοσημείωτη, απουσία οξυγόνου, μέχρι τους 3.000 °C, καθώς είναι άτηκτες και άφλεκτες, ενώ παρουσία οξυγόνου καίγονται γύρω στους 400 °C. Επιπλέον λόγω της χημικής τους αυτής αδράνειας δεν αποτελούν κανέναν κίνδυνο για τον οργανισμό μας, πλην μερικών ερεθισμών στο δέρμα που σπάνια μπορούν να προκληθούν λόγω του μεγέθους των ινιδίων [57].

Οι ίνες άνθρακα δεν έχουν μαγνητικές ιδιότητες ενώ εμφανίζουν καλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα κατά τον παράλληλο άξονα στα γραφιτικά επίπεδα, η οποία οφείλεται σε μη εντοπισμένα π-ηλεκτρόνια που βρίσκονται στον χώρο μεταξύ των επιπέδων αυτών [58]. Τέλος στον πίνακα 1.1 αναγράφονται μερικές τυπικές τιμές ιδιοτήτων για τους τρεις βασικούς τύπους ινών άνθρακα.

Πίνακας 1 Παρουσίαση ιδιοτήτων διάφορων τύπου ινών άνθρακα (HT: High Tensile, IM: Intermediate Modulus, HM: High Modulus). Πηγή: Ιωάννης Χρ. Σμιτζής, Επιστήμη και Τεχνική Πολυμερών και Σύνθετων Υλικών, Αθήνα 2017, p. 467

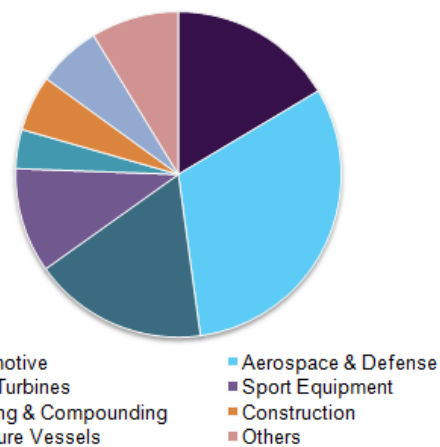
Ιδιότητα	Μονάδες	HT	IM	HM
Πυκνότητα	g/cm ³	1.78	1.77	1.8
Αντοχή Εφελκυσμού	N/mm ² ή MPa	3.600	4.700	3.000
Μέτρο Ελαστικότητας	kN/mm ² ή GPa	240	295	300
Επιμήκυνση Θραύσεως	%	1.5	1.6	1.0
Συντελεστής Θερμ. διαστολής	10 ⁻⁶ K ⁻¹	-1	-1.2	-1.2
Θερμική αγωγιμότητα	W/Mk	17	-	115

3.7 Εφαρμογές

Ίνες άνθρακα άρχισαν προ ετών να χρησιμοποιούνται κυρίως στην αεροναυπηγική και διαστημική τεχνολογία όπου η ελάττωση βάρους στις κατασκευές είναι ένας πολύ σημαντικό παράγοντας καθώς έχουμε μείωση κατανάλωσης, άρα και οικονομικότερες - μεγαλύτερες μετακινήσεις. Όλα αυτά όμως γίνονται χωρίς την μείωση αντοχής και ακαμψίας των υλικών που χρησιμοποιούνται. Οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται κυρίως ως μέσο ενίσχυσης σε σύνθετα υλικά. Μπορούν να συνδυαστούν με σχεδόν κάθε είδους μήτρα (matrix), δηλαδή με πολυμερή, κεραμικά, ανθρακικά, τσιμέντα και μέταλλα, για την παραγωγή συνθέτων υλικών με διαφορετικές τελικές εφαρμογές [1]. Βέβαια, οι περισσότερες εφαρμογές είναι με πολυμερικές μήτρες, όπου, για καλύτερη συνάφεια μεταξύ ίνας και μήτρας, οι ίνες υφίστανται ειδικές επιφανειακές κατεργασίες [49,54].

Η συνολική παγκόσμια αγορά ινών άνθρακα για το 2017 ήταν 2.85 δις USD και πρόκειται να φτάσει τα 6.1 δις USD μέχρι το 2023. Οι κύριες αγορές οι οποίες αυξάνουν την ζήτηση για ίνες άνθρακα είναι η αγορά αθλητικών ειδών, στην κατασκευή δεξαμενών υψηλών πιέσεων, στον κατασκευαστικό τομέα, σε αναδυόμενες εφαρμογές αιολικής ενέργειας (wind turbines), στην αεροδιαστημική και στην συνεχόμενη αύξηση της ζήτηση τέτοιων υλικών από την αυτοκινητοβιομηχανία λόγω της ανάγκης ελαφριών οχημάτων, *γράφημα 3.10*. Αυτοί είναι οι κύριοι παράγοντες για τους οποίους οι αγορές περιμένουν τόσο μεγάλη αύξηση στις ίνες άνθρακα [59, 60].

Η συνεχόμενη αύξηση της ανάγκης για πιο αποδοτικά οχήματα, με συνδυασμό τους κυβερνητικούς κανονισμούς σχετικά με την ρύπανση των αυτοκινήτων, παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στο πως η αγορά θα κινηθεί τα επόμενα χρόνια. Στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, η κυβέρνηση αύξησε τις απαιτήσεις ως προς την κατανάλωση των αυτοκινήτων και όρισε, ως προς την αποδοτικότητα καυσίμων των νέων αυτοκινήτων, τα 54,5 μίλια ανά γαλόνι (περίπου 24km ανά 1lt) έως και το 2025. Για τον λόγω αυτό οι εταιρείες άρχισαν να χρησιμοποιούν σύνθετα υλικά για την αντικατάσταση μεταλλικών τμημάτων του αυτοκινήτου. Εταιρείες όπως η BMW,



Γράφημα 3.10 Παγκόσμια αγορά ινών άνθρακα

Mercedes-Benz, McLaren, Chevrolet, Lamborghini, Koenigsegg και άλλες χρησιμοποιούν κατά κόρον σύνθετα υλικά μειώνοντας κατά πολύ το βάρος των αυτοκινήτων τους [59, 60].

Επιπλέον η ανάπτυξη της αεροδιαστημικής βιομηχανίας στην Ευρώπη, την Βόρεια Αμερική και την Ασία αναμένεται να αυξήσει κατά πολύ την ζήτηση στην αγορά των ινών άνθρακα. Κυρίως η διαρκώς αυξανόμενη ζήτηση για πολιτικού τύπου αεροσκάφη λόγω του αυξημένου διαθέσιμου εισοδήματος και την παγκοσμιοποίηση παίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη της αεροδιαστημικής βιομηχανίας. Αντίστοιχα με την αυτοκινητοβιομηχανία έτσι και εδώ αναμένεται περαιτέρω αύξηση της εφαρμογής ινών άνθρακα στα αεροσκάφη. Κατασκευαστές όπως η Boeing, Airbus και η Embraer χρησιμοποιούν ίνες άνθρακα για την κατασκευή ολόκληρης της ατράκτου των αεροσκαφών, αλλά και διάφορων εξαρτημάτων τους, αποσκοπώντας στην κατά 50% μείωση του βάρους.

Η Βόρεια Αμερική προβλέπεται να είναι αυτή που θα καταγράψει την μεγαλύτερη ζήτηση ινών άνθρακα τα επόμενα χρόνια, λόγω της αυτοκινητοβιομηχανίας της, της αεροδιαστημικής, στον τομέα της άμυνας, στις ανεμογεννήτριες και σε διάφορες άλλες βιομηχανίες (αθλητική, ψυγαγωγική κ.α). Εταιρείες όπως η Airbus, General Motors (Buick, Cadillac, GMC), Fiat Chrysler Automobiles (Chrysler, Dodge, Jeep, Ram), Lockheed Martin Corporation, Northrop Grumman Corporation, United Technologies Corporation, GE (General Electric, Wind Turbine Supplier) κ.α είναι αυτές που αναμένεται να αυξήσουν και άλλο την ζήτηση ινών άνθρακα τα επόμενα έτη για την Βόρεια Αμερική.

4.Σύνθετα Υλικά

Τα σύνθετα υλικά αποτελούνται από δύο ή και περισσότερα υλικά (ή και φάσεις), έχοντας όμως ιδιότητες όπου κανένα από τα επιμέρους υλικά δεν έχει, ενώ χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον κατασκευαστικά υλικά. Τα επιμέρους υλικά αυτών, αναμειγνύονται σε μακροσκοπικό επίπεδο ενώ το ένα είναι αδιάλυτο στο άλλο. Επίσης ένα σύνθετο υλικό σχεδιάζεται για να συνδυάζει τα καλύτερα χαρακτηριστικά καθενός από τα επιμέρους υλικά του. Η μία από τις συνιστώσες φάσεις ονομάζεται φάση ενίσχυσης καθώς είναι αυτή που φέρει τα εξασκούμενα φορτία, ενώ η άλλη φάση ονομάζεται μήτρα και παίζει τον ρόλο του μέσου μεταφοράς των φορτίων. Έτσι για παράδειγμα ένα σύνθετο υλικό με πολυμερική μήτρα και ίνες υαλού, αποκτά ευκαμψία από την μήτρα και αντοχή από τις ίνες [1].

Τα σύνθετα υλικά συνεπώς ορίζονται ως συστήματα δύο ή περισσότερων φυσικών ευδιάκριτων, μηχανικώς διαχωριζόμενων υλικών όπου η παρασκευή τους βασίζεται στην φυσική ανάμειξη διακεκριμένων υλικών, ούτως ώστε η κατανομή των επιμέρους φάσεων να είναι ελεγχόμενη, προς επίτευξη βέλτιστων ιδιοτήτων.

4.1 Γενικά περί σύνθετων υλικών

Ένα σύνθετο σύνθετο υλικό αποτελείται από μία το φέρον υλικό (μήτρα) ενός συστατικού, μέσα στο οποίο είναι διεσπαρμένο το δεύτερο συστατικό σε μορφή κυρίως κόκκων ή ινών. Ανάλογα όμως με την φύση της μήτρας τα σύνθετα χωρίζονται σε σύνθετα μεταλλικής, κεραμική ή πολυμερικής μήτρας, όπου η πιο συνηθισμένη κατηγορία είναι και η τελευταία με ενισχυτικό μέσο επίσης πολυμερές, π.χ ίνες άνθρακα, αραμιδικές.

Με τον κατάλληλο συνδυασμό και ειδική διάταξη διάφορων συστατικών επιτυγχάνεται η δημιουργία νέων υλικών, τα οποία εμφανίζουν βελτιωμένες ιδιότητες ή έναν συνδυασμό ιδιοτήτων ως προς τα αρχικά συστατικά τους. Ιδιαίτερα πλεονεκτικές ιδιότητες παρουσιάζουν τα

σύνθετα υλικά που ενισχύονται με διάφορες ίνες οπλισμού. Τα υλικά αυτά δημιουργούνται από έναν συνδυασμό υλικών από ίνες υψηλών αντοχών που χρησιμεύει ως φορέας της αντοχής και μίας μήτρας που χρησιμεύει στην προστασία και συγκράτηση των ινών [1]. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται αυξημένη αντοχή, δυσκαμψία, όριο κόπωσης, δυσθραυστότητα, αντίσταση στο περιβάλλον και σίγουρα μειωμένο βάρος.

Η ανάπτυξη σύνθετων υλικών που να παρουσιάζουν υψηλές αντόχες με ταυτόχρονα χαμηλό ειδικό βάρος ξεκίνησε την δεκαετία του 1940, ενώ πιο πριν είχαν εφευρεθεί οι πρώτες ρητίνες και ίνες, εκ των οποίων μερικές από αυτές θα αποτελούσαν και ένα από τα συστατικά των μετέπειτα σύνθετων υλικών [1]. Έτσι αρχικά είχαμε την εφεύρεση της φαινολικής ρητίνης κατασκευάζοντας μέσω αυτών μαζί με ξυλώδη υλικά πρεσαρισμένες πλάκες. Στην συνέχεια εφευρέθηκαν οι ίνες γυαλιού, οι εποξειδικές ρητίνες καθώς και οι ίνες nylon. Την δεκαετία του 1950 κατασκευάστηκαν δεξαμενές καυσίμων για πυραύλους με την τεχνική της περιτυλίξεως ινών, αλλά και θαλάσσια σκάφη από ενισχυμένο πολυμερές με ίνες υαλού. Το καινούργιο για την εποχή δομικό αυτό υλικό συνδυάζει αμφοότερες τις ιδιότητες της ίνας υαλού και της ρητίνης από την οποία αποτελείται. Λόγω του χαμηλού ειδικού βάρους και την υψηλή αντοχή εφελκυσμού χρησιμοποιείται προς αντικατάσταση μετάλλων σε ελαφριές κατασκευές, *εικόνα 4.1*. Παρόλα αυτά παρότι εμφάνιζε υψηλή αντοχή εφελκυσμού, το μέτρο ελαστικότητας ήταν πολύ χαμηλό, περίπου 3 φορές χαμηλότερο από αυτό του χάλυβα. Για τον λόγο αυτό δεν μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλες κατασκευές [61].

Στα μέσα της δεκαετίας του 1950 με αρχές της δεκαετίας του 1960 χρησιμοποιήθηκαν σύνθετα υλικά σε διάφορα εξαρτήματα στην κατασκευή διαφόρων τύπου αεροσκαφών όπως το Boeing 727 και το C-130 της Lockheed Martin (το οποίο ακόμη και σήμερα, μέσω αναβαθμίσεων, χρησιμοποιείται από την Ελληνική Αεροπορία). Επίσης το 1961 δημιουργήθηκαν οι πρώτες ίνες άνθρακα με πρόδρομο υλικό το πολυακρυλονιτρίλιο, ενώ το 1965 εφευρέθηκαν και οι αραμιδικές με την εμπορική ονομασία Kevlar.



Εικόνα 4.1 Έλικα της Hamilton Standard 54H60 σε C-130, το front spinner κατασκευάζεται από σύνθετο υλικό πολυμερικής μήτρας με ενίσχυση ίνας υαλού.

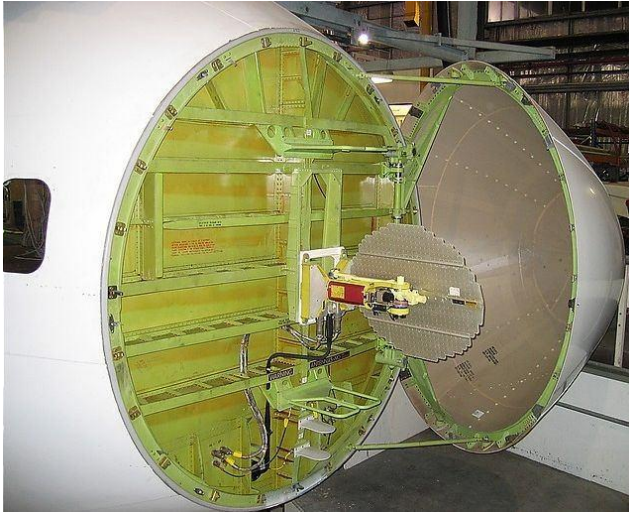
Οι αραμιδικές και ίνες άνθρακα σε αντίθεση με τις ίνες υαλού εκτός από υψηλή αντοχή εφελκυσμού έχουν και υψηλό μέτρο ελαστικότητας, αλλά αντέχουν και σε υψηλότερες θερμοκρασίες έναντι των ινών υαλού που δεν πρέπει να καταπονούνται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 400°C.

Το φέρον υλικό, μήτρα, το οποίο αρχικά ήταν θερμοπλαστικό παρουσιάζει όμοιους περιορισμούς κατά την χρησιμοποίηση του κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι συνηθισμένες πολυεστερικές ρητίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μεγάλα χρονικά διαστήματα και για θερμοκρασίες μέχρι και τους 100 °C, ενώ εποξειδικές ρητίνες υψηλών θερμοκρασιών μέχρι και τους 200 °C. Άλλα είδη ρητινών φθάνουν και τους 400 °C για μικρό χρονικό διάστημα ή τους 300 °C για μεγαλύτερο. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται μέταλλα ως μήτρες, συνήθως κράματα αλουμινίου ή κεραμικά υλικά όπως καρβίδιο του πυριτίου, άνθρακας κλπ [61].

Έτσι λοιπόν τα πολυμερή με οπλισμό ίνες υαλού χρησιμοποιούνται σε κατασκευές που απαιτούν ένα υλικό υψηλής αντοχής εφελκυσμού με χαμηλό ειδικό βάρος, αλλά χωρίς να είναι αναγκαίο και το υψηλό μέτρο ελαστικότητας, πχ κατασκευή δεξαμενών, μικρών σκαφών. Εν αντιθέσει με τομείς όπως η αεροδιαστημική και αεροναυπηγική που το μέτρο ελαστικότητας παίζει σοβαρό ρόλο, υλικά με ίνες άνθρακα ή αραμιδικές και ρητίνες θερμοσκληρυνόμενες προτιμούνται [1]. Βέβαια το κόστος των ινών υαλού είναι και αισθητά μικρότερο από αυτό των ινών άνθρακα και Kevlar.

4.2 Πλεονεκτήματα των σύνθετων υλικών

- **Ελαφριά** – ειδικά αν τα συγκρίνει κανείς με μέταλλα ή ξύλα.
- **Υψηλές αντοχές** – πλέον μπορούν να σχεδιαστούν έτσι ώστε να είναι πιο ανθεκτικά από κράματα αλουμινίου ή σιδήρου
- **Αναλογία βάρους-αντοχών** – σε αντίθεση με τον χάλυβα που έχει υψηλές αντοχές αλλά είναι πολύ βαρύς, τα σύνθετα μπορούν να είναι ελαφριά με εξαιρετικές αντοχές.
- **Αντίσταση στην διάβρωση** – τα σύνθετα μπορούν να αντέξουν σε διάφορες καιρικές συνθήκες αλλά και σε ισχυρά χημικά τα οποία θα μπορούσαν εύκολα να διαβρώσουν άλλα υλικά.
- **Υψηλές αντοχές στην κρούση** – σύνθετα υλικά μπορούν να κατασκευασθούν έτσι ούτως ώστε να απορροφούν κραδασμούς, πχ αλεξίσφαιρα γιλέκα από ίνες Kevlar.
- **Ευέλικτα στον σχεδιασμό** – μπορούν να μορφοποιηθούν εύκολα σε πολύπλοκα σχέδια ευκολότερα από άλλα υλικά, με την χρήση καλουπιών
- **Διαστασιακή σταθερότητα** – συγκριτικά με τα μέταλλα ή το ξύλο, τα σύνθετα διατηρούν το σχήμα τους και τις διαστάσεις τους, είτε θερμανθούν, ψυχθούν ή βραχούν.
- **Δεν άγουν** – δηλαδή τα σύνθετα υλικά δεν άγουν τον ηλεκτρισμό.
- **Είναι μη μαγνητικά** – σε περίπτωση που ένα σύνθετο δεν έχει κάποιο μεταλλικό πρόσθετο, τότε είναι μη μαγνητικά.
- **Χαμηλή θερμική αγωγιμότητα** – τα σύνθετα είναι πολύ καλοί μονωτές, δεν άγουν εύκολα ούτε το κρύο ή την ζέστη.
- **Ανθεκτικά στον χρόνο** – κατασκευές από σύνθετα είναι αρκετά ανθεκτικές ως προς την πάροδο του χρόνου και χρειάζονται μικρή σχετικά συντήρηση.
- **Διαπερνούν σήματα ραντάρ** – τα σύνθετα υλικά επιτρέπουν τις συχνότητες που εκπέμπουν τα ραντάρ να τις διαπερνούν, για τον λόγο αυτό τμήματα των αεροσκαφών όπως τα radome ή ολόκληρα αεροσκάφη όπως το B-2 της Αμερικάνικης Αεροπορίας κατασκευάζονται από σύνθετα υλικά, εικόνα 4.2 και 4.3 [1].



Εικόνα 4.2 Εμπρόσθιο τμήμα ενός Boeing 747, επιδεικνύονται διάφορες κεραίες από το σύστημα του ραντάρ. Το radome είναι το ανοικτό τμήμα, κατασκευασμένο από σύνθετο υλικό τύπου sandwich.



Εικόνα 4.3 Ανεφοδιασμός Northrop B-2 spirit or Stealth Bomber of U.S Air Force

4.3 Ανακύκλωση σύνθετων υλικών

Η χρήση σύνθετων υλικών διαρκώς αυξάνει και υπολογίζεται πως η παγκόσμια αγορά για τα σύνθετα υλικά ενδέχεται να φτάσει τα 73£ δις μέχρι και το 2020 [62]. Μία πολύ μεγάλη πρόκληση για αυτή την βιομηχανική επέκταση είναι η αύξηση στα απόβλητα των σύνθετων υλικών είτε από παραγωγικές δραστηριότητες είτε λόγω του ότι τα προϊόντα έφτασαν στο τέλος του κύκλου ζωής τους. Μόνο στο Ηνωμένο Βασίλειο το 2015 εκτιμήθηκαν περισσότεροι από 300.000 τόνοι απορριμμάτων από πολυμερές ενισχυμένο με ίνες υάλου (GFRP) και από θερμοπλαστικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα (CFRP) [63]. Ως αποτέλεσμα η δημιουργία μεγάλου προβλήματος για το τι θα γίνουν αυτά τα υλικά μετά το πέρας του κύκλου ζωής τους.

Ανατρέχοντας κανείς στην βιβλιογραφία μπορεί κανείς να δει πως τα σύνθετα μετά το πέρας του κύκλου ζωής τους πάνε σε χώρο υγειονομικής ταφής. Παρόλα αυτά τα σύνθετα όπως τα CFRP έχουν υψηλή ενσωματωμένη ενέργεια και ένα σχετικά υψηλό κόστος κατασκευής ανά χιλιόγραμμα βάρους. Συνεπώς, η διάθεση σύνθετων υλικών σε χώρους υγειονομικής ταφής όχι μόνο αντιπροσωπεύει απώλεια υλικών υψηλής αξίας, αλλά τελειώνει οποιαδήποτε άλλη ευκαιρία για περισσότερο κέρδος (από επαναχρησιμοποίηση). Για τον λόγο αυτό πρέπει να αναπτυχθούν επιχειρηματικές ευκαιρίες που παρουσιάζονται σε μια κυκλική οικονομία για υλικά υψηλής αξίας.

Οι σύνθετες τεχνολογίες ανακύκλωσης για τα GFRP και CFRP είναι [64]:

- Με βιοτεχνολογική μέθοδο, με χρήση μικροοργανισμών για την αποικοδόμηση της μήτρας.
- Μέσω χημικής ανακύκλωσης, δηλαδή με χρήση διαλυτών (νερό, αλκοόλη και οξύ) για να διασπαστούν οι δεσμοί της μήτρας σε συνήθως αυξημένες θερμοκρασίες και επίπεδα πίεσης.

- Μέσω ηλεκτροχημικής μεθόδου, εφαρμογή ενός ηλεκτρικού ρεύματος μέσω ενός διαλύματος ηλεκτρολύτη για την αποικοδόμηση της μήτρας.
- Μέσω ρευστοποιημένης κλίνης (fluidised bed), αποσύνθεση της μήτρας μέσω ρευστοποιημένου αέρα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία.
- Μέσω κατακερματισμού υψηλής τάσης (high voltage fragmentation method), χρήση υψηλής τάσης για τη δημιουργία κυμάτων πίεσης κατά μήκος καναλιών πλάσματος για την αποσύνθεση υλικών στο νερό.
- Μέσω μηχανικής μεθόδου, μείωση μεγέθους και διαχωρισμός σε σκόνη και ιώδη κλάσματα.
- Μέσω πυρόλυσης μικροκυμάτων (microwave pyrolysis), αποσύνθεση της μήτρας με θέρμανση μικροκυμάτων σε αδρανή ατμόσφαιρα.

Οι τεχνολογίες ανακύκλωσης σύνθετων αποβλήτων έχουν αναπτυχθεί αρκετά και ορισμένες από αυτές, όπως η συμβατική πυρόλυση και η μηχανική ανακύκλωση, είναι ήδη αρκετά ώριμες. Έτσι, είναι σημαντικό να κατανοήσουμε τους παράγοντες που θα επηρεάσουν τη βιομηχανία στην ανακύκλωση, την επαναχρησιμοποίηση και την ανακατασκευή - συντήρηση σύνθετων υλικών.

4.4 Οικονομικά στοιχεία σύνθετων υλικών

Η παραγωγή συνθέτων υλικών που με βάση τα πολυμερή στην Ευρώπη είναι της τάξεως των 1.200.000 τόνων ετησίως. Η παραγωγή αυτή περιλαμβάνει σύνθετα υλικά που βασίζονται σε θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή (θερμοσκληρυνόμενη μήτρα) περίπου 1.6 φορές περισσότερο σε σχέση με αυτά που βασίζονται σε θερμοπλαστικά, παρόλο που τα θερμοπλαστικά επεξεργάζονται ευκολότερα σε σχέση με τα θερμοσκληρυνόμενα και μπορούν να ανακυκλωθούν σχετικά πιο εύκολα. Από την άλλη μεριά, τα θερμοσκληρυνόμενα παρουσιάζουν μερικά πλεονεκτήματα έναντι των θερμοπλαστικών, όπως μικρότερο ερπυσμό, καλύτερη επιφανειακή σκληρότητα, ικανότητα να υποστούν βαφή και μπορούν να επισκευασθούν [1, 65].

Τα ενισχυμένα πολυμερή με ίνες, σε χώρες όπως η Γερμανία, κατανέμονται σχετικά ομοιόμορφα στην αυτοκινητοβιομηχανία (33%), στην ηλεκτροτεχνία (25%), στη βιομηχανία και γεωργία (20%) και στην οικοδομική (14%), ενώ πολύ μικρότερη συμμετοχή έχουν ο τομέας της αναψυχής (σπορ) (3%), ο τομέας των καταναλωτικών προϊόντων (4%) και διάφορα (2%), όπου τα αναφερόμενα ποσοστά αποτελούν ενδεικτικές τιμές.

Η χρήση προηγμένων σύνθετων υλικών στον τομέα της αεροδιαστημικής δικαιολογείται πλήρως και από οικονομικούς λόγους. Λόγω του υψηλού κόστους κατασκευής, σύνθετα που χρησιμοποιούνται για την εκτόξευση φορτίων σε τροχιά, δαπανούνται μέχρι 25,500 € ανά kg εξοικονομούμενου βάρους. Το αντίστοιχο ποσό για την αεροναυπηγική είναι 255 - 765 € ανά kg, ενώ στην αυτοκινητοβιομηχανία είναι μόνο 0 - 2.55 € ανά kg. Εξάλλου, επειδή τα σύνθετα υλικά είναι γενικά πιο ακριβά από τα συμπαγή υλικά και έχουν υψηλότερες απαιτήσεις για τον σχεδιασμό κατασκευαστικών τμημάτων και την τεχνολογία επεξεργασίας, δεν υπήρχε μέχρι πρότινος έντονο κίνητρο για την χρησιμοποίησή τους στη συνήθη αυτοκινητοβιομηχανία, αντίθετα προς την διαστημική και την αεροναυπηγική [65, 66].

Σπουδαίοι παράγοντες για την δυσκολία επεκτάσεως των σύνθετων υλικών π.χ. για την

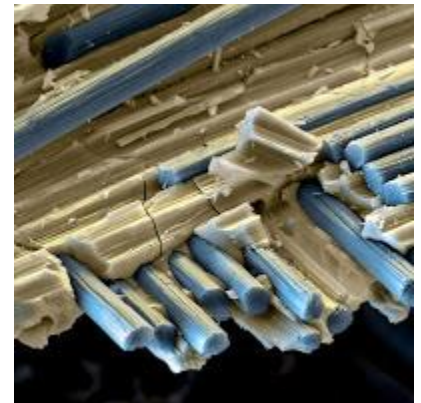
κατασκευή μηχανών αποτελούν η σχετικά μικρή γνώση για αυτή την κατηγορία υλικών και ο σχετικά χαμηλός βαθμός εκπαιδύσεως των χρηστών. Επειδή οι συνηθισμένες γραμμές παραγωγής και ανάπτυξης προϊόντων μιας βιομηχανίας είναι έτσι φτιαγμένα για τα 'τυπικά' υλικά. Τα ενισχυμένα πολυμερή με ίνες για να χρησιμοποιηθούν με άριστο τρόπο απαιτούν άλλες κατασκευαστικές αρχές, έτσι ώστε αυτά συχνά δεν μπορούν να παραχθούν με οικονομικά αποδεκτό τρόπο με απλή υποκατάσταση των τυπικών κατασκευαστικών αντικειμένων στη γραμμή παραγωγής. Τμήματα παραγωγής για σύνθετα υλικά απαιτούν υψηλό κόστος αναπτύξεως, ειδικά μέτρα προστασίας περιβάλλοντος και εξοπλισμό, κυρίως συνεργεία επισκευών. [67].

Ένα ουσιαστικό πρόβλημα για την ανάπτυξη κατασκευαστικών αντικειμένων από ενισχυμένα πολυμερή με ίνες στον τομέα της κατασκευής μηχανών, οφείλεται στο γεγονός ότι πρέπει να δίνεται βαρύτητα και στο υλικό για τον σχεδιασμό και την διεξαγωγή της παραγωγής του ενώ στην τυπική διαδικασία για την ανάπτυξη κατασκευαστικών αντικειμένων από άλλα υλικά δίνεται μικρή μόνο βαρύτητα στο υλικό. Ένα δεύτερο και ενδεχομένως το σημαντικότερο κριτήριο, αφορά την συμπεριφορά φθοράς και αστοχίας των ενισχυμένων πολυμερών με ίνες, καθώς και των αντικειμένων που κατασκευάζονται από αυτά. Φαινόμενα φθοράς μπορούν να μεταβάλλουν αποφασιστικά τις προϋποθέσεις για τα φαινόμενα εισαγωγής (διοχετεύσεως) των δυνάμεων και της μεταφοράς τους, χωρίς να συμβαίνει άμεση, καταστροφική άρνηση του υλικού, καθώς επίσης θέτουν πλήρως υπό αμφισβήτηση τις παραδοχές για τον υπολογισμό και τον σχεδιασμό του αντικειμένου [1].

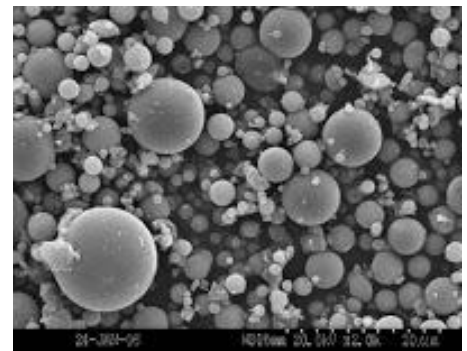
4.5 Κατηγορίες σύνθετων υλικών

Αρχικά τα σύνθετα υλικά χωρίζονται σε τρεις γενικές κατηγορίες ανάλογα με την μορφή του μέσου ενισχύσεως τους:

- Στα *σύνθετα ινώδη υλικά* (fibrous composite materials), *εικόνα 4.4*. Αυτά αποτελούνται από την μήτρα (matrix) μέσα στην οποία βρίσκονται οι ίνες ενός δεύτερου υλικού, είτε άτακτα κατανεμημένες, είτε με συγκεκριμένη πλέξη και προσανατολισμό. Οι ιδιότητες των ινών καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τις τελικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού, αν και η μόνη φόρτιση στην οποία μπορούν να αντισταθούν είναι η εφελκυστική. Το μεγαλύτερο ποσοστό ενός σύνθετου καλύπτεται από την μήτρα η οποία χρησιμεύει σαν συνδετικό υλικό. Αρχικά η μήτρα βρίσκεται σε υγρή μορφή, αλλά μετά τον πολυμερισμό καταλήγει σε στερεή μορφή.
- Τα *σύνθετα υλικά σωματιδίων* (particulate composite materials), *εικόνα 4.5*. Αυτά αποτελούνται από σωματίδια ενός ή και περισσότερων υλικών, άτακτα τοποθετημένων μέσα στην μήτρα. Ως σωματίδια εννοούνται ενισχύσεις οι οποίες έχουν και τις τρεις διαστάσεις του περίπου ίδιες, δηλαδή σφαιρίδια, κοντές ράβδοι, νιφάδες.

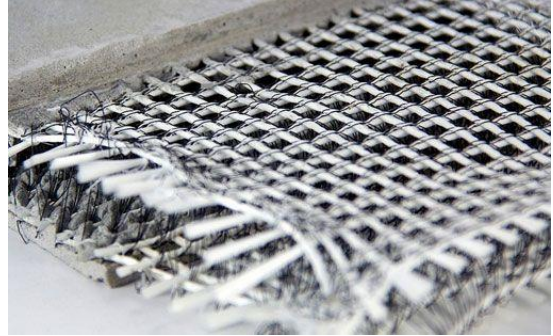


Εικόνα 4.4 Microscopic View of Glass Fiber Polymer



Εικόνα 4.5 Σύνθετο υλικό σωματιδίων

- Και τέλος τα πολυστρωματικά σύνθετα υλικά (laminated composite materials), εικόνα 4.6. Τα υλικά αυτά αποτελούνται από στρώσεις δύο τουλάχιστον διαφορετικών υλικών ή και ενός αλλά με διαφορετικό προσανατολισμό, οι οποίες στρώσεις κολλούνται μεταξύ τους.



Εικόνα 4.6 Πολυστρωματικό σύνθετο με στρώσεις διαφορετικού προσανατολισμού

Εν συνεχεία κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το είδος της μήτρας και έχει ως εξής.

1. *Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας (PCMs, polymer matrix composites).*

Ως μήτρες χρησιμοποιούνται θερμοσκληρυνόμενα και θερμοπλαστικά πολυμερή, εκ των οποίων στην πρώτη περίπτωση χρησιμοποιούνται συνήθως εποξειδικές και φαινολικές ρητίνες και ακόρεστος πολυεστέρας. Στην περίπτωση των θερμοπλαστικών υπάρχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς κατά την επεξεργασία τους δεν λαμβάνει χώρα καμία χημική αντίδραση, ενώ λόγω της αρωματικής δομής τους είναι ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες. Τέτοια θερμοπλαστικά είναι η πολυσουλφόνη (PSU), η πολυαιθεροσουλφόνη (PES), ο πολυφαινυλενοαιθέρας (PPE), το πολυφαινυλενοσουλφίδιο (PPS), η πολυαιθεροκετόνη (PEEK, PEK) και τα πολυϊμίδια (PI). Όμως λόγω των υψηλών θερμοκρασιών τήξεως αυτών και του υψηλού τους ιξώδους, υπάρχουν αρκετά προβλήματα κατά την επεξεργασία τους ως μήτρες σε σύνθετα υλικά για κατασκευή μεγάλων επιφανειών [1]. Για τον λόγο αυτό συνήθως θερμοπλαστικά που χρησιμοποιούνται ως μήτρα είναι σύνθηθη θερμοπλαστικά πολυμερή όπως πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο, πολυστυρένιο κλπ.

2. *Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (MMCs, metal matrix composites).*

Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας αποτελούνται κυρίως από κράματα μετάλλων ενισχυμένα με ίνες, whiskers ή και σωματίδια. Τα σύνθετα μεταλλικής μήτρας λόγω του ότι η μήτρα είναι μεταλλική αντέχουν σε υψηλότερες θερμοκρασίες από ότι τα σύνθετα υλικά πολυμερικής, όμως λόγω μεγαλύτερης πυκνότητας είναι αρκετά βαρύτερα. Επίσης άλλα πλεονεκτήματα γενικά των μετάλλων ως μήτρα σε σύγκριση πάντα με τα πολυμερή είναι η υψηλή αντοχή τους σε εφελκυσμό και το μέτρο ελαστικότητας σε διάτμηση, το υψηλό σημείο τήξεως, χαμηλό συντελεστή διαστολής, αντίσταση στην υγρασία, ευκολία συνδέσεως, υψηλή ολκιμότητα και δυσθραυστότητα [1].

3. *Σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας (CMCs, ceramic matrix composites)*

Τα σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας αφορούν τα υλικά με κεραμική μήτρα και κάποιο μέσο ενίσχυσης. Τα παραδοσιακά κεραμικά υλικά έχουν εξαιρετικές αντοχές σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά λόγω της ψαθυρότητάς τους απαιτείται η ενσωμάτωση κάποιου μέτρου ενίσχυσης. Τα CMCs είναι μία κατηγορία κατασκευαστικών υλικών με

ενίσχυση ινών SiC (καρβιδίου του πυριτίου) μέσα σε μία κεραμική μήτρα όπως Al_2O_3 (αλούμινα), SiC και Si_3N_4 (νιτρίδιο του πυριτίου). Οι θερμοκρασίες χρήσεις μπορούν να φτάσουν πάνω από 1600°C .

4. Σύνθετα υλικά άνθρακα-άνθρακα (CCCs, carbon carbon composites)

Τα σύνθετα υλικά άνθρακα άνθρακα αποτελούνται από ίνα άνθρακα ως μέσω ενίσχυσης μέσα σε ανθρακούχα μήτρα. Η επεξεργασία κατασκευής μοιάζει με αυτήν των PMCs, αλλά η οργανική μήτρα υφίσταται θέρμανση απουσία οξυγόνου σε θερμοκρασίες άνω των 800°C ούτως ώστε να μετατραπεί σε ανθρακούχο υλικό [1]. Τα σύνθετα υλικά άνθρακα-άνθρακα είναι εξαιρετικά για εφαρμογές που απαιτείται αντοχή σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και στα θερμικά σοκ (απότομες μεταβολές θερμοκρασίας). Χαρακτηριστικό παράδειγμα εφαρμογής αυτών, η χρήση στο σύστημα πέδισης των αεροσκαφών.



Εικόνα 4.7 Airbus A320, CCC δισκόφρενο

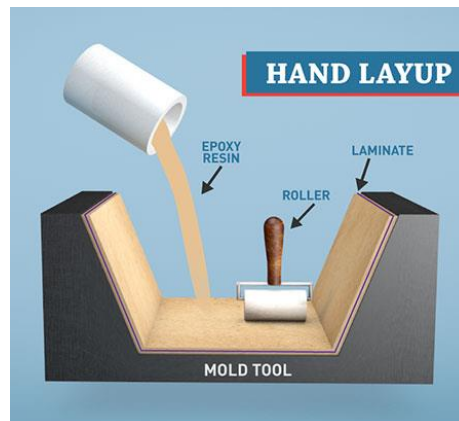
4.6 Κατασκευαστικοί μέθοδοι

Η κατασκευή συνθέτου υλικού ακολουθεί διάφορους τρόπους μορφοποίησης όπως χαμηλών πιέσεων ή υψηλών πιέσεων ή και ψεκασμό κλπ. Ένα πολυμερές ως φέρον υλικό μπορεί να είναι θερμοπλαστικό, θερμοσκληρυνόμενο και ελαστομερές. Ανάλογα με το εκάστοτε πολυμερές ακολουθούνται μέθοδοι που προσομοιάζουν με αυτές της μορφοποίησης των απλών πολυμερών, αλλά και άλλων υλικών (όπως η μέθοδος της χυτεύσεως) [1, 70].

Η κατασκευή σύνθετων υλικών με την μέθοδο της χύτευσης με μήτρα από θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές περιλαμβάνει την επιλογή της ρητίνης, την προδιαπότιση της ίνας οπλισμού με αυτή και την μορφοποίηση με ταυτόχρονη σκλήρυνση, καθώς επίσης και ενδεχόμενη μετεπεξεργασία (π.χ. μετασκλήρυνση). Οι διάφορες μέθοδοι διαφέρουν κυρίως στην τεχνική των συσκευών/διατάξεων για την διαπότιση της ίνας οπλισμού και την μορφοποίηση του τελικού αντικειμένου. Ο κατασκευαστής έχει την δυνατότητα για την κατασκευή μικρού αριθμού αντικειμένων να χρησιμοποιεί απλές συσκευές που όμως απαιτούν πολύ χρόνο άρα και μεγαλύτερο αναλογικά κόστος. Όταν όμως πρόκειται για μαζική παραγωγή χρησιμοποιούνται ακριβές μηχανές, αλλά η συνολική επεξεργασία γίνεται σε ελάχιστο διάστημα άρα και με χαμηλό κόστος. Μερικές από τις τεχνικές παραγωγής σύνθετων υλικών είναι οι παρακάτω:

- Πολύστρωση δια χειρός (hand lay-up)

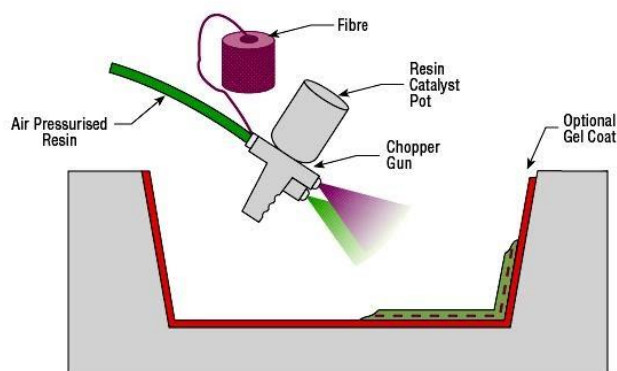
Η τεχνική αυτή είναι ιδανική για την δημιουργία μεγάλης ποικιλίας σύνθετων προϊόντων μικρού μέχρι πολύ μεγάλου μεγέθους. Η πολύστρωση δια χειρός ίσως είναι η πιο απλή τεχνική δημιουργίας συνθέτου υλικού με μεγάλη ποικιλία στα μεγέθη των τελικών προϊόντων. Τα καλούπια που χρησιμοποιούνται είναι απλά, οικονομικά και συνήθως κατασκευασμένα από σύνθετα υλικά με ίνες γυαλιού [69].



Εικόνα 4.10 Τεχνική hand layup

- Ψεκασμό ινών – ρητίνης (spray-up, chopping)

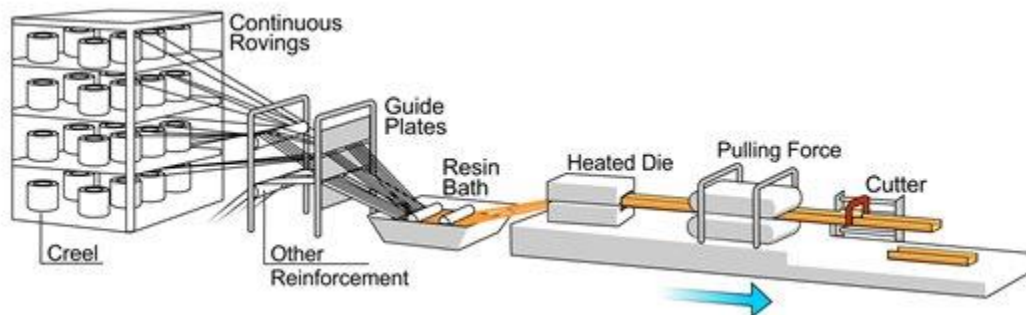
Η τεχνική αυτή είναι παρόμοια με αυτή του hand lay-up και είναι ιδανική για την δημιουργία σκαφών, δεξαμενών, γενικά δηλαδή μεγάλων μεγεθών και σχημάτων σύνθετων υλικών. Η τεχνική αυτή ενδείκνυται για πιο σύνθετα σχήματα, συγκριτικά με αυτά της hand lay-up τεχνικής, καθώς ο χειριστής μπορεί να διαχειριστεί το πάχος και την πυκνότητα της επίστρωσης. Κατά την διαδικασία αυτή ένα στρώμα ρητίνης καλύπτει το καλούπι και αφήνεται να σκληρυνθεί, έπειτα με την χρήση ενός ‘πιστολιού’ (chopper gun) τοποθετείται ο επιθυμητός αριθμός στρώσεων ρητίνης μαζί με κομμάτια ίνας (chop laminate). Τα καλούπια είναι όμοια με αυτά της hand lay-up τεχνικής [71].



Εικόνα 4.11 Τεχνική Spray-up

- Pultrusion

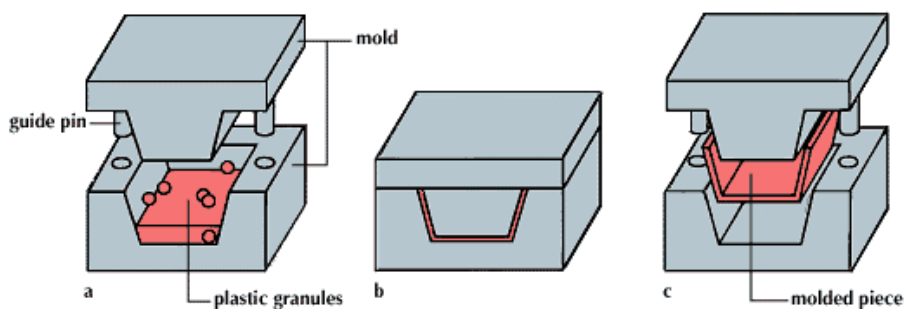
Είναι μία συνεχόμενη τεχνική η οποία χρησιμοποιείται για την παραγωγή αντικειμένων τα οποία έχουν μία συνεχόμενη διατομή, όπως δοκάρια, δομικά σχήματα, κανάλια, σωλήνες, καλάμια ψαρέματος και μαστούνια του γκόλφ. Η τεχνική αυτή μπορεί να είναι αυτοματοποιημένη, και εύκολα προσαρμόζεται σε απλά αλλά και πολύπλοκα σχήματα. Κατά την διαδικασία συνεχόμενες ίνες άνθρακα, γυαλιού, υφάσματος κ.α εμποτίζονται διερχόμενες από ένα λουτρό ρητίνης και διελάσσεται από δύο θερμαινόμενους ατσάλινους κύλινδρους [72].



Εικόνα 4.12 Τεχνική pultrusion

- Υψηλών πιέσεων (Compression Molding)

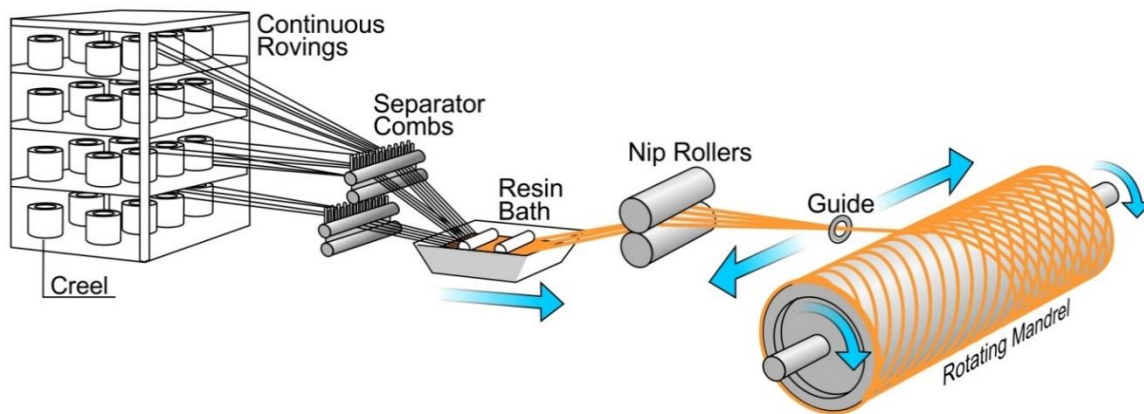
Η τεχνική του Compression molding είναι υψηλού όγκου, υψηλής πίεσης μέθοδος κατάλληλη για την δημιουργία πολύπλοκων πολυμερικών κομματιών ενισχυμένων με ίνες γυαλιού, σε μεγάλη παραγωγή. Υπάρχουν πολλά είδη της συγκεκριμένης τεχνικής τα οποία ορίζονται και από το είδος του υλικού που μορφοποιούν, *Sheet molding compound (SMC)*, *bulk molding compound (BMC)*, *thick compound (TMC)* και *wet lay-up compression molding*. Η όλη διαδικασία μπορεί να είναι αυτοματοποιημένη και χαρακτηριστικό αυτής της τεχνικής είναι η καλή τελική επιφάνεια η οποία δεν απαιτεί περαιτέρω επεξεργασία, μειώνοντας έτσι το κόστος. Το καλούπι είναι συνδεδεμένο σε ένα υδραυλικό ή μηχανικό σύστημα πίεσης και ζεστάνεται από τους 120° C μέχρι και τους 200° C. Συνήθως αποτελείται από κάποιο κράμα χάλυβα ή χυτοσίδηρο [66].



Εικόνα 4.13 Τεχνική Compression Molding

- Περιέλιξη νημάτων

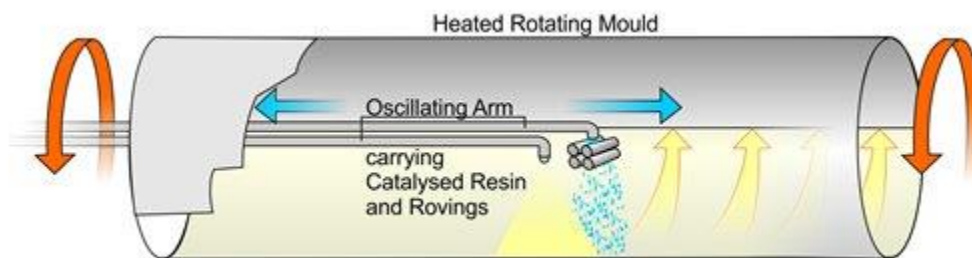
Το filament winding είναι και αυτό μία τεχνική ανοιχτού καλουπιού όπου η ίνα διαποτίζεται από την ρητίνη και εν συνεχεία τυλίγεται σε έναν άξονα ενώ παραμένει εκεί μέχρις ότου σκληρυνθεί. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται κυρίως για την δημιουργία κενών (κούφια) και γενικά κυλινδρικών προϊόντων, όπως δεξαμενές χημικών ή καυσίμων, σωληνώσεων, δοχεία πίεσης ή θήκες κινητήρων πυραύλων. Η τεχνική αυτή δημιουργεί υψηλής αντοχής ελάσματα, συγκριτικά με το βάρος τους και προσδίδει υψηλό βαθμό ελέγχου ομοιομορφίας και προσανατολισμού των ινών [73].



Εικόνα 4.14 Τεχνική Filament Winding

- Με μεθόδους περιστροφικής μορφοποίησης (Centrifugal Casting)

Στην τεχνική αυτή, η ρητίνη και η ενίσχυση τοποθετούνται μέσα σε μία περιστρεφόμενη επιφάνεια καλουπιού όπου η φυγόκεντρος (centrifugal) δύναμη κρατάει το υλικό στο επιθυμητό σημείο, μέχρι αυτό να σκληρύνει. Στην τεχνική αυτή η επιφάνει η οποία ακουμπά στο καλούπι είναι και η φινιρισμένη, ενώ η μέσα χρειάζεται μία περεταίρω επεξεργασία για να γίνει πιο λεία [66].



Εικόνα 4.14 Τεχνική Centrifugal Casting

4.7 Μηχανικές ιδιότητες

Για την εφαρμογή σύνθετων υλικών ενισχυμένων με ίνα, απαιτείται η γνώση των μηχανικών ιδιοτήτων τους. Λόγω της ανισοτροπίας που χαρακτηρίζει τα υλικά αυτά, δημιουργούνται προβλήματα κατά τον προσδιορισμό της μηχανικής συμπεριφοράς τους, προβλήματα που σε συμβατικά υλικά δεν εμφανίζονται.

Παρόλα αυτά οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των μηχανικών τους ιδιοτήτων είναι σχεδόν ίδιες με αυτές που χρησιμοποιούνται για τα ισότροπα υλικά. Χρησιμοποιούνται όμως και τεχνικές που προσαρμόζονται στην ιδιαιτερότητα των σύνθετων, όπως η μέτρηση της διαστρωματικής διατμητικής αντοχής. Υπάρχουν επίσης καταστρεπτικές και μη μέθοδοι ελέγχου του υλικού.

4.7.1 Δοκιμασία κάμψεως

Η δοκιμασία της κάμψεως είναι μία στατική δοκιμασία, κατά την οποία το δοκίμιο στηρίζεται στα δύο του άκρα και στο μέσον του δοκιμίου ασκείται δύναμη η οποία καταγράφεται. Σε αντίθεση με την δοκιμασία εφελκυσμο, το δοκίμιο σε μία δοκιμασία κάμψης είναι πιο απλής γεωμετρίας, καθώς το δοκίμιο δεν στερεώνεται σε κάποια αρπάγη ανάλογη με αυτή της μηχανής εφελκυσμού. Επίσης η δοκιμασία της κάμψης εξασφαλίζει μία μονοσήμαντη μονοαξονική κατάσταση τάσεων.

Κατά την κάμψη δοκιμίων σύνθετων υλικών με ενίσχυση ίνας πρέπει το εξωτερικό φορτίο να μεταφέρεται από την μήτρα προς την ίνα, έτσι ώστε η μέτρηση της αντοχής κάμψεως να αντιπροσωπεύει το σύνθετο υλικό ως σύνολο. Για μικρές τιμές του λόγου "απόσταση στηρίξεως (L) / πάχος δοκιμίου (d)", λόγω διατμητικών παραμορφώσεων στον ουδέτερο άξονα του δοκιμίου μετρώνται γενικά πολύ χαμηλές τιμές αντοχής. Για να μετρηθούν λοιπόν οι πραγματικές τιμές πρέπει η διατμητική παραμόρφωση να ελαττωθεί τόσο ώστε να προκύπτουν καθαρά εφελκυστικές και θλιπτικές παραμορφώσεις. Ο υπολογισμός της αντοχής σε κάμψη δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\sigma = \frac{3 P_{max} * l_s}{2 b * d^2}$$

Όπου P_{max} το φορτίο θραύσεως σε N, l_s η απόσταση στηρίξεως [mm], b το πλάτος [mm] και d το πάχος [mm] του δοκιμίου [1].

4.7.2 Δοκιμασία διατμήσεως

Η δοκιμασία της διατμήσεως είναι και αυτή μία στατική δοκιμασία, ενώ η λέξη διάτμηση ισοδυναμεί με την έννοια "τμήση", δηλαδή ψαλιδισμός. Η δοκιμασία της διατμήσεως γίνεται ακριβώς όπως και η διαδικασία κάμψης, με την μόνη διαφορά ότι η απόσταση στηρίξεως (l_s) είναι πολύ μικρή.

Τα σύνθετα υλικά συνεχούς ενισχύσεως με ίνες, μαζί με εφελκυστική αλλά και θλιπτική καταπόνηση, συχνά δέχονται και μία διατμητική, η οποία λόγω της διαστρωματικής δομής των υλικών αποκτά μεγάλη σημασία, καθώς με την διατμητική καταπόνηση οι στρώσεις μπορούν να διαχωρισθούν, μέσω του φαινομένου της αποπολύστρωσης (delamination). Η αντοχή διατμήσεως μπορεί να προσδιορισθεί με λόγο $L/d=5$, ενώ ο υπολογισμός της δίνεται από την σχέση:

$$\tau_b = \frac{0,75 * P_{max}}{b * d}$$

Όπου P_{max} το φορτίο θραύσεως σε N, l_s η απόσταση στηρίξεως [mm], b το πλάτος [mm] και d το πάχος [mm] του δοκιμίου [1].

4.8 Συντήρηση σύνθετων υλικών

4.8.1 Πηγές Θερμότητας

- **Φούρνος**

Τα σύνθετα υλικά μπορούν να σκληρυνθούν σε κατάλληλες θερμοκρασίες μέσα σε φούρνους, *εικόνα 4.15*, χρησιμοποιώντας παράλληλα τεχνικές πίεσης όπως το vacuum bagging. Μέσα στο φούρνο υπάρχει κυκλοφορία θερμού αέρα σε μεγάλες ταχύτητες για την καλύτερη σκλήρυνση του υλικού, ενώ συνήθως λειτουργούν μεταξύ 120 με 170 βαθμούς Κελσίου. Παρόλο που οι φούρνοι έχουν αισθητήρες θερμοκρασίας δεν είναι πάντα βέβαιο ποιά είναι η πραγματική θερμοκρασία του υλικού, καθώς μπορεί να διαφέρει ανάλογα με την τοποθεσία σένσορα και υλικού. Στην προσπάθεια αποφυγής σφαλμάτων όπως αυτό, χρησιμοποιούνται δύο θερμοστοιχεία τοποθετημένα πάνω στο υλικό ενώ συνδέονται με έναν σέρνσορα θερμοκρασίας έξω από τον φούρνο.



Εικόνα 4.15 Walk-in curing oven

- **Autoclave**

Ένας αεροστεγής λέβης βρασμού (Autoclave) επιτρέπει την πραγματοποίηση μίας απόλυτα ελεγχόμενης χημικής αντίδρασης, ως προς την θερμοκρασία, τον χρόνο και την πίεση με αποτέλεσμα την επεξεργασία μίας μεγάλης γκάμας υλικών, *εικόνα 4.16*. Οι απαιτήσεις αυτές έχουν οδηγήσει της συνθήκες λειτουργίας του από τους 120°C και 40psi στους 760°C και 10.000psi. Σε περίπτωση λειτουργίας σε χαμηλές πιέσεις και θερμοκρασίες αρκεί πίεση υπό αέρα ενώ σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες χρησιμοποιείται μίγμα 50-50 αέρα και αζώτου ή και 100% άζωτο.



Εικόνα 4.16 Autoclave

- **Θερμοκουβέρτα (Heat Blanket)**

Η θερμοκουβέρτα είναι μία εύκαμπτη θερμάστρα φτιαγμένη από δύο στρώματα σιλικόνης όπου στο εσωτερικό τους έχουν μία μεταλλική αντίσταση. Οι θερμοκουβέρτες είναι πολύ συχνά εφαρμοζόμενες κατά την επισκευή τμημάτων αεροσκαφών, ενώ πρέπει να έρχονται σε πλήρη επαφή με το κομμάτι το οποίο επισκευάζεται [74].



Εικόνα 4.17 Composite curing heating blanket with vacuum seal

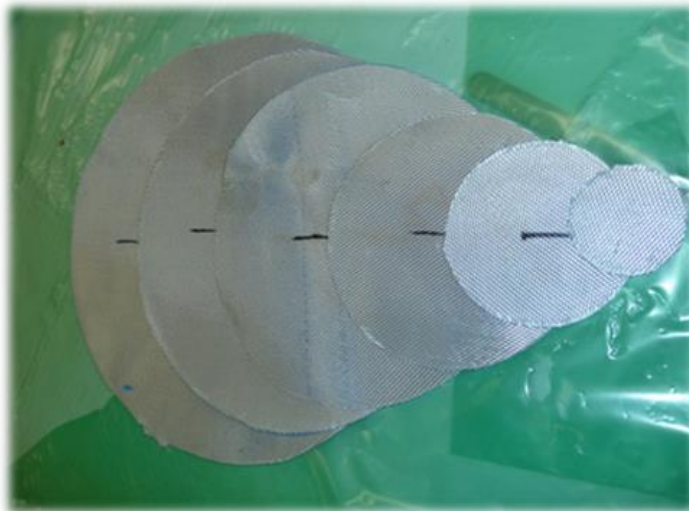
4.8.2 Διαδικασίες επίστρωσης

- **Τεχνικές επίστρωσης (Layup Techniques)**

Κάθε φορά, κατά την διάρκεια μίας επισκευής θα πρέπει να ακολουθείται το εγχειρίδιο επισκευής (SRM) ή οι τεχνικές οδηγίες (Technical Orders, T.O.) για την σωστή επιλογή υλικού, αριθμού στρωμάτων αλλά και τον σωστό προσανατολισμό αυτών. Τα βήματα που πρέπει να ακολουθούνται είναι τα εξής:

- Ξήρανση περιοχής
- Αφαίρεση της βλάβης
- Λείανση με τροχό κυρίως τις ακμές της περιοχής

Έπειτα χρησιμοποιείται ένα κομμάτι πλαστικού στο οποίο σημειώνεται το μέγεθος αλλά και ο προσανατολισμός του κάθε στρώματος που θα επισκευασθεί, ενώ στην συνέχεια αντιγράφεται σε ένα μεγαλύτερο στρώμα του υλικού που χρειάζεται για την επισκευή όποια πληροφορία χρειάζεται, εικόνα 4.18. Εν συνεχεία διαβρέχεται το υλικό με ρητίνη, ενώ είναι τοποθετημένο πάνω σε ένα διαφανές φιλμ, κόβεται στο επιθυμητό μέγεθος και προσανατολισμό και τέλος τα κομμένα αυτά φύλλα τοποθετούνται στην επισκευασμένη περιοχή. Συνήθως κατά την τεχνική αυτή τα μικρότερα φύλλα τοποθετούνται πρώτα και συνεχίζουν τα μεγαλύτερα. Μπορεί βέβαια να γίνει και το αντίθετο, όπου πρώτα τοποθετείται το μεγαλύτερο φύλλο και στην συνέχεια τα μικρότερα, ενώ στο τέλος τοποθετούνται επιπλέον ένα ή δύο ακόμη εξωτερικά στρώματα.

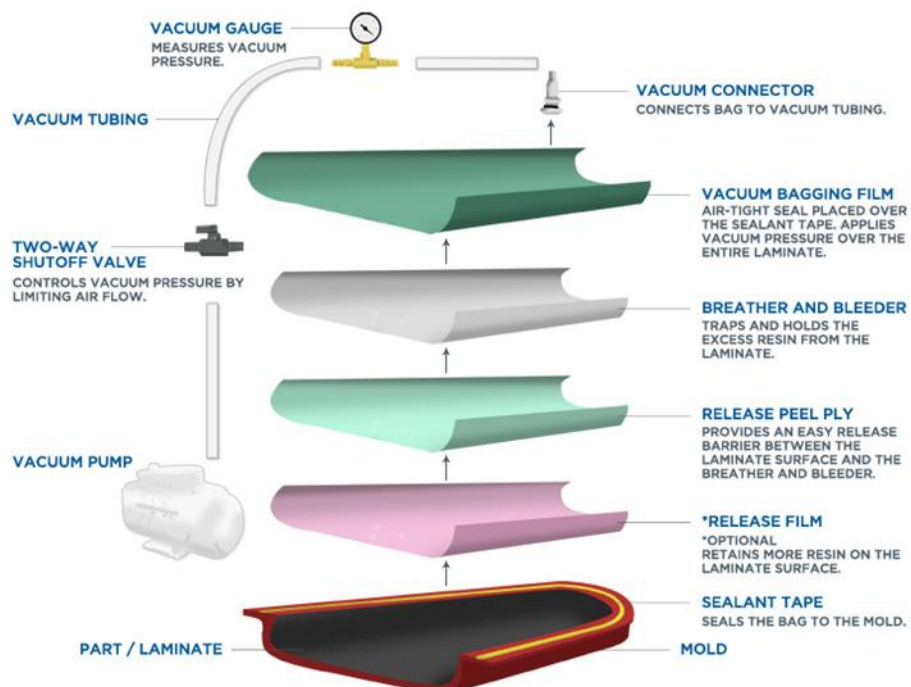


Εικόνα 4.18 Wet lay glass fiber. Τα σημάδια δείχνουν τον προσανατολισμό

- **Τεχνική Bleedout**

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιεί το vacuum bagging τοποθετώντας μία μεμβράνη και το φύλλο breather/bleeder πάνω από την αποσκευή. Η μεμβράνη αυτή είναι διατρητή και επιτρέπει την κυκλοφορία του αέρα και την κάλυψη της επιφάνειας της επισκευής από την ρητίνη. Η ποσότητα της ρητίνης που καλύπτει την επιφάνεια αυτή εξαρτάται από το μέγεθος και τον αριθμό των τρυπών που έχει η μεμβράνη αυτή, το πάχος του bleeder/breather, την πυκνότητα της ρητίνης, την θερμοκρασία και την πίεση που ασκείται.

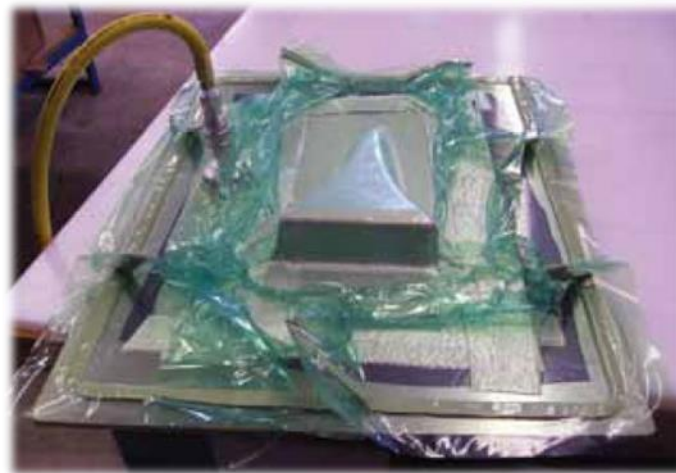
Η ελεγχόμενη έγχυση (bleeding) της ρητίνης επιτρέπει μόνο σε ένα μικρό ποσοστό ρητίνης να ξεχειλίσει από το bleeder. Η σειρά τοποθέτησης των στρωμάτων πάνω από το prepreg είναι, διατρητή μεμβράνη, bleeder ply, στερεό φιλμ απελευθέρωσης (solid release film) [εικόνα 4.19]. Το στρώμα bleeder μπορεί να απορροφήσει συγκεκριμένη ποσότητα ρητίνης και για το ποσό το οποίο δεν μπορεί να απορροφήσει χρησιμοποιούνται και άλλα στρώματα bleeder, με τα οποία ο χρήστης πρέπει να είναι αρκετά προσεκτικός καθώς μπορεί να οδηγήσει σε επισκευασμένη περιοχή με λιγότερη ρητίνη (resin - starved). Για τον λόγο αυτό πάντα συμβουλευόμαστε το εγχειρίδιο του κατασκευαστή [66].



Εικόνα 4.19 Εξοπλισμός Vacuum Bagging

- **No Bleedout Τεχνική**

Τα prepreg συστήματα τα οποία είναι ήδη διαποτισμένα με 30-35% ρητίνη, θεωρούνται no-bleed τεχνικές. Επειδή τα prepreg έχουν ακριβώς την ποσότητα ρητίνης που χρειάζονται, δεν είναι επιθυμητή η υπερχειλίση αυτής, καθώς θα δημιουργηθεί και πάλι επισκευασμένο τμήμα με έλλειψη ρητίνης [66]. Τα περισσότερα prepreg σύνθετα επισκευάζονται με αυτήν την τεχνική, όπου η ρητίνη παγιδεύεται και δεν υπάρχει υπερχειλίση. Κατά την τεχνική αυτή χρησιμοποιείται, αντί για διατρητή, μία στεγανή μεμβράνη πάνω από το επισκευάζομενο σημείο. Επίσης μικρές τρύπες δημιουργούνται στην άκρη της μεμβράνης για να φεύγει ο αέρας, χωρίς όμως να φεύγει και η ρητίνη, *εικόνα 4.20*.

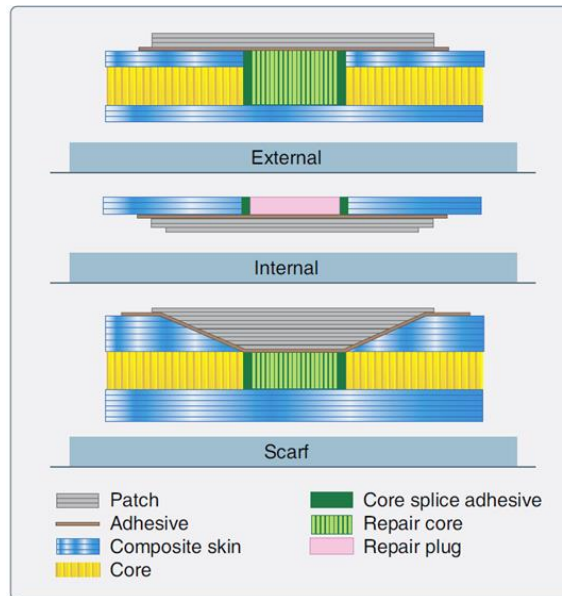


Εικόνα 4.20 Vacuum Bagging

4.8.3 Επισκευή σύνθετου υλικού τύπου sandwich

Ένα πολύ μεγάλο μέρος των σύγχρονων αεροδιαστημικών εξαρτημάτων σύνθετων υλικών είναι τύπου sandwich όπου είναι κατασκευές αρκετά ευαίσθητες και εύθραυστες. Ο

λόγος για τον οποίο ισχύει κάτι τέτοιο είναι γιατί αποτελείται από δύο αρκετά λεπτά φύλλα επικολλημένα πάνω σε μία κυψελίδα. Οι επισκευές των sandwich υλικών είναι παρόμοιες με αυτές των fiberglass, carbon και Kevlar, *εικόνα 4.21*.



Εικόνα 4.21 Διαδικασία επισκευής δομής honeycomb sandwich

Γενικά τα βήματα που ακολουθούνται για την επισκευή ενός τέτοιου υλικού είναι τα εξής:

1. Επιθεώρηση της ζημιάς

Τα φύλλα μπορούν να επιθεωρηθούν μέσω μη καταστρεπτικής μεθόδου (NDI), ούτως ώστε να χαρτογραφηθεί η ζημιά. Τα παχύτερα πολυστρωματικά υλικά χρειάζονται τεχνικές όπως η επιθεώρηση υπερύθρων (ultrasonic), ενώ σε περίπτωση εισόδου νερού, λαδιού, καυσίμων, βρωμιάς ή άλλης ξένης ύλης απαιτείται εξονυχιστικός οπτικός έλεγχος. Το νερό μπορεί να βρεθεί με την χρήση X-ray, back light και ανιχνευτή υγρασίας.

2. Αφαίρεση του νερού από την προς επισκευή επιφάνεια

Το νερό πρέπει οπωσδήποτε να αφαιρεθεί από το εσωτερικό πριν από την επισκευή του υλικού. Εάν το νερό δεν αφαιρεθεί υπάρχει κίνδυνος είτε να βράσει λόγω αύξησης της θερμοκρασίας, ή να παγώσει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες φουσκώνοντας το εσωτερικό και να προκαλέσει επιπλέον βλάβη (αποκόλληση των στρωμάτων).

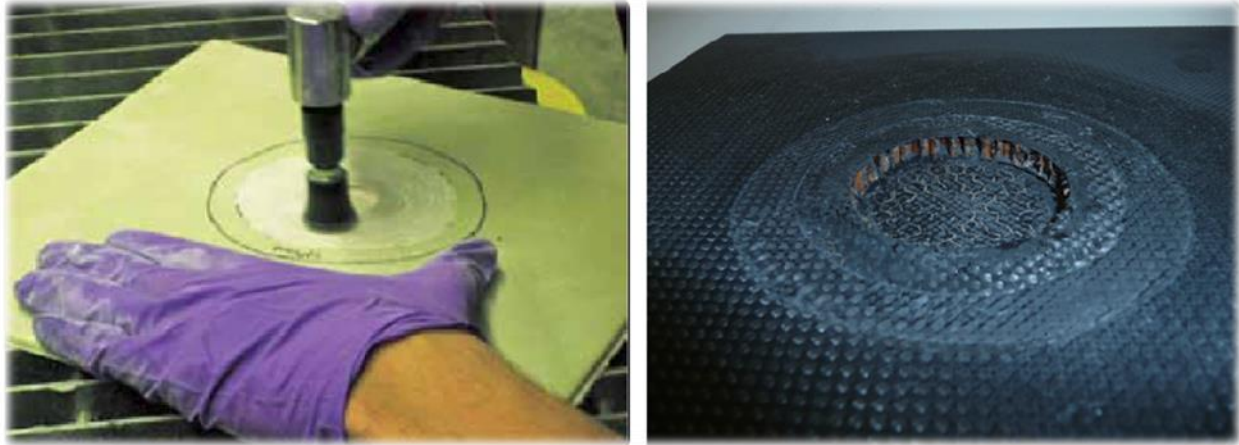
3. Αφαίρεση βλάβης

Για την αφαίρεση της βλάβης η επιφάνεια θα πρέπει να τριφθεί σε ένα λείο σχήμα με στρογγυλεμένες γωνίες είτε κυκλικού ή οβάλ σχήματος. Κατά το στάδιο αυτό δεν πρέπει να επηρεαστούν τα υγιή στρώματα, ο πυρήνας ή το γύρο υλικό. Σε περίπτωση βλάβης και του πυρήνα, τριμάρεται και αυτός με τον ίδιο τρόπο [75].

4. Προετοιμασία επιφάνειας

Χρησιμοποιείται ένας εύκαπτος τροχός λείανσης για να δώσει ομαλή κωνική κλήση στην καθαρισμένη περιοχή. Ο λόγος κωνικότητας όπως και το πόσο ‘έξω’

πρέπει να κινηθεί ο τεχνικός από την επηρεασμένη περιοχή σε κάθε στρώση, εξαρτάται από τις προδιαγραφές που ο κατασκευαστής δίνει. Συνήθως τρίβεται μία περιοχή μεγαλύτερη για τουλάχιστον μία ίντσα (2,54 cm) από την περιφέρεια του κώνου. Στην συνέχεια με την χρήση συμπιεσμένου αέρα αφαιρείται η σκόνη που δημιουργήθηκε κατά το τρίψιμο. Τέλος η περιοχή καθαρίζεται με ένα πανί που περιέχει εγκεκριμένο διαλύτη *εικόνα 4.22*.

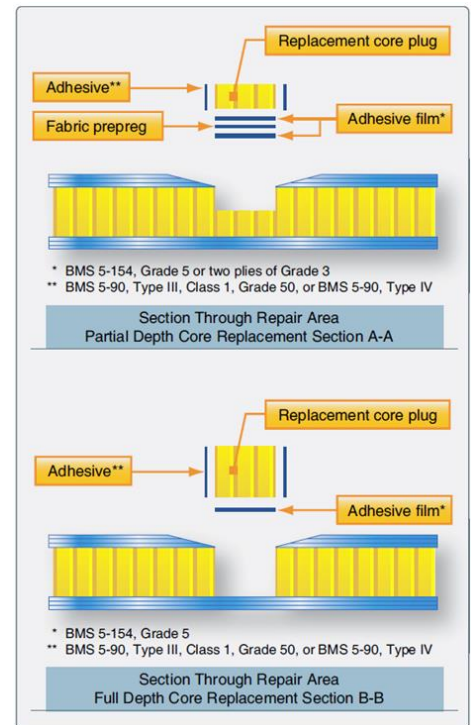


Εικόνα 4.22 Προετοιμασία επιφάνειας (αριστερά) πριν και (δεξιά) μετά

5. Εφαρμογή πυρήνα τύπου *Honeycomb*

Με την χρήση μαχαιριού κόβεται ο πυρήνας αντικατάστασης, όπου πρέπει να είναι του ίδιου τύπου, κλάσης και βαθμού με τον αρχικό. Ο προσανατολισμός επίσης των κυψελίδων πρέπει να είναι όμοιος με τον υπόλοιπο, όπως επίσης πρέπει να έχει προετοιμαστεί σωστά και να έχει καθαριστεί με τον κατάλληλο διαλύτη.

Στην περίπτωση *υγρής διαπότισης* τοποθετούνται δύο στρώσεις υφάσματος που χωράνε στην εσωτερική επιφάνεια της επισκευής, στην συνέχεια διαποτίζονται με ρητίνη και τοποθετούνται στην τρύπα. Εάν όμως είναι επισκευή *prepreg* κόβεται ένα κομμάτι κολλητικής ταινίας που χωράει στην τρύπα, ενώ γύρο από τον πυρήνα τοποθετείται αφρώδες κολλητικό (*foaming adhesive*). Ο νέος πυρήνας και στις δύο περιπτώσεις πρέπει να είναι σωστά προσανατολισμένος και να ακουμπά και στις τρεις πλευρές. Τέλος μετά την σκλήρυνση η επιφάνεια τρίβεται, *εικόνα 4.23*.

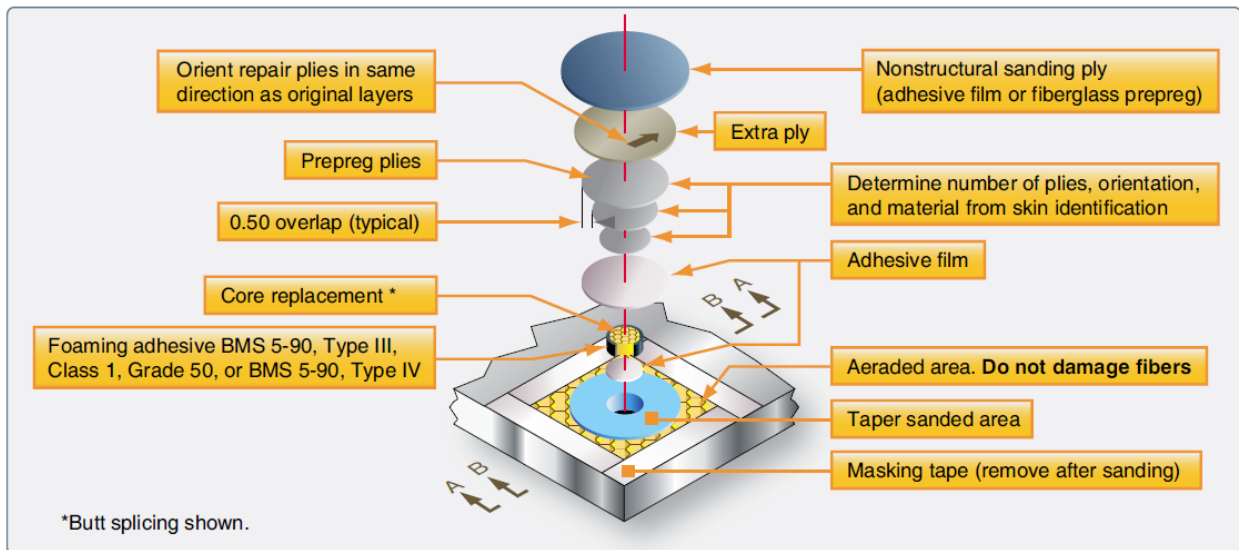


Εικόνα 4.23 Αντικατάσταση πυρήνα

6. Προετοιμασία και εφαρμογή των στρωμάτων επισκευής

Με οδηγό το εγχειρίδιο του κατασκευαστή επιλέγεται το σωστό υλικό για την επισκευή, ο σωστός αριθμός των στρώσεων, όπου συνήθως τοποθετούνται μία ή δύο στρώσεις περισσότερες, ενώ ταυτόχρονα κόβονται στο σωστό μέγεθος και τον αντίστοιχο προσανατολισμό. Επίσης στα

προδιαποτισμένα (prepreg) φύλλα αφαιρείται η μεμβράνη, ενώ τα μη διαποτισμένα, διαποτίζονται. Στην εικόνα 4.24 φαίνεται όλη η διαδικασία [75].



Εικόνα 4.24 Πλήρης διαδικασία τοποθέτησης επισκευασμένου τμήματος

7. Χρήση της τεχνικής *vacuum bagging*

Όταν όλες οι στρώσεις του υλικού είναι σωστά τοποθετημένες τότε χρησιμοποιείται η τεχνική *vacuum bagging*.

8. Σκλήρυνση επισκευασμένου τμήματος

Η σκλήρυνση πραγματοποιείται σε συγκεκριμένο χρόνο. Οι θερμοκρασίες σκλήρυνσης για τις επισκευές υγρού στρώματος κυμαίνονται από την θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι 65°C για γρηγορότερη σκλήρυνση. Τα prepregs απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ τα τμήματα τα οποία μπορούν να αφαιρεθούν από το αεροσκάφος σκληραίνουν σε φούρνους ή autoclaves. Αντίθετα θερμοκουβέρτες χρησιμοποιούνται για επισκευές πάνω σε αυτό.

9. Έλεγχος μετά την επισκευή

Με το τέλος της σκλήρυνσης η επιφάνεια ελέγχεται για τυχόν φυσαλίδες, περιοχές με περίσσεια ή λιγότερη του κανονικού ρητίνης. Τέλος εκτός του οπτικού χρησιμοποιούνται και άλλες τεχνικές μη καταστρεπτικού ελέγχου για την σωστή επιτήρηση της περιοχής.

4.8.4 Επισκευή στους θόλους των ραντάρ (Radome) των Αεροσκαφών

Τα Radomes (Radar - Domes), τα οποία είναι το προστατευτικό "παράθυρο" των ραντάρ, συνήθως κατασκευάζονται από μη αγώγιμα σύνθετα τύπου honeycomb sandwich με μόνο τρεις ή τέσσερες στρώσεις fiberglass. Ο λόγος για τον οποίο είναι τόσο λεπτά είναι για να μην εμποδίζουν την λειτουργία του ραντάρ. Έτσι λόγω του ότι βρίσκονται στο μπροστινό μέρος του αεροσκάφους και λόγω της δομής τους είναι αρκετά ευάλωτα ως προς το χαλάζι, τους κεραυνούς και ακόμη από χτυπήματα πτηνών. Συγκρούσεις χαμηλής έντασης μπορούν να δημιουργήσουν αποκολλήσεις και αποσυνδέσεις, ενώ πολλές φορές νερό βρίσκεται στο εσωτερικό του θόλου, λόγω ραγισμάτων ή

διάβρωσης. Έτσι η υγρασία του εσωτερικού δημιουργεί έναν κύκλο κατά τον οποίο παγώνει κάθε φορά που το αεροσκάφος απογειώνεται, όπου τελικά θα προκαλέσει την θραύση της εσωτερικής δομής (honeycomb) κάνοντας έτσι το εξωτερικό του θόλου ακόμη πιο εύθραυστο.

Όπως είναι λογικό βλάβες σαν αυτή πρέπει να επισκευαστούν προς αποφυγή περαιτέρω βλαβών και παρεμβολών στο σήμα. Επιπλέον το παγιδευμένο νερό ή η υγρασία δημιουργεί μαύρες περιοχές στην εικόνα λήψης του ραντάρ υποβαθμίζοντας έτσι τις ιδιότητες του. Τεχνικές ανίχνευσης υγρασίας είναι η ραδιογραφία ακτίνων X, θερμογραφία υπερύθρων, και τεχνικής εύρεσης της υγρασίας μέσω της απώλειας σήματος τους ραντάρ [76]. Οι επισκευές στους θόλους των ραντάρ είναι παρόμοιες με αυτές των άλλων honeycomb κατασκευών, με την μόνη διαφορά πως μία σχετικά κακή επισκευή θα επηρεάσει και την ποιότητα σήματος του ραντάρ, *εικόνα 4.25, 4.26.*



Εικόνα 4.25 Radome το οποίο χρήζει επισκευής



Εικόνα 4.26 Επισκευή radome

4.8.5 Επισκευή συμπαγούς σύνθετου υλικού

Στα αεροσκάφη νέας γενιάς η άτρακτος και τα φτερά αποτελούνται από πολύ ανθεκτικά συμπαγή πολυστρωματικά σύνθετα υλικά. Τα υλικά αυτά έχουν πολλά περισσότερα στρώματα από αυτά τύπου sandwich, ενώ οι τεχνικές επισκευής μεταξύ Kevlar, fiberglass και άνθρακα/γραφίτη διαφέρουν ελάχιστα.

Κατά την επισκευή των υλικών σκάβετε η επιφάνεια τους με δημιουργία όσο το δυνατόν μικρότερης γωνίας για να διευκολύνουν το φορτίο στην άρθρωση και για να αποτρέψουν τη διαφυγή της κόλλας, ενώ ο λόγος πάχος προς μήκος είναι από 1:10 μέχρι 1:70.

Η επισκευή τέτοιων υλικών έχει αρκετά αρνητικά, όπως ότι για την δημιουργία μικρής γωνίας, απαιτείται και αφαίρεση μίας μεγάλης ποσότητας υλικού. Επιπλέον, τα στρώματα που τοποθετούνται πρέπει να είναι πολύ προσεκτικά τοποθετημένα, ενώ εάν αυτά δεν σκληρυνθούν σε autoclave ενδέχεται να μειωθούν αρκετά και οι μηχανικές τους ιδιότητες.

Γενικά υπάρχουν αρκετοί τρόποι επισκευής ενός συμπαγούς συνθέτου υλικού. Για παράδειγμα, το μάλωμα μπορεί να είναι ήδη σκληρυμένο και έπειτα να συνδεθεί με την υπόλοιπη μήτρα. Ή μπορεί να είναι προδιαποτισμένο και να σκληρυνθεί μαζί με την κολλητική μεμβράνη (adhesive). Επίσης θα μπορούσε να είναι επισκευή υγρής διαπότισης. Τέλος ο κύκλος της σκλήρυνσης διαφέρει ως προς τον χρόνο, την θερμοκρασία, την πίεση, αυξάνοντας έτσι τους πιθανούς τρόπους επισκευής.

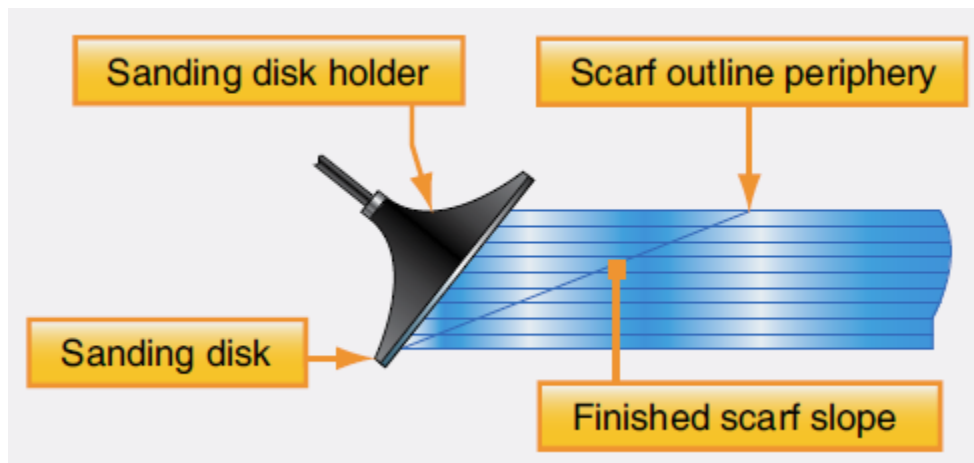
Τα βήματα που ακολουθούνται και είναι τα εξής:

1. Επιθεώρηση της ζημιάς

Το πάχος και το μέγεθος της βλάβης πρέπει να επιθεωρηθεί με τον κατάλληλο μη καταστρεπτικό έλεγχο. Όπως και στα σύνθετα τύπου sandwich οι τεχνικές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι ο οπτικός έλεγχος, το tap test που είναι απλές, αλλά και πιο σύνθετες όπως θερμογραφία, ραδιογραφία ακτινών X και υπερύθρων.

2. Αφαίρεση βλάβης

Μετά την χρήση των μη καταστρεπτικών ελέγχων η περιοχή προς επισκευή σκάβετε με την χρήση τροχών, ενώ η γωνία (taper slope ratio) που δημιουργείται κατά την αφαίρεση υλικού δεν πρέπει να ξεπερνά τις 5°, έτσι ώστε να ελαχιστοποιούνται οι τάσεις μεταξύ της μήτρας και του μπαλώματος, εικόνα 4.27. Επίσης η μικρή κλίση ελαχιστοποιεί και μερικά σφάλματα τεχνικά λάθη κατά το σκάψιμο.



Εικόνα 4.27 Επισκευή σύνθετου με την χρήση τροχού

3. Προετοιμασία επιφάνειας

Μετά την χρήση τροχού, η επιφάνεια θα πρέπει να επεξεργαστεί λεπτομερέστερα με την χρήση μαλακού γυαλόχαρτου και να καθαριστεί από την σκόνη και τυχόν υπολείμματα. Επίσης συστήνεται, όταν μία περιοχή είναι καιρό εκτεθειμένη στο περιβάλλον να καθαρίζεται με κάποιον διαλύτη για να αποφευχθεί μόλυνση.

4. Εφαρμογή στο καλούπι

Χρησιμοποιείται πάντα καλούπι το οποίο έχει την μορφή του υλικού που επισκευάζεται για να διασφαλιστεί ότι η επισκευή θα έχει την ίδια γεωμετρία με την υπόλοιπη δομή.

5. Επίστρωση

Οι πολυστρωματικές επισκευές ακολουθούν συνήθως μία συγκεκριμένη σειρά, δηλαδή από το πιο μικρό φύλλο στο μεγαλύτερο. Παρόλα αυτά, η τεχνική αυτή στις άκρες της κάθε στρώσης επισκευής αφήνει περίσσεια ρητίνης, έχοντας ως αποτέλεσμα η

επισκευή να είναι σχετικά ασθενής. Ενώ η τεχνική όπου πρώτα τοποθετείται η μεγαλύτερη επιφάνεια πρώτη, προκαλεί μία ισχυρότερη σύνδεση.

Όπως αναφέρθηκε, η επιλογή των υλικών για την επισκευή είναι υψίστης σημασίας καθώς πρέπει να έχουν αποδεκτές μηχανικές ιδιότητες. Επίσης το ύφασμα ινών που θα χρησιμοποιηθεί θα πρέπει να είναι όμοιο με το ήδη υπάρχον, όπως και ο προσανατολισμός του. Με τον τρόπο επιτυγχάνονται όσο το δυνατόν πιο ανάλογες μηχανικές ιδιότητες με το αρχικό [77].

6. Φινίρισμα

Τέλος, μετά το πέρας της διαδικασίας η επιφάνεια λειαίνεται και όπου χρειάζεται εφαρμόζεται και μία τελική επίστρωση.

4.9 Εφαρμογές σύνθετων υλικών

Σύνθετα υλικά συναντώνται πλέον σχεδόν σε όλους τους κλάδους της σύγχρονης βιομηχανίας, ενώ ο λόγος για τον οποίο συμβαίνει κάτι τέτοιο, αναφέρθηκε και στην ενότητα 4.2, είναι γιατί τα σύνθετα υλικά είναι ελαφριά, έχουν υψηλές αντοχές, έχουν εξαιρετική αναλογία βάρους-αντοχών, εξαιρετική επίσης αντίσταση στην διάβρωση, υψηλές αντοχές στην κρούση, είναι ευέλικτα στον σχεδιασμό, έχουν διαστασιακή σταθερότητα, δεν άγουν τον ηλεκτρισμό, είναι μη μαγνητικά, έχουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και είναι ανθεκτικά στον χρόνο.

4.9.1 Εφαρμογές σύνθετων υλικών ινών άνθρακα

Τα σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα αλλά και οι ίνες άνθρακα αναγνωρίζονται ως τεχνολογίες καθαρής ενέργειας σύμφωνα με το Γραφείο Ενεργειακής Απόδοσης και Ανανεώσιμων Πηγών Ενέργειας (EERE) του Υπουργείου Ενέργειας των ΗΠΑ (DOE). Για παράδειγμα, τα CFRP δίνουν την δυνατότητα μείωσης βάρους σε εφαρμογές μεταφοράς, όπως στα αυτοκίνητα και στην αεροδιαστημική, που οδηγεί σε μειώσεις της ενέργειας μέσω της εξοικονόμησης καυσίμων. Εκτιμάται ότι κάθε μείωση της τάξεως του 10% στην μάζα ενός οχήματος έχει και ως αποτέλεσμα 6% -8% βελτίωση της οικονομίας καυσίμου. Τα CFRP επιτρέπουν επίσης την επέκταση του μήκους των πτερυγίων σε ανεμογεννήτριες, οδηγώντας στην αύξηση παραγωγής έργου του πτερυγίου, άρα και σε περισσότερη αιολική ενέργεια που συλλέγεται ανά στρόβιλο. Δοχεία πίεσης κατασκευασμένα από CFRP έχουν αντοχές σε υψηλότερες πιέσεις, ενώ παράλληλα είναι ελαφρύτερα με μεγαλύτερη διάρκεια ζωής από τα συμβατικά δοχεία πίεσης με βάση μέταλλα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα δεξαμενές που βασίζονται στα CFRP επιτρέπουν σε οχήματα εναλλακτικού καυσίμου, όπως τα οχήματα φυσικού αερίου και τα οχήματα κυψελών καυσίμου (fuel cell), να αυξήσουν την οικονομία καυσίμου μέσω της μείωσης βάρους, επιτυγχάνοντας μακρύτερες αποστάσεις μεταξύ των ανεφοδιασμών. Άλλες εφαρμογές των CFRP περιλαμβάνουν τη βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου και στις κατασκευές. Στη βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου, τα CFRP παρέχουν την δυνατότητα πρόσβασης σε ένα ευρύτερο φάσμα πόρων, όπως αποθέματα σε βαθέα ύδατα, όπου η συμβατική τεχνολογία περιορίζεται σοβαρά σε βάθη μεγαλύτερα από δύο με τρία μίλια. Στις κατασκευές, τα

CFRP επιτρέπει τον εκσυγχρονισμό και την επισκευή ηλικιωμένων ή κατεστραμμένων κατασκευών, όπως γέφυρες, για να παρατείνουν τη διάρκεια ζωής τους [91].

4.9.2 Εφαρμογές σύνθετων υλικών στην αυτοκινητοβιομηχανία

Η χρήση CFRP στην αυτοκινητοβιομηχανία ήταν και είναι αρκετά περιορισμένη παρά τις εξαιρετικές ιδιότητες των υλικών αυτών. Λόγω του υψηλού κόστους των ινών άνθρακα, των μακροχρόνιων κύκλων παραγωγής του CFRP και της αβέβαιης παραγωγής ινών άνθρακα η χρήση του CFRP στην αυτοκινητοβιομηχανία παρέμεινε σε μεγάλο βαθμό περιορισμένη. Μοντέλα όμως αυτοκινήτων όπως η, χαμηλού όγκου παραγωγής, Lamborghini Murcielago, *εικόνα 4.28*, μπορούσε να δικαιολογήσει την χρήση CFRP καθώς οι κατασκευαστές τέτοιων εξειδικευμένων οχημάτων μπορούν να ανεχθούν το υψηλό κόστος CF, το οποίο όμως αυτομάτως θα μεταφερόταν και στους πελάτες τους. Ομοίως, μεγάλοι χρόνοι κύκλου παραγωγής CFRP μπορούν να γίνουν ανεκτοί όταν τα μοντέλα παράγονται με ρυθμό μόνο μερικών δεκάδων έως μερικών εκατοντάδων μονάδων ετησίως.

Η πρώτη σημαντική χρήση CFRP για εφαρμογές στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας ξεκίνησε το 1981, όταν η αγωνιστική ομάδα της McLaren Formula 1 κατασκεύασε το πλαίσιο της MP4/1, *εικόνα 4.29*, από CFRP, με στόχο τη μείωση του βάρους και τη βελτίωση κατά των συγκρούσεων. Και οι δύο στόχοι δοκιμάστηκαν το ίδιο έτος με αξιοσημείωτη επιτυχία και από τότε τα CFRP υιοθετήθηκαν από όλες τις μεγάλες ομάδες της Formula 1, λόγω των πλεονεκτημάτων τους έναντι του συμβατικού πλαισίου από αλουμίνιο. Περίπου μια δεκαετία αργότερα, τα CFRP βρήκαν την πρώτη σημαντική εφαρμογή τους σε ένα αυτοκίνητο δρόμου, το McLaren F1. 106 μονάδες δημιουργήθηκαν μεταξύ του 1992 και του 1998, και το καθένα κόστιζε 970.000 δολάρια. Άλλοι κατασκευαστές υπεραυτοκινήτων όπως η Ferrari και η Lamborghini ακολούθησαν το προβάδισμα της McLaren στη δεκαετία του 2000 και μέχρι πρόσφατα η χρήση CFRP στην αυτοκινητοβιομηχανία παρέμεινε σε μεγάλο βαθμό περιορισμένη μόνο στην αγορά τέτοιου είδους αυτοκινήτων. Επιπλέον, η Corvette ήταν μία από τις πρώτες εταιρίες που χρησιμοποίησε σύνθετα υλικά από το 1953, όταν τα πρώτα Corvettes παρήχθησαν με σώματα από υαλόνημα. Επίσης αυτοκινητοβιομηχανίες σαν την Koenigsegg έχουν εστιάσει στην κατασκευή αυτοκινήτων τα



Εικόνα 4.28 Lamborghini Murcielago μοντέλο του 2001



Εικόνα 4.29 McLaren MP4/1, το πρώτο μονοθέσιο από CFRP



Εικόνα 4.30 McLaren F1

οποία είναι εξ'ολοκλήρου από CFRP, από τους τροχούς, μέχρι τμήματα του κινητήρα, το πλαίσιο, το σασί, και το εσωτερικό του αυτοκινήτου, *εικόνα 4.31*.



Εικόνα 4.31 Koenigsegg Regera KNC (Koenigsegg Naked Carbon) edition

4.9.3 Εύρος εφαρμογών σύνθετων υλικών

Παρακάτω αναγράφονται μερικά παραδείγματα εφαρμογών σύνθετων υλικών [66]:

1. Ηλεκτρολογικά, ηλεκτρονικά:

- Μόνωση για ηλεκτρικές κατασκευές
- Ασφάλειες για διακόπτες κυκλώματος
- Ασφάλειες για κυκλώματα πλακετών
- Κουτιά – καλύμματα ηλεκτρολογικού εξοπλισμού
- Κεραίες, κονσόλες
- Κορυφές των τηλεοπτικών πύργων
- Καλώδια
- Ανεμογεννήτριες, *εικόνα 4.32*



Εικόνα 4.32 Ανεμογεννήτριες

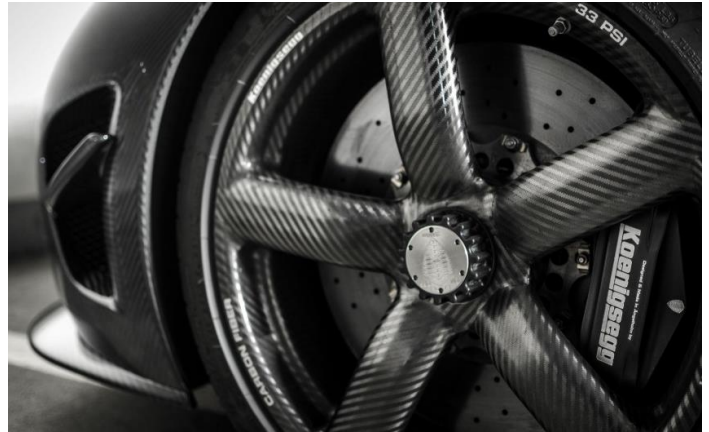
2. Κτίρια και δημόσια έργα:

- Καμινάδες
- Καλούπια σκυροδέματος

- Διάφορα καλύμματα (θόλοι, παράθυρα κ.λπ.)
- Πισίνες
- Πάνελ πρόσοψης
- Διαχωριστικά, πόρτες, έπιπλα, μπάνια

3. *Οδικές μεταφορές:*

- Τροχοί *εικόνα 4.33*, σχάρες
- Αξονες μεταδόσεως
- Ανάρτηση ελατηρίων
- Φιάλες για πεπιεσμένο αέριο
- Σασί
- Αγκυρώσεις
- Περιβλήματα
- Καμπίνες, καθίσματα
- Ρυμουλκούμενα



Εικόνα 4.33 Τροχός αυτοκινήτου από σύνθετο υλικό

4. *Σιδηροδρομικές μεταφορές:*

- Μπροστινά τμήματα ατμομηχανών
- Βαγόνια
- Πόρτες, καθίσματα, εσωτερικά πάνελ
- Σύστημα εξαερισμού
- Δομικά μέρη

5. *Θαλάσσιες μεταφορές:*

- Διάφορα είδη διάσωσης
- Hovercrafts, *εικόνα 4.34*
- Φρεγάτες
- Μηχανότρατες
- Αντιτορπικά
- Αγωνιστικά ιστιοφόρα
- Σκάφη αναψυχής
- Κανό



Σικόνα 4.34 Τα Hov Pod Hovercrafts κατασκευάζονται από HDPE (High Density Polyethylene) με ίνες άνθρακα ή Kevlar ή γυαλιού

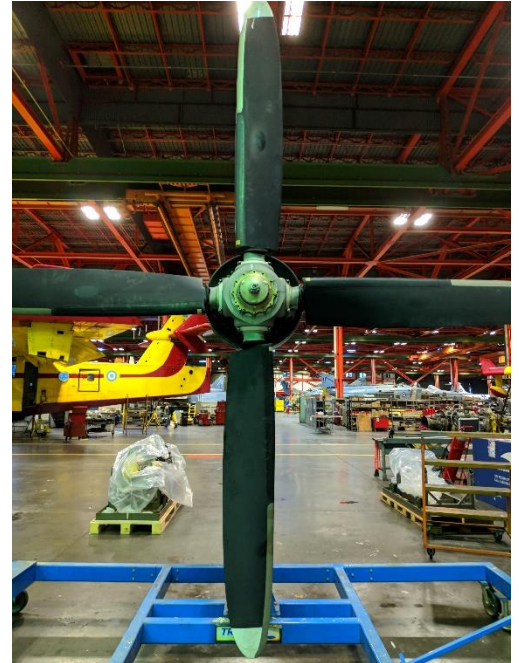
6. *Καλωδιακή μεταφορά:*

- Τελεφερίκ
- Ανελκυστήρες τύπου γόνδολα

7. *Αεροπορικές μεταφορές:*

- Ανεμόπτερα κατασκευασμένα πλήρως από σύνθετα
- Ελαφριού τύπου αεροσκάφη και μη επανδρωμένα ιπτάμενα οχήματα (UAVs)

- Διάφορα δομικά μέρη του αεροσκάφους: κατακόρυφο και οριζόντιο ουραίο τμήμα, το χείλος προσβολής των πτερυγίων, ακροπτερύγια, τα κινούμενα μέρη των πτερυγίων (flaps), δοκούς ατράκτου, ατράκτους, radomes, πόρτες, σύστημα πέδισης κ.λπ.
- Πολλά εξαρτήματα ελικοπτέρων: πτερύγια, τον κύριο ρότορα, τον ουραίο ρότορα, άξονες μετάδοσης, καμπίνες, ουρές, κ.λπ.
- Μηχανές αεροσκαφών: έλικες, *εικόνα 4.34*, πτερύγια, περιβλήματα, αναστροφείς ώσης κ.λπ.



Εικόνα 4.34 Έλικα της Hamilton Standard 14SF-19, diameter 3.97 m για τα Canadair 415. Τα πτερυγιά της είναι κατασκευασμένα από σύνθετο υλικό.

8. Διαστημικές μεταφορές:

- Σώματα
- Δεξαμενές
- Ακροφύσια, *εικόνα 4.35*
- Θερμικές ασπίδες για επαναείσοδο στην ατμόσφαιρα

9. Γενικός τομέας μηχανικής:

- Κιβώτια
- Ρουλεμάν
- Περιβλήματα
- Πρόσθετα μέλη άνω και κάτω άκρων
- Γρανάζια
- Σωλήνες
- Μπουκάλες πεπιεσμένου αερίου
- Σωλήνες για υπεράκτιες πλατφόρμες
- Ακτινωτά ελαστικά

10. Αθλητισμός και αναψυχή:

- Ρακέτες τένις
- Καλάμια ψαρέματος
- Εξοπλισμός σκι
- Ιστιοσανίδες, skateboards
- Τόξα και βέλη
- Προστατευτικά κράνη
- Ποδήλατα
- Μπαστούνια του γκολφ
- Μουσικά όργανα



Εικόνα 4.35 Ακροφύσιο (nozzle) κινητήρα του διαστημικού λεωφορείου Discovery

4.9.4 Εφαρμογές σύνθετων στην αεροπορική βιομηχανία

Οι κατασκευές στην αεροπορική βιομηχανία έχουν αποτελέσει τον κύριο λόγο ανάπτυξης της βιομηχανίας ινών άνθρακα (CF) και CFRP. Παρόλο που ο κλάδος της αεροδιαστημικής

αγοράζει πλέον λιγότερο CF κατά βάρος από τον βιομηχανικό τομέα - και αυτό οφείλεται κυρίως στη μεγάλη ζήτηση για περύγια ανεμογεννητριών - το υψηλό κόστος ανά βάρος των εξαρτημάτων CFRP για αεροσκάφη και διαστημικά σκάφη σημαίνει ότι οι αεροδιαστημικές εφαρμογές εξακολουθούν να αποτελούν μεγάλο μερίδιο (δηλ. το 45% το 2012) της αγοράς ινών άνθρακα [91].

Ορισμένες από τις πρώτες χρήσεις των ανθρακονημάτων στις αεροδιαστημικές δομικές εφαρμογές προέκυψαν από το Υπουργείο Άμυνας των ΗΠΑ και την Εθνική Διοίκηση Αεροναυτικής και Διαστήματος (NASA), όπου οι εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες του υλικού ήταν αρκετά πολύτιμες για να δικαιολογήσουν την υψηλή τιμή του.

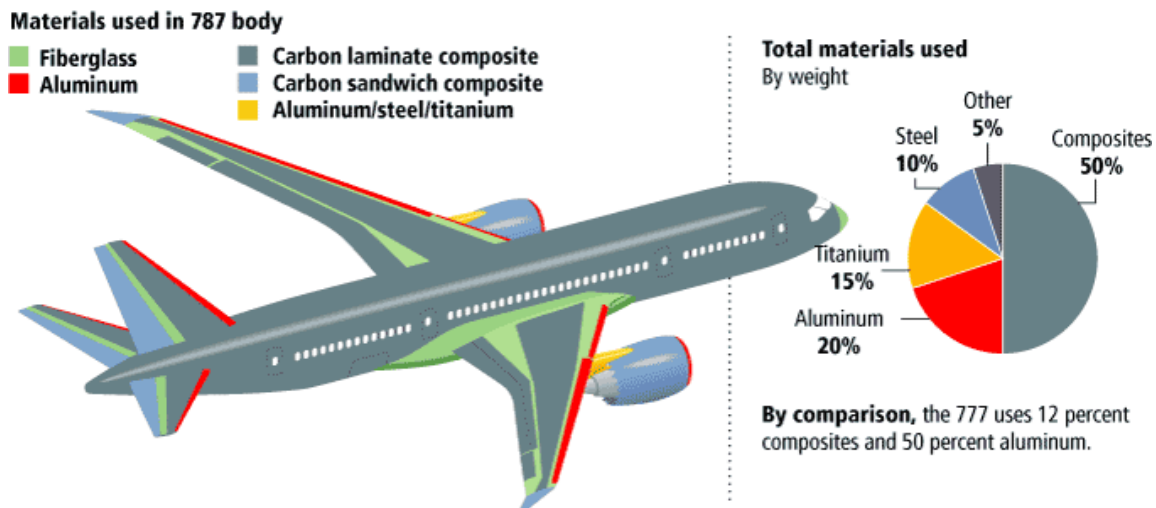
Το 1938, το μαχητικό αεροσκάφος Morane 406 (FRA) είχε πάνελ τύπου sandwich κατασκευασμένα από πυρήνα κόντρα πλακέ και στρώματα από ελαφριά κράματα. Το 1943, το μαχητικό αεροσκάφος Spitfire Supermarine (UK) ήταν εξοπλισμένο με σύνθετα υλικά φαινολικής ρητίνης και ίνες κάνναβης στον σκελετό των πτερυγίων και σε τμήματα της ατράκτου. Η χρήση εποξειδικής ρητίνης με ενίσχυση ινών άνθρακα ξεκίνησε την δεκαετία του 1970, ενώ εποξειδική με Kevlar από το 1972 [66]. Στην συνέχεια, το 1974, αναπτύχθηκαν υποθέσεις πυραυλοκινητήρων για το Υπουργείο Άμυνας και το επόμενο έτος η NASA άρχισε να περιλαμβάνει τμήματα CFRP σε δορυφόρους, όπου οποιαδήποτε εξοικονόμηση βάρους θα έκανε σημαντική διαφορά στα καύσιμα που απαιτούνται για την εκτόξευση [92]. Η δεκαετία του 1970 είδε επίσης CF να χρησιμοποιείται σε σύνθετες δευτερεύουσες δομές και επιφάνειες ελέγχου στρατιωτικών αεροσκαφών και η πρώτη πτήση του McDonnell Douglas F/A-18 Hornet, *εικόνα 4.36*, το 1978 ήταν μια σημαντική ανακάλυψη στη σημαντική χρήση σύνθετων πρωτογενών δομών CF [93].



Εικόνα 4.36 McDonnell Douglas F/A-18 Hornet

Οι εφαρμογές όμως των CFRP στην εμπορική αεροδιαστημική αγορά δεν άργησαν να ακολουθήσουν, με την κατασκευή ενός κάθετου πηδαλίου (rudder) από σύνθετο υλικό ανθρακονήματος από την Airbus στα A300 και A310 το 1983 [93]. Η Boeing ακολούθησε με την κατασκευή δευτερεύουσων δομών CFRP στα 757 και 767, ενώ η Airbus στην συνέχεια έσπασε ένα άλλο φράγμα με πρωτογενείς δομές CFRP στο ουραίο τμήμα του A320 το 1987 [92]. Αυτού του είδους οι καινοτομίες συνεχίζονται μέχρι και σήμερα με τη χρήση προηγμένων σύνθετων υλικών στο Boeing 787 και το Airbus A350, των οποίων η χρήση οδήγησε στην εξοικονόμηση

βάρους και τη δυνατότητά μείωσης του αριθμού των κομματιών με τη δημιουργία μεγαλύτερων εξαρτημάτων. Τα τελευταία μοντέλα της πολιτικής αεροπορίας, όπως το Boeing Dreamliner 787, εικόνα 4.37 και το Airbus A350, αποτελούνται μέχρι και με 52% CFRP [94].



Εικόνα 4.37 Υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του Boeing 787 Dreamliner. Source: Boeing

Η δραματική αύξηση στην χρήση σύνθετων υλικών φαίνεται στο γράφημα 4.37. Στην πραγματικότητα, δεδομένου ότι οι ίνες άνθρακα που απαιτούνται για ένα Boeing 787 είναι περίπου 27 τόνοι [95] και αν αναλογιστούμε ότι ο ρυθμός παραγωγής τον Ιανουάριο του 2014 ήταν 10 αεροσκάφη τον μήνα [96] άρα 3.240 τόνοι τον χρόνο, καταλαβαίνουμε πως η ζήτηση για ίνες άνθρακα είναι τεράστιες.

Παρακάτω αναγράφεται μία λίστα με τμήματα του αεροσκάφους που κατασκευάζονται από σύνθετα υλικά.

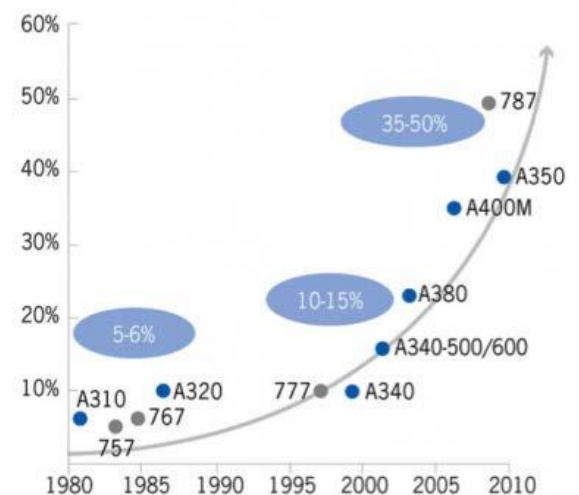
- **Τμήματα πρωτογενούς δομής**

Πάνελ φτερών, (wing tip) ακροπτερύγιο, wind boxes, κατακόρυφος και οριζόντιος σταθεροποιητής, keel beam (το συνδετικό τμήμα μεταξύ του πίσω και μπροστινού μέρους της ατράκτου), διάφορα τμήματα της ατράκτου, διάφραγμα πίεσης.

- **Συστήματα ελέγχου πτήσης**

Ailerons (πηδάλιο κλίσης), Rudder (πηδάλιο διεύθυνσης), elevators (πηδάλιο ύψους-βάθους), Wing flaps (περύγια υποβάσταξης), Spoilers (επιφάνεια φθοράς/μείωσης της άντωσης πτέρυγας), Winglets

- **Fairings (αεροδυναμικά καλύμματα)**



Γράφημα 4.37 Απεικόνιση του αυξανόμενου ρυθμού χρήσης σύνθετων υλικών, κατά βάρος, σε αεροσκάφη της Boeing και της Airbus

Belly fairing, flap track fairings, leading edge flap (χείλος προσβολής πτερυγίων καμπυλότητας), trailing edge flap (χείλος εκφυγής πτερυγίων καμπυλότητας), wing fairings, engine nacelle (ατρακτίδιο στήριξης κινητήρα) and thrust reversers (αναστροφέας ώσης), doors, cargo doors, landing gear doors (πόρτα συστήματος προσγείωσης), radome (προστατευτικό κάλυμμα κεραίας ραντάρ), tail cones (κάλυμμα ουραίου)

- ***Εσωτερικός σχεδιασμός***

Πατώματα, cabin lining panels, doors

5.Σκοπός της Εργασίας

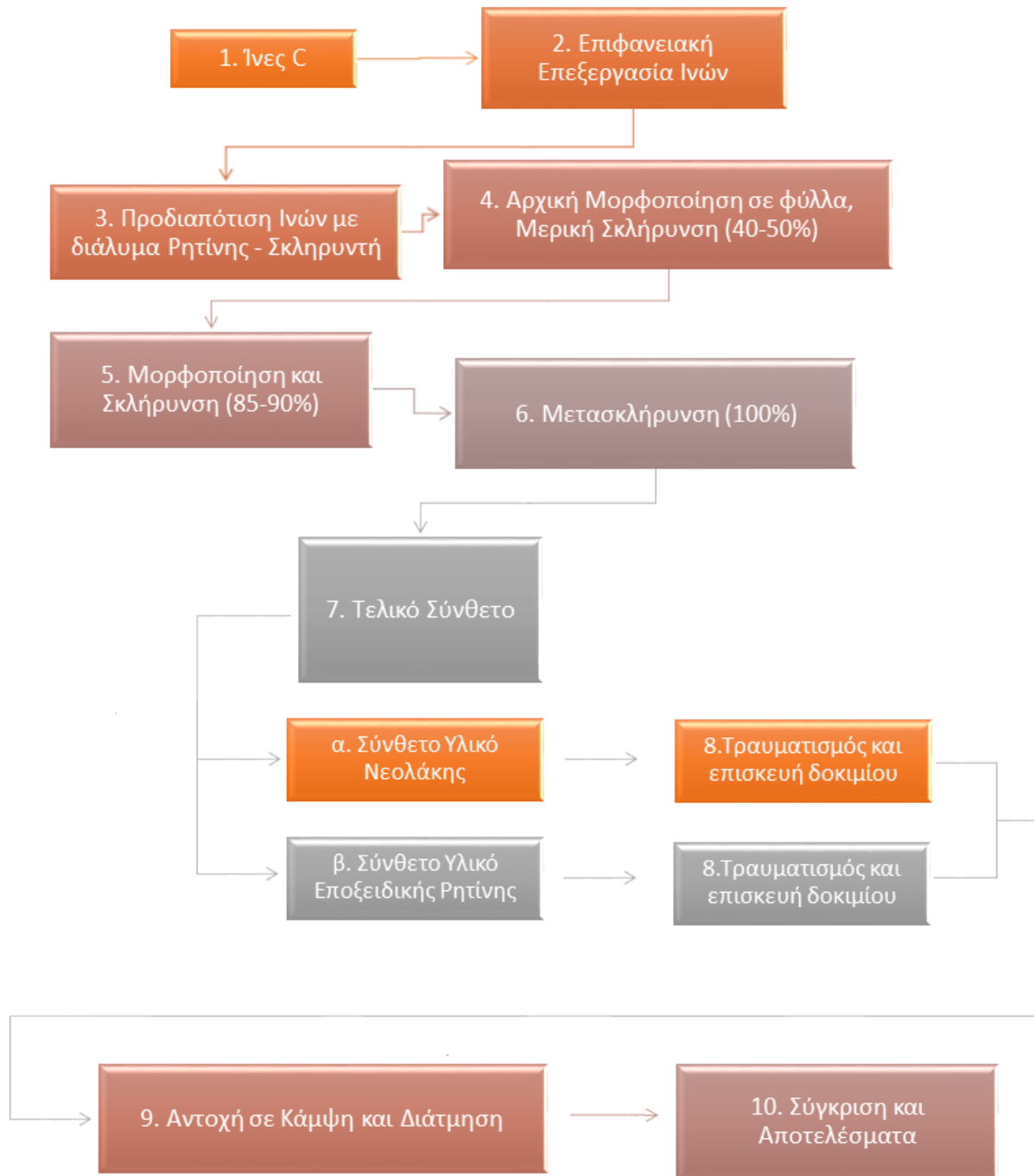
Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η κατασκευή σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας με μέσο ενίσχυσης ίνες άνθρακα. Υλικά σαν και αυτά λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους, όπως της αναλογίας βάρους – αντοχών, των υψηλών μηχανικών ιδιοτήτων, την αντίσταση στην διάβρωση, τις υψηλές αντοχές σε κρούση, την διαστασιακή τους σταθερότητα σε θέρμανση ή ψύξη, την εύκολη μορφοποίηση με χρήση καλουπιών και την ανθεκτικότητα τους στην πάροδο του χρόνου, χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα σε τομείς όπως της αεροδιαστημικής και ναυπηγικής, των μεταφορών, της ενέργειας, των κατασκευών και γενικά σε διάφορα καταναλωτικά αγαθά.

Στην συγκεκριμένη εργασία θα κατασκευαστούν δοκίμια σύνθετων υλικών φαινολικής και εποξειδικής ρητίνης με ίνες άνθρακα για μέσο ενίσχυσης. Η φαινολική ρητίνη που θα χρησιμοποιηθεί είναι ρητίνη νεολάκης η οποία θα κατασκευασθεί στο εργαστήριο μέσω σταδιακού πολυμερισμού μεταξύ φαινόλης και φορμαλδεΐδης παρουσία οξέος με την φορμαλδεΐδη να βρίσκεται σε υποστοιχειομετρική αναλογία, ενώ θα σκληρυνθεί με την προσθήκη εξαμεθυλενοτετραμίνης (HEXA) σε αναλογία 7:2. Η εποξειδική ρητίνη θα είναι του εμπορίου της εταιρείας NEOTEX και πιο συγκεκριμένα η EPOXOL 2004 A FLUID με σκληρυντή τον EPOXOL 2004 B FAST σε αναλογία 100:18. Τέλος οι ίνες άνθρακα θα είναι υψηλής αντοχής εφελκυσμού οι Tenax HTS40 24k / 1600 tex, όπου πριν την δημιουργία του σύνθετου υλικού θα προδιαποτιστούν σε ιδιοκατασκευή στο εργαστήριο.

Στα δοκίμια αυτά θα μετρηθούν οι μηχανικές τους ιδιότητες, πιο συγκεκριμένα η αντοχή σε κάμψη και διάτμηση. Η κάμψη τριών σημείων θα πραγματοποιηθεί σύμφωνα με το Din-53452, ενώ οι διαστάσεις των δοκιμίων θα είναι 21cm×1cm×0.3cm με απόσταση των σημείων στηρίξεως να είναι τα 10cm. Εν συνεχεία, η μέτρηση της διατμητικής αντοχής θα γίνει με βάση του πειράματος κάμψεως αλλά με ελαττωμένη απόσταση των σημείων στηρίξεως (15mm), σύμφωνα με το ASTN-NORM D 2344-65T, ενώ οι διαστάσεις των δοκιμίων θα είναι 21cm×1.7cm×0.3cm.

Στην συνέχεια μερικά δοκίμια θα υποστούν καταπονήσεις και θα μετρηθούν οι μηχανικές τους ιδιότητες. Τέλος σε άλλα δοκίμια αφού πρώτα καταπονηθούν θα επισκευασθούν για να μετρηθούν και σε αυτά οι μηχανικές ιδιότητες. Με τον τρόπο αυτό θα υπάρξει μία εικόνα για το πως επηρεάζονται οι μηχανικές ιδιότητες στα σύνθετα υλικά αναλογά με το αν αυτά είναι στην αρχική τους μορφή, "τραυματισμένα" ή επισκευασμένα, και να βγούν συμπεράσματα αναφορικά με το αν τα επισκευασμένα σύνθετα υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ξανά καλύπτοντας όλες τις προδιαγραφές για τις οποίες και αρχικά είχαν δημιουργηθεί.

Στο παρακάτω διάγραμμα ροής αποτυπώνεται η σειρά κατά την οποία έλαβαν χώρα οι διαδικασίες κατά την μεταπτυχιακή αυτή εργασία.



B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6. Κατασκευή Σύνθετων Υλικών Ινών Άνθρακα

6.1 Πρώτες ύλες

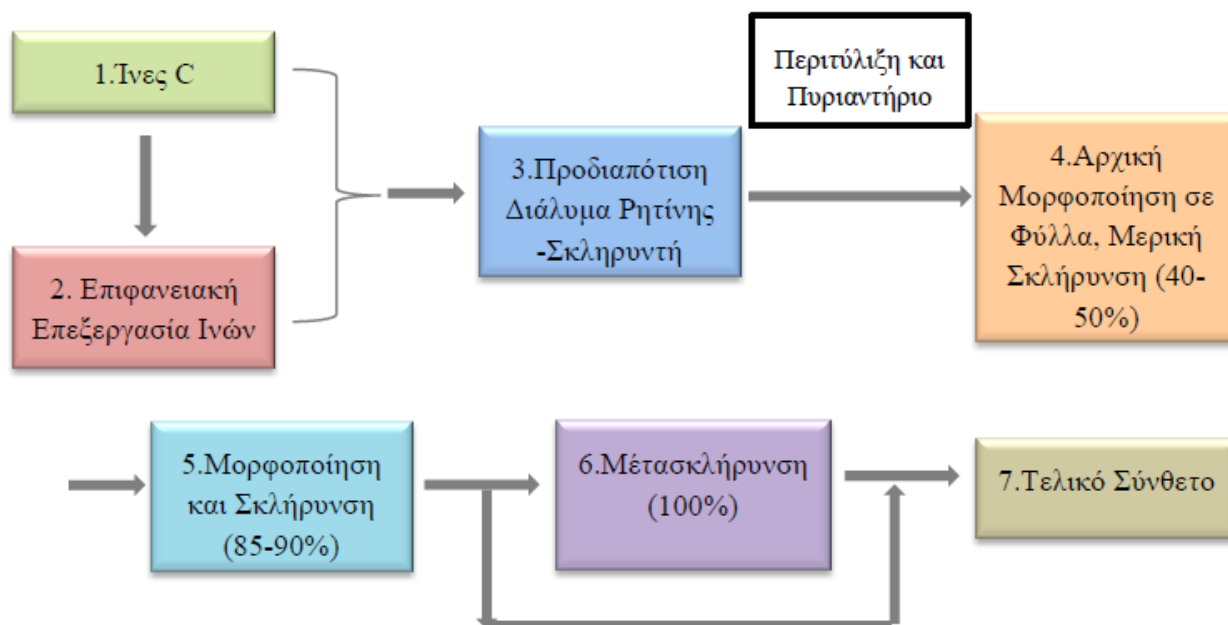
Στην συγκεκριμένη εργασία θα κατασκευαστούν δοκίμια σύνθετων υλικών φαινολικής και εποξειδικής ρητίνης με ίνες άνθρακα για μέσο ενίσχυσης. Για την κατασκευή αυτών χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω πρώτες ύλες:

- **Εποξειδική ρητίνη** EPOXOL 2004 A FLUID της εταιρείας NEOTEX
Σκληρυντής: EPOXOL 2004 B FAST σε αναλογία 100:18.
- **Φαινολική ρητίνη:** ρητίνη νεολάκης η οποία κατασκευάστηκε στο εργαστήριο μέσω σταδιακού πολυμερισμού μεταξύ φαινόλης και φορμαλδεΐδης παρουσία οξέος.
Σκληρυντής: εξαμεθυλενοτετραμίνη (HEXA) σε αναλογία 7:2.
- **Ινες άνθρακα:** οι Tenax HTS40 24k / 1600 tex.

6.2 Πειραματική διαδικασία

Για να κατασκευαστούν σύνθετα υλικά με ενίσχυση ινών άνθρακα εφαρμόζεται η μέθοδος της προδιαπότισης (pre-preg), ενώ η κατασκευή του τελικού σύνθετου υλικού πραγματοποιείται μέσω της σταδιακής τοποθέτησης των στρωμάτων ινών με ενδιάμεση προσθήκη ρητίνες και τελική μορφοποίησή τους σε θερμοπρέσα.

Στο *σχήμα 6.1* φαίνονται οι φάσεις παραγωγής σύνθετου υλικού ινών άνθρακα – θερμοσκληρυνόμενης ρητίνης με βάση την μέθοδο της προδιαπότισης.



Σχήμα 6.1 Φάσεις παραγωγής σύνθετου υλικού ινών άνθρακα με την μέθοδο της προδιαπότισης

6.3 Διαδικασία κατασκευής σύνθετου υλικού φαινολικής ρητίνης (νεολάκης) με ίνες άνθρακα

Όπως αναφέρθηκε τα προϊόντα που παράγονται κατά την πολυσυμπύκνωση της φαινόλης με την φορμαλδεΐδη ευρισκόμενη σε υποστοιχειομετρική αναλογία και παρουσία οξέως ονομάζονται νεολάκες. Σε όξινο υδατικό διάλυμα το οξυγόνο του καρβονυλίου της φορμαλδεΐδης πρωτονιώνεται αμέσως και σχηματίζει ένα μεσομερές κατιόν. Έπειτα το καρβено-κατιόν αντιδρά με την φαινόλη, σχηματίζοντας με τον αρωματικό πυρήνα ένα π-σύμπλοκο το οποίο μετατρέπεται μια σ-ένωση. Η ενδιάμεσα δημιουργούμενη μεθυλολοφαινόλη σε όξινο διάλυμα ευρίσκεται ως οξόνιο-ίόν, που απομάκρυνση ύδατος μετατρέπεται σε ένα δραστικό κατιόν βενζυλίου. Το τελευταίο με περίσσεια φαινόλης σχηματίζει αμέσως ένα παράγωγο διφαινυλομεθανίου.

Επειδή τα ιόντα καρβενίου και οξονίου είναι πολύ δραστικά γίνεται γρήγορα η αντίδραση προς το σταθερό παράγωγο του διφαινυλομεθανίου. Έτσι δεν είναι απομονώσιμο κανένα ενδιάμεσο προϊόν. Τα σχηματιζόμενα παράγωγα του διφαινυλομεθανίου συμπυκνώνονται παραπέρα με φορμαλδεΐδη και φαινόλη προς ενώσεις πολλαπλών πυρήνων, που συνδέονται με γέφυρες μεθυλενίου. Για να μην οδηγείται η αντίδραση εξ αρχή σε διασταυρωμένα μακρομόρια τίθεται στην αρχική αναλογία φαινόλης – φορμαλδεΐδης μια περίσσεια φαινόλης. Έτσι, παραγόμενη νεολάκη έχει φαινόλικές ακραίες ομάδες και σε αντίθεση με τις ρεζόλες είναι σταθερή κατά την αποθήκευση της για μεγάλο χρονικό διάστημα.

6.3.1 Παραγωγή νεολάκης

Διάταξη και απαιτούμενα όργανα

Για την παραγωγή της νεολάκης χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη πειραματική διάταξη η οποία είναι τοποθετημένη στον απαγωγό για λόγους ασφαλείας και αποτελείται από:

- **Γυάλινος αντιδραστήρας** χωρητικότητας 1 L ή 2 L, στον οποίο προσαρμόζεται ειδικό κάλυμμα που φέρει 4 υποδοχές, στις οποίες προσαρμόζονται ο αναδευτήρας, ο κάθετος ψυκτήρας, ο σωλήνας εισαγωγής αζώτου και το θερμοστοιχείο.
- **Αναδευτήρας:** Ο αναδευτήρας ήταν ειδικά κατασκευασμένος από μέταλλο επικαλυμμένο με Teflon. Η περιστροφική κίνηση του αναδευτήρα μεταδίδεται από έναν ηλεκτρικό κινητήρα, ο οποίος παρέχει τη δυνατότητα ρύθμισης της ταχύτητας περιστροφής.
- **Υποδοχή τροφοδοσίας:** Από την υποδοχή αυτή, με τη βοήθεια ενός χωνιού γίνεται η τροφοδοσία του αντιδραστήρα με τις πρώτες ύλες.
- **Θερμαντικός μανδύας:** Ο θερμαντικός μανδύας χρησιμοποιείται για την ομοιογενή θέρμανση του αντιδρώντος μίγματος.
- **Προχούδα**

Απαιτούμενα αντιδραστήρια:

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για αντιδραστήρα 2 L είναι τα εξής:

- **Φαινόλη** καθαρότητας 99,5% με μοριακό βάρος 94,11 και μοριακό τύπο C_6H_6O της εταιρείας MERCK, ($4.62 \text{ mol} = 434\text{g}$)
- Διάλυμα **φορμαλδεΐδης** περιεκτικότητας 37% κ.ό., της εταιρείας MERCK, (324 g διαλύματος = 120g φορμαλδεΐδης = 1.28mol)

- Οξαλικό οξύ σε αναλογία 1.5 % κ.β. ως προς τη φαινόλη (6.48 g)
- Αποσταγμένο νερό 500ml

Πειραματική διαδικασία

Ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται διαδοχικά με τα παραπάνω αντιδραστήρια, φαινόλη – φορμαλδεΰδη και οξαλικό οξύ. Στη συνέχεια, τίθεται σε λειτουργία το σύστημα ανάδευσης και θέρμανσης (η μέγιστη θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 130 - 140 °C). Μόλις η θερμοκρασία του αντιδρώντος μίγματος φτάσει τους 130 °C (περίπου σε 45 min), ξεκινά ο πολυμερισμός, ο οποίος συνεχίζεται σε αυτή τη θερμοκρασία και για 1,5 ώρα. Μετά το πέρας της 1,5 ώρας, η θέρμανση διακόπτεται, προστίθενται το αποσταγμένο νερό και το σύστημα αφήνεται να ψυχθεί για 10 min προς πλήρη διαχωρισμό των φάσεων. Μόλις η θερμοκρασία φτάσει περίπου στους 50 °C, το όλο σύστημα αποσυνδέεται και αποχύνεται η διαχωρισθείσα υδάτινη φάση. Η εναπομένουσα φάση αποχύνεται σε φόρμα αλουμινίου και ξηραίνεται στους 150 °C μέχρι σταθερού βάρους για περίπου 20 min.

Κατά την απόψυξή της στερεοποιείται και προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως μήτρα στα σύνθετα υλικά αρχικά λειοτριβείται με την χρήση μεταλλικού γουδιού, εικόνα 6.2, 6.3 , και στην συνέχεια περνάει από κόσκινο (κόκκοι < 300 μm), εικόνα 6.4, 6.5, έτσι ώστε να είμαστε σίγουροι ότι η κοκομετρία του έχει δεν έχει μεγάλο εύρος διακύμανσης. Η ίδια ακριβώς διαδικασία ακολουθείται και για την εξαμεθυλενοτετραμίνη. Με την χρήση ζυγού αφού και η αναλογία νεολάκης και HEXA είναι 7:2 ζυγίζουμε την ποσότητα που χρειαζόμαστε για την δημιουργία του σύνθετου.



Εικόνα 6.2 Λειοτρίβιση νεολάκης



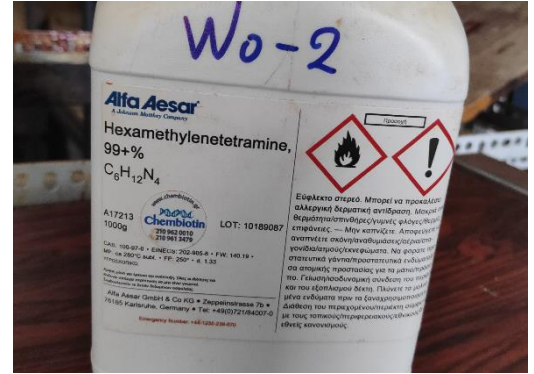
Εικόνα 6.3 Μεταλλικό γουδί και νεολάκη



Εικόνα 6.4 Κόσκινο με νεολάκη



Εικόνα 6.5 Κονιορτοποιημένη νεολάκη <300μm



Εικόνα 6.6 Εξαμεθυλοτετραμίνη

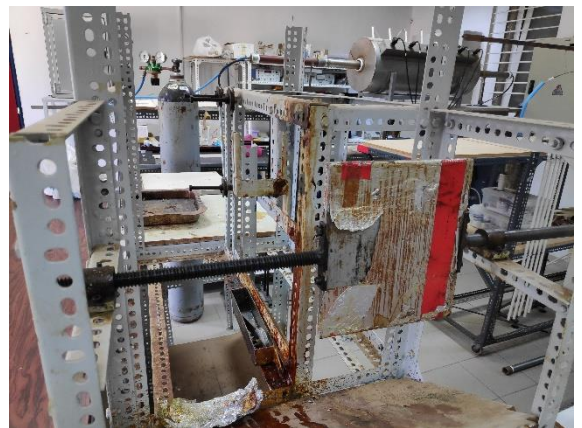
6.3.2 Προδιαπότιση ινών άνθρακα με διάλυμα νεολάκης

Η μέθοδος προδιαπότισης ινών, pre-impregnated, είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος προετοιμασίας των ινών για την μορφοποίηση των ινωδών σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει την εμβάπτιση των ινών σε λουτρό που περιέχει διάλυμα από το υλικό της μήτρας του σύνθετου υλικού. Επομένως το καρούλι των ινών τοποθετείται ούτως ώστε να μπορεί να ξετυλίγεται ή ίνα και μέσω ενός συστήματος τροχαλιών να εμβαπτίζεται σε ένα διάλυμα που περιέχει την θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη τον σκληρυντή και έναν διαλύτη, *εικόνα 6.7*. Έπειτα και πάλι μέσω τροχαλιών οι ίνες τοποθετούνται σε μία πλάκα προκαθορισμένης γεωμετρίας όπου τυλίγονται χωρίς να έρχονται τα στρώματα των ινών σε επαφή μεταξύ τους. Για να μπορέσουμε να ρυθμίσουμε την απόσταση που θα έχουν μεταξύ του οι ίνες πάνω στην πλάκα χρησιμοποιούμε μια τροχαλία με σταθερό βήμα περιτύλιξης, *εικόνα 6.8*. Αφού ολοκληρωθεί αυτή η διαδικασία, η πλάκα με τις προδιαποτισμένες ίνες οδηγείται στο πυριαντήριο όπου μέσω της θέρμανσης απομακρύνεται ο διαλύτης. Ως αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι η μορφή των ινών που βρίσκονται μαζί με την ρητίνη σε κατάσταση μερικής σκλήρυνσης σαν ημιάκαμπα φύλλα και πλέον είναι ευκολότερη η χρήση τους για την μορφοποίηση του σύνθετου.

Για την συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν για την προδιαπότιση ινών άνθρακα διάλυμα νεολάκης – hexa σε αναλογία 14/1 ενώ σαν διαλύτης χρησιμοποιήθηκε νερό και μεθανόλη σε αναλογία 4/1. Η μεθανόλη χρησιμοποιείται για την διάλυση της νεολάκης, ενώ το



Εικόνα 6.7 Εργαστηριακή διάταξη προδιαπότισης ινών



Εικόνα 6.8 Πλάκα περιτύλιξης και τροχαλία

νερό για την διάλυση της HEXA. Το τελικό διάλυμα που ετοιμάστηκε ήταν 270ml ενώ είχε περιεκτικότητα 20% w/v νεολάκη-hexa. Στην εικόνα 6.9 διακρίνεται καλύτερα η διάταξη του εργαστηρίου που χρησιμοποιήθηκε για την προδιαπότιση των ινών το οποίο αποτελείται από, από αριστερά προς τα δεξιά:

- Έναν άξονα τοποθέτησης των εμπορικών ινών που αποσκοπεί στην ελεύθερη κίνηση της ίνας κατά την διάρκεια της διαβροχής
- Λουτρό διαβροχής που τοποθετείται το διάλυμα ρητίνης – σκληρυντή – διαλύτη
- Μεταλλική πλάκα περιτύλιξης με μήκος 20cm πλάτος 22cm και πάχος 0,8cm

Πριν ξεκινήσει η διαδικασία η πλάκα περιτυλίγεται με αλουμινόχαρτο και ψεκάζεται με σπρέι Teflon ώστε να είναι πιο εύκολη η αποκόλληση των ινών μετά την σκλήρυνση τους. Εν συνεχεία, όταν η επιφάνεια της πλάκας καλυφθεί από ίνες, ολοκληρώνεται και η διαδικασία της περιτύλιξης, ενώ αποκόβεται το ελεύθερο άκρο της ίνας. Στο στάδιο αυτό προτείνεται το υπόλοιπο του διαλύματος από το λουτρό διαπότισης να εγχυθεί στην πλάκα με τις ίνες άνθρακα ώστε να υπάρχει επιπλέον επιφανειακή διαπότιση των ινών.



Εικόνα 6.9 Εργαστηριακή διάταξη προδιαπότισης ινών

6.3.3 Σκλήρυνση ινών

Η πλάκα ξεβιδώνεται από τον άξονα της και τοποθετείται στο πυριαντήριο, σε θερμοκρασία 140°C, με σκοπό τη μερική σκλήρυνσης του συστήματος ινών- ρητίνης. Ο χρόνος και η θερμοκρασία του φούρνου παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην τελική ποιότητα του σύνθετου υλικού επειδή επηρεάζουν άμεσα την σκλήρυνση της ρητίνης. Στη συνέχεια η πλάκα απομακρύνεται από τον φούρνο τη στιγμή που το μίγμα διαπότισης φτάνει στο σημείο ζελαρίσματος. Τέλος το μίγμα διαπότισης δεν θα πρέπει να είναι ούτε πολύ ρευστό ούτε πολύ σκληρυμένο. Στο στάδιο αυτό το μίγμα νεολάκης- ινών άνθρακα τοποθετείται στο πυριαντήριο για 5 ώρες στους 140 °C.

Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία αυτή, το στρώμα ινών απομακρύνεται από τον φούρνο και αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για να ψυχθεί. Στην συνέχεια οι ίνες είναι έτοιμες να κοπούν και να χρησιμοποιηθούν ως μέσω ενίσχυσης στο σύνθετο υλικό.

Υπολογισμός του απαιτούμενου αριθμού ινών

Τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν είναι με 15% κ.ό ίνες άνθρακα. Το καλούπι που χρησιμοποιείται μπορεί να δημιουργήσει 4 δοκίμια την φορά. Τα δύο από αυτά είναι διαστάσεων 1,7 cm x 21 cm x 0,3 cm, ενώ τα άλλα δύο 1 cm x 21 cm x 0,3 cm. Για να βρεθεί ο αριθμός των ινών που θα χρησιμοποιηθεί στο καλούπι έχουμε ως εξής:

- Η μάζα της ίνας διά το μήκος της μας δίνει την γραμμική πυκνότητα η οποία είναι **0,00871gr/cm** για την συγκεκριμένη ίνα άνθρακα.
- Το μήκος του καλουπιού είναι 21cm άρα κάθε ίνα είναι $21 \times 0,00871 = \mathbf{0,183 \text{ gr}}$
- Η πυκνότητα των ινών άνθρακα από τον κατασκευαστή είναι $1,74\text{gr/cm}^3$
- Άρα ο όγκος της ίνας είναι $0,183/1,74 = \mathbf{0,1052\text{cm}^3}$
- Ο όγκος των δοκιμίων είναι:
 - Για το μεγάλο δοκίμιο, $21 \times 1,7 \times 0,3 = \mathbf{10,71 \text{ cm}^3}$
 - Για το μικρό δοκίμιο, $21 \times 1 \times 0,3 = \mathbf{6,30 \text{ cm}^3}$
- Για 15% ίνα έχουμε:
 - Για το μεγάλο δοκίμιο, $(10,71\text{cm}^3 \times 0,15)/0,1052\text{cm}^3 \approx \mathbf{15 \text{ ίνες}}$
 - Για το μικρό δοκίμιο, $(6,3 \text{ cm}^3 \times 0,15)/0,1052\text{cm}^3 \approx \mathbf{9 \text{ ίνες}}$

Έτσι λοιπόν το μεγάλο δοκίμιο θα αποτελείται από τρεις στρώσεις των 5 ινών η κάθε μία, ενώ το μικρό από τρεις στρώσεις των τριών ινών.

6.3.4 Μορφοποίηση σε θερμοπρέσα

Στο στάδιο αυτό αφού έχουν προδιαποτιστεί και σκληρυνθεί οι ίνες τοποθετούνται μαζί με το μίγμα νεολάκης - hexa στο καλούπι, *εικόνα 6.10*, για την δημιουργία του σύνθετου υλικού. Το καλούπι είναι ανοιχτό στα άκρα, ώστε να απομακρύνεται η περίσσεια της ρητίνης και τα διάφορα τμήματά του συγκρατούνται με ειδικές βίδες. Η διαδικασία έχει ως εξής:



Εικόνα 6.10 Μεταλλικό καλούπι μορφοποίησης σύνθετου υλικού

1. Αρχικά όλες οι επιφάνειες του καλουπιού που έρχονται σε επαφή μεταξύ τους καλύπτονται με ειδικού τύπου κερί, *εικόνα 6.11*, και κυρίως οι επιφάνειες που θα έρθουν σε επαφή με το μίγμα.
2. Με βάση τον όγκο των δοκιμίων υπολογίζεται η ποσότητα μίγματος νεολάκης – hexa που θα χρησιμοποιηθεί. Θεωρούμε πως μία ποσότητα περίπου 60 γραμμαρίων στο σύνολο θα είναι παραπάνω από αρκετή. Έτσι, λόγω της αναλογίας νεολάκης – hexa 7:2, ανακατεύεται στο μίγμα 49g νεολάκης με 14g Hexa.
3. Στο σημείο αυτό ξεκινά η επίστρωση των pre-preg στρωμάτων. Αρχικά λοιπόν τοποθετείται στο καλούπι μία στρώση μίγματος και στην συνέχεια ένα φύλλο pre-preg, στην συνέχεια ξανά μίγμα και ξανά φύλλο pre-preg, έπειτα ξανά μίγμα και ξανά το τελευταίο φύλλο pre-preg και τέλος άλλη μία στρώση μίγματος. Αυτό συμβαίνει και για τα 2 διαφορετικά μεγέθη δοκιμίων, με την διαφορά ότι στο μεγάλο η στρώση pre-preg αποτελείται από πέντε ίνες, ενώ στο μικρό από τρεις.
4. Στην συνέχεια το καλούπι είναι έτοιμο να τοποθετηθεί στην θερμοπρέσα (Carver, Model 3856 CE), *εικόνα 6.12*, η οποία έχει ήδη προθερμανθεί στους 160°C. Είναι πολύ σημαντικό στην αρχή, κατά την τοποθέτηση του καλουπιού στην θερμοπρέσα να μην ασκηθεί για περίπου 20 λεπτά καθόλου πίεση, μέχρι δηλαδή το μίγμα νεολάκης – HEXA να αρχίσει να ζελαίνει, στο σημείο δηλαδή όπου η σκόνη του μίγματος αρχίζει αρχικά να ρευστοποιείται και κατ'έπекταση να αυξάνει το ιξώδες της. Αυτό είναι απαραίτητο να γίνει καθώς αν αυξηθεί η πίεση πριν την αύξηση του ιξώδους τότε το μίγμα θα διέφυγε από τα ελεύθερα άκρα του καλουπιού.
5. Έπειτα, μετά το πέρας των 20 λεπτών σταδιακά η αύξηση της πίεσης αυξάνει μέχρι 9 MPa και το καλούπι παραμένει για μία ώρα σε αυτήν την κατάσταση χωρίς να μεταβληθεί καμία παράμετρος. Παρατηρείται σε κάποιο σημείο της θέρμανσης πως η πίεση ελαττώνεται. Αυτό συμβαίνει λόγω της αποβολής της υγρασίας που το μίγμα είχε, όπως επίσης και από την αποβολής ρητίνης από τα πλαϊνά του καλουπιού.
6. Μετά την πάροδο της μίας ώρας η θέρμανση σταματά και το καλούπι αφήνεται να ψυχθεί μέχρι να φθάσει στην θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο λόγος για τον οποίο γίνεται κάτι τέτοιο είναι για την αποφυγή ρωγματώσεων στο σύνθετο υλικό.
7. Αφού περάσουν περίπου 3 ώρες, θεωρείται πως το καλούπι έχει ψυχθεί, οπότε και αποσυμπιέζεται, απομακρύνεται από την θερμοπρέσα και αφήνεται πλέον ελεύθερο να σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία του και άλλο, *εικόνα 6.13*.



Εικόνα 6.11 Υψηλής απόδοσης κερί αποκόλλησης για όλα τα είδη ρητίνης



Εικόνα 6.12 Θερμοπρέσα Carver, Model 3856 CE



Εικόνα 6.13 Καλούπι εκτός θερμοπρέσας

8. Κατά το στάδιο αυτό με την χρήση εργαλείων το καλούπι μπορεί να αποσυναρμολογηθεί, αφαιρώντας τα δοκίμια προσεκτικά, προς αποφυγή τραυματισμού τους, *εικόνα 6.14*.



Εικόνα 6.14 Ανοικτό καλούπι, με εμφανή τα δοκίμια

9. Τέλος αφού τα δοκίμια έχουν αφαιρεθεί τοποθετούνται στο πυριαντήριο για τρεις ώρες και στους 140°C για μετασκλήρυνση.

Το πρόγραμμα θερμοπίεσης είναι κρίσιμης σημασίας για την εξασφάλιση της επιτυχημένης παραγωγής του συνθέτου υλικού, η οποία επηρεάζεται καθοριστικά από το σωστό συγχρονισμό παρατήρησης του βαθμού σκλήρυνσης της ρητίνης του μίγματος και εφαρμογής της πίεσης από τον κατασκευαστή. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται σε αυτό το σημείο, καθώς η πρόωρη

πίεση του δοκιμίου οδηγεί σε σημαντική απώλεια ρητίνης. Από την άλλη πλευρά, η πίεση που εφαρμόζεται όταν το σημείο πήγματος της ρητίνης έχει ξεπεραστεί, οδηγεί σε καταστροφή του δοκιμίου, με πλευρική απώλεια στρωμάτων pre-preg. Άλλωστε, δεν πρέπει να παραβλέπεται το γεγονός ότι τα στρώματα του pre-preg είναι ήδη μερικώς σκληρυμένα όταν τοποθετούνται στην πρέσα, σε αντίθεση με τα ενδιάμεσα στρώματα ρητίνης.

Το τελικό προϊόν ήταν αρκετά ομοιογενές όμως σε ορισμένες περιπτώσεις παρουσίαζε κάποια κενά από φυσαλίδες αμμωνίας που παράγεται από την σκλήρυνση. Επιλέχθηκε να μην μετρηθεί μηχανικά όποιο δοκίμιο δεν είχε ομοιόμορφη δομή προκειμένου να αποφύγουμε άστοχες μετρήσεις.

6.4 Κατασκευή σύνθετου υλικού εποξειδικής ρητίνης με ίνες άνθρακα

Η διαδικασία κατασκευής σύνθετου υλικού εποξειδικής ρητίνης με 15% v/v ίνες άνθρακα είναι ανάλογη με αυτήν της φαινολικής ρητίνης με κάποιες βέβαια διαφοροποιήσεις σε κάποιες παραμέτρους όπως θερμοκρασίες. Επίσης καθώς η εποξειδική ρητίνη και ο σκληρυντής της είναι εμπορικές πρώτες ύλες. Έτσι η συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία ξεκίνησε κατευθείαν από την προδιαπότιση και περιτύλιξη των ινών.

6.4.1 Προδιαπότιση και περιτύλιξη ινών άνθρακα

Η προδιαπότιση και περιτύλιξη των ινών άνθρακα έγινε με ανάλογο τρόπο με τον εμποτισμό ινών με διάλυμα νεολάκης – hexa με την διαφορά πως καθώς η εποξειδική είναι σε υγρή μορφή δεν χρειάστηκε να δημιουργηθεί κάποιο διάλυμα αυτής. Έτσι αφού η εποξειδική ρητίνη EPOXOL 2004 A FLUID και ο σκληρυντής: EPOXOL 2004 B FAST είναι σε αναλογία 100:18, τοποθετήθηκαν στο λουτρό 250ml ρητίνης και 45gr σκληρυντή.

Κατά αυτόν τον τρόπο και με την χρήση της διάταξης διαβροχής ινών, *εικόνα 6.9*, πραγματοποιήθηκε η διαβροχή και περιτύλιξη των ινών άνθρακα με την εποξειδική ρητίνη. Η διαδικασία περιτυλίξεως ακολουθεί την ίδια διαδικασία με την ενότητα 6.3.2. Σημειώνεται ξανά πως η πλάκα πάνω στην οποία τυλίγονται οι ίνες, τυλίγεται με αλουμινόφυλλο και πάνω σε αυτό ψεκάζεται αντικολλητικό spray Teflon για την εύκολη αποκόλληση των ινών.

Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία η περίσσεια ρητίνης-σκληρυντή που απέμεινε στο λουτρό εγχύεται πάνω στην πλάκα με τις ίνες και έπειτα οδηγείται στο πυριαντήριο.

6.4.2 Σκλήρυνση ινών

Η πλάκα ξεβιδώνεται από τον άξονα της και τοποθετείται στο πυριαντήριο με σκοπό τη σκλήρυνση του συστήματος ινών- ρητίνης. Ο χρόνος και η θερμοκρασία του φούρνου, όπως ειπώθηκε προηγουμένα, παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην τελική ποιότητα του σύνθετου υλικού επειδή επηρεάζουν άμεσα την σκλήρυνση της ρητίνης. Οι ίνες λοιπόν αφήνονται στο πυριαντήριο για μία ώρα στους 60°C. Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία αυτή, η πλάκα απομακρύνεται από τον φούρνο και αφήνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για να ψυχθεί. Στην συνέχεια οι ίνες είναι έτοιμες να κοπούν και να χρησιμοποιηθούν ως μέσω ενίσχυσης στο σύνθετο υλικό, *εικόνα 6.15*.



Εικόνα 6.15 Προδιαποτισμένες ίνες άνθρακα με εποξειδική ρητίνη, περιτυλιγμένες στην πλάκα

6.4.3 Μορφοποίηση σε θερμοπρέσα

Στο στάδιο αυτό αφού έχουν προδιαποτιστεί και σκληρυνθεί οι ίνες τοποθετούνται μαζί με το μίγμα εποξειδικής ρητίνης και σκληρυντή στο καλούπι για την δημιουργία του σύνθετου υλικού. Η ποσότητα μίγματος που χρειάζεται είναι 60g εποξειδικής ρητίνης με 10,8g σκληρυντή (αναλογία 100:18), ενώ το μίγμα αναδεύεται σταδιακά σε μικρότερες αρχικά ποσότητες για την καλύτερη ανάμειξη. Όπως ειπώθηκε το καλούπι είναι ανοιχτό στα άκρα, ώστε να απομακρύνεται η περίσσεια της ρητίνης και τα διάφορα τμήματά του συγκρατούνται με ειδικές βίδες. Επειδή όμως η εποξειδική ρητίνη με τον σκληρυντή της είναι σε υγρή κατάσταση, δένεται το καλούπι με ταινία τεφλόν ούτως ώστε να μην διαφύγει από το καλούπι πριν αυτή σκληρυνθεί. Η διαδικασία έχει ως εξής:

1. Αρχικά όλες οι επιφάνειες του καλουπιού που έρχονται σε επαφή μεταξύ τους καλύπτονται με ειδικού τύπου κερί ή και spray teflon και κυρίως οι επιφάνειες που θα έρθουν σε επαφή με το σύνθετο υλικό.
2. Έπειτα ξεκινά η επίστρωση των pre-preg στρωμάτων. Αρχικά λοιπόν τοποθετείται στο καλούπι μία στρώση μίγματος εποξειδικής ρητίνης με σκληρυντή και στην συνέχεια ένα φύλλο pre-preg, στην συνέχεια ξανά μίγμα και ξανά φύλλο pre-preg, έπειτα ξανά μίγμα και ξανά το τελευταίο φύλλο pre-preg και τέλος άλλη μία στρώση του μίγματος. Αυτό συμβαίνει και για τα 2 διαφορετικά μεγέθη δοκιμίων, με την διαφορά ότι στο μεγάλο η στρώση pre-preg αποτελείται από πέντε ίνες ,εικόνα 6.16, ενώ στο μικρό από τρεις.



Εικόνα 6.16 Στρώση από πέντε ίνες άνθρακα προδιαποτισμένες με εποξειδική ρητίνη και σκληρυντή

3. Στην συνέχεια το καλούπι είναι έτοιμο να τοποθετηθεί στην θερμοπρέσα (Carver, Model 3856 CE) η οποία έχει ήδη προθερμανθεί στους 60°C. Στην αρχή, κατά την τοποθέτηση του καλουπιού στην θερμοπρέσα δεν ασκείται καθόλου πίεση για περίπου 12 λεπτά, μέχρι δηλαδή το μίγμα να αρχίσει να ζελάρει. Το ζελάρισμα αντιστοιχεί σε εκείνο το κρίσιμο σημείο της αντιδράσεως, όπου αρχίζει ο σχηματισμός διακλαδωμένων μορίων με άπειρο μοριακό βάρος. Δηλαδή λίγο πριν από αυτό το σημείο το μοριακό βάρος της ρητίνης είναι πεπερασμένο, ενώ λίγο μετά αυξάνει συνεχώς. Μακροσκοπικά το ζελάρισμα αντιστοιχεί σε απότομη αύξηση του ιξώδους, πράγμα που δυσκολεύει τη δυνατότητα κατεργασίας της ρητίνης. Ρεολογικά, ο χρόνος ζελαρίσματος μπορεί να ορισθεί ως εκείνος ο χρόνος που απαιτείται για να πάρει μία ορισμένη τιμή το ιξώδες. Έτσι αν αυξηθεί η πίεση πριν την αύξηση του ιξώδους τότε το μίγμα θα διέφευγε από τα ελεύθερα άκρα του καλουπιού. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 6.17 παρόλο που το καλούπι είναι δεμένο με ταινία teflon η ρητίνη διαφεύγει από μέσα λόγω του ότι είναι αρκετά ρευστή. Χρησιμοποιείται ταινία Teflon καθώς αντέχει σε θερμοκρασίες άνω των 200°C.



Εικόνα 6.17 Καλούπι στην θερμοπρέσα δεμένο με ταινία teflon

4. Έπειτα, μετά το πέρας των 12 λεπτών σταδιακά η αύξηση της πίεσης αυξάνει μέχρι τα 9 MPa και το καλούπι παραμένει για 25 ακόμα λεπτά σε αυτήν την κατάσταση χωρίς να μεταβληθεί καμία παράμετρος.

5. Μετά την πάροδο των 37 λεπτών η θέρμανση σταματά και το καλούπι αφήνεται να ψυχθεί μέχρι να φθάσει στην θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ο λόγος για τον οποίο γίνεται κάτι τέτοιο είναι για την αποφυγή ρωγματώσεων στο σύνθετο υλικό.
6. Αφού περάσουν περίπου 1 ώρα, θεωρείται πως το καλούπι έχει ψυχθεί, οπότε και αποσυμπιέζεται, απομακρύνεται από την θερμοπρέσα και αφήνεται πλέον ελεύθερο να σταθεροποιηθεί στην θερμοκρασία περιβάλλοντος.
7. Στην συνέχεια με την χρήση εργαλείων και αρκετά προσεκτικά ανοίγεται οι πλάκες από το καλούπι, *εικόνα 6.18* και αποκολλούνται τα δοκίμια.
8. Τέλος τα δοκίμια τοποθετούνται στο πυριαντήριο για τρεις ώρες στους 40°C για μετασκλήρυνση.



Εικόνα 6.18 Ανοιγμα καλουπιού

7. Επεξεργασία δοκιμίων

Για την επιτυχή ολοκλήρωση του πειράματος, από το σύνολο των δοκιμίων που κατασκευάστηκαν τα περισσότερα από αυτά καταπονήθηκαν με διάφορους τρόπους. Δημιουργήθηκαν δηλαδή σπασίματα στην μήτρα ούτως ώστε να απογυμνωθούν οι ίνες. Οι τρόποι κατά τους οποίους επιτεύχθηκαν οι εκδορές αυτές ήταν διάφοροι. Σε μερικά με την χρήση γυαλόχαρτου, σε άλλα με ελαφριά χτυπήματα της μήτρας με την μύτη κατσαβιδιού και υποβοήθηση από σφυρί, ενώ σε άλλα αφαιρέθηκε ρητίνη με την χρήση αιχμηρού κόπτη.

Ο λόγος για τον οποίο έγινε αυτό είναι για να αποδυναμωθεί το δοκίμιο του σύνθετου υλικού και να προσομοιωθούν όσο το δυνατόν καλύτερα και με περισσότερους τρόπους οι καταπονήσεις που ένα υλικό θα μπορούσε να δεχθεί κατά την χρήση του και την πάροδο του χρόνου. *Σε καμία περίπτωση οι ίνες του σύνθετου υλικού δεν τραυματίστηκαν, παρά μόνο η μήτρα.*

Το επόμενο βήμα είναι η επισκευή των δοκιμίων. Στο στάδιο αυτό τα δοκίμια της εποξειδικής ρητίνης με αυτά της νεολάκης χρειάστηκαν διαφορετική προσέγγιση και αυτό γιατί η εποξειδική είναι ρευστή, ενώ η νεολάκη σε μορφή κόκκων. Τα βήματα ήταν τα εξής:

Για τα δοκίμια εποξειδικής ρητίνης:

Επειδή η εποξειδική ρητίνη με τον σκληρυντή της αρχικά είναι σε υγρή κατάσταση η επισκευή ήταν λίγο πιο πολύπλοκη. Τα δοκίμια λοιπόν στηρίχθηκαν από τις άκρες τους σε κεραμικό ταψί με τρόπο τέτοιο ούτως ώστε ο κύριος κορμός τους να αιωρείται και τοποθετήθηκαν στο πυριαντήριο σε θερμοκρασία 60°C. Στην συνέχεια με την χρήση μικρής σπάτουλας ανα τακτά χρονικά διαστήματα τοποθετούνταν ποσότητα ρητίνης-σκληρυντή (100:18) στα σημεία του δοκιμίου που είχαν υποστεί τις καταπονήσεις. Ο λόγος για τον οποίο η τοποθέτηση γινόταν τακτικά ήταν γιατί η ρητίνη έρεε από το δοκίμιο άρα χρειαζόταν τακτικά επιπλέον ρητίνη πάνω σε αυτό, μέχρις ότου ο πολυμερισμός να έχει προχωρήσει αρκετά και κατ'έκταση και το ιξώδες της ρητίνης να έχει αυξηθεί.

Στην συνέχεια με το πέρας της διαδικασίας αυτής και αφού η ρητίνη είχε σκληρυνθεί, το σύνθετο αφέθηκε για μετασκλήρυνση στους 40°C για τρεις ώρες.

Στις εικόνες 6.19 και 6.20 διακρίνεται, αν και όχι τόσο καθαρά, πως ήταν το δοκίμιο του σύνθετου υλικού πριν και μετά την επισκευή του.



Εικόνα 6.19 Σημείο στο δοκίμιο πριν την επισκευή



Εικόνα 6.20 Το ίδιο σημείο μετά την επισκευή

Στην *εικόνα 6.20* φαίνεται πως το βαθούλωμα που είχε το δοκίμιο πριν έχει καλυφθεί πλήρως από την εποξειδική ρητίνη και έχει επουλώσει το "τραύμα". Επίσης στο επισκευασμένο δοκίμιο η περίσσεια ρητίνης που παρέμεινε επάνω του αφαιρέθηκε προσεκτικά δια τριβής, έτσι ώστε το πάχος του δοκιμίου στο σημείο της επισκευής να είναι ακριβώς το ίδιο με το αρχικό, 0.3cm.

Για τα δοκίμια νεολάκης:

Στα δοκίμια νεολάκης χρησιμοποιήθηκε διαφορετικός τρόπος επισκευής καθώς το μίγμα νεολάκης – hexa είναι σε μορφή κόκκου. Αφού λοιπόν το πυριαντήριο είχε προθερμανθεί στους 160°C τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε αυτό, όπου στα σημεία που χρειαζόντουσαν επισκευή τοποθετήθηκε και μίγμα νεολάκης – hexa από πάνω. Για να μπορέσει όμως το μίγμα αυτό κατά την σκλήρυνση του να "δέσει" και να "επουλώσει" καλύτερα τα σημεία που χρήζουν επισκευής, ασκήθηκε πίεση με την χρήση βάρους πάνω στα δοκίμια.

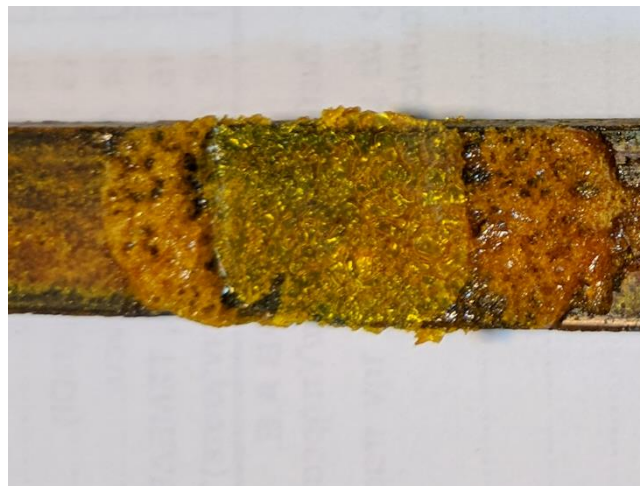
Τα δοκίμια μείνανε σε αυτήν την κατάσταση και σε θερμοκρασία 160°C για μία ώρα όπου έπειτα αφαιρέθηκε το βάρος. Πρέπει να σημειωθεί πως πριν την τοποθέτηση του βάρους, αυτό

ψεκάστηκε με spray teflon για να μην κολλήσει πάνω στην επιφάνεια των δοκιμίων και τα τραυματίσει κατά την αφαίρεσή του. Τέλος τα δοκίμια τοποθετήθηκαν για μετασκλήρυνση στους 140°C για τρεις επιπλέον ώρες.

Στις εικόνες 6.21 και 6.22 διακρίνεται πως ήταν το δοκίμιο του σύνθετου υλικού πριν και μετά την επισκευή του. Στο επισκευασμένο δοκίμιο διακρίνεται το σημείο στο οποίο τοποθετήθηκε το βάρος καθώς η ρητίνη εκεί έχει σκληρυνθεί και έχει δέσει καλύτερα με το δοκίμιο, εν αντιθέσει με τη γύρω περιοχή όπου λόγω έλειψης άσκησης πίεσεως κατά την σκλήρυνση φούσκωσε. Το ελαττωματικό αυτό σημείο ήταν αρκετά ψαθυρό και αφαιρέθηκε με ευκολία δια τριβής χωρίς να προκαλέσει κάποια ζημιά στο δοκίμιο.



Εικόνα 6.21 Σημείο στο δοκίμιο πριν την επισκευή



Εικόνα 6.22 Το ίδιο ακριβώς σημείο ακριβώς μετά την επισκευή

8. Αποτελέσματα κατασκευής σύνθετων υλικών

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται όλες οι περιπτώσεις των συνθέτων υλικών που κατασκευάστηκαν και δίνονται συνοπτικά οι κωδικοί τους με βάση την περιεκτικότητα των συνθέτων σε ίνες άνθρακα, το είδος ρητίνης και την κατάσταση στην οποία αυτά βρίσκονται.

Αναλυτικότερα, κατά την εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, κατασκευάστηκαν, σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που έχει περιγραφεί στις προηγούμενες ενότητες σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη και σκληρυντή Hexa αλλά και σύνθετα υλικά με μήτρα εποξειδική ρητίνη που περιείχαν ως ενισχυτικό μέσο 15% v/v ίνες άνθρακα. Έκτος αυτού τα υλικά αυτά ήταν είτε στην αρχική τους κατάσταση (συμπαγές - Solid) ή τραυματισμένο (Injured) ή επισκευασμένα (Repaired).

Για την διευκόλυνση της κατηγοριοποίησης τους, αλλά και για λόγους συντομογραφίας προτιμήθηκε η χρήση κωδικού για κάθε σύνθετο υλικό που κατασκευάστηκε. Ο κωδικός περιλαμβάνει τρία μέρη που διαχωρίζονται μεταξύ τους με παύλα. Αρχικά αναφέρεται η κατάσταση στην οποία βρίσκεται το δοκίμιο (Solid – Repaired - Injured), η μήτρα που χρησιμοποιήθηκε, Novolac και Epoxy. Έτσι χρησιμοποιήθηκε το γράμμα "N", από τον όρο "Νεολάκη" και "E" από τον όρο "Εποξειδική". Έπειτα, το επόμενο μέρος του κωδικού περιγράφει το ενισχυτικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε. Σε όλες τις περιπτώσεις το ενισχυτικό μέσο ήταν

αποκλειστικά ίνες άνθρακα όποτε επιλέχθηκε η συντομογραφία "CF" από το αγγλικό "Carbon Fibers" και στη συνέχεια η περιεκτικότητα κατ'όγκο, η οποία ήταν κοινή της τάξεως του 15% v/v. Στον Πίνακα 8.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα σύνθετα υλικά που κατασκευάστηκαν.

Πίνακας 8.1 Κατηγοροποίηση σύνθετων υλικών νεολάκης, εποξειδικής.

Κατάσταση δοκιμίου	Σύνθετο Υλικό με μήτρα Νεολάκη	Σύνθετο Υλικό με μήτρα Εποξειδική
Συμπαγές	S-N-CF15	S-E-CF15
Τραυματισμένο	I-N-CF15	I-E-CF15
Επισκευασμένο	R-N-CF15	R-E-CF15

9. Μέτρηση μηχανικών ιδιοτήτων

9.1 Αντοχή σε κάμψη

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ακολουθεί τα πρότυπα κατά Din-53 452. Όλα τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν είχαν μήκος 21 cm , πλάτος 1 cm και πάχος 0.3 cm. Για τον υπολογισμό της αντοχής σε κάμψη χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των τριών σημείων όπου το φορτίο P ασκείται στο μέσο της απόστασης των σημείων στήριξης l_s . Η απόσταση μεταξύ των σημείων στήριξης ήταν 10 cm. Η δύναμη μετράται με δυναμόμετρο ακριβείας 9.81 N και το βέλος της κάμψης με βελόμετρο ακριβείας εκατοστού του mm.

Η αντοχή σε κάμψη " σ " σύμφωνα με το πρότυπο, δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\sigma = \frac{3 P_{max} * l_s}{2 b * d^2}$$

όπου:

σ : αντοχή σε κάμψη (MPa)

P_{max} : μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο που αντέχει το δοκίμιο (N),

l_s : απόσταση των σημείων στήριξης (mm),

b : πλάτος του δοκιμίου (mm),

d : πάχος του δοκιμίου (mm).

Στην εικόνα 6.23 απεικονίζεται η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της αντοχής σε κάμψη για τα δοκίμια. Το όργανο αυτό είναι ένα αναλογικό – μηχανικό βελόμετρο ή επιμηκυνσιόμετρο. Στην εικόνα φαίνεται η απόσταση μεταξύ των σημείων στήριξης, η οποία είναι 10cm.



Εικόνα 6.23 Διάταξη δοκιμής σε κάμψη

9.2 Αντοχή σε διάτμηση

Η αντοχή σε διάτμηση των δοκιμίων έγινε βάση της αντοχής σε κάμψη, με ελαττωμένη απόσταση των σημείων στήριξης ως προς το πάχος του δοκιμίου, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM-NORM.D 2344-65 T. Όλα τα δοκίμια που μετρήθηκαν είχαν μήκος 21 cm, πλάτος 1.7 cm και πάχος 0.3 cm. Όπως αναφέρθηκε, η μέθοδος αυτή στηρίζεται σε αυτήν της κάμψης τριών σημείων, με τη μόνη διαφορά ότι τα σημεία στήριξης απέχουν μικρότερη απόσταση μεταξύ τους, περίπου 10 mm.

Η αντοχή σε διάτμηση " τ " σύμφωνα με το πρότυπο, δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\tau_b = \frac{0,75 * P_{max}}{b * d}$$

όπου:

τ_b : αντοχή σε διάτμηση (MPa)

P_{max} : μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο που αντέχει το δοκίμιο (N)

b: πλάτος του δοκιμίου (mm)

d: πάχος του δοκιμίου (mm)

Στην εικόνα 6.24 απεικονίζεται η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της αντοχής σε διάτμηση για τα δοκίμια. Είναι εμφανής η μείωση της απόστασης μεταξύ των σημείων στήριξης, από 10cm σε 1cm.



Εικόνα 6.24 Διάταξη δοκιμής σε διάτμηση

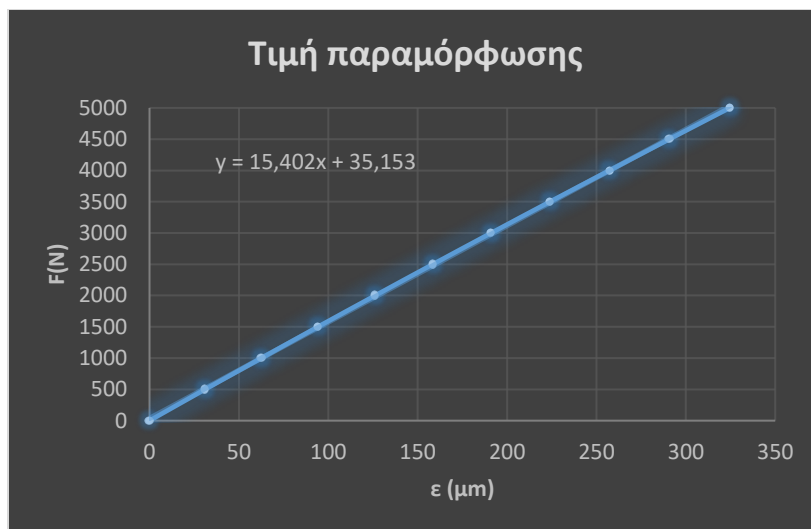
9.3 Αποτελέσματα και σχολιασμός

Για τις δοκιμές σε κάμψη και διάτμηση όπως ειπώθηκε χρησιμοποιείται ένα ειδικό δυναμόμετρο, το οποίο με την άσκηση πίεσης μετρά σε αναλογική ένδειξη την προκύπτουσα παραμόρφωση δηλαδή το βέλος κάμψης. Ο κατασκευαστής του δυναμομέτρου παρέχει πίνακα, πίνακας 9.1, για την μετατροπή των μετρήσεων:

Πίνακας 9.1 Αντιστοιχία δύναμης - παραμόρφωσης

A/A	Δύναμη σε Nt	Τιμή παραμόρφωσης ε(μm)
1	0	0
2	500	31.1
3	1000	62.6
4	1500	94.2
5	2000	126.2
6	2500	158.5
7	3000	191.1
8	3500	224.0
9	4000	257.3
10	4500	290.8
11	5000	324.6

Δημιουργώντας γράφημα, *γράφημα 9.1*, με αυτές τις τιμές μπορεί να βρεθεί και η γραφική παράσταση των τιμών αυτών. Με τον τρόπο αυτό, ανάλογα με τις μετρήσεις παραμόρφωσης που το βελόμετρο μας δίνει μπορούν να μετατραπούν εύκολα σε τιμές δύναμης (N).



Γράφημα 9.1 Αντιστοιχία μεταξύ Δύναμης – Παραμόρφωσης

Οι μετρήσεις από το επιμηκυσιόμετρο σε παραμόρφωση αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 9.2 Μετρήσεις επιμηκυσιόμετρου για την κάμψη και την διάτμηση

Κωδικός Δοκιμίου	Τιμή παραμόρφωσης ε(μm)	
	Κάμψη	Διάτμηση
S-N-CF15	12	67
I-N-CF15	10	52
R-N-CF15	10,8	61
S-E-CF15	12,2	74
I-E-CF15	10	51
R-E-CF15	10,4	56

Οι παραπάνω τιμές που πάρθηκαν από το επιμηκυσιόμετρο είναι ο μέσος όρος του συνόλου των μετρήσεων ξεχωριστά για κάθε μία περίπτωση. Έτσι σύμφωνα με τον μέσο όρο των τιμών που μας έδωσε το επιμηκυσιόμετρο και με χρήση της γραφικής παράστασης που λήφθηκε στο γράφημα 9.1, μπορεί εύκολα να γίνει η μετατροπή των μετρών παραμόρφωσης σε τιμές δύναμης. Στον πίνακα 9.3 δίνονται οι μετατροπές αυτές.

Πίνακας 9.3 Μετατροπή σε τιμές δύναμης (φορτίο)

Κωδικός Δοκιμίου	Τιμές Δύναμης σε N	
	Κάμψη	Διάτμηση
S-N-CF15	219,977	1.067,087
I-N-CF15	189,173	836,057
R-N-CF15	201,494	974,675
S-E-CF15	223,057	1.174,901
I-E-CF15	189,173	820,655
R-E-CF15	195,333	897,655

Τέλος με βάση το τυπολόγιο της διατμήσης και της κάμψης και αφού υπολογίστηκε το φορτίο, ενώ οι διαστάσεις των δοκιμίων είναι ήδη γνωστές, μπορούν να υπολογιστούν και οι τιμές αντοχής σε διάτμηση και κάμψη, *πίνακας 9.4*.

Πίνακας 9.4 Αντοχή σε κάμψη και διάτμηση των δοκιμίων

Κωδικός Δοκιμίου	Αντοχή σε MPa	
	Κάμψη	Διάτμηση
S-N-CF15	366.62	15.69
I-N-CF15	315.28	12.29
R-N-CF15	335.82	14.33
S-E-CF15	371.76	17.27
I-E-CF15	315.28	12.07
R-E-CF15	325.55	13.20

Με βάση τον *πίνακα 9.4* και τις πληροφορίες που λαμβάνονται από αυτόν, είναι εύκολο να βρεθεί ποσοστιαία πώση είναι η μείωση των αντοχών στο δοκίμιο, αλλά και πώση είναι η ποσοστιαία αύξηση από το τραυματισμένο δοκίμιο στο επισκευασμένο. Εκτός αυτών μέσω του *πίνακα 9.4* βγαίνουν κάποια συμπεράσματα αναφορικά με τις τιμές. Και στις τέσσερις περιπτώσεις είναι εμφανές, αλλά και αναμενόμενο, πως κατά την επισκευή των δοκιμίων οι αντοχές τους βελτιώθηκαν αλλά όχι τόσο ώστε να ξεπεράσουν τις αρχικές τους αντοχές. Έτσι οι τιμές των αντοχών όλων των επισκευασμένων δοκιμίων κυμαίνονται ανάμεσα σε αυτές του αρχικού και του τραυματισμένου.

Στον *πίνακα 9.5* αναγράφονται οι ποσοστιαίες μεταβολές των δοκιμίων ανάλογα με την κατάστασή τους.

Πίνακας 9.5 Ποσοστιαίες μεταβολές δοκιμίων

Κατάσταση δοκιμίων	Νεολάκη		Εποξειδική	
	Κάμψη	Διάτμηση	Κάμψη	Διάτμηση
Solid to Injured	-14%	-21,6%	-15,2%	-30,1%
Injured to Repaired	+6,5%	+16,6%	+3,2%	+9,3%
Solid to Repaired	-8,4%	-8,6%	-12,4%	-23,5%

Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα είναι εύκολο να διαπιστώσει κανείς πως την καλύτερη "ανάκαμψη" κατά την επισκευή την είχαν τα δοκίμια της νεολάκης (το θετικό πρόσημο υποδηλώνει αύξηση αντοχών, ενώ το αρνητικό πτώση). Ποσοστιαία φαίνεται πως κατά την μέτρηση των αντοχών κάμψης από το τραυματισμένο δοκίμιο στο επισκευασμένο υπήρξε αύξηση αντοχών κατά 6.5%, ενώ στην μέτρηση αντοχών διάτμησης 16.6%, έναντι 3.2% και 9.3% αντίστοιχα για την εποξειδική ρητίνη. Και στις δύο περιπτώσεις το σύνθετο υλικό με μήτρα νεολάκη είχε σχεδόν διπλάσια αύξηση των αντοχών του συγκριτικά με αυτό της εποξειδικής.

Ένας λόγος που θα μπορούσε να επηρεάζει αυτή την συμπεριφορά ανάμεσα σε αυτά τα δύο είδη δοκιμίων είναι ο τρόπος κατά τον οποίο έγινε τοπικά η επισκευή. Όπως ειπώθηκε στα δοκίμια νεολάκης χρησιμοποιήθηκε τοπικά βάρος στο επισκευασμένο σημείο, εν αντιθέσει με τον τρόπο επισκευής των δοκιμίων εποξειδικής που αρκέστηκε απλά στην έγχυση ρητίνης τοπικά στο σημείο επισκευής. Και ενώ μπορεί το βάρος που χρησιμοποιήθηκε να ήταν βαρίδιο των 200

γραμμαρίων, η επιφάνεια όμως ήταν και αυτή 2cm, άρα αναλογικά ήταν σαν να ασκήθηκε τοπικά πίεση ενός τόνου, αφού τα 100g/cm^2 ισοδυναμούν με 1.000kg/m^2 .

Επίσης κατά την διάρκεια των μετρήσεων τα δοκίμια της εποξειδικής ρητίνης είχαν κάθε φορά ψαθυρή θραύση, έναντι των δοκιμίων νεολάκης στα οποία έσπαγε η μήτρα, αλλά το μέσο ενίσχυσης, οι ίνες δηλαδή άνθρακα, κρατούσαν το δοκίμιο ακέραιο. Η διαπίστωση αυτή μπορεί να φανεί αρκετά χρήσιμη σε διάφορες εφαρμογές στις οποίες τα σύνθετα υλικά καταπονούνται αρκετά και παρόλο που μπορεί να αστοχήσουν, θα ήταν προτιμότερο να μην έχουν ψαθυρή θραύση ούτως ώστε να υπάρξει ένας χρόνος αντίδρασης.

Τέλος παρατηρήθηκε κατά την μέτρηση αντοχών κάμψης στα δοκίμια της νεολάκης πως υπήρχε αποκόλληση ρητίνης όχι ακριβώς επάνω στο επισκευασμένο σημείο, αλλά στην άκρη αυτού όπου το στρώμα της επιπλέον ρητίνης ήταν αρκετά λεπτό και πιθανόν να μην είχε ενσωματωθεί καλά με το υπόλοιπο υλικό. Η αποκόλληση αυτή δημιουργούσε τελικά αποστρωμάτωση (delamination) και σε πολλές περιπτώσεις ήταν και αυτή που έκανε το υλικό να αστοχήσει.

10. Συμπεράσματα – Προτάσεις

10.1 Συμπεράσματα

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας ήταν η κατασκευή σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας με μέσο ενίσχυσης ίνες άνθρακα. Πιο συγκεκριμένα κατασκευάστηκαν, καταπονήθηκαν και επισκευάστηκαν σύνθετα υλικά φαινολικής και εποξειδικής ρητίνης με 15% κ.ο ίνες άνθρακα μίας διευθύνσεως για μέσο ενίσχυσης. Η φαινολική ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε ήταν ρητίνη νεολάκης παρασκευασμένη στο εργαστήριο μέσω σταδιακού πολυμερισμού, ενώ η εποξειδική ρητίνη ήταν του εμπορίου. Στα υλικά αυτά σε κάθε φάση της κατάστασης τους μετρήθηκαν οι αντοχές τους σε κάμψη και διάτμηση βγάζοντας χρήσιμα συμπεράσματα.

Διαπιστώθηκε λοιπόν πως:

1. Καθόλη την διάρκεια της παρασκευής των σύνθετων υλικών θα πρέπει οι θερμοκρασίες και οι χρόνοι θέρμανσης να τηρούνται προς αποφυγή προβλήματος στο υλικό. Επίσης πολύ σημαντική είναι και η σωστή επιφανειακή επεξεργασία και διαβροχή των ινών για την καλύτερη πρόσφυση με την ρητίνη στο σύνθετο υλικό.
2. Συγκριτικά μεταξύ των σύνθετων υλικών εποξειδικής ρητίνης και νεολάκης αυτά με τις μεγαλύτερες τιμές αντοχών ήταν της εποξειδικής. Παρόλα αυτά της εποξειδικής ήταν ψαθυρά κατά την θραύση τους, πράγμα που ανάλογα με την εφαρμογή που τυχόν προορίζονται να μην προτιμούνται.
3. Τα σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη είχαν αισθητά μεγαλύτερη βελτίωση αντοχών κατά την επισκευή τους, συγκριτικά με αυτή των υλικών εποξειδικής.
4. Έγινε επίσης σαφές πως κατά την δημιουργία – επισκευή ενός υλικού πολυμερικής μήτρας πολύ σημαντικό ρόλο κατά την σκλήρυνση παίζει και η ταυτόχρονη άσκηση πίεσης. Είναι πιθανό ο λόγος για τον οποίο τα δοκίμια εποξειδικής δεν είχαν και τόσο μεγάλη αύξηση αντοχών να ήταν αυτός. Ίσως λοιπόν να χρειαζόταν μία τεχνική τύπου vacuum bagging κατά την οποία θα μπορούσε και η θερμοκρασία να αυξηθεί, αλλά και να υπάρχει και επιθυμητή πίεση.
5. Τέλος, όσο αφορά τα σύνθετα υλικά νεολάκης φαίνεται πως η επισκευή πρέπει να γίνεται ακριβώς πάνω στο σημείο που χρήζει επισκευής και όχι γύρω από αυτό, όσο βέβαια αυτό είναι εφικτό.

10.2 Προτάσεις για το μέλλον

Προτείνεται:

- Ανάλογη πειραματική διαδικασία με διαφορετικά είδη μέσων ενίσχυσης, όπως ινών γυαλιού και Kevlar, καθώς και με άλλου είδους πολυμερικής μήτρας, όπως πολυεστερικής. Ο λόγος που προτείνονται τα συγκεκριμένα είδη είναι επειδή έχουν την μεγαλύτερη παραγωγή και χρήση σε διάφορους τομείς.
- Όσο αφορά τις εποξειδικές ρητίνες φαίνεται πως για την επισκευή τους απαιτείται άλλη τεχνική, πιθανόν το vacuum bagging να έχει καλύτερα αποτελέσματα. Θα είχε ενδιαφέρον να μελετηθεί και με αυτή.

- Ενδιαφέρον θα είχε επίσης και η αλλαγή στην περιεκτικότητα ινών, ίσως στην μείωση αυτής.
- Τέλος, παραγωγή σύνθετου υβριδικού υλικού εποξειδικής – νεολάκης. Κάτι τέτοιο θα ήταν ιδανικό καθώς η εποξειδική έχει καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, αλλά η νεολάκη αντέχει σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης με βάση τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής, κατά την επισκευή της η νεολάκη συμπεριφέρεται καλύτερα, έτσι θα είχε ενδιαφέρον η μελέτη της αντίστοιχης συμπεριφοράς ενός υβριδικού σύνθετου υλικού.

Βιβλιογραφία

- [1] Ιωάννης Χρ. Σμιτζής, *Επιστήμη και Τεχνική Πολυμερών και Σύνθετων Υλικών*, Αθήνα 2017, p 352, 403-406
- [2] Hakiki, Farizal et al. (2015). *Is Epoxy-Based Polymer Suitable for Water Shut-Off Application?* SPE-176457-MS. SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, 20–22 October, Nusa Dua, Bali, Indonesia
- [3] P. Schlack, I. G. Farbenindustrie, German Patent 676 117 (1938), US Patent 2 136 928 (1938)
- [4] Pierre Castan, "Process for the manufacture of thermosetting synthetic resins by the polymerization of alkylene oxide derivatives", issued 1948-06-29, assigned to DeVoe & Raynolds
- [5] "History of Epoxy Resin". epoxyflooringtech.com
- [6] "Epoxy Resins Market for Paints & Coatings, Wind Energy, Composites, Construction, Electrical & Electronics, Adhesives and Other Applications: Global Industry Perspective, Comprehensive Analysis, and Forecast, 2014 - 2020"
- [7] Ν.Τσούβαλης, "Μηχανική Σύνθετων Υλικών (Σημειώσεις)", ΕΜΠ, Αθήνα 1998
- [8] S.J. Park, F.L. Jin, L. Nicolais, in: L. Nicolais, A. Borzacchiello (Eds.), *Wiley Encyclopedia of Composites*, John Wiley & Sons, 2011.
- [9] Synthesis and application of epoxy resins: A review Fan-Long Jin , Xiang Li , Soo-Jin Park
- [10] W. Jiang, F.L. Jin, S.J. Park, *J. Ind. Eng. Chem.* 18 (2012).
- [11] F.L. Jin, C.J. Ma, S.J. Park, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011).
- [12] C. Yang, Z.G. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.* 129 (2013).
- [13] P. Czub, *Polym. Adv. Technol.* 20 (2009).
- [14] C.C. Wu, W.J. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.* 116 (2010).
- [15] M.J. Yoo, S.H. Kim, S.D. Park, W.S. Lee, J.W. Sun, J.H. Choi, S. Nahm, *Eur. Polym. J.* 46 (2010).

- [16] "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", John Wiley & Sons Inc, 1967, vol. 6, p. 209-269.
- [17] M. Sangermano, R. Bongiovanni, A. Priola, D. Pospiech, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 43 (2005).
- [18] W. Liu, Z. Wang, L. Xiong, L. Zhao, *Polymer* 51 (2010).
- [19] L.A. Mercado, M. Galia` , J.A. Reina, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006).
- [20] George M. Maistros, Inava K. Partridge, "Monitoring autoclave cure in commercial carbon fibre / epoxy composites" in, "Composites Part B: Engineering", Cranfield University Bedford, 1998, Vol. 29, Issue 3 , p. 245 - 250
- [21] H.J. Xu, F.L. Jin, S.J. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.* 30 (2009).
- [22] Fluid uptake behavior of multifunctional epoxy blends, K. Frank, C. Childers, D. Dutta, D. Gidley, M. Jackson, S. Ward, R. Maskell, J. Wiggins, *Polymer* 54 (2013).
- [23] Properties of epoxy-amine networks containing nanostructured ether-crosslinked domains Y.G. Hsu, K.H. Lin, T.Y. Lin, Y.L. Fang, S.C. Chen, Y.C. Sung, *Mater. Chem. Phys.* 132 (2012) 688.
- [24] Curing behaviors and properties of an extrinsic toughened epoxy/anhydride system and an intrinsic toughened epoxy/anhydride system M. Fan, J. Liu, X. Li, J. Cheng, J. Zhang, *Thermochim. Acta* 554 (2013).
- [25] Benzylpyrazinium Salts as Thermally Latent Initiators in the Polymerization of Glycidyl Phenyl Ether: Substituent Effect on the Initiator Activity and Mechanistic Aspects M.S. Kim, K.W. Lee, T. Endo, S.B. Lee, *Macromolecules* 37 (2004).
- [26] Ambient cure POSS–epoxy matrices for marine composites S.J. Tucker, B. Fu, S. Kar, S. Heinz, J.S. Wiggins, *Composites A* 41 (2010).
- [27] Thermal properties of epoxy resin/filler hybrid composites F.L. Jin, S.J. Park, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012).
- [28] Photo-polymerized epoxy primer for adhesion improvement at thermoplastics/metallic wires interfaces B. Golaz, V. Michaud, J.A.E. Manson, *Composites A* 48 (2013).
- [29] Corrosion protection with zinc-rich epoxy paint coatings embedded with various amounts of highly dispersed polypyrrole-deposited alumina monohydrate particles A. Gergely, I. Bertó ti, T. Toórk, E. Pfeifer, E. Kálmán, *Prog. Org. Coat.* 76 (2013)

- [30] Rheological characterization of a novel isotropic conductive adhesive – Epoxy filled with metal-coated polymer spheres H.V. Nguyen, E. Andreassen, H. Kristiansen, R. Johannessen, N. Hoivik, K.E. Aasmundtveit, Mater. Des. 46 (2013)
- [31] Microwave-assisted functionalization of polyurethane surface for improving blood compatibility D. You, H. Liang, W. Mai, R. Zeng, M. Tu, J. Zhao, Z. Zha, J. Ind. Eng. Chem. 19 (2013)
- [32] Handbook of Thermoset Plastics (Second Edition), Christopher C. Ibeh, 1998, Pages 23-71
- [33] Ενισχυμένα πολυμερή με ίνες άνθρακα, σύστημα ρητίνης νεολάκης- ινών άνθρακα, ΕΜΠ, Σχολή χημικών μηχανικών, Λουκάς Θ. Ζουμπουλάκης
- [34] G. Casiraghi, G. Casnati, M. Cornia, G. Sartori and F. Bigi, Makromolekulare Chemie, 1981, 182, 2973.
- [35] D. Ratna, A. K. Banthia and N.C. Maity, Indian Journal of Chemical Technology, 1995, 2, 253
- [36] J. Arimond and B.B. Fitts, Design Data for Phenolic Engine Components, Polymer Composites for Automotive Applications, Society of Automotive Engineers Technical Papers Series, SAE, Washington, DC, USA, 1988, p.79.
- [37] D.V. Rosato and C.S. Grove, Jr., Filament Winding, Interscience, New York, NY, USA, 1964
- [38] Handbook of thermoset Resins, Debdatta Ratna, Smithers group company UK, 2009
- [39] EFFECTS OF PHENOLIC RESIN AND FLY ASH ON COEFFICIENT OF FRICTION OF BRAKE SHOE COMPOSITE, E. Surojo, Jamasri, V. Malau and M. N. Ilman Department of Mechanical and Industrial Engineering, Gadjah Mada University, Indonesia
- [40] Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology, A. Gardziella, L.A. Pilato, A. Knop
- [41] Ι. Σμιτζής, 'Ινες ανόργανων υλικών στην σύγχρονη τεχνολογία', Τεχνικά Χρονικά, τ. 4, 1977, σελ 33-43
- [42] Menachem Lewin, Jack Preston, "High technology fibres", Part A in "Handbook of Fibre Science and Technology", New York 1985-1989
- [43] Herbert Heissler, "Kohlenstoff – und aramidfaserverstärkte Kunststoffe" Ed. VDI – Gesellschaft Kunststofftechnik, 1977, p.3
- [44] Tse-Hao Ko "Journal of Applied Polymer Science", Wiley & Sons, vol.42, 1991, p.1949-1957

- [45] G.D. Bukatov, G. Cecchin, G.Henrici-Olive, S.Olive, F.A. Shutov, Y.I Yermakov, V.A. Zakharov, U. Zucchini, "Industrial Developments", Springer – Verlag, 1983, p 3-36.
- [46] I.N Ermolenko , I.P. Lyubliner, N.V. Gulko, "Chemically Modified Carbon Fibers", p. 153-156
- [47] N. Grassie, G. Scott, "Polymer degradation and Stabilization", Cambridge University Press, 1985, p 53-54
- [48] J.Simitzis, "Polyacrylonitrile" in "Handbook of thermoplastics", Ed. Olagoke Olabisi, Marcel Dekker, Inc, New York, 1997, p.177-201
- [49] Peebles, I.H.; Carbon Fibers. Formation, structure and properties. CRC Press, Boca Raton, 1995, 3-94.
- [50] Newell, J.A.; Carbon Fibers, in Encyclopedia of polymer science and technology, J. Wiley, New York, 2004
- [51] Fitzer, E.; Carbon fibres and their composites, Springer Verlag, Berlin, Berlin, 1985, p.4-45, 62-77.
- [52] Fitzer, E.; Kleinholz, R.; Tiesler, H.; Hugh Stacey, M.; DeBruyne, R.; Lefever, I.; Heine, E.; Fibers, Synthetic Inorganic in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, J. Wiley, New York, 2002
- [53] Pels, J.R.; Kapteijn, F. Moulijn, J.A Zhu, Q. Thomas, K.M.; Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis, Carbon, 33 (1995), 1641-1653
- [54] Manocha, L.M.; Carbon Fibers, in Encyclopedia of Materials: Science and Texhnology, Elsevier, 2001, p.3-94.
- [55] Oberlin, A. Bonnamy, S. Lafdi, K. Structure and texture of carbon fibers, in Carbon fibers (ed. Donnet, J.-B. Wang, T.K. Rebouillat, S. Peng, J.C.M.) 3rd ed. Marcel Dekker, New York 1998
- [56] Huang, Y.; Young, R.J.; Effect of fibre microstructure upon the modulus of PAN- and pitch-based carbon fibres, Carbon, 33 (1995), 97- 107.
- [57] G. Henrici, S. Olive, "Advantages in Polymer Science", vol 51, 1983, p.3-58
- [58] Fitzer, E.; Carbon fibres and their composites, Springer Verlag, Berlin, Berlin, 1985, chapter 1, p 3-31
- [59] Carbon Fiber Market Size, Share - Segmentation by Raw material (Polyacrylonitrile, Petroleum Pitch), Type (Virgin Fiber, Recycled Fiber), Application (Composite Materials,

Textiles, Microelectrodes, Catalysis), End-user Industry (Aerospace and Defense, Automotive, Sporting Goods, Wind Energy, Construction and Infrastructure), and Geography - Growth, Trends, and Forecast (2019 - 2024), Published May 2018.

[60] Carbon Fiber Market Analysis By Raw Material (PAN, Pitch), By Tow Size, By Application (Automotive, Aerospace & Defense, Wind Turbines, Sport Equipment, Construction, Pressure Vessels), And Segment Forecasts, 2018 – 2025

[61] Lewis, S.F., Materials Session, New Orleans, LA, 1991

[62] Job, S., Leeke, G., Mativenga, P. T., Oniveux, G., Pickering, S., & Shuaib, N. A. (2016). Composites Recycling. Where are we now? Composites UK report.

[63] Halliwell, S. (2006). End of Life Options for Composite Waste Recycle , Reuse or Dispose ? National Composites Network Best Practice Guide. Cambridge

[64] Mativenga P T, Shuaib N A, Howarth J, Pestalozzi F, Woidasky J, High voltage fragmentation and mechanical recycling of glass fibre thermoset composite, CIRP Annals - Manufacturing Technology 65 (2016) 45–48

[65] Economy, J., Yung, H., and Gogeva, T., Carbon, 30(1), 1992, 81-85.

[66] Daniel Gay, CRC Press, Taylor & Francis, Composite Materials, Design and Applications, Third Edition

[67] Fitzer, E. and Heine, M., in Fibre Reinforcements for Composite Materials (A. R. Bunsell, ed.), Elsevier, 1988.

[68] [composites world](#)

[69] Composite Materials Layup Lab, Prof. William Joseph Stuart, Oregon Institute of Technology, Klamath Falls, OR 97601

[70] Pierson, H. O., Handbook of Chemical Vapor Deposition, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1992.

[71] Mechanical Properties of Jute Composite by Spray up Fabrication Method, Tetsuo Kikuchi, Yuichiro Tani, Yuka Takai, Akihiko Goto, Hiroyuki Hamada, September 2014, Japan

[72] Advances in Braiding Technology, Specialized Techniques and Applications, Woodhead Publishing Series in Textiles, 2016, Pages 405-428, Braiding pultrusion of thermoplastic composites J.SchäferT.Gries

[73] Comprehensive Composite Materials II, vol 3, 2018, Pages 556-557, Filament Winding application

- [74] Self-Healing Composites: Shape Memory Polymer Based Structures, Guoqiang Li, 2014, page 12
- [75] Composite Honeycomb Sandwich Repairs, in Advanced Composite Materials, Flight Mechanic
- [76] Composite Honeycomb Sandwich Repairs – Solid Laminates (Part Two), in Advanced Composite Materials, Flight Mechanic
- [77] Composite Honeycomb Sandwich Repairs – Solid Laminates (Part One), in Advanced Composite Materials, Flight Mechanic
- [78] Metz B, Davidson O, Bosch P, Dave R, Meyer L, editors. Climate change 2007: mitigation of climate change (IPCC report). Cambridge: Cambridge University Press; 2008.
- [79] Solomon S, Plattner GK, Knutti R, Friedlingstein P. Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions. In: Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America; 2009.106 (6) p.1704–1709.
- [80] Mahashabde A, Wolfe P, Ashok A, Dorbian C, He Q, Fan A, et al. Assessing the environmental impacts of aircraft noise and emissions. Progress in Aerospace Sciences 2011
- [81] [Structural Health Monitoring of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites](#), Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, 2019, Pages 19-31, Biomass valorization for better aviation environmental impact through biocomposites and aviation biofuel, Jia Tian Chen, Luqman Chuah Abdullah, Paridah Md. Tahir
- [82] Lee, D.S., Fahey, D.W., Forster, P.M., Newton, P.J., Wit, R.C., Lim, L.L., Sausen, R., 2009. Aviation and global climate change in the 21st century. Atmos. Environ.
- [83] Lee JJ. Can we accelerate the improvement of energy efficiency in aircraft systems? Energy Conversion and Management 2010;
- [84] Lawrence P. Meeting the challenge of aviation emissions: an aircraft industry perspective. Technology Analysis and Strategic Management; 2009 p. 79–92.
- [85] Mangalgiri PD. Composite materials for aerospace applications. Bulletin of Materials Science 1999; 657–664.
- [86] Soutis C. Carbon fiber reinforced plastics in aircraft construction. Materials Science and Engineering 2005; 171–176.
- [87] [Roger M. Groves, Comprehensive Composite Materials II](#), Delft University of Technology, Delft, The Netherlands, 2017, p 300-311

[88] Noor AK, Venneri SL, Paul DB, Hopkins MA. Structures technology for future aerospace systems. *Computers & Structures* 2000 p 507–519

[89] Bannister M. Challenges for composites into the next millennium -a reinforcement perspective. *Composites Part A Applied Science and Manufacturing* 2001 p:901–910.

[90] Barbero EJ. *Introduction to composite materials design*. Boca Raton: CRC Press; 2011.

[91] Global Carbon Fiber Composites Supply Chain Competitiveness Analysis, Sujit Das, Josh Warren, and Devin West, Energy and Transportation Science Division, Oak Ridge National Laboratory, May 2016

[92] Abdallah, M. G. 2009, March. Status and Direction of Carbon Fiber Composites. *Low Cost Carbon Fiber Composites in Energy Applications Workshop*. Oak Ridge, TN: Oak Ridge National Laboratory.

[93] Deo, R. B., J. H. Starnes, and R. C. Holzwarth. 2001. *Low-Cost Composite Materials and Structures for Aircraft Applications*. NATO RTO AVT Panel spring symposium and specialists' meeting, Loen, Norway.


[94] Carson, E. G. 2012. *The Future of Carbon Fiber to 2017*. GoCarbon Conference. London.


[95] Roberts, T. 2009. *The Carbon Fiber Industry Worldwide 2008–2014*. Watford, UK: Materials Technology Publications.

[96] “Boeing Rolls Out First 787 Dreamliner at Increased Production Rate,” Debbie Heathers, Boeing, January 24, 2014, accessed February 28, 2014, <http://boeing.mediaroom.com/2014-01-24-Boeing-Rolls-Out-First-787-Dreamliner-at-Increased-Production-Rate>.

Βιογραφικό Σημείωμα

Συκάς Βασίλειος

 Αμφιτρίτης 16, Παλαιό Φάληρο, Αθήνα, Ελλάδα

 (+30) 6949526823

 sykas.v89@gmail.com

 [My LinkedIn Profile](#)

Σπουδές

Σεπτέμβριος 2017 – Σήμερα | Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα
Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών

Σεπτέμβριος 2016 – Σεπτέμβριος 2017 | Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, Ελλάδα
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Παρακολούθηση και εξέταση σε επιλεγμένα προπτυχιακά μαθήματα

Φεβρουάριος 2008 – Σεπτέμβριος 2013 | Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Χαλκίδας, Εύβοια, Ελλάδα
Σχολή Μηχανικών Τεχνολογίας Αεροσκαφών
Διπλωματική εργασία: “Τηλεπικοινωνίες Αεροσκαφών με την χρήση του λειτουργικού MATLAB και των Kalman Filter”

Γνώσεις:

Μηχανική Πτήσεων	Οικονομική των Υλικών και Εφοδιαστική
Συστήματα Αεροσκαφών	Φυσική Μεταλλουργία
Μηχανική	Πολυμερή και Σύνθετα Υλικά
Τηλεπικοινωνίες Α/Φ	Τεχνικές Συγκολλήσεων

Επαγγελματική Εμπειρία

Μάιος 2018 – Σήμερα
Μηχανικός Αεροσκαφών στην Ελληνική Αεροπορική Βιομηχανία (ΕΑΒ)
Διεύθυνση Αεροσκαφών, Συνεργείο Ελίκων

Σεπτέμβριος 2011 – Μάρτιος 2012
Πρακτική άσκηση στο Cranfield University, Bedfordshire, UK
Aerospace Dpt.

- Έρευνα στα Kalman filter με την χρήση του λογισμικού Matlab.
- Κατασκευή μη επανδρωμένου αεροσκάφους.

Μάιος 2008 – Φεβρουάριος 2018

Σερβιτόρος και υπεύθυνος εστιατορίων σε διάφορες περιοχές των Αθηνών.

Ανακοινώσεις σε συνέδρια

Β. Σοκάς, Ε. Γεωργαντζάκου, Α. Ζουμπουλάκης. "Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες άνθρακα εφαρμοζόμενα στην αεροναυπηγική με έμφαση στην συντήρησή τους". 12^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, 29-31 Μαΐου 2019 (αναρτημένη ανακοίνωση)

Λοιπές Γνώσεις

Γλώσσες

Ελληνικά: μητρική

Αγγλικά: Certificate of Lower Cambridge

Γνώση Υπλογιστών

- Microsoft Windows

- Microsoft Office: Word, Excel, PowerPoint and Outlook

- Matlab (Matrix Laboratory)

- Origin

- Solid Edge

Μουσική:

Πτυχίο στην ηλεκτρική κιθάρα από το London College of Music, πιστοποιημένο από το University of West London.

Registry of Guitar Tutors.

Ενδιαφέροντα

Κύρια ενασχόληση η μουσική και η συμμετοχή σε διάφορες μουσικές σκηνές.

Προσωπικά στοιχεία

Ημερομηνία γέννησης: 24 Δεκεμβρίου 1989

Ιθαγένεια: Ελληνική

Οικογενειακή Κατάσταση: άγαμος

Δίπλωμα Οδήγησης: Κατηγορία Β'

Εκπληρωμένη Στρατιωτική θητεία: 2014 - 2015