

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ «ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΥΛΙΚΩΝ»** ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΜΟΝΑΔΑ «ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ»

# «ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ-ΙΝΩΝ ΆΝΘΡΑΚΑ-ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΟΝΕΩΝ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ: ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ, ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ»



# ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΕΛΙΣΑΒΕΤ ΓΚΕΡΟΥ

**ΕΠΙΒΛΕΨΗ :** Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2011



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ** ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ, ΕΞΑΜΗΝΟ 8<sup>°</sup>

# ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ-ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ-ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΚΟΝΕΩΝ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ: ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ, ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

# ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

# ΕΛΙΣΑΒΕΤ ΓΚΕΡΟΥ

Προπτυχιακή Φοιτήτρια Τμήματος Χημικών Μηχανικών Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου

Τριμελής Επιτροπή:

Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ Σ. ΠΟΛΥΜΕΝΗΣ Γ. ΜΠΑΤΗΣ

## ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2011 ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο του τομέα «Επιστήμης και Τεχνικής Υλικών» της σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. κατά το χρονικό διάστημα 2010-2011.

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

- Τον Καθηγητή κ. Ι. Χρ. Σιμιτζή, της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, για την υπόδειξη του θέματος, τις πολύτιμες συμβουλές του, το ενδιαφέρον και τη συμπαράσταση που έδειξε σε όλη τη διάρκεια της εργασίας αυτής.
- Τον Λέκτορα κ. Λ. Ζουμπουλάκη, της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, για την πολύτιμη βοήθειά του κατά τη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών καθώς και για την συμπαράστασή του.
- Την Υπ. Διδάκτορα, της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Δέσποινα Τριάντου, για την πολύτιμη βοήθειά της κατά την διάρκεια των πειραμάτων, για την επιμέλεια των κειμένων καθώς και για την αμέριστη συμπαράσταση και τις συμβουλές της καθ'όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της μεταπτυχιακής εργασίας.
- Τον Υπ. Διδάκτορα, της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Γεώργιο Μήτση, για την πολύτιμη βοήθεια του στα πλαίσια της κατασκευής του κατάλληλου μηχανολογικού εξοπλισμού, καθώς και όλους τους διδακτορικούς από το εργαστήριο για την βοήθεια που μου προσέφεραν καθ'όλη την διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.
- 🖶 Την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την αμέριστη συμπαράστασή τους.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι ίνες άνθρακα, πέραν από το υψηλό μέτρο ελαστικότητας και την υψηλή αντοχή σε κάμψη και εφελκυσμό που παρουσιάζουν, γεγονός που τις κάνει ευρέως χρησιμοποιούμενες σε εφαρμογές συνθέτων υλικών, εμφανίζουν και αξιοσημείωτη ηλεκτρική αγωγιμότητα. Η τελευταία οφείλεται στη δομή των ινών άνθρακα, η οποία προσομοιάζει με αυτή του γραφίτη. Οι ιδιότητες αυτές των ινών συντελούν ώστε να χρησιμοποιούνται ολοένα και περισσότερο στη σύγχρονη τεχνολογία και ιδιαίτερα στον τομέα των προηγμένων υλικών. Προκειμένου να αξιοποιηθούν οι εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες των ινών άνθρακα απαιτείται η χρησιμοποίηση ενός φέροντος υλικού, συνήθως μιας ρητίνης, με τη μορφή μήτρας, για την κατασκευή του συνθέτου υλικού.

Στην παρούσα εργασία, επιδιώκεται η κατασκευή συνθέτων υλικών με μήτρα εποξειδική ρητίνη (η οποία αποτελεί την πλέον χρησιμοποιούμενη ρητίνη ως μήτρα) με ίνες άνθρακα ως μέσον ενίσχυσης, και με προσθήκη κόννεων ψευδαργύρου με απώτερο στόχο τα σύνθετα υλικά να έχουν ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες και ταυτόχρονα αξιόλογες ηλεκτρικές ιδιότητες. Επιλέχθηκε ένα χαμηλό ποσοστό ινών άνθρακα (15 % v/v), ώστε να μην αυξάνεται σημαντικά το κόστος του συνθέτου υλικού.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία αφορά στην κατασκευή συνθέτων υλικών με και χωρίς ίνες άνθρακα σε συνδυασμό με προσθήκη αγώγιμων μεταλλικών κόννεων ψευδαργύρου σε διάφορα ποσοστά. Προσδιορίστηκαν οι μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών και συγκεκριμένα η αντοχή σε κάμψη και η αντοχή σε διάτμηση, καθώς επίσης και η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε συνεχές ρεύμα. Προσδιορίστηκαν επίσης η πυκνότητα και η σκληρότητα των συνθέτων υλικών.

Ως βέλτιστα σύνθετα υλικά που να συνδυάζουν καλές μηχανικές ιδιότητες και αξιόλογη ηλεκτρική αγωγιμότητα επιλέγονται:

A) Για σύνθετα υλικά χωρίς ίνες άνθρακα με ποσοστό 12 % w/w Zn τα οποία ως προς το σύνθετο υλικό χωρίς πρόσθετο εμφανίζουν :

- Μείωση αντοχής σε κάμψη κατά 9.4 % (η μείωση αυτή είναι ανεκτή).
- Μείωση αντοχής σε διάτμηση κατά 19.3 % (η μείωση αυτή είναι ανεκτή).
- Αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από 1.3  $^{\cdot}10^{-9}$  S/cm σε 7.1  $^{\cdot}10^{-7}$  S/cm.
- Αύξηση σκληρότητας κατά 14.5 %

B) Για σύνθετα υλικά με ίνες άνθρακα με ποσοστό 15 % w/w Zn τα οποία ως προς το σύνθετο υλικό χωρίς πρόσθετο εμφανίζουν :

- Μείωση αντοχής σε κάμψη κατά 8.7 % (η μείωση αυτή είναι ανεκτή).

- Μείωση αντοχής σε διάτμηση κατά 7.6 % (η μείωση αυτή είναι ανεκτή).
- Αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από  $10^{-9}$  S/cm σε 1.3  $10^{-7}$  S/cm.
- Αύξηση σκληρότητας κατά 24.2 %.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το πορώδες δεν μπορεί να μελετηθεί ούτε να καθορισθεί απόλυτα, καθώς αυτό καθορίζεται από το ίδιο το δοκίμιο και κυρίως από τον τρόπο κατασκευής του.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

# Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

				Σελ.
1.	ΘEP	ΜΟΣΚΛΙ	ΗΡΥΝΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ	
	1.1.	ΓΕΝΙΚΑ	<b>L</b>	1
	1.2.	PHTINE	$\Sigma$	2
		1.2.1.	ΓΕΝΙΚΑ	2
		1.2.2.	ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΡΗΤΙΝΩΝ	3
	1.3.	ЕПОЕЕ	ІЛІКН РНТІМН	4
		1.3.1.	ΓΕΝΙΚΑ	4
		1.3.2.	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΣΚΛΗΡΥΝΣΗ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ	5
		1.3.3.	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	6
2.	INE	E ANOPA	KA	
	2.1.	ΓΕΝΙΚ	XA	8
	2.2.	ΚΡΥΣΊ	ΓΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ ΧΗΜΙΚΟΥ	o
		ΣΤΟΙΧ	ΚΕΙΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑΣ	8
		2.2.1.	ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΜΟΡΦΗ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ	8
		2.2.2.	ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ(CARBON NANOTUBES CNTS) ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	10
		2.2.3.	ΓΡΑΦΕΝΙΟ	12
	2.3.	ПАРАІ	ΓΩΓΗ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	14
		2.3.1.	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ	14
		2.3.2.	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΠΙΣΣΑ	15
		2.3.3.	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΠΟΛΥΑΚΡΥΛΟ-ΝΙΤΡΙΛΙΟ	16
	2.4.	ΔΟΜΗ	ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	19
	2.5.	KATH	ΓΟΡΙΕΣ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	20
	2.6.	ΙΔΙΟΤΙ	ΗΤΕΣ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	23
		2.6.1.	ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	23

v

## 3. ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

3.1.	KATH	ΓΟΡΙΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	26
	3.1.1.	ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΙΝΩΝ	28
	3.1.2.	ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	28
3.2.	ΠΡΟΣ	ΘΕΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	28
	3.2.1.	ΓΕΝΙΚΑ	28
	3.2.2.	ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΚΟΝΙΟΜΟΡΦΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ	29
3.3.	MHXA	ΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ	20
	ΥΛΙΚΩ	2N	30
	3.3.1.	ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΕΙΣΧΥΣΗ ΙΝΩΝ	30
	3.3.2.	ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ	33
	3.3.3.	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	35
3.4.	ΗΛΕΚ ΣΥΝΘ	ΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΈΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	39
	3.4.1.	ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΛΙΚΩΝ	39
	3.4.2.	ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ –Ζη	42
	3.4.2.1.	Γενικά	42
	3.4.2.2.	Ηλεκτρική αγωγιμότητα μετάλλων: θεωρία ζωνών	42
	3.4.3.	ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΗΤΡΑΣ -ΠΛΗΡΩΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ	45
	3.4.3.1.	Θεωρία βαθμιαίας διάδοσης (percolation theory)	45
	3.4.3.2.	Μηχανισμοί μεταφοράς φορτίου	47

# 4. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

49

24

# **Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

#### 5. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ 5.1. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ 5.2. ΔΙΑΒΡΟΧΗ (ΠΡΟΔΙΑΠΟΤΙΣΗ) ΚΑΙ ΠΕΡΙΤΥΛΙΞΗ ΙΝΩΝ 5.3. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ

	ΑΡΙΘΜ ΣΥΝΘΕ	ΙΟΥ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΣΤΑ ΥΛΙΚΑ	52
5.4.	МОРФ	ΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ	53
	5.4.1.	ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΧΩΡΙΣ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	53
	5.4.2.	ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΜΕ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	55
5.5.	ΠΕΡΙΠ΄ ΚΑΤΑΣ	ΤΩΣΕΙΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΥ ΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ	57
5.6.	АПОТЕ	ελεσματά και σχολιά	61

## 6. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

6.1.	ΠΥΚΝΟΤ	ΗΤΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	63
	<b>6.1.1.</b> A	ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ	63
	<b>6.1.2.</b> A	ΜΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΧΟΛΙΑ	63
6.2.	ΣΚΛΗΡΟ	ΓΗΤΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	67
	6.2.1. AP	ΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ	67
	6.2.2. AI	ΙΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΧΟΛΙΑ	68

# 7. ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

7.1.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	70
7.2.	ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΚΑΜΨΗ	71
7.3.	ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΔΙΑΤΜΗΣΗ	71
7.4.	ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	72

51

51

8.	НЛЕЬ	ΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ	
	ΥΛΙΚ	ΩΝ ΣΕ ΣΥΝΕΧΕΣ ΡΕΥΜΑ	
	8.1.	ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ	78
	8.2.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	79
	8.3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	80
	8.4.	ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	84
9.	ΠΡΟΣ	ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΤΩΦΛΙΟΥ	
	НЛЕЬ	ΚΤΡΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ	
	9.1.	ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΚΑΤΑΛΛΗΛΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ	85
	9.2.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	86
	03	σνγητήση απότραγσματόν	87

# 10. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

10.1.	ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΑΤΑ	88
10.2.	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	92

# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

# 1. ΘΕΡΜΟΣΚΛΗΡΥΝΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

## **1.1.** ГЕNIKA

Η φυσική συμπεριφορά των πολυμερών, για παράδειγμα κατά την διαδικασία της θέρμανσης τους , επιβάλλει μια συσχέτιση με τη μοριακή τους δομή , γεγονός που οδηγεί στην κατάταξη των πολυμερών σε τρεις κατηγορίες :Θερμοπλαστικά , Θερμοσκληρυνόμενα και τα Ελαστομερή [1].



#### Σχήμα 1 : Κατηγορίες Πολυμερών

Ουσιαστικά, αυτή η κατάταξη των πολυμερών παρουσιάζει μεγάλη σημασία και πρακτική εφαρμογή. Δηλαδή, κάποιος γνωρίζοντας σε ποια κατηγορία ανήκει κάποιο πολυμερές, αμέσως προσανατολίζεται σχετικά με την μοριακή δομή του και γενικότερα με την φυσική συμπεριφορά του [1].

Συγκεκριμένα, Θερμοσκληρυνόμενα ή (thermosettings) είναι εκείνα τα πολυμερή που στην τελική φάση επεξεργασίας, με την επίδραση της θερμότητας αποκτούν διασταυρούμενες συνδέσεις προς σχηματισμό πλέγματος. Τα μόρια ,δηλαδή, συνδέονται σταθερά με κύριους δεσμούς μεταξύ τους και έτσι επιτυγχάνεται τέτοια συνοχή στο πλέγμα, ώστε δεν μπορεί πλέον το πολυμερές να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση. Η διαδικασία ,λοιπόν, της θερμοσκληρύνσεως είναι μη αναστρέψιμη [1].

### Χαρακτηριστικά Θερμοσκληρυνόμενων:

- 1. Πολύ σκληρά,
- 2. Ανθεκτικά στην θερμότητα,
- 3. Δεν μορφοποιούνται με πλαστικότητα,
- 4. Άτηκτα,
- 5. Αδιάλυτα
- 6. Διαποτίζονται μόνο πολύ λίγο από διαλύτες [1].

### **1.2.** PHTINE $\Sigma$

#### **1.2.1.** ГЕNIKA

Αν και αναπτύχθηκαν ευρέως κατά τον Δεύτερο Παγκόσμιο πόλεμο, οι εποξειδικές ρητίνες [61-64] έγιναν εμπορικά διαθέσιμες κατά το 1950, προσφέροντας υψηλή απόδοση σε υψηλές θερμοκρασίες και διαβρωτικά περιβάλλοντα. Λόγω των ιδιοτήτων τους, βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή στη βιομηχανία και μια από τις πιο διαδεδομένες εφαρμογές τους είναι η χρήση τους ως μήτρες στα σύνθετα υλικά [34].

Οι εποξειδικές ρητίνες ανήκουν στην κατηγορία των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών και χαρακτηρίζονται από την παρουσία του οξιρανικού δακτυλίου. Ανάλογα με τον αριθμό των δακτυλίων που βρίσκονται παρόντες στο μόριο, οι εποξειδικές ρητίνες χωρίζονται σε διδραστικές (δύο οξιρανικοί δακτύλιοι), ή πολυδραστικές (τρεις ή περισσότεροι δακτύλιοι). Ο οξιρανικός δακτύλιος αντιδρά με ένα ευρύ φάσμα άλλων οργανικών ενώσεων. Για την ένωση δύο μορίων στα άκρα των οποίων υπάρχει η συγκεκριμένη ομάδα, απαιτείται ένα τρίτο μόριο που ουσιαστικά χρησιμοποιείται ως συνδετικός κρίκος, έτσι ώστε να ξεκινήσει η αντίδραση που οδηγεί στο σχηματισμό ενός τρισδιάστατου δικτύου. Το τρίτο αυτό μόριο ονομάζεται σκληρυντής και συνήθως είναι κάποιος διδραστικός ανυδρίτης ή αμίνη. Ενίοτε, χρησιμοποιούνται και άλλες χημικές ουσίες που ονομάζονται εκκινητές, για να ξεκινήσει ομαλότερα η διαδικασία της αντίδρασης. Οι εποξειδικές ρητίνες που κυκλοφορούν στο εμπόριο αποτελούνται συνήθως από μίγματα μακρομορίων που φέρουν στα άκρα τους τον οξιρανικό δακτύλιο, περιέχουν αρωματικούς δακτυλίους και συνοδεύονται από συστήματα σκληρυντών και εκκινητών. Στο Σχήμα 2 φαίνεται ένα διδραστικό μακρομόριο και ένας εκκινητής (διαμίνη). Στα άκρα του μακρομορίου διακρίνονται οι δύο οξιρανικοί δακτύλιοι. Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η αντίδραση της διαμίνης με τους οξιρανικούς δακτυλίους των μακρομορίων [34].



Σχήμα 2: Διδραστικό μόριο και εκκινητής (διαμίνη) [2].



**Σχήμα 3:** Σχηματική αναπαράσταση αντίδρασης διαμίνης με τους οξιρανικούς δακτυλίους μακρομορίων [1].

## 1.2.2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΡΗΤΙΝΩΝ

Τα πολυμερή ανάλογα με την μορφή στην οποία διατίθενται για την περαιτέρω επεξεργασία τους διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες. Μεταξύ αυτών και οι *συνθετικές ρητίνες* [1].

Συνθετικές ρητίνες είναι χαμηλού μοριακού βάρους ενδιάμεσα προϊόντα ή πρώτες ύλες από μακρομοριακές ενώσεις που ευρίσκονται στην υγρή κατάσταση ή είναι διαλυτά ή τηκόμενα στερεά και που λαμβάνουν την απαιτούμενη αντοχή για τις συγκεκριμένες εφαρμογές μόνο κατόπιν της κατάλληλης επεξεργασίας τους. Διακρίνονται σε δύο κατηγορίες :

- a) *Βασικές Υλες* για βερνίκια, επιχρίσματα και κόλλες, φερόμενες με την μορφή διαλυμάτων και γαλακτωμάτων.
- b) Τεχνικές Ρητίνες ως συνδετικά μέσα για ξύλινα αντικείμενα, δέρματα, τεχνητό λίθο και ενδιάμεσα προϊόντα για την κυρίως επεξεργασία των πολυμερών, ενώ συνήθως μαζί με τα πρόσθετα επεξεργάζονται προς μια «μάζα μορφώσεως», δηλαδή ως πρώτη ύλη για την παραγωγή των τελικών εμπορικών προϊόντων του πολυμερούς με μορφοποίηση υπό θέρμανση και πίεση [1].

Οι τεχνητές ρητίνες αποτελούνται από μία ευρεία συλλογή πολυμερών:

- Σκληρυνόμενες τεχνητές ρητίνες :
  - i. Θερμοσκληρυνόμενες Ρητίνες: Σκληραίνουν μόνιμα κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού και σκλήρυνσής τους (curing). Τέτοιες είναι οι φαινολικές ή φαινοπλάστης (phenolic), οι εποξειδικές (epoxy), οι βινυλεστερικές (vinylester) και οι πολυεστερικές (polyester) ρητίνες, οι οποίες αποτελούν και τις περισσότερο χρησιμοποιούμενες. Αυτές αναμειγνυόμενες με φυτικές ρητίνες (κυρίως με κολοφώνιο), με λινέλαιο ή με τερεβινθέλαιο δίνουν πολλά είδη υλικών, τα οποία διαλύονται μόνο στα έλαια. Χρησιμοποιούνται στην παρασκευή βερνικιών και χρωμάτων, κυρίως σε εξωτερικές επιφάνειες, λόγω της αντοχής τους στις καιρικές συνθήκες και στην ταχεία ξήρανση [1].
  - ii. *Μονομερείς Ρητίνες Χυτεύσεως* : πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο)
  - Ρητίνες για βερνίκια , μέσα διαποτίσεως, κόλλες κλπ :
    - Οερμοπλαστικές Ρητίνες: Είναι διαλύματα πτητικών διαλυτών (20-60%) και επίσης αραιές υδατικές διασπορές. Τέτοιες είναι το πολυ(χλωριούχο βινύλιο), πολυ(οξικό βινύλιο), πολυ(βινυλική αλκοόλη).
    - ii. Ρητίνες σκληρυνόμενες ως πλέγμα : Τέτοιες είναι ρητίνες φορμόλης ουρίας (αμινοπλάστες), οι οποίες διαλύονται στο οινόπνευμα και στους υδρογονάνθρακες, οι ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες, οι εποξειδικές ρητίνες, η πολυουρεθάνη, γλυκεροφθαλικές ρητίνες. Τα παρασκευαζόμενα βερνίκια είναι άχρωμα και ανθεκτικά στο φως, αντέχουν στις καιρικές συνθήκες και ξεραίνονται ταχύτατα. Η σχηματιζόμενη μεμβράνη επί της χρωματιζόμενης επιφάνειας, έχει μεγάλη σκληρότητα και υψηλή αντοχή [1].

### 1.3. ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ

#### **1.3.1.** ГЕNIKA

**Εποξειδικό ή πολυεποξειδικό** είναι ένα θερμοσκληρυμένο πολυμερές. Οι εποξειδικές ρητίνες αποτελούνται από αλυσίδες που έχουν τουλάχιστον δύο επόξυ-ομάδες.



Σχήμα 4. Δομή Εποξειδικής Ρητίνης [3].

Από πλευράς σύστασης οι εποξειδικές ρητίνες μπορεί να στερεές ή ρευστές. Οι στερεές εποξειδικές ρητίνες είναι άκαμπτα άμορφα στερεά που μοιάζουν με γυαλί. Μελετώντας την δομή των εποξειδικών ρητινών με κάποιο πρόσθετο όπως σκληρυντής, πλαστικοποιητής με την βοήθεια ηλεκτρονικών μικροσκοπίων, παρατηρούμε ότι οι ρητίνες αποτελούνται από σχεδόν μικρού μεγέθους μακρομόρια τρισδιάστατα διακλαδωμένα δίκτυα ή συσσωματώματα, μέτριου μοριακού βάρους, τοποθετημένα σε ένα πλαίσιο από μόρια μικρού μοριακού βάρους [17-18].



Σχήμα 5. Μορφή μη τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης [4].

Βασικό χαρακτηριστικό της αντίδρασης πολυμερισμού είναι η αύξηση της θερμοκρασίας που πραγματοποιείται στο μίγμα της ρητίνης με τα διάφορα πρόσθετα. Με την έκλυση θερμότητας η αντίδραση πολυμερισμού χαρακτηρίζεται εξώθερμη. Οι στερεές εποξειδικές ρητίνες παρέχουν σκληρή και αμετάβλητη αντίσταση τριβής και πολύ καλή χημική αντίσταση. [17-18].

Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των στερεών εποξειδικών ρητινών σε σχέση τις υγρές ρητίνες είναι η εύκολη επεξεργασία τους, η μηχανική αντοχή, η υψηλή χημική αντίσταση και το άριστο κολλώδες. [17-18].

Ένας σημαντικός αριθμός εποξειδικών ρητινών είχε ως αποτέλεσμα το γρήγορο ρυθμό ανάπτυξης και την ευρεία σε έκταση χρήση τους. Οι κυριότερες ιδιότητες των υγρών εποξειδικών ρητινών είναι οι παρακάτω:

- Χαμηλή υδροσκοπικότητα, καλή διαστατική σταθερότητα και ικανοποιητική αντοχή στην επίδραση ύδατος, οξέων, βάσεων και πολλών οργανικών διαλυτών. Είναι υγρά με χαμηλό ιξώδες, όπως και τα μίγματά τους με πρόσθετα (πλαστικοποιητές, σκληρυντές), με αποτέλεσμα την εύκολη κατεργασία τους.
- 2) Η επεξεργασία των ρητινών είναι εύκολη και γρήγορη για θερμοκρασίες από 5<sup>0</sup>C μέχρι 150<sup>0</sup>C και εξαρτάται από την εκλογή του πρόσθετου.

- Υψηλές μηχανικές ιδιότητες που μπορεί να οφείλονται στη μικρή συστολή τους, έτσι μειώνεται η παρουσία τάσεων.
- 4) Άριστη ηλεκτρική μόνωση.
- 5) Υψηλή δύναμη συγκόλλησης.(Στην σύγχρονη τεχνολογία πλαστικών είναι από τις μεγαλύτερες που έχουν παρατηρηθεί). Αυτή η ιδιότητα αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα για τις πολλές εφαρμογές.
- 6) Ποικιλία εφαρμογών. Οι βασικές τους ιδιότητες μπορούν να τροποποιούνται κάθε φορά ανάλογα με τις απαιτήσεις της συγκεκριμένης εφαρμογής.(Ανάμειξη με κάποιο πρόσθετο της επιλογής μας, χρήση τροποποιητικών και συνθέσεων).
- Καλή χημική αντίσταση που εξαρτάται από το πρόσθετο που χρησιμοποιείται. Συνολικά οι εποξειδικές ρητίνες έχουν πολύ υψηλή αντίσταση στα καυστικά και καλή μέχρι άριστη στα οξέα.
- 8) Μικρή συστολή κατά τον πολυμερισμό και κατά την διάρκεια της επεξεργασίας τους. Αυτή η μικρή συστολή είναι ένα μεγάλο πλεονέκτημα για τις εποξειδικές ρητίνες. [17-18]

Άλλες εποξειδικές ρητίνες είναι :

- Διγλυκοδιλαιθέρας της διφαινόλης A (DGEBRA) ,
- Τετραγλυκιδιλαιθέρας της διανυλίνης (TGMDA) ,
- Εποξειδική φαινολοκρεζολικής νεολάκης
- ✓ Κυκλοαλειφατικές εποξειδικές (CA)

### 1.3.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΣΚΛΗΡΥΝΣΗ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ

Οι συνηθέστερες εποξειδικές ρητίνες παράγονται από την αντίδραση επιχλωρυδρίνης και διφαινόλης Α, όπου παράγονται διγλυκιδυλαιθέρες της διφαινόλης Α. Οι εποξειδικές ρητίνες τελικά μετατρέπονται σε θερμοσκληρυμένο προϊόν με την προσθήκη ενός «σκληρυντή» και μπορούν να πολυμερισθούν από ένα ευρύ φάσμα σκληρυντών. Η επιλογή του κατάλληλου σκληρυντή εξαρτάται από τις τεχνικές εφαρμογής, τον απαιτούμενο «χρόνο ζωής σε δοχείο» (pot life), τις συνθήκες σκλήρυνσης και τις επιδιωκόμενες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες. Στην πράξη τα διάφορα συστήματα εποξειδικής ρητίνης – μέσων σκλήρυνσης τροποποιούνται συνήθως με διάφορα πρόσθετα, τα οποία μπορεί να είναι αδρανή ή δραστικά, δηλαδή να αντιδρούν με την εποξυ-ομάδα [21].

Υπάρχει μια μεγάλη ομάδα εταιρειών που αγοράζει πρώτες ύλες από τους κυρίως παραγωγούς και κατόπιν συνθέτουν (αναμιγνύουν, τροποποιούν) εποξειδικά συστήματα από αυτές τις πρώτες ύλες. Οι εταιρείες αυτές είναι γνωστές σαν «formulators" και μπορούν με χιλιάδες τρόπους να τροποποιήσουν τα εποξειδικά: με την προσθήκη ορυκτών πληρωτικών (π.χ. τάλκης, οξείδιο πυριτίου, σκόνη αλουμινίου, ανθρακικό ασβέστιο, καολίνης, μίκα, μπεντονίτης, πυριτικό αλουμίνιο, πυριτικό μαγνήσιο κλπ), με τη προσθήκη πλαστικοποιητών (plasticizers) για τη βελτίωση της ευκαμψίας του υλικού και την αύξησης του συγκολλητικού δεσμού, μειωτών ιζώδους - αραιωτικών (diluents, extenders), επιταχυντών, βελτιωτικών πρόσφυσης κλπ. Οι τροποποιήσεις αυτές μπορούν να μειώσουν το κόστος και να βελτιώσουν την εκτέλεση του έργου. Ευρύτερη εφαρμογή έχουν τα αραιωτικά και τα πληρωτικά υλικά [21].

Τα *αραιωτικά υλικά*, που μπορεί να είναι δραστικά ή αδρανή, ενώ μειώνουν το ιξώδες πολλών εμπορικών εποξειδικών ρητινών με πολύ μεγάλο ιξώδες. Τυπικό παράδειγμα δραστικού αραιωτικού αποτελεί ο φθαλικός διβουτυλεστέρας [21].

Τα πληρωτικά υλικά έχουν ως κύριο σκοπό να αυξήσουν το βάρος και τον όγκο του τελικού προϊόντος και μ΄αυτό τον τρόπο να μειωθεί το κόστος. Συνήθως γίνεται διάκριση σε αγώγιμα και μη αγώγιμα πληρωτικά ανάλογα αν αυξάνουν ή όχι την ηλεκτρική αγωγιμότητα της ρητίνης [21].

Οι εποξειδικές ρητίνες δεν είναι εύκαμπτα υλικά και ακόμα και με την προσθήκη μεγάλων συγκεντρώσεων πλαστικοποιητή δεν αποκτούν ιδιότητες που να προσεγγίζουν ιδιότητες συνηθισμένων ελαστομερών. Ο σημαντικότερος λόγος για τον οποίο προστίθενται οι πλαστικοποιητές, είναι η ελάττωση του έμφυτου εύθραυστου των εποξειδικών ρητινών. Το αποτέλεσμα της προσθήκης του πλαστικοποιητή είναι η αύξηση της δυνατότητας παραμόρφωσης και γι' αυτόν τον λόγο πολλά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν [17-18].

### 1.3.3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Τα εποξειδικά βρίσκουν αξιόλογη χρήση σε εφαρμογές όπως:

### Χρώματα και επικαλυπτικά

Η ευρύτερη εφαρμογή των εποξειδικών ρητινών γίνεται στον τομέα των επικαλυπτικών με καλές ηλεκτρικές ιδιότητες και αντοχή σε χημικά μέσα. Περιλαμβάνονται τα επικαλυπτικά σε μορφή σκόνης για πλυντήρια, στεγνωτήρια και άλλες ηλεκτρικές συσκευές κουζίνας. Τα επικαλυπτικά με βάση τα εποξειδικά σε σκόνη, που η συγκόλληση τους γίνεται με τήξη, χρησιμοποιούνται ευρέως για αντιδιαβρωτική προστασία χαλύβδινων σωλήνων και εξαρτημάτων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία ελαίων και αερίων, σε σωληνώσεις (χαλύβδινες) για τη μεταφορά πόσιμου νερού, σε ράβδους οπλισμού σκυροδέματος κλπ [21].

Εποξειδικά επικαλυπτικά χρησιμοποιούνται επίσης ευρέως ως αστάρια για τη βελτίωση της πρόσφυσης των θαλασσίων χρωμάτων και της αυτοκινητοβιομηχανίας. Μεταλλικά δοχεία κονσέρβας και άλλα δοχεία για τρόφιμα, όπως π.χ. τομάτες που είναι όξινες συνήθως επικαλύπτονται με εποξειδικά για να αποτραπεί η διάβρωση τους. Οι εποξειδικές ρητίνες χρησιμοποιούνται επίσης για δάπεδα υψηλών απαιτήσεων και για διακοσμητικά δάπεδα[21].

### <u>Συγκολλητικά</u>

Τα εποξειδικά συγκολλητικά ανήκουν στα συγκολλητικά εκείνα που ονομάζονται «δομικά συγκολλητικά» (που περιλαμβάνουν επίσης πολυουρεθάνες, ακρυλικά, κυανοακρυλικά κλπ.). Τα υψηλών απαιτήσεων αυτά εποξειδικά χρησιμοποιούνται στην κατασκευή αεροσκαφών, αυτοκινήτων, ποδηλάτων κλπ όπου απαιτούνται υψηλές αντοχές πρόσφυσης [21].

Τα εποξειδικά συγκολλούν ξύλο, μέταλλο, γυαλί, πέτρα και κάποια πλαστικά. Μπορεί να είναι εύκαμπτα ή δύσκαμπτα, διαφανή ή αδιαφανή/έγχρωμα, σκληρυνόμενα γρήγορα ή πολύ αργά και είναι γενικώς ασυγκρίτως καλύτερα από τα κοινά συγκολλητικά όσον αφορά την αντίστασή τους στη θερμότητα και στα χημικά [21].

## <u>Βιομηγανικά εργαλεία παραγωγής και σύνθετα υλικά</u>

Τα εποξειδικά χρησιμοποιούνται για την παραγωγή καλουπιών, μοντέλων, αντικολλητών φύλλων, στη χύτευση και στη βιομηχανική παραγωγή βοηθημάτων [21].

Τα εποξειδικά χρησιμοποιούνται επίσης στην παραγωγή στοιχείων ενισχυμένων με ίνες ή από σύνθετα υλικά. Είναι πιο ακριβά από τις πολυεστερικές ρητίνες και τις ρητίνες από βινυλεστέρα, αλλά γενικώς παράγουν ισχυρότερα και πιο ανθεκτικά στη θερμοκρασία σύνθετα υλικά [21].

### Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά συστήματα

Οι εποξειδικές ρητίνες εφαρμόζονται στη βιομηχανία των ηλεκτρονικών, σε κινητήρες, γεννήτριες, μετασχηματιστές, στον εξοπλισμό διανομής μεγάλων ηλεκτρικών φορτίων, στους μονωτήρες μετασχηματιστών και στους μονωτήρες. Οι εποξειδικές ρητίνες είναι εξαιρετικοί ηλεκτρικοί μονωτές και προστατεύουν τα ηλεκτρικά στοιχεία από μικρά κυκλώματα, σκόνη και υγρασία [21].

### Ναυτιλιακές εφαρμογές

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 [21].

### Αεροδιαστημικές εφαρμογές

Στην αεροδιαστημική βιομηχανία, οι εποξειδικές ρητίνες εφαρμόζονται ως το υλικό της δομικής μήτρας το οποίο μετά ενισχύεται με ίνες, όπως υάλου, άνθρακος, Kevlar και βορίου. Επίσης χρησιμοποιούνται ως δομική κόλλα [21].

## 2. ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

## **2.1.** ГЕNIKA

Οι ίνες άνθρακα έχουν μελετηθεί εκτενώς από το 1960 λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους, όπως την υψηλή αντοχή τους (3-7 GPa), το υψηλό μέτρο ελαστικότητας (200-500 GPa), την θλιπτική αντοχή (1-3 GPa), το μέτρο διάτμησης (10-15 GPa) και την χαμηλή πυκνότητα (1,75-2,00 g/cm3). Οι ίνες άνθρακα προέρχονται από διάφορες πρόδρομες ουσίες, συμπεριλαμβανομένων των ισότροπων και των μεσοφασικών υλικών, αλλά και των πολυακρυλονιτριλίων (PAN) [3].

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι οι τελευταίες ουσίες είναι και οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες σήμερα. Οι ίνες άνθρακα που παρασκευάζονται από την πίσσα μπορεί να παρουσιάζουν συντελεστή αγωγιμότητας, αλλά και θερμικές και ηλεκτρικές αγωγιμότητες τόσο υψηλές όσο τα 900 Gpa , 1000 W / mK, και 106 S / m, αντίστοιχα [3].

Οι ιδιότητες των ινών άνθρακα τις καθιστούν χρήσιμα ενισχυτικά μέσα για σύνθετες εφαρμογές. Οι ίνες άνθρακα έχουν μετατραπεί σε ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο υλικό στην αεροδιαστημική βιομηχανία, ενώ η χρήση τους σε αυτοκίνητα, αθλητικά είδη και άλλες βιομηχανίες συνεχίζει να κατακτά όλο και περισσότερο έδαφος όσο το κόστος τους εξακολουθεί να μειώνεται [3].

## 2.2. ΑΝΘΡΑΚΑΣ

#### 2.2.1. ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΜΟΡΦΗ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι δύο γνωστότερες αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα είναι ο αδάμας και ο γραφίτης. Ο αδάμας λόγω της sp<sup>3</sup> υβριδοποίησης έχει δομή κυβική, ενώ ο γραφίτης λόγω της sp<sup>2</sup> υβριδοποίησης των ατόμων άνθρακα έχει δομή στοιβάδων, όπου κάθε στοιβάδα τους αποτελείται από σειρά εξαγώνων συνδεδεμένων μεταξύ τους και όπου κάθε ευρίσκεται επάνω σε άλλη κατά την σειρά ABA... [37].



Σχήμα 6. Πλευρική άποψη των επιπέδων του εξαγωνικού γραφίτη [5].

Οι δεσμοί στο βασικό επίπεδο είναι εξαιρετικά ισχυροί και άκαμπτοι και έτσι και το μέτρο ελαστικότητας κατά τον α-άξονα είναι πολύ υψηλό. Το υλικό μπορεί να αντέχει σε θερμοκρασίες 3.300 <sup>0</sup>C (σε μη οξειδωτική ατμόσφαιρα) χωρίς να υφίσταται θερμική αποικοδόμηση( θραύση

δεσμών). Οι δεσμοί μεταξύ των επιπέδων είναι του ασθενούς τύπου των δυνάμεων Van der Vaals και έτσι ο κρύσταλλος μπορεί να στρέφεται διατμητικά και να αποσχίζεται εύκολα σε επίπεδα κάθετα προς τον c-άξονα ακόμη και για πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Η απόσταση μεταξύ ατόμων άνθρακα στις στοιβάδες είναι 1,42 A<sup>0</sup>, ενώ το διάστημα μεταξύ δύο όμοιων στοιβάδων είναι 3,354 A<sup>0</sup> [37].

Η δομή του γραφίτη μπορεί να υποστεί μόνιμη στρέβλωση (παραμόρφωση) με ευκολία, απλά με κάμψη ή διάτμηση των στοιβάδων. Ο αδάμας αποτελείται από άτομα άνθρακα σε τετραεδρική κατάσταση με διευθέτηση χωρίς στρέβλωση σχηματίζοντας τυπικό κυβικό πλέγμα [37].



Σχήμα 7. Δομή κρυστάλλου αδάμαντα ( $\alpha_0$ = 0,357 nm) [6].

Πέραν αυτών των αλλοτροπικών μορφών του στοιχείου του άνθρακα έχει ανακαλυφθεί τα τελευταία χρόνια και μία άλλη αλλοτροπική μορφή :τα φουλερένια. Μπορεί μάλιστα να λεχθεί ότι σε γενικότερη διεθνή βιβλιογραφία γύρω από τον στοιχειακό άνθρακα αναφέρεται αυτή η αλλοτροπική μορφή ως μία τρίτη μετά από αυτή του γραφίτη και του αδάμαντα. Τα φουλερένια αποτελούν σφαιροειδείς, «παρόμοιο με μπάλα ποδοσφαίρου» μόριο, που συνήθως αποτελείται από 60 ή 70 άτομα άνθρακα. Τα φουλερένια μελετώνται σήμερα εντατικά και με αυτά επιχειρούνται χημικές αντιδράσεις, ενώ παίζουν ένα ρόλο «ξενοδόχου» στην υπερμοριακή χημεία και εμφανίζουν υπεραγώγιμες ιδιότητες όταν υφίστανται ντοπάρισμα (doping) με μέταλλα αλκάλια [37].



Σχήμα 8. Μορφές φουλλερενίων α)  $C_{60}$  b)  $C_{70}$  [7].

### 2.2.2. ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (CARBON NANOTUBES, CNTs) ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Ιάπωνα φυσικό S. Iijima [14] αν και είχαν παρατηρηθεί και νωρίτερα. Είναι ομόκεντροι κύλινδροι γραφίτη, κλειστοί σε τουλάχιστον ένα άκρο με ημισφαιρική δομή, όπως οι φουλερίνες. Οι νανοσωλήνες μπορεί να είναι πολυφλοιϊκοί (Multi Walled Carbon NanoTubes, MWCNTs) με ένα κεντρικό σωλήνα να περιβάλλεται από ένα ή περισσότερα στρώματα γραφίτη ή μονοφλοιϊκοί (Single Walled Carbon NanoTubes, SWCNTs),όπου υπάρχει μόνο ένας σωλήνας και καθόλου επιπλέον στρώματα γραφίτη (σχήμα 1.10). Λόγω των εξαιρετικών τους δομικών, ηλεκτρονικών και μηχανικών τους ιδιοτήτων, έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον του ερευνητικού κόσμου [38].

#### Μονοφλοιικοί νανοσωλήνες άνθρακα (SWCNTs)

Οι μονοφλοιικοί νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνται από ένα γραφιτικό φύλλο τυλιγμένο σε καθορισμένη διεύθυνση σε κυλινδρικό σχήμα. Οι SWCNTs μπορεί να είναι κλειστοί στα άκρα τους από 'καπάκια' με ημισφαιρική δομή ,όπως αυτή των φουλερινών. Συνεπώς, περιέχουν και πεντάγωνα στα άκρα τους εκτός από εξάγωνα. Η διάμετρός τους δεν ξεπερνάει τα 2 nm, ενώ το μήκος τους πολλές φορές φτάνει και τα 5 μm. Ο τρόπος ή η διεύθυνση κατά την οποία τυλίγεται το εξαγωνικό γραφιτικό φύλλο καθορίζεται από το διάνυσμα chiral, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα [38].



Σχήμα 9. Μονοφλοιικός νανοσωλήνας άνθρακα (SWCNT) [8]

#### Πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs)

Οι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνται από μια σειρά από γραφιτικά φύλλα, τα οποία είναι τυλιγμένα ομοκεντρικά το ένα μέσα στο άλλο, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.15. Η διάμετρός τους συνήθως κυμαίνεται μεταξύ των 3 και των 250 νανομέτρων. Η απόσταση μεταξύ των τοιχωμάτων τους προσεγγίζει την απόσταση μεταξύ δύο γραφιτικών φύλλων (0.335 nm). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν προσελκύσει τα τελευταία χρόνια οι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα που περιλαμβάνουν δυο γραφιτικά φύλλα (Double-Walled Carbon Nano-Tubes, DWCNTs). Οι ιδιότητες τους είναι παρόμοιες με αυτές των μονοφλοιϊκών. Παρουσιάζουν το πλεονέκτημα ότι τροποποιούνται χημικά πιο εύκολα από τους μονοφλοιϊκούς, στους οποίους για να προστεθεί χημικά μια ομάδα χρειάζεται να σπάσουν 16ορισμένοι διπλοί δεσμοί. Με αυτόν τον τρόπο προκαλούνται κενά στη δομή των SWCNTs και συνεπώς μεταβάλλονται οι ηλεκτρικές και οι μηχανικές τους ιδιότητες. Σε αντίθεση, στους DWCNTs τροποποιείται μόνο το εξωτερικό τοίχωμα [38].



**Σχήμα 10.** Γραφιτικό πλέγμα και απεικόνιση διανύσματος chiral [9].



**Σχήμα 11.** Δομή πολυφλοιϊκού νανοσωλήνα άνθρακα [10].

### Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα

Όπως προαναφέρθηκε, οι νανοσωλήνες άνθρακα επιδεικνύουν μοναδικές ιδιότητες που τους επιτρέπουν να χρησιμοποιούνται σε μια σειρά από εφαρμογές. Εκτός των μηχανικών,δομικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων, παρουσιάζουν αξιοσημείωτες θερμικές και οπτικές ιδιότητες.

## Μηχανικές ιδιότητες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι τα πιο ελαφριά και ανθεκτικά υλικά. Η ειδική τους επιφάνεια αγγίζει τα 1000 m<sup>2</sup>/g, η πυκνότητά τους κυμαίνεται στα 1.3 g/cm<sup>3</sup> και η αντοχή που επιδεικνύουν σε εφελκυσμό πηγάζει από τους ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα στο πλέγμα τους

## Ηλεκτρικές ιδιότητες

Όπως προαναφέρθηκε, οι μονοφλοιικοί νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν είτε μεταλλική είτε ημιαγώγιμη συμπεριφορά, ανάλογα με το αντιπροσωπευτικό διάνυσμα chiral. Στην θεωρία, οι μεταλλικοί νανοσωλήνες μπορούν να μεταφέρουν πυκνότητα ρεύματος της τάξης του 4E<sup>9</sup> A/cm<sup>2</sup>, το οποίο είναι 1000 φορές μεγαλύτερη από τα μέταλλα, όπως ο χαλκός.

## > Θερμικές ιδιότητες

Όλοι οι νανοσωλήνες άνθρακα θεωρούνται πολύ καλοί θερμικοί αγωγοί κατά μήκος τους και καλοί μονωτές πλευρικά του άξονά τους

## Χημική ενεργότητα

Η χημική ενεργότητα των νανοσωλήνων είναι υψηλότερη από αυτήν ενός γραφιτικού πλέγματος και αυξάνεται με την καμπυλότητά του. Συνεπώς, ένας μικρής διαμέτρου νανοσωλήνας έχει μεγαλύτερη χημική ενεργότητα.

## Εφαρμογές νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ένα παράδειγμα κλασικής νανοτεχνολογίας. Με διάμετρο λίγων νανομέτρων, αποτελούν μόρια που μπορούν να κατεργαστούν είτε με φυσικό είτε με χημικό τρόπο. Έτσι ανοίγει ο δρόμος για μια πληθώρα εφαρμογών, όπως στα σύνθετα υλικά, στην ηλεκτρονική, στη διαχείριση ενέργειας και στην χημική επεξεργασία.

## 2.2.3. Γραφένιο

Το γραφένιο είναι μια μορφή του άνθρακα. Σαν υλικό είναι εντελώς νέο – όχι μόνο το λεπτότερο που έγινε ποτέ, αλλά και το ισχυρότερο. Ως καλός αγωγός του ηλεκτρισμού άγει σαν τον χαλκό. Ως αγωγός της θερμότητας ξεπερνά όλα τα άλλα γνωστά υλικά. Είναι σχεδόν διαφανές, αλλά και τόσο πυκνό που ακόμη και το ήλιο, το μικρότερο άτομο αερίου, δεν μπορεί να το διαπεράσει. Ο άνθρακας, η βάση όλων των γνωστών μορφών ζωής στη γη, μας εξέπληξε ευχάριστα για άλλη μια φορά.



Σχήμα 12. Γραφένιο από γραφίτη: Ο γραφίτης είναι μια βασική ύλη που βρίσκουμε στη φύση. Όταν λαμβάνεται από τον γραφίτη σε μορφή φύλλων γίνει το γραφένιο. Αν τυλιχθούν τα φύλλα του γραφενίου σχηματίζει ένα νανοσωλήνα από άνθρακα, αν διπλωθεί μας δίνει το φουλλερένιο [11].

## 2.3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι ίνες άνθρακα είναι ένα πολυμερές που παρουσιάζει την μορφή του γραφίτη. Στον γραφίτη, ως γνωστόν, τα άτομα άνθρακα είναι διατεταγμένα με την μορφή φύλλων από εξαγωνικούς αρωματικούς δακτυλίους. Οι ίνες άνθρακα είναι γραφίτης στον οποίον τα φύλλα είναι μακριά και λεπτά, σαν ταινίες. Ένα σύνολο από τέτοιες λουρίδες μαζί αποτελούν μια ίνα άνθρακα. Οι ίνες αυτές δεν χρησιμοποιούνται από μόνες τους, αλλά για να ενισχύσουν άλλα (θερμοστατικά) υλικά, όπως εποξειδικές ρητίνες κ.α. Τα ενισχυμένα με ίνες άνθρακα υλικά είναι πολύ ισχυρά ισχυρότερα και από το ατσάλι) σε σχέση με το βάρος τους [4].



Σχήμα 13. Κρυσταλλική δομή του γραφίτη [12].

Ίνες άνθρακα μπορούν να παραχθούν με χρησιμοποίηση ως πρώτης ύλης:

- 1) Ινες πολυακριλονιτριλίου (PAN),
- 2) Ίνες κυτταρίνης (Rayon),
- 3) Πίσσας (κατόπιν κατάλληλης νηματοποίησης)

Για την παραγωγή όλων των παραπάνω κατηγοριών ινών άνθρακα απαιτείται να ακολουθηθεί μία σειρά βημάτων. Αναλυτικά,

- 1. Διαδικασία νηματοποίησης-οξείδωσης για την παραγωγή ενός πρόδρομου σταδίου. Αυτό συμπεριλαμβάνει υγρό και στεγνό στροβιλισμό ακολουθούμενο από τέντωμα των ινών.
- 2. Διαδικασία σταθεροποίησης της ίνας , η οποία την προστατεύει από πιθανή τήξη λόγω των υψηλών θερμοκρασιών επεξεργασίας.
- 3. Διαδικασία θερμικής επεξεργασίας που καλείται *ανθρακοποίηση* με σκοπό την απομάκρυνση τυχόν προσμίξεων.
- 4. Τέλος, διαδικασία θερμικής επεξεργασίας που καλείται γραφιτοποίηση και η οποία βελτιώνει τις ιδιότητες που έχει αποκτήσει η ίνα από την διαδικασία της εξανθράκωσης [4].

Αξίζει εδώ να σημειωθεί πως για να παραχθεί ίνα με υψηλό μέτρο ελαστικότητας, θα πρέπει να προσανατολιστούν κατάλληλα οι γραφιτικοί κρύσταλλοι. Το γεγονός αυτό επιτυγχάνεται από ποικίλα είδη θερμικών και εφελκυστικών διαδικασιών . Για παράδειγμα, εφαρμογή μιας συνεχούς δύναμης για μεγάλο χρονικό διάστημα θα οδηγούσε σε έντονη επιμήκυνση της ίνας και κατ'επέκταση η παράλληλη μείωση υλικού κατά τόπους σε πιθανή αστοχία υλικού [4].

#### 2.3.1. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΚΥΤΤΑΡΙΝΗ

Η κυτταρίνη είναι ένα φυσικό πολυμερές το οποίο συχνά συναντάται σε μορφή ινών. Στην πραγματικότητα, οι βαμβακερές ίνες, οι οποίες είναι κυτταρινικές , ήταν οι πρώτες που εξανθρακώθηκαν. Ο Th. Edison ήταν ο πρώτος που το εφήρμοσε, για να παράξει βαμβακερά νήματα για μία λάμπα πυρακτώσεως [4].

Η κυτταρίνη (Rayon) είναι ένα θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές. Η διαδικασία που ακολουθείται για την μετατροπή της κυτταρίνης σε ίνες άνθρακα περιλαμβάνει τα ίδια βήματα με παραπάνω. Συγκεκριμένα: Διαδικασία νηματοποίησης-οξείδωσης, διαδικασία σταθεροποίησης της ίνας σε αντιδραστικό περιβάλλον(αέρας ή οξυγόνο ,< 4000C), εξανθράκωση(<15000C) και γραφιτοποίηση (>25000C). Ένα σύνολο από αντιδράσεις πραγματοποιείται στο πρώτο στάδιο προκαλώντας εκτεταμένη αποσύνθεση και παραγωγή H2O, CO,CO2 και πίσσα [4].

Η σταθεροποίηση, κατά το δεύτερο στάδιο επεξεργασίας, πραγματοποιείται σε αντιδραστικό περιβάλλον τόσο ώστε να ανασταλεί ο σχηματισμός της πίσσας όσο και για να αυξηθεί ο βαθμός απόδοσης (Bacon, 1973). Στο στάδιο αυτό, επιπλέον, παρατηρείται κατακερματισμός της αλυσίδας ή αποπολυμερισμός. Εξαιτίας του τελευταίου η σταθεροποίηση υπό πίεση, όπως αναλύθηκε και παραπάνω στην παραγωγή ινών από πολυακρυλονιτρίλιο, δεν λειτουργεί (Bacon, 1973). Η διαδικασία της ανθρακοποίησης περιλαμβάνει θέρμανση στους 1000<sup>0</sup>C σε άζωτο [4].

Τέλος, η γραφιτοποίηση εκτελείται στην θερμοκρασία των 2800<sup>0</sup>C υπό πίεση. Η προσανατολισμένη αυτή πίεση σε υψηλή θερμοκρασία έχει ως αποτέλεσμα την πλαστική παραμόρφωση μέσω πολλαπλής ολισθικής λειτουργίας τους συστήματος καθώς και του φαινομένου της διάχυσης [4].

Το παρακάτω σχήμα (2.2.1.1.) αποδίδει σχηματικά την διαδικασία παραγωγής ινών άνθρακα από κυτταρίνη. Οι ίνες αυτές αποτελούνται από 15-30 % κ.β. ποσοστό κυτταρίνης, σε αντίθεση με την περίπτωση των ινών άνθρακα από πολυακρυλονιτρίλιο, στις οποίες αντιστοιχεί ποσοστό 50% κ.β.[4].

Σήμερα δεν παράγονται ίνες άνθρακα με βάση την κυτταρίνη. Αυτό οφείλεται αφενός στην χαμηλή απόδοση με άνθρακα (περίπου 20-30% από κυτταρίνη έναντι 55% από PAN) και αφετέρου στη δύσκολη φάση της παραγωγικής διαδικασίας της 'γραφιτοποιήσεως με έκταση' [9]. Ένα ακόμα μειονέκτημα της παραγωγής ινών άνθρακα από κυτταρίνη αποτελεί το γεγονός ότι ο απαραίτητος προσανατολισμός των γραφιτικών στοιβάδων για την επίτευξη υψηλού μέτρου ελαστικότητας γίνεται κατά την γραφιτοποίηση, η οποία πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες πάνω από 2000 °C σε αντίθεση με τις ίνες από πολυακριλονιτρίλιο, όπου ο προσανατολισμός με τανυσμό γίνεται κατά το στάδιο της σταθεροποίησης σε θερμοκρασίες από 200-300 °C [10]. Τέλος, το κόστος της γραφιτοποίησης υπό τάση είναι πολύ υψηλό με αποτέλεσμα η μέθοδος αυτή να καθίσταται αρκετά δαπανηρή [7].



Σχήμα 14. Σχηματική παράσταση της παραγωγής ινών άνθρακα από κυτταρίνη [13].

## 2.3.2. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΠΙΣΣΑ

Τνες άνθρακα μπορούν να παρασκευασθούν από πίσσα διαφόρων μορφών, όπως πετρελαϊκή άσφαλτο, λιθανθρακόπισσα ή υπολείμματα PVC [1]. Η παραγωγή ινών άνθρακα που βασίζεται σε μίγματα υδρογονανθράκων, όπως είναι η ξηρόπισσα από λιθανθρακόπισσα ή η πετρελαϊκή πίσσα, ακολουθεί την παρακάτω πορεία:

- Με θερμική επεξεργασία πάνω από 350 °C, τα υλικά αυτά μετατρέπονται σε 'μεσοφασική πίσσα', η οποία είναι ανισότροπη και περιέχει τμήματα υγρών κρυστάλλων. Ακολουθεί νηματοποίηση και οι ίνες, λόγω των υδροδυναμικών φαινομένων, αποκτούν μεγάλου βαθμού αξονικό προσανατολισμό.
- 2. Με σταθεροποίηση και ανόπτηση στους 2000 °C γίνεται μετατροπή σε άνθρακα με τον ίδιο ή καλύτερο προσανατολισμό. Με αυτό τον τρόπο παρασκευάζονται ίνες με πολύ μεγάλο μέτρο ελαστικότητας μέχρι και 7x105 MPa. Ωστόσο, αυτές οι ίνες συγκρινόμενες με τις ίνες από πολυακριλονιτρίλιο έχουν μικρότερες αντοχές (~ 2000 MPa).
- 3. Θερμική επεξεργασία σε θερμοκρασίες μέχρι 3000 °C επιφέρει ανακατάταξη που ομοιάζει με αποκρυστάλλωση, η οποία ενισχύεται με ταυτόχρονο τανυσμό της ίνας. Προκειμένου για τις ίνες άνθρακα που προέρχονται από πίσσα, μόνο αυτές που προέρχονται από τη 'μεσοφασική πίσσα' οδηγούν σε ίνες άνθρακα (όπως οι παραπάνω αναφερόμενες) κατάλληλες ως μέσα ενίσχυσης.

Συγκρίνοντας τη μέθοδο παραγωγής ινών άνθρακα από πίσσα με εκείνη από PAN, η πρώτη ίσως είναι φθηνότερη, αλλά οι ίνες παρουσιάζουν σχετικά φτωχές μηχανικές ιδιότητες, εκτός και αν είναι παρασκευασμένες από εξαιρετικά καθαρή 'μεσοφασική πίσσα' [11,12,13]. Γενικά πάντως οι ίνες άνθρακα με βάση την πίσσα δεν έχουν, τουλάχιστον μέχρι σήμερα, την αντοχή των ινών άνθρακα με βάση την κυτταρίνη ή το PAN, αλλά παρουσιάζουν το πλεονέκτημα του χαμηλότερου κόστους, λόγω της φθηνότερης πρώτης ύλης από την οποία προέρχονται [1,13].



**Σχήμα 15.** Σχηματική απεικόνιση των ινών άνθρακα από πίσσα .α)ισοτροπική διαδικασία παραγωγής, β) μεσοφασική διαδικασία παραγωγής [14].

### 2.3.3. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΠΟΛΥΑΚΡΥΛΟΝΙΤΡΙΛΙΟ

Οι ίνες άνθρακα που παράγονται από το πολυακρυλονιτρίλιο σταθεροποιούνται σε ατμοσφαιρικό αέρα (για λίγες ώρες στην θερμοκρασία των  $250^{0}$ C ώστε να αποφευχθεί τυχόν τήξη κατά την διάρκεια της επεξεργασίας σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες. Οι ίνες ,επίσης , προστατεύονται από ανάμιξη κατά την οξειδωτική αυτή διεργασία. Οι μαύρες ίνες που παραλαμβάνονται μετά από αυτήν θερμαίνονται σταδιακά σε αδρανές περιβάλλον μέχρι τους 1000-1500<sup>0</sup>C. Η αργή θέρμανση σε συνδυασμό με τον μικρού εύρους βηματισμό κατά την αύξηση της θερμοκρασίας επιτρέπει στην διατήρηση της τάξης και του προσανατολισμού μέσα στην ίνα. Στο τέλος της διαδικασίας, για ελάχιστο χρονικό διάστημα οι ίνες θερμαίνονται στους  $300^{0}$ C με σκοπό την βελτιστοποίηση της υφής της ίνας και κατ'επέκταση των ελαστικών ιδιοτήτων της [4].



Σχήμα 16. Παραγωγή ενισχυτικών ινών άνθρακα(50% w/w) [1].

Η παραγωγή ινών άνθρακα από πολυακριλονιτρίλιο ακολουθείται η ίδια αλληλουχία ενεργειών [4].

- 1. Νηματοποίηση-Σταθεροποίησης της ίνας
- 2. Ανθρακοποίηση
- 3. Γραφιτοποίηση

## 1η φάση: Οζείδωση/Σταθεροποίηση

Η διαδικασία της οξείδωσης/σταθεροποίησης αποτελεί ένα ουσιαστικό βήμα για την παραγωγή ινών άνθρακα υψηλής ποιότητας καθώς επηρεάζει τις τελικές ιδιότητες των ινών. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω συνήθως το στάδιο αυτό είναι η θερμική επεξεργασία των ινών πολυακριλονιτριλίου (ομοπολυμερούς ή συμπολυμερούς) σε αέρα ή (οξυγόνο) σε θερμοκρασία μέχρι 300 °C με οξείδωση. Η επεξεργασία αυτή μπορεί να γίνει σε δύο βήματα. Το πρώτο βήμα μέχρι τους 240 °C (δηλαδή σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από εκείνη στην οποία εμφανίζεται η εξώθερμη αντίδραση της κυκλοποίησης των ομάδων νιτριλίου). Ακολουθεί το δεύτερο βήμα μέχρι περίπου τους 300 °C, το οποίο και οδηγεί σε κυκλοποίηση των κυανομάδων, καθώς ο τριπλός δεσμός C=N μετατρέπεται σε διπλό δεσμό C=N δίνοντας τη μορφή ανεμόσκαλας (ladder polymer) αποτελούμενη από δακτυλίους πυριδίνης [5,6].

Οι πιο σημαντικές αντιδράσεις που γίνονται στη φάση αυτή είναι:

α) Η αντίδραση *κυκλοποίησης* των ομάδων του νιτριλίου, η οποία συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας (εξώθερμη αντίδραση) και

β) Η αντίδραση *αφυδρογόνωσης*, η οποία οδηγεί στον σχηματισμό C= C στον κορμό του μακρομορίου [5].

Η κυκλοποίηση αποτελεί την κύρια αντίδραση σταθεροποίησης και επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως οι φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς, τα πρόσθετα και τα συμπολυμερή που ενδεχομένως συμμετέχουν στη δομή της αρχικής ίνας. Η αντίδραση της κυκλοποίησης συνοδεύεται από μείωση του βάρους και αντιδράσεις σχάσεως δεσμών με δημιουργία μικρών ποσοτήτων υδροκυανίου, που οφείλεται σε απόσπαση ομάδων νιτριλίου που δεν έχουν κυκλοποιηθεί και αμμωνίας που προέρχεται από την απόσπαση αμινομάδων, οι οποίες βρίσκονται στις άκρες του κυκλοποιημένου μακρομορίου [7].

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

Προκαταρκτική διαβροχή της ίνας σε διαλύματα οξέων (θειϊκού, νιτρικού, οξικού και φορμικού) αυξάνει το ρυθμό κυκλοποίησης και την αντοχή της τελικής ίνας άνθρακα, ενώ παράλληλα μειώνει την έκλυση αερίων, τα οποία είναι διαβρωτικά, όπως το τοξικό HCN. Τέλος, ενώσεις φωσφόρου και βορίου προσδίνουν στην ίνα αυξημένη σταθεροποίηση κατά την οξείδωση

καθώς και υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Σημαντικό ρόλο παίζει και εδώ το οξυγόνο, το οποίο αρχικά προκαλεί έναρξη της αντίδρασης σε χαμηλές θερμοκρασίες μειώνοντας έτσι τον κίνδυνο του εξώθερμου φαινομένου και επιπλέον επαναπροσδιορίζει την αντίδραση, βοηθώντας έτσι στη σταθεροποίηση της δομής του πολυμερούς [7].

Ο σχηματισμός της δομής ανεμόσκαλας του πολυμερούς, η οποία είναι απαραίτητη ώστε να γίνει η ίνα άτηκτη, έχει σαν αποτέλεσμα την συστολή των ινιδίων, η οποία εξαρτάται τόσο από τη θερμική επεξεργασία όσο και από τις ιδιότητες των ινών PAN (σύνθεση και έκταση της τάσης της ίνας που ασκήθηκε κατά την ινοποίηση). Όταν οι ίνες θερμαίνονται σε θερμοκρασία πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (Tg~ 80 °C) αλλά κάτω από τη θερμοκρασία που συμβαίνει η κυκλοποίηση, συστέλλονται εξαιτίας της χαλάρωσης των πολυμερικών αλυσίδων. Σύμφωνα με άλλη άποψη η αυξημένη συστολή κατά την οξείδωση βασίζεται στο σχηματισμό 'κόμπων' στη δομή της ανεμόσκαλας. Οξείδωση με ταυτόχρονο τανυσμό μπορεί να οδηγήσει σε ελαχιστοποίηση, έως και εξάλειψη της συστολής και άλλοτε σε συνολική αύξηση του μήκους της ίνας, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Η χρήση κατάλληλου βάρους κατά τη διάρκεια της οξείδωσης, με σκοπό την ελαχιστοποίηση της συστολής της ίνας, μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την αντοχή εφελκυσμού και το μέτρο ελαστικότητας της. Η τιμή του φορτίου δεν πρέπει να διακινδυνεύει τη φθορά της ίνας λόγω υπερβολικού βάρους. Τυπικές τιμές κυμαίνονται μεταξύ 0.5 και 1 kg [60].

#### 2η φάση: Ανθρακοποίηση

Η ανθρακοποίηση γίνεται υπό αδρανή ατμόσφαιρα συνήθως αζώτου (σε πολύ μικρότερη κλίμακα χρησιμοποιούνται ατμόσφαιρες άλλων αερίων όπως π.χ.  $H_2$ , αργού, υδρατμών, ατμών HCl ή σε κενό) και σε θερμοκρασίες από 300 έως 1600 °C, όπου το πολυμερές πυρολύεται και μετατρέπεται σε πολυμερή άνθρακα που η δομή του προσομοιάζει με εκείνη του γραφίτη. Οι συνθήκες της ανθρακοποίησης και κυρίως η θερμοκρασία επιλέγονται ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Σε χαμηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης συνεχίζονται οι αντιδράσεις κυκλοποίησης και αφυδρογόνωσης. Μέχρι περίπου τους **500** °C, από τις οξειδωμένες ίνες PAN δημιουργούνται κυρίως NH<sub>3</sub> και HCN, όπου το τελευταίο παράγεται από τα μη κυκλοποιημένα τμήματα ινών, ενώ αρχίζει ο σχηματισμός H<sub>2</sub>. Στους **700** °C σχηματίζεται περαιτέρω H2 και HCN αμφότερα από διαμοριακή συμπύκνωση αρωματικών δομών. Πάνω από τους **800** °C σχηματίζεται N<sub>2</sub>, το οποίο προέρχεται από ετεροκυκλικές ενώσεις. Επίσης, κατά τη διάρκεια της ανθρακοποίησης εκλύονται Η<sub>2</sub>O, CO και CO<sub>2</sub> όπως και μικρές ποσότητες CH<sub>4</sub> [4,5,8].

Ο ρυθμός θέρμανσης και η διάρκεια της ανθρακοποίησης ποικίλουν ανάλογα με τον τύπο των πρόδρομων ινών και την σταθεροποίηση που έχει προηγηθεί. Στη δεύτερη αυτή φάση όλα τα ετεροάτομα αποσπώνται και αποβάλλονται και η τελική ίνα άνθρακα περιέχει περισσότερο από 99% σε άνθρακα. Η απώλεια τους όμως συνοδεύεται από μείωση του βάρους του άνθρακα, καθώς πτητικές ενώσεις όπως HCN, CO<sub>2</sub>, CO και CH<sub>4</sub> σχηματίζονται. Γενικά, μόνο το 50% του αρχικού βάρους της πρόδρομης ίνας καταλήγει σε ίνα άνθρακα (η περιεκτικότητα της ίνας PAN σε άνθρακα είναι 68%). Η ανθρακοποίηση επιτυγχάνεται σε μικρούς χρόνους σε αντίθεση με τη σταθεροποίηση, η οποία χρειάζεται πολύ χρόνο (συνήθως 4 με 24 ώρες) για να είναι επιτυχής. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι σε μια διαδικασία συνεχούς έργου στους 1400 °C ο χρόνος που απαιτείται είναι λίγα λεπτά (περίπου 30 λεπτά) [7]. Καθόλα τη διεργασία της ανθρακοποίησης μια πλήρως σταθεροποιημένη ίνα υπόκειται συρρίκνωση μέχρι 10% ως προς το αρχικό της μήκος. Αν κατά τη διάρκεια αυτή εφαρμοσθεί επιπλέον τανυσμός, η συρρίκνωση αποφεύγεται και οι μηχανικές ιδιότητες της ίνας βελτιώνονται [7].

### 3η φάση: Γραφιτοποίηση

Η γραφιτοποίηση γίνεται μόνο προκειμένου για την παραγωγή ινών άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας. Η θερμική επεξεργασία μπορεί να φτάσει σε θερμοκρασίες μέχρι και τους 3000 °C (συνήθως η γραφιτοποίηση γίνεται στους 2500 °C) υπό κενό ή παρουσία αδρανούς αερίου. Ως αδρανές αέριο χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά το αργό, επειδή το άζωτο πάνω από τους 2500 °C παρουσία άνθρακα σχηματίζει δικυάνιο (CN)<sub>2</sub>. Συχνά η γραφιτική επεξεργασία γίνεται υπό κενό. Η γραφιτοποίηση σε θερμοκρασίες πάνω από 2500 °C δίνει ίνες τύπου Ι με πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας, ενώ με αυτή τη διαδικασία μειώνεται η αντοχή σε τάση εφελκυσμού. Περαιτέρω αύξηση του μέτρου ελαστικότητας μπορεί να επιτευχθεί με επιπλέον τανυσμό ή έκταση των ινών άνθρακα, οι οποίες σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή μπορούν να υποστούν πλαστική μορφοποίηση (κυρίως για ίνες άνθρακα από πρόδρομο υλικό την κυτταρίνη). Οι ίνες άνθρακα που έχουν υποστεί γραφιτοποίηση ονομάζονται και γραφιτικές ίνες (μόνο η δομή τους όμως προσομοιάζει προς τη δομή του γραφίτη). Η χρονική διάρκεια της φάσης αυτής είναι μικρότερη των υπολοίπων δύο [1,8].

Ανακεφαλαιώνοντας, κύριο πλεονέκτημα των ινών άνθρακα με βάση το PAN είναι η υψηλή επιμήκυνση θραύσεως τους (περίπου ε=3% για E=220 kN/mm2) που είναι σαφώς μεγαλύτερη από αυτή με βάση την κυτταρίνη (μέγιστο ε=0.8%). Αυτή η ιδιότητα επιδρά θετικά στην αντοχή κρούσεως του ενισχυμένου πολυμερούς με ίνες άνθρακα. Τέλος, το βασικό χαρακτηριστικό των ινών αυτών είναι το πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας (υψηλότερο από 450 kN/mm2) και η πολύ υψηλή αντοχή εφελκυσμού (υψηλότερη από 3 kN/mm2) χωρίς οι ίνες να πρέπει να επιμηκυνθούν κατά την ανθρακοποίηση, όπως γίνεται με τις ίνες άνθρακα με βάση την κυτταρίνη [1].

### 2.4. ΔΟΜΗ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

#### Δομή γραφιτικού άνθρακα

Οι ίνες άνθρακα της κατηγορίας αυτής ανήκουν στους θερμικά μη γραφιτοποιημένους άνθρακες. Διακρίνονται σε ισότροπες και ανισότροπες ίνες. Οι πρώτες ίνες που κατασκευάστηκαν με πρόδρομο υλικό την πίσσα είχαν ισότροπη δομή και οι γραφιτικές στοιβάδες δεν παρουσίαζαν κανένα προσανατολισμό, ενώ το μέτρο ελαστικότητας τους ήταν χαμηλό. Οι ίνες αυτές με πλαστική παραμόρφωση σε υψηλές θερμοκρασίες (τανυσμός κατά τη γραφιτοποίησή τους) μπορούν να μετατραπούν σε ανισότροπες ίνες άνθρακα έχοντας μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας. Ωστόσο, μεγαλύτερο τεχνολογικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι ίνες αυτές είναι ανισότροπες ήδη από το στάδιο της ανθρακοποίησής τους [10]. Επίσης, οι ίνες αυτές αποτελούνται σχεδόν αποκλειστικά από χημικώς καθαρό άνθρακα, σε ποσοστό 99.9%. Δεν είναι χημικές ενώσεις ή κράματα, όπως τα συμβατικά υλικά κατασκευής για παράδειγμα το αλουμίνιο ή το ατσάλι που συνήθως περιέχουν μικρά ποσά από άλλα μέταλλα [7]. Το δομικό συστατικό των ινών αυτών είναι μονοϊνίδια (monofilaments), τα οποία είναι προσανατολισμένα παράλληλα στον άξονα της ίνας. Κάθε μονοϊνίδιο αποτελείται από στρώματα γραφιτικών επιπέδων, τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waals, ενώ τα άτομα άνθρακα κάθε στρώματος ενώνονται με ισχυρούς δεσμούς sp. Έχουν παρατηρηθεί και μελετηθεί τόσο άμορφες αλλά και κρυσταλλικές περιοχές δομής γραφίτη, που εναλλάσσονται με τυχαίο τρόπο. Ανάλογα με την τελική θερμοκρασία γραφιτοποίησης, τα γραφιτικά πλέγματα άλλοτε μπορεί να είναι εκτεταμένα και συνεχή κατά μήκος της ίνας και άλλοτε όχι, ενώ δεν παρουσιάζουν την τυπική Α-Β-Α τοποθέτηση κατά τον άξονα Ζ, γεγονός που σε συνδυασμό με την απόσταση μεταξύ τους (που στον γραφίτη είναι ελαφρώς μικρότερη) δομικά διαφοροποιεί τις ίνες άνθρακα από τον γραφίτη [7].

#### Δομή επιφανειακά κατεργασμένων ινών άνθρακα

Η επιφανειακή σύσταση των ινών άνθρακα, οι οποίες προέρχονται από διάφορες κατασκευαστικές διαδικασίες, αποτελείται από σεβαστές ποσότητες οξυγόνου καθώς και ίχνη αζώτου και υδρογόνου. Το οξυγόνο αυτό μπορεί να προέρχεται είτε από την πρώτη ύλη, η οποία γίνεται μέρος της χημικής δομής της ίνας σαν αποτέλεσμα ατελούς ανθρακοποίησης είτε ενώνεται χημικά με την επιφάνεια μέσω κάποιας επιφανειακής επεξεργασίας των ινών. Όλες οι επιφανειακές επεξεργασίες τείνουν να τροποποιήσουν την διεπιφανειακή περιοχή των ινών άνθρακα αυξάνεται η αντιδραστικότητα της περιοχής μέσω σχηματισμού επιφανειακών λειτουργικών ομάδων, οι οποίοι παρέχουν χημικό δεσμό μεταξύ ρητίνης και μήτρας [11].

Η ακριβής δομή των ινών άνθρακα διαφέρει ανάλογα με τη συγκεκριμένη μέθοδο επιφανειακής επεξεργασίας. Έτσι, για παράδειγμα, όσο αφορά τις οξειδωτικές επεξεργασίες, όταν η οξείδωση γίνεται από την αέρια φάση σε υψηλές θερμοκρασίες, προκαλείται υποβάθμιση των ινών και δημιουργία 'βελονών' στη δομή τους με αποτέλεσμα να μειώνονται οι αντοχές τους ενώ όταν η διεργασία της οξείδωσης γίνεται από την υγρή φάση είναι πιο ήπια και δεν προκαλεί υποβάθμιση των ινών ινών. Όσο αφορά τις μη οξειδωτικές μεθόδους, κατά την επικάλυψη των ινών με πολυμερή (συνήθως με πιο ενεργές μορφές άνθρακα, π.χ. whiskers), οι αντοχές των ινών και κυρίως η αντοχή σε διάτμηση αυξάνονται λόγω του ότι δημιουργείται ένας ισχυρός δεσμός των whiskers στο γραφιτικό υπόβαθρο [11].

## 2.5. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι ίνες άνθρακα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν λαμβάνοντας υπόψη διαφορετικές παραμέτρους κάθε φορά , όπως :

- 1) Τις μηχανικές τους ιδιότητες [1,8].
- 2) Τον τρόπο παρασκευής τους και τις διεργασίες που έχουν υποστεί [8].
- 3) Την γενική κατηγοριοποίηση και τον χαρακτηρισμό των ινών
- 4) Τις ιδιότητες που παρουσιάζουν
- 5) Το πρόδρομο υλικό
- 6) Τη διαδικασία

## Με βάση τις μηχανικές τους ιδιότητες [1,8]:

- Κανονικός τύπος (Normal-Type: N-Type ή A-Type).
- Τύπος υψηλής αντοχής εφελκυσμού (High Tensile: HT-Type ή Type-II).
  (ρ=1.7 g/cm3, σ>3 GPa και E=200-250 GPa)
- Τύπος υψηλού μέτρου ελαστικότητας (High Modulus: HM-Type ή Type-I).
  (ρ=1.85 g/cm3, σ=2000-2500 MPa και E=300-700 GPa)
- Τύπος υψηλού μέτρου ελαστικότητας και υψηλής αντοχής εφελκυσμού (High Modulus High Tensile: HMT, σ=1700-2500 MPa και E=400-450 GPa)
- Τύπος χαμηλού μέτρου ελαστικότητας (Low Modulus: LM-Type).
  (σ=500 MPa και E=50-150 GPa)

## Με βάση τον τρόπο παρασκευής και τις διεργασίες που έχουν υποστεί [8]:

- ΗΤ (υψηλής αντοχής): Αυτές οι ίνες είναι πολύ δυνατές και εμφανίζουν μεγάλο ποσοστό επιμήκυνσης.
- IM (ενδιάμεσου μέτρου ελαστικότητας): Οι ίνες αυτές εμφανίζουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας και ένα υπολογίσιμο ποσοστό επιμήκυνσης.
- ΗΜ (υψηλού μέτρου ελαστικότητας): Εμφανίζουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας και πολύ μικρή επιμήκυνση.

## Τα είδη των ινών που παράγονται διαφοροποιούνται ανάλογα με το κόστος σε :

> υψηλής αντοχής συνεχείς ίνες: οι οποίες έχουν περιορισμένη αγορά και χρησιμοποιούνται κυρίως στην αεροναυπηγική και αεροδιαστημική βιομηχανία

κατώτερης ποιότητας ίνες διαφόρων μορφών: (π.χ. μικρού μήκους, πλεγμένες) οι οποίες έχουν χαμηλό κόστος παραγωγής και βρίσκουν εφαρμογή σε πυρίμαχα και θερμικά υλικά.

## Με βάση την γενική κατηγοριοποίηση και τον χαρακτηρισμό των ινών [6] :

- F1 (ίνα άνθρακα): Οι ίνες άνθρακα είναι ινίδια ή νημάτια που αποτελούνται από μη γραφιτικό άνθρακα και παρασκευάζονται κυρίως από οργανικές πρόδρομες ίνες, οι οποίες καθίστανται άτηκτες και άφλεκτες με τη διαδικασία της σταθεροποίησης/οξείδωσης, η οποία ακολουθείται από την ανθρακοποίηση σε αδρανή ατμόσφαιρα και υψηλές θερμοκρασίες.
- F2 (ίνα γραφίτη): Οι γραφιτικές ίνες αποτελούνται από ινίδια και περιέχουν μερικώς τουλάχιστον γραφιτοποιημένο άνθρακα και έχουν υποστεί τη διαδικασία της γραφιτοποίησης που ακολουθεί την ανθρακοποίηση σε υψηλότερες θερμοκρασίες.
- F3 [μη συνεχής ίνα άνθρακα (μικρού μήκους)]: Οι μικρού μήκους ίνες (felt) είναι στη σύστασή τους ίνες άνθρακα και μπορούν να παρασκευαστούν από την ανθρακοποίηση οργανικών τεμαχισμένων ινών ή από μικρού μήκους ίνες άνθρακα.
- F4: Στην κατηγορία αυτή ανήκει το ύφασμα από ίνες άνθρακα.

## Με βάση τις ιδιότητες [6]:

F5: Τνες άνθρακα χαμηλού μέτρου ελαστικότητας, με ισοτροπική δομή και χαμηλές τιμές αντοχής (E<100GN, σ<100 NM), οι οποίες όμως δεν χρησιμοποιούνται για ενίσχυση σε υψηλής τεχνολογίας σύνθετα υλικά.</p>

- F6: Ίνες άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας, τύπου ΗΜ, οι οποίες έχουν μέτρο ελαστικότητας πάνω από 350 GPa. Κατάλληλες για την επίτευξη αυτού του τύπου ίνας είναι τόσο οι ίνες PAN όσο και οι ίνες από πίσσα. Συνήθως πυρολύονται ίνες PAN σε θερμοκρασίες άνω των 2800 K για να δώσουν ίνες HM ίνες με μέτρο ελαστικότητας 350 GPa, ενώ το ίδιο κατάλληλες είναι οι ίνες από καθαρή μεσόφαση πίσσας.
- F7: Ίνες άνθρακα ακόμα πιο υψηλού μέτρου ελαστικότητας, τύπου UHM (Ultra high modulus), οι οποίες έχουν μέτρο ελαστικότητας πάνω από 450 GPa. Συνήθως, οι πρόδρομες ίνες πυρολύονται πάνω από τους 3000 K με ταυτόχρονο τανυσμό. Οι πλέον κατάλληλες είναι οι ίνες από πίσσα.
- F8: Ίνες άνθρακα ενδιάμεσου μέτρου ελαστικότητας, τύπου ΙΜ, με τιμές μέτρου ελαστικότητας από 200 μέχρι 300 GPa. Παρασκευάζονται από ίνες PAN με θέρμανση πάνω από 1800 K μετά την ανθρακοποίηση.
- F9: Τνες άνθρακα υψηλής αντοχής, τύπου ΗΤ, οι οποίες εμφανίζουν υψηλές τιμές σε τάση εφελκυσμού. Συνήθως, παρασκευάζονται από πρόδρομο υλικό PAN με ακόλουθη θέρμανση μετά την ανθρακοποίηση στους 1800 K το ανώτερο.
- F10: Τνες άνθρακα ακόμα πιο υψηλής αντοχής, τύπου SHT (Super High Tensile), οι οποίες εμφανίζουν ακόμα πιο υψηλές τιμές τάσης εφελκυσμού πάνω από 4500 MPa, είναι παρασκευασμένες από PAN συνήθως με τρόπο παρόμοιο με τις ίνες τύπου HT, με μοναδική διαφορά τη διάμετρο που είναι 4-6 μm αντί τα 8-10 μm των HT ινών.

### Με βάση το πρόδρομο υλικό [6]:

- F11: Ίνες άνθρακα βασισμένες σε PAN. Προέρχονται από πολυακριλονιτρίλιο με οξείδωση/σταθεροποίηση, ανθρακοποίηση και πιθανώς περαιτέρω θερμική επεξεργασία.
- F12: Ίνες άνθρακα βασισμένες σε πίσσα. Προέρχονται από πίσσα με οξείδωση/σταθεροποίηση, ανθρακοποίηση και πιθανώς περαιτέρω θερμική επεξεργασία.
- F13: Ίνες άνθρακα βασισμένες σε μεσοφασική πίσσα (MPP). Προέρχονται από μεσοφασική πίσσα έπειτα από τη μετατροπή της σε μεσόφαση κατά τη διάρκεια της ινοποίησης με περιστροφή (spin) και εφόσον οι ίνες έχουν γίνει άφλεκτες και έχουν υποστεί ανθρακοποίηση.
- F14: Ίνες άνθρακα βασισμένες σε ισοτροπική πίσσα. Προέρχονται από ανθρακοποίηση των ινών ισοτροπικής πίσσας εφόσον έχουν γίνει άφλεκτες.
- F15: Ίνες άνθρακα με πρόδρομο υλικό την κυτταρίνη.
- F16: Τνες άνθρακα ανεπτυγμένες σε αέρια φάση (Gas phase grown carbon fibers). Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν οι ίνες άνθρακα που παράγονται σε ατμόσφαιρα υδρογονανθράκων παρουσία καταλυτών όπως σίδηρο και άλλα μέταλλα μετάπτωσης περιέχοντας γραφιτοποιημένα άτομα. Ο όρος ινών άνθρακα σε φάση ατμών (vapor grown c-fibers) είναι επίσης αποδεκτός, όχι όμως και ο όρος CVD-ίνες άνθρακα, ο οποίος παραθέτει σε ίνες παρασκευασμένες με την ομώνυμη διαδικασία σε ίνες υποστρώματος.

## Με βάση τη διαδικασία παρασκευής [6]:

F17: Ίνες υψηλών θερμοκρασιών τύπου ΗΗΤ (High heat treated), οι οποίες έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία μετά την ανθρακοποίηση σε θερμοκρασία πάνω από 2300 K για να αυξηθεί ο επιθυμητός προσανατολισμός της ίνας.

- F18: Ίνες άνθρακα ενδιάμεσων θερμοκρασιών τύπου ΙΗΤ (Intermediate heat treated), οι οποίες έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία μετά την ανθρακοποίηση σε τελική θερμοκρασία πάνω από 1550 K, αλλά κάτω από 2300 K, με σκοπό την ελαφριά βελτίωση του μέτρου ελαστικότητας χωρίς σημαντική μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό.
- F19: Τνες άνθρακα χαμηλών θερμοκρασιών τύπου LHT (Low heat treated), οι οποίες έχουν ανθρακοποιηθεί μέχρι τους 1500 K ώστε να ολοκληρωθεί η αφυδρογόνωση αλλά να εμποδίσει τη δημιουργία κρυσταλλικής (lattice) δομής προσδίνοντας έτσι υψηλές τιμές αντοχής. Αυτές οι ίνες είναι οι πιο διαδεδομένες για την ενίσχυση πολυμερούς μήτρας.
- F20: Ίνες οργανικών πρόδρομων υλικών, οι οποίες έχουν σταθεροποιηθεί και καταστεί άφλεκτες και άτηκτες και οι οποίες είναι κατάλληλες για την παρασκευή ινών άνθρακα.
- F21: Ενεργός ινώδης άνθρακας (Fibrous activated carbon), ο οποίος είναι ενεργός άνθρακας με τη μορφή ινών, νημάτων και υφασμάτων. Έχει μεγάλη επιφάνεια, υψηλό πορώδες αλλά χαμηλές μηχανικές ιδιότητες.

## 2.6. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

#### 2.6.1. ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Η σπουδαιότερη χρησιμοποίηση των ινών άνθρακα μέχρι σήμερα γίνεται ασφαλώς στον τομέα των ενισχυμένων συνθετικών ρητινών. Σε αυτή την εφαρμογή ενδιαφέρουν πρωτίστως οι μηχανικές ιδιότητες των ινών άνθρακα, καθώς επίσης η χρησιμοποίηση κατάλληλης μήτρας πλαστικού υλικού και η συνάφεια μεταξύ των ινών άνθρακα και της μήτρας, έτσι ώστε να αξιοποιούνται πληρέστερα οι σπουδαίες μηχανικές ιδιότητες των ινών αυτών [1].

Κατά την ανθρακοποίηση των οξειδωμένων ινών πολυακριλονιτριλίου, αυτές μετατρέπονται σε πολυμερή άνθρακα, η δομή του οποίου μοιάζει με εκείνη του γραφίτη. Ως συνέπεια του τανυσμού κατά την οξείδωση και την επακολουθούσα ανθρακοποίηση, οι στοιβάδες του άνθρακα αποκτούν κατεύθυνση παράλληλη προς τον άξονα της ίνας. Η σχηματιζόμενη μικροδομή χαρακτηρίζεται από υψηλή αντοχή και ακαμψία. Επίσης, η επιμήκυνση των ινών αυτών είναι πλήρως ελαστική και η αντίσταση σε κόπωση καθώς και η διαβροχική ικανότητά τους είναι άριστη [11].

Τα τελευταία χρόνια έχουν παραχθεί ίνες άνθρακα με ακόμα καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Οι σπουδαιότερες αυτές βελτιώσεις αναφέρονται [1]:

- 1. Στη μεγάλη βελτίωση της επιμήκυνσης θραύσεως σε 2% με μια ουσιώδη αύξηση της αντοχής, ενώ το μέτρο ελαστικότητας παρουσίασε μια μικρότερη βελτίωση σε περίπου 240 GPa.
- Στην εισαγωγή του ενδιάμεσου μέτρου ελαστικότητας ινών άνθρακα (E=300 GPa) με αντοχή εφελκυσμού μεγαλύτερη από 5 GPa και αντίστοιχη επιμήκυνση θραύσεως μέχρι 1.7%
- Στις αρκετά υψηλότερες τιμές της αντοχής εφελκυσμού (3 GPa) και του μέτρου ελαστικότητας (440 GPa) στην περίπτωση των ΗΜ-ινών άνθρακα.

Οι φυσικές ιδιότητες του στοιχειακού άνθρακα εμφανίζονται και στην ινώδη μορφή του υπό την αλλοτροπική δομή του γραφίτη. Έτσι, οι ίνες άνθρακα δεν παρουσιάζουν σημείο τήξης υπό κανονική πίεση, έχουν μικρή τάση ατμών μέχρι 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 [7]. Σε αντίθεση με τις ίνες υάλου, οι ίνες άνθρακα

είναι ισχυρά ανισότροπες. Η ανισοτροπία αυτή επηρεάζει και τον συντελεστή θερμικής διαστολής, ο οποίος σε διεύθυνση παράλληλη του άξονα των ινών είναι διαφορετικός από αυτόν σε διεύθυνση κάθετη στον άξονα των ινών [11].

Είναι χημικώς αδρανές υλικό, με υψηλή αντίσταση στα περισσότερα οξέα, άλατα και διαλύτες, εκτός ισχυρών οξειδωτικών μέσων, ενώ δεν απορροφούν σχεδόν καθόλου νερό. Η θερμική σταθερότητά τους είναι αξιοσημείωτη απουσία οξυγόνου μέχρι τους 3000 °C, καθώς είναι άτηκτες και άφλεκτες, ενώ παρουσία του καίγονται γύρω στους 400 °C. Λόγω της χημικής τους αδράνειας δεν αποτελούν κίνδυνο για την υγεία, εκτός από ερεθισμούς στο δέρμα που μπορούν να προκληθούν λόγω του μεγέθους των ινιδίων [7]. Είναι επίσης βιοσυμβατές με το ανθρώπινο σώμα (π.χ εφαρμογή τους σε τεχνητές αρθρώσεις) [11].

Οι ίνες άνθρακα είναι ψαθυρές και κατά την επεξεργασία τους σπάνε σχετικά εύκολα. Για αυτό τον λόγο, είναι απαραίτητη μια εξωτερική επεξεργασία που ονομάζεται 'κολλάρισμα' (sizing). Αυτή η προστατευτική επεξεργασία βοηθά στην καλύτερη συνάφεια της ίνας με το υλικό σύνδεσης. Μειονέκτημα της παραπάνω επεξεργασίας είναι, ότι σε μεγάλους χρόνους αποθήκευσης, η προστατευτική αυτή επιφάνεια σκληραίνει και η ίνα δεν είναι πλέον εύκαμπτη. Τέλος, μια ακόμα ιδιότητα των ινών αυτών είναι η ανθεκτικότητά τους σε δονήσεις. Οι δυναμικές ιδιότητες των γραφιτικών στοιβάδων είναι πολύ καλύτερες από εκείνες άλλων υλικών (π.χ. αλουμίνιο, χάλυβας) [11].

Επομένως, οι ίνες άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας και υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό χρησιμοποιούνται στην παραγωγή συνθέτων υλικών για την κατασκευή μεγάλου αριθμού αντικειμένων που χρησιμοποιούνται στην αεροδιαστημική, στην προσθετική και στην αθλητική βιομηχανία. Από την άλλη πλευρά, η βιομηχανική παραγωγή ινών άνθρακα χαμηλού μέτρου ελαστικότητας έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια. Οι ίνες αυτές είναι αρκετά φθηνότερες και έχουν πεδία πρακτικών εφαρμογών, όπως για παράδειγμα ως φίλτρα, επιφάνειες ρόφησης, επικαλυπτικά κλπ. [11]. Πέραν όμως από την ενίσχυση πολυμερών, οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται, σε μικρότερη έκταση, για την ενίσχυση μετάλλων ή κεραμικών υλικών. Εξάλλου οι ίνες αυτές χρησιμοποιούνται και χωρίς την μορφή του ενισχυμένου υλικού, όπως για θερμική μόνωση φούρνων υψηλών θερμοκρασιών και για ηλεκτρόδια μπαταριών, με τη μορφή υφασμάτων σε χρήσεις απορροφήσεως και διηθήσεως ουσιών, για την αντικατάσταση τενόντων του ανθρώπινου σώματος κλπ [1].

## 2.6.2. ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

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-ηλεκτρό-νια που βρίσκονται στο χώρο μεταξύ των επιπέδων αυτών. Εξαιτίας της καλής αγωγιμότητας των ινών, πρέπει να αποφεύγεται η παρεμβολή τους (π.χ. σε περίπτωση πυρκαγιάς) σε ηλεκτρικά κυκλώματα [7].

## 3. ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Σύνθετο υλικό θεωρείται κάθε πολυφασικό υλικό, το οποίο επιδεικνύει ένα μεγάλο ποσοστό από τις ιδιότητες και των δύο επιμέρους φάσεων, ούτως ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερος συνδυασμός των ιδιοτήτων τους. Σύμφωνα με αυτή την αρχή της συνδυασμένης δράσης, καλύτεροι συνδυασμοί ιδιοτήτων διαμορφώνονται με τον επιλεκτικό συνδυασμό δύο ή και περισσοτέρων διακριτών υλικών. Οι συνιστώσες φάσεις πρέπει να είναι χημικά ανόμοιες και να διαχωρίζονται με μια διακριτή επιφάνεια. Έτσι, πολλά κράματα μετάλλων και πολλά κεραμικά δεν περιλαμβάνονται σε αυτό τον ορισμό διότι οι πολλαπλές φάσεις τους σχηματίζονται ως αποτέλεσμα φυσικών φαινομένων [1,15].

Πολλά σύνθετα υλικά αποτελούνται από δύο φάσεις: την μήτρα, η οποία είναι μια συνεχής φάση και περιβάλλει την άλλη φάση, η οποία ονομάζεται διεσπαρμένη φάση. Οι ιδιότητες των συνθέτων υλικών είναι συνάρτηση των ιδιοτήτων των συνιστωσών τους φάσεων, των σχετικών ποσών και της γεωμετρίας της διεσπαρμένης φάσης, δηλαδή το σχήμα των κόκκων, το μέγεθός τους, η κατανομή τους και τέλος ο προσανατολισμό τους [1,15].

Ένας απλός τρόπος για την ταξινόμηση των συνθέτων υλικών παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 4.1) και αποτελείται από τρεις κατηγορίες: ενίσχυση κόκκων (σωματιδιακά υλικά), ενίσχυση ινών (ινώδη υλικά) και δομικά σύνθετα υλικά (φυλλώδη υλικά). Η διεσπαρμένη φάση για τα κοκκώδη σύνθετα υλικά είναι η ίδια σε όλους τους άξονες (δηλαδή οι διαστάσεις των κόκκων είναι περίπου η ίδια σε όλες τις διευθύνσεις). Για τα ινώδη σύνθετα υλικά, η διεσπαρμένη φάση έχει τη γεωμετρία της ίνας (δηλαδή ο λόγος μήκους της ίνας προς τη διάμετρο είναι μεγάλος). Τα δομικά υλικά είναι συνδυασμοί των συνθέτων και ομογενών υλικών [9,15].



Σχήμα 17. Σχήμα ταξινόμησης των διαφόρων ειδών συνθέτων υλικών [15].

## 3.1. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

#### 3.1.1. ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΙΝΩΝ

Τεχνολογικώς, τα πιο σπουδαία σύνθετα υλικά είναι εκείνα στα οποία η διασπαρμένη φάση έχει τη μορφή της ίνας. Οι στόχοι σχεδιασμού τέτοιων υλικών αναφέρονται στην υψηλή αντοχή και/ή δυσκαμψία τους, με αποτέλεσμα τα ινώδη σύνθετα υλικά να παρουσιάζουν εξαιρετικά υψηλές τιμές ειδικής αντοχής (εφελκυστική αντοχή/ειδικό βάρος) και ειδικού μέτρου ελαστικότητας (μέτρο ελαστικότητας/ ειδικό βάρος). Τα υλικά αυτά έχουν παραχθεί με χρήση χαμηλής πυκνότητας ινών και μητρικών υλικών [9]. Τα σύνθετα υλικά με ίνες μπορούν να είναι είτε ισότροπα είτε ανισότροπα. Επίσης, σε αντίθεση με τα ενισχυμένα λόγω διασποράς σύνθετα, η αντοχή τους αυξάνεται τόσο σε θερμοκρασία δωματίου όσο και σε υψηλότερες θερμοκρασίες [9].

<u>Η ινώδης φάση</u>: Ένα σπουδαίο χαρακτηριστικό των περισσοτέρων υλικών, ιδιαιτέρως των ψαθυρών, είναι ότι οι ίνες μικρής διαμέτρου είναι πολύ πιο ανθεκτικές από το αντίστοιχο υλικό από το οποίο αποτελούνται. Η πιθανότητα της παρουσίας μιας επιφανειακής ατέλειας, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε θραύση, ελαχιστοποιείται με την ελάττωση του όγκου του υλικού και αυτό το χαρακτηριστικό χρησιμοποιείται προ όφελος των ινωδών συνθέτων υλικών. Επίσης, τα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται για ίνες ενίσχυσης έχουν μεγάλες εφελκυστικές αντοχές [15].

Όσο αφορά τη διάμετρο και τον τύπο, οι ίνες ομαδοποιούνται σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες:

- βελόνες,
- ίνες
- 🔹 σύρματα.

Οι βελόνες είναι πολύ λεπτοί μονοκρύσταλλοι στους οποίους ο λόγος του μήκους προς τη διάμετρο έχει πολύ υψηλές τιμές. Σαν αποτέλεσμα του πολύ μικρού τους μεγέθους έχουν ένα πολύ υψηλό βαθμό κρυσταλλικότητας και είναι σχεδόν ελεύθεροι ατελειών. Θεωρούνται ως τα πιο ανθεκτικά υλικά που είναι γνωστά μέχρι σήμερα. Παρά τις μεγάλες αντοχές τους, οι βελόνες δεν χρησιμοποιούνται ευρέως σαν μέσα ενίσχυσης διότι είναι πάρα πολύ ακριβές. Επιπλέον είναι πολύ δύσκολη η ενσωμάτωση αυτών των βελονών μέσα σε μια μήτρα. Στα βελονοειδή συγκαταλέγονται ο γραφίτης, το καρβίδιο του πυριτίου, το νιτρίδιο του πυριτίου και το οξείδιο του αλουμινίου [15].

Τα υλικά, τα οποία ταξινομούνται ως *ίνες* είναι είτε πολυκρυσταλλικά είτε άμορφα και έχουν μικρές διαμέτρους. Τα ινώδη υλικά είναι γενικά πολυμερή ή κεραμικά (π.χ. αραμιδικά πολυμερή, γυαλί, άνθρακας, βόριο, οξείδιο του αλουμινίου και νιτρίδιο του πυριτίου).

Τέλος, τα λεπτά σύρματα έχουν σχετικά μεγάλες διαμέτρους. Ενδεικτικά παραδείγματα αυτών των υλικών είναι το ατσάλι, το μολυβδένιο και το βολφράμιο [15].

<u>Φάση της μήτρας</u>: Η φάση της μήτρας των ινωδών συνθέτων υλικών μπορεί να είναι μεταλλική, πολυμερής, όπως στην παρούσα πειραματική διαδικασία η εποξειδική ρητίνη, ή κεραμική. Γενικά, τα μέταλλα και τα πολυμερή χρησιμοποιούνται σαν μητρικά υλικά γιατί είναι επιθυμητός κάποιος βαθμός ολκιμότητας. Για τα σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας, το ενισχυτικό συστατικό προστίθεται για να βελτιώσει τη δυσθραυστότητα [15].

Οι εποξειδικές ρητίνες είναι πιο ακριβές και εκτός από τις εμπορικές εφαρμογές που έχουν, χρησιμοποιούνται ευρέως σε αεροναυπηγικές εφαρμογές. Έχουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από τους πολυεστέρες, ένα άλλο είδος πολυμερούς καθώς και αντοχή στην υγρασία. Για εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών χρησιμοποιούνται τα πολυϊμίδια. Το ανώτατο θερμοκρασιακό όριο για συνεχή χρήση αυτών είναι περίπου 230 °C. Τέλος, οι θερμοπλαστικές ρητίνες υψηλών θερμοκρασιών έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν σε αεροναυπηγικές εφαρμογές. Σε αυτά τα υλικά συγκαταλέγονται η πολύ-αιθερ-αιθερ- κετόνη (PEEK), το πολυφαινυλοσουλφίδιο (PPS) και το πολυαιθεριμίδιο (PEI) [15].

Παρακάτω παρατίθεται ένας πίνακας που αποδίδει συγκριτικά τιμές των χαρακτηριστικών διαφόρων υλικών με ινώδη ενίσχυση.

Υλικό	Ειδική βαρύ- τητα	Αντοχή σε εφελκυ- σμό (GPa)	Ειδική αντοχή (GPa)	Μέτρο ελαστικό -τητας (GPa)	Ειδικό μέτρο (GPa)	
<b>F</b> (	Τριγοειδ	είς ίνες/whi	skers	-	210	
Γραφίτης	2.2	20	9.1	700	318	
Νιτρίδιο του πυριτίου	3.2	5-7	1.56-2.2	350-380	109-118	
Οξείδιο του αλουμινίου	4.0	10-20	2.5-5.0	700-1500	175-375	
Καρβίδιο του άνθρακα	3.2	<u>20</u> Ίνες	6.25	480	150	
Οξείδιο του αλουμινίου	3.95	1.38	0.35	379	96	
Αραμίδιο (Kevlar 49)	1.44	3.6-4.1	2.5-2.85	131	91	
Άνθρακας	1.78-2.15	1.5-4.8	0.7-2.7	228-724	106-407	
Ύαλος τύπου Ε	2.58	3.45	1.34	72.5	28.1	
Βόριον	2.57	3.6	1.40	400	156	
Καρβίδιο του πυριτίου	3.0	3.9	1.30	400	133	
Ειδικό πολυαιθυλένιο (UHMWPE - Spectra 900)	0.97	2.6	2.68	117	121	
Μεταλλικά σύρματα						
Χάλυβας υψηλής αντοχής	7.9	20	0.30	210	26.6	
Μολυβδένιο	10.2	20	0.22	324	31.8	
Βολφράμιο	19.3		0.15	407	21.1	

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά υλικών με ινώση ενίσχυση [1].

#### 3.1.2. ΣΥΝΘΕΤΑ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

Τα σύνθετα υλικά ενίσχυσης με μεγάλη διάμετρο σωματιδίων και εκείνα της ενίσχυσης με διασπορά αποτελούν τις δύο κατηγορίες των σωματιδιακών συνθέτων υλικών. Η διάκριση μεταξύ αυτών γίνεται με βάση το ενισχυτικό υλικό ή το μηχανισμό ενίσχυσης. Η μεγάλη διάμετρος των σωματιδίων έχει ως αποτέλεσμα οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων και της μήτρας να μην μπορούν να αναλυθούν σε ατομικό ή μοριακό επίπεδο και χρησιμοποιείται κατά προτίμηση η μηχανική σταθερού μέσου. Αν τα ενισχυτικά σωματίδια είναι ομογενώς κατανεμημένα, τα σωματιδιακά σύνθετα έχουν ισότροπες ιδιότητες [16,9].

Για τα περισσότερα από αυτά τα σύνθετα, η κοκκώδης φάση έχει μεγαλύτερη σκληρότητα και δυσκαμψία από τη μήτρα. Οι κόκκοι ενίσχυσης τείνουν να εμποδίζουν την κίνηση της μητρικής φάσης στην γειτνίαση κάθε κόκκου. Στην ουσία, η μήτρα μεταφέρει μερική από την τάση που εξασκείται από τους κόκκους, οι οποίοι με την σειρά τους φέρουν ένα μέρος από το φορτίο. Ο βαθμός ενίσχυσης ή η βελτίωση της μηχανικής συμπεριφοράς εξαρτάται από την ισχύ του δεσμού στη διεπιφάνεια μεταξύ της μήτρας και του κόκκου. Σημαντικό είναι το γεγονός ότι, παρόλο που τα μικρά αυτά σωματίδια δεν είναι συνδεδεμένα με το πλέγμα, εμποδίζουν την κίνηση των αταξιών και προκαλούν μια ιδιαίτερα ενισχυμένη κατάσταση. Έτσι, η πλαστική παραμόρφωση εμποδίζεται ούτως ώστε η αντοχή σε διαρροή και σε εφελκυσμό, όπως επίσης και η σκληρότητα να βελτιώνονται [9,15].

### 3.2. ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

#### **3.2.1.** ГЕNIKA

Έχει διαπιστωθεί από τα πρώτα βήματα της ανάπτυξης της βιομηχανίας των πολυμερών ότι η ενσωμάτωση πρόσθετων στοιχείων στα πολυμερή παρέχει πολύ χρήσιμα υλικά. Ο Goodyear ανακάλυψε ότι η προσθήκη θείου σε πρώτη ύλη ελαστικού έδωσε προϊόντα με πολύ βελτιωμένες ιδιότητες [18-19].

Ο όρος πρόσθετα υλικά αναφέρεται σε εκείνα τα υλικά που διασπείρονται μέσα στο πολυμερές χωρίς να προκαλέσουν σημαντική αλλαγή στη δομή του. Για το λόγο αυτό εξαιρούνται οι καταλύτες, τα μέσα σκλήρυνσης που χρησιμοποιούνται στα θερμοσκληρυνόμενα συστήματα[18-19].

Τα πρόσθετα υλικά ταξινομούνται ανάλογα με την λειτουργία τους και όχι με κάποια χημική βάση και είναι [18-19]:

1. Πρόσθετα που τροποποιούν τις μηχανικές ιδιότητες

i.πλαστικοποιητές,

ii.εγκλείσματα,

iii. μέσα δυσκαμψίας

- 2. Πρόσθετα που τροποποιούν τις ιδιότητες επιφανείας
- 3. Πρόσθετα για την μείωση του κόστους

i.διαλύτες, ii.κοκκώδη εγκλείσματα
- 4. Πρόσθετα που βοηθούν την διεργασία παραγωγής
  - ί. σταθεροποιητές,
  - ii. λιπαντικά,
  - iii.θιξοτροπικά μέσα
- 5. Τροποποιητές οπτικών ιδιοτήτων κ.α.

### 3.2.2. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΚΟΝΙΟΜΟΡΦΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ

### ι) <u>Αναμειζιμότητα και κινητικότητα των πρόσθετων υλικών.</u>

Η βασικότερη απαίτησή μας είναι η σωστή επιλογή του πρόσθετου υλικού για την ανάλογη περίπτωση. Στην προσπάθειά για βελτίωση κάποιας ιδιότητας τότε, μπορεί να υποβαθμιστούν κάποιες άλλες ιδιότητες. Γι' αυτό την τελική επιλογή του πρόσθετου υλικού την επηρεάζει και η συνολική λειτουργία του. Η σωστή διαδικασία ενσωμάτωσης του προσθέτου στην μήτρα του πολυμερούς επηρεάζει άμεσα την αποτελεσματικότητά του [18,20].

Η πλήρης αναμειξιμότητα και κινητικότητα ή η ικανότητα διάχυσης των μορίων του προσθέτου μέσα στην μήτρα, είναι επιθυμητές όταν η λειτουργία του δεν είναι σε μοριακό επίπεδο. Μερική αναμειξιμότητα χρειάζεται όταν ασκείται στην ενδιάμεση φάση ισχυρή έλξη μεταξύ πολυμερούς και προσθέτου. Αυτό γίνεται κατορθωτό όταν οι φυσικές ιδιότητες στην ενδιάμεση φάση μεταβάλλονται σταδιακά από εκείνες του πολυμερούς σε εκείνες του πρόσθετου, ακόμα και αν μια τέτοια αλλαγή γίνεται σε πολύ μικρή απόσταση, δηλ. μοριακών στρωμάτων [18,20].

### u) Μετανάστευση και κατανάλωση των πρόσθετων υλικών.

Το πρόσθετο δεν μπορεί να εξαερώνεται από τη μήτρα στη διάρκεια της διεργασίας, ούτε να εκρέει στην επιφάνεια της μήτρας. Αυτό σημαίνει ότι το πρόσθετο υλικό πρέπει να έχει μια χαμηλή τάση ατμών σε μεγάλες θερμοκρασίες και δεν πρέπει να καθιζάνει ή να κρυσταλλοποιείται έξω από την μήτρα του πολυμερούς, αφήνοντας έτσι ένα λεπτό φιλμ από κατάλοιπα. Επίσης το πρόσθετο δεν πρέπει να εκχυλίζεται από υγρά με τα οποία πιθανόν το πολυμερές θα έρθει σε επαφή. Το φαινόμενο της εκχύλισης εξαρτάται από την κινητική της διάχυσης. Οι παράμετροι που εξαρτάται είναι η αναμειξιμότητα του πολυμερούς-προσθέτου, μέγεθος των μορίων του προσθέτου, φυσικοχημικές επιδράσεις μεταξύ προσθέτου και πολυμερούς, κ.α. Άρα ανόργανα και αδιάλυτα πρόσθετα, όπως χρωστικές ουσίες, εγκλείσματα, κ.λ.π. δεν εμφανίζουν το φαινόμενο της εκχύλισης, ενώ πρόσθετα όπως πλαστικοποιητές μικρού μοριακού βάρους, μπορούν να εκρεύσουν στην επιφάνεια και ταυτόχρονα να αποτελέσουν μέσο μετανάστευσης και άλλων προσμίξεων .όπως οι σταθεροποιητές. Θα εμφανιζόταν σημαντική ρύπανση, αν συνέβαιναν τα παραπάνω ή άλλα προϊόντα που έρχονται σε επαφή με το πολυμερές θα έχανε τις ιδιότητες που είχε λόγω της παρουσίας του πρόσθετου υλικού [18,20].

### un) Τοζικότητα των πρόσθετων υλικών.

Το πρόσθετο υλικό, τόσο κατά τη διάρκεια ανάμειξης όσο και στη διάρκεια της κατανάλωσης δεν πρέπει να αποτελεί κίνδυνο για την υγεία. Ειδικότερα πρέπει να προσέξουμε, όταν το πολυμερές πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για την συσκευασία τροφίμων ή για την κατασκευή παιχνιδιών [18,20].

### 3.3. ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

### 3.3.1. ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΙΝΩΝ

#### Επίδραση του μήκους των ινών

Τα μηχανικά χαρακτηριστικά των ινωδών σύνθετων υλικών εξαρτώνται όχι μόνο από τις ιδιότητες της ίνας αλλά επίσης και από το βαθμό κατά τον οποίο ένα εφαρμοζόμενο πεδίο μεταφέρεται από τη μητρική φάση στις ίνες. Σημαντικός παράγοντας στον βαθμό μεταφοράς αυτού του φορτίου είναι το μέγεθος του διεπιφανειακού δεσμού μεταξύ της μητρικής και της ινώδους φάσης. Όταν εφαρμόζεται μια εφελκυστική τάση, τότε παύει να υφίσταται ο δεσμός μεταξύ μήτρας -ίνας (στα άκρα της ίνας), με αποτέλεσμα η μήτρα να παραμορφώνεται (Σχήμα 18). Επομένως, δεν υπάρχει μεταφορά φορτίου από τη μήτρα στα άκρα της κάθε ίνας [15,25].



**Σχήμα 18.** Τρόπος παραμόρφωσης της μήτρας που περιβάλλει μια ίνα που υπόκειται στην εφαρμογή ελκυστικού φορτίου [16].

Είναι αναγκαίο ένα κρίσιμο μήκος ίνας για την ουσιαστική αύξηση της αντοχής και της δυσκαμψίας του σύνθετου υλικού. Αυτό το κρίσιμο μήκος, Ιc, εξαρτάται από τη διάμετρο της ίνας (d), από την τελική (ή εφελκυστική) αντοχή ( $\sigma_f^*$ ) και από την αντοχή του δεσμού μεταξύ μήτραςίνας ( $\tau_c$ ) σύμφωνα με τη σχέση[15,25]:

$$I_c = \sigma_f * / 2 \tau_c$$
 (Σχέση 1)

Για ένα συνδυασμό υαλονημάτων και ανθρακονημάτων-μήτρας, αυτό το κρίσιμο μήκος είναι της τάξης του 1 mm, το οποίο αντιστοιχεί μεταξύ 20 και 150 φορές της τιμής της διαμέτρου της ίνας [15].

Όταν μια μηχανική τάση εφαρμόζεται σε μία ίνα που έχει ακριβώς το κρίσιμο μήκος είναι, τότε λαμβάνεται το προφίλ τάσης –απόστασης το οποίο παρουσιάζεται στο **Σχήμα 19α**. Δηλαδή το μέγιστο φορτίο στην ίνα επιτυγχάνεται μόνο στο αξονικό κέντρο της ίνας. Καθώς το μήκος της ίνας (1) αυξάνεται, η ενίσχυση που προσφέρει η ίνα γίνεται πιο αποτελεσματική. Αυτό παρουσιάζεται στο **Σχήμα 19β** το οποίο είναι μία κατανομή μηχανικής τάσης –αξονικής θέσης για μήκη Ι μεγαλύτερα του Ις όταν η εφαρμοζόμενη τάση είναι ίση με την αντοχή της ίνας. Το **Σχήμα 19γ** δείχνει την κατανομή της τάσης –απόστασης για Ι μικρότερο του Ι<sub>c</sub> [15,25].



**Σχήμα 19.** Απεικόνιση γραφικών παραστάσεων όταν το μήκος της ίνας Ι, είναι α)ίσο με το κρίσιμο μήκος Ις, β) μεγαλύτερο από το κρίσιμο μήκος και γ) μικρότερο από το κρίσιμο μήκος του σύνθετου ενισχυμένου με ίνες που υπόκεινται σε εφελκυστικό φορτίο ίσο με την αντοχή της ίνας στον εφελκυσμό,  $\sigma_{f}^{*}[17]$ .

Για μήκη ινών I>15Ic , οι ίνες ονομάζονται συνεχείς. Οι μικρότερου μήκους ίνες ονομάζονται ασυνεχείς ή κοντές. Στην περίπτωση που οι ίνες έχουν μήκος μικρότερο από το κρίσιμο, τότε ουσιαστικά η ενίσχυσή τους είναι πολύ μικρή καθώς δεν μπορεί να γίνει πλήρης μεταφορά του ασκούμενου φορτίου από την μήτρα στην ινώδη ενίσχυση. Ουσιαστικά αυτή είναι η περίπτωση σύνθετων υλικών με ενίσχυση σωματιδίων. Σημαντική βελτίωση της αντοχής του σύνθετου υλικού έχουμε όταν οι ίνες είναι συνεχείς [15,25].

#### Επίδραση προσανατολισμού και συγκέντρωσης της ίνας

Η ταξινόμηση ή ο προσανατολισμός των ινών αναφορικά της μίας με την άλλη, η συγκέντρωση και η κατανομή των ινών, έχουν σημαντικότατη επίδραση στην αντοχή και στις άλλες ιδιότητες των σύνθετων ινωδών υλικών. Όσον αφορά τον προσανατολισμό δύο ακραίες περιπτώσεις είναι πιθανές [15]:

- Παράλληλη ευθυγράμμιση του διαμήκους άξονα των ινών σε μια μοναδική διεύθυνση και
- 🗍 Πλήρως τυχαία ευθυγράμμιση

Οι συνεχείς ίνες είναι τελείως ευθυγραμμισμένες όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 20α, ενώ οι ασυνεχείς ίνες μπορεί να είναι ευθυγραμμισμένες Σχήμα 20β, τυχαία προσανατολισμένες Σχήμα **20**γ ή μερικά προσανατολισμένες. Καλύτερες συνολικά ιδιότητες στα σύνθετα υλικά επιταχύνονται όταν η κατανομή των ινών είναι ομοιόμορφη [15].

# Συμπεριφορά τάσης-παραμόρφωσης συνεχών και ευθυγραμμισμένων ινωδών συνθετικών υλικών

Οι μηχανικές αποκρίσεις αυτού του είδους σύνθετου υλικού εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες όπως η συμπεριφορά τάσης-παραμόρφωσης της ινώδους και μητρικής φάσης, οι λόγοι των κατ'όγκο περιεκτικοτήτων των φάσεων, η διεύθυνση κατά μήκος της διεύθυνσης των ινών. Για παράδειγμα θα θεωρήσουμε την περίπτωση που η ίνα είναι ολοκληρωτικά ψαθυρή, ενώ η μητρική φάση είναι σχετικά όλκιμη σχήμα 3.3.1.4α. Επίσης ως σ<sub>f</sub>\* και σ<sub>m</sub>\* ορίζονται η εφελκυστική αντοχή θραύσης της ίνας αντίστοιχα και οι παραμορφώσεις θραύσης ως ε<sub>r</sub>\*και ε<sub>m</sub>\*. Επιπλέον, γίνεται η υπόθεση ότι ισχύει ε<sub>r</sub>\* > ε<sub>m</sub>\* που είναι και η πιο συνηθισμένη περίπτωση [15,22].

Ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες του σύνθετου υλικού είναι η ποσότητα του μέσου ενισχύσεως που είναι η παρούσα μέσα στην μήτρα. Εδώ έχει σημασία το ποσοστό κατ'όγκο και όχι κατά βάρος. Για αυτόν τον λόγο, για διαφορετικής σύνθεσης σύνθετα υλικά, πρέπει να συγκρίνονται τα ποσοστά όγκου των συστατικών τους για να μπορούν να αξιολογηθούν και να συγκριθούν μεταξύ τους [23].



Σχήμα 20. a) Σχηματική καμπύλη τάσης –παραμόρφωσης για ψαθυρά ινώδη και όλκιμα υλικά μήτρας, β) σχηματική καμπύλη τάσης –παραμόρφωσης για ένα ευθυγραμμισμένο σύνθετο με ενίσχυση ίνας που υπόκειται σε μονοαξονική τάση κατά τη διεύθυνση της ευθυγράμμισης [18].

Όπως παρατηρούμε από το Σχήμα 20β, όταν το σύνθετο υλικό καταπονείται με εφελκυσμό, τότε η ψαθυρή ίνα επιβαρύνεται με το μεγαλύτερο μέρος της τάσεως ενώ η μήτρα, λόγω του χαμηλού μέτρου ελαστικότητας φέρει σαφώς μικρότερη τάση, αφού ο ουσιαστικός της ρόλος είναι να συγκρατεί τις ίνες και να μεταφέρει το φορτίο από την μήτρα σε αυτές. Στην περιοχή του αρχικού Σταδίου Ι, τόσο οι ίνες όσο και η μήτρα παραμορφώνονται ελαστικά και το τμήμα αυτό της καμπύλης είναι συνήθως γραμμικό. Στην συνέχεια, στο Στάδιο ΙΙ, η μήτρα διαρρέει και παραμορφώνεται πλαστικά, ενώ οι ίνες συνεχίζουν και επιμηκύνονται ελαστικά, αφού η εφελκυστική αντοχή των ινών είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την τάση διαρροής του υλικού της μήτρας. Επιπλέον, στ πέρασμα από το Στάδιο Ι στο Στάδιο ΙΙ το τμήμα του εφαρμοσμένου φορτίου το οποίο φέρεται από τις ίνες αυξάνεται [15].

### 3.3.2. ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

### Συνέπειες ενίσχυσης σωματιδίων στις μηχανικές ιδιότητες πολυμερικής μήτρας

Σωματιδιακή ενίσχυση προστίθεται σε πολυμερή στην βιομηχανία για λόγους οικονομικούς ή για μεταβολή κάποιων χαρακτηριστικών τους. Ωστόσο, εκτός κάποιων ιδιαίτερων περιπτώσεων, η επιρροή της σωματιδιακής ενίσχυσης στις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών είναι μηδαμονής σημασίας. Αυτού του είδους οι ενισχύσεις που υπάρχουν στο εμπόριο μπορούν να διαφέρουν σημαντικά ως προς το μέγεθος των σωματιδίων αλλά και ως προς την μορφή τους. Η αντοχή ενός σύνθετου υλικού εξαρτάται από την κοκκομετρία και την μορφή της σωματιδιακής ενίσχυσης και της μήτρας, την δυσθραυστότητα του υλικού της μήτρας και , σε ορισμένες περιπτώσεις , την δυσθραυστότητα του ίδιου του ενισχυτικού μέσου [23].

Γενικά όταν θέλουμε να μελετήσουμε την συμπεριφορά των συνθέτων υλικών με ενίσχυση σωματιδίων, είναι πιο βολικό να μελετάμε χωριστά την συμπεριφορά ψαθυρών εύθραυστων υλικών μήτρας, όπως οι εποξειδικές ρητίνες και οι ακόρεστοι πολυεστέρες, από ημικρυσταλλικά πολυμερή όπως το νάιλον. Η πρώτη κατηγορία παρουσιάζει σχετικά μικρές επιμηκύνσεις θραύσης και χαμηλή ενέργεια θραύσης σε αντίθεση με την δεύτερη κατηγορία, όπου η παραμόρφωση θραύσης που μπορεί να φτάσει τις δεκάδες χιλιάδες Jm<sup>-2</sup> [23].

Στην περίπτωση ψαθυρού υλικού μήτρας, εφελκυστικές και καμπτικές τάσεις προκαλούν πολύ μικρές παραμορφώσεις πριν την θραύση. Η προσθήκη σωματιδιακής ενίσχυσης συνήθως χαμηλώνει την τάση θραύσης σε εφελκυσμό και σε κάμψη, αυξάνει την τάση διαρροής σε θλίψη και βελτιώνει το μέτρο ελαστικότητας [23].

Στην περίπτωση όλκιμου θερμοπλαστικού υλικού μήτρας, η προσθήκη σωματιδίων σε αυτή τείνει πάντα να μειώνει τη δυσθραυστότητά της. Αυτά τα πολυμερή έχουν την εγγενή ικανότητα να απορροφούν μεγάλο ποσό ενέργειας κατά τη θραύση. Ενδεικτικά, σε τέτοιου είδους υλικά η ενέργεια αυτή είναι της τάξης των 10<sup>3</sup> και 10<sup>4</sup> Jm<sup>-2</sup>σε αντίθεση με τα ψαθυρά υλικά που μπορούν να απορροφήσουν ποσά ενέργειας της τάξης των 100 Jm<sup>-2</sup>. Στα θερμοπλαστικά υλικά προστίθεται σωματιδιακή ενίσχυση για να μειωθεί το κόστος, να αυξηθεί η δυσκαμψία τους καθώς και η αντοχή τους σε κάμψη. Η κυριότερη επίδραση της προσθήκης των σωματιδίων στην επιμήκυνση θραύσης είναι η μείωση της αναλογίας του όλκιμου υλικού που υπάρχει μέσα στο σύνθετο [23].

### Μηχανισμός θραύσης σύνθετων υλικών με ενίσχυση σωματιδίων

Η ενέργεια θραύσης Rθ ενός σύνθετου υλικού είναι ένα χαρακτηριστικό ανεξάρτητο από την γεωμετρία του. Επειδή, η ρωγμή που δημιουργείται στο υλικό διαδίδεται μέσω του πολυμερούς κοντά στα σωματίδια ενίσχυσης **Σχήμα 21**, η ενέργεια θραύσης του σύνθετου είναι συνάρτηση δύο άλλων ενεργειών θραύσης, της ενέργειας θραύσης της πολυμερικής μήτρας,  $R_m$ , και της ενέργειας θραύσης που σχετίζεται με τα σωματίδια ,  $R_p$ . Εάν  $A_t$  είναι ολόκληρη η επιφάνεια θραύσης ,  $A_m$ 

είναι η επιφάνεια της πολυμερικής μήτρας που έχει υποστεί θραύση και  $A_p$  το τμήμα της επιφάνειας που καταλαμβάνει η σωματιδιακή ενίσχυση, τότε η ενέργειας θραύσης δίνεται από την σχέση [24] :

$$R_t = (R_p \cdot A_p)/A_t + (R_m \cdot A_m)/A_t$$
 (Σχέση 2)



Σχήμα 21. Ρωγμή σε σύνθετο υλικό με ενίσχυση σωματιδίων [19].

Για να μπορεί κανείς να προσδιορίσει τους λόγους  $A_p/A_t$  και  $A_m/A_t$  είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τη διαδρομή της ρωγμής. Εάν η ρωγμή διαδίδεται κατά μήκος ενός επιπέδου **Σχήμα 22***α* τότε μπορεί να γίνει η παραδοχή ότι [25]:

$$A_m/A_t=1-u_p$$
 ,  $A_p/A_t=u_p$  (Science 3)

,<br/>όπου  $u_p$ είναι η αναλογία κατ' όγκο των σωματιδίων στο σύνθετο υλικό. Άρα <br/>η Σχέση 3 γίνεται :

$$R_t = R_m (1-u_p) + R_p u_p$$
 (Σχέση 4)

Ωστόσο, η Σχέση 4 φαίνεται να είναι ουσιαστικά ακατάλληλη και ανεπαρκής για δύο βασικούς λόγους:

- Συνήθως στην πράξη το ποσοστό της επιφάνειας που καταλαμβάνεται από τα σωματίδια ενίσχυσης είναι μεγαλύτερο από την αναλογία των σωματιδίων στον όγκο του σύνθετου.
- Κατά δεύτερον διότι η ρωγμή στην πραγματικότητα δεν διαδίδεται όπως παρουσιάζεται στο παραπάνω σχήμα, δηλαδή δεν διασχίζει τα σκληρά σωματίδια αλλά προχωράει παρακάμπτοντας τα με αποτέλεσμα τοιουτοτρόπως να αυξάνεται η επιφάνεια A<sub>p</sub>. Σχήμα 22β [25]



Σχήμα 22. Διάδοση ρωγμής σε σύνθετο υλικό με ενίσχυση σωματιδίων [20].

Επομένως, είναι απαραίτητο να εισαχθεί μια σταθερά  $K_1$ , τέτοια ώστε το γινόμενο  $K_1^* u_p$  να είναι το πραγματικό ποσοστό της επιφάνειας των σωματιδίων στην επιφάνεια θραύσης. Επίσης, εισάγεται μια δεύτερη σταθερά  $K_2$ , η οποία πολλαπλασιάζεται με την επιφάνεια των σωματιδίων λόγω της παράκαμψης της ρωγμής σε αυτά. Επομένως, η τελική μορφή της σχέσης για την ενέργεια θραύσης ενός σύνθετου υλικού με σωματιδιακή ενίσχυση είναι [24]:

$$R_t = R_m (1 - K_1 u_p) + R_p K_1 K_2 u_p$$
 (Σχέση 5)

#### 3.3.3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Τα σύνθετα υλικά βρίσκουν εφαρμογές στην καθημερινή ζωή των ανθρώπων σε βαθμό που ο μέσος άνθρωπος δεν έχει αναλογιστεί ποτέ. Η εξέλιξη της τεχνολογίας συμβάλλει στην περαιτέρω αντικατάσταση των κοινών υλικών από τα σύνθετα με ταχύ ρυθμό με αποτέλεσμα να βρίσκουν αμέτρητες εφαρμογές μερικές από τις οποίες περιγράφονται παρακάτω [26-31].

Εδώ και αρκετά χρόνια χρησιμοποιούνται τηλέφωνα τα οποία κατασκευάζονται από βακελίτη, μια θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη φορμαλδεΰδης φαινολών. Για την κατασκευή ντουλαπιών κουζίνας αλλά και δωματίων, ο βακελίτης συνδυάζεται με ξύλο, σε μορφή πριονιδίου, και προκύπτει ένα σύνθετο υλικό το οποίο αντικαθιστά το κοινό ξύλο. Ο βασικότερος λόγος που αποφεύγεται το καθαρό ξύλο για οικιακή χρήση είναι ο οικονομικός, ενώ εξίσου σημαντικός λόγος είναι και η συντήρηση που απαιτεί. Αντίθετα, ο βακελίτης είναι οικονομικότερος συγκριτικά με το ξύλο, αρκετά ανθεκτικός στη θερμοκρασία και την υγρασία ενώ παράλληλα μπορεί να συνδυαστεί για αισθητικούς λόγους με λεπτό φύλλο χρωματισμένου PVC (πολύ-βινυλοχλωριδίου) ή PP (πολύπροπυλενίου) [26-31].



**Σχήμα 23.** (α) Τηλέφωνο παλαιού τύπου κατασκευασμένο από βακελίτη (β) Μοντέρνα κουζίνα με ντουλάπια από βακελίτη επικαλυμμένα με λεπτό φύλλο χρωματισμένου PVC [21].

Πρωτοπόρος στη χρήση συνθέτων υλικών είναι ο μηγανοκίνητος αθλητισμός. Στη φόρμουλα 1,όπου τα οχήματα κινούνται στο όριο και η ενεργητική και παθητική ασφάλεια είναι εξίσου σημαντικές, τα σύνθετα υλικά έχουν τον πρώτο λόγο. Το αμάξωμα και οι αεροτομές κατασκευάζονται από υφαντά ινών άνθρακα με ρητίνη (CFRP), με αποτέλεσμα να είναι ιδιαίτερα ελαφρύ ενώ ταυτόχρονα να έχει τη δυνατότητα να αντέχει στις πολύ υψηλές φορτίσεις που δέχεται την ώρα του φρεναρίσματος ή την ώρα που παίρνει μια στροφή με μεγάλη ταχύτητα. Τα συνθετικά ελαστικά που χρησιμοποιεί σε συνδυασμό με τα δισκόφρενα από κεραμικά σύνθετα υλικά δίνουν τη δυνατότητα στο μονοθέσιο να φρενάρει ακόμη και όταν έχει αυξηθεί η θερμοκρασία τους. Οι οδηγοί της φόρμουλα 1 φορούν κράνη και στολές που είναι ενισχυμένα με ίνες Kevlar και τους προστατεύουν από μια πιθανή σύγκρουση καθώς και από την φωτιά, αντίστοιχα. Φυσικά, η τεχνολογία και τα συστήματα που χρησιμοποιούνται στη φόρμουλα 1 δε σταματά εκεί. Οι μεγάλες αυτοκινητοβιομηχανίες επενδύουν πολλά χρήματα στο μηχανοκίνητο αθλητισμό προκειμένου να χρησιμοποιήσουν την τεχνολογία αυτή και να την αξιοποιήσουν στα αυτοκίνητα μαζικής παραγωγής. Η «Porsche 911 GT2», ήταν το πρώτο εμπορικό αυτοκίνητο που χρησιμοποίησε κεραμικά δισκόφρενα με ενίσχυση άνθρακα για βέλτιστη απόδοση στο φρενάρισμα. Η Mercedes-Benz-Daimler κατασκευάζει μέρη του αμαξώματος αυτοκινήτων, όπως το Smart, από σύνθετα υλικά προκειμένου να μειώσει σημαντικά το βάρος τους [26-31].



Σχήμα 24: (a) Μονοθέσιο αυτοκίνητο της F1 κατασκευασμένο σχεδόν εξ ολοκλήρου από σύνθετα υλικά, (β) Αυτοκίνητα πόλης που χρησιμοποιούν σασί αλλά και πατώματα από σύνθετα υλικά και (γ) δισκόφρενα υψηλής απόδοσης της εταιρίας Porsche κατασκευασμένα από κεραμικά σύνθετα υλικά [22].

Τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως και στη ναυπηγική. Εδώ και αρκετά χρόνια οι παραδοσιακές ξύλινες ψαρόβαρκες έχουν αντικατασταθεί από σύνθετα υλικά και συγκεκριμένα από πολλές στρώσεις υφαντών, από ίνες γυαλιού, με πολυεστέρα. Πολλά κομμάτια εμπορικών πλοίων και σκαφών αναψυχής κατασκευάζονται από σύνθετα προκειμένου να είναι ελαφρύτερα ούτως ώστε να μπορούν να κινηθούν με υψηλότερες ταχύτητες μειώνοντας ταυτόχρονα το κόστος κατανάλωσης σε καύσιμα. Το ερευνητικό ενδιαφέρον στρέφεται στο κατά πόσο όλο και μεγαλύτερα μέρη πλοίων θα αντικαθίστανται από σύνθετα, καθώς υπάρχουν πολλοί παράγοντες που πρέπει να εξεταστούν, όπως η αντίσταση στη διάβρωση, από την επίδραση του θαλασσινού νερού, η συμπεριφορά σε σύνθετες καταπονήσεις και κρουστικά φορτία αλλά και γενικότερα η σταθερότητα των ιδιοτήτων των κατασκευών στο βάθος του χρόνου καθώς παράγοντες όπως υγροθερμική κόπωση συνήθως υποβαθμίζουν τις ιδιότητες των συνθέτων υλικών [26-31].



**Σχήμα 25 (α)** Σκάφος αναψυχής κατασκευασμένο σε μεγάλο μέρος από ίνες γυαλιού [23] (β) Αεροσκάφος Boeing 787 Dreamliner κατασκευασμένο 100% από σύνθετα [24].

Είναι ευρέως γνωστό πως τα σύνθετα υλικά αποτελούν βασικό κατασκευαστικό υλικό στην αεροναυπηγική. Ο άνθρωπος, προτού κάνει την πρώτη πτήση, γνώριζε πολύ καλά ότι χρειάζεται να κατασκευάσει μια ελαφριά κατασκευή προκειμένου να «πετάξει». Για το σκοπό αυτό κατασκεύασε και εξέλιξε αεροσκάφη, τα οποία αρχικά ήταν κατασκευασμένα από ξύλο και στη συνέχεια κυρίως από αλουμίνιο. Παράλληλα, το σχήμα των αεροσκαφών γινόταν όλο και πιο αεροδυναμικό ενώ χρησιμοποιούνταν κινητήρες με βέλτιστη απόδοση. Σήμερα, όπου τα σύνθετα υλικά βρίσκουν ευρεία εφαρμογή, έχει κατασκευασθεί το πρώτο αεροπλάνο 100% από σύνθετα υλικά. Το *Boeing 787 Dreamliner* είναι ό,τι καλύτερο έχει να επιδείξει η αεροναυπηγική βιομηχανία από τεχνολογικής απόψεως και ο βασικός στόχος είναι να μειωθεί σημαντικά το μέσο κόστος ανά πτήση. Η κατασκευή του αποτέλεσε μια πρόκληση για τους μηχανικούς, καθώς ο σχεδιασμός του ξεκίνησε από το μηδέν και έπρεπε να ξεπεραστούν όλα τα προβλήματα που μπορεί να δημιουργηθούν και που σχετίζεται με την κατασκευή, το σχεδιασμό και τη συμπεριφορά του αεροσκάφους σε βάθος χρόνου [26-31]. Η πρώτη επιβατική πτήση θα γίνει το τελευταίο τρίμηνο του 2010.

Ισως ο σημαντικότερος τομέας που βρίσκουν εφαρμογή τα σύνθετα υλικά είναι ο τομέας της ιατρικής. Η κατασκευή υλικών που θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον άνθρωπο αποτελεί μεγάλη πρόκληση για τους επιστήμονες, για το λόγο αυτό αναπτύχθηκε η βιοτεχνολογία ένα μέρος της οποίας αποτελεί και η επιστήμη των βιοϋλικών. Ένας πιθανός ορισμό των βιοϋλικών είναι και ο εξής: «Βιοϋλικό χαρακτηρίζεται οποιοδήποτε υλικό, φυσικό ή τεχνητό, το οποίο αποτελεί ολόκληρή ή μέρος «ζωντανής» δομής ή μία βιοϊατρική συσκευή η οποία εκτελεί, αυξάνει ή αντικαθιστά μια φυσική λειτουργία του ανθρώπου». Έτσι τα βιοϋλικά βρίσκουν εφαρμογή [26-31]:

- Για την αποκατάσταση των αρθρώσεων, κλειδώσεων κλπ.
- Σε οστά όπου γίνεται χρήση κύρια λάμας αλλά και πολυμερικού σκυροδέματος
- Τεχνητοί σύνδεσμοι και τένοντες
- Οδοντιατρικά εμφυτεύματα
- Τεχνητά αιμοφόρα αγγεία
- Βαλβίδες της καρδιάς
- Για την αποκατάσταση του δέρματος
- Φακοί επαφής

Ενδεικτικά γίνεται αναφορά σε τεχνικές αποκατάστασης του δέρματος με τεχνητό δέρμα. Για το δέρμα, το οποίο ανήκει στην κατηγορία των φυσικών συνθέτων αποτελόντας έτσι ένα πολύπλοκο όργανο με ιστούς που δύσκολα θα μπορούσε κανείς να κατασκευάσει με τεχνητό τρόπο. Παρ' όλα αυτά έχουν γίνει σημαντικά βήματα στον τομέα της «μηχανικής των ιστών» (tissue engineering). Η αποκατάσταση δέρματος με τεχνητό δέρμα μία από τις επιτυχίες του «tissue engineering». Στην **Σχήμα 26.** φαίνεται μία περίπτωση όπου η περιοχή του δέρματος έπρεπε να αντικατασταθεί καθότι υπήρχε ουλή η οποία προκαλούσε έντονο κνησμό. Οι I.Mensik et al. Χρησιμοποίησαν συμπολυμερές τεραφθαλικής πολυαιθυλενογλυκόλης (PEGT) και τεραφθαλικού πολυβουτυλενίου (PBT) σε ποσοστό 55% και 45% κατά βάρος, αντίστοιχα. Το συμπολυμερές είναι βιοαποικοδομήσιμο και παίζει το ρόλο του ικριώματος πάνω στο οποίο αναγεννιέται το δέρμα [26-31].



Εικόνα 26. (α) Ουλή του δέρματος που πρέπει να αφαιρεθεί λόγω δημιουργίας έντονου κνησμού, (β) Εικόνα του δέρματος μετά από τεχνική αποκατάστασης [25].

Φυσικά, στην περίπτωση του δέρματος όπως και σε υπόλοιπα μέρη του ανθρώπινου σώματος στα οποία χρησιμοποιούνται σύνθετα υλικά μπορεί να προκληθούν αλλεργίες, φλεγμονές ή ακόμη και να μην είναι συμβατά. Αυτά τα προβλήματα έχουν λυθεί σε ένα βαθμό, αυτό όμως που παραμένει άλυτο είναι η επίτευξη δημιουργίας ενός τεχνητού ιστού που να συνδυάζει τις μηχανικές ιδιότητες του φυσικού ιστού με το σύνολο των φυσικών λειτουργιών του [26-31].

Τα παραπάνω είναι μερικές από τις εφαρμογές των συνθέτων υλικών, οι οποίες είναι πρακτικά αμέτρητες, καθώς η ποικιλία που υπάρχει σε σύνθετα υλικά σε συνδυασμό με το γεγονός ότι μπορεί να κατασκευασθεί σχεδόν οτιδήποτε από σύνθετα υλικά είναι, επίσης, αμέτρητα μεγέθη. Το σίγουρο είναι πως τα σύνθετα υλικά απασχολούν και θα συνεχίσουν να απασχολούν τη βιομηχανία και την επιστημονική κοινότητα, η σωστή συνεργασία των οποίων μπορεί να επιφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα για τον άνθρωπο και τον καταπονημένο πλανήτη Γη [26-31].

### 3.4. ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

### 3.4.1. ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΥΛΙΚΩΝ

Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα σ ενός υλικού ορίζεται γενικά ως το αντίστροφο της ειδικής ηλεκτρικής του αντίστασης ρ [31].

Τα υλικά με την ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα τους διακρίνονται σε μονωτές, ημιαγωγούς, αγωγούς και υπεραγωγούς. Στη διεθνή βιβλιογραφία έχουν οριστεί τα όρια της ειδικής ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τα παραπάνω υλικά. Περισσότερο αντιπροσωπευτικά γενικά θεωρούνται τα παρακάτω όρια [31] :

Για τους μονωτές η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα κυμαίνεται από  $10^{-12}$  έως  $10^{-22}$  S/cm, ενώ για τους ημιαγωγούς από  $10^{-3}$  έως  $10^{-12}$  S/cm και για τους αγωγούς η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα μεγαλύτερη από  $10^{20}$  S/cm [31].

Τα περισσότερα από τα πολυμερή μαζικής παραγωγής (π.χ. πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο κ.λ.π.) είναι μονωτές και για πολλές δεκαετίες είχαν ενδιαφέρον μόνο για αυτή την ιδιότητά τους, ενώ αργότερα ορισμένα από αυτά με προσθήκη κατάλληλων αγώγιμων πρόσθετων (αιθάλη, γραφίτης, οξείδια σιδήρου κ.λ.π.) χρησιμοποιήθηκαν και σε ηλεκτρικές εφαρμογές. Για την ηλεκτρονική βιομηχανία, η έρευνα εστιαζόταν μόνο στις ηλεκτρικές ιδιότητες των ανόργανων υλικών με στόχο την αντικατάσταση παλαιότερων τεχνολογιών, που βασίζονταν σε ανόργανα υλικά [31].

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός υλικού ορίζεται από την σχέση:

$$\sigma = \left(\frac{N}{V}\right) \bullet e \bullet \mu = \left(\frac{N_o}{V}\right) \bullet e \bullet \mu \bullet \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$$
 (Science 7)

όπου, Ν είναι ο αριθμός των φορέων φορτίου, V ο όγκος του υλικού, e το ηλεκτρόνιο, μ η κινητικότητα του φορτίου, Ε η ενέργεια ενεργοποίησης , k η σταθερά Boltzmann και Τ η θερμοκρασία [31].

Η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων αυξάνεται αυξανομένης της θερμοκρασίας. Δεδομένου ότι η ενέργεια ενεργοποίησης είναι θετική, η ηλεκτρική αγωγιμότητα στην περίπτωση ενός ημιαγωγού αυξάνεται με την θερμοκρασία. Αντίθετα, η ηλεκτρική αγωγιμότητα των μετάλλων μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας . Περισσότερο πολύπλοκες μορφές εξάρτησης από την θερμοκρασία έχουν παρατηρηθεί ιδιαίτερα σε αγώγιμα σύνθετα υλικά [31].

Κατά κανόνα οι ηλεκτρικές ιδιότητες των μακρομόρια ημιαγωγών χαρακτηρίζονται από την ηλεκτρική αγωγιμότητα, την ενέργεια ενεργοποίησης της αγωγιμότητας, τη συγκέντρωση των ελευθέρων ριζών και τη θερμοηλεκτρονική δύναμη [31].

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των οργανικών ημιαγωγών βρίσκεται στην περιοχή των ημιαγωγών μετάλλων καθώς και των μετάλλων Επίσης, η συγκέντρωση των φορέων φορτίου των οργανικών ημιαγωγών κυμαίνεται μεταξύ  $10^9$  και  $10^{21}$  σωματίδια /cm<sup>3</sup> που είναι συγκρίσιμη με τη συγκέντρωση των φορέων φορτίου στα μέταλλα ( $10^{21} - 10^{22}$  σωματίδια/cm<sup>3</sup>. Η κινητικότητα των

φορέων του φορτίου είναι χαμηλότερη  $(10^{-6} - 10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{s}^{-1})$  από εκείνη των μετάλλων και των ανόργανων ημιαγωγών (περίπου 10-10<sup>6</sup> cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) [31].

Όλα τα φαινόμενα που επηρεάζουν παραμέτρους όπως την κατανομή δυναμικού, κατεύθυνση διπόλου κ.λ.π. επηρεάζουν και την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Γενικά, χημική αποικοδόμηση, μοριακή κίνηση, προσμίξεις (ακαθαρσίες), ηλεκτρόδια κ.λ.π. επηρεάζουν τις ηλεκτρικές ιδιότητες των πολυμερών [31].

Όταν η αγωγή είναι ηλεκτρονιακή, οι φορείς είναι ηλεκτρόνια (e= 1.6  $\cdot 10^{-19}$  C) ή οπές ή και τα δύο μαζί. Όταν η αγωγή είναι ιοντική, οι φορείς φορτίου είναι κάθε κινητό και φορτισμένο χημικό είδος. Η αγωγιμότητα επίσης μπορεί να μετρηθεί σε κάθε πεπερασμένη συχνότητα f=ω/2π, όπου ω είναι η γωνιακή ταχύτητα σε rad/sec. Η αγωγιμότητα εναλλασσόμενου ρεύματος (ac – αγωγιμότητα ) εκφράζει την αγωγιμότητα συνεχούς ρεύματος (dc- αγωγιμότητα). Όταν ω≠0, τότε στην ac- αγωγιμότητα συμμετέχουν προσανατολισμένα δίπολα ή άλλα πολύπολα [31].

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα μπορεί να είναι ενδογενής ή εξωγενής και αυτό εξαρτάται από την προέλευση των φορέων φορτίου. Εάν οι φορείς φορτίου προέρχονται από τη μάζα του πολυμερούς, τότε η αγωγιμότητα είναι ενδογενής. Αντίθετα, εάν οι φορείς φορτίου προέρχονται από ξένες ουσίες (ακαθαρσίες ή προσμίξεις ), τότε η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι ιδιότητα του ίδιου του πολυμερούς, ενώ η εξωγενής αγωγιμότητα εξαρτάται από την επεξεργασία και τα πρόσθετα. Τα πολυμερή που είναι μονωτές έχουν περιορισμένου εύρους μεταφορά φορτίου, αφού η θερμική γένεση φορέων φορτίου είναι αμελητέα και οι φορείς , που ενδεχομένως προστίθενται, παγιδεύονται μέσα στο ίδιο το υλικό. Η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός πολυμερούς εξαρτάται από δύο παράγοντες [31]:

α) τη μεταφορά των φορέων φορτίου μέσα σε κάθε μόριο και

β) η μεταφορά από μόριο σε μόριο.

Για ενδομοριακή μεταφορά ηλεκτρονίων θα πρέπει το μόριο να διαθέτει ένα εκτεταμένο μη εντοπισμένο σύστημα π-ηλεκτρονίων. Τότε, η ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται με την αύξηση του μεγέθους συζυγών βενζολικών συστημάτων δηλαδή αυξάνεται από κορωνένιο, οβαλένιο, κυκλοανθρακένιο σε γραφίτη όπως ακριβώς φαίνεται στον Πίνακα 2.

Για το ίδιο μέγεθος βενζολικού συστήματος, η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται με την έκταση των μη εντοπισμένων π-ηλεκτρονίων, όπως μπορεί κανείς να δει από την σύγκριση του βιολανθρένιου και της βιολανθρανόνης [31].

Η ενδο- και διαμοριακή μεταφορά ηλεκτρονίων δε διαχωρίζονται αυστηρά η μία από την άλλη. Για παράδειγμα, η διαμοριακή μεταπήδηση των ηλεκτρονίων διευκολύνεται όταν τα μακρομόρια βρίσκονται σε κατάσταση υψηλότερης τάξης. Έτσι, το κρυσταλλικό πολυακετυλένιο, για παράδειγμα, έχει ηλεκτρική αγωγιμότητα τέσσερις τάξεις μεγαλύτερη από εκείνη του άμορφου πολυακετυλενίου. Γενικά, στα άμορφα πολυμερή, η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα προάγεται μέσω δημιουργίας διασταυρώσεων πλέγματος μεταξύ των μορίων του πολυμερούς [31].

Το γραμμικό p-πολυφαινυλένιο, το οποίο προκύπτει από την μετατροπή του pδιχλωροβενζολίου με νάτριο, έχει σχετικά μικρή ειδική αγωγιμότητα (10<sup>-11</sup> S/cm) ,γιατί τα μακρομόρια δεν είναι εντελώς επίπεδα. Κατά την οξείδωση και πυρόλυση του pπολυβινυλοβενζολίου λαμβάνονται διασταυρωμένα συστήματα με συζυγείς διπλούς δεσμούς και δομές προσομοιάζουσες προς τον γραφίτη, που έχουν ειδική αγωγιμότητα μέχρι και 100 S/cm. Τα διασταυρωμένα πολυμερή, ωστόσο, που παράγονται, όπως προαναφέρθηκε, δεν είναι εύκολο να επεξεργαστούν. Μπορούν , όμως , να ντοπαριστούν με κατάλληλα μέσα ντοπαρίσματος, τα οποία είναι δότες ή δέκτες ηλεκτρονίων , και να αποκτήσουν εύκολα ηλεκτρική αγωγιμότητα [31].

	Υλικό					
Όνομα	Χημικός τύπος	T (°C)	E (eV)			
Κυτταρίνη, ξηρή		25	10-18	-		
Ζελατίνη, ξηρή		130	2x10 <sup>-14</sup>	3.1		
Κορωνένιο		15	6x10 <sup>-18</sup>	0.85		
Οβαλένιο		15	4x10 <sup>-16</sup>	0.55		
Κυκλοανθρακένιο		15	2x10 <sup>-13</sup>			
Γραφίτης		25	10 <sup>4</sup>	0.025		
Βιολανθρένιο	H H H H	15	5x10 <sup>-15</sup>	0.43		
Βιολανθρόνη	333	15	4x10 <sup>-11</sup>	0.39		
Πολυμεθυλένιο		25	<10 <sup>-17</sup>	-		
	άμορφο	25	<10-8	0.83		
Πολυακετυλένιο	-(CH=CH) κρυσταλλικό	25	<10-4	-		
Πολυφαινυλένιο	$+\!\!\!\langle \bigcirc \rangle_n$	25	10 <sup>-11</sup>	0.94		

**Πίνακας 2**. Ειδική αγωγιμότητα σ και ενέργεια ενεργοποίηση Ε τυπικών πολυμερών και μοριακών συνδέσεων. 1eV =1.6021 \*10<sup>-19</sup> J [4].

### 3.4.2. ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ

#### 3.4.2.1. Γενικά

Το χημικό στοιχείο ψευδάργυρος είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 30 και ατομικό βάρος 65,38. Έχει θερμοκρασία τήξης 419,58 C° και θερμοκρασία βρασμού 907 C°. Το σύμβολό του είναι Zn. Είναι γνωστός επίσης και ως τσίγκος, από το γερμανικό zink (αγγλικά zinc, ιταλικά zinco) [36].

Ο ψευδάργυρος, είναι ένα γαλαζωπό-άσπρο, λαμπερό, διαμαγνητικό μέταλλο, αν και οι περισσότεροι κοινοί εμπορικοί βαθμοί του μετάλλου έχουν ένα θαμπό αποτέλεσμα. Είναι κάπως λιγότερο πυκνό από το σίδηρο και έχει εξαγωνική δομή κρυστάλλου [36].

Ο μεταλλικός ψευδάργυρος είναι σκληρός και εύθραυστος στις περισσότερες θερμοκρασίες αλλά γίνεται ελατός μεταξύ 100 και 150 °C. Άνω των 210 °C, το μέταλλο γίνεται εύθραυστο πάλι και μπορεί να καταστραφεί με ένα χτύπημα. Ο ψευδάργυρος είναι ένας καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Για μέταλλο, ο ψευδάργυρος έχει σχετικά χαμηλό σημείο τήξης (~420 °C) και βρασμού (~900 °C). Το σημείο τήξης του είναι το χαμηλότερο όλων των στοιχείων μετάπτωσης εκτός από τον υδράργυρο και το κάδμιο [36].

Πολλά κράματα περιέχουν ψευδάργυρο, συμπεριλαμβανομένου του ορείχαλκου, ένα κράμα ψευδάργυρου και χαλκού. Άλλα μέταλλα που είναι γνωστό ότι σχηματίζουν κράματα με τον ψευδάργυρο είναι το αργίλιο, το αντιμόνιο, το βισμούθιο, ο χρυσός, ο σίδηρος, ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, ο άργυρος, ο κασσίτερος, το μαγνήσιο, το κοβάλτιο, το νικέλιο, το τελλούριο και το νάτριο [36].

Πέντε ισότοπα ψευδάργυρου εμφανίζονται στη φύση. Το 64 Zn είναι το αφθονότερο (με ποσοστό ύπαρξης στη φύση 48.63%). Αυτό το ισότοπο έχει τόσο μακροχρόνια ημιζωή (4.3×1016 χρόνια), που η αστάθειά του μπορεί να αγνοηθεί. Ομοίως, το 70Zn (0.6%), με ημιζωή  $1.3\times1016$  χρόνια, δεν θεωρείται συνήθως ένα ραδιενεργό ισότοπο. Τα άλλα ισότοπα που βρίσκονται στη φύση είναι 66 Zn (28%), 67 Zn (4%) και 68 Zn (19%) [36].

Ο πιο κοινός τρόπος διάσπασης ενός ισοτόπου του ψευδάργυρου με μαζικό αριθμό χαμηλότερο από 64 είναι η σύλληψη ηλεκτρονίων. Το προϊόν της διάσπασης ως αποτέλεσμα της σύλληψης ηλεκτρονίων είναι ένα ισότοπο του χαλκού [36].

$$^{n}_{30}$$
Zn +  $e^{-} \rightarrow ^{n}_{29}$ Cu (Scégn 8)

Ο πιο κοινός τρόπος διάσπασης ενός ισοτόπου του ψευδάργυρου με μαζικό αριθμό υψηλότερο από 64 είναι η διάσπαση βήτα (β-), η οποία παράγει ένα ισότοπο γαλλίου με ένα ηλεκτρόνιο και ένα αντινετρίνο ηλεκτρονίου [36].

$${}_{30}^{n}$$
Zn  $\rightarrow {}_{31}^{n}$ Ga +  $e^{-}$  +  $\bar{\nu}_{e}$  (Σχέση 9)

3.4.2.2. Ηλεκτρική αγωγιμότητα μετάλλων: θεωρία ζωνών

Σε ένα μεμονωμένο άτομο, τα ηλεκτρόνια βρίσκονται γύρω από τον πυρήνα και οι ενέργειές τους είναι κβαντισμένες, μπορεί δηλαδή να έχουν μόνο μια συγκεκριμένη διάκριτη τιμή En

(n=1,2,3...). Στο Σχήμα 27 φαίνεται το γραμμικό ενεργειακό φάσμα ενός τυπικού μεμονωμένου ατόμου αποτελούμενο από δυο καταστάσεις: την θεμελιώδη κατάσταση, όπου τα ηλεκτρόνια συγκρατούνται από τον πυρήνα με δυνάμεις Coulomb και την ελεύθερη κατάσταση όπου τα ηλεκτρόνια είναι ελεύθερα [33].



**Σχήμα 27.** Σχηματική παράσταση της μετατροπής των ενεργειακών σταθμών σε ζώνες κατά το σχηματισμό κρυσταλλικού στερεού [26].

Οι δυο αυτές περιοχές διαχωρίζονται από μια κατάσταση μηδενικής ενέργειας Evacuum. Στη θεμελιώδη κατάσταση η ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι αρνητική σε σχέση με τη στάθμη κενού. Οι επιτρεπόμενες ενεργειακές στάθμες είναι διάκριτες, χωρίζονται μεταξύ τους από απαγορευμένες περιοχές και περιλαμβάνουν ορισμένο αριθμό ηλεκτρονικών καταστάσεων [33].

Θεωρούμε τώρα την περίπτωση κατά την οποία N άτομα συνδέονται μεταξύ τους για το σχηματισμό ενός κρυσταλλικού στερεού. Καθώς οι αποστάσεις μεταξύ τους μικραίνουν, οι τροχιές των ηλεκτρονίων σθένους υπερκαλύπτονται και τα ηλεκτρόνια βλέπουν τους πυρήνες των γειτονικών ατόμων. Όμως η απαγορευτική αρχή του Pauli που ορίζει ότι δυο ηλεκτρόνια ενός ατόμου δεν μπορεί να υπάρχουν στην ίδια κατάσταση, υπαγορεύει το διαχωρισμό του ενεργειακού διαγράμματος σε N το πλήθος πολύ κοντά διατεταγμένες στάθμες. Καθώς η απόσταση μεταξύ των ατόμων ελαττώνεται, άλλες εσωτερικές τροχιές αρχίζουν να υπερκαλύπτονται και οι ενεργειακές τους στάθμες χωρίζονται επίσης σε N πολύ κοντά ταξινομημένες στάθμες. Κάθε ομάδα χωριστών ενεργειακών σταθμών ονομάζεται ενεργειακή ζώνη. Οι ζώνες διαχωρίζονται μεταξύ τους από ενεργειακά χάσματα, δηλαδή απαγορευμένες τιμές ενέργειες στις οποίες δεν μπορούν να υπάρξουν ελεύθεροι φορείς (Σχήμα 27) [33].

Σε συνθήκες T=0 K, η ζώνη που είναι πλήρης καλείται ζώνη σθένους και τα ηλεκτρόνια δεν συμμετέχουν στην αγωγιμότητα του στερεού, αφού δεν υπάρχουν διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις, που μπορούν να τις καταλάβουν υπό την επίδραση εξωτερικού πεδίου. Η αμέσως

επόμενη ζώνη που είναι κενή ή μερικώς πληρωμένη, είναι γνωστή ως ζώνη αγωγιμότητας. Ένα απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού φαίνεται στο Σχήμα 28, όπου διακρίνεται η σχεδόν κενή ζώνη αγωγιμότητας [33].



**Σχήμα 28.** Απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού, όπου φαίνεται το ενεργειακό χάσμα E<sub>g</sub> και η ενέργεια ελευθέρων ηλεκτρονίων E<sub>vacuum</sub> εκτός του κρυστάλλου [27].

Η οριζόντια γραμμή Ες σημειώνει τον πυθμένα της ζώνης. Ομοίως, η κορυφή της ζώνης σθένους σημειώνεται από τη γραμμή Εν. Το ενεργειακό χάσμα βρίσκεται μεταξύ των δυο αυτών γραμμών, που χωρίζονται από ενέργεια Eg. Είναι δηλαδή,

#### Eg = Ec - Ev (Σχέση 10)

Ακόμα και αν γνωρίζουμε την ενεργειακή δομή ενός υλικού, χρειάζεται να ξέρουμε ποιες ενεργειακές στάθμες είναι κατειλημμένες και ποιες συγκεκριμένες ενεργειακές ζώνες είναι κενές, μερικώς πληρωμένες ή τελείως πληρωμένες. Οι κενές ζώνες δεν περιέχουν ηλεκτρόνια και δεν συμμετέχουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού. Μερικώς πληρωμένες ζώνες περιέχουν ηλεκτρόνια και έχουν διαθέσιμες ενεργειακές στάθμες σε λίγο υψηλότερες ενέργειες. Οι ελεύθερες αυτές ενεργειακές στάθμες, επιτρέπουν στους φορείς να αποκτήσουν ενέργεια, όταν μετακινούνται υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου. Σ' αυτή την περίπτωση, τα ηλεκτρόνια συμμετέχουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού. Οι τελείως πληρωμένες ζώνες περιέχουν μεγάλο αριθμό ηλεκτρονίων, αλλά δεν συμμετέχουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα λόγω του ότι δεν αποκτούν ενέργεια, αφού δεν υπάργουν διαθέσιμες ενεργειακές στάθμες. Για να βρούμε τις πλήρεις ή κενές ζώνες θα πρέπει να ξέρουμε πόσα ηλεκτρόνια τοποθετούνται σε κάθε ζώνη και πόσα είναι διαθέσιμα. Κάθε ζώνη δημιουργείται από το διαχωρισμό μιας ή περισσότερων ατομικών ενεργειακών σταθμών. Επομένως, ο ελάχιστος αριθμός σταθμών σε μια ζώνη ισούται με το διπλάσιο του αριθμού των ατόμων στο υλικό. Ο λόγος, που αναφερόμαστε στο διπλάσιο είναι ότι σε κάθε ενεργειακή στάθμη αντιστοιχούν δυο ηλεκτρόνια με αντίθετο σπιν. Για να απλοποιήσουμε περισσότερο την ανάλυση, θεωρούμε ότι μόνο τα ηλεκτρόνια σθένους παρουσιάζουν ενδιαφέρον. Τα ηλεκτρόνια, που βρίσκονται κοντά στον πυρήνα, λόγω της ισχυρής έλξης, δεν μπορούν να κινηθούν ελεύθερα στο υλικό [33]. Τέσσερις διαφορετικές πιθανές περιπτώσεις παρουσιάζονται στο Σχήμα 29.



Σχήμα 29. Πιθανά ενεργειακά διαγράμματα ενός κρυστάλλου. (α) Μερικώς συμπληρωμένη ζώνη. (β) Δύο ζώνες επικαλυπτόμενες. (γ) Μια σχεδόν συμπληρωμένη ζώνη διαχωριζόμενη από μια σχεδόν κενή ζώνη με μικρό ενεργειακό χάσμα. (δ) Μια πλήρης και μια κενή ζώνες, διαχωριζόμενες από μεγάλο ενεργειακό χάσμα [28].

Η περίπτωση (α) παρουσιάζεται σε υλικά, που έχουν άτομα με ένα ηλεκτρόνιο σθένους ανά άτομο. Αυτά τα υλικά παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα, όπως για παράδειγμα ο χαλκός, ο χρυσός και το ασήμι. Υλικά, των οποίων τα άτομα έχουν δυο ηλεκτρόνια σθένους, παρουσιάζουν και αυτά υψηλή αγωγιμότητα όταν η πλήρης ζώνη επικαλύπτεται με την κενή ζώνη (περίπτωση β). Στην περίπτωση (δ), η αγωγιμότητα του υλικού είναι μηδενική λόγω του μεγάλου ενεργειακού χάσματος και το υλικό συμπεριφέρεται ως μονωτής. Στην περίπτωση (γ), η πλήρης ζώνη διαχωρίζεται από την κενή ζώνη με μικρό ενεργειακό χάσμα (≈1eV), που επιτρέπει στα ηλεκτρόνια να μετακινηθούν προς την αμέσως υψηλότερη ζώνη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μια σχεδόν πλήρη ζώνη (ζώνη σθένους) κάτω από μια σχεδόν κενή ζώνη (ζώνη αγωγιμότητας)και το υλικό συμπεριφέρεται ως ημιαγωγός [33].

### 3.4.3. ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΗΤΡΑΣ-ΠΛΗΡΩΤΙΚΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

#### 3.4.3.1. Θεωρία βαθμιαίας διάδοσης (percolation theory)

Όπως αναφέρθηκε και προηγούμενα η εποξική ρητίνη , η οποία αποτελεί και την μήτρα του σύνθετου υλικού, είναι εξαιρετικός ηλεκτρικός μονωτής [25].

Η θεωρία βαθμιαίας διάδοσης άρχισε να αναπτύσσεται στην αρχή της δεκαετίας του '70. Αρχικά, είχε σκοπό να περιγράψει τις ηλεκτροφυσικές ιδιότητες των αδιάτακτων συστημάτων. Αργότερα, χρησιμοποιήθηκε επιτυχώς, στην πρόβλεψη των μηχανικών, ρεολογικών και κινητικών ιδιοτήτων, των κολλοειδών διασπορών και των πολυμερικών υλικών και επιστρωμάτων [25].

Στα πλαίσια της θεωρίας βαθμιαίας διάδοσης προτάθηκε ένας σημαντικός αριθμός μαθηματικών σχέσεων που αποδείχτηκαν έγκυροι ανεξάρτητα από την συγκεκριμένη δομή του ελεγχόμενου συστήματος. Η μορφή αυτή των σχέσεων διατηρούσε μια κοινή εξάρτηση, των υπό περιγραφή φυσικών ιδιοτήτων, από ένα κρίσιμο μέγεθος [25].

Έτσι, η θεωρία βαθμιαίας διάδοσης σχετίζεται στενά με την θεωρία των κρίσιμων φαινομένων, της οποίας οι βασικές αρχές είναι γενικού χαρακτήρα και βασίζονται σε ένα παρόμοιο μαθηματικό σύστημα [25].

Η μετάβαση από την μονωτική στην αγώγιμη συμπεριφορά περιγράφεται από την θεωρία βαθμιαίας μετάδοσης (percolation theory) σύμφωνα με την σχέση [25]:

$$σ \sim (P - P_C)^{\alpha}$$
 (Σχέση 11)

,όπου **P** είναι η συγκέντρωση της αγώγιμης φάσης , **P**<sub>c</sub> , το κατώφλι μετάβασης και α κρίσιμος εκθέτης. Ο εκθέτης α είναι μια αδιάστατη σταθερά και η τιμή του εξαρτάται από τις διαστάσεις του αγώγιμου δρόμου (μονοδιάστατος, δισδιάστατος ή τρισδιάστατος ). Στην περίπτωση τρισδιάστατου δρόμου η σταθερά παίρνει τιμές κοντά στο 2. Οι συγκεντρώσεις **P** και **P**<sub>c</sub> μπορούν να αντικατασταθούν από τα αντίστοιχα κλάσματα όγκου. Το δεύτερο μέλος της παραπάνω σχέσης είναι μια αδιάστατη ποσότητα , συνεπώς για να είναι ορθή από πλευράς φυσικών διαστάσεων και να ικανοποιεί τιμές της συγκέντρωσης της αγώγιμης φάσης η σχέση εκφράζεται ως εξής[25]:

$$σ=β'(P-P_c)^{\alpha} + \gamma$$
(Σχέση 12)

,όπου οι όροι β και γ έχουν διαστάσεις αγωγιμότητας και αντιστοιχούν στην ειδική αγωγιμότητα του πληρωτικού μέσου και στην τιμή της ειδικής αγωγιμότητας του σύνθετου όταν  $P=P_C$  [25].

Παρακάτω παραδίδεται σχηματική αναπαράσταση της θεωρίας βαθμιαίας διάδοσης.



**Σχήμα 30.** Σχηματική παράσταση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (logς) σε σχέση με το ποσοστό % Zn (percolation threshold).

#### 3.4.3.2. Μηχανισμοί μεταφοράς φορτίου

Η αγωγιμότητα ενός σύνθετου, αγώγιμου πληρωτικού μέσου- μονωτικής μήτρας μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε τρεις περιοχές ανάλογα με το ογκομετρικό κλάσμα της αγώγιμης φάσης.

α) Για συγκεντρώσεις του ενισχυτικού μέσου καθαρά κάτω από το κατώφλι μετάβασης , η μέση απόσταση των αγώγιμων εγκλεισμάτων είναι μεγάλη (>>10nm) και κανείς αγώγιμος δρόμος δε μπορεί να σχηματιστεί σε όλη την έκταση του σύνθετου συστήματος [25].

β) Στην περίπτωση που η συγκέντρωση της αγώγιμης φάσης βρίσκεται στην περιοχή του κατωφλίου μετάβασης, αλλά πάντως κάτω από αυτό, η μέση απόσταση των αγώγιμων εγκλεισμάτων ή συσσωματωμάτων έχει μειωθεί αρκετά παρόλο που εξακολουθεί να μην υφίσταται φυσική επαφή. Στην περίπτωση αυτή η προκύπτουσα αγωγιμότητα έχει αποδοθεί στο φαινόμενο της σήραγγος (tunneling) και στην διεργασία τυχαίων αλμάτων(hopping). Η εξάρτηση του ρεύματος σήραγγος από την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου παρουσιάζεται στην παρακάτω εξίσωση [25]:

### $J_{tunneling} = AE^n \exp(-B/E)$ (Σχέση 13)

Ο όρος **exp** (-**B**/**E**) χαρακτηρίζει την πιθανότητα μετάβασης των φορέων φορτίου από το ενισχυτικό μέσο στη μήτρα και το αντίστροφο. Επιπλέον, **E** είναι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου, **A** μια σταθερά και η παράμετρος **B** είναι το μέτρο του φράγματος δυναμικού μεταξύ των δύο συστατικών υλικών του σύνθετου [25].

Εναλλακτικά, της προηγούμενης προσέγγισης έχει αναπτυχθεί η θεώρηση αγωγιμότητας τυχαίων αλμάτων (hopping). Ο όρος αγωγιμότητα αλμάτων αναφέρεται στην ξαφνική μετατόπιση φορέων φορτίου από τη μία θέση σε μία άλλη γειτονική. Η αγωγιμότητα αλμάτων από τη θερμοκρασία (T) και το ηλεκτρικό πεδίο (E) έχει αναφερθεί η παρακάτω σχέση [25] :

### $J_{\text{tunneling}} = A' T^2 \exp (KE^{1/2}\Phi/K_BT)$ (Σχέση 14)

,όπου A, K είναι σταθερές, K<sub>B</sub> η σταθερά Boltzmann και  $\Phi$  το έργο εξαγωγής του ενισχυτικού μέσου.

Στην περιοχή κατωφλίου μετάβασης η αγωγιμότητα των σύνθετων συστημάτων καθορίζεται από τις ιδιότητες της μήτρας, του ενισχυτικού μέσου, της διεπιφάνειας και φυσικά από τη διασπορά των εγκλεισμάτων στη μήτρα [25].

γ) Τέλος, σε μεγάλες τιμές συγκέντρωσης της αγώγιμης φάσης (> P<sub>c</sub>) τα εγκλείσματα βρίσκονται σε φυσική επαφή σχηματίζοντας αγώγιμο δρόμο. Η αγωγή των φορέων φορτίου λαμβάνει χώρα μέσω αυτού του συνεχούς αγώγιμου δρόμου αι η αγωγιμότητα του συστήματος χαρακτηρίζεται ωμική και καθορίζεται από τις ιδιότητες του πληρωτικού μέσου [25].

Υπάρχει κάποια αβεβαιότητα σχετικά με τους πιθανούς μηχανισμούς μεταφοράς φορτίου, στα συστήματα μονωτικής μήτρας και αγώγιμων εγκλεισμάτων, και ειδικότερα της μεταφοράς φορτίου στην περιοχή γειτνίασης των αγώγιμων σωματιδίων [25].

Η αγωγιμότητα στην διασωματιδιακή περιοχή καθορίζεται, είτε από την αντίσταση της άμεσης επαφής, είτε από τις ιδιότητες του χώρου ανάμεσα στα σωματίδια, ο οποίος μπορεί να είναι πολυμερές ή μια επιφάνεια οξειδίων. Στην πρώτη περίπτωση, η αντίσταση καθορίζεται από μια περιοχή του σημείου επαφής των εγκλεισμάτων ανάλογα με την εξωτερική πίεση ή / και από τις εσωτερικές τάσεις. Στην δεύτερη περίπτωση, η αγωγιμότητα εξαρτάται από την σύνθεση ,το πάχος του ενδιάμεσου στρώματος και τη φύση των εγκλεισμάτων, καθώς και από πιθανούς συνδυασμούς όλων των προηγούμενων αιτιών [25].

Η αγωγιμότητα των σύνθετων πολυμερικών υλικών με μέταλλο ως πληρωτική φάση, μελετάται συνήθως στο εύρος των χαμηλών συγκεντρώσεων των υλικών πληρώσεως, όπου η αγωγιμότητα ολόκληρου του σύνθετου καθορίζεται από τον μηχανισμό μεταφοράς φορτίου διαμέσου της διασωματιδιακής περιοχής [25].

Για την εύρεση των μηχανισμών αγωγιμότητας σε σύνθετα διηλεκτρικά υλικά και ημιαγωγούς δύο είναι οι βασικές μέθοδοι και πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται. Στην πρώτη μελετάται η μορφή των χαρακτηριστικών καμπυλών τάσης –ρεύματος σε σταθερή θερμοκρασία. Στην δεύτερη εξετάζεται η εξάρτηση της ειδικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία σε συνθήκες συνεχούς πεδίου και η εξάρτηση της ειδικής αγωγιμότητας εναλλασσόμενου, σε σταθερή θερμοκρασία, από την συχνότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου [25].

Γενικά, η εξάρτηση της ειδικής αγωγιμότητας από την θερμοκρασία ενός διηλεκτρικού υλικού ή ημιαγωγού περιγράφεται από την σχέση [25]:

$$\sigma(T) = \sigma^0 \exp(-E_A / k_\beta T)$$
 (Σχέση 15)

, όπου σ<sup>0</sup> είναι μία σταθερά ,E<sub>A</sub>, ενέργεια ενεργοποίησης ,k<sub>B</sub> σταθερά Boltzmann και T θερμοκρασία. Όταν η θερμοκρασία τείνει στο μηδέν τότε η ειδική αγωγιμότητα τείνει και αυτή στο μηδέν. Αντίθετα, στην περίπτωση υλικού με μεταλλική αγωγιμότητα, η ειδική αγωγιμότητα τείνει σε μια πεπερασμένη μη μηδενική τιμή όταν η θερμοκρασία τείνει στο μηδέν. Στα διηλεκτρικά υλικά και στους ημιαγωγούς η ειδική αγωγιμότητα εναλλασσόμενου περιγράφεται από την παρακάτω σχέση [25]:

$$σ(ω) = σ0 + Aωs$$
(Σχέση 16)

, όπου  $\sigma^0$  είναι η ειδική αγωγιμότητα συνεχούς πεδίου, **A** και **s** σταθερές. Οι τιμές αυτών των συντελεστών εξαρτώνται από το σύστημα και τη θερμοκρασία και συνήθως προσδιορίζονται πειραματικά [25].

### 4. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Τα σύνθετα υλικά έχουν πολύ μεγάλη τεχνολογική σημασία. Για το λόγο αυτό γίνεται σημαντική προσπάθεια για εξέλιξη και διεύρυνση των εφαρμογών τους. Προτιμούνται λόγω της ικανότητάς τους να συνδυάζουν τις αξιόλογες μηχανικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες καθώς και την χαμηλή τους πυκνότητα στην περίπτωση πολυμερικών συνθέτων υλικών.

Από την άλλη μεριά, οι ίνες άνθρακα έχουν πολύ καλές μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Παρουσιάζουν, δηλαδή, υψηλό μέτρο ελαστικότητας, υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό, η δομή τους προσομοιάζει με αυτή του γραφίτη, καθώς επίσης παρουσιάζουν και υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Για την κατασκευή συνθέτων υλικών με ίνες άνθρακα, απαιτείται συνήθως και κάποιο συνδετικό μέσο ως μήτρα, όπως εποξειδική ρητίνη, με σκοπό την αύξηση της πρόσφυσης μεταξύ των συστατικών, έτσι ώστε να κατασκευάζονται νέα υλικά με πολύ καλές μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες.

Σε εφαρμογές που είναι πολύ σημαντικές οι ηλεκτρικές ιδιότητες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν αγώγιμα πρόσθετα σε μορφή κόννεων, όπως (αγώγιμος) ψευδάργυρος, τα οποία με κατάλληλες μεθόδους μπορούν να βρίσκονται διάσπαρτα μέσα στη μήτρα. Παρότι, όμως , ευνοούνται οι ηλεκτρικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού, όσον αφορά τις μηχανικές του ιδιότητες, η προσθήκη των μεταλλικών κόννεων έχει αρνητικά αποτελέσματα.

Σκοπός της παρούσης εργασίας είναι η κατασκευή συνθέτων υλικών με μήτρα εποξειδική ρητίνη (η οποία αποτελεί την πλέον χρησιμοποιούμενη ρητίνη ως μήτρα) με ίνες άνθρακα ως μέσον ενίσχυσης, και με προσθήκη κόννεων ψευδαργύρου με απώτερο στόχο τα σύνθετα υλικά να έχουν ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες και ταυτόχρονα αξιόλογες ηλεκτρικές ιδιότητες.

Οι μηχανικές ιδιότητες του συνθέτου υλικού, όπως για παράδειγμα η αντοχή σε κάμψη και το μέτρο ελαστικότητας, είναι γνωστόν αυξάνονται με αυξανόμενο ποσοστό ινών άνθρακα. Ταυτόχρονα όμως αυξάνεται και το κόστος του σύνθετου υλικού, καθώς οι ίνες άνθρακα είναι ένα ακριβό υλικό. Στην παρούσα εργασία επιλέγεται ένα χαμηλό ποσοστό ινών άνθρακα (15% v/v), ώστε να μην αυξάνεται σημαντικά το κόστος του συνθέτου υλικού. Επιπλέον, θα χρησιμοποιηθούν κόννεις ψευδαργύρου στο σύνθετο υλικό, οι οποίες ευνοούν την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Θα κατασκευαστούν σύνθετα υλικά από 0 % - 40 % w/w ποσοστό σε Zn.

Η κατασκευή των δοκιμίων θα περιλαμβάνει την προδιαπότιση των ινών άνθρακα σε διάλυμα της χρησιμοποιούμενης ρητίνης ("pre-preg"), την προσκλήρυνση τους και την μορφοποίηση με χρήση καλουπιού σε θερμοπρέσσα. Η ομοιόμορφη διασπορά των αγώγιμων προσθέτων θα επιτευχθεί με την σταδιακή ανάμιξή τους με την εποξειδική ρητίνη.

Στην συνέχεια, θα μελετηθούν οι μηχανικές αντοχές των υλικών, δηλαδή αντοχή σε κάμψη και αντοχή σε διάτμηση και η ηλεκτρική αγωγιμότητά τους. Επιπλέον, θα μελετηθούν τα σύνθετα υλικά ως προς την σκληρότητά τους και την πυκνότητα που παρουσιάζουν.

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της παρούσας εργασίας :



### 5. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

### 5.1. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Για την κατασκευή των σύνθετων υλικών με μήτρα εποξειδική ρητίνη με μέσο ενίσχυσης ίνες άνθρακα και χρήση μεταλλικού αγώγιμου πρόσθετου χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω πρώτες ύλες :

Εποξειδική Ρητίνη -Σκληρυντής : Εργοστασιακής παραγωγής

Συστατικό Α: Παχύρρευστη εποξειδική ρητίνη, p  $_{epoxy}$ =1.3 g/cm<sup>3</sup>.

Συστατικό Β: Σύντομος στον πολυμερισμό σκληρυντής.

- \* Ίνες άνθρακα : (Tenax HTS 800 R&G Faservebundwerkstoffe GmbH, 1600 tex)
- \* Ακετόνη
- \* Μεταλλικά Σωματίδια Ψευδαργύρου : Zink pulver,  $\rho_c=7.14$  g/cm<sup>3</sup> <60µm (Merck)

### 5.2. ΔΙΑΒΡΟΧΗ (ΠΡΟΔΙΑΠΟΤΙΣΗ) ΚΑΙ ΠΕΡΙΤΥΛΙΞΗ ΙΝΩΝ

Η διάταξη διαβροχής των ινών απεικονίζεται στην Εικόνα 1. και αποτελείται από τα εξής μέρη :

- Κύλινδρο, ο οποίος έχει τη δυνατότητα να περιστρέφεται γύρω από οριζόντιο άξονα και περιέχει τυλιγμένη την ίνα που είναι έτοιμη προς διαβροχή.
- 2) Σύστημα οδήγησης της ίνας, αποτελούμενο από 6 τροχαλίες, το οποίο εξασφαλίζει την κατάλληλη κλίση της ίνας, χωρίς να την τραυματίζει με απότομες αλλαγές της πορείας της.
- 3) Λουτρό διαβροχής με κεκλιμένα άκρα, χωρητικότητας περίπου 300 ml
- 4) Πλάκα περιτυλίξεως από μόλυβδο, η οποία έχει μήκος 20 cm και πλάτος 22cm. Η πλάκα αυτή έχει την δυνατότητα να περιστρέφεται γύρω από τον άξονα του μήκους της που φέρει κοχλία βήματος περίπου 3.5 mm και είναι τοποθετημένος κάθετα στον άξονα της ίνας. Με την περιστροφή της πλάκας, αυτή προωθείται κάθετα στην ίνα, με αποτέλεσμα να εξασφαλίζεται σταθερή απόσταση μεταξύ παράλληλων ινών [1].



Εικόνα 1. Διάταξη διαβροχής των ινών άνθρακα .

Πριν την διαβροχή των ινών, η πλάκα τυλίγεται με αλουμινόφυλλο και πάνω σε αυτό ψεκάζεται αντικολλητικό spray Teflon, ώστε να μπορούν να αποκολληθούν οι ίνες από αυτό. Στο λουτρό διαβροχής χρησιμοποιείται διάλυμα περιεκτικότητας 66% βάρος κατ' όγκο (w/v) σε ακετόνη και 34% βάρος κατ' όγκο (w/v) σε ρητίνη /σκληρυντή αναλογίας 2/1όγκο κατ' όγκο (v/v). Η επιλογή της ακετόνης έγινε δεδομένου ότι αποτελεί διαλύτη τόσο της ρητίνης, όσο και του σκληρυντή. Παρασκευάζουμε 200ml διαλύματος. Επομένως, λοιπόν, στο λουτρό διαβροχής εμπεριέχονται 200ml διαλύματος, το οποίο αποτελείται από 132g ακετόνη 45,3g ρητίνη και 22,7 g σκληρυντή. Προκειμένου να επέλθει σωστή ανάμιξη των συστατικών του μίγματος και κατ' επέκταση ομοιομορφία αναμιγνύονται σταδιακά και ανά μικρές ποσότητες μεταξύ τους.

Η ίνα έχει τοποθετηθεί από πριν στο σύστημα τροχαλιών και το άκρο της έχει στερεωθεί στο ένα άκρο της πλάκας περιτύλιξης. Με την έναρξη περιστροφής της πλάκας και αφού η ίνα διέλθει από το λουτρό διαβροχής, τυλίγεται από τον κύλινδρο που την συγκρατεί. Η διαδικασία περιτύλιξης ολοκληρώνεται ανάλογα με τον επιθυμητό αριθμό ινών ανά μήκος της πλάκας. Η ίνα τότε αποκόβεται και το ελεύθερο άκρο της στερεώνεται πάνω στην πλάκα αλουμινίου. (Εικόνα 2) [1]



Εικόνα 2. Πλάκα περιτύλιξης με ίνες άνθρακα

#### 5.3. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ TOY ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΑΡΙΘΜΟΥ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά οι υπολογισμοί έτσι ώστε να βρεθεί και για τις δύο περιπτώσεις ο αριθμός των ινών για κάθε δοκίμιο.

<b>Invaria</b> , I. Mupakinpionika aportov okov					
Ίνες Άνθρακα					
Πυκνότητα	$\rho_{\rm c} = 1.77 \ {\rm g/cm^3}$				
Μήκος Ίνας	21 cm				
Βάρος	0.3408 g				
Δοκίμια (με ίνες )					
ΜΕ ΙΝΕΣ	ΧΩΡΙΣ ΙΝΕΣ				
Μήκος : 21cm	Μήκος: cm				
Πλάτος 1,7cm ή 1.1 cm	Πλάτος:1.7 cm ή 1.1 cm				

|--|

Το καλούπι είναι κατασκευασμένο έτσι ώστε να προκύπτουν δύο διπλά διαφορετικού πλάτους δοκίμια, δύο με πλάτος 1.7 cm και άλλα δύο με 1.1 cm. Το πάχος των δοκιμίων εξαρτάται κυρίως από τον αριθμό των στρωμάτων pre-preg που χρησιμοποιούνται. Δεδομένου ότι επιθυμούμε να κατασκευαστούν δοκίμια πάχους 0.3 cm ο υπολογισμός του αριθμού των στρωμάτων των ινών πραγματοποιείται ως εξής [2]:

### **4 <u>Όγκος δοκιμίων με ίνες</u>**

- <u>Μικρό δοκίμιο</u> : 1cm \* 21 cm \* 0.3= 6.30 cm<sup>3</sup>
- <u>Μεγάλο δοκίμιο</u>: 1.7cm \* 21cm \* 0.3 cm = 10.71 cm<sup>3</sup>

4 <u>Μάζα ινών άνθρακα που απαιτείται για σύνθετο με 15 %ν/ν</u>

- <u>Μικρό δοκίμιο</u>:  $6.30 * 15 \% * \rho_c = 6.30 \text{ cm}^3 * 0.15 * 1.77 \text{ g/cm}^3 = 1.673 \text{ g}$
- <u>Μεγάλο δοκίμιο</u>:  $10.71 * 15 \% * \rho_c = 10.71 \text{ cm}^3 * 0.15 * 1.77 \text{ g/cm}^3 = 2.844 \text{ g}$

🖊 <u>Αριθμός ινών άνθρακα που απαιτείται για σύνθετο με 15% ν/ν</u>

- <u>Μικρό δοκίμιο :</u> 1.673 g/μάζα ίνας μήκους 21 cm =1.673 g/0.3408 g= 4.91 ~5
- Μεγάλο δοκίμιο : 2.844 g /0.3408 g =8.35 ~8 ίνες

### **4** <u>Κατανομή των ινών μέσα στο δοκίμιο</u>

- Μικρό δοκίμιο: Αφού πρώτα έχουμε διαχωρίσει τις ίνες σε ομάδες των 2,3 και 4 ινών επιλέγουμε μια ομάδα των 3 ινών που θα αποτελεί το πρώτο από τα δύο στρώματα, ενώ για το δεύτερο επιλέγεται μια ομάδα των 2 ινών άνθρακα. (3+2=5)
- Μεγάλο δοκίμιο: Από τον παραπάνω διαχωρισμό ινών επιλέγουμε να τοποθετήσουμε και στα δύο στρώματα 4 ίνες άνθρακα. (4+ 4= 8)

### 5.4. ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

### 5.4.1. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΧΩΡΙΣ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Η κατασκευή και μορφοποίηση του σύνθετου υλικού αποτελούμενο από εποξειδική ρητίνη και μεταλλικές Κόννεις ψευδαργύρου αναλύεται βηματικά:

 Παρασκευάζεται το μίγμα της εποξειδικής ρητίνης – σκληρυντή με αναλογία 2/1 για σύνολο 60 gr. Στην περίπτωση, δηλαδή, δοκιμίου αποτελούμενο από σκέτη μήτρα αναμιγνύονται 40 gr ρητίνης με 20 gr σκληρυντή. Αντίθετα, όμως, στις περιπτώσεις κατασκευής συνθέτων με ποσοστό % Zn, από το σύνολο των 60 gr που απαιτούνται για να παραχθεί το σύνθετο υλικό, αφαιρείται το αντίστοιχο επί τοις εκατό ποσοστό του ψευδαργύρου κάθε φορά και μετέπειτα υπολογίζεται βάσει τις δοθείσας αναλογίας η αναγκαία ποσότητα των υπολοίπων συστατικών.

- 2) Οι πρώτες ύλες αναμιγνύονται και το μίγμα αφήνεται σε ηρεμία για χρόνο που αγγίζει τα όρια ζελαρίσματος, δηλαδή περί τα 45 λεπτά. Η παραπάνω ενέργεια είναι απαραίτητη καθώς στην περίπτωση που το καλούπι εισαχθεί στην θερμοπρέσσα (Carver, Model 3856 CE) (Εικόνα 6) με το μίγμα σε έντονα λεπτόρευστη κατάσταση, η εφαρμογή της πίεσης θα οδηγήσει σε υπερχείλισή του και αποτυχία της πειραματικής διαδικασίας.
- 3) Όσο το μίγμα ηρεμεί και η διαδικασία της σκλήρυνσης λαμβάνει χώρα, η θερμοπρέσα τίθεται σε λειτουργία στους 60<sup>0</sup> C, ενώ το καλούπι βάφεται με PVA, αντικολλητικό μέσο, για να αποφευχθεί επικόλληση της ρητίνης στο καλούπι καθώς και για την εύκολη αφαίρεση του δοκιμίου μετά την μορφοποίησή του (Εικόνα 3).
- 4) Μετά το πέρας του απαραίτητου χρόνου, ο οποίος καθοριζεται από το ποσοστό % σε Zn, το μίγμα περιχύεται στο καλούπι, το οποίο στην βάση του καλύπτεται από πλάκα μολύβδου (Εικόνα 4). Το καλούπι είναι κατασκευασμένο, έτσι ώστε να προκύπτουν δύο διπλά δοκίμια μήκους 15 cm, πλάτους 1.1 cm και άλλα δύο μήκους 15 cm και 1.7 cm. Το πάχος των δοκιμίων καθορίζεται από την ομοιόμορφη πίεση, που ασκείται στο καλούπι εντός της θερμοπρέσσας. Το σύνολο του μίγματος των 60gr κατανέμονται στα επιμέρους τμήματα του καλουπιού. Περίπου 18 g στο καλούπι με πλάτος 1.7 cm και 12 g στο καλούπι με πλάτος 1.1 cm.
- 5) Το καλούπι τοποθετείται στην ήδη θερμαινόμενη θερμοπρέσα και αφού φτάσει στην θερμοκρασία των 60<sup>0</sup> C, την ίδια δηλαδή με αυτή της θερμοπρέσας, τοποθετείται στην επάνω ελεύθερη επιφάνειά του η δεύτερη πλάκα μολύβδου.
- 6) Τέλος, εφαρμόζεται πίεση 2 τόνων στο σύστημα και αφήνεται για 80 περίπου λεπτά στην κατάσταση αυτή. Μετά το πέρας του χρόνου αυτού κλείνει η θερμοπρέσα, ενώ το καλούπι αφήνεται να ψυχθεί υπό πίεση μέχρι την επόμενη ημέρα, όπου και αφαιρείται.





Εικόνα 3. Αντικολλητικό μέσο βαφής καλουπιού

Εικόνα 4. Καλούπι μορφοποίησης συνθέτου χωρίς ίνες άνθρακα.

### 5.4.2. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΜΕ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Η κατασκευή και μορφοποίηση του σύνθετου υλικού αποτελούμενο από εποξειδική ρητίνη-ίνες άνθρακα και μεταλλικές Κόννεις ψευδαργύρου αναλύεται βηματικά:

- Παρασκευάζεται το μίγμα της εποξειδικής ρητίνης –σκληρυντή με αναλογία 2/1 για σύνολο 60 gr. Στις περιπτώσεις κατασκευής συνθέτων με ποσοστό % Zn, από το σύνολο των 60 gr που απαιτούνται για να παραχθεί το σύνθετο υλικό, αφαιρείται το αντίστοιχο επί τοις εκατό ποσοστό του ψευδαργύρου κάθε φορά και μετέπειτα υπολογίζεται βάσει τις δοθείσας αναλογίας η αναγκαία ποσότητα των υπολοίπων συστατικών.
- Οι πρώτες ύλες αναμιγνύονται και το μίγμα αφήνεται σε ηρεμία για χρόνο που αγγίζει τα όρια ζελαρίσματος, δηλαδή περί τα 45 λεπτά
- 3) Όσο το μίγμα ηρεμεί και η διαδικασία της σκλήρυνσης λαμβάνει χώρα, η θερμοπρέσα τίθεται σε λειτουργία στους 60 °C. Το καλούπι είναι κατασκευασμένο, έτσι ώστε να προκύπτουν δύο διπλά δοκίμια μήκους 21 cm, πλάτους 1.1 cm και άλλα δύο μήκους 21 cm και 1.7 cm. Το πάχος των δοκιμίων καθορίζεται από την ομοιόμορφη πίεση, που ασκείται στο καλούπι, εντός της θερμοπρέσσας και όσον αφορά τα δοκίμια με ενίσχυση ινών άνθρακα αναπόφευκτα εξαρτάται και από τον αριθμό των στρωμάτων των διαποτισμένων ινών. Το καλούπι είναι ανοιχτό στα άκρα, ώστε να απομακρύνεται η περίσσεια της ρητίνης και τα διάφορα τμήματα του συγκρατούνται με ειδικές βίδες. Μετά το πέρας του απαραίτητου χρόνου ακολουθεί η διαδικασία μορφοποίησης του συνθέτου. Δηλαδή στην παραγωγή σύνθετων υλικών ρητίνης/σκληρυντή /ινών άνθρακα (15 % ν/ν) και μεταλλικές κονίες ψευδαργύρου, επιλέξαμε οι ίνες άνθρακα να τοποθετούνται διαδοχικά στο καλούπι σε στρώσεις, έτσι ώστε να είναι ομοιόμορφα κατανεμημένες μέσα στην μήτρα. Έτσι, αρχικά στο καλούπι τοποθετείται μίγμα, στην συνέχεια η πρώτη στρώση ινών άνθρακα ήδη πληρωμένων με μίγμα ρητίνης-σκληρυντή-μεταλλικών Κόννεων βάσει των υπολογισμών της προηγούμενης παραγράφου για το κάθε δοκίμιο (μεγάλο- μικρό). Ακολουθεί πάλι μίγμα, η επόμενη στρώση

ινών άνθρακα, επίσης ήδη πληρωμένων με μίγμα, και τέλος προσθήκη του υπόλοιπου μίγματος. Μεγάλη σημασία έχει τα στρώματα pre-preg να είναι όσο το δυνατόν πιο ευθυγραμμισμένα και παράλληλα τοποθετημένα μεταξύ τους. Για την ευκολότερη αποκόλληση του σύνθετου από το καλούπι, πριν τοποθετηθεί οτιδήποτε σε αυτό, όλα τα μεταλλικά του τμήματα ψεκάζονται με αντικολλητικό spray (Teflon).

- 4) Στη συνέχεια, το καλούπι τοποθετείται στην πρέσσα, η οποία βρίσκεται ήδη στην επιθυμητή θερμοκρασία των 60 °C. Σημειώνεται ότι, δεν ασκείται πίεση στο καλούπι από την αρχή, αφού απαιτείται κάποιος χρόνος προκειμένου να φτάσει η θερμοκρασία του καλουπιού στην αντίστοιχη θερμοκρασία, καθώς και να ζελάρει το μίγμα μέσα σε αυτό. Η παραπάνω δύο παράμετροι είναι πολύ σημαντικοί ώστε να αποφευχθεί τυχόν διαφυγή του μίγματος από τα ελεύθερα άκρα του καλουπιού, λόγω της απότομης αύξησης της πίεσης. Μετά το πέρας του χρονικού αυτού ορίου, περί τα 30 λεπτά, ασκείται σταδιακά πίεση ίση με 2 τόνους.
- 5) Σε συνθήκες 60<sup>0</sup> C το καλούπι παραμένει για 80 λεπτά, ενώ το αφήνουμε να ψυχθεί μέχρι την θερμοκρασία περιβάλλοντος υπό πίεση για να επιτευχθεί καλύτερη μορφοποίηση των συνθέτων. Μετά την πάροδο 24 περίπου ωρών το καλούπι αποσυμπιέζεται, απομακρύνεται από την θερμοπρέσσα, αποσυναρμολογείται και αφαιρούνται τα δοκίμια του σύνθετου υλικού. Εκτιμάται η ποιότητα των δοκιμίων και μετρώνται ως προς τις μηχανικές αντοχές.



Εικόνα 5. Μεταλλικό καλούπι για την μορφοποίηση του τελικού σύνθετου με ίνες άνθρακα



Εικόνα 6. Θερμοπρέσσα

### 5.5. ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΥ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ

Με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης των μεταλλικών Κόννεων, με παράλληλη χρήση ινών άνθρακα και μη μέσα στη μήτρα του σύνθετου υλικού, στην ηλεκτρική αγωγιμότητα και τις μηχανικές ιδιότητες του κατασκευάστηκαν τα εξής δοκίμια :

### ΔΟΚΙΜΙΑ ΧΩΡΙΣ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

- Μήτρα αποτελούμενη αποκλειστικά από εποξειδική ρητίνη.
- Μήτρα αποτελούμενη από μίγμα εποξειδικής ρητίνης και σωματίδια ψευδαργύρου σε ποσοστό 5% w/w.
- Μήτρα αποτελούμενη από μίγμα εποξειδικής ρητίνης και σωματίδια ψευδαργύρου σε ποσοστό 10% w/w.
- Μήτρα αποτελούμενη από μίγμα εποξειδικής ρητίνης και σωματίδια ψευδαργύρου σε ποσοστό 20% w/w.
- Μήτρα αποτελούμενη από μίγμα εποξειδικής ρητίνης και σωματίδια ψευδαργύρου σε ποσοστό 30% w/w.
- Μήτρα αποτελούμενη από μίγμα εποξειδικής ρητίνης και σωματίδια ψευδαργύρου σε ποσοστό 40% w/w.

### ΔΟΚΙΜΙΑ ΜΕ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

- Μήτρα αποτελούμενη από μίγμα εποξειδικής ρητίνης και ίνες άνθρακα.
- Μήτρα αποτελούμενη από μίγμα εποξειδικής ρητίνης, σωματίδια ψευδαργύρου σε ποσοστό
   5% w/w και ίνες άνθρακα.
- Μήτρα αποτελούμενη από μίγμα εποξειδικής ρητίνης, σωματίδια ψευδαργύρου σε ποσοστό
   10% w/w και ίνες άνθρακα.
- Μήτρα αποτελούμενη από μίγμα εποξειδικής ρητίνης, σωματίδια ψευδαργύρου σε ποσοστό
   30% w/w και ίνες άνθρακα.

Παρακάτω παρατίθεται συγκεντρωτικός πίνακας που περιλαμβάνει τα σύνθετα υλικά που κατασκευάστηκαν (Πίνακας 2).

A/A	ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ- ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ (% w/w)	ΑΓΩΓΙΜΟ ΠΡΟΣΘΕΤΟ Zn (% w/w)	INEΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ( <b>15% v/v</b> )
1	100	-	-
2	95	5	-
3	90	10	-
4	80	20	-
5	70	30	-
6	60	40	-
7	100	-	NAI
8	95	5	NAI
9	90	10	NAI
10	80	20	NAI
11	70	30	NAI

Πίνακας 2. Συγκεντρωτικός πίνακας σύνθετων υλικών που κατασκευάστηκαν.

## ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΕΣ ΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΠΟΥ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΣΥΝΘΕΤΑ ΧΩΡΙΣ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ



Εικόνα 7. Μήτρα



Εικόνα 8. Μήτρα - 5% w/w Zn



Εικόνα 9. Μήτρα - 10% w/w Zn



Εικόνα 10. Μήτρα - 20% w/w Zn



Εικόνα 11. Μήτρα - 30% w/w Zn



Εικόνα 12. Μήτρα - 40% w/w Zn

### ΣΥΝΘΕΤΑ ΜΕ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ



Εικόνα 13. Μήτρα - Ίνες Άνθρακα



Εικόνα 14. Μήτρα - 5% w/w Zn - Ίνες Άνθρακα



Εικόνα 15. Μήτρα - 10% w/w Zn - Ίνες Άνθρακα



Εικόνα 16. Μήτρα - 20% w/w Zn - Ίνες Άνθρακα



Εικόνα 17. Μήτρα - 30% w/w Zn - Ίνες Άνθρακα

### 5.6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

Πρωτίστως, πριν την μελέτη των δοκιμίων αξίζει να σημειωθούν κάποιες παρατηρήσεις σχετικά με την πειραματική διαδικασία και τον τρόπο παραγωγής των δοκιμίων στο σύνολό τους.

Έτσι, λοιπόν, αρχικά αναφέρεται ότι κατά την διαδικασία προετοιμασίας των δοκιμίων και την τοποθέτησή τους μέσα στο καλούπι, αφού γίνει πρώτα η ανάμιξη των συστατικών, δηλαδή της απαιτούμενης ποσότητας εποξειδικής ρητίνης, σκληρυντή και Κόννεων ψευδαργύρου, αφήνεται το μίγμα σε ηρεμία μέχρι να φτάσει στον χρόνο ζελαρίσματος, δηλαδή τον χρόνο κατά τον οποίο αρχίζει να αυξάνεται το ιξώδες του και να γίνεται παχύρευστο. Η διαδικασία αυτή κρίνεται αναγκαία από τις συνθήκες του πειράματος και ιδιαίτερα στα δοκίμια με ίνες άνθρακα, όπου το καλούπι αποτελείται από πολυάριθμες εσοχές στις οποίες μπορεί να εγκλωβιστεί ρητίνη κατά την έγχυση του μίγματος και να μετατρέψει την διαδικασία αφαίρεσης των δοκιμίων μετά το πέρας του απαιτούμενου χρόνου θερμοπίεσης και στερεοποίησης ιδιαίτερα επίπονη. Από την άλλη, όμως, ενώ ο χρόνος ζελαρίσματος φτάνει τα 45 λεπτά από την στιγμή που θα αφεθεί το μίγμα σε ηρεμία μετά την ανάμιξη των πρώτων υλών, ο χρόνος σκλήρυνσης του δοκιμίου δεν είναι παρά μόλις 15 λεπτά αργότερα, γεγονός που καθιστά αναγκαστικά την προετοιμασία των δοκιμίων και την τοποθέτηση του καλουπιού στην θερμοπρέσα πολύ γρήγορη. Επιπλέον, δεν μπορεί να αγνοηθεί το γεγονός ότι, το πρόγραμμα θερμοπίεσης είναι υψίστης σημασίας καθώς εξασφαλίζει την επιτυχημένη παραγωγή του σύνθετου 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 οι ίνες άνθρακα είναι ήδη μερικώς σκληρυμένες όταν τοποθετούνται στην πρέσσα, σε αντίθεση με τα ενδιάμεσα στρώματα ρητίνης.

- 🖊 Όσον αφορά τα σύνθετα υλικά χωρίς ίνες άνθρακα παρατηρήθηκαν τα εξής:
- Τα πρώτα δοκίμια συνθέτων χωρίς κόκκους πρόσθετου-ψευδαργύρου είναι διαφανή παρουσιάζουν, όμως, στα άκρα τους αστοχία υλικού, δηλαδή κενές περιοχές από υλικό. Στην επανάληψη του πειράματος, τα δοκίμια που παρήχθησαν ήταν διαφανή, πολύ ελαφρώς κιτρινωπά, χωρίς περιοχές κενών φυσαλίδων.
- Τα σύνθετα με ποσοστό 5% w/w Zn παρουσιάζουν ένα γκρι χρώμα, καθώς όμως το ποσοστό των Κόννεων είναι πολύ μικρό, η κατανομή τους είναι διάσπαρτη με αποτέλεσμα να εμφανίζει μια ελάχιστη διαφάνεια.
- Τα σύνθετα με ποσοστό 10% w/w Zn είναι έντονου γκρι χρώματος, συμπαγή, ενώ παράλληλα παρατηρείται εμφάνιση γυαλάδας.
- Τα δοκίμια με ποσοστά 20% w/w, 30% w/w και 40% w/w Zn εμφανίζουν τα ίδια ακριβώς χαρακτηριστι-κά με εμφάνισης με το ποσοστό 10% w/w Zn.

Συγκεντρωτικά, λοιπόν, τα δοκίμια αυτής της μορφής έχουν λεία επιφάνεια σε όλες τους τις πλευρές, ενώ όσο αυξάνεται το ποσοστό του πρόσθετου, μεταλλικών κόννεων ψευδαργύρου, το χρώμα τους γίνεται ολοένα και πιο σκούρο.

🖊 Όσον αφορά τα σύνθετα υλικά με ίνες άνθρακα παρατηρήθηκαν τα εξής:

- Τα δοκίμια με ίνες άνθρακα χωρίς προσθήκη πρόσθετου, Κόννεων ψευδαργύρου, είναι διαφανή. Οι επιφάνειές τους είναι λείες, όχι όμως στο βαθμό που παρατηρήθηκε αυτό στην προηγούμενη περίπτωση δοκιμίων.
- Τα δοκίμια με ίνες άνθρακα και ποσοστό 5% w/w σε πρόσθετο το οποίο εμφανίζει μία πολύ μικρή περιοχή αστοχίας.
- Τα δοκίμια με ίνες άνθρακα και ποσοστό 10% w/w, 20% w/w και 30% w/w σε πρόσθετο παρουσιάζουν ένα έντονο γκρι χρώμα ομοιόμορφα κατανεμημένο σε όλο τον όγκο τους, ενώ κατά διαστήματα εμφανίζουν επιφανειακό πορώδες ή αστοχία υλικού, κυρίως λόγω της διαδικασίας αφαίρεσής τους από το καλούπι. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό σε πρόσθετο, τόσο περισσότερη δυσκολία παρουσιάστηκε κατά την αφαίρεση του από το καλούπι και αυτό αποτυπώθηκε εμφανώς στα δοκίμια. Η δυσκολία αυτή, πιθανά να οφείλεται στο γεγονός ότι η παρουσία περισσότερου ποσοστού στο δοκίμιο

προκαλεί μια ανομοιογένεια υλικού και σε συνδυασμό με πιθανή μη πλήρη ανάμιξη κατά τόπους να οδηγεί στο παραπάνω φαινόμενο.

### 6. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

### 6.1. ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

### 6.1.1. ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Η πειραματική μέτρηση της πυκνότητας των δοκιμίων (d<sub>e</sub>) αποδίδεται από τον τύπο **m/V**. Έτσι, λοιπόν, τα δοκίμια, αφού πρώτα έχουν κοπεί σε μικρά παραλληλεπίπεδα τεμάχια, έχουν ζυγισθεί (m) και έχει υπολογισθεί ο όγκος τους (V) μας δίνουν την τιμή της πυκνότητας πειραματικά. Έχει παρατηρηθεί πως η πιο ακριβής μέθοδος για τον υπολογισμό της πυκνότητας είναι αφού το δοκίμιο έχει λάβει την προκαθορισμένη γεωμετρική μορφή του. Το σφάλμα της μεθόδου είναι σταθερό και αντιστοιχεί στο ±2 %.

#### 6.1.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΧΟΛΙΑ

Η θεωρητικά υπολογισμένη πυκνότητα των συνθέτων αποτελούμενων από εποξειδική ρητίνη-πρόσθετο Zn, υπολογίζεται από τον τύπο εύρεσης πυκνότητας μιγμάτων.Δηλαδή, για την περίπτωση των δοκιμίων χωρίς ίνες άνθρακα ισχύει :

$$d_t = (1 - V_P) d_m + V_p d_p$$
 (Σχέση 1)

,όπου ο δείκτης m αντιστοιχεί στην μήτρα και ο δείκτης p στα σωματίδια του πρόσθετου. Επίσης, V =όγκος και d=πυκνότητα.

Μετέπειτα, υπολογίζεται το πορώδες βάσει του τύπου :

$$τ = [ (d_t - d_e) / d_t ]^{-100}$$
(Σχέση 2)

, όπου de είναι η πειραματική μέτρηση της πυκνότητας. Συγκεντρωτικά παραδίδονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 3).

ΔΟΚΙΜΙΑ ΧΩΡΙΣ ΙΝΕΣ								
A/A	Πολυμερές- Εποξειδική Ρητίνη (% w/w)	Αγώγιμο Πρόσθετο- Ζn (% w/w)	Πολυμερές- Εποξειδική Ρητίνη (% v/v)	Αγώγιμο Πρόσθετο- Ζn (% v/v)	d <sub>m</sub> (gr/cm <sup>3</sup> )	d <sub>P</sub> (gr/cm <sup>3</sup> )	d <sub>t</sub> (gr/cm <sup>3</sup> )	
1	100	-	100	-	1.3	-	1.3	
2	95	5	99.05	0.95	1.3	7.14	1.36	
3	90	10	98.02	1.98	1.3	7.14	1.42	
4	80	20	95.65	4.35	1.3	7.14	1.55	
5	70	30	92.76	7.24	1.3	7.14	1.72	
6	60	40	89.18	10.82	1.3	7.14	1.93	

Πίνακας 3α. Θεωρητική μέτρηση της πυκνότητας (dt).

### ΔΟΚΙΜΙΑ ΜΕ ΙΝΕΣ

A/A	Πολυμερές- Εποξειδική Ρητίνη (% w/w)	Αγώγιμο Πρόσθετο- Ζn (% w/w)	Ίνες άνθρακα (15 %v/v)	Πολυμερές- Εποξειδική Ρητίνη (% v/v)	Αγώγιμο Πρόσθετο- Ζn (% v/v)	d <sub>m</sub> (gr/cm <sup>3</sup> )	d <sub>P</sub> (gr/cm <sup>3</sup> )	d <sub>t</sub> (gr/cm <sup>3</sup> )
1	100	-	NAI	85	-	1.3	-	1.37
2	95	5	NAI	84.19	0.81	1.3	7.14	1.42
3	90	10	NAI	83.31	1.69	1.3	7.14	1.47
4	80	20	NAI	81.3	3.7	1.3	7.14	1.59
5	70	30	NAI	78.85	6.2	1.3	7.14	1.73

Παρακάτω παρατίθενται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της θεωρητικής μέτρησης της πυκνότητας των δοκιμίων. Συγκεκριμένα:




Από το παραπάνω σχεδιάγραμμα για την θεωρητική τιμή των πυκνοτήτων των συνθέτων με ίνες και χωρίς ίνες άνθρακα παρατηρείται πως μετά το ποσοστό του 5 % w/w Zn τα δοκίμια χωρίς ίνες άνθρακα παρουσιάζουν αυξημένη πυκνότητα υλικού συγκριτικά με αυτά χωρίς τις ίνες. Η μεγαλύτερη διαφορά τιμών παρατηρείται στο ποσοστό των 10 % w/w σε ψευδαργύρο. Στην συνέχεια, είναι φανερό πως η διαφορά αυτή μειώνεται αισθητά, ενώ οι δύο κατηγορίες τιμών συμπίπτουν στην περιοχή του 20 % w/w σε ποσοστό.

		ΔΟΚΙΜΙΑ ΧΩΡΙΣ	ΙΝΕΣ		
A/A	Πολυμερές- Εποξειδική Ρητίνη (% w/w)	Αγώγιμο Πρόσθετο-Ζn (% w/w)	V=Ολικός           Όγκος           (cm³)	m=Mάζα (gr)	d <sub>e</sub> (gr/cm <sup>3</sup> )
1	100	-	0.592	0.6	1.014
2	95	5	0.196	0.2	1.02
3	90	10	0.751	0.9	1.198
4	80	20	1.793	2.4	1.339
5	70	30	0.800	1.1	1.375
6	60	40	0.846	1.5	1.773
		<b>AOKIMIA ME I</b>	ΝΕΣ	•	
1	100	-	0.960	1.2	1.209
2	95	5	0.782	1	1.298
3	90	10	1.026	1.3	1.3145
4	80	20	0.952	1.4	1.4178
5	70	30	0.823	1.3	1.589

Πίνακας 4. Πειραματική μέτρηση της πυκνότητας.

Παρακάτω παρατίθεται συγκεντρωτικός πίνακας των τιμών της πειραματικά μετρούμενης πυκνότητας του συνόλου των δοκιμίων. Συγκεκριμένα :





Από το παραπάνω σχεδιάγραμμα για την πειραματική τιμή των πυκνοτήτων των συνθέτων με ίνες και χωρίς ίνες άνθρακα παρατηρείται πως αρχικά και για το σύνθετο με την σκέτη μήτρα, χωρίς δηλαδή την προσθήκη μεταλλικών Κόννεων και για τις δύο περιπτώσεις, οι τιμές των πυκνοτήτων συγκλίνουν. Στην συνέχεια, όμως, είναι εμφανές πως τα δοκίμια με τις ίνες άνθρακα αποκλίνουν σημαντικά από τα δοκίμια χωρίς τις ίνες. Τα δοκίμια με ίνες έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα για όλα τα ποσοστά προστιθέμενου ψευδαργύρου,

Από τους παραπάνω πίνακες και βάσει των **Σχέσεων 1** και **2** προκύπτουν οι παρακάτω τιμές για την θεωρητική και πειραματική τιμή για το σύνολο των δοκιμίων.

	ΔΟΚΙΜΙΑ ΧΩΡΙΣ ΙΝΕΣ					
A/A	Πολυμερές- Εποξειδική Ρητίνη (% w/w)	Αγώγιμο Πρόσθετο-Ζn (% w/w)	d <sub>t</sub> =θεωρητική τιμή πυκνότητας (gr/cm <sup>3</sup> )	d <sub>e</sub> =πειραματική τιμή πυκνότητας (gr/cm <sup>3</sup> )	τ =πορώδες %	
1	100	-	1.3	1.01	22.0	
2	95	5	1.36	1.02	24.7	
3	90	10	1.42	1.20	15.4	
4	80	20	1.56	1.34	13.9	
5	70	30	1.72	1.38	20.2	
6	60	40	1.93	1.77	8.2	
			ΔΟΚΙΜΙΑ ΜΕ ΙΝ	EΣ		
A/A	Πολυμερές- Εποξειδική Ρητίνη (% w/w)	Αγώγιμο Πρόσθετο-Ζn (% w/w)	d <sub>t</sub> =θεωρητική τιμή πυκνότητας (gr/cm <sup>3</sup> )	d <sub>e</sub> =πειραματική τιμή πυκνότητας (gr/cm <sup>3</sup> )	τ=πορώδες %	
1	100	-	1.37	1.40	11.8	
2	95	5	1.42	1.41	8.4	
3	90	10	1.47	2.14	10.5	

Πίνακας 5. Συγκεντρωτικός πίνακας δεδομένων

4	80	20	1.59	2.21	10.6
5	70	30	1.73	2.43	8.1

Συγκεντρωτικά για το πορώδες των δοκιμίων, το παρακάτω διάγραμμα, Σχήμα 3, δίνει την κλιμάκωση των τιμών για τις υποπεριπτώσεις δοκιμίων. Γίνεται φανερό πως τα δοκίμια χωρίς ίνες άνθρακα έχουν μεγαλύτερο % πορώδες, με μέση τιμή περί το 17.4 %, ενώ η μέση τιμή του % πορώδους των δοκιμίων με ίνες άνθρακα κυμαίνεται στο 9.9 % περίπου.

Συγκεκριμένα το μέσο πορώδες για δοκίμιο χωρίς ίνες άνθρακα με ποσοστό 10 % w/w σε Zn παρουσιάζει μείωση κατά 30 % από το αντίστοιχο δοκίμιο αποτελούμενο απο σκέτη εποξειδική μήτρα, ενώ το σύνθετο με ποσοστό 40 % w/w Zn εμφανίζει περαιτέρω μείωση απο το πρώτο, με 10 % w/w, κατά 46.7 %. Αντίστοιχα, για τα δοκίμια με ίνες άνθρακα σύνθετο υλικό με 10 % w/w Zn εμφανίζει μείωση 11 % συγκριτικά με το σύνθετο υλικό αποτελούμενο από σκέτη εποξειδική μήτρα, ενώ, τέλος, το ποσοστό του 30 % w/w Zn παρουσιάζει περαιτέρω μείωση πορώδους κατά 22.8 % από το πρώτο είδος δοκιμίου.

Το παρατηρούμενο αποτέλεσμα μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι στην περίπτωση των δοκιμίων με ίνες άνθρακα το 15% v/v καταλαμβάνεται από συμπαγές μέσο, δηλαδή τις ίνες άνθρακα, γεγονός που οδηγεί σε καλύτερη πρόσφυση του μίγματος. Επίσης, εκτός των άλλων, η μορφοποίηση του συνθέτου γίνεται σε καλούπι που έχει ανοικτές οπές στα πλάγια. Έτσι, κατά την συμπίεση διαφεύγει υλικό και δεν εγκλωβίζεται αέρας, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του καλουπιού με τις πλάκες μολύβδου.



Σχήμα 3. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μετρήσεων % πορώδους -% w/w ποσοστού Zn.

### 6.2. ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

#### 6.2.1. ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Η μέτρηση της σκληρότητας των δοκιμίων έγινε βάσει του προτύπου ASTM D2240 με χρήση μετρητή σκληρότητας "Shore D durometer", ενώ το σφάλμα της μέτρησης είναι σταθερό στο  $\pm 2$ %.

#### 6.2.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΧΟΛΙΑ

Στον παρακάτω πίνακα δίδονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων σκληρότητας τόσο για τα δοκίμια χωρίς, όσο και για αυτά με ίνες άνθρακα.

ΔΟΚΙΜΙΑ ΧΩΡΙΣ ΙΝΕΣ						
A/A	Πολυμερές- Εποξειδική Ρητίνη (% w/w)	Αγώγιμο Πρόσθετο- Ζn (% w/w)	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	Μέτρηση 3	Μέσος Όρος
1	100	-	48	49	47	48
2	95	5	52	60	48	53
3	90	10	64	61	40	55
4	80	20	55	66	54	58
5	70	30	53	66	68	62
	ΔΟΚΙΜΙΑ ΜΕ ΙΝΕΣ					
A/A	Πολυμερές- Εποξειδική Ρητίνη (% w/w)	Αγώγιμο Πρόσθετο- Zn (% w/w)	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	Μέτρηση 3	Μέσος Όρος
1	100	-	62	60	63	62
2	95	5	74	72	78	75
3	90	10	73	76	84	77
4	80	20	83	81	84	83
5	70	30	83	82	84	83
	70	50	05	02	04	05

Πίνακας 6. Μετρήσεις σκληρότητας.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα συγκεντρωτικά σε διάγραμμα ποσοστού % του ψευδαργύρου-τιμής μέτρησης σκληρότητας.



Από το παραπάνω διάγραμμα γίνεται φανερό πως η σκληρότητα των δοκιμίων με τις ίνες είναι μεγαλύτερη για όλες τις αναλογίες πρόσθετου σε σχέση με τα σύνθετα χωρίς ίνες. Αυτό εξηγείται λόγω της ενίσχυσης του δοκιμίου από τις ίνες άνθρακα (υλικό με μεγάλη σκληρότητα).

Συγκεκριμένα, το δοκίμιο χωρίς ίνες άνθρακα και για ποσοστό 10 % w/w Zn παρουσιάζει αύξηση σκληρότητας κατά 14.5 % από το δοκίμιο με σκέτη εποξεική ρητίνη, ενώ για το ποσοστό του 40 % w/w Zn η σκληρότητα αυξάνεται κατά 12.7 %. Από την άλλη μεριά, για τα σύνθετα υλικά με ίνες άνθρακα το δοκίμιο με 10 % w/w Zn παρουσιάζει αύξηση της σκληρότητας κατά 24.2 % από το δοκίμιο με σκέτη εποξειδική ρητίνη και η αύξηση αυτή συνεχίζεται μέχρι και το ποσοστό του 30 % w/w Zn κατά 14.3 %.

# 7. ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

# 7.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Στις δοκιμές σε κάμψη και διάτμηση χρησιμοποιήθηκε ένα ειδικό δυναμόμετρο, το οποίο με την άσκηση πίεσης μετρά σε αναλογική ένδειξη την προκύπτουσα παραμόρφωση" δηλαδή το βέλος κάμψης. Το αποτέλεσμα είναι υποπολλαπλασιασμένο με τον αριθμό πέντε και αντιστοιχεί σε δύναμη που δίνεται σε πίνακα από τον κατασκευαστή του οργάνου. Στο Σχήμα 5 που ακολουθεί αναπαρίσταται η αρχή μέτρησης γραφικά.



Schur 5. Métrhush the antoche se diátmush kai kámuh me to belómetro .

Με γκρι χρώμα απεικονίζεται το δοκίμιο, και με βυσσινί οι στήλες έδρασης. Για κάμψη, η απόσταση μεταξύ τους είναι 100 χιλιοστά και για διάτμηση 10 χιλιοστά.

Οι τιμές που δίνονται από τον κατασκευαστή για την αναγωγή των μετρήσεων είναι οι ακόλουθες :

A/A	Δύναμη σε Nt	Τιμή Παραμόρφωσης
1	0	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	257.0
10	4500	290.8
11	5000	324.6

Πίνακας 7. Αντιστοίχιση δύναμης (N) σε τιμή παραμόρφωσης του οργάνου



Σχήμα 6. Καμπύλη βαθμονόμησης

Για να υπολογιστεί η δύναμη (φορτίο), πολλαπλασιάζεται η ένδειξη του οργάνου επί πέντε και λαμβάνεται από τον πίνακα η τιμή της δύναμης με παρεμβολή. Αν παίρνουμε από μέτρηση ένδειξη εκτός πίνακα, τότε υπολογίζουμε τη δύναμη πάλι με γραμμική παρεμβολή. Με βάση τα γεωμετρικά δεδομένα των δοκιμίων και την τιμή του φορτίου την στιγμή της θραύσης (Ρμεγ), υπολογίζονται κατά τα γνωστά οι μέγιστες τάσεις (όρια αντοχής) σε κάμψη και διάτμηση.

### 7.2. ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΚΑΜΨΗ

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ακολουθεί τα πρότυπα κατά ASTM D 790-71 ή DIN EN ISO 178 ή DIN 53 452. Τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν είχαν μήκος 21 cm, πλάτος 1,7 cm και 1 cm για τα μεγάλα και τα μικρά δοκίμια, αντίστοιχα, ενώ το πάχος δεν ήταν σταθερό. Για τον υπολογισμό της αντοχής σε κάμψη χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος τριών σημείων, όπου το φορτίο F ασκείται στο μέσο της απόστασης των σημείων στήριξης 1. Η απόσταση μεταξύ των σημείων στήριξης ήταν 10 cm. Η δύναμη μετριόταν με δυναμόμετρο ακριβείας 9.81 N και το βέλος της κάμψης με βελόμετρο ακριβείας εκατοστού του mm.

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

$$σ_{\mathbf{B}} = \frac{3F \max}{2bd^2} l$$
 (Σχέση 3)

όπου:

 $\sigma_B$ : η μέγιστη αντοχή σε κάμψη (N/mm<sup>2</sup>)  $F_{max}$ : το μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο που αντέχει το δοκίμιο (N) 1: η απόσταση των σημείων στήριξης (mm) b: το πάχος του δοκιμίου (mm) d: το πάχος του δοκιμίου (mm)

#### 7.3. ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΔΙΑΤΜΗΣΗ

Η δοκιμή της αντοχής σε διάτμηση έγινε βάση της μέτρησης 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 Τ. Η μέθοδος αυτή αφορά τον υπολογισμό της διαστρωματικής διάτμησης. Τα δοκίμια που μετρήθηκαν είχαν μήκος 21 cm, πλάτος 1.7 cm αφού εδώ χρησιμοποιούνται μόνο τα μεγάλα δοκίμια και μεταβλητό πάχος. Έτσι, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, η μέθοδος αυτή αντιστοιχεί σε αυτή της κάμψης τριών σημείων, με τη μόνη διαφορά ότι τα σημεία στήριξης απέχουν πολύ μικρότερη απόσταση μεταξύ τους, περίπου 10 mm.

Η διαστρωματική διατμητική αντοχή σύμφωνα με το πρότυπο, δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\tau_{\rm B} = \frac{0.75F \max}{bd} \qquad (\Sigma \chi \acute{\epsilon} \sigma \eta \, 4)$$

όπου:

τ<sub>B</sub>: η μέγιστη διαστρωματική διάτμηση τάση (N/mm<sup>2</sup>)
F<sub>max</sub>: το μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο που αντέχει το δοκίμιο (N)
b: το πάχος του δοκιμίου (mm)
d: το πάχος του δοκιμίου (mm)

Σημειώνεται ότι υπέστησαν δοκιμή αντοχής σε κάμψη και διάτμηση τουλάχιστον 3 δοκίμια από κάθε περίπτωση για αποφυγή σφάλματος.

### 7.4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Πριν παρατεθούν τα αποτελέσματα των μηχανικών μετρήσεων των συνθέτων υλικών είναι χρήσιμο να αναφερθούν οι μονάδες σύμφωνα με τις οποίες μετράται η μηχανική αντοχή σε κάμψη και διάτμηση.

Η συνήθης μονάδα μέτρησης είναι το N/mm<sup>2</sup>, το οποίο ταυτίζεται με το MPa που είναι η περισσότερο χρησιμοποιούμενη μονάδα μέτρησης σε αυτές τις περιπτώσεις.

### Επίδραση αναλογίας πρόσθετου υλικού στις μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών χωρίς ίνες άνθρακα.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 8) παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι τιμές των μηχανικών μετρήσεων (αντοχή σε κάμψη) των συνθέτων υλικών που κατασκευάστηκαν χωρίς ίνες άνθρακα.

A/A	Πολυμερές- Εποξειδική Ρητίνη (% w/w)	Αγώγιμο Πρόσθετο-Zn (% w/w)	ΑΝΤΟΧΉ ΣΕ ΚΑΜΨΗ (MPa)
1	100	-	64.1
2	95	5	61.8
3	90	10	58.1
4	80	20	57.6
5	70	30	45.4
6	60	40	44.3

Πίνακα 8. Μηχανικές ιδιότητες (αντοχή σε κάμψη) συνθέτων χωρίς ίνες άνθρακα.

Τα σύνθετα υλικά χωρίς ίνες άνθρακα για το ποσοστό του 10 % w/w Zn εμφανίζουν μείωση της αντοχής τους σε κάμψη κατά 9.4 % από το σύνθετο υλικό αποτελούμενο από σκέτη εποξεική μήτρα. Η περαιτέρω μείωση της τιμής της αντοχής σε κάμψη είναι εμφανής σε μεγαλύτερα ποσοστά και συγκεκριμένα για το σύνθετο με 40 % w/w Zn αντιστοιχεί στην τιμή του 23.75 % από την αντίστοιχη για 10 % w/w Zn.

Στην συνέχεια, αποδίδεται σχηματικά η αντοχή σε κάμψη των δοκιμίων σε διάγραμμα πίεσης-ποσοστού% σε ψευδάργυρο.



**Σχήμα 7.** Αντοχή σε κάμψη συνθέτων υλικών ,χωρίς ίνες άνθρακα ,και πρόσθετο Κόννεων ψευδαργύρου σε διαφορετικά ποσοστά.

Παρακάτω παρατίθεται ο συγκεντρωτικός πίνακας (Πίνακας 9) των μηχανικών ιδιοτήτων (αντοχή σε διάτμηση) των συνθέτων υλικών που κατασκευάστηκαν, και σε αυτή την περίπτωση, χωρίς ίνες άνθρακα.

A/A	Πολυμερές- Εποξειδική Ρητίνη (% w/w)	Αγώγιμο Πρόσθετο-Ζn (% w/w)	ΑΝΤΟΧΉ ΣΕ ΔΙΑΤΜΗΣΗ (MPa)
1	100	-	11.9
2	95	5	10.7
3	90	10	9.6
4	80	20	9.6
5	70	30	6.8
6	60	40	6.8

Πίνακα 9. Μηχανικές ιδιότητες (αντοχή σε διάτμηση) συνθέτων χωρίς ίνες άνθρακα.

Τα σύνθετα υλικά χωρίς ίνες άνθρακα για το ποσοστό του 10 % w/w Zn εμφανίζουν μείωση της αντοχής τους σε διάτμηση κατά 19.3 % από το σύνθετο υλικό αποτελούμενο από σκέτη εποξεική μήτρα. Η περαιτέρω μείωση της τιμής της αντοχής σε κάμψη είναι εμφανής σε μεγαλύτερα ποσοστά και συγκεκριμένα για το σύνθετο με 40 % w/w Zn αντιστοιχεί στην τιμή του 29.2 % από την αντίστοιχη για 10 % w/w Zn.

Στην συνέχεια, αποδίδεται σχηματικά η αντοχή σε διάτμηση των δοκιμίων σε διάγραμμα πίεσης-ποσοστού% σε ψευδάργυρο.



Σχήμα 8. Αντοχή σε διάτμηση συνθέτων υλικών ,χωρίς ίνες άνθρακα ,και πρόσθετο κόννεων ψευδαργύρου σε διαφορετικά ποσοστά.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα, και τα σχήματα που αποδόθηκαν από αυτά γίνεται φανερό πως με την αύξηση του ποσοστού του πρόσθετου στο σύνθετο η αντοχή του σε κάμψη και εφελκυσμό μειώνεται, όπως ήταν αναμενόμενο. Στις μετρήσεις σε κάμψη ,διακρίνεται μια

ομοιογένεια τιμών στα ποσοστά 10 % w/w - 20 % w/w και 30 % w/w - 40 % w/w αντίστοιχα. Αξιοσημείωτο είναι, επίσης, το γεγονός ότι η αντοχή σε διάτμηση για τα δοκίμια παρουσιάζει τιμές σαφώς μικρότερες σε σχέση με την αντοχή σε εφελκυσμό για τα ίδια δοκίμια.

### Επίδραση αναλογίας πρόσθετου υλικού στις μηγανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών με ίνες άνθρακα.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 10) παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι τιμές των μηχανικών μετρήσεων (αντοχή σε κάμψη) των συνθέτων υλικών που κατασκευάστηκαν με ίνες άνθρακα.

A/A	Πολυμερές- Εποξειδική Ρητίνη (% w/w)	Αγώγιμο Πρόσθετο-Ζn (% w/w)	ΑΝΤΟΧΉ ΣΕ ΚΑΜΨΗ ( <b>MP</b> a)
1	100	-	424.3
2	95	5	394.5
3	90	10	387.4
4	80	20	385.2
5	70	30	379.4

Πίνακα 10. Μηχανικές ιδιότητες (αντοχή σε κάμψη) συνθέτων με ίνες άνθρακα (15% v/v).

Τα σύνθετα υλικά με ίνες άνθρακα για το ποσοστό του 10 % w/w Zn εμφανίζουν μείωση της αντοχής τους σε κάμψη κατά 8.7 % από το σύνθετο υλικό αποτελούμενο από σκέτη εποξεική μήτρα. Η περαιτέρω μείωση της τιμής της αντοχής σε κάμψη είναι εμφανής σε μεγαλύτερα ποσοστά και συγκεκριμένα για το σύνθετο με 40 % w/w Zn αντιστοιχεί στην τιμή του 2.1% από την αντίστοιχη για 10 % w/w Zn.

Στην συνέχεια, αποδίδεται σχηματικά η αντοχή σε κάμψη των δοκιμίων σε διάγραμμα πίεσης-ποσοστού% σε ψευδάργυρο.



**Σχήμα 9.** Αντοχή σε κάμψη συνθέτων υλικών με ίνες άνθρακα (15% v/v) και πρόσθετο Κόννεων ψευδαργύρου σε διαφορετικά ποσοστά.

Παρακάτω παρατίθεται ο συγκεντρωτικός πίνακας (Πίνακας 11) των μηχανικών ιδιοτήτων (αντοχή σε διάτμηση) των συνθέτων υλικών που κατασκευάστηκαν, και σε αυτή την περίπτωση, με ίνες άνθρακα.

A/A	Πολυμερές- Εποξειδική Ρητίνη (% w/w)	Αγώγιμο Πρόσθετο-Zn (% w/w)	ΑΝΤΟΧΉ ΣΕ ΔΙΑΤΜΗΣΗ (MPa)
1	100	-	26.3
2	95	5	25.0
3	90	10	24.3
4	80	20	23.3
5	70	30	22.2

Πίνακα 11. Μηχανικές ιδιότητες (αντοχή σε διάτμηση) συνθέτων με ίνες άνθρακα (15% v/v).

Τα σύνθετα υλικά με ίνες άνθρακα για το ποσοστό του 10 % w/w Zn εμφανίζουν μείωση της αντοχής τους σε διάτμηση κατά 7.6 % από το σύνθετο υλικό αποτελούμενο από σκέτη εποξεική μήτρα. Η περαιτέρω μείωση της τιμής της αντοχής σε κάμψη είναι εμφανής σε μεγαλύτερα ποσοστά και συγκεκριμένα για το σύνθετο με 40 % w/w Zn αντιστοιχεί στην τιμή του 8.6 % από την αντίστοιχη για 10 % w/w Zn.

Στην συνέχεια, αποδίδεται σχηματικά η αντοχή σε διάτμηση των δοκιμίων σε διάγραμμα πίεσης-ποσοστού% σε ψευδάργυρο.



Σχήμα 10. Αντοχή σε διάτμηση συνθέτων υλικών με ίνες άνθρακα (15% v/v) και πρόσθετο κόννεων ψευδαργύρου σε διαφορετικά ποσοστά.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα, και τα σχήματα που αποδόθηκαν από αυτά γίνεται φανερό πως με την αύξηση του ποσοστού του πρόσθετου στο σύνθετο η αντοχή του κάμψη και σε αυτήν την περίπτωση δοκιμίων μειώνεται , όπως ήταν αναμενόμενο. Αξιοσημείωτο, εδώ, είναι το γεγονός ότι η αντοχή σε κάμψη παρουσιάζει τιμές πολλαπλάσιες από τις αντίστοιχες τιμές αντοχής σε διάτμηση για τα δοκίμια χωρίς ίνες άνθρακα. Επίσης, από το πέρασμα του δοκιμίου με σκέτη μήτρα και ίνες άνθρακα στο πρώτο ποσοστό πρόσθετου, αυτό του 5%, παρατηρείται μια απότομη μείωση, η οποία όμως δεν παρατηρείται στα υπόλοιπα ποσοστά, τα οποία αντιθέτως εμφανίζουν μια σχετικά ομαλή και σταδιακή μείωση τιμών με μικρό βήμα.

Από την άλλη, η αντοχή των δοκιμίων σε διάτμηση παρουσιάζει ,και εδώ, σχεδόν διπλάσιες τιμές για τα αντίστοιχα είδη δοκιμίων χωρίς ίνες κατά την μέτρηση της αντοχής σε διάτμηση.

# 8. ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΣΕ ΣΥΝΕΧΕΣ ΡΕΥΜΑ

### 8.1. ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Σύμφωνα με τον νόμο του Ohm, η αντίσταση ενός υλικού ισούται με τον λόγο της εφαρμοζόμενης τάσης V ως προς τη ένταση του ρεύματος Ι, η οποία ισούται με την ποσότητα του ρεύματος Q που μεταφέρεται στη μονάδα του χρόνου t, διαμέσου του υλικού:

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι ίση με την αντίστροφη τιμή της ηλεκτρικής αντίστασης R:

$$\sigma = 1 / R$$
 (Σχέση 6)

Η ηλεκτρική αντίσταση των διαφόρων υλικών κυμαίνεται σε μια περιοχή τιμών λόγω των διαφορετικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των υλικών αυτών. Προκειμένου, λοιπόν, να μειωθούν τα σφάλματα στις μετρήσεις είναι απαραίτητο, η αντίσταση να μετράται με διαφορετικές τεχνικές. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι περιοχές μέτρησης των σημαντικότερων τεχνικών μέτρησης αντιστάσεων (Πίνακας 12):





Η μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης μπορεί να γίνει είτε στο συνολικό όγκο είτε την επιφάνεια του μετρούμενου υλικού. Η πρώτη περίπτωση αναφέρεται σε αντίσταση διατομής ή γραμμική αντίσταση, ενώ η δεύτερη αναφέρεται σε επιφανειακή αντίσταση. Στα ημιαγώγιμα και μονωτικά υλικά αναμένεται αυτά τα δύο είδη αντιστάσεων να είναι πολύ διαφορετικά μεταξύ τους.

#### Ειδική αντίσταση διέλευσης

Η ειδική αντίσταση διέλευσης δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$P=V \cdot A/I \cdot h$$
 (Σχέση 7)

Όπου Α είναι η επιφάνεια μέτρησης και h είναι η απόσταση των ηλεκτροδίων. Στην ηλεκτροτεχνία για την ειδική αντίσταση υπάρχουν δύο διαφορετικές μονάδες μέτρησης. Στους μεταλλικούς αγωγούς η μονάδα μέτρησης που χρησιμοποιείται είναι:

#### $\rho = \underline{avtistash} \delta \underline{iatom}$ [Ω·mm<sup>2</sup>/mm] (Σχέση 8)

μήκος

,ενώ στα μη μεταλλικά υλικά (π.χ. πολυμερή) η ειδική αντίσταση μετράται ως:

# $\rho_{\rm D} = \underline{avtiσtaση} \cdot \epsilon \pi i \phi aveia \qquad [\Omega \cdot cm^2/cm] \qquad (\Sigma \chi \epsilon \sigma \eta 9)$ απόσταση ηλεκτροδίων

Επομένως η ειδική αγωγιμότητα σ ισούται με το αντίστροφο της ειδικής αντίστασης  $\rho_D$  και μετριέται σε μονάδες  $\Omega^{-1}$ ·cm<sup>-1</sup> ή S/cm.

#### Αντίσταση επιφάνειας

Όταν η μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης γίνεται στην επιφάνεια του μετρούμενου υλικού τότε η αναφερόμενη αντίσταση είναι η επιφανειακή. Η επιφανειακή αντίσταση δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

ρ= <u>επιφανειακή αντίσταση· πλάτος ηλεκτροδίων</u> [Ω·m/m] (Σχέση 10) απόσταση ηλεκτροδίων

Η επιφανειακή αγωγιμότητα σ ισούται με το αντίστροφο της αντίστασης επιφάνειας :

σ=1 / ρ·l [Ω<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> ή S/·cm](Σχέση 11)

### 8.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω πειραματική διάταξη, η λειτουργία της οποίας αναφέρθηκε παραπάνω.



Σχήμα 10. Αρχή μέτρησης της αντίστασης διέλευσης

- α. Πηγή τάσης
- β. Διακόπτης
- γ. Μη προστατευόμενο ηλεκτρόδιο
- δ. Δοκίμιο
- ε. Προστατευτικός δακτύλιος
- στ. Προστατευμένο ηλεκτρόδιο

### 8.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### Επίδραση αναλογίας πρόσθετου υλικού στις ηλεκτρικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών χωρίς ίνες άνθρακα.

Παρατίθεται πίνακας με τα αποτελέσματα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τα δοκίμια χωρίς ίνες άνθρακα.

A/A	Πολυμερές- Εποξειδική Ρητίνη (% w/w)	Αγώγιμο Πρόσθετο-Zn (% w/w)	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (S/cm)
1	100	-	<b>1.30</b> <sup>-10-9</sup>
2	95	5	1.60 10-8
3	90	10	7.10 10-7
4	80	20	8.60 ·10 <sup>-7</sup>
5	70	30	1.60 10-6
6	60	40	2.50 10-6

Πίνακας 13. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των συνθέτων υλικών χωρίς ίνες άνθρακα για το ποσοστό του 10 % w/w Zn εμφανίζουν αύξηση από την τιμή των  $1.30 \cdot 10^{-9}$  S/cm για το σύνθετο με σκέτη εποξειδική ρητίνη στην τιμή των  $7.10 \cdot 10^{-7}$  S/cm για το ποσοστό των 10 % w/w Zn. Η αύξηση αυτή είνια χαρακτηριστικό και των υπολοίπως ποσοστών και συγκεκριμένα για αυτό του 40 % w/w Zn η τιμή της αγωγιμότητας είναι  $2.50 \cdot 10^{-6}$  S/cm.

### Επίδραση αναλογίας πρόσθετου υλικού στις ηλεκτρικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών με ίνες άνθρακα.

Παρατίθεται πίνακας με τα αποτελέσματα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τα δοκίμια χωρίς ίνες άνθρακα.

A/A	Πολυμερές- Εποξειδική Ρητίνη (% w/w)	Αγώγιμο Πρόσθετο-Zn (%w/w)	Ηλεκτρική αγωγιμότητα (S/cm)
1	100	-	1.00 '10 '9
2	95	5	1.10 10-8
3	90	10	1.30 '10'7
4	80	20	<b>9.80</b> ·10 <sup>-6</sup>
5	70	30	1.10 10-5

Πίνακας 14. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των συνθέτων υλικών με ίνες άνθρακα για το ποσοστό του 10 % w/w Zn εμφανίζουν αύξηση από την τιμή των **1.00**<sup>•</sup> **10**<sup>-9</sup> **S/cm** για το σύνθετο με σκέτη εποξειδική ρητίνη στην τιμή των **1.30**  $\cdot$ **10**<sup>-7</sup> **S/cm** για το ποσοστό των 10 % w/w Zn. Όσο το ποσοστό σε πρόσθετο αυξάνεται, τόσο αυξάνεται και η τιμή της αγωγιμότητας η οποία για το ποσοστό του 40 % w/w Zn αντιστοιχεί σε **1.10**  $\cdot$ **10**<sup>-5</sup> **S/cm**.

Και στις δύο περιπτώσεις δοκιμίων παρατηρείται μια μειούμενη ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία είναι εμφανώς μεγαλύτερη στην κατηγορία συνθέτων με ίνες άνθρακα.

Παρακάτω παρατίθενται τρία σχήματα τα οποία δίδουν συγκριτικά αποτελέσματα ποσοστού πρόσθετου Zn- ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τα δύο είδη συνθέτων (με – χωρίς ίνες άνθρακα).

### <u>А' МОРФН</u>



Σχήμα 11. Συγκριτικά αποτελέσματα ποσοστού πρόσθετου Zn –ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Λόγω της μεγάλης κλίμακας στην οποία αντιστοιχούν οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας καθώς αντιλαμβάνεται κανείς πως πρόκειται για διαφορά μεταξύ των ακραίων τιμών της τάξης μεγέθους των 10<sup>4</sup>. Γι' αυτό το λόγο λοιπόν και χρειάζεται να προστεθεί ένας ακόμη πίνακας ο οποίος θα καθιστά εμφανή τα πεδία τιμών των τριών πρώτον ζευγών τιμών :

Δοκίμια χωρίς ίνες	1.30 .10-9	1.60 10-8	7.10 10 -7
Δοκίμια με ίνες	1.00 10-9	1.10 10-8	1.30 10 -7

Συγκεκριμένα :



**Σχήμα 12.** Συγκριτικά αποτελέσματα ποσοστού πρόσθετου Zn –ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τα τρία πρώτα ζεύγη τιμών.

### <u>В' МОРФН ПІNAKA</u>



**Σχήμα 13.** Συγκριτικά αποτελέσματα ποσοστού πρόσθετου Zn –λογαριθμικής τιμής ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

### 8.4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

- ✓ Από τα δοθέντα δεδομένα, άλλα και από την γραφική παράσταση αυτών αντιλαμβάνεται κανείς πως η αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και για τα δύο είδη δοκιμίων είναι σχεδόν παράλληλη μέχρι το ποσοστό του 10 % w/w Zn.
- ✓ Επίσης, αρχικά τα δοκίμια χωρίς τις ίνες άνθρακα παρουσιάζουν, σε μικρή κλίμακα βέβαια, μια αυξημένη αγωγιμότητα για τα ίδια ποσοστά συγκριτικά με τις τιμές που παρουσιάζουν τα δοκίμια με τις ίνες άνθρακα. Το γεγονός αυτό φαίνεται να αντιστρέφεται στην περιοχή μεταξύ των ποσοστών 10% w/w -20% w/w. Η διάκριση αυτή θα γινόταν ίσως πιο αισθητή εάν είχε κατασκευαστεί ένα δοκίμιο στην περιοχή του 15% w/w περίπου.
- ✓ Τα δοκίμια χωρίς ίνες άνθρακα παρουσιάζουν απότομη αύξηση της αγωγιμότητάς τους για μικρά ποσοστά % w/w Zn.
- ✓ Στην συνέχεια, για την περίπτωση των συνθέτων με ίνες άνθρακα παρατηρείται ένα μέγιστο ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε ποσοστό 20 % w/w, το οποίο φαίνεται να ελαττώνεται για τα αμέσως επόμενα ποσοστά, αλλά αυτό να αντιστρέφεται όσο τα ποσοστά αυξάνουν. Οι δύο καμπύλες για ποσοστά μεγαλύτερα από 30 % w/w Zn συγκλίνουν.
- ✓ Αξιοσημείωτο, σε αυτό το σημείο, είναι το γεγονός ότι δεν είναι δυνατή η κατασκευή δοκιμίων με ίνες άνθρακα με ποσοστό μεγαλύτερο από 30 % w/w σε Zn, καθώς χάνουν την ποιότητα και την μορφολογία τους, αλλά και τις επιθυμητές ιδιότητες μηχανικών αντοχών και ηλεκτρικής αγωγιμότητας του πληρωτικού υλικού.

# 9. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΤΩΦΛΙΟΥ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

#### 9.1. ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΚΑΤΑΛΛΗΛΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ

Μία προσέγγιση στον υπολογισμό του κατωφλίου ηλεκτρικής αγωγιμότητας του αγώγιμου πρόσθετου μέσα σε μία μήτρα, έγινε από τον Bueche. Αυτός εφήρμοσε την θεωρία του Flory, του πολυμερικού ζελαρίσματος κατά την διαδικασία πολυμερισμού μικρών μορίων, καθένα από τα οποία έχει πολλαπλές ιδιότητες καθώς από την ιδιότητα του «μικρομορίου» αποκτά αυτήν του αγώγιμου μέσου. Συγκεκριμένα, εισήγαγε την αρχή ότι η αντίσταση ενός συνθέτου που αποτελείται από μη αγώγιμη μήτρα στην οποία έχει προστεθεί αγώγιμο μέσο ακολουθεί την παρακάτω ισότητα [4]:

$$\frac{\rho}{\rho_m} = \left[ 1 - V_p + V_p w_g \left( \frac{\rho_m}{\rho_p} \right) \right]^{-1}$$
(Extérn 12)

,όπου ρ,  $\rho_m$ ,  $\rho_p$  είναι μεταβλητές που αντιστοιχούν στην αντίσταση του συνθέτου, της μήτρας και του πρόσθετου αντίστοιχα,  $V_P$  είναι ο όγκος του πρόσθετου και, τέλος,  $w_g$  αντιστοιχεί στην αναλογία του πρόσθετου που συμβάλει στην δημιουργία ενός αγώγιμου συστήματος [4].

Πειραματικά αποδεικνύεται ότι η αγωγιμότητα συνθέτων με ίνες άνθρακα αυξάνεται σημαντικά ,όσο αυξάνεται το ποσοστό σε πρόσθετο πέραν του κατωφλίου "percolation threshold", στο οποίο και σχηματίζονται ενεργά μονοπάτια των Κόννεων ψευδαργύρου [4].

Οι κοντές ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται ως αγώγιμο μέσο σε μία πολυμερική μήτρα, ιδιαιτέρως την εποξειδική, με σκοπό να αυξήσει την ηλεκτρική αγωγιμότητα του σύνθετου υλικού. Οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά ως ενισχυτικό μέσο σε σύνθετα με μία ή πολλές κατευθύνσεις ενίσχυσης και όχι ως ηλεκτρικά αγώγιμο μέσο [4].

Ωστόσο η θεωρία του Flory δεν είναι έγκυρη στην περίπτωση που τα «μικρομόρια» αντικατασταθούν από «μακρομόρια». Είναι προφανές ότι οι ίνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διεξαγωγή του πειράματος δεν αντιστοιχούν σε «μικρομόρια», αλλά σε «μακρομόρια». Έτσι, λοιπόν,για την ομάδα των δοκιμίων αποτελούμενων από Εποξειδική ρητίνη-Ψευδάργυρο-Ινες Άνθρακα, το κατώφλι αγωγιμότητας δεν μπορεί να καθορισθεί βάσει της παραπάνω θεωρίας.

Εκτός από την προαναφερθείσα προσέγγιση, απλά μοντέλα που κάνουν χρήση μη αγώγιμης μήτρας αποδεικνύουν ότι η αγωγιμότητα, σ, ενός συστήματος εξαρτάται από την συγκέντρωση του αγώγιμου πληρωτικού, Vp

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{K} \left( V_p - V_{p,c} \right)^t$$

(Σχέση 13)

, ópou Vp,c eínai to ório tou «κατωφλίου αγωγιμότητας» , K και t eínai σταθερές του συστήματος και Vp $\geq$ Vp,c .

### 9.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ



Από τα δεδομένα για τις τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας προκύπτει το παρακάτω συγκεντρωτικό διάγραμμα για τα δύο είδη συνθέτων.

Σχήμα 14. Συγκριτικά αποτελέσματα ποσοστού πρόσθετου Zn –ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Η πειραματική καμπύλη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των συνθέτων χωρίς ίνες άνθρακα μας δίνει το μέγιστο του «κατωφλίου» στο 7 % w/w Zn περίπου, ενώ η αντίστοιχη καμπύλη για τα σύνθετα χωρίς ίνες άνθρακα μας δίνουν τιμή στο 5 % w/w Zn περίπου.

Η υπολογιστική μέθοδος δεν εφαρμόζεται στην δική μας πειραματική διαδικασία. Αναμένεται εφαρμογή της μελλοντικά για σύγκριση των αποτελεσμάτων.

### 9.3. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Συμπερασματικά, τα σύνθετα παρουσιάζουν μια σημαντική αύξηση της αγωγιμότητάς του με ελάχιστη προσθήκη μεταλλικών κόννεων αγώγιμου ψευδαργύρου, γεγονός που αποδεικνύει πως η σκόνη του πρόσθετου εισχωρεί μεταξύ παρακείμενων ινών άνθρακα δημιουργώντας έτσι αγώγιμα μονοπάτια μεταξύ των ινών άνθρακα και της μεταλλικής σκόνης. Από την άλλη, τα σύνθετα χωρίς ίνες άνθρακα παρουσιάζουν μεγαλύτερο πλατώ μετά το πέρας του σημείου κατωφλίου γεγονός που φανερώνει πως για το είδος αυτό του σύνθετου περαιτέρω αύξηση του ποσοστού του πρόσθετου δεν επιφέρει βελτίωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Συγκεκριμένα :

- Για τα σύνθετα που παρήχθησαν χωρίς ίνες άνθρακα το πέρασμα από τα δοκίμια με σκέτη εποξειδική μήτρα σε ποσοστό 5% w/w Zn επιφέρει αύξηση της αγωγιμότητας κατά μία τάξη μεγέθους.. Το ίδιο παρατηρείται και στα δοκίμια με ίνες άνθρακα.
- Το φαινόμενο αυτό συνεχίζεται για τα δοκίμια με λινες άνθρακα, δηλαδή άυξηση του ποσοστού σε 10% w/w Zn αυξάνει την αγωγιμότητα κατά μία τάξη μεγέθους περίπου. Αυτή η βαθμωτή αύξηση της αγωγιμότητας διακόπτεται για την περίπτωση των συνθέτων χωρίς ίνες καθώς αύξηση του ποσοστού σε 10 % w/w Zn προκαλεί αύξηση της αγωγιμότητας κατά τι λιγότερο από δύο τάξεις μεγέθους. Η ίδια απότομη αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας παρατηρείται και για τα δοκίμια με ίνες άνθρακα στην περίπτωση αύξησης του ποσοστού σε Zn από 10% σε 20% (w/w).
- Τέλος, το "percolation threshold" ή αλλιώς «κατώφλι αγωγιμότητας» για την περίπτωση συνθέτων χωρίς ίνες άνθρακα αντιστοιχεί στο ποσοστό 5 % Zn w/w, ενώ για την άλλη περίπτωση συνθέτων στο 7 % Zn w/w. Από κει και πέρα τα υλικά φαίνεται να έχουν την ίδια αντίδραση στην άυξηση του ποσοστού. Δηλαδή, για την αμέσως επόμενη ποσοστιαία σύνθεση παρατηρείται μείωση της αγωγιμότητας και μάλιστα αγγίζει τα όρια της τιμής της αγωγιμότητας της προηγούμενης κατηγορίας ποσοστού.

# 10. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

### 10.1. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε εργαστησιακή κατασκευή συνθέτων υλικών με ίνες άνθρακα (15 % v/v) – εποξειδική ρητίνη και μεταλλικές Κόννεις ψευδαργύρου, Zn σε περιεκτικότητες 0, 5, 10, 20, 30, 40 % w/w. Απο τις μετρήσεις των ηλεκτρικών και μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων υλικών, αλλά και της πυκνότητας και της σκληρότητας των δοκιμίων διεξήχθησαν τα παρακάτω συμπεράσματα.

### ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΙΣ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

#### 1) ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΧΩΡΙΣ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (αντοχή σε διάτμηση)

Η αύξηση του ποσοστού του πρόσθετου στο σύνθετο επιφέρει μείωση της αντοχής σε διάτμηση όπως ήταν αναμενόμενο. Στις μετρήσεις σε διάτμηση παρατηρείται μια σχεδόν στασιμότητα των τιμών στις κατηγορίες ποσοστών ανα δύο, δηλαδή για παράδειγμα τα δοκίμια με σκέτη μήτρα και ποσοστό 5% w/w Zn έχουν σχεδόν ίδια τιμή πίεσης-αντοχής σε διάτμηση.

Τα σύνθετα υλικά για το ποσοστό του 10 % w/w Zn εμφανίζουν μείωση της αντοχής τους σε διάτμηση κατά 19.3 % από το σύνθετο υλικό αποτελούμενο από σκέτη εποξεική μήτρα. Η περαιτέρω μείωση της τιμής της αντοχής σε κάμψη είναι εμφανής σε μεγαλύτερα ποσοστά και συγκεκριμένα για το σύνθετο με 40 % w/w Zn αντιστοιχεί στην τιμή του 29.2 % από την αντίστοιχη για 10 % w/w Zn.

#### 2) ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ -15% ν/ν (αντοχή σε διάτμηση)

Από τα παραπάνω αποτελέσματα, και τα σχήματα που αποδόθηκαν από αυτά γίνεται φανερό πως με την αύξηση του ποσοστού του πρόσθετου στο σύνθετο η αντοχή του διάτμηση και σε αυτήν την περίπτωση δοκιμίων μειώνεται , όπως ήταν αναμενόμενο. Αξιοσημείωτο, εδώ, είναι το γεγονός ότι η αντοχή σε διάτμηση παρουσιάζει τιμές σχεδόν διπλάσιες από τις αντίστοιχες τιμές αντοχής σε διάτμηση για τα δοκίμια χωρίς ίνες άνθρακα. Επίσης, παρατηρείται μια σταδιακή μείωση των τιμών αντοχής σε διάτμηση για συνεχώς αυξανόμενο ποσοστό σε πρόσθετο.

Τα σύνθετα υλικά για το ποσοστό του 10 % w/w Zn εμφανίζουν μείωση της αντοχής τους σε διάτμηση κατά 7.6 % από το σύνθετο υλικό αποτελούμενο από σκέτη εποξεική μήτρα. Η περαιτέρω μείωση της τιμής της αντοχής σε κάμψη είναι εμφανής σε μεγαλύτερα ποσοστά και συγκεκριμένα για το σύνθετο με 40 % w/w Zn αντιστοιχεί στην τιμή του 8.6 % από την αντίστοιχη για 10 % w/w Zn.

#### 3) ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΧΩΡΙΣ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (αντοχή σε κάμψη)

Με την αύξηση του ποσοστού του πρόσθετου στο σύνθετο η αντοχή του σε κάμψη και εφελκυσμό μειώνεται, όπως ήταν αναμενόμενο. Στις μετρήσεις σε κάμψη ,διακρίνεται μια ομοιογένεια τιμών στα ποσοστά 10%- 20% και 30%-40% αντίστοιχα.

Τα σύνθετα υλικά για το ποσοστό του 10 % w/w Zn εμφανίζουν μείωση της αντοχής τους σε κάμψη κατά 9.4 % από το σύνθετο υλικό αποτελούμενο από σκέτη εποξεική μήτρα. Η περαιτέρω μείωση της τιμής της αντοχής σε κάμψη είναι εμφανής σε μεγαλύτερα ποσοστά και συγκεκριμένα

για το σύνθετο με 40 % w/w Zn αντιστοιχεί στην τιμή του 23.75 % από την αντίστοιχη για 10 % w/w Zn.

#### 4) ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (αντοχή σε κάμψη)

Με την αύξηση του ποσοστού του πρόσθετου στο σύνθετο η αντοχή του κάμψη και σε αυτήν την περίπτωση δοκιμίων μειώνεται , όπως ήταν αναμενόμενο. Αξιοσημείωτο, εδώ, είναι το γεγονός ότι η αντοχή σε κάμψη παρουσιάζει τιμές πολλαπλάσιες από τις αντίστοιχες τιμές αντοχής σε διάτμηση για τα δοκίμια χωρίς ίνες άνθρακα. Επίσης, από το πέρασμα του δοκιμίου με σκέτη μήτρα και ίνες άνθρακα στο πρώτο ποσοστό πρόσθετου, αυτό του 5%, παρατηρείται μια απότομη μείωση, η οποία όμως δεν παρατηρείται στα υπόλοιπα ποσοστά, τα οποία αντιθέτως εμφανίζουν μια σχετικά ομαλή και σταδιακή μείωση τιμών με μικρό βήμα.

Τα σύνθετα υλικά για το ποσοστό του 10 % w/w Zn εμφανίζουν μείωση της αντοχής τους σε κάμψη κατά 8.7 % από το σύνθετο υλικό αποτελούμενο από σκέτη εποξεική μήτρα. Η περαιτέρω μείωση της τιμής της αντοχής σε κάμψη είναι εμφανής σε μεγαλύτερα ποσοστά και συγκεκριμένα για το σύνθετο με 40 % w/w Zn αντιστοιχεί στην τιμή του 2.1% από την αντίστοιχη για 10 % w/w Zn.

### ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΙΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

#### 1) <u>ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΧΩΡΙΣ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ</u>

Η αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τα δοκίμια χωρίς ίνες άνθρακα αυξάνεται μέχρι το ποσοστό του 7 % w/w Zn, ενώ οι απόλυτες τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τα συγκεκριμένα δοκίμια είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τα σύνθετα με ίνες άνθρακα στην περιοχή αυτή. Το γεγονός αυτό φαίνεται να αντιστρέφεται στην περιοχή μεταξύ των ποσοστών 10 % - 20 % (w/w Zn).

Τα δοκίμια παρουσιάζουν απότομη αύξηση της αγωγιμότητάς τους για μικρά ποσοστά % w/w Zn, ενώ μετά το πέρας του σημείου «κατωφλίου» φαίνεται να επικρατεί μια σχετική σταθεροποίηση της τιμής της αγωγιμότητας.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των συνθέτων υλικών για το ποσοστό του 10 % w/w Zn εμφανίζουν αύξηση από την τιμή των **1.30**<sup>-9</sup> S/cm για το σύνθετο με σκέτη εποξειδική ρητίνη στην τιμή των **7.10**<sup>-7</sup> S/cm για το ποσοστό των 10 % w/w Zn. Η αύξηση αυτή είνια χαρακτηριστικό και των υπολοίπως ποσοστών και συγκεκριμένα για αυτό του 40 % w/w Zn η τιμή της αγωγιμότητας είναι **2.50**  $\cdot$ **10**<sup>-6</sup> S/cm.

#### 2) ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ- 15%ν/ν

Για την περίπτωση των συνθέτων με ίνες άνθρακα παρατηρείται αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μέχρι το ποσοστό του 10 % w/w Zn , ενώ παρουσιάζεται μέγιστο σε ποσοστό 23.5%, το οποίο φαίνεται να ελαττώνεται για τα αμέσως επόμενα ποσοστά, αλλά αυτό να αντιστρέφεται όσο τα ποσοστά αυξάνουν.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των συνθέτων υλικών για το ποσοστό του 10 % w/w Zn εμφανίζουν αύξηση από την τιμή των **1.00**  $\cdot$ **10**<sup>-9</sup> **S/cm** για το σύνθετο με σκέτη εποξειδική ρητίνη στην τιμή των **1.30**  $\cdot$ **10**<sup>-7</sup> **S/cm** για το ποσοστό των 10 % w/w Zn. Όσο το ποσοστό σε πρόσθετο αυξάνεται, τόσο αυξάνεται και η τιμή της αγωγιμότητας η οποία για το ποσοστό του 40 % w/w Zn αντιστοιχεί σε **1.10**  $\cdot$ **10**<sup>-5</sup> **S/cm**.

Δεν είναι δυνατή η κατασκευή δοκιμίων με ίνες άνθρακα με ποσοστό μεγαλύτερο από 30% σε Zn, καθώς χάνουν την ποιότητα και την μορφολογία τους, αλλά και τις επιθυμητές ιδιότητες μηχανικών αντοχών και ηλεκτρικής αγωγιμότητας του πληρωτικού υλικού.

#### ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ

#### 1) ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΧΩΡΙΣ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Όσον αφορά τη θεωρητική τιμή των πυκνοτήτων των συνθέτων χωρίς ίνες άνθρακα παρατηρείται αύξηση της τιμής τους για αυξανόμενο ποσοστό % w/w σε Zn με αυξανόμενο ρυθμό από **2.75-10.4** %. Η πρώτη τιμή αντιστοιχεί στην ελάχιστη τιμή αύξησης της θεωρητικής πυκνότητας, ενώ η δεύτερη στην μέγιστη παρατηρούμενη.

Αντίστοιχα, για την πειραματική τιμή των πυκνοτήτων παρατηρήθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα κατά την πειραματική διαδικασία : Αύξηση της τιμή στης πυκνότητας με αυξανόμενο ρυθμό **0.3-19.9%**.

#### 2) ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ-15% ν/ν

Όσον αφορά τη θεωρητική τιμή των πυκνοτήτων των συνθέτων χωρίς ίνες άνθρακα παρατηρείται αύξηση της τιμής τους για αυξανόμενο ποσοστό % σε Zn με αυξανόμενο ρυθμό από 2.5-7.17 %.

Αντίστοιχα, για την πειραματική τιμή των πυκνοτήτων παρατηρήθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα κατά την πειραματική διαδικασία : Αύξηση της τιμή στης πυκνότητας με αυξανόμενο ρυθμό **4.45-8.56%**.

Τέλος, από τις θεωρητικές και πειραματικές τιμές της πυκνότητας υπολογίζεται η τιμή του πορώδους % για κάθε είδος δοκιμίου. Αξαιρείται η περίπτωση του ποσοστού 30% w/w Zn στην οποία παρατηρήθηκε αύξηση του πορωδους, καθώς και αυτή του 5% w/w Zn που σημειώνει ελαφρά αύξηση. Στα δοκίμια με ίνες άνθρακα, όπως και προηγούμενα, παρατηρείται μείωση του πορώδους.

Συγκεκριμένα το μέσο πορώδες για δοκίμιο χωρίς ίνες άνθρακα με ποσοστό 10 % w/w σε Zn παρουσιάζει μείωση κατά 30 % από το αντίστοιχο δοκίμιο αποτελούμενο απο σκέτη εποξειδική μήτρα, ενώ το σύνθετο με ποσοστό 40 % w/w Zn εμφανίζει περαιτέρω μείωση απο το πρώτο κατά 46.7 %. Αντίστοιχα, για τα δοκίμια με ίνες άνθρακα σύνθετο υλικό με 10 % w/w Zn εμφανίζει μείωση 11 % συγκριτικά με το σύνθετο υλικό αποτελούμενο από σκέτη εποξειδική μήτρα, ενώ, τέλος, το ποσοστό του 30 % w/w Zn παρουσιάζει περαιτέρω μείωση πορώδους κατά 22.8 % από το πρώτο είδος δοκιμίου.

#### **ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ**

#### 1) ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΧΩΡΙΣ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Η σκληρότητα των δοκιμίων χωρίς τις ίνες άνθρακα παρουσιάζει μια συνεχή αύξηση όσο αυξάνεται το ποσοστό % του πληρωτικού υλικού. Η τιμή της σκληρότητας για τα ποσοστά 20% w/w και 30 % w/w παρουσιάζει μία σταθερότητα.

Συγκεκριμένα, το δοκίμιο ποσοστού 10 % w/w Zn παρουσιάζει αύξηση σκληρότητας κατά 14.5 % από το δοκίμιο με σκέτη εποξεική ρητίνη, ενώ για το ποσοστό του 40 % w/w Zn η σκληρότητα αυξάνεται κατά 12.7 %.

#### 2) ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ-15% ν/ν

Οι τιμές της σκληρότητας των δοκιμίων με ίνες άνθρακα είναι μικρότερες από τα αντίστοιχα δοκίμια με ίνες, αλλά και σε αυτήν την περίπτωση οι τιμές είναι αυξανόμενες. Συγκεκριμένα παρατηρεί κανείς απόκλιση των δύο κατ'αντιστοιχία τιμών της τάξης των 20 μονάδων για όο το εύρος των ποσοστών %.

Για τα σύνθετα υλικά με 10 % w/w Zn παρουσιάζεται αύξηση της σκληρότητας κατά 24.2 % από το δοκίμιο με σκέτη εποξειδική ρητίνη και η αύξηση αυτή συνεχίζεται μέχρι και το ποσοστό του 30 % w/w Zn κατά 14.3 %.

#### ΤΕΛΙΚΑ

Πρέπει να σημειωθεί πως η απαιτούμενη ηλεκτρική αγωγιμότητα για αντιστατικές εφαρμογές κυμαίνεται στην περιοχή των  $10^{-6}$  S/cm. Βάσει της τιμής αυτής επιλέγεται το κατάλληλο υλικό, τόσο με ίνες άνθρακα (15 % w/w), αλλά και χωρίς. Συγκεκριμένα, στην περιοχή αυτή παρατηρείται πως τα δύο είδη δοκιμίων παρουσιάζουν παραπλήσια τιμή ποσοστού % σε ψευδάργυρο, το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 10 %-15 % Zn, βάσει του **Σχήματος 14.** Για τις συγκεκριμένες περιοχές τιμών για τα δύο είδη δοκιμίων αντιστοιχίζονται μηχανικές ιδιότητες, ηλεκτρική αγωγιμότητα, αλλά και σκληρότητα και πυκνότητα υλικών, οι οποίες θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως βέλτιστες για τις ζητούμενες εφαρμογές. Γι'αυτό το λόγο και η μελέτη των χαρακτηριστικών των κατασκευασθέντων συνθέτων υλικών έγινε βάσει του ποσοστού του 10 % w/w Zn, το οποίο προσεγγίζει το σύνθετο υλικό με τις καλύτερες δυνατές ιδιότητες.

Για την κατηγορία των δοκιμίων με ίνες άνθρακα το δοκίμιο με ποσοστό 15% w/w σε Zn είναι αυτό που αντιστοιχεί στο όριο της αντιστατικότητας, ενώ οι ιδιότητες του προσεγγιστικά μας δίνουν πορώδες της τάξης του 10 %, δηλαδή το δοκίμιο είναι αρκετά συμπαγές, και σκληρότητα μεσαίας τάξης συγκριτικά με τα υπόλοιπα ποσοστά. Στην συνέχεια, αναφέρεται πως η αντοχή τους σε κάμψη και η αντοχή τους σε διάτμηση αντιστοιχούν στις τιμές των 385 Mpa και 23.5 MPa κατά σειρά, τιμές οι οποίες προσδίδουν ικανοποιητικές μηχανικές αντοχές στο υλικό

Από την άλλη, για την κατηγορία των δοκιμίων χωρίς ίνες άνθρακα το ποσοστό % w/w σε ψευδάργυρο που φαίνεται να προσδίδει σε αυτό τις βέλτιστες ιδιότητες είναι το 12 % περίπου. Για το ποσοστό αυτό ισχύει ότι το πορώδες του είναι 15% περίπου, και σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται συνεκτικότητα υλικού, ενώ η σκληρότητά του είναι υψηλή προσεγγίζοντας τα όρια των δοκιμίων με ίνες άνθρακα. Η αντοχή του δοκιμίου σε κάμψη και η αντοχή του σε διάτμηση είναι είναι περίπου 58 Mpa και 9.6 MPa αντίστοιχα, τιμές οι οποίες είναι μεσαίες τη τάξει συγκριτικά με τα υπόλοιπα ποσοστά σε πρόσθετο. Επομένως, λοιπόν, από τα παραπάνω συμπεραίνει κανείς πως για την επιλογή του σύνθετου υλικού με τις βέλτιστες ιδιότητες για συγκεκριμένες εφαρμογές, είναι απαραίτητο να πληρούνται όλες οι παραπάνω προϋποθέσεις και να ικανοποούνται οι αντίστοιχες παράμετροι.

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΙΚΑ

Ως βέλτιστα σύνθετα υλικά που να συνδυάζουν καλές μηχανικές ιδιότητες και αξιόλογη ηλεκτρική αγωγιμότητα επιλέγονται:

**A)** Για σύνθετα υλικά χωρίς ίνες άνθρακα με ποσοστό 12 % w/w Zn τα οποία ως ρπος το σύνθετο υλικό χωρίς πρόσθετο εμφανίζουν :

- Μείωση αντοχής σε κάμψη κατά 9.4 % (η μείωση αυτή είναι ανεκτή).

- Μείωση αντοχής σε διάτμηση κατά 19.3 % (η μείωση αυτή είναι ανεκτή).

- Αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από 1.3  $^{\cdot}10^{-09}$  σε 7.1  $^{\cdot}10^{-07}$  S/cm.

- Αύξηση σκληρότητας σε 14.5 %

**B)** Για σύνθετα υλικά με ίνες άνθρακα με ποσοστό 15 % w/w Zn τα οποία ως ρπος το σύνθετο υλικό χωρίς πρόσθετο εμφανίζουν :

- Μείωση αντοχής σε κάμψη κατά 8.7 % (η μείωση αυτή είναι ανεκτή).

- Μείωση αντοχής σε διάτμηση κατά 7.6 % (η μείωση αυτή είναι ανεκτή).

- Αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας από 1.0  $^{-10^{-09}}$  σε 1.3  $^{-10^{-07}}$  S/cm.

- Αύξηση σκληρότητας σε 24.2 %.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το πορώδες δεν μπορεί να μελετηθεί ούτε να καθορισθεί απόλυτα, καθώς αυτό καθορίζεται από το ίδιο το δοκίμιο και κυρίως από τον τρόπο κατασκευής του.

### 10.2. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

- Η επιλαχούσα φάση της μήτρας είναι η εποξειδική ρητίνη. Για πιο ολοκληρωμένα αποτελέσματα χρήσιμη θα ήταν η σύγκριση όλων των παραπάνω διαδικασιών χαρακτηρισμού των συνθέτων υλικών με χρήση μήτρας νεολάκης.
- Φα ήταν δυνατή η μελέτη μορφοποίησης δοκιμίων με μεγαλύτερα ποσοστά πληρωτικού υλικού ψευδαργύρου, αλλά και χρήση άλλων πληρωτικών υλικών, όπως ο άργιλος.
- Φα ήταν ενδιφέρουσα η επανάληψη των πειραμάτων με χρήση ινών άνθρακα σε ποσοστό 15 % v/v, αλλά και σε μεγαλύτερα πσοσοστά.

Επίσης, αναμένεται μελέτη και χαρακτηρισμός δοκιμίων εφαρμογή της μεθόδου περίθλασης ακτίνων Χ ,αλλά και προσδιορισμός της μορφολογίας με χρήση φασματοσκοπίας διερχόμενης ενέργειας (EDS/EDAX)

# ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ιωάννης Χρ. Σιμιτζής, «Πολυμερή και Σύνθετα Υλικά», Σημειώσεις Κατεύθυνσης 8<sup>ου</sup> Εξαμήνου Χημικών Μηχανικών – ΜΕΡΟΣ Α, Αθήνα 2010, σελ. 21, 38-39.
- Marilyn L. Minus ,Satish Kumar, "Carbon Fibers , Kirk- Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, Inc, Abstract Published Online: 5 JAN 2007 <u>http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471238961.0301180222051414.a01.pub2/abstract</u>
- Krishan K. Chawla, "Composite Materials, Science Engineering, Second Edition", USA 1998, p 23-27.
- 4. S. T. Peters, Handbook of Composites, Second Edition, Charpman and Hall
- 5. Wikipedia, the free encyclopedia en.wikipedia.org/wiki/Carbon\_fiber
- 6. Σχοινάς Αθανάσιος, 'Σύνθετα υλικά ινών άνθρακα με μήτρα πολυφαινυλενίων-νεολάκης και πολυφαινυλενίων-εποξειδικής ρητίνης', Διπλωματική εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα 1997
- 7. J. Simitzis, 'Polyacrilonitrile', in Handbook of Thermoplastics, O. Olabisi, ed. Marcel Dekker, New York, 1997, pp. 177-191
- 8. Ιωάννης Χρ. Σιμιτζής, σημειώσεις για το μάθημα Υλικά 7<sup>ου</sup> εξαμήνου, Ε.Μ.Π., Αθήνα 2003
- 9. Ι. Χρ. Σιμιτζής, Τεχνικά Χρονικά, Ιαν.-Φεβρ.-Μαρτ., 1978, σελ. 398-407
- Σταμπουλή Άρτεμις, 'Σύστημα ημιαγώγιμων πολυφαινυλενίων ινών άνθρακα (παραγωγήδομή-ιδιότητες-κατευθύνσεις εφαρμογών)', Διδακτορική διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα 1997
- 11. H. O. Pierson, Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and application
- 12. M. M. Schwartz, Composite Materials Handbook, McGraw-Hill Book Company
- 13. 'Carbon Fibers' edited by Jean-Baptiste Donnet, Tong Kuan Wang, Jimmy C. M. Peng, third edition, 1998
- William D. Callister, Jr, Εισαγωγή στην Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, 5<sup>η</sup> έκδοση, Πανεπιστήμιο Πατρών, τμήμα Επιστήμης των Υλικών
- 15. E. B. Scrossati, 'Application of Electroactive Polymers', Chapman and Hall, London, 1993
- 16. F.Bueche, J.Appl.Pol.Sci. σελ 4,107, (1960)
- Αθανασάκος Γεώργιος , Στατικές και Δυναμικές Ελαστικές Σταθερές των Κοκκωδών Συνθέτων Υλικών', Διπλωματική Εργασία, Αθήνα Ιούλιος 2008.
- 18. K.D.Ziegel, H.K.Frensdorff and A.W.Fogiel, J. Appl.Pol.Sci., 13, 867(1967)
- Ε.Κοντού, 'Σχέση δομής και θερμομηχανικής συμπεριφοράς εποξειδικής ρητίνης τροποποιημένης με μηχανικά και χημικά πρόσθετα', σελ : 1, 43, (1985).
- 20. civil.duth.gr/links/home/museum/mater/. ../synthetic.doc
- Ν.Γ. Τσούβαλης, «Μηχανική Συνθέτων Υλικών», Σημειώσεις Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Αθήνα 1998, σελ 1-28, 45-50, 68-69.
- 22. J.K. Lees, A.K. Hangar, R.L. McCullough, Composite Materials, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Willey & Sons, Inc. ,New York, 2000.
- 23. M.O.W. Ricardson, "Polymer Engineering Composites", Applied Science Publishers, London, 1977, pp. 1-35, 68-69, 318-361, 412-555.
- 24. K. Kendall, "Fracture of Particulate Filled Polymers", The British Polymer Journal, 10, 1978, pp. 35-38.

- 25. Πινάκα Χριστίνα, «Ηλεκτρική Αγωγιμότητα και Μηχανικές Ιδιότητες Συνθέτων Υλικών Ινών Ανθρακα-Νεολάκης –Μεταλλικών Κόννεων», Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα Μάρτιος 2009, σελ 68-75.
- 26. Mesik, I., Lamme, E.N., Riesle, J., Brychta, P., Cell and Tissue Banking, 3 (2002), p.p. 245-253.
- 27. Adekogbe, I., Ghanem, A., Biomaterials, 26 (2005), p.p. 7241-7250.
- 28. Kim, S.-S., Gwak, S.-J., Choi, C.Y., Kim, B.-S., Journal of Biomedical Materials Research, 75B(2005), p.p. 369-377.
- 29. Lee, K.H., Yonsei Medical Journal, 41 (2000), p.p. 774-779.
- 30. Wang, Y., Lin, M., Wang, D., Hsieh, H., Biomaterials, 24 (2003), p.p. 1047-1057.
- 31. Μεταπτυχιακή Εργασία Ειδίκευσης «Κατασκευή, Μοντελοποίηση και Μελέτη της Φυσικής και Μηχανικής Συμπεριφοράς Συνθέτων Υλικών Πολυμερικής Μήτρας Ενισχυμένης με νανοσωλή-νες άνθρακα» Ρακόπουλος Ευάγγελος Α.Μ. 139, Τμήμα Μηχανολόγων & Αεροναυπηγών Μηχανικών, Πάτρα 2010., σελ 21-26.
- 32. Διδακτορική διατριβή, «Συστήματα ημιαγωγών πολυφαινυλενίων- ινών άνθρακα- παραγωγή δομή –ιδιότητες -κατευθύνσεις εφαρμογών), Άρτεμις Σταμπούλη, Τμήμα Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα 1997, σελ(28-31).
- 33. Εργαστήριο Οπτοηλεκτρονικής και Laser «Στοιχεία Θεωρίας Ημιαγωγών» Γ. M ή τ σ ο υ, <u>http://physics.teiath.gr/physics/opto\_lab/pdf%20files/semiconductors.pdf</u>
- 34. Εργασία Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Θετικών Επιστημών Τμήμα Φυσικής «Μηχανικές Ιδιότητες Νανοσύνθετων Υλικών», Τρακάκης Γεώργιος, Πάτρα 2010, Σελ(25-26)
- 35. <u>http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/C1\_Sintheta\_ilika.pdf</u>
- 36. <u>http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A8%CE%B5%CF%85%CE%B4%CE%AC%CF%81%CE%B3%CF%85%CF%81%CE%BF%CF%82</u>
- 37. Ιωάννης Χρ. Σιμιτζής, «Θερμοαναλυτικές μέθοδοι και θερμικές ιδιότητες υλικών (Σημειώσεις)
   » Αθήνα, 2004 , σελ 18-23.
- 38. http://nemertes.lis.upatras.gr/dspace/bitstream/123456789/3543/12/Nemertes\_Alexiadis.pdf

### ΣΧΗΜΑΤΑ

- Σχήμα 3,16 :Εργασία Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Θετικών Επιστημών Τμήμα Φυσικής «Μηχανικές Ιδιότητες Νανοσύνθετων Υλικών», Τρακάκης Γεώργιος, Πάτρα 2010, Σελ( 25-26)
- Σχήμα 2 :Εργασία Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Θετικών Επιστημών Τμήμα Φυσικής «Μηχανικές Ιδιότητες Νανοσύνθετων Υλικών», Τρακάκης Γεώργιος, Πάτρα 2010, Σελ( 25-26)
- 3. Σχημα 4 :<u>http://pslc.ws/macrog/epoxy.htm</u>
- 4. Σχημα 5 : <u>http://pslc.ws/macrog/epoxy.htm</u>
- 5. Σχημα 6 :<u>http://nemertes.lis.upatras.gr/dspace/bitstream/123456789/3543/12/Nemertes</u> <u>Alexiadis.pdf</u>
- 6. Σχήμα 7 :<u>http://nemertes.lis.upatras.gr/dspace/bitstream/123456789/3543/12/Nemertes</u> <u>Alexiadis.pdf</u>
- 7. Σχήμα 8 :<u>http://nemertes.lis.upatras.gr/dspace/bitstream/123456789/3543/12/Nemertes</u> <u>Alexiadis.pdf</u>

- 8. Σχήμα 9 :Ν.Γ. Τσούβαλης, «Μηχανική Συνθέτων Υλικών», Σημειώσεις Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Αθήνα 1998, σελ 1-28, 45-50, 68-69.
- 9. Σχήμα 10 :B Il Schner, J.K. Lees, A.K. Hangar, R.L. McCullough, Composite Materials, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Willey & Sons, Inc. ,New York, 2000.

 Σχήμα 11 :M.O.W. Ricardson, "Polymer Engineering Composites", Applied Science Publishers, London, 1977, pp. 1-35, 68-69, 318-361, 412-555.

11.

**Σχήμα 12** : K. Kendall, "Fracture of Particulate Filled Polymers", The British Polymer Journal, 10, 1978, pp. 35-38.

 Σχήμα 13 :Ρουργουλέτης Κωνσαντίνος «Ηλεκτροδιάβρωση Συνθέτων Υλικών Ενισχυμένων με Ινες Άνθρακα, Διπλωματική Εργασία, Αθήνα, Οκώβριος 2009, σελ 43.

- 13. Σχήμα 14 :<u>http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/C1\_Sintheta\_ilika.pdf</u>
- 14. Σχήμα 15 : Krishan K. Chawla, "Composite Materials, Science Engineering, Second Edition", USA 1998, p 23-27.
- 15. Σχήμα 17 :<u>http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/C1\_Sintheta\_ilika.pdf</u>
- 16. Σχήμα 18 :http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/C1\_Sintheta\_ilika.pdf
- 17. Σχήμα 19 :Πινάκα Χριστίνα, «Ηλεκτρική Αγωγιμότητα και Μηχανικές Ιδιότητες Συνθέτων Υλικών Ινών Άνθρακα-Νεολάκης –Μεταλλικών Κόννεων», Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα Μάρτιος 2009, σελ 68-75
- Σχήμα 20 :Πινάκα Χριστίνα, «Ηλεκτρική Αγωγιμότητα και Μηχανικές Ιδιότητες Συνθέτων Υλικών Ινών Άνθρακα-Νεολάκης –Μεταλλικών Κόννεων», Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα Μάρτιος 2009, σελ 68-75.
- Σχήμα 21 :Πινάκα Χριστίνα, «Ηλεκτρική Αγωγιμότητα και Μηχανικές Ιδιότητες Συνθέτων Υλικών Ινών Άνθρακα-Νεολάκης –Μεταλλικών Κόννεων», Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα Μάρτιος 2009, σελ 68-75.
- 20. Σχήμα 22 :Πινάκα Χριστίνα, «Ηλεκτρική Αγωγιμότητα και Μηχανικές Ιδιότητες Συνθέτων Υλικών Ινών Άνθρακα-Νεολάκης –Μεταλλικών Κόννεων», Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα Μάρτιος 2009, σελ 68-75.
- Σχήμα 23 :Πινάκα Χριστίνα, «Ηλεκτρική Αγωγιμότητα και Μηχανικές Ιδιότητες Συνθέτων Υλικών Ινών Άνθρακα-Νεολάκης –Μεταλλικών Κόννεων», Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα Μάρτιος 2009, σελ 68-75.
- 22. Σχήμα 24 :Πινάκα Χριστίνα, «Ηλεκτρική Αγωγιμότητα και Μηχανικές Ιδιότητες Συνθέτων Υλικών Ινών Άνθρακα-Νεολάκης –Μεταλλικών Κόννεων», Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα Μάρτιος 2009, σελ 68-75.
- 23. Σχήαμ 25α :www.masif-drys.gr, <u>www.robertopiecollection.com</u>]..

Σχήμα 25β :www.carversation.com ,

http://blog.autoworld.com, http://www.sglgroup.com

25. 26.

24.

Σχήμα 26 : <u>www.interprimius.gr</u> Σχήμα 27

:www.freedesktopwallpapers4u.com.

27. Σχήμα 28 :Μεταπτυχιακή Εργασία Ειδίκευσης «Κατασκευή, Μοντελοποίηση και Μελέτη της Φυσικής και Μηχανικής Συμπεριφοράς Συνθέτων Υλικών Πολυμερικής Μήτρας Ενισχυμένης με νανοσωλή-νες άνθρακα» Ρακόπουλος Ευάγγελος Α.Μ. 139, Τμήμα Μηχανολόγων & Αεροναυπηγών Μηχανικών, Πάτρα 2010.,σελ 21-26 28. Σχήμα 29 :Εργαστήριο Οπτοηλεκτρονικής και Laser «Στοιχεία Θεωρίας Ημιαγωγών» Γ. Μ ή τ σ ο υ, <u>http://physics.teiath.gr/physics/opto\_lab/pdf%20files/semiconductors.pdf</u>

### ΠΙΝΑΚΕΣ

- **Ι. Πίνακας 1** :W.D. CALLISTER, JR., WILEY, NY, 1997
- 2. 2. 3.4.1.1. http://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/9945#page/30/mode/2up
- 3. 2.4.2.1. http://thesis.ekt.gr/thesisBookReader/id/9945#page/30/mode/2up
- 4. Πίνακας 2 : Μεταπτυχιακή Εργασία Ειδίκευσης «Κατασκευή, Μοντελοποίηση και Μελέτη της Φυσικής και Μηχανικής Συμπεριφοράς Συνθέτων Υλικών Πολυμερικής Μήτρας Ενισχυμένης με νανοσωλή-νες άνθρακα» Ρακόπουλος Ευάγγελος Α.Μ. 139, Τμήμα Μηχανολόγων & Αεροναυπηγών Μηχανικών, Πάτρα 2010.,σελ 21-26.