



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ «ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ»**

**Ερευνητική Μονάδα Προηγμένων, Συνθέτων,
Νανο-υλικών και Νανοτεχνολογίας**

**Μηχανικές ιδιότητες σύνθετων υλικών
ινών άνθρακα εποξειδικής μήτρας με
ελαστομερικές νανοσφαίρες**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΙΩΑΝΝΗ ΑΣΗΜΑΚΟΠΟΥΛΟΥ

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2020



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

**ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ «ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ
ΥΛΙΚΩΝ»**

**Ερευνητική Μονάδα Προηγμένων, Συνθέτων,
Νανο-υλικών και Νανοτεχνολογίας**

**Μηχανικές ιδιότητες σύνθετων υλικών
ινών άνθρακα εποξειδικής μήτρας με
ελαστομερικές νανοσφαίρες**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΙΩΑΝΝΗ ΑΣΗΜΑΚΟΠΟΥΛΟΥ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κ. ΤΖΙΑ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2020

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Είμαι ιδιαίτερα χαρούμενος που σας προλογίζω την πτυχιακή μου εργασία, η οποία πραγματοποιήθηκε στην ερευνητική μονάδα Προηγμένων, Συνθέτων, Νάνο-υλικών και Νανοτεχνολογίας, στο πλαίσιο της ολοκλήρωσης των σπουδών μου στη σχολή Χημικών Μηχανικών στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όσους με βοήθησαν και συνέβαλαν αποφασιστικά στην υλοποίηση της εργασίας αυτής. Πιο συγκεκριμένα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Χαριτίδη για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, καθώς και για το ενδιαφέρον που υπέδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας. Επίσης, πολλές ευχαριστίες θα ήθελα να δώσω και στον ερευνητή κ. Δραγατογιάννη για τη διαμόρφωση του θέματος και τις χρήσιμες συμβουλές του.

Πολλές ευχαριστίες θα ήθελα να αποστείλω επίσης στον υποψήφιο διδάκτορα Σεμιτέκολο Διονύση για την επίβλεψη και την εξαιρετική συνεργασία που είχαμε κατά τη διάρκεια της εργασίας. Η βοήθεια και η συνεισφορά του στην εκπόνηση της διπλωματικής, ήταν κάτι παραπάνω από καταλυτική και η εργαστηριακή του εμπειρία στον τομέα των σύνθετων υλικών, πολύτιμη για την αποπεράτωσή της. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Καρτσονάκη για την βοήθειά του και τις χρήσιμες συμβουλές του στο κομμάτι του πολυμερισμού, καθώς και σε όλους τους ανθρώπους της εργαστηριακής ομάδας R-NANO για την παραχώρηση των εργαστηριακών χώρων και τη γενικότερη βοήθειά τους και στο εργαστήριο μηχανικών δοκιμών στην σχολή των Ναυπηγών για την καθοδήγησή τους και την παραχώρηση του χώρου για την εκπόνησή τους.

Τέλος, σεβασμό και απέραντη αγάπη θα ήθελα να στείλω στην οικογένεια και τους φίλους μου, χωρίς την υποστήριξη και συμπαράσταση των οποίων δεν θα είχα καταφέρει τίποτα.

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
ABSTRACT	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΠΟΛΥΜΕΡΗ-ΡΗΤΙΝΕΣ	9
1.1 Εισαγωγικά	9
1.2 Ταξινόμηση Πολυμερών.....	9
1.3 Αντιδράσεις Πολυμερισμού	11
1.4 Εποξειδικές Ρητίνες.....	12
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	17
2.1 Εισαγωγικά	17
2.2 Διαδικασία Παρασκευής Ινών Άνθρακα	17
2.3 Δομή Ινών Άνθρακα.....	19
2.4 Ιδιότητες Ινών Άνθρακα	20
2.5 Επιφανειακές τροποποιήσεις ινών	22
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΣΤΗ ΝΑΝΟΚΛΙΜΑΚΑ	26
3.1 Πολυμερή πυρήνα-κελύφους	26
3.2 Ιδιότητες πολυμερών πυρήνα-κελύφους.....	27
3.3 Εφαρμογές πολυμερών πυρήνα-κελύφους.....	28
3.4 Ελαστομερή πυρήνα-κελύφους	29
3.4.1 Σύνθεση CSR	29
3.4.2 Δομή CSR	30
3.4.3 Ιδιότητες CSR	31
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΙΝΩΔΗ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ.....	34
4.1 Εισαγωγικά	34
4.2 Χαρακτηριστικά σύνθετων υλικών	34
4.2.1 Πλεονεκτήματα	34
4.2.2 Μειονεκτήματα	36
4.3 Μηχανικές Ιδιότητες Σύνθετων υλικών	36
4.4 Μέθοδοι μορφοποίησης ινώδων σύνθετων υλικών	37
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	39
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	41

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	43
6.1 Πρώτες ύλες-χαρακτηριστικά-συσκευές.....	43
6.2 Μορφοποίηση σύνθετων υλικών.....	44
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΜΕΛΕΤΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	50
7.1 Εισαγωγή	50
7.2 Δοκιμή σε κάμψη (3 pointbendingtest)	50
7.3 Δοκιμή σε εφελκυσμό(tensiletest).....	53
7.3 Δοκιμή σε κρούση (Impacttest).....	55
7.5 Δοκιμή μελέτης διάδοσης ρωγμής (Fracturetoughnesstest).....	57
7.6 Δοκιμή σε διάτμηση (Sheartest)	65
7.7 SEM στη διατομή μετά τη θραύση.....	68
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	71
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	72
8.1 Συμπεράσματα	72
8.2 Προτάσεις.....	73

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετήθηκε η επίδραση των ελαστομερών νανοσφαιρών πυρήνα-κελύφους (Core-Shell Rubbers–CSR) σε σύνθετα υλικά εποξειδικής ρητίνης-ινών άνθρακα και συγκεκριμένα στις μηχανικές τους ιδιότητες. Τα σύνθετα υλικά κατασκευάστηκαν με την τεχνική της έγχυσης υπό κενό (vacuum infusion). Για να κατανοηθεί η επίδραση των CSR στα σύνθετα, πραγματοποιούνται αντίστοιχες δοκιμές και σε σύνθετα ίνας-μήτρας για να γίνει η σύγκριση.

Για την παρασκευή των συνθέτων, χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι ρητινών, η μία είναι ρητίνη τριών συστατικών Araldite (σύστημα ρητίνης-σκληρυντή –επιταχυντή σε αναλογίες 100-90-0,5 κατά βάρος αντίστοιχα), ενώ η άλλη είναι η MX 156, που περιέχει κατά 25% w/w τα ελαστομερή πυρήνα-κελύφους και 75% ρητίνη Araldite. Ανάλογα με την δοκιμή που πρόκειται να υποστεί το σύνθετο, χρησιμοποιούνται δύο τύποι υφάσματος από ίνες άνθρακα (UDC415, G0926) σε αριθμό στρώσεων ανάλογα με την κάθε δοκιμή. Τα σύνθετα παρασκευάστηκαν μέσω της έγχυσης υπό κενό και κόπηκαν στις κατάλληλες διαστάσεις με υδροκοπή. Τα σύνθετα δοκιμάστηκαν ως προς τη μηχανική τους απόδοση με δοκιμή σε κάμψη, διάτμηση, εφελκυσμό, κρούση και τεστ διάδοσης ρωγμής. Για τον χαρακτηρισμό της θραύσης και των δύο τύπων δοκιμών, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

Στο τέλος των δοκιμών, πραγματοποιήθηκε σύγκριση στις ιδιότητες των συνθέτων που περιείχαν τα ελαστομερή πυρήνα-κελύφους, με αυτά που είχαν την ρητίνη τριών συστατικών. Τα CSR έχουν τη δυνατότητα να απορροφούν τους κραδασμούς κατά τις μηχανικές καταπονήσεις παρατείνοντας την θραύση τους μετά το σημείο διαρροής.

Συγκεκριμένα, στη δοκιμή κάμψης η αντοχή στα δοκίμια που έχουν τα CSR, μειώνεται κατά 13,81%, ενώ στο τεστ εφελκυσμού κατά 12,5%. Στην δοκιμή κρούσης, συγκριτικά με τα δοκίμια με τη ρητίνη αναφοράς, αυτά που έχουν τα CSR παρουσίασαν κατά 49,8% μεγαλύτερη αντοχή, ενώ και στο τεστ διάδοσης της ρωγμής η ενέργεια που απορροφάται από τα δοκίμια με τα CSR, λόγω της ιδιότητάς τους αυτής, είναι περίπου τετραπλάσια. Τέλος, στη δοκιμή διάτμησης η αντοχή τους είναι ελαφρώς μικρότερη από αυτήν των δοκιμών αναφοράς και συγκεκριμένα κατά 9%. Η παρατήρηση των δοκιμών στο SEM, επιβεβαιώνει τη θεωρία και τις ιδιότητες που προσδίδουν τα CSR, όταν αυτά είναι διεσπαρμένα σε σύνθετα υλικά μήτρας-ινών.

ABSTRACT

In the present thesis, the effect of core shell rubbers (CSR) elastomeric nanospheres on carbon fiber epoxy composites and specifically on their mechanical properties has been studied. The composite materials were manufactured via vacuum infusion. To evaluate the effect of CSRs on composites, tests are also performed on pristine fiber-matrix composites for comparison.

For the preparation of composites, two types of resins were used, one is a three part Araldite resin (resin-hardener-accelerator system in proportions of 100-90-0,5 by weight respectively), while other is MX 156, which contains 25 % core-shell elastomers and 75 % Araldite resin. Depending on test, two types of carbon fiber fabrics (UD C415, G0926), are used in a number of layers depending on each test. The composites were prepared by vacuum infusion and cut to the appropriate dimensions by water-cutting. They were tested for mechanical performance, by bending, shear, tensile, impact and fracture toughness test, to compare the properties of CSR-containing composites and pristine composites. The scanning electron microscopy (SEM) was used to characterize the fracture of both types of specimens.

At the end of each test, a comparison was made between the properties containing the core-shell elastomers and those containing the three-component resin. CSRs have the ability to absorb vibrations during mechanical stress, prolonging the fracture of the fibrous matrix composites.

Specifically, in bending test the strength of the CSR specimens is reduced by 13,81%, while in tensile test by 12,5%. In the impact test, compared to the specimens with the reference resin, those with CSRs, showed, 49,8 % increased strength, while in the fracture toughness test, the energy absorbed by the specimens with CSRs, is about four times larger. Finally, in the shear test their strength is slightly less, than that of the reference and in particular by 9%. The observation of the specimens in the SEM, confirms the theory and properties of CSRs when they are dispersed in matrix-fiber composites.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΠΟΛΥΜΕΡΗ-ΡΗΤΙΝΕΣ

1.1 Εισαγωγικά

Τα πολυμερή είναι μακρομοριακές ενώσεις, δηλαδή αποτελούνται από μεγάλα μόρια, τα οποία σχηματίζονται από πολλαπλή επανάληψη στοιχειωδών δομικών μονάδων. Αυτές οι ενώσεις απαντώνται στη φύση είτε ως οργανικές (κυτταρίνη, ένζυμα), είτε ως ανόργανες (πολυμερές θείου, πυριτικό οξύ), είτε μπορούν να παρασκευαστούν και συνθετικά (πολυαιθυλένιο, πολυεστέρας, σιλικόνη) και σε κάθε περίπτωση είναι ουσίες με υψηλό μοριακό βάρος, μεγαλύτερο από 1000 g/mole.[1].

Τα πολυμερή ως υλικά, έχουν ορισμένες ασυνήθιστες ιδιότητες, συγκριτικά με τα παραδοσιακά υλικά που χρησιμοποιούνται, όπως τα μέταλλα και τα κεραμικά. Έτσι, τα πολυμερή ικανοποιούν τις τεχνολογικές απαιτήσεις της εποχής και βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε τομείς όπως η συσκευασία, η ηλεκτροτεχνία, τα μεταφορικά μέσα, διάφορες συσκευές κ.α. Η σύγχρονη τεχνολογία, θέτει ολοένα και μεγαλύτερες απαιτήσεις στο φάσμα που χρησιμοποιούνται τα πολυμερή υλικά. Ορισμένες περιοχές τέτοιων ιδιοτήτων, λόγω των οποίων μελλοντικά αναμένεται ευρεία χρησιμοποίηση των πολυμερών, είναι

- 1) Ακαμψία και ελαστικότητα (διεύρυνση στην αντικατάσταση μετάλλων από πολυμερή π.χ. στον τομέα των μεταφορών).
- 2) Η διαχωριστική ικανότητα ουσιών χαμηλού μοριακού βάρους (χρησιμοποίηση με τη μορφή μεμβρανών και ιονεναλλακτικών ρητινών).
- 3) Η ηλεκτρική και οπτική αγωγιμότητα μέσω χρήσης πολυμερών υλικών.
- 4) Οι φαρμακολογικές ιδιότητες (που θα ανοίξουν νέους δρόμους για την καταπολέμηση των ασθενειών).

Επιπλέον, οι ιδιότητες των πολυμερών υλικών, όπως μηχανικές, φυσικές, είναι εύκολο να βελτιωθούν, μέσω κατάλληλων τροποποιήσεων.[1,2]

1.2 Ταξινόμηση Πολυμερών

A) Ανάλογα με τα μονομερή, από τα οποία αποτελείται η αλυσίδα του μακρομορίου, τα πολυμερή διακρίνονται σε:

1) Ομοπολυμερή. Αποτελούνται από αλυσίδες με πανομοιότυπους δεσμούς σύνδεσης σε κάθε μονάδα μονομερούς. Αυτό δείχνει ότι το πολυμερές είναι κατασκευασμένο από όμοια μόρια μονομερών. Τα ομοπολυμερή, συνήθως ονομάζονται τοποθετώντας το πρόθεμα πολύ μπροστά από το όνομα του μονομερούς (π.χ. στιρένιο).

2) Συμπολυμερή. Αυτά τα μακρομόρια, αποτελούνται από αλυσίδες με δύο ή περισσότερες συνδέσεις που συνήθως υποδηλώνουν δύο ή περισσότερες ομάδες μονομερών.

B) Ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο γίνεται η αντίδραση του πολυμερισμού, διακρίνονται σε:

1) Πολυμερή προσθήκης, στα οποία τα μονομερή συνδέονται μεταξύ τους χωρίς την απώλεια οποιουδήποτε άλλου ατόμου. Τα περισσότερα πολυμερή αυτής της κατηγορίας, είναι τα πολυμερή προσθήκης από μονομερή αλκένια ή υποκατεστημένα μονομερή αλκενίου. Ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου, μπορεί να συμβεί χωρίς καμία απώλεια μικρών μορίων.

2) Πολυμερή συμπίκνωσης, στα οποία κατά την αντίδραση δύο μονομερή συνδυάζονται, με παράλληλη απώλεια ενός μικρού μορίου, συνήθως νερού. Παραδείγματα τέτοιων πολυμερών, είναι οι πολυεστέρες και τα πολυαμίδια.

Γ) Ωστόσο, ο συνηθέστερος τρόπος διάκρισης των πολυμερών έχει να κάνει με τη φυσική συμπεριφορά των πολυμερών κατά τη θέρμανσή τους. Έτσι, έχουμε τρεις κατηγορίες, τα θερμοπλαστικά, τα θερμοσκληρυνόμενα και τα ελαστομερή. Από τη μεριά τους, τα θερμοπλαστικά πολυμερή διακρίνονται σε δύο τύπους, τα κρυσταλλικά και τα άμορφα, όπως απεικονίζονται παρακάτω.[1,2]



Σχήμα 1.1 Κατηγοριοποίηση πολυμερών [3]

1) **Θερμοπλαστικά πολυμερή:** Τα μόρια σε ένα θερμοπλαστικό πολυμερές, συγκρατούνται με σχετικά αδύναμες διαμοριακές δυνάμεις, έτσι ώστε το υλικό να μαλακώνει όταν εκτίθεται σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ στη συνέχεια να επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση όταν ψύχεται. Έτσι, μπορούν επανειλημμένα να μαλακώνουν κατά τη θέρμανση και στη συνέχεια να στερεοποιούνται με ψύξη, μέσω μιας διαδικασίας που μοιάζει με την τήξη και πήξη των μετάλλων. Η διαδικασία ψύξης-θέρμανσης των θερμοπλαστικών, είναι αντιστρεπτή, γεγονός που τα καθιστά φιλικά προς το περιβάλλον, καθώς μπορούν να ανακυκλωθούν. Τα περισσότερα γραμμικά και τα ελαφρώς διακλαδισμένα πολυμερή είναι θερμοπλαστικά. Όλα τα μεγάλα μόρια αυτής της κατηγορίας, παράγονται μέσω πολυμερισμού αλυσίδας. Έχουν ευρύ φάσμα εφαρμογών, καθώς μπορούν να σχηματιστούν και να μετατραπούν σε διάφορες μορφές. Μερικά παραδείγματα, είναι η συσκευασία τροφίμων, οι πιστωτικές κάρτες, οι προφυλακτήρες των αυτοκινήτων και τα μονωτικά.

2) **Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή:** Στην τελική φάση επεξεργασίας τους, υπό την επίδραση θερμότητας, αποκτούν διασταυρούμενες συνδέσεις προς το σχηματισμό πλέγματος. Τα μόρια συνδέονται σταθερά με κύριους δεσμούς μεταξύ τους και έτσι επιτυγχάνεται μεγάλη συνοχή στο πλέγμα, τέτοια ώστε πλέον το πολυμερές δεν μπορεί να υποστεί πλαστική παραμόρφωση. Είναι συνήθως τρισδιάστατα δικτυωμένα πολυμερή, στα οποία υπάρχει υψηλός βαθμός διασύνδεσης μεταξύ των αλυσίδων. Η εγκάρσια αυτή σύνδεση, περιορίζει την κίνηση των μορίων και οδηγεί τελικά σε ένα άκαμπτο υλικό, καθώς σε αντίθεση με τη θέρμανση των θερμοπλαστικών, στα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι μη επαναλήψιμη. Τα συγκεκριμένα πολυμερή, είναι συνήθως πολύ σκληρά, ανθεκτικά στη θερμότητα, δεν υφίστανται πλαστική παραμόρφωση, είναι άτηκτα, αδιάλυτα και δεν διαποτίζονται από κοινούς διαλύτες. Χρησιμοποιούνται κυρίως σε αυτοκίνητα, για κατασκευή παιχνιδιών, βερνικιών, σωλήνες καθώς και σε κόλλες.

3) Ελαστομερή: Είναι ελαστικά πολυμερή, τα οποία μπορούν να επιμηκυνθούν εύκολα αν τους ασκηθεί μία τάση και να επιστρέψουν γρήγορα στις αρχικές τους διαστάσεις, όταν πάψει να ασκείται η εφαρμοζόμενη τάση. Τα μακρομόριά τους, εμφανίζουν μερικές διασταυρούμενες συνδέσεις, οι οποίες όμως δεν είναι εκτεταμένες ώστε να δώσουν ένα τυπικό πλέγμα. Οι αλυσίδες, έχουν ελευθερία να κινηθούν και έτσι κατά τον εφελκυσμό, τα τμήματα των αλυσίδων που είναι περιπλεγμένα στα σημεία σύνδεσης, μπορούν να ολισθήσουν. Ωστόσο, οι διασταυρούμενες συνδέσεις δεν επιτρέπουν τη μόνιμη κίνηση των αλυσίδων, παίζουν δηλαδή έναν ρόλο ενδιάμεσων γεφυρών στο μόριο αποτρέποντας έτσι οποιαδήποτε μόνιμη πλαστική παραμόρφωση του υλικού. Όταν σταματήσει να ασκείται η εξωτερική δύναμη, οι συνδέσεις αυτές φροντίζουν να λάβει και πάλι την αρχική του μορφή. Τα ελαστομερή, είναι άτηκτα, αδιάλυτα, όμως διαποτίζονται από κοινούς διαλύτες. Ένα τέτοιο πολυμερές, θα πρέπει να βρίσκεται σε θερμοκρασία, μεγαλύτερη από αυτήν της υαλώδους μετάπτωσής του και έχει χαμηλό βαθμό κρυσταλλικότητας. Χρησιμοποιούνται στις ελαστικές ταινίες και σε διάφορα άλλα ελαστικά.

Είναι γεγονός ότι κάθε συνθετικό πολυμερές, μπορεί να ανήκει σε οποιαδήποτε από τις τρεις προαναφερθείσες κατηγορίες, εάν έχει υποστεί κατάλληλη χημική τροποποίηση. Ωστόσο, στην εφαρμογή έχει παρατηρηθεί ότι κάποια υλικά χρησιμοποιούνται καλύτερα, όταν βρίσκονται σε κάποια ορισμένη χημική κατάσταση. Συνεπώς τα συνθετικά πολυμερή χρησιμοποιούνται μόνο ως θερμοπλαστικά ή ως θερμοσκληρυνόμενα ή ως ελαστομερή. Για να γίνει διάκριση μεταξύ αυτών των πολυμερών, αυτά που χρησιμοποιούνται ως θερμοσκληρυνόμενα, αναφέρονται ως ρητίνες, ενώ αυτά που χρησιμοποιούνται ως ελαστομερή, αναφέρονται ως καουτσούκ.[2,4]

1.3 Αντιδράσεις Πολυμερισμού

Οι αντιδράσεις πολυμερισμού είναι ουσιαστικά επαναλαμβανόμενες χημικές αντιδράσεις, όπου ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους (μονομερή), ενώνονται για τον σχηματισμό του πολυμερούς. Αναλόγως με τον μηχανισμό που ακολουθούν οι αντιδράσεις αυτές, διακρίνουμε δύο τύπους.[1,2]

1) ΣΤΑΔΙΑΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Η αντίδραση μεταξύ των μονομερών γίνεται σταδιακά. Έτσι, ένα μονομερές μπορεί να αντιδράσει με ένα άλλο μονομερές ή με κάποιο αναπτυσσόμενο μόριο. Επίσης, μπορούν να αντιδράσουν δύο αναπτυσσόμενα μόρια μεταξύ τους. Όσον αφορά το είδος των χρησιμοποιούμενων μονομερών στον σταδιακό πολυμερισμό, υπάρχουν δύο δυνατότητες. Ή θα αντιδράσουν δύο διαφορετικές δομικές μονάδες μεταξύ τους, εκ των οποίων η μια φέρει αποκλειστικά το ένα είδος δραστικών ομάδων και η άλλη αποκλειστικά το άλλο είδος (π.χ. A-A και B-B, όπου A=OH, B=COOH) ή χρησιμοποιείται ένα μονομερές, το οποίο όμως περιέχει δύο διαφορετικές δραστικές ομάδες (π.χ. A-B, όπως HO-R-COOH). Το χαρακτηριστικό των μονομερών που πολυμερίζονται με αντιδράσεις τέτοιου είδους, είναι ότι όλα διαθέτουν στο μόριό τους δραστικές ομάδες, όπως -OH, -COOH, -CHO, -NCO, -NH₂, -Cl κ.α. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αντίδρασης σταδιακού πολυμερισμού, είναι η χημική αντίδραση παραγωγής του PET από τереφθαλικό οξύ και αιθυλενογλυκόλη.[1]

2) ΑΛΥΣΩΤΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Οι αντιδράσεις αυτής της μορφής, απαιτούν την ύπαρξη ενός ενεργού κέντρου που μπορεί να είναι ελεύθερη ρίζα, ανιόν ή κατιόν. Ο πολυμερισμός συντελείται με τη διάδοση της δραστικότητας αυτού του ενεργού κέντρου, μέσω διαδοχικών προσθηκών μονομερών προς

το σχηματισμό της μακρομοριακής αλυσίδας. Το μόριο του πολυμερούς, σχηματίζεται σε ελάχιστο χρονικό διάστημα και το μέγεθός του δεν είναι συνάρτηση του χρόνου της αντίδρασης. Ο χρόνος αντίδρασης επηρεάζει μόνο την έκτασή της.[1,4]

Παρακάτω παρατίθεται ένας πίνακας με τις βασικές διαφορές των δύο προαναφερθέντων τύπων αντιδράσεων πολυμερισμού.

Πίνακας 1.1 Διαφορές σταδιακού-αλυσωτού πολυμερισμού.[5]

Σταδιακός πολυμερισμός	Αλυσωτός πολυμερισμός
Η αντίδραση λαμβάνει χώρα μεταξύ οποιωνδήποτε μοριακών ειδών που παρευρίσκονται στο μίγμα αντίδρασης και ανεξάρτητα από το μέγεθός τους, δηλ. μονομερές με μονομερές, μονομερές με x-μερές και x-μερές με γ-μερές	Η αντίδραση λαμβάνει χώρα μόνο μεταξύ μιας αυξανόμενης πολυμερικής αλυσίδας και ενός μορίου μονομερούς.
Η συγκέντρωση του μονομερούς μειώνεται γρήγορα	Η συγκέντρωση του μονομερούς μειώνεται αργά.
Το μοριακό βάρος του πολυμερούς αυξάνεται συνεχώς και απεριόριστα συναρτήσει της έκτασης της αντίδρασης.	Το μοριακό βάρος του πολυμερούς δεν επηρεάζεται από την έκταση της αντίδρασης.
Ο χρόνος επηρεάζει έκταση αντίδρασης και μοριακό βάρος πολυμερούς. Για προϊόν μεγάλου μοριακού βάρους, απαιτείται μεγάλος χρόνος αντίδρασης.	Ο χρόνος επηρεάζει μόνο την έκταση της αντίδρασης (όχι το μοριακό βάρος πολυμερούς).
Μέσα στο μίγμα αντίδρασης συνυπάρχουν όλα τα μετέχοντα και παραγόμενα μοριακά είδη σε ικανές ποσότητες και σε οποιαδήποτε έκταση αντίδρασης	Μέσα στο μίγμα συνυπάρχουν μόνο μονομερές, πολυμερές και περίπου 10-8 μέρη αυξανόμενων αλυσίδων πολυμερούς.

1.4 Εποξειδικές Ρητίνες

Συνήθως, ως μήτρες για τα σύνθετα υλικά δε χρησιμοποιούνται τα πολυμερή μόνα τους, καθαρά, αλλά προστίθενται σε αυτά διάφορες ουσίες και τα υλικά που σχηματίζονται καλούνται ρητίνες. Η διάκριση των ρητινών όσον έχει αφορά τη συμπεριφορά τους υπό συνθήκες θέρμανσης είναι η ίδια με τα πολυμερή και έτσι αντίστοιχα έχουμε θερμοπλαστικές και θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες.[2]

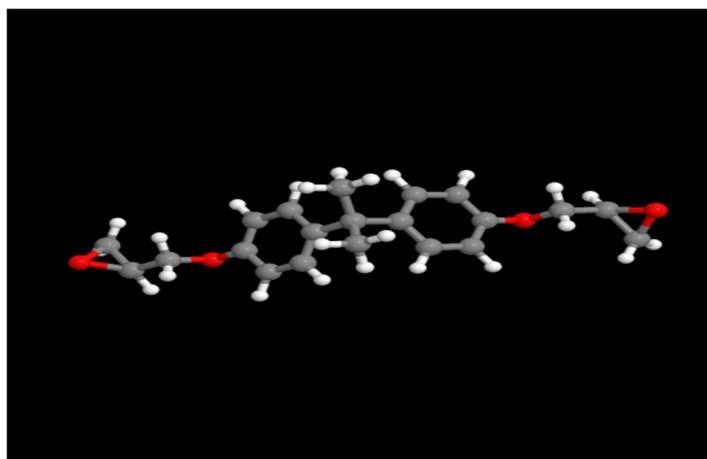
Μια θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη, είναι ένα πολυμερές το οποίο έχει τη δυνατότητα να σκληραίνεται με συνήθεις μεθόδους, όπως υποβολή θερμότητας ή ακτινοβολίας. Η διαδικασία της σκλήρυνσης των ρητινών είναι μη αντιστρέψιμη, καθώς βασίζεται σε ένα πολυμερές δίκτυο διασταυρωμένο με ομοιοπολικούς δεσμούς, οι οποίοι είναι πολύ ισχυροί. Κατά τη θέρμανσή τους, οι θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες, σε αντίθεση με τις θερμοπλαστικές, παραμένουν στερεές μέχρι η θερμοκρασία τους να ανέβει τόσο, ώστε να αρχίσει η ρητίνη να αποικοδομείται. Χαρακτηριστικά παραδείγματα θερμοσκληρυνόμενων ρητινών, αποτελούν οι φαινολικές, οι αμινο-ρητίνες, οι πολυεστερικές, οι ρητίνες σιλικόνης και οι πολυουρεθάνες. Οι ρητίνες του τύπου αυτού, έχουν γενικά χαμηλό μοριακό βάρος και σε φυσιολογικές συνθήκες θερμοκρασίας βρίσκονται σε υαλώδη μορφή. Οι σταυροειδείς δεσμοί του μορίου τους, δεν επιτρέπουν κίνηση των αλυσίδων της ρητίνης και έτσι της προσδίδουν ακαμψία και μεγάλη αντίσταση στην παραμόρφωση. Όταν η διαδικασία της

σκλήρυνσης ολοκληρωθεί, οι παραγόμενες ρητίνες δε μπορούν με την αύξηση της θερμοκρασίας να γυρίσουν πίσω στην υαλώδη φάση τους, όπως οι θερμοπλαστικές ρητίνες. Οι ρητίνες αυτού του τύπου, έχουν γενικώς πολύ καλή αντοχή στους διαλύτες, είναι ψαθυρά υλικά και παρέχουν ικανοποιητική ηλεκτρική μόνωση.

Από την άλλη, οι θερμοπλαστικές ρητίνες, όπως και τα αντίστοιχα πολυμερή, είναι υλικά που μαλακώνουν σε υψηλές θερμοκρασίες και στη συνέχεια σκληραίνουν όταν αυτές ψυχθούν. Οι δεσμοί μεταξύ των μονομερών που αποτελούν τις ρητίνες αυτές, είναι ασθενείς δυνάμεις Van der Waals. Με επιβολή αυξανόμενης θερμοκρασίας, οι δεσμοί γίνονται χαλαρότεροι και οι ρητίνες τήκονται. Η συχνή εναλλαγή φυσικής κατάστασης που περνούν οι θερμοπλαστικές ρητίνες, έχουν αρνητικές επιπτώσεις σε ορισμένες ιδιότητές τους και κυρίως στην κρυσταλλικότητά τους. Ωστόσο, λόγω της παραπάνω ιδιότητας τους, οι θερμοπλαστικές ρητίνες μπορούν να χυτευτούν και να διαμορφωθούν σε διάφορα σχήματα και δομές και έτσι βρίσκουν εφαρμογές σε πολλές βιομηχανίες. Υπάρχει πολύ μεγάλη ποικιλία διαθέσιμων θερμοπλαστικών ρητινών, από πολυανθρακικές, έως νάιλον και ακρυλικές, η κάθε μια με τις δικές της εφαρμογές. Για σχεδόν οποιαδήποτε βιομηχανία υπάρχουν θερμοπλαστικές ρητίνες που είναι χρήσιμες.

Από τις θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες, οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες είναι οι εποξειδικές ρητίνες, καθώς έχουν ευρεία χρήση σε εφαρμογές δομικών και ειδικών συνθέτων υλικών. Λόγω της μεγάλης αντοχής και της ακαμψίας τους (λόγω του υψηλού βαθμού εγκάρσιας σύνδεσης), οι εποξειδικές ρητίνες έχουν τη δυνατότητα να προσαρμόζονται σε οποιαδήποτε εφαρμογή.

Συμπεραίνουμε λοιπόν πως οι ρητίνες αυτές είναι αρκετά ευέλικτες σε διάφορες εφαρμογές. Ο όρος έποξυ ή εποξείδιο, αναφέρεται σε μια ευρεία ομάδα δραστικών ενώσεων που χαρακτηρίζονται από την παρουσία ενός δακτυλίου οξιράνης, ο οποίος είναι ένας τριμελής δακτύλιος που έχει ένα άτομο οξυγόνου που συνδέεται με δύο άτομα άνθρακα, ήδη ενωμένα μεταξύ τους, όπως φαίνεται σχηματικά παρακάτω.[2,6]



Σχήμα 1.2 Μοριακή δομή εποξειδικής ρητίνης[7]

Ως εκ τούτου, η παρουσία της λειτουργικής ομάδας αυτής, ορίζει ένα μόριο ως εποξείδιο, όπου η μοριακή βάση μπορεί να ποικίλει, οδηγώντας σε διάφορες κατηγορίες εποξειδικών ρητινών και είναι επιτυχείς επειδή προσφέρουν μεγάλη ποικιλία στη μοριακή δομή της παραγόμενης ρητίνης, με χρήση της ίδιας χημικής μεθόδου.[6]

Ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα για τη χρήση των εποξειδικών ρητινών, είναι ότι μπορούν να συνδυαστούν με οποιονδήποτε παράγοντα σκλήρυνσης για να επιτύχουν τις επιθυμητές ιδιότητες για μια συγκεκριμένη εφαρμογή. Η αντίδραση μέσω της οποίας σχηματίζονται αυτές οι ρητίνες, είναι μεταξύ ενώσεων που περιέχουν τουλάχιστον δύο ενεργά άτομα υδρογόνου, όπως πολυφαινολικές ενώσεις, διαμίνες, αμινοφαινόλες, ετεροκυκλικά αμίδια, αλειφατικές διόλες κλπ.

Η σύνθεση του διγλυκιδικού αιθέρα της διφαινόλης A (DGEBΑ), το οποίο είναι και το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο μονομερές για παρασκευή εποξειδικής ρητίνης, φαίνεται παρακάτω .

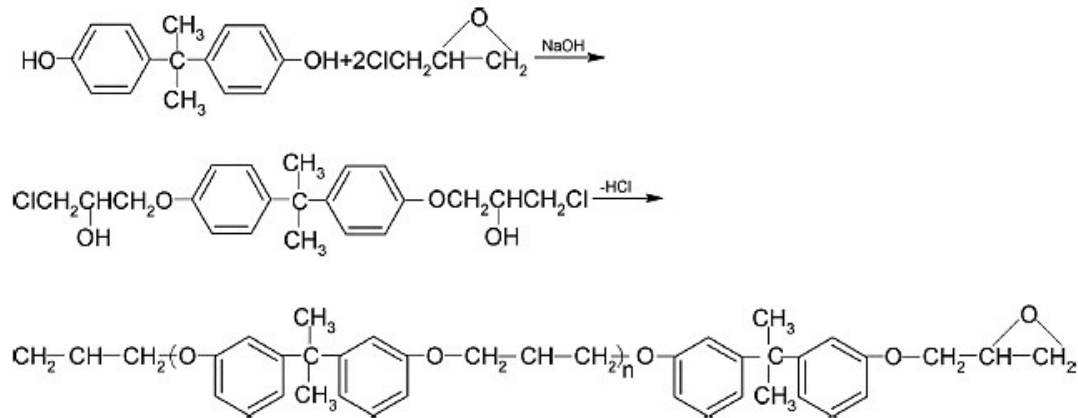
Η ομάδα του οξιρανίου ενός εποξειδικού μονομερούς, αντιδρά με διάφορους παράγοντες σκλήρυνσης, όπως αλειφατικές αμίνες, αρωματικές αμίνες, φαινόλες, θειόλες, πολυαμίδια, αμιδοαμίνες, ανυδρίτες, θειόλες, οξέα και άλλες κατάλληλες ενώσεις ανοίγματος δακτυλίων. Έτσι, σχηματίζονται άκαμπτα, θερμοσκληρυνόμενα προϊόντα. Συνεπώς, η τροποποίηση των εποξειδικών μονομερών, είναι απαραίτητη για τη βελτίωση της ευκαμψίας και της σκληρότητας καθώς και των θερμικών ιδιοτήτων.

Οι τρεις βασικές κατηγορίες εποξειδικών που χρησιμοποιούνται σε σύνθετες εφαρμογές, είναι:

1) Φαινολικοίγλυκιδυλαιθέρες, οι οποίοι σχηματίζονται από αντίδραση συμπύκνωσης μεταξύ επιχλωρυδρίνης και μια φαινολικής ομάδας. Η δομή του μορίου που περιέχει η φαινόλη και ο αριθμός των δακτυλίων που περιέχει η φαινόλη, χαρακτηρίζουν τους διαφορετικούς τύπους εποξειδικών ρητινών. Μία από τις πλέον χρησιμοποιούμενες ρητίνες σήμερα είναι αυτή του μονομερούς DGEBΑ, που αναφέρθηκε προηγουμένως και ανήκει στην κατηγορία αυτή.

2) Αρωματικές γλυκιδιλαμίνες, οι οποίες σχηματίζονται από την αντίδραση της επιχλωρυδίνης με αρωματικές αμίνες, κατάλληλες για εφαρμογή σε υψηλές θερμοκρασίες. Η σημαντικότερη ρητίνη αυτής της κατηγορίας, είναι η TGMDA, καθώς προσφέρει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και υψηλές θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης, που τις καθιστούν κατάλληλες για σύνθετες αεροδυναμικές εφαρμογές. Το βασικό μειονέκτημα των ρητινών αυτής της κατηγορίας, είναι ότι έχουν υψηλότερο κόστος συγκριτικά με άλλου είδους εποξειδικές ρητίνες.

3) Οι κυκλοαλειφατικές εποξειδικές ρητίνες, ενδείκνυνται για εφαρμογές που απαιτούν αντίσταση στις υψηλές θερμοκρασίες, καλή απόδοση ηλεκτρικής μόνωσης, καθώς και αντοχή στην υπεριώδη ακτινοβολία. Οι συνταγές των ρητινών αυτών, χρησιμοποιούνται για την κατασκευή πολλών δομικών στοιχείων, ενισχυμένων με ίνες. Τα σκευάσματα που περιέχουν τέτοιες ρητίνες, παρουσιάζουν υψηλές θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης, περίπου στους 200 ° C.[6,8,9]



Σχήμα 1.3 Σύνθεση διγλυκιδικού αιθέρα[2]

Τα βασικότερα χαρακτηριστικά των εποξειδικών ρητινών, είναι ότι προσδίδουν υψηλή αντοχή, εξαιρετική πρόσφυση σε διάφορα υποστρώματα, αποτελεσματική ηλεκτρική μόνωση, συρρίκνωση σε μικρό βαθμό, αντοχή σε χημικά και διαλύτες, χαμηλό κόστος και χαμηλή τοξικότητα. Τα εποξείδια, είναι εύκολα κατεργάσιμα και έχουν την τάση να υγροποιούν τις επιφάνειες, καθιστώντας τις κατάλληλες για σύνθετες εφαρμογές. Χρησιμοποιούνται επίσης για την τροποποίηση πολλών πολυμερών, όπως πολυουρεθάνες και ακόρεστοι πολυεστέρες, για την ενίσχυση των φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών τους.

Σημαντικό βιομηχανικό ενδιαφέρον, τα τελευταία χρόνια παρουσιάζουν τα εποξειδικά σύνθετα που είναι ενισχυμένα με νανοσωματίδια. Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν υψηλή αντοχή σε μηχανικές δοκιμές και χαμηλή πυκνότητα, που τους επιτρέπει να αντιμετωπίσουν επιλεγμένα μέταλλα. Ο βασικός στόχος της νανοενίσχυσης των ρητινών, είναι να επιτύχουν τους επιδιωκόμενους στόχους, διατηρώντας παράλληλα το χαμηλό τους κόστος. Η εισαγωγή του πληρωτικού υλικού, γενικά αυξάνει το ιξώδες και καθιστά πιο δύσκολη την επεξεργασία. [6,8,9]

Στον παρακάτω πίνακα, παρατίθενται οι βασικές διαφορές εποξειδικών και ρητινών από πολυεστέρα

Πίνακας 1.2 Διαφορές εποξειδίων από πολυεστέρες. [8]

ΕΠΟΞΕΙΔΙΑ	ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΕΣ
Πολύ ισχυρή και καλή αντοχή στην κάμψη	Εύθραστοι και επιρρεπή σε μικρορωγμές.
Ο χρόνος ωρίμανσης, καθορίζεται από το σκληρυντικό μέσο και τη θερμοκρασία.	Έχουν γενικώς χαμηλότερο κόστος από τις εποξειδικές ρητίνες.
Ανθεκτικά σε φθορές, ρωγμές, ξεφλούδισμα, διάβρωση και ζημιές από χημική και περιβαλλοντική υποβάθμιση.	Απελευθερώνουν εύφλεκτους καπνούς
Έχει αντοχή συγκόλλησης μέχρι 2000 psi.	Αντοχή συγκόλλησης χαμηλότερη από 500 psi.
Μεγάλη ανθεκτικότητα στην υγρασία μετά την σκλήρυνση.	Μόλις σκληρυνθεί η ρητίνη είναι διαπερατή από το νερό .

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Π. Ταραντίλη, Μηχανική Πολυμερών, Αθήνα, 2009, pp 1-24
- [2] Ι. Σιμιτζής, Γ. Τσαγκάρης and Ζ. Λ, Πολυμερή και σύνθετα υλικά, Αθήνα: ΕΜΠ, 2010, pp 1-181
- [3]
https://www.materials.uoc.gr/el/undergrad/courses/ETY243/notes/2019/polymers_A.pdf
- [4] R.J. Young and P.A Lovel Introduction to polymers, , third edition, 2011, pp 15-39
- [5] G. Holden, E. T. Bishop and N. R. Legge, *J. Poly. Sci. C*, (26), 37 (1969). Achilias, D.S. & Verros, G. (2010). Modelling of diffusion-controlled reactions in free-radical bulk and solution polymerization. *Journal Applied Polymer Science*, 116, 1842-1856.
- [6] Introduction to the chemistry, synthesis, manufacture and characterization of epoxy resins, 1993
- [7] Polymer Science Learning Center
- [8] Epoxy Resins A to Z Review of Thermosetting Polymers, Omnexus The material selection platform.
- [9] Structural composite Materials, F.C. Cambell, November 2010, pp 63-99.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

2.1 Εισαγωγικά

Ίνες πολυακρολυνιτριλίου (PAN)

Οι ίνες άνθρακα μπορούν να παραχθούν από μια ποικιλία υλικών, τα οποία συχνά αναφέρονται ως πρόδρομα υλικά. Το προτιμότερο πρόδρομο υλικό είναι το PAN, καθώς οι παραγόμενες ίνες αυτού του τύπου παρουσιάζουν εξαιρετική ειδική αντοχή και ακαμψία, ενώ ταυτόχρονα έχουν χαμηλό βάρος και είναι φθηνή η διαδικασία παραγωγής τους. Ωστόσο, προκειμένου οι ίνες αυτές να μπορούν να χρησιμοποιηθούν εκτεταμένα σε σύνθετα υλικά σε κλάδους υψηλής τεχνολογίας, έχουν γίνει πολλές νέες προσεγγίσεις για τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους. Ορισμένες βασικές προσεγγίσεις, είναι η νηματοποίηση ξηρού υγρού, η δημιουργία ατμού, η αύξηση του μοριακού βάρους των πρόδρομων πολυμερών (PAN), η τροποποίηση των προδρόμων πριν τη σταθεροποίηση, έτσι ώστε να αυξηθεί η αντοχή εφελκυσμού των ινών άνθρακα με βάση το PAN. Τα τελευταία χρόνια, έχει γίνει πλέον γνωστό ότι η ποιότητα των ινών άνθρακα υψηλής απόδοσης, εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την ποιότητα των πρόδρομων υλικών. Οι φυσικοί και χημικοί μετασχηματισμοί που πραγματοποιούνται κατά τη διάρκεια των θερμικών επεξεργασιών είναι εξαιρετικά περίπλοκοι. [1,2]

Ακόμη και σήμερα όμως, είναι δύσκολο να προβλεφθεί ο τρόπος αποτελεσματικής βελτίωσης των ινών άνθρακα που παράγονται, ενώ δεν είναι πλήρως σαφής η ακριβής σύσταση των πρόδρομων συμπολυμερών που περιέχουν κυρίως PAN, έτσι ώστε να έχει τη βέλτιστη δυνατή επιρροή στις ιδιότητες των ινών. Τα ζητήματα αυτά, αντιμετωπίστηκαν μέσω χρήσης διάφορων πρόδρομων PAN και μελέτης της εξέλιξης των διάφορων χαρακτηριστικών δομής και ιδιοτήτων των ινών που παράγονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας θερμικής σταθεροποίησης και ανθρακώσεως. [1-3]

2.2 Διαδικασία Παρασκευής Ινών Άνθρακα

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως πρώτες ύλες είναι οργανικά πολυμερή που έχουν μεγάλα μόρια, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με άτομα άνθρακα. Η ακριβής σύνθεση των πρώτων υλών, ποικίλει από εταιρεία σε εταιρεία και θεωρείται ως εμπορικό μυστικό της κάθε εταιρείας. Κατά τη διάρκεια της παρασκευής των ινών άνθρακα, χρησιμοποιούνται διάφορα αέρια και υγρά. Μερικά από τα υλικά αυτά, είναι σχεδιασμένα να αντιδρούν με την ίνα για να επιτευχθεί ένα συγκεκριμένο αποτέλεσμα, ενώ άλλα υλικά σχεδιάζονται έτσι ώστε να μην αντιδράσουν ή να αποτρέπουν ορισμένες αντιδράσεις με την ίνα. Η διαδικασία κατασκευής των ινών άνθρακα, είναι κατά ένα μέρος χημική και κατά ένα μέρος μηχανική διαδικασία. Το υλικό που χρησιμοποιείται για την παρασκευή της ίνας, έλκεται σε μακριές ίνες και θερμαίνεται σε πολύ υψηλή θερμοκρασία, χωρίς να έρχεται σε επαφή με το οξυγόνο. Δίχως οξυγόνο, η ίνα δεν μπορεί να καεί. Αντίθετα, η υψηλή θερμοκρασία αναγκάζει τα άτομα της ίνας να υποστούν απότομες δονήσεις, μέχρι να εκδιωχθούν τα περισσότερα άτομα που δεν είναι άνθρακα. Η διαδικασία αυτή, λέγεται ανθρακοποίηση (carbonizing) και αφήνει μια ίνα αποτελούμενη από μακριές, στενά συνδεδεμένες αλυσίδες ατόμων άνθρακα, με λίγα μόνο άτομα που δεν περιέχουν άνθρακα.

Σταθεροποίηση (stabilizing) ινών

Οι ίνες πριν υποστούν τη διαδικασία του carbonizing, πρέπει να τροποποιηθούν χημικά έτσι ώστε η γραμμική σύνδεση των ατόμων τους να γίνει σταθερότερη. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω

θέρμανσης των ινών στους 200- 300°C για 30-120 λεπτά, ανάλογα με την ποιότητα της πρώτης ύλης των ινών. Αυτό βοηθά τις ίνες να συλλέγουν οξυγόνο από τον αέρα και να αναδιατάσσουν το μοτίβο της ατομικής τους σύνδεσης. Οι χημικές αντιδράσεις σταθεροποίησης των ινών είναι πολύπλοκες και περιλαμβάνουν διάφορα στάδια, μερικά εκ των οποίων γίνονται ταυτόχρονα. Οι αντιδράσεις αυτές παράγουν θερμότητα, η οποία ελέγχεται έτσι ώστε να μην υπερθερμανθούν οι ίνες. Στη διαδικασία σταθεροποίησης, χρησιμοποιείται μια ποικιλία εξοπλισμού και τεχνικών. Σε κάποιες διαδικασίες, οι ίνες τραβιούνται μέσω μιας σειράς θερμαινόμενων θαλάμων. Σε άλλες περιπτώσεις, οι ίνες περνούν πάνω από θερμούς κυλίνδρους και μέσω ρευστοποιημένων κλινών, όπου συγκρατούνται σε αιώρηση μέσω ροής ζεστού αέρα. Ορισμένες διεργασίες χρησιμοποιούν θερμαινόμενο αέρα που αναμειγνύεται με ορισμένα αέρια και έτσι επιτυγχάνεται χημικά η σταθεροποίηση.

Ανθρακοποίηση(carbonizing) ινών

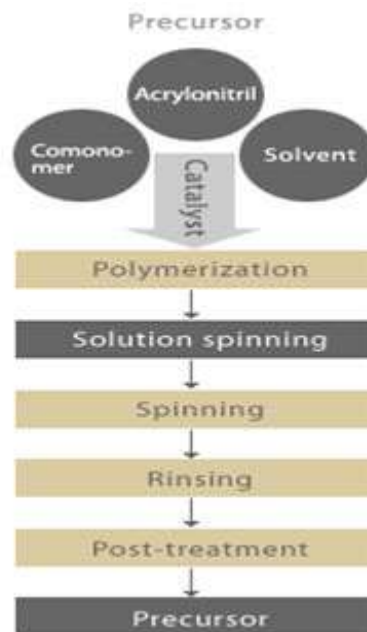
Μετά τη σταθεροποίηση, οι ίνες θερμαίνονται σε θερμοκρασίες 1000- 3000°C για μερικά λεπτά, μέσα σε κλίβανο σε αναερόβιες συνθήκες (χωρίς παρουσία οξυγόνου). Η έλλειψη οξυγόνου εμποδίζει την καύση των ινών σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Η πίεση στο εσωτερικό του κλιβάνου, διατηρείται υψηλότερη από την πίεση του εξωτερικού αέρα και τα σημεία όπου οι ίνες εισέρχονται και εξέρχονται στον κλίβανο σφραγίζονται έτσι ώστε να μην εισέλθει οξυγόνο στο σύστημα. Κατά τη θέρμανσή τους, οι ίνες χάνουν σταδιακά τα άτομα τους που δεν είναι άνθρακα με τη μορφή διαφόρων αερίων (H_2O , NH_3 , CO , CO_2 , H_2 , N_2 κ.α.). Καθώς αυτά απομακρύνονται, τα εναπομείναντα άτομα C σχηματίζουν κρυστάλλους άνθρακα στενά συνδεδεμένους, οι οποίοι ευθυγραμμίζονται παράλληλα στον μακρύ άξονα της ίνας. Σε ορισμένες περιπτώσεις, χρησιμοποιούνται δύο φούρνοι που λειτουργούν σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας για τον καλύτερο έλεγχο του ρυθμού θέρμανσης κατά τη διάρκεια της αποικοδόμησης.

Μορφοποίηση επιφάνειας των ινών (treating the surface)

Μετά την ανθρακοποίηση, οι ίνες έχουν μια επιφάνεια που δεν έχει καλή πρόσφυση με την εποξειδική μήτρα και τα άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται για τα σύνθετα. Η επιφάνειά τους, οξειδώνεται ελαφρώς για να προσδώσει στις ίνες καλές ιδιότητες πρόσφυσης. Η προσθήκη ατόμων οξυγόνου στην επιφάνεια ενισχύει αυτές τις ιδιότητες και ακόμη χαράζει και τραχύνει την επιφάνεια. Η οξείδωση μπορεί να επιτευχθεί βυθίζοντας τις ίνες σε διάφορα αέρια(αέρας, CO_2 , O_3) ή σε διάφορα υγρά (υποχλωριώδες νάτριο, HNO_3). Οι ίνες, μπορούν επίσης να επικαλυφθούν ηλεκτρολυτικά αν τοποθετηθούν σε ένα λουτρό γεμάτο με διάφορα ηλεκτρολυτικά, αγώγιμα υλικά. Πρέπει να γίνεται πολύ προσεκτικός έλεγχος της διεργασίας επιφανειακής επεξεργασίας για να αποφεύγεται η δημιουργία μικροσκοπικών επιφανειακών ελαττωμάτων που μπορεί να προκαλέσουν βλάβη των ινών.

Κολλάρισμα (sizing)

Μετά την επιφανειακή τους επεξεργασία, οι ίνες επικαλύπτονται για να προστατευτούν στη διάρκεια της περιέλιξης. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται κολλάρισμα. Τα υλικά επίστρωσης, επιλέγονται έτσι ώστε να είναι συμβατά με την ρητίνη που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία των σύνθετων υλικών. Τυπικά υλικά επικάλυψης, είναι εποξειδίο, πολυεστέρας, νάυλον, ουρεθάνη κ.α. Οι επικαλυμμένες ίνες τυλίγονται σε κυλίνδρους (bobines). Οι κύλινδροι αυτοί, μπαίνουν σε μια μηχανή νηματοποίησης και οι ίνες στοιβάζονται σε νήματα διαφόρων μεγεθών.[4,5]



Σχήμα 2.1 Διαδικασία παρασκευής ινών άνθρακα από ακριλονιτρίλιο.[6]

2.3 Δομή Ινών Άνθρακα

Η δομή των ινών άνθρακα, μπορεί να παρατηρηθεί σε μικροσκοπικές και σε νάνο-κλίμακες. Μπορούμε μέσω της παρατήρησής τους, να λάβουμε σημαντικές πληροφορίες για τις ιδιότητες των προϊόντων των ινών και σε ζητήματα που σχετίζονται με την επεξεργασία τους για τη βελτίωση της ποιότητάς τους και της απόδοσης των σύνθετων υλικών που παρασκευάζονται μέσω αυτών. Συγκρίνοντας τις συμβατικές ίνες από PAN με άλλες ίνες άνθρακα, παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στις ιδιότητες τους και στα μικροσκοπικά και μακροσκοπικά χαρακτηριστικά τους. Οι διαφορές οφείλονται στις πρόδρομες ουσίες και τις μεθόδους επεξεργασίας των ινών.[6,7]

Οι ίνες αυτές, έχουν παρόμοια δομή με αυτήν του γραφίτη, που αποτελείται από στρώματα ατόμων άνθρακα (φύλλα γραφενίου), διατεταγμένα σε κανονικό εξαγωνικό σχήμα. Ανάλογα με τα πρόδρομα υλικά και τις διεργασίες κατασκευής, τα επίπεδα στρώσεων των ινών άνθρακα είναι είτε γραφιτικά, είτε σε υβριδική δομή. Σε γραφιτικές, κρυσταλλικές περιοχές, τα επίπεδα στρώσεων στοιβάζονται παράλληλα το ένα με το άλλο με κανονικό τρόπο. Τα άτομα αυτά, συνδέονται ομοιοπολικά με σύνδεση sp^2 , ενώ μεταξύ των φύλλων, αναπτύσσονται ασθενείς δυνάμεις Van der Waals. Σε έναν ενιαίο γραφιτικό κρύσταλλο, η απόσταση μεταξύ των στιβάδων, είναι περίπου 0,335 nm. Όμως, η βασική δομική μονάδα πολλών ινών, αποτελείται από μια στοιβάδα στρωμάτων.[8-11]

Η ατομική δομή των ινών, είναι παρόμοια με αυτή του γραφίτη, η οποία αποτελείται από επίπεδα φύλλα ατόμων άνθρακα (γραφένιο), τοποθετημένα σε ένα κανονικό εξαγωνικό σχήμα. Η διαφορά μεταξύ αυτών, έχει να κάνει με τον τρόπο με τον οποίο συνδέονται τα φύλλα. Οι διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται στα φύλλα του γραφίτη, είναι ασθενείς γενικά (δυνάμεις van der waals), δίνοντας στον γραφίτη τις μαλακές και εύθραυστες ιδιότητές του. Ανάλογα με τα πρόδρομα υλικά και τις διεργασίες κατασκευής, τα επίπεδα στρώσεων σε ίνες άνθρακα μπορεί να είναι χονδροειδή, γραφιτικά ή υβριδικά. Σε γραφιτικές, κρυσταλλικές περιοχές, τα επίπεδα στρώσεων στοιβάζονται το ένα παράλληλα με το άλλο με κανονικό τρόπο. Οι ίνες άνθρακα που παράγονται από PAN είναι χονδροειδείς, ενώ αυτές

που λαμβάνονται από την πίσσα, σχηματίζουν τη μεσόφαση και είναι γραφίτες μετά από θερμική επεξεργασία πάνω από 2200 °C. Οι χονδροειδείς ίνες άνθρακα εμφανίζουν συνήθως υψηλότερο συντελεστή ελαστικότητας, αλλά χαμηλότερη αντοχή εφελκυσμού από τις γραφιτικές ίνες άνθρακα.[10]

2.4 Ιδιότητες Ινών Άνθρακα

Λόγος αντοχής προς το βάρος τους: Οι ίνες άνθρακα, έχουν υψηλό λόγο αντοχής προς το βάρος τους (υψηλή ειδική ισχύς). Η αντοχή ενός υλικού, είναι η δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας σε περίπτωση που το υλικό αστοχήσει, διαιρούμενη με την πυκνότητά του. Η καλή αυτή αναλογία των ινών, οφείλεται στο γεγονός ότι αποτελούνται από ισχυρά και ελαφριά υλικά. Άλλα υλικά που παρουσιάζουν καλή αναλογία αντοχής- βάρους είναι το αργίλιο, το τιτάνιο, ο άνθρακας, το μαγνήσιο και οι ίνες γυαλιού. Αξίζει να αναφερθεί πως με τον όρο αντοχή, επισημαίνεται η αντοχή του υλικού στη θραύση, ενώ με τον όρο ακαμψία την αντοχή σε κάμψη. Εξαιτίας του προσανατολισμού των κρυστάλλων των ινών άνθρακα σε μακριά επίπεδα ή σε στενά φύλλα κυψελοειδών κρυστάλλων, η αντοχή είναι υψηλότερη κατά μήκος των ινών. Για τον λόγο αυτό, όταν σχεδιάζονται αντικείμενα από ίνες άνθρακα, πρέπει να προσδιορίζεται η κατεύθυνσή τους, για να μεγιστοποιείται η δύναμη και η ακαμψία στη συγκεκριμένη κατεύθυνση. Η ίνα πρέπει να είναι ευθυγραμμισμένη με την κατεύθυνση της μεγαλύτερης τάσης. Τα ανθρακονήματα που έχουν ως πρόδρομο υλικό το PAN, έχουν υψηλότερη αντοχή από αυτά που έχουν βάση πίσσα πετρελαίου.

Ακαμψία ινών άνθρακα: Η σκληρότητα ή η ακαμψία ενός υλικού, μετράται με το μέτρο του Young, και δείχνει κατά πόσο μπορεί αυτό να εκτραπεί υπό πίεση. Οι ίνες άνθρακα, είναι γενικά εξαιρετικά άκαμπτες. Τα πολυμερή που είναι ενισχυμένα με ίνες άνθρακα, είναι τουλάχιστον 4 φορές σκληρότερα, συγκριτικά με αυτά που είναι ενισχυμένα με ίνες από γυαλί, ενώ είναι 2,5 περίπου πιο σκληρά σε σχέση με αυτά που είναι ενισχυμένα με αλουμίνιο.

Ανθεκτικότητα στη διάβρωση και χημική σταθερότητα: Οι ιδιότητες των ινών άνθρακα δεν υφίστανται κάποια μεταβολή κατά τη μέτρηση του μεγέθους τους. Παρ' όλα αυτά, οι εποξειδικές ρητίνες είναι ευαίσθητες στο ηλιακό φως και πρέπει να προστατεύονται. Οι ίνες άνθρακα, εξ αιτίας της καλής τους ανθεκτικότητας και της εξαιρετικής χημικής σταθερότητάς τους, βοηθούν στην προστασία αυτή των εποξειδίων. Οι ίνες, μπορούν να επηρεαστούν από ισχυρούς παράγοντες οξειδωσης.

Ηλεκτρική αγωγιμότητα: Το γεγονός ότι οι ίνες άνθρακα, εμφανίζουν καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, μπορεί να είναι χρήσιμη αλλά και ανεπιθύμητη για το σύνθετο που θα κατασκευαστεί. Σήμερα, γίνονται αρκετές έρευνες σχετικά με την εκμετάλλευση της αγωγιμότητας των ινών άνθρακα για την παραγωγή θερμότητας, είτε για ταχύτερη σκλήρυνση των σύνθετων, είτε για να του προσδώσουν ιδιότητες θέρμανσης. Είναι ενδεικτικό για την ιδιότητα αυτή των ινών, ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα των μονωτικών εποξειδίων, αυξάνεται κατά 3-6 φορές μετά την έγχυση των ινών άνθρακα. Η αύξηση αυτή, οφείλεται στον σχηματισμό ενός δικτύου από συσσωματώματα ινών κατά μήκος της κατεύθυνσης ευθυγράμμισης τους, όπως διαπιστώθηκε μέσω ηλεκτρονικών, μικροσκοπικών μελετών.[4,12-16]

Αντοχή στην κόπωση: Γενικά, τα σύνθετα υλικά που ενισχύονται με ίνες άνθρακα, παρουσιάζουν εξαιρετική αντοχή σε κόπωση. Ωστόσο, μια πιθανή αστοχία της ίνας, συνήθως είναι καταστροφική, χωρίς να υπάρχουν σοβαρές εξωτερικές ενδείξεις που θα έδειχναν την

επικείμενη αστοχία της. Η ζημιά κατά την εφελκυστική κόπωση, σημαίνει μείωση της δυσκαμψίας σε μεγαλύτερους αριθμούς κύκλων καταπόνησης, εκτός και αν η θερμοκρασία είναι υψηλή. Διάφορες δοκιμές, έχουν δείξει ότι η αστοχία των ινών είναι απίθανο να συμβεί όταν οι κυκλικές φορτίσεις έχουν προσανατολισμό ίδιο με αυτόν των ινών. Συνεπώς, ο προσανατολισμός των ινών και ο διαφορετικός προσανατολισμός της στρώσης, έχουν μεγάλη επίδραση στο πώς το σύνθετο θα αντισταθεί στην κόπωση, όπως και στην ακαμψία.

Αντοχή σε εφελκυσμό: Η αντοχή αυτή, είναι η μέγιστη τάση στην οποία ένα υλικό μπορεί να αντέχει ενώ τεντώνεται μέχρι να αστοχήσει. Η αντοχή σε εφελκυσμό, μετράται σε μονάδες δύναμης ανά επιφάνεια διατομής. Υλικά τα οποία είναι εύθραυστα, όπως οι ίνες άνθρακα, δεν αστοχούν πάντοτε στα ίδια επίπεδα τάσης, εξαιτίας διάφορων εσωτερικών ατελειών. Οι μηχανικές ιδιότητες των ινών, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό και από το πρόδρομο υλικό. Η αντοχή σε εφελκυσμό, έχει γραμμική εξάρτηση από την ποσότητα $\sigma^* \varepsilon^{1/2}$ των πρόδρομων ινών από PAN. Επίσης, για επεξεργασία διαφορετικών ινών σε ίδια τελική θερμοκρασία, σχεδιάζοντας το μήκος της ίνας σε σχέση με το μήκος του πρόδρομου υλικού, προκύπτει μια ευθεία γραμμή που διέρχεται από την αρχή των αξόνων. Οι ίνες που προέρχονται από PAN, παρουσιάζουν υψηλότερη αντοχή σε εφελκυσμό, συγκριτικά με αυτές που προέρχονται από πίσσα πετρελαίου.

Όταν πραγματοποιούνται τέτοιες δοκιμές, πρέπει πάντα να αναφέρεται ο τρόπος κατασκευής των δειγμάτων, συμπεριλαμβάνουν και του τύπου της μήτρας, της ευθυγράμμισης των ινών, του λόγου των ινών προς τη μήτρα, και άλλοι παράγοντες.

Αντοχή στη φωτιά: Οι ίνες άνθρακα είναι μη εύφλεκτες και συνήθως δεν αναγράφουν κάποιο σημείο ανάφλεξης. Αν εκτεθούν σε συνθήκες θερμότητας και υπό καύση κάποιου καυσίμου, μπορούν τελικά να οξειδωθούν, αλλά μόλις απομακρυνθεί η φλόγα και το καύσιμο, η φλόγα στις ίνες δεν συνεχίζεται. Επειδή οι ίνες άνθρακα συνήθως χρησιμοποιούνται σε μήτρες, κυρίως εποξειδικές, η αντοχή της μήτρας σε υψηλή θερμοκρασία είναι ο σημαντικότερος παράγοντας για την πυρίμαχη αντοχή των ινών.

Θερμική αγωγιμότητα των ινών άνθρακα: Η ποσότητα της θερμότητας που μεταφέρεται σε μια κανονική κατεύθυνση προς την επιφάνεια της ίνας, εξαιτίας μια θερμοκρασιακής βαθμίδας, υπό σταθερές συνθήκες. Αποτελεί δηλαδή ένα μέτρο για το κατά πόσο ρέει εύκολα θερμότητα μέσα από την ίνα. Επειδή οι ίνες άνθρακα παρουσιάζουν πολλές παραλλαγές, δεν μπορεί να προσδιοριστεί επακριβώς η θερμική τους αγωγιμότητα. Έχουν σχεδιαστεί ειδικοί τύποι ινών, κατάλληλοι για να παρουσιάζουν υψηλή ή χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και γίνονται προσπάθειες για να ενισχυθεί η δυνατότητα αυτή των ινών.

Χαμηλή θερμική διαστολή: Αποτελεί μέτρο του κατά πόσο το υλικό μπορεί να συστέλλεται ή να διαστέλλεται μέσω μεταβολής της θερμοκρασίας του. Οι ίνες, έχουν ένα ευρύ φάσμα συντελεστή θερμικής διαστολής, που ποικίλει από -1, έως +8, ανάλογα με την κατεύθυνση που μετράται, το κατά πόσο η ίνα υφάινεται, το πρόδρομο υλικό και άλλους παράγοντες. Οι ίνες που είναι βασισμένες σε PAN, παρουσιάζουν υψηλή αντοχή και μεγάλο μέτρο θερμικής διαστολής. Ο χαμηλός συντελεστής που γενικά παρουσιάζουν οι ίνες, τις καθιστούν κατάλληλες για εφαρμογές όπου οι μικρές κινήσεις μπορεί να είναι κρίσιμες, όπως είναι το τηλεσκόπιο και άλλα οπτικά μηχανήματα.

Μη δηλητηριώδεις, βιολογικά αδρανείς, διαπερατές από ακτίνες Χ: Οι ιδιότητες αυτές, καθιστούν τις ίνες άνθρακα χρήσιμες σε διάφορες ιατρικές εφαρμογές. Η χρήση προσθετικής, τα εμφυτεύματα και η επιδιόρθωση των τενόντων, είναι ορισμένες μόνο από

τις εφαρμογές αυτές. Αν και οι ίνες άνθρακα δεν είναι δηλητηριώδεις, μπορεί να είναι εξαιρετικά ερεθιστικές και συνεπώς η μακροχρόνια, απροστάτευτη έκθεση σε αυτές, πρέπει να είναι περιορισμένη.[4,12-16]

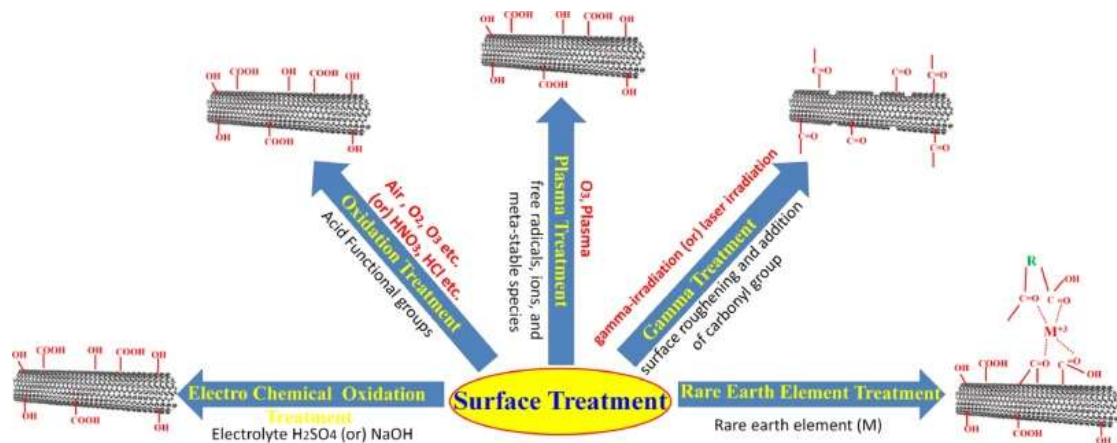
2.5 Επιφανειακές τροποποιήσεις ινών

Με εφαρμογή φορτίου σε οποιοδήποτε σύνθετο υλικό, επιτυγχάνεται η μεταφορά τάσεων μέσω της μήτρας που απαιτεί ισχυρή σύνδεση μεταξύ ινών και ρητίνης. Πιθανή ασθενής σύνδεση ινών-ρητίνης, μπορεί να μειώσει τις μηχανικές ιδιότητες του συνθέτου. Συνεπώς, η επιφανειακή επεξεργασία των ινών, απαιτείται να γίνει μαζί με τις τροποποιήσεις στη μήτρα. Μεταξύ των διαφόρων κατηγοριών, οι ίνες υψηλού συντελεστή (HM), απαιτούν μεγαλύτερη επιφανειακή κατεργασία.[17,18]

Οι επιφανειακές τροποποιήσεις των ινών, γενικά διακρίνονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη, είναι φυσική τροποποίηση στην επιφάνειά τους, μέσω ενίσχυσης της τραχύτητας που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των μικροπόρων στην ήδη πορώδη επιφάνεια των ινών. Η δεύτερη κατηγορία, περιλαμβάνει τη χημική τροποποίηση, μέσω αντιδραστικών λειτουργικών ομάδων, οι οποίες δεσμεύονται ομοιοπολικά με την μήτρα, ενισχύοντας την προσκόλληση τους. Οι περισσότερες κατεργασίες ινών, περιλαμβάνουν και τους δύο τύπους τροποποιήσεων. Οποιαδήποτε μέθοδος έχει ως αποτέλεσμα τη χάραξη της επιφάνειας των ινών, μειώνει την αντοχή των ινών. Έτσι, η τελική αντοχή του σύνθετου υλικού και η επιτυχία της μεθόδου, εξαρτάται από τη βελτιστοποίηση της, έτσι ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη δυνατή ενίσχυση.

Μια επιτυχημένη επιφανειακή τροποποίηση, πληροί τα ακόλουθα.

- Αύξηση της υγρής διασποράς των ινών στη μήτρα, μέσω αφαίρεσης του ασθενούς οριακού στρώματος, όπως τα μόρια αερίων που απορροφώνται στην επιφάνεια.
- Εξασφάλιση ανάπτυξης δυνάμεων van der waals, που επιτρέπουν στα μόρια της μήτρας να εμπλέκονται φυσικά με το μοριακό δίκτυο του πολυμερούς επικάλυψης, μέσω της χημικής τροποποίησης των ινών ή μέσω διάχυσης εντός της μήτρας.
- Ενίσχυση της μηχανικής σύνδεσης μεταξύ των ινών άνθρακα και της μήτρας, που συνήθως γίνεται μέσω δημιουργίας μιας πορώδους επιφάνειας, μέσα στην οποία μπορούν να διεισδύσουν μόρια της ρητίνης.
- Αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας, η οποία θα δημιουργήσει νέες ενεργές θέσεις στην επιφάνεια των ινών για επακόλουθη χημική σύνδεση με είδη που δεν αντέδρασαν στη ρητίνη της εποξειδικής μήτρας.
- Η ύπαρξη ενός λεπτού παράγοντα σύζευξης, που δεσμεύεται χημικά τόσο με τη μήτρα, όσο και με την ίνα και λειτουργεί ως γέφυρα σύνδεσης.[17-19]



Σχήμα 2.2 Σχηματική αναπαράσταση τροποποίησης επιφάνειας ινών άνθρακα[20]

Αρκετές μέθοδοι τροποποίησης, μπορούν να γίνουν μέσω οξειδωτικής επεξεργασίας, όπως αέριας ή υγρής φάσης, ηλεκτροχημικής οξείδωσης, ηλεκτροπολυμερισμού, ή ακόμα και με πλάσμα, ενώ υπάρχουν και τεχνικές τροποποίησης χωρίς οξείδωση, οι οποίες περιλαμβάνουν τη διαδικασία δημιουργίας μονοκρυσταλλικών ινών, τον εμβολιασμό διαφόρων ειδών πολυμερών και την εναπόθεση άνθρακα από ατμώδη φάση.[21]

Οξειδωτικές επεξεργασίες

Τα βασικά μέσα επίτευξης της της οξείδωσης, είναι τα αέρια (αέρας, N_2 , O_2 , O_3) και τα διαλύματα (HNO_3 , HCl). Η μέθοδος αυτή, εκμεταλλεύεται τον σχηματισμό όξινων λειτουργικών μονάδων στην επιφάνεια των ινών άνθρακα. Η αποτελεσματικότητα της συγκεκριμένης επεξεργασίας, βασίζεται σε παραμέτρους όπως είναι ο βαθμός οξείδωσης των ινών, η συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου, ο χρόνος και η θερμοκρασία επεξεργασίας. Στη διαδικασία της οξείδωσης, η αντοχή σε εφελκυσμό των ινών μειώνεται, αλλά αυξάνεται η επιφάνεια σύνδεσης με τη μήτρα, σε σχέση με τις ακατέργαστες ίνες.[22,23]

Επεξεργασία με πλάσμα

Η επεξεργασία με πλάσμα, είναι μια ιδιαίτερα επιτυχημένη διαδικασία για μια ποικιλία υλικών, μεταξύ των οποίων είναι και οι ίνες από άνθρακα. Η αλληλεπίδραση του πλάσματος με επιφάνειες που περιέχουν άνθρακα, τις καθιστά εξαιρετικά ενεργές. Ανάλογα με τη φύση των αερίων που χρησιμοποιούνται στη ζώνη πλάσματος, μπορούν να παραχθούν ελεύθερες ρίζες ή ιόντα, τα οποία προκαλούν αποκοπή, σταυροδεσμούς ή αντιδράσεις οξείδωσης. Τα πλεονεκτήματα της χρήσης του πλάσματος για την τροποποίηση των ινών, παρουσιάζει δύο βασικά πλεονεκτήματα, καθώς η επεξεργασία μπορεί να γίνει σε οποιαδήποτε ατμόσφαιρα, όπως αδρανής, οξειδωτική ή αναγωγική και η αντίδραση λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια των ινών, χωρίς να μεταβάλλονται οι ιδιότητές τους.[24]

Υπάρχουν και άλλοι τύποι αποτελεσματικής επιφανειακής τροποποίησης των ινών, όπως είναι ο ηλεκτροπολυμερισμός, η χρήση πυρολυτικών επιφανειών, καθώς και η επικάλυψη και το κολλάρισμα της επιφάνειας των ινών άνθρακα. Τα πιθανά αποτελέσματα της επιφανειακής επεξεργασίας των ινών άνθρακα περιλαμβάνουν την απομάκρυνση ενός επιφανειακού στρώματος, τη δημιουργία μιας επιφανειακής ομάδας, την όξινη/βασική αλληλεπίδραση, την παροχή επιφανειακής τραχύτητας που βοηθά στη μηχανική αλληλοσύνδεση, την ανάπτυξη ομοιοπολικού δεσμού, την ανάπτυξη δεσμού υδρογόνου και την αλληλεπίδραση με δυνάμεις Coulomb και Van der Waals.[20]

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

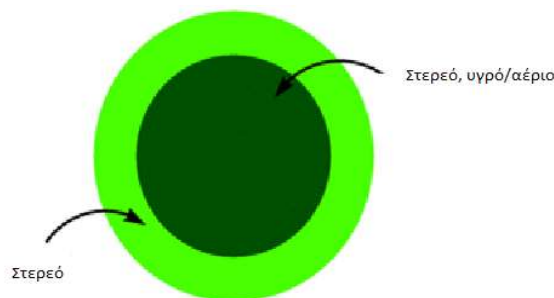
- [1] L. M. Manocha, Carbon fibers, in Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, 2001
- [2] O. P. Bahl, Z. Shen, G. J. Lavin και R. A. Ross, Manufacture of Carbon Fibers, New York: Marcel Dekker, 1998
- [3] E. Fitzer, R. Kleinholz, H. Tiesler, M. Hugh Stacey, R. De Bruyne, I. Lefever και M. Heine, Synthetic Inorganic Fibers, New York: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2002.
- [4] Ι. Σμιτζής, Γ. Τσαγκάρης and Ζ. Λ, Πολυμερή και σύνθετα υλικά, Αθήνα: ΕΜΠ, 2010
- [5] Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers, 2003, Pages 2805-2812
- [6] Carbon fiber; Structure and properties, Carbosystem.com
- [7] A. Oberlin, S. Bonnamy και K. Lafdi, «Structure and texture of carbon fibers,» Carbon fibers, Marcel Dekke
- [8] Structure and intercalation of thin benzene derived carbon fibers
J.S.Speck M.Endo M.S.Dresselhaus
- [9] PAN-BASED CARBON FIBERS-PRESENT STATE AND TREND OF THE TECHNOLOGY FROM THE VIEWPOINT OF POSSIBILITIES AND LIMITS TO INFLUENCE AND TO CONTROL THE FIBER PROPERTIES BY THE PROCESS PARAMETERS, E. FMZER
- [10] E. Fitzer, Carbon fibers and their composites, Berlin: Springer Verlag, 1985.
- [11] Material Science Research India, Carbon Fibres: Production, Properties and Potential Use.
- [12] Carbon Fibers Characteristics, Christine De Merchant
- [13] Enhancing strength and toughness of carbon fibers reinforced rigid polyurethane composites with low fiber content, October 2018, Pages 156-162
- [14] Experimental study of mechanical and electrical properties of carbon nanofiber/epoxy composites, May 2010, Pages 2406-2413
- [15] Fabrication and Properties of Carbon Fibers
- [16] A. Serkov και L. Zlatoustova, «Properties and use of chemical fibres. Strength of a carbon fibre as a function of the physicomechanical properties of the initial polyacrylonitrile fibre,» Fibre Chemistry, αρ. 32, pp. 279-281, 2002
- [17] K.K.C. Ho, S. Lamoriniere, G. Kalinka, E. Schulz, A. Bismarck Interfacial behavior between atmospheric-plasma-fluorinated carbon fibers and poly(vinylidene fluoride), J. Colloid Interface Sci., 313 (2007), pp. 476-484
- [18] S. Tiwari, J. Bijwe, Surface treatment of carbon fibers - a review
Proc. Technol., 14 (2014), pp. 505-512
- [19] X. Zhang, X. Pei, Q. Jia, Q. Wang, Effects of CFs surface treatment on the tribological properties of 2D woven carbon fabric/polyimide composites
Appl. Phys. A, 95 (2009), pp. 793-799
- [20] P. Morgan, "Carbon Fibers and their Composites", Taylor & Francis group, LLC, 2005, Ch.9, p.347-376
- [21] J.C.M Peng, J.B. Donnet, T.K. Wang and S. Rebouillat, "Carbon Fibers", Ed. J.B. Donnet, T.K. Wang, J.C.M. Peng and S. Rebouillat, 3 rd ed. Marcel Dekker Inc. 1998, Ch.3, p.p.161-229
- [22] C. Sellitti, J.L. Koenig, H. Ishida Surface characterization of graphitized CFs by attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy, Carbon, 28 (1990), pp. 221-228
- [23] Z. Wu, C.U. Pittman Jr, S.D. Gardner Nitric acid oxidation of CFs and the effects of subsequent treatment in refluxing aqueous NaOH, Carbon, 33 (1995), pp. 597-605
- [24] Surface modification and grafting of carbon fibers: A route to better interface, September 2018, Pages 75-101

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΣΤΗ ΝΑΝΟΚΛΙΜΑΚΑ

3.1 Πολυμερή πυρήνα-κελύφους

Τα πολυμερή τύπου πυρήνα-κελύφους, αποτελούνται από τουλάχιστον δύο διαφορετικά στοιχεία, εκ των οποίων το ένα είναι ο πυρήνας, ενώ το άλλο σχηματίζει το κέλυφος των σωματιδίων του πολυμερούς. Το 1961, οι Hughes, Brown, διερεύνησαν τις φυσικές ιδιότητες αυτών των πολυμερών, καθώς και τη μορφολογία τους. Αυτού του τύπου τα υλικά, προσέλκυσαν την προσοχή των επιστημονικών ερευνών, λόγω του ότι παρουσιάζουν καλύτερες ιδιότητες από ότι τα μεμονωμένα στοιχεία που τις αποτελούν. Έτσι, μπορούν να συνδυαστούν τα χαρακτηριστικά και οι ιδιότητες των συστατικών του κελύφους και αυτών του πυρήνα, ενώ οι επιφανειακές ιδιότητες του κελύφους αναπτύσσονται και στον πυρήνα, παρέχοντας στο πολυμερές καλύτερη λειτουργικότητα. Έτσι, τα Core shell polymers (CSP), χρησιμοποιούνται σε διάφορες εφαρμογές, όπως σε επιφανειακές επιστρώσεις, 3Dεκτύπωση, κατάλυση, έλεγχο ρύπανσης, ανίχνευση ουσιών στα φάρμακα και διάφορες βιοϊατρικές εφαρμογές.[1]

Τα CSPs, συνήθως παρασκευάζονται σε σφαιρική μορφή, που οφείλεται στη δομή των σωματιδίων του αρχικού πολυμερούς που βρίσκεται στο κέντρο (πυρήνας), και σε αυτά που σχηματίζονται αργότερα και ενσωματώνονται στο εξωτερικό κέλυφος, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Το κεντρικό τμήμα, μπορεί να είναι στερεό, υγρό ή αέριο, ενώ το καλυμμένο τμήμα που αποτελεί το κέλυφος του πολυμερούς, είναι συνήθως στερεό, αλλά η φύση του εξαρτάται από την εφαρμογή που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί. Τα πολυμερή αυτά, παρασκευάζονται σε μικρο και νάνο κλίμακες, ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιείται και την εφαρμογή που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν.[1-3]



Σχήμα 3.1 Πολυμερή CSPs, δομή[1]

Οι προσεγγίσεις που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των CSPs, περιέχουν από ένα έως τρία βήματα και περιλαμβάνουν διάφορες τεχνικές πολυμερισμού, όπως διασποράς, καθίζησης και γαλακτώματος. Για τη σύνθεσή τους, έχουν χρησιμοποιηθεί διάφοροι τύποι μονομερών συστατικών, όπως τα MMA, MAA, στιρόλιο, διβινυλοβενζόλιο, ακρυλικό οξύ, NIPAM (N-ισοπροπυλακρυλαμίδιο), EGDMA (αιθυλενογλυκόλη). Για τον χαρακτηρισμό των CSPs και τη μελέτη της μορφολογίας του συστήματος πυρήνα-κελύφους, έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες προηγμένες τεχνικές.[1-3]

Τα πολυμερή πυρήνα-κελύφους, μπορούν να ταξινομηθούν σε αυτά που εμφανίζονται σε μορφή hydrogel και σε αυτά που εμφανίζουν άλλου είδους μορφές. Επιπλέον, τα hydrogels πολυμερή, μπορούν να διαιρεθούν σε αυτά που έχουν ως βάση το NIPAM και σε αυτά που δεν έχουν ως βάση το NIPAM, ενώ τα non-hydrogel πολυμερή διακρίνονται σε μη υδατικά, οργανικά, ανόργανα υβριδικά και μονομοριακά σωματίδια. Αναλόγως με το μέγεθός τους, τα σφαιρικά αυτά σωματίδια ανήκουν στη μικρο ή νάνο κλίμακα.[1]

3.2 Ιδιότητες πολυμερών πυρήνα-κελύφους.

Οι ιδιότητες των πολυμερών πυρήνα-κελύφους, εξαρτώνται κυρίως από την εσωτερική δομή των σωματιδίων και συνεπώς είναι πολύ σημαντικό να επιλεγεί η κατάλληλη μέθοδος και τεχνική που θα μας παρέχει πληροφορίες σχετικά με την κατανομή των πολυμερών που αποτελούν τον πυρήνα και το κέλυφος. Τέτοιες τεχνικές χαρακτηρισμού, είναι το SEM, TEM, NMR, γωνιακή σκέδαση νετρονίων, μη-ραδιενεργή μεταφορά ενέργειας, φασματοσκοπία συσχέτισης φωτονίων, δυναμική σκέδαση φωτός.[1]

Για την επίτευξη των επιθυμητών ιδιοτήτων στα τελικά προϊόντα, συνήθως χρησιμοποιείται συνδυασμός δύο πολυμερών ή υλικών για την ενίσχυση του πυρήνα ή του κελύφους. Η μέθοδος παρασκευής σωματιδίων core-shell, συνδυάζει δύο διαφορετικά υλικά για την επίτευξη καλύτερων ιδιοτήτων στο τελικό προϊόν, οι οποίες δεν επιτυγχάνονται συνήθως κατά την απλή ανάμιξή τους. Η μέθοδος αυτή για την παρασκευή hydrogel CSPs, ενισχύει τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, όπως η διόγκωση (swelling) και της απόκρισής τους σε περιβαλλοντικά ερεθίσματα, που αποτελούν πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες των μικροπηκτών. Τα χαρακτηριστικά της συμπεριφοράς διόγκωσης των πολυμερών, εξαρτώνται από την πυκνότητα των σταυροειδών δεσμών που αναπτύσσονται στο κέλυφος των σωματιδίων.[4-6]

Από τα hydrogels που αποκρίνονται σε περιβαλλοντικές μεταβολές, περισσότερο έχουν μελετηθεί εκείνα που αποτελούνται από πολυμερή ευαίσθητα σε θερμοκρασιακές μεταβολές, καθώς παρουσιάζουν πολύ μεγάλες διαφορές στην διόγκωσή τους συναρτήσει της θερμοκρασίας. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιου πολυμερούς, είναι το PNIPAM, το οποίο σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 31°C, υφίσταται ενδοθερμική, εντροπική αλλαγή φάσης από τυχαία σπειροειδή σε πυκνή σφαιρική.[7]

Ένα επίσης χρήσιμο χαρακτηριστικό των hydrogel CSPs, είναι το υψηλό πορώδες του πολυμερούς δικτύου τους. Πόροι, μπορεί να σχηματίζονται κατά τον διαχωρισμό φάσεων κατά τον πολυμερισμό ή να υπάρχουν εντός του πολυμερούς δικτύου. Οι παράγοντες που καθορίζει το πορώδες, το μέγεθος των πόρων και τις μεταξύ τους διασυνδέσεις, είναι η πυκνότητα των σταυροειδών δεσμών και η σύνθεση των αλυσίδων στο δίκτυο. Τα CSPs που χρησιμοποιούνται σε συστήματα δέσμησης και απελευθέρωσης ουσιών στη φαρμακοβιομηχανία, πρέπει να έχουν ομοιόμορφο μέγεθος. Η κινητική απελευθέρωσης του φαρμάκου, κυριαρχείται συνήθως από μονοδιασπαρμένα σωματίδια, τα οποία διευκολύνουν τις συγκεκριμένες αντιδράσεις. Τα πολυμερή πυρήνα-κελύφους που χρησιμοποιούνται σε χρώματα και επικαλύψεις, εξαρτώνται από τον βαθμό αδιαφάνειας, αφού η διείσδυση των σωματιδίων δεν μπορεί να εξαλειφθεί εύκολα. Για τον λόγο αυτόν, συνήθως χρησιμοποιείται TiO_2 , το οποίο μπορεί να αυξήσει την αδιαφάνεια του χρώματος. Για τη μείωση του κόστους στο χρώμα, έπρεπε να μειωθεί η περιεκτικότητά του σε TiO_2 , χωρίς παράλληλη ελάττωση της αδιαφάνειάς του. Διαπιστώθηκε ότι πολυμερή με κέλυφος που αποτελείται από αναλογία 60-40 στιρένιο-ακρυλονιτρίλιο, που μειώνει κατά 15% το διοξείδιο του τιτανίου στην μπογιά.[1,7,8]

Τα οργανικά-ανόργανα, υβριδικά νανοσωματίδια, παρουσιάζουν τόσο τις ιδιότητες των οργανικών, όσο και των ανόργανων υλικών. Στα σωματίδια αυτά, οι ευεργετικές ιδιότητες, οφείλονται σε μια επίστρωση οξειδίου κάποιου μετάλλου πάνω σε ένα οργανικό υλικό. Τα CSP αυτής της μορφής, παρουσιάζουν αυξημένη αντοχή, ανθεκτικότητα έναντι της οξειδωσης, θερμική και κολλοειδή σταθερότητα, καθώς και αντίσταση στην φθορά λόγω τριβής. Παράλληλα, τα σωματίδια αυτά επιδεικνύουν και ιδιότητες πολυμερών, όπως

εξαιρετικές οπτικές ιδιότητες, ανθεκτικότητα, ευκαμψία και αύξηση της δυσθραυστότητας ανόργανων δοκιμίων.[1,9]

Η μικκυλιακή δομή των μονομοριακών σωματιδίων, είναι στατική και όχι δυναμική, λόγω της σύνδεσης των υδρόφιλων και των υδρόφοβων τμημάτων με τον δενδριτικό πυρήνα, κάτι που προσφέρει δομική σταθερότητα στα μακρομόρια. Τα μονομοριακά σωματίδια, δεν αποσυναρμολογούνται κατά την αραίωση και είναι πολύ σταθερά έναντι περιβαλλοντικών μεταβολών, λόγω της ομοιοπολικής τους φύσης. Έτσι, παρουσιάζουν πολύ καλή σταθερότητα σε in vivo εφαρμογές. Επιπλέον, τα συμπολυμερή που παρουσιάζουν μια εξαιρετικά διακλαδισμένη δομή, παρέχουν πολλές ακραίες ομάδες για μεγαλύτερη λειτουργικότητα του προϊόντος.[1,10]

Τέλος, μια πολύ ενδιαφέρουσα ιδιότητα των CSPs, είναι ότι μπορούν να δράσουν ως φραγμοί έναντι διαφόρων ουσιών, γεγονός που τα καθιστά πολύ χρήσιμα σε συσκευασίες. Τα απλά πολυμερή, παρ' όλο που παρουσιάζουν ιδιότητες που τα καθιστά χρησιμοποιούμενα υλικά σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών, έχουν γενικά ανεπαρκείς ιδιότητες φραγμού μικρών ουσιών (νερό, οξυγόνο και διάφορα άλλα αέρια). Ειδικά στην περίπτωση συσκευασίας τροφίμων, απαιτείται να εμποδίζονται ταυτόχρονα η διάχυση τόσο του νερού, όσο και του οξυγόνου, κάτι που είναι δύσκολο λόγω των διαφορών στους μηχανισμούς μεταφοράς αυτών των δύο ουσιών. Μια ενδιαφέρουσα προσέγγιση στις παραπάνω εφαρμογές, είναι η χρήση στα υλικά συσκευασίας δύο διαφορετικών φάσεων, μέσω δομημένων σωματιδίων πυρήνα-κελύφους. Το καλύτερο σύστημα CSP για τέτοιες εφαρμογές, είναι αυτό ενός σκληρού πυρήνα και ενός μαλακού κελύφους, έτσι ώστε να εξασφαλιστούν καλύτερες μηχανικές και ιδιότητες φραγμού στον πυρήνα που θα προστατεύονται από ένα κέλυφος, υπεύθυνο για τον σχηματισμό ενός ομοιόμορφου και δίχως ελαττώματα φιλμ.[11]

3.3 Εφαρμογές πολυμερών πυρήνα-κελύφους

Τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά των πολυμερών πυρήνα-κελύφους, τα οποία μπορούν να βελτιώσουν τις ιδιότητες των σύνθετων, τα καθιστούν κατάλληλα για διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές, όπως οι βιομηχανικές, οι ιατρικές, σε περιβαλλοντικούς καθαρισμούς, επιφανειακές επικαλύψεις, παράδοση φαρμάκων, οπτοηλεκτρικούς διακόπτες και άλλους τομείς. Η ιδιότητα των πολυμερών αυτών, να ανταποκρίνονται σε εξωτερικά ερεθίσματα (θερμοκρασία, ιοντική ισχύς, pH, εξωτερικές τάσεις και διαλυτική φύση περιβάλλοντος), τους δίνει επίσης τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν σε μια πληθώρα τεχνολογικών εφαρμογών και έχουν στρέψει την έρευνα για βελτίωση των ιδιοτήτων τους αυτών. Τα νανοσωματίδια και τα σωματίδια σε μορφή microgel, έχουν ορισμένες εγγενείς ιδιότητες, πυκνή κατανομή μεγέθους στα σωματίδια, μικρό μέγεθος, ετερογενή μικροσκοπική δομή και υψηλό επιφανειακό όγκο.[1,10,12]

Μια πολύ συνήθης εφαρμογή των CSPs, είναι στη διανομή φαρμάκων, που χρησιμοποιούνται με τη μορφή μικρο ή νανοφορέων. Για παράδειγμα, ο Lapeyre, ανέπτυξε μικροσφαιρίδια πυρήνα-κελύφους πολλαπλών αποκρίσεων, με έναν πυρήνα από PNIPAM και κέλυφος από συμπολυμερές. Έτσι, το πολυμερές παρουσιάζει θερμοκρασιακή απόκριση, μέσω ενός υδρόφιλου πυρήνα και ενός κελύφους που απορροφά γλυκόζη. Αυτά τα CSPs, τα οποία αποκρίνονται στη γλυκόζη, εφαρμόστηκαν για την παροχή ινσουλίνης. Αποδείχτηκε πειραματικά ότι η έκταση του φουσκώματος του πυρήνα, ρυθμίζεται από τα εσωτερικά ερεθίσματα, δηλαδή τη θερμοκρασία και το βαθμό συμπίεσης του κελύφους, που είναι ανάλογος με την συγκέντρωση της γλυκόζης.[1,13]

Ο Yang, ανέπτυξε έναν νέο τύπο μονομοριακών CSP σωματιδίων, ως φορείς φαρμάκων για τη στοχευμένη χημειοθεραπεία σε καρκινοπαθείς. Ο πυρήνας τους, περιείχε έναν αλειφατικό πολυεστέρα, το εσωτερικό, υδρόφοβο τμήμα περιείχε συμπολυμερές πολύ-μηλικού οξέος και πολύ-καπρολακτόνης (PMAco-PCL), ενώ το εξωτερικό, υδρόφιλο κέλυφος περιείχε τμήματα πολύ-αιθυλενογλυκόλης. Γίνεται σύζευξη του PMA πυρήνα με ένα αντικαρκινικό φάρμακο, στα τμήματά του που έχουν δεσμούς υδροζάνης, ευαίσθητους σε οξέα. Μελέτες έδειξαν ότι τα συζευγμένα μονομοριακά σωματίδια, παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα κατά τη διάρκεια της κυκλοφορίας του αίματος. Όταν τα μικκύλια, στρέφονται προς τα καρκινικά κύτταρα, οι δεσμοί υδροζάνης που είναι ευαίσθητοι στο pH, διασπείρονται στο ενδοκυτταρικό, όξινο περιβάλλον, το οποίο είχε ως αποτέλεσμα την ταχεία απελευθέρωση του αντικαρκινικού φαρμάκου. Τα ευρήματα αυτά, κατέδειξαν ότι τα μονομοριακά σωματίδια εμφανίζουν ένα προφίλ απελευθέρωσης φαρμάκων, και ενδεχομένως πολύ καλή in vivo σταθερότητα, η οποία μας προσφέρει μια πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για στοχοθετημένη θεραπεία του καρκίνου.[1,10]

Τα πολυμερή πυρήνα-κελύφους που χρησιμοποιούνται σε χρώματα και σε εφαρμογές επικάλυψης, χρησιμοποιούνται ως pigments (πηγμένα), για να βελτιώσουν την ισχύ των επικαλυπτικών. Τα κύρια συστατικά των CSPs, που χρησιμοποιούνται σε τέτοιες εφαρμογές, είναι συμπολυμερή μεθακρυλικού μεθυλίου-ακρυλικού βουτυλίου και σιρολιού-ακρυλονιτριλίου. Τα γαλακτώματα αυτά, είναι διαφανή στο φως, αλλά έχουν διαφορετικούς δείκτες διάθλασης με τα συνδεδετικά υλικά, προκαλώντας έτσι μια αδιαφάνεια στην ξηρανθείσα μεμβράνη γαλακτώματος των χρωμάτων. Η ενσωμάτωση τέτοιων πολυμερών σε βαφές που έχουν ως βάση το νερό, σε συνδυασμό με καλά διεσπαρμένο διοξείδιο του τιτανίου, ενισχύουν σε μεγάλο βαθμό την αδιαφάνεια των βαφών. Έτσι, τα CSPs των παραπάνω χαρακτηριστικών είναι κατάλληλα για εφαρμογές βαφής όπου χρησιμοποιούνται ως συνδεδετικά υλικά.[1,14]

3.4 Ελαστομερή πυρήνα-κελύφους

Τα ελαστομερή πυρήνα-κελύφους, έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον και βρίσκουν εφαρμογές όχι μόνο στη χημεία και στα υλικά, αλλά και σε πολλούς άλλους τομείς, όπως στην ηλεκτρονική, τη βιοϊατρική, τη φαρμακευτική, την οπτική και την κατάλυση. Τα CSR ελαστομερή, είναι εξαιρετικά λειτουργικά, με τροποποιημένες ιδιότητες. Τα υλικά του πυρήνα και του κελύφους, μπορεί να παρουσιάζουν πολύ διαφορετικές ιδιότητες, οι οποίες είναι εύκολο να μεταβληθούν είτε αλλάζοντας τα συστατικά υλικά, είτε την αναλογία μεταξύ πυρήνα και κελύφους. Η ευρεία γκάμα εφαρμογών που χρησιμοποιούνται ως μέσα ενίσχυσης τα CSR, τα διακρίνει σε διάφορες κατηγορίες, ανάλογα με τις βιομηχανικές εφαρμογές που βρίσκουν χρήση.[15,16]

3.4.1 Σύνθεση CSR

Τα ελαστομερή πυρήνα-κελύφους, κατά κανόνα παρασκευάζονται από μια σειρά διαδοχικών πολυμερισμών γαλακτώματος, με διαφορετικούς τύπους μονομερών. Τα CSR, παρασκευάζονται μέσω διαδικασιών πολλαπλών σταδίων με χρήση κάποιου υλικού με σπείρες (seed particle), ως υλικό πυρήνα, στο οποίο πολυμερίζεται το μονομερές του δεύτερου ή τρίτου σταδίου. Αυτά τα σπειροειδή υλικά, μπορούν να παρασκευαστούν σε ξεχωριστό στάδιο ή να σχηματιστούν κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Η διαδικασία αυτή είναι μια ευέλικτη μέθοδος για την παρασκευή σωματιδίων πολυμερών με τη δομή πυρήνα-κελύφους.[1]

Η διαδικασία σύνθεσης με πολυμερισμό γαλακτώματος, συνήθως χρησιμοποιείται για την παρασκευή ρητινών με βάση το νερό που παρουσιάζουν μια ποικιλία φυσικοχημικών και κολλοειδών ιδιοτήτων. Το σύστημα που λαμβάνει χώρα η αντίδραση, χαρακτηρίζεται από γαλακτοποιημένα σταγονίδια μονομερούς (διαμέτρου 1-10 mm), διασκορπισμένα σε συνεχή υδατική φάση με τη βοήθεια κάποιου επιφανειοδραστικού ελαίου στην αρχή του πολυμερισμού. Μπορεί επίσης να εμφανιστούν μονομερή μικύλλια στο σύστημα της αντίδρασης, με την προϋπόθεση ότι η συγκέντρωση του επιφανειοδραστικού στην υδατική φάση να είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη συγκέντρωση μικυλλίου (CMC).

Τα περισσότερα μονομερή μόρια, βρίσκονται σε γιγαντιαίες δεξαμενές μονομερών και ο πολυμερισμός ξεκινά με τη βοήθεια ενός απαρχητή (initiator). Η τεχνική πολυμερισμού γαλακτώματος, αποτελεί πολύ σημαντικό σύστημα αντίδρασης, εμπορικά και τεχνολογικά παρ'όλο που βρίσκεται στην αρχή του ακόμα στην παγκόσμια βιομηχανία. [1,17]

Η semi-batch διαδικασία πολυμερισμού γαλακτώματος, μας προσφέρει αυστηρό ποιοτικό έλεγχο στη δημιουργία προϊόντων, με ελεγχόμενη μορφολογία σωματιδίων. Μέσω της διαδικασίας αυτής, ιδιότητες όπως η αρχιτεκτονική του πολυμερούς, η κατανομή μεγέθους σωματιδίων, η μορφολογία τους και η κατανομή μοριακού βάρους στο τέλος του πολυμερισμού, μπορούν να προσαρμοστούν κατάλληλα από την παραπάνω διαδικασία. [1,18]

Ο πολυμερισμός στην semi-batch διαδικασία, επιτρέπει δύο τύπους ροής τροφοδοσίας, το καθαρό μονομερές και το γαλάκτωμα. Κατά την τροφοδοσία, στον αντιδραστήρα αρχικά εισέρχονται καθαρό μονομερές, νερό, γαλακτωματοποιητής και εκκινητής και ο πολυμερισμός πραγματοποιείται τροφοδοτώντας το υπόλοιπο μονομερές συνεχώς. Με αυτή τη διαδικασία, εξασφαλίζονται καλός έλεγχος της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης πολυμερισμού, εύκολος έλεγχος του ρυθμού πολυμερισμού, ευέλικτος έλεγχος του μοριακού βάρους και καλός έλεγχος της σύνθεσης του πολυμερούς. [1,19]

3.4.2 Δομή CSR

Η δομή των ελαστομερών πυρήνα-κελύφους, αποτελεί μια διατεταγμένη δομή στο επίπεδο της νανοκλίμακας. Αυτή, διαμορφώνεται, μέσω ανάπτυξης χημικών δεσμών ή άλλου είδους αλληλεπιδράσεων μεταξύ δύο διαφορετικών ειδών νανοϋλικών. Αυτού του είδους η νανοδομή, παρέχει στα σωματίδια πολλές νέες ιδιότητες που εκτιμώνται ιδιαίτερα για τις προοπτικές που παρουσιάζουν σε διάφορες εφαρμογές, σε σχέση με τα μεμονωμένα σωματίδια. [20]

Πρέπει να σχεδιάζονται, έτσι ώστε το υλικό του κελύφους να μπορεί να βελτιώνει τη δραστηριότητα και να σταθεροποιεί θερμικά και έναντι της οξειδωσης τον πυρήνα. Τα περισσότερα σωματίδια, συντίθενται μέσω χρήσης διαλυμάτων και περιλαμβάνουν δύο στάδια τη σύνθεση της δομής του πυρήνα, ακολουθούμενη από επικάλυψη της δομής του πυρήνα με το υλικό του κελύφους. Οι τεχνικές σύνθεσης στην αέρια φάση που λαμβάνουν χώρα, συνήθως περιλαμβάνουν εναπόθεση χημικών ατμών ή εναπόθεση με παλμικό λέιζερ. [21-23]

Για τις τεχνικές αυτές, έχουν διερευνηθεί οι μηχανισμοί και είναι οι διάφορες παράμετροι που επηρεάζουν τον σχηματισμό σωματιδίων. Τα πρόδρομα υλικά που χρησιμοποιούνται, είναι συνήθως στοιχειακά υλικά και όχι χημικές ενώσεις και μετατρέπονται στο τελικό υλικό του πυρήνα ή του κελύφους. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η αντίδραση σχηματισμού των νανοσωματιδίων δεν μπορεί να παρατηρηθεί και έτσι δεν πλήρως σαφές το πώς σχηματίστηκαν. [21,24-27]

3.4.3 Ιδιότητες CSR

Πολλές μελέτες έχουν διερευνήσει τους φυσικούς παράγοντες και τους μηχανισμούς με τους οποίους τα ελαστομερή core-shells, ενισχύουν την αντοχή σε κρούση των πολυμερών που λειτουργούν ως μήτρες στα σύνθετα. Συγκεκριμένα, σημαντικοί παράγοντες είναι το μέγεθος των σωματιδίων, η συγκέντρωσή τους στο σύνθετο, η κατανομή τους και ο τύπος του ελαστομερούς που χρησιμοποιείται.[28-30]

Όταν ένα ελαστομερές πυρήνα-κελύφους ενσωματώνεται στην πολυμερική μήτρα, η αντοχή σε κρούση του συνθέτου βελτιώνεται με τρεις τρόπους. Αρχικά η αντοχή αυτή αυξάνεται μέσω της κατανάλωσης ενέργειας όταν η φάση του ελαστομερούς παραμορφώνεται, λόγω της ενέργειας που απορροφά κατά τη διάρκεια της δοκιμής κρούσης. Με τον μηχανισμό αυτόν, εκμεταλλευόμεστε την ιδιότητα των CSR να δρουν ως energy absorbers και έτσι αυξάνεται η αντοχή σε κρούση του συνθέτου υλικού στο οποίο ενσωματώνονται. Επίσης, μια κοιλότητα που σχηματίζεται στον πυρήνα του ελαστομερούς κατά τη σύνθεσή του, επίσης ελαττώνει την ενέργεια κρούσης και ως εκ τούτου αυξάνει την αντοχή σε κρούση του συνθέτου. Τέλος, τα μικρά διεσπαρμένα σωματίδια core-shell, δρουν ως τερματιστές των ρωγμών (crack terminators), σταματούν την ανάπτυξή τους, κάτι το οποίο επίσης αυξάνει την αντοχή του υλικού σε κρούση.[28]

Τα μοναδικά δομικά χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν τα ελαστομερή πυρήνα-κελύφους, τους δίνουν τη δυνατότητα να συνδυάσουν χαρακτηριστικές ιδιότητες από πολλά υλικά. Συγκριτικά με τα υλικά που αποτελούν τις δομικές μονάδες τους, τα CSR εμφανίζουν βελτιωμένες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Η δομή τους, που διαθέτει πολλούς σταυροειδείς δεσμούς, βοηθά στη χημική σύνδεση μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και των ινών άνθρακα και έτσι προσφέρει στα τελικά σύνθετα που περιέχουν CSR, πολύ καλή θερμική αντίσταση και καλές ιδιότητες εφελκυσμού, καθώς και γενικότερα καλύτερες μηχανικές ιδιότητες.[31]

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Core-shell polymers: a review Received 18th March 2013, Accepted 31st May 2013 DOI: 10.1039/c3ra41296b www.rsc.org/advances Ros Azlinawati Ramli, Waham Ashaier Laftah* and Shahrir Hashim
- [2] W. Blackburn and L. A. Lyon, *Colloid Polym. Sci.*, 2008, 286(5), 563–569.
- [3] I. Berndt, J. S. Pedersen and W. Richtering, *Angew. Temperature-Sensitive Core-Shell Microgel Particles with Dense Shell Chem.*, 2006, 118(11), 1769–1773.
- [4] L. Bence, M. J. Snowden and B. Z. Chowdhry, *Encyclopedia of Advanced Materials*, John Wiley and Sons Ltd., New York, 2002.
- [5] J. E. Wong and W. Richtering, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2008, 13(6), 403–412.
- [6] I. Berndt and W. Richtering, *Macromolecules, Doubly Temperature Sensitive Core-Shell Microgels*, 2003, 36(23), 8780–8785.
- [7] G. R. Hendrickson, M. H. Smith, A. B. South and L. A. Lyon, *Design of Multiresponsive Hydrogel Particles and Assemblies Adv. Funct. Mater.*, 2010, 20(11), 1697–1712.
- [8] A. Khan, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, 313(2), 697–704.
- [9] R. Ghosh Chaudhuri and S. Paria, *Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications Chem. Rev.*, 2011, 112(4), 2373–2433.
- [10] X. Yang, J. J. Grailer, S. Pilla, D. A. Steeber and S. Gong, *Bioconjugate Chem.*, 2010, 21(3), 496–504.
- [11] *Core-Shell Polymer Adhesive for Aluminized Coatings: From Improved Barrier Properties to Commercial Formulation*, Barbara Rezende Lara, KeltoumOuzineb, and Timothy F. L. McKenna
- [12] O. Quadrat and O. Snuparek, *Prog. Org. Coat.*, Flow properties of acrylic latices 1990, 18, 207–2228.
- [13] V. Lapeyre, C. Ancla, B. Catargi and V. Ravaine The synthesis and responsive properties of novel glucose-responsive microgels, *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, 327(2), 316–323.
- [14] A. K. Khan, B. C. Ray and S. K. Dolui, Preparation of core-shell emulsion polymer and optimization of shell composition with respect to opacity of paint film *Prog. Org. Coat.*, 2008, 62(1), 65–70.
- [15] *Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications* Rajib Ghosh Chaudhuri and SantanuParia
- [16] Oldenberg, S. J.; Averitt, R. D.; Westcott, S. L.; Halas, N. J. *Chem. Formation and Adsorption of Clusters of Gold Nanoparticles onto Functionalized Silica Nanoparticle Surfaces Phys. Lett.* 1998, 288, 243.
- [17] C. S. Chern, *Prog. Polym. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics Sci.*, 2006, 31(5), 443–486.

- [18] J. R. Leiza and J. M. Asua, Feedback Control of Emulsion Polymerization Reactors: A Critical Review and Future Directions, in *Polymeric Dispersion: Principles and Applications*, J. M. Asua, Ed., Kluwer Academics Publishers Dordrech, 1997, p. 363.
- [19] B. Li and B. W. Brooks, Semi-batch Processes for Emulsion Polymerisation
Polym. Int., 1992, 29(1), 41–46
- [20] *Nanomaterials and Devices, Micro and Nano Technologies*, 2015, Pages 293-315
- [21] Structure and mechanism of the formation of core–shell nanoparticles obtained through a one-step gas-phase synthesis by electron beam evaporation, Beilstein J. Nanotechnol. 2015, 6, 874–880.
- [22] Chaudhuri, R. G.; Paria, S. *Chem. Control of the Surface Plasmon Resonance of Two Configurations of Nanoparticles: Simple Gold Nanorod and Gold/Silica Core/Shell*
Rev. 2012, 112, 2373–2433
- [23] Srdić, V. V.; Mojić, B.; Nikolić, M.; Ognjanović, Recent progress on synthesis of ceramics core/shell nanostructures. 2013, 7, 45–62.
- [24] Sahu, G.; Wang, K.; Gordon, S. W.; Zhou, W.; Tarr, Core-shell Au–TiO₂ nanoarchitectures formed by pulsed laser deposition for enhanced efficiency in dye sensitized solar cells
M. A. *RSC Adv.* 2012, 2, 3791–3800.
- [25] Ishii, M.; Kato, H.; Hashimoto, I.; Homma, Y. *Mater.* Structure and mechanism of the formation of core-shell nanoparticles obtained through a one-step gas-phase synthesis by electron beam evaporation, *Express* 2013, 3, 355–359.
- [26] Temuujin, J.; Bardakhanov, S. P.; Nomoev, A. V.; Zaikovskii, V. I.; Minjigmaa, A.; Dugersuren, G.; Van Riessen, Preparation of copper and silicon/copper powders by a gas evaporation-condensation method, *A. Bull. Mater. Sci.* 2009, 32, 543–547
- [27] Nomoev, A. V.; Bardakhanov, S. P. *Tech.* Synthesis and structure of Ag-Si nanoparticles obtained by the electron-beam evaporation/condensation method
Phys. Lett. 2012, 38, 375–378.
- [28] Hyeongcheol Park, Hana Jung, Jaesang Yu, Min Park and Seong Yun Kim* Carbon fiber-reinforced plastics based on epoxy resin toughened with core shell rubber impact modifiers, Received March 24, 2015; accepted June 11, 2015; previously published online September 5, 2015
- [29] Borggreve RJM, Gaymans RJ, Eichenwald HM. Impact behaviour of nylon-rubber blends: 6. Influence of structure on voiding processes; toughening mechanism. *Polymer* 1989;30:78–83.
- [30] Pearson RA, Yee AF. Influence of particle size and particle size distribution on toughening mechanisms in rubber-modified epoxies. *J Mater Sci.* 1991;26:3828–44
- [31] Core-Shell Nanostructures: Modeling, Fabrication, Properties, and Applications, *Journal of Nanomaterials* 2012 · January 2012 with 234 Reads

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΙΝΩΔΗ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

4.1 Εισαγωγικά

Η βασική ιδέα της ανάπτυξης ενός σύνθετου υλικού, είναι η φυσική ανάμειξη σε μακροσκοπική κλίμακα δύο ή περισσότερων υλικών που οδηγεί στη δημιουργία ενός νέου υλικού με τελικές ιδιότητες, διαφορετικές από τις αντίστοιχες των υλικών που το αποτελούν. Είναι πολυφασικά υλικά, όπου τα συστατικά τους είναι συνήθως ευδιάκριτα με φυσικό τρόπο και διαχωρίσιμα με μηχανικό τρόπο. Με την κατάλληλη επιλογή των αρχικών υλικών καθώς και της τεχνικής ανάμειξης, μπορεί να κατασκευαστεί ένα σύνθετο, με τις επιθυμητές ιδιότητες. Έτσι, κατά την παρασκευή των σύνθετων υλικών, η ανάμειξή τους γίνεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε οι διαφορετικές φάσεις να μην σχηματίζονται από αντιδράσεις, μετασχηματισμούς φάσεων ή άλλα τέτοια φαινόμενα. Οι φάσεις που αποτελούν ένα σύνθετο, επομένως πρέπει να είναι χημικά ανόμοιες και να διαχωρίζονται από μια διακριτή επιφάνεια. Αυτή είναι και η βασική διαφορά των σύνθετων από τα μίγματα, ότι στα πρώτα τα δύο κύρια συστατικά, η μήτρα και η φάση διασποράς παραμένουν αναγνωρίσιμες, ενώ στα μίγματα μπορεί και να μην συμβαίνει αυτό.[1],[2],[3]

Ένα σύνθετο υλικό, περιλαμβάνει μια συνεχή μήτρα (matrix) ενός συστατικού, εντός της οποίας είναι διεσπαρμένο ένα ή περισσότερα συστατικά με συνήθεις μορφές σωματιδίων ή ινών. Με βάση το υλικό που έχει χρησιμοποιηθεί στη μήτρα για την παρασκευή του συνθέτου, αυτά μπορούν να διακριθούν σε σύνθετα μεταλλικής μήτρας (MMCs), κεραμικής μήτρας (CMCs), πολυμερικής μήτρας (PMCs), που αποτελούν τις πιο διαδεδομένες, ενώ πιο σπάνια συναντώνται σύνθετα με μήτρες άνθρακα-άνθρακα (CCCs) και πυριτικές μήτρες (SMCs). Η επιλογή του κατάλληλου τύπου μήτρας, εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το περιβάλλον χρήσης του συνθέτου. Τα σύνθετα που είναι ενισχυμένα με ίνες, αποτελούν τον πλέον διαδεδομένο τύπο και ονομάζονται ινώδη σύνθετα υλικά (Fiber Reinforced Composites). Στην περίπτωση όπου ομάδες ινών είναι προσανατολισμένες προς ορισμένες κατευθύνσεις, τότε το υλικό που προκύπτει είναι ανισότροπο, δηλαδή οι ιδιότητές του μεταβάλλονται ανάλογα με τη διεύθυνση. [1,2,4-6]

Συγκρινόμενα με τα παραδοσιακά υλικά, όπως τα μέταλλα, τα σύνθετα προσφέρουν πολλά πλεονεκτήματα για διάφορες εφαρμογές, όπως υψηλή ακαμψία και αντοχή, μεγαλύτερη αντοχή στην κόπωση, ενώ είναι ανθεκτικότερα έναντι ακραίων περιβαλλοντικών συνθηκών. Τα σύνθετα υλικά δεν μπορούν να έχουν όλες τις ιδιότητες στον βέλτιστο βαθμό, αλλά ανάλογα με την κάθε εφαρμογή, σχεδιάζονται έτσι ώστε να ανταποκρίνονται καλύτερα στις ανάγκες της. [3,7]

Τα σύνθετα υλικά που έχουν ως ίνες οπλισμού, τις ίνες άνθρακα, χρησιμοποιούνται πλέον ευρύτατα σε μεγάλη τεχνική κλίμακα. Σύνθετα που είναι ενισχυμένα με ίνες υάλου, χρησιμοποιούνται κυρίως σε κατασκευές που απαιτούν υλικά με υψηλή αντοχή και χαμηλό ειδικό βάρος, χωρίς απαραίτητα να χρειάζονται αυξημένο μέτρο ελαστικότητας. Σε κατασκευές αεροσκαφών, όπου είναι αναγκαία μεγάλη ακαμψία, εκτός από την ελάττωση του βάρους, χρησιμοποιούνται συνήθως σύνθετα ενισχυμένα με ίνες βορίου.[8-12]

4.2 Χαρακτηριστικά σύνθετων υλικών

4.2.1 Πλεονεκτήματα

Τα σύνθετα υλικά, που ολοένα βρίσκουν και περισσότερες εφαρμογές σε καθημερινούς τομείς, προσφέρουν πολλαπλά οφέλη με σημαντικότερα το χαμηλό βάρος τους, την αντοχή στη διάβρωση, την ευελιξία στο σχεδιασμό και την ανθεκτικότητα.

Αντοχή (Strength) Τα σύνθετα, είναι από τα ισχυρότερα υλικά. Γι αυτό άλλωστε, τα σύνθετα χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές που απαιτούν υψηλές αντοχές από αυτοκίνητα μέχρι αεροσκάφη. Συνδυάζοντας την κατάλληλη ρητίνη (μήτρα) με το κατάλληλο μέσο ενίσχυσης, μπορούμε να ικανοποιήσουμε τις απαιτήσεις σε αντοχή για οποιαδήποτε εφαρμογή. Επιπλέον, τα σύνθετα ανήκουν στην κατηγορία των ανισοτροπικών υλικών, δηλαδή οι ιδιότητές τους μεταβάλλονται ανάλογα με την τοποθέτηση και τον αριθμό των στρωμάτων των ενισχυτικών ινών. Αυτό, παρέχει μηχανική ευελιξία, έτσι ώστε οι σχεδιαστές να προσαρμόζουν τις επιθυμητές ιδιότητες στο τελικό σύνθετο.

Ελαφρύ βάρος (Light weight) Τα σύνθετα υλικά, είναι ταυτόχρονα ισχυρά και ελαφριά. Αυτός ο συνδυασμός, παρέχει στους κατασκευαστές τη δυνατότητα εξοικονόμησης χρημάτων, αφού είναι ευκολότερο να μεταφερθούν και να αποσταλούν. Τα ενισχυμένα με ίνες σύνθετα, προσφέρουν εξαιρετικές αναλογίες αντοχής προς βάρος, που υπερβαίνουν κατά πολύ τις αντίστοιχες άλλων υλικών. Για παράδειγμα, αυτά που είναι ενισχυμένα με ίνες άνθρακα, είναι κατά 70 % ελαφρύτερα από το χάλυβα και κατά 40 % ελαφρύτερα από το αλουμίνιο. Η παραγωγή εξαρτημάτων που είναι ελαφριά, είναι ζωτικής σημασίας για τις βιομηχανίες, όπως αυτές των μεταφορών, υποδομών και της αεροδιαστημικής για διαφόρους λόγους. Τα ελαφριά σύνθετα, είναι εύκολα στον χειρισμό και την εγκατάσταση, μπορούν να μειώσουν το κόστος των εργασιών και να διασφαλίσουν τη συμμόρφωση με τους εμπορικούς κανονισμούς και τα πρότυπα.

Αντοχή στη διάβρωση (Corrosion resistance) Τα προϊόντα που κατασκευάζονται από σύνθετα υλικά, παρέχουν μακροχρόνια αντοχή σε μια πληθώρα χημικών και θερμοκρασιακών περιβαλλόντων. Τα σύνθετα είναι συχνή επιλογή υλικών που πρόκειται να εκτεθούν σε εξωτερικούς χώρους και σε διάφορα άλλα περιβάλλοντα. Το μεγάλο πλεονέκτημα των συνθέτων είναι ότι δεν σκουριάζουν ούτε διαβρώνονται. Υπάρχουν πολλοί αγωγοί από πολυμερή, ενισχυμένα με ίνες γυαλιού που λειτουργούν σε εργοστάσια χημικών διαδικασιών παρασκευής, για περισσότερα από 25 έτη σε αντίξοα χημικά περιβάλλοντα υπό συνεχόμενη λειτουργία. Φυσικά, η αντοχή στη διάβρωση μπορεί να καθοριστεί από την επιλογή της ρητίνης και του μέσου ενίσχυσης που χρησιμοποιούνται στην κάθε εφαρμογή. Υπάρχουν διάφορα συστήματα ρητίνης που παρέχουν μακροχρόνια αντοχή σε οποιοδήποτε χημικό και θερμοκρασιακό περιβάλλον. Η επιλογή των ενισχυτικών μέσων, είναι πολύ πιο περιορισμένη, αλλά ταυτόχρονα κρίσιμη για ορισμένες χημικές συνθήκες. Τα σωστά σχεδιασμένα σύνθετα, έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής και απαιτούν ελάχιστη συντήρηση.

Ευελιξία σχεδιασμού (Design flexibility) Οι σύνθετες συσκευασίες, παρέχουν ισχυρή προστασία, μέσω της ικανότητάς τους να μορφοποιούνται σε πολύπλοκα σχήματα και σε σχετικά χαμηλό κόστος. Αυτό προσφέρει μια ευκολία στον σχεδιασμό που συνήθως δεν υπάρχει σε άλλα ανταγωνιστικά υλικά. Οι σχεδιαστές έχουν τη δυνατότητα να δημιουργήσουν μια πληθώρα νέων προϊόντων, καθώς η χρήση των σύνθετων υλικών δε δημιουργεί κανέναν περιορισμό.

Ανθεκτικότητα στον χρόνο (Durability) Οι κατασκευές που αποτελούνται από σύνθετα υλικά, έχουν εξαιρετικά μεγάλη διάρκεια ζωής. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με τις χαμηλές απαιτήσεις συντήρησης, καθιστά τα σύνθετα υλικά κατάλληλα για μια πληθώρα εφαρμογών. Δεν έχει αποσαφηνισθεί πλήρως ακόμα πόση χρονική διάρκεια ζωής έχουν τα σύνθετα υλικά και αυτό διότι αυτά που είχαν τεθεί σε εφαρμογή περίπου 50 χρόνια πριν, δεν έχουν φτάσει ακόμη στο τέλος της ζωής τους. Οι σύνθετες δομές, είναι ανθεκτικές έναντι της κόπωσης και έχουν μεγάλη αντοχή σε περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως η καταστροφή από

Υνακτινοβολία, απότομες διακυμάνσεις της θερμοκρασίας, την υγρασία και την έκθεση σε διάφορα χημικά. Επίσης, απαιτούν λιγότερη συντήρηση.[13]

Άλλα σημαντικά πλεονεκτήματα των συνθέτων, είναι οι καλές θερμικές τους ιδιότητες, αντοχή στην κόπωση, καλές ηλεκτρικές ιδιότητες, η απουσία ροφών και συγκολλήσεων, χρήσιμα χαρακτηριστικά απόσβεσης, χαμηλές απαιτήσεις συντήρησης και μικρή δυσκαμψία.[14]

4.2.2 Μειονεκτήματα

Ωστόσο, η χρήση των συνθέτων σε κάποιες εφαρμογές, παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα, τα οποία χρειάζονται ιδιαίτερη προσοχή, έτσι ώστε να μην δημιουργηθούν προβλήματα.

Τα σύνθετα υλικά, είναι πιο εύθραυστα από τα κατεργασμένα μέταλλα και είναι συνεπώς πιο εύκολο να αστοχήσουν και να καταστραφούν, όπως τα χυτά μέταλλα. Επιπλέον, δεν είναι καθόλου όλκιμα και δεν παρουσιάζουν πλαστική περιοχή άρα η καμπύλη τάσης-παραμόρφωσής τους είναι γραμμική μέχρι τη θραύση. Συνεπώς, τα σύνθετα υλικά δεν επηρεάζονται από τυχόν κατασκευαστικά λάθη.

Ένα ακόμα σημαντικό πρόβλημα που δημιουργείται με την χρήση των σύνθετων υλικών, είναι η δυσκολία στην επιθεώρηση των κατασκευών, η οποία σχετίζεται κυρίως με την έκταση που απαιτεί η εκάστοτε εργασία. Η θερμική επεξεργασία που είναι απαραίτητη σε πολλές περιπτώσεις χρήσης των συνθέτων, είναι συχνά δαπανηρή απαιτώντας πολύ εξειδικευμένο εξοπλισμό. Η τελική επεξεργασία των προϊόντων, είτε είναι θερμική είτε ψυχρή, χρειάζεται πολύ χρόνο να πραγματοποιηθεί και έτσι η εργασία δεν μπορεί να ολοκληρωθεί μέχρι να στερεοποιηθεί πλήρως το σύνθετο. Ακόμη, τα κατασκευαστικά μέρη των σύνθετων, ως αποτέλεσμα των ασταθών συνθηκών κατασκευής, απαιτούν επιθεώρηση ολόκληρης της επιφάνειάς τους και ως εκ τούτου η εργασία που απαιτείται είναι πολύ μεγαλύτερης κλίμακας από ότι σε άλλα ανταγωνιστικά υλικά. Σε ορισμένες περιπτώσεις, όπου χρησιμοποιούνται στερεοποιητικές ενώσεις για την παρασκευή του τελικού συνθέτου, παρουσιάζονται προβλήματα κατά την αφαίρεσή τους, χωρίς όμως συνήθως να προκαλούνται ζημιές στο προϊόν. Τα σύνθετα πρέπει να καθαρίζονται σχολαστικά για αποφυγή μόλυνσης που θα δημιουργήσει προβλήματα στην εφαρμογή. Τέλος, πριν την εφαρμογή τους, τα σύνθετα πρέπει να στεγνώνουν πολύ ώρα, διότι οι μήτρες από ρητίνη και ορισμένες ίνες απορροφούν πολύ εύκολα διάφορες ουσίες και συνεπώς απαιτείται επιπλέον χρονικό διάστημα πριν την εφαρμογή τους.[14,15]

4.3 Μηχανικές Ιδιότητες Σύνθετων υλικών

Τα σύνθετα, έχουν πολλά χαρακτηριστικά, τα οποία διαφέρουν από τα περισσότερα τυπικά τεχνητά υλικά (conventional engineering materials). Η βασική τους διαφορά, έγκειται στο ότι τα σύνθετα αποτελούν μια κατηγορία ανισοτροπικών υλικών, δηλαδή σε κάθε σημείο τους εμφανίζουν διαφορετικές ιδιότητες στην κάθε διεύθυνση του χώρου. Επιπλέον, τα σύνθετα είναι και ορθοτροπικά υλικά, δηλαδή οι ιδιότητές τους διαφέρουν στις τρεις κάθετες διευθύνσεις σε ένα σημείο του σώματος. Συνεπώς, οι ιδιότητές τους εξαρτώνται από τον προσανατολισμό σε οποιοδήποτε σημείο εξετάζονται. Εξαίρεση αποτελούν τα σύνθετα που περιλαμβάνουν ενίσχυση με CSM, τα οποία λόγω του τυχαίου τρόπου κατανομής των ινών, εμφανίζουν ισοτροπική συμπεριφορά.[16,17]

Η μηχανική συμπεριφορά των σύνθετων υλικών, είναι αρκετά διαφορετική από αυτή των συμβατικών ιστροπικών υλικών, όπως είναι ο χάλυβας. Επιπλέον, ο τρόπος αστοχίας των σύνθετων υλικών διαφέρει από άλλα υλικά, καθώς στα πολύστρωτα υλικά αστοχεί κάθε φορά μια στρώση, προκαλώντας στα ενδιάμεσα στάδια αλλαγές στην αντοχή και τη δυσκαμψία, οδηγώντας τελικά το σύνθετο σε καταστροφική αστοχία. Η συμπεριφορά τους, είναι γενικώς ελαστική στις περισσότερες περιπτώσεις, μέχρι τη θραύση. Τα σύνθετα, επίσης παρουσιάζουν χαμηλότερη δυσκαμψία, συγκριτικά με τα μέταλλα, ενώ οι τιμές αντοχής και δυσκαμψίας που παρουσιάζουν, είναι διαφορετικές σε συνθήκες εφελκυσμού, θλίψης και κάμψης.[16]

Για τον προσδιορισμό συγκεκριμένων μηχανικών ιδιοτήτων στα σύνθετα υλικά που ενισχύονται με ίνες, χρησιμοποιούνται κατά ένα μέρος οι ίδιες μέθοδοι που είναι συνηθισμένες και για τα ισότροπα υλικά. Πέραν όμως αυτών, εκτελούνται και δοκιμές που προσαρμόζονται στην προβληματική των σύνθετων, όπως είναι η μέτρηση της διαστρωματικής, διατμητικής αντοχής (interlaminar shear strength). Επίσης, συχνά εφαρμόζονται δοκιμές που βασίζονται στην καταστροφή, μέσω θραύσης των δοκιμίων που εξετάζονται, αλλά και μη καταστρεπτικές μέθοδοι ελέγχου των υλικών. Λόγω της ανισοτροπίας των σύνθετων υλικών, απαιτούνται οπωσδήποτε δηλώσεις όσον αφορά την εξάρτηση των ιδιοτήτων από τη διεύθυνση. Οι σπουδαιότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στα σύνθετα που ενισχύονται με ίνες, είναι η δοκιμή εφελκυσμού, κάμψης, διάτμησης, κρούσης, ταλαντώσεων και υπερήχων.[17]

4.4 Μέθοδοι μορφοποίησης ινώδων σύνθετων υλικών

Η βιομηχανία των σύνθετων υλικών, επειδή αντιμετώπιζε προβλήματα στην κατασκευή των πολύτιμων αυτών υλικών, δανείστηκε σε πολλές περιπτώσεις τις παραδοσιακές μεθόδους μορφοποίησης που χρησιμοποιούνται στα μέταλλα και ανέπτυξε νέες μεθόδους για την παρασκευή τους.

Μέθοδοι επίστρωσης (Lay-up method)

Οι κύριοι τύποι διεργασιών είναι δύο, η επίστρωση του καλουπιού με το χέρι (Handlayup) και με ψεκασμό (spray up). Στην επίστρωση με το χέρι, στρώνεται με τη βοήθεια ενός ρολού η θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη στα στρώματα των ινών που είναι είτε ύφασμα μακρών, είτε κοντών ινών τυχαίας διεύθυνσης (strandmat), για να κάνει έτσι το υλικό ομοιόμορφο και να αφαιρέσει ποσότητα αέρα που τυχόν έχει παγιδευτεί.

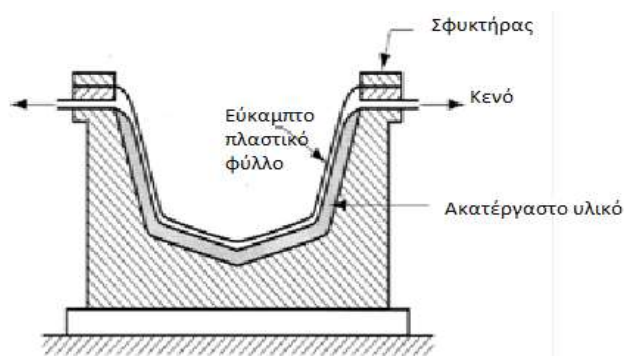
Όταν γίνεται με ψεκασμό, τότε έχουμε την προώθηση κοντών ινών μαζί με τη ρητίνη ή και ξεχωριστά προς την επιφάνεια του καλουπιού.[1]

Μορφοποίηση υπό πίεση

Οι μέθοδοι αυτές, περιλαμβάνουν γενικά την άσκηση πίεσης, συνοδευόμενη συνήθως και από θερμότητα, στην επιφάνεια του μη στερεοποιημένου πολύστρωτου υλικού. Χρησιμοποιούνται έτσι ώστε να αυξηθεί η περιεκτικότητα του συνθέτου σε ίνες και για τη μείωση των κενών αέρα που υπάρχουν. Αυτό, συνήθως επιτυγχάνεται μέσω της απομάκρυνσης της περίσσειας ρητίνης και του αέρα από την άσκηση πίεσης. Οι τεχνικές αυτού του τύπου για τη μορφοποίηση των συνθέτων, είναι πολύ διαδεδομένες και οι σημαντικότερες από αυτές παρουσιάζονται παρακάτω.[14]

Μορφοποίηση με σάκο κενού (vacuum bag moulding)

Η τεχνική μορφοποίησης με σάκο κενού, βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες των πολυστρωματικών συνθέτων ανοιχτού τύπου. Μέσω του vacuum bagging, μπορούν να παραχθούν πολυστρωματικά φύλλα συνθέτου, ομοιόμορφα σταθερά, ενώ ταυτόχρονα αφαιρείται ο εγκλωβισμένος αέρας και ως εκ τούτου μειώνεται το τελικό περιεχόμενο κενό στο σύνθετο. Επάνω από το καλούπι και το πολύστρωτο υλικό, τοποθετείται ένα ελαστικό διάφραγμα (συνήθως μια μεμβράνη ή ένας σάκος), στεγανοποιούνται αεροστεγώς τα άκρα του και ροφάται ο αέρας από το χώρο κάτω από το διάφραγμα, μέσω μιας αντλίας κενού.[14,18]



Σχήμα 4.1 Τεχνική vacuum bagging[18]

Μορφοποίηση με σάκο πίεσης (pressure bag moulding)

Η διάταξη που χρησιμοποιείται σε αυτή τη μέθοδο μορφοποίησης, είναι παρεμφερής με αυτήν του vacuum bag, με τη διαφορά ότι σε αυτή την περίπτωση ο αέρας διοχετεύεται και δεν απορροφάται μεταξύ της μεμβράνης και της επίστρωσης. Η ασκούμενη πίεση, σε συνδυασμό με τη λεία επιφάνεια της μεμβράνης, οδηγεί σε μια εξαιρετική επιφάνεια επίστρωσης.

Μορφοποίηση σε θερμαινόμενο θάλαμο πίεσης (autoclave moulding)

Η συγκεκριμένη μέθοδος, αποτελεί παραλλαγή των δύο προηγούμενων μεθόδων και μέσω αυτής παράγονται πυκνά, χωρίς κενά πολύστρωτα σύνθετα, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων που ασκούνται εντός του θαλάμου. Τα autoclaves, είναι επί της ουσίας θάλαμοι άσκησης πίεσης και θερμοκρασίας, οι οποίοι παράλληλα διαθέτουν συστήματα αερίων χαμηλής πίεσης. Ο χρόνος που απαιτείται να παραμείνουν τα δείγματα εντός του θαλάμου είναι αρκετές ώρες.

Το βασικό πλεονέκτημα των τριών παραπάνω μεθόδων (vacuum bagging, pressure bagging, autoclave moulding), είναι ότι τα τελικά σύνθετα που παράγονται, έχουν πολύ καλή ποιότητα. Από την άλλη, μειονέκτημα αποτελεί το κόστος του απαιτούμενου εξοπλισμού, αλλά και το γεγονός ότι το μέγεθος των τελικών συνθέτων περιορίζεται από το μέγεθος του φούρνου ή το μέγεθος του θερμαινόμενου θαλάμου αντίστοιχα.[14]

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Σύνθετα Υλικά, Γιώργος Παπανικολάου, Διονύσης Μουζάκης, 13-156
- [2] Παπανικολάου, Γ., Σύνθετα Πολυμερικά Υλικά, Πανεπιστημιακές εκδόσεις
- [3] . Μπέλτσιος, Κ., Επιστήμη και τεχνολογία σύνθετων υλικών, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, 2003.
- [4] H. P. Boehm, «Advanced in Catalysis,» Academic Press, τόμ. 16, 1966.
- [5] R. J. Zaldivar, R. W. Kobayashi και G. S. Rellick, «Carborane-catalyzed graphitization in polyarylacetylene-derived carbon-carbon composites,» Carbon, τόμ. 29, αρ. 8, pp. 1145-1153, 1991.
- [6] A. Taylor και P. Ransone, «Proc. of the 13th NASA/DOD Conf,» NASA Conf. Publ. 3054, pp. 451-455, 1989.
- [7] Materials Science and Engineering An Introduction, William D. Callister, Jr. Department of Metallurgical Engineering The University of Utah David G. Rethwisch Department of Chemical and Biochemical Engineering The University of Iowa, E IGHTH E DITION, pp 627-730
- [8] Hull, D. & Clyne, T.W., An Introduction to Composite Materials Cambridge University Press, 2003
- [9] J. B. Donnet και R. C. Bansal, Carbon Fibres, New York: Marcel Dekken Inc., 1984.
- [10] C. Blair και J. Zakrzewski, «Evaluation of Mechanical and Thermophysical Properties for Dimensionally stable high modulus Graphite / Epoxy Composites,» Sample, pp. 3-9, 1990.
- [11] E. R. Stover και R. J. Price, «Proc of the 14th NASA/DOD Conf.,» NASA Conf. Publ. 3097, pp. 345- 358, 1990
- [12] M. Hunt, Materials Engineering, 1990, pp 1-51
- [13] Compositeslab, Benefites of Composites, 2020
- [14] Ν. Τσούβαλης, Τεχνολογία και Μηχανική Σύνθετων Υλικών, Αθήνα : Ε.Μ.Π., 1998.
- [15] Introduction to composites, F.C Cambell, pp 2-5
- [16] Κ. Μέντρεα και Π. Πανταζοπούλου, Έλεγχος ποιότητας και τεχνολογίας δομήσιμων υλικών, Αθήνα: ΤΕΙ ΠΕΙΡΑΙΑ, pp. 1-47.
- [17] Ι. Σμιτζής, Γ. Τσαγκάρης and Ζ. Λ, Πολυμερή και σύνθετα υλικά, Αθήνα: ΕΜΠ, 2010
- [18] Composites lab, Vacuum bag molding, 2020

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

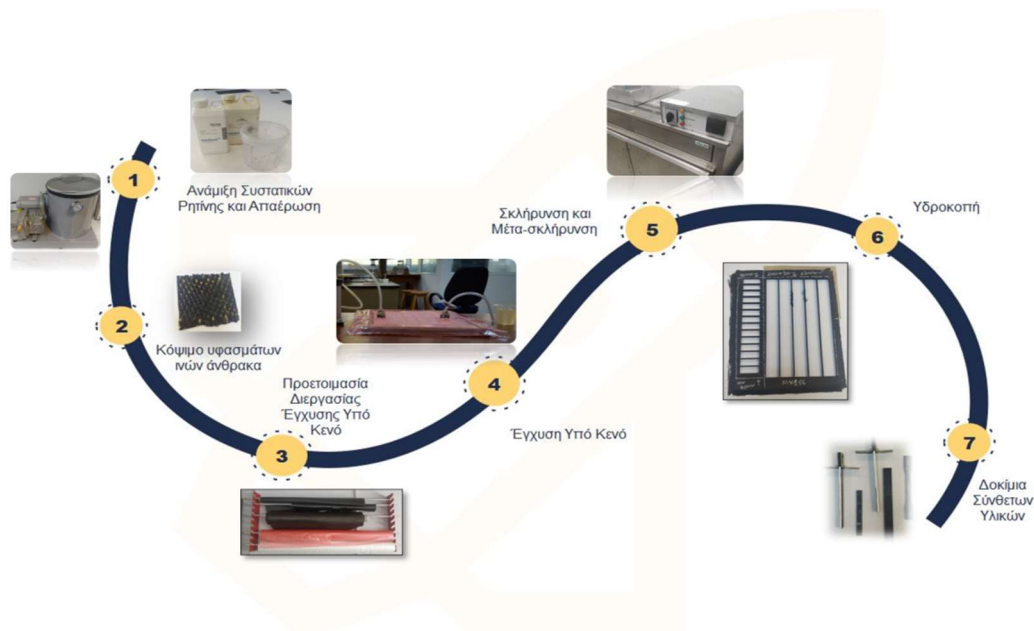
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Τα σύνθετα υλικά, που ενισχύονται με ίνες άνθρακα, έχουν εκτεταμένη χρήση σε πολλές βιομηχανίες, όπως είναι η αεροδιαστημική και η αυτοκινητοβιομηχανία. Η ευρεία χρήση αυτών των υλικών, οφείλεται στις πολύ καλές τους μηχανικές ιδιότητες, το υψηλό μέτρο ελαστικότητας και τη χαμηλή πυκνότητα. Το γεγονός ότι οι ίνες δεν συνδέονται χημικά με την εποξειδική μήτρα καθιστά τα σύνθετα αυτά υλικά ευαίσθητα στην διάδοση των ρωγμών και σε συνδυασμό με την ψαθυρότητά τους εμφανίζουν ασθενή αντοχή σε κρούση. Το φαινόμενο αυτό, επηρεάζει τη μηχανική απόδοση των υλικών.

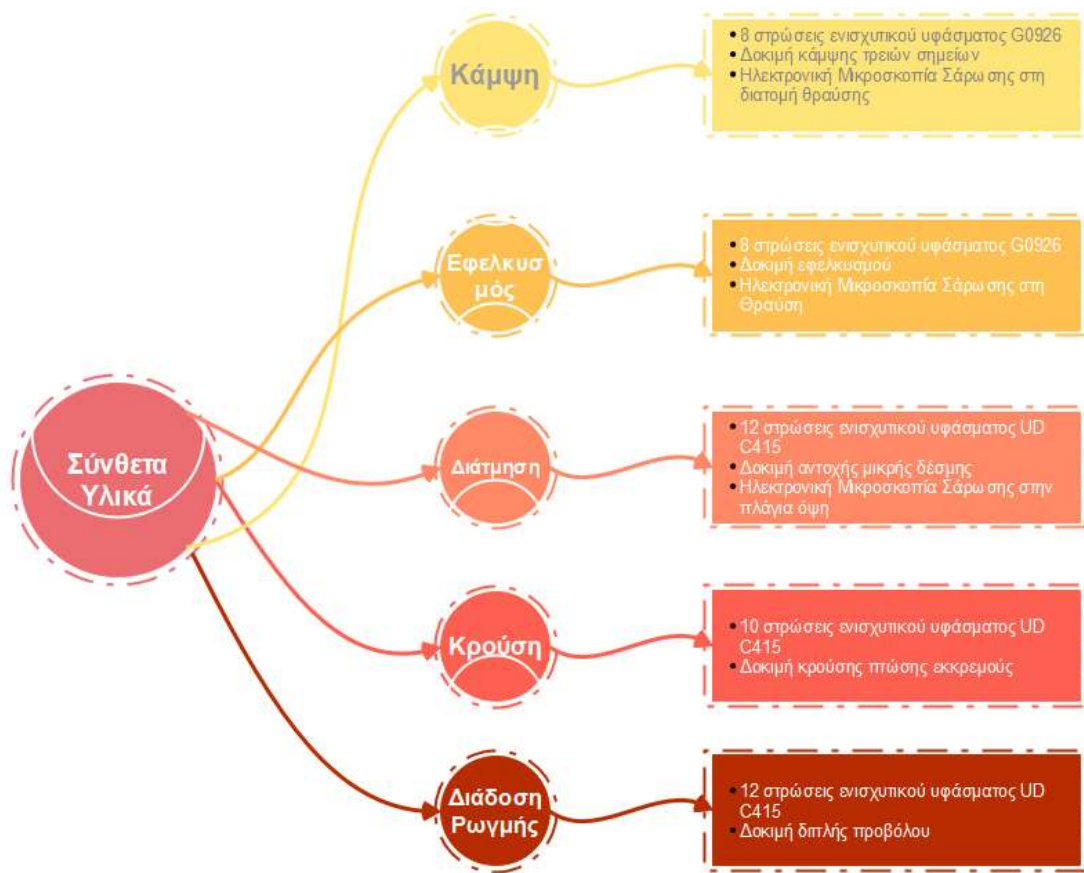
Η εισαγωγή των ελαστομερών πυρήνα-κελύφους (coreshellrubbers - CSR) στο σύνθετο ίνας-μήτρας, γίνεται με σκοπό να απορροφηθεί ποσότητα ενέργειας και έτσι να παραταθεί ο χρόνος ζωής των υλικών και η αντοχή τους. Η αντοχή των συνθέτων σε κρούση, μετά την είσοδο των CSR βελτιώνεται μέσω της ιδιότητας τους να απορροφούν τους κραδασμούς που υφίστανται τα σύνθετα και να τερματίζουν τη διάδοση ρωγμής. Σκοπός της εργασίας, είναι η μελέτη της επίδρασης των ελαστομερών πυρήνα-κελύφους στις μηχανικές ιδιότητες.

Η μήτρα που χρησιμοποιήθηκε στα σύνθετα, είναι μια εποξειδική ρητίνη τριών συστατικών (ρητίνη-σκληρυντής-επιταχυντής), ελαστομερικά νανοσωματίδια πυρήνα-κελύφους, ενώ ως μέσο ενίσχυσης εμπορικό ύφασμα από ίνες άνθρακα. Ο χαρακτηρισμός των τροποποιημένων συνθέτων, γίνεται μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) μετά τη θραύση, ενώ τα σύνθετα δοκίμια υποβάλλονται σε δοκιμή κάμψης (bending test), εφελκυσμού (tensile test), διάτμησης (shear test), κρούσης (impact test) και μελέτη διάδοσης της ρωγμής (fracture toughness test).

Ακολουθούν τα σχήματα που παρουσιάζουν τα διαγράμματα ροής της διαδικασίας παρασκευής των συνθέτων και των μηχανικών δοκιμών που υποβλήθηκαν αυτά.



Σχήμα 5.1 Διάγραμμα ροής της διαδικασίας παρασκευής του συνθέτου που θα υποβληθεί στις μηχανικές δοκιμές.



Σχήμα 5.2 Διάγραμμα ροής μηχανικών δοκιμών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

6.1 Πρώτες ύλες-χαρακτηριστικά-συσκευές

Τα σύνθετα υλικά που πρόκειται να μορφοποιηθούν, αποτελούνται από εποξειδική ρητίνη τριών συστατικών με νανοσφαίρες core-shell και υφάσματα ινών άνθρακα ως ενισχυτικό μέσο. Όσον αφορά τις ίνες άνθρακα, λαμβάνονται σε μορφή υφάσματος και ανάλογα με την μηχανική δοκιμή που υποβάλλεται το σύνθετο χρησιμοποιούνται δύο τύποι υφάσματος. Ο ένας τύπος υφάσματος, είναι ο G0926 από την εταιρία Hexcel Industries Inc., ΗΠΑ. Η πλέξη των υφασμάτων είναι 0-90°, όπου στις 0° υπάρχει ίνα άνθρακα (TENAXHTA40 E13 6K) και στις 90°, έχουμε ίνα από γυαλί (EC9 34 Z40 1383). Το ονομαστικό βάρος (nominal weight) είναι 375g/m² και το βάρος του οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά (97%) στις ίνες άνθρακα. Ο δεύτερος τύπος υφάσματος, είναι της εταιρίας FIBERMAX composites, και ο κωδικός τους είναι C415. Το ονομαστικό βάρος, είναι 415 g/m². Το ύφασμα αυτό, είναι μιας κατεύθυνσης (unidirectional woven).

Όσον αφορά την εποξειδική ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα στη μορφοποίηση των συνθέτων, έχουμε δύο περιπτώσεις, καθώς από τη μία χρησιμοποιήθηκε απλή ρητίνη τριών συστατικών, ενώ από την άλλη έγινε χρήση ίδια ρητίνης, στην οποία ήταν προδισπαρμένα τα νανοσωματίδια πυρήνα-κελύφους. Η ρητίνη τριών συστατικών αποτελείται από την AralditeLY 556, τον σκληρυντή Aradur 917 και τον επιταχυντή DY 070. Η αναλογία των τριών συστατικών αυτών τη ρητίνη, είναι 100-90-0,5 κατά βάρος αντίστοιχα. Η άλλη ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε, είναι και αυτή τριών συστατικών με τη διαφορά ότι το συστατικό Α είναι η Kaneece MX 156, της εταιρίας Kaneka η οποία περιέχει κατά 75% ρητίνη τύπου araldite ly 556 και κατά 25% CSR.

Τα ελαστομερή πυρήνα κελύφους απαρτίζονται από πυρήνα πολυβουταδιένιο και κέλυφος από πολυμεθακρυλικό μεθύλιο (PMAA).

Πίνακας 6.1 Βασικά χαρακτηριστικά ίνας.

Ίνα	Αντοχή εφελκυσμού (MPa)	Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	Επιμήκυνση θραύσης (%)	Διάμετρος ίνας(μm)	Πυκνότητα (g/cm ³)	Sizing
HTA40 E13 6K	3950	238	1,7	7,0	1,76	EP
UD C415	4900	240	2,0	7,0	1,82	EP

Πίνακας 6.2 Βασικά χαρακτηριστικά εποξειδικής ρητίνης.

Συστατικό	Περιεχόμενο σε οξιδάνιο (eq/kg)	Ιξώδες στους 25°C (mPas)	Πυκνότητα στους 25°C (g/cm ³)	Σημείο ανάφλεξης (°C)
Araldite LY 556	5,30-5,45	10000-12000	1,15-1,20	>200
Aradur 917		50-100	1,20-1,25	195
Accelerator DY 070		<= 50	0,95-1,05	92
MX 156	4,115	7800 (50°C)		

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της παρασκευής του συνθέτου, είναι τα σύνεργα για την έγχυση υπό κενό και συγκεκριμένα πλέγμα έγχυσης, ύφασμα αποκόλλησης, σακούλα κενού, μαστιχοταινία και συσκευή για δημιουργία συνθηκών κενού στο σύστημα ίνας-μήτρας (αντλία κενού). Για την ακριβή μέτρηση της ποσότητας των συστατικών της ρητίνης, χρησιμοποιείται αναλυτικός ζυγός, ενώ μετά την πλήρη ενσωμάτωση της ρητίνης, το σύνθετο τοποθετείται σε ειδικό φούρνο για περαιτέρω σκλήρυνση.

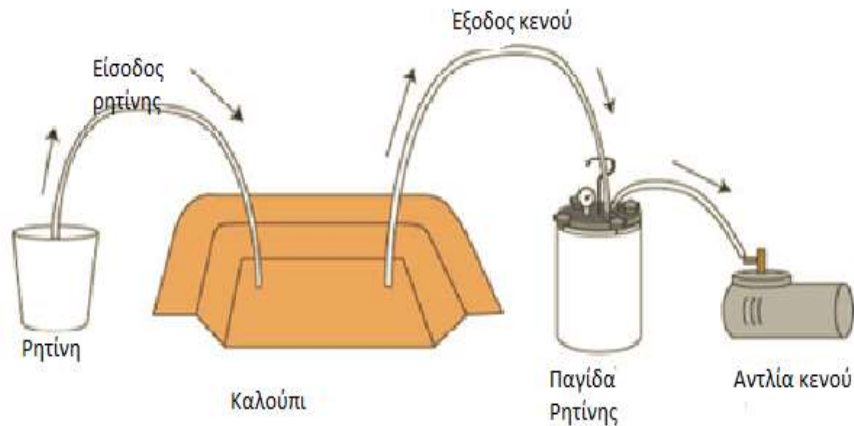
6.2 Διαδικασία μορφοποίησης σύνθετων υλικών

Αρχικά, θα πρέπει να ετοιμαστεί το μίγμα της ρητίνης τριών συστατικών, που θα χρησιμοποιηθεί ως μήτρα για τη δημιουργία του συνθέτου, μέσω ακριβούς ζύγισης των συστατικών και ανάδευσης για ομογενοποίηση του μίγματος. Επίσης, τα υφάσματα των ινών άνθρακα κόβονται με ψαλίδι στις κατάλληλες διαστάσεις, έτσι ώστε να μπου μετέπειτα στο καλούπι μορφοποίησης.

Οι τύποι υφασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν, είναι τα G0926 woven και UD-C415, με ονομαστικά βάρη 375 g/m^2 και 415 g/m^2 αντίστοιχα. Ο εμπειρικός κανόνας αναφέρει πως κάθε στρώση από το ύφασμα που χρησιμοποιείται, συνεισφέρει στο πάχος του τελικού συνθέτου κατά $0,375 \text{ mm}$ (ύφασμα UDC415) και κατά $0,415 \text{ mm}$ (ύφασμα G0926). Ο αριθμός των στρώσεων (layers) που χρησιμοποιούνται σε κάθε περίπτωση στο τελικό σύνθετο, καθορίζεται με βάση τα nominal weights των υφασμάτων και το πάχος του τελικού συνθέτου, βάση του προτύπου της κάθε δοκιμής και συγκεκριμένα διαιρώντας το πάχος του συνθέτου με το ονομαστικό βάρος του υφάσματος. Έτσι, για το τεστ κάμψης χρησιμοποιούνται 8 στρώσεις υφάσματος G0926, για τη διάτμηση UDC415 ύφασμα 12 στρώσεων, για το τεστ εφελκυσμού G0926 ύφασμα 8 στρώσεων, για το τεστ κρούσης UDC415 10 στρώσεων και για το τεστ διάδοσης της ρωγμής, UDC415 12 στρώσεων.

Στην εποξειδική ρητίνη MX 156, τα ελαστομερή core-shell, είναι διεσπαρμένα και βρίσκονται στο συστατικό A σε ποσοστό 25 %. Τα σωματίδια πυρήνα κελύφους, παραμένουν πλήρως διασκορπισμένα στη ρητίνη υπό κανονικές συνθήκες καθ' όλη τη διάρκεια σχηματισμού και σκλήρυνσης του συνθέτου. Η συγκεκριμένη ρητίνη, τέλος είναι πλήρως απαλλαγμένη από ιονικές και οργανικές προσμίξεις που μπορεί να επιβραδύνουν τη διαδικασία σκλήρυνσης.

Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε για τη μορφοποίηση των συνθέτων, είναι αυτή της έγχυσης υπό κενό (vacuum infusion), όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα, κατά την οποία η ρητίνη απλώνεται σε όλη την επιφάνεια των στρώσεων των ινών άνθρακα, μέσω δημιουργίας συνθηκών κενού στο σύστημα. Η μορφοποίηση πραγματοποιείται πάνω σε ένα ορθογώνιο καλούπι.

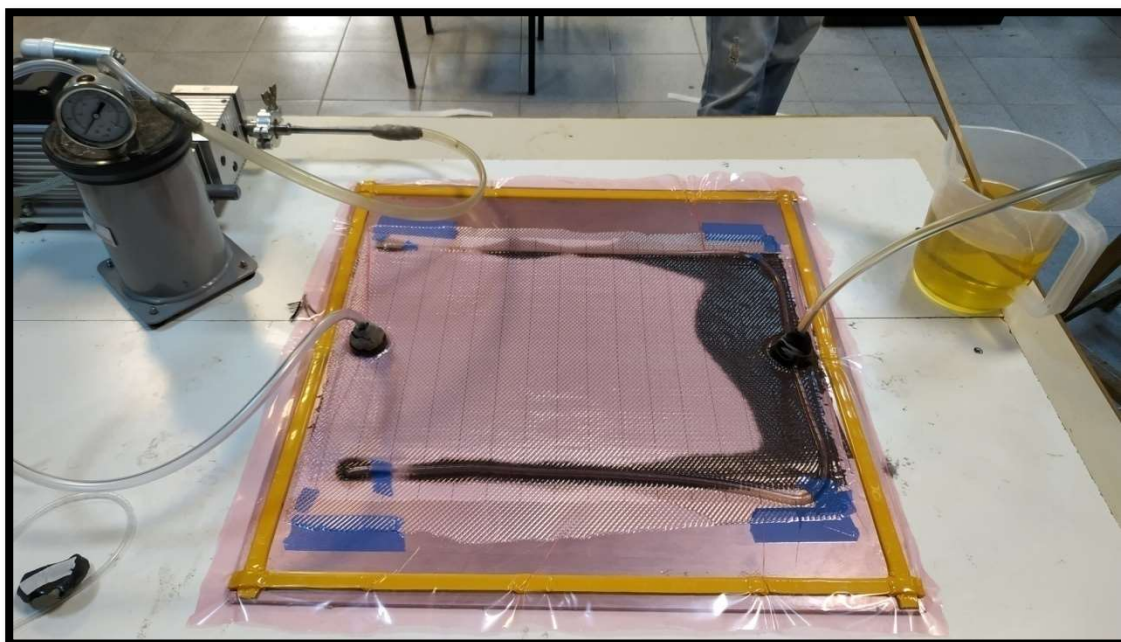


Σχήμα 6.1 Σχηματική απεικόνιση vacuum infusion[3]

Η πειραματική διαδικασία ξεκινάει με πολύ καλό κέρωμα του καλουπιού, με αντικολλητικό κερί υψηλών θερμοκρασιών, έτσι ώστε να ωφεληθεί η αποκόλληση του συνθέτου μετά τη σκλήρυνση. Το ύφασμα, τοποθετείται στοιβαγμένο σε στρώσεις, χωρίς να έχει τοποθετηθεί ακόμη η ρητίνη στο καλούπι. Τα υφάσματα από ίνες άνθρακα, τοποθετούνται στεγνά μέσα στο καλούπι. Πάνω από τις στρώσεις του υφάσματος των ινών, τοποθετείται ειδικό ύφασμα αποκόλλησης (peel ply), το οποίο βοηθάει στην επιτυχημένη αποκόλληση όλων των στρώσεων που είναι τοποθετημένες πάνω στο καλούπι. Για την ευκολότερη κυκλοφορία της ρητίνης κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της έγχυσης, πάνω από το peel ply, τοποθετείται μια επιπλέον στρώση μεμβράνης (infusion mesh). Τέλος περιμετρικά του, το καλούπι, σφραγίζεται με σακούλα κενού (vacuum bag), η οποία μονώνει τη διάταξη που πρόκειται να εισέλθει η ρητίνη και δεν επιτρέπει στον αέρα να εισέλθει.

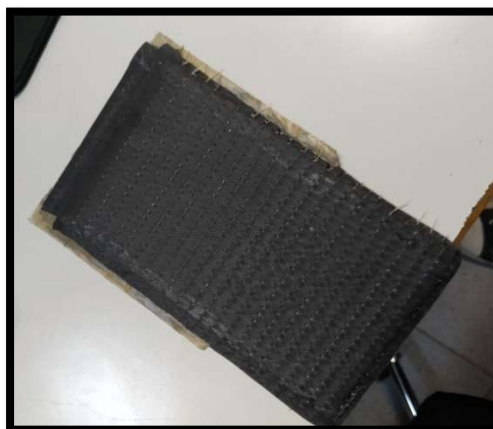
Μετά τη διαδικασία ετοιμασίας του συστήματος, ανοίγονται δύο εσοχές στη σακούλα κενού. Στην πρώτη, συνδέεται η παγίδα ρητίνης, η οποία με τη σειρά της ενώνεται με την αντλία δημιουργίας κενού. Έτσι, επιτυγχάνεται η άντληση όλου του αέρα που έχει εγκλωβιστεί ανάμεσα στις στρώσεις του υφάσματος, ενώ η παγίδα αποσκοπεί στην καλύτερη προστασία της αντλίας από την εξερχόμενη ρητίνη κατά τη διαδικασία της έγχυσης. Στη δεύτερη εσοχή του vacuum bag, συνδέεται ένα ποτήρι ζέσεως που περιέχει τη ρητίνη που πρόκειται να εγχυθεί στο καλούπι. Οι συνδέσεις, γίνονται μέσω πλαστικών σωληνώσεων.

Αφού έχουν πραγματοποιηθεί όλες οι απαραίτητες συνδέσεις, θα πρέπει να αντληθεί όλος ο αέρας μέσα από το καλούπι. Για τον λόγο αυτό, κλείνει η παροχή της ρητίνης μέσω ειδικού σφικτήρα και ανοίγει η παροχή προς την αντλία κενού. Ο έλεγχος των συνθηκών κενού, πραγματοποιείται από το μανόμετρο που είναι τοποθετημένο πάνω στην παγίδα της ρητίνης.



Σχήμα 6.2 Μορφοποίηση του συνθέτου με χρήση της τεχνικής vacuum infusion.

Κατόπιν της εξασφάλισης του απαραίτητου κενού, η παροχή της ρητίνης ανοίγει και η αντλία κατευθύνει τη ρητίνη από το ποτήρι ζέσης, μέσα στο καλούπι και διαμέσου όλων των στρώσεων των υφασμάτων ινών άνθρακα, μέχρι τελικώς να εξέλθει από την παγίδα. Μετέπειτα, το καλούπι μεταφέρεται σε φούρνο στους 80 °C, για 4 ώρες για τη διαδικασία της σκλήρυνσης (curing) και άλλες 4 ώρες στους 120 °C για μετασκλήρυνση (post-curing). Τα τελικά σύνθετα, βγαίνουν από το ραπέλ και αποστέλλονται για υδροκοπή, έτσι ώστε να κοπούν στις κατάλληλες διαστάσεις με βάση τα πρότυπα για κάθε μηχανική δοκιμή.



Σχήμα 6.3 Τελικό σύνθετο panel.

Υπολογισμός περιεκτικότητας σε ίνες άνθρακα

Ο υπολογισμός της περιεκτικότητας των ινών, πραγματοποιείται ξεχωριστά για κάθε τύπο panel συνθέτου που έχει κατασκευαστεί. Με βάση τον αριθμό των στρώσεων του υφάσματος, τον τύπο του υφάσματος (G0926 ή UDC415) και την εποξειδική ρητίνη που χρησιμοποιείται, προκύπτουν συνολικά 6 διαφορετικοί τύποι panel που κατασκευάζονται, ανάλογα με τα πρότυπα των δοκιμών που πρόκειται να υποβληθούν. Συγκεκριμένα, στις

δοκιμές εφελκυσμού και κάμψης, χρησιμοποιούνται 8 στρώσεις υφάσματος G0926, στα τεστ fracture toughness και διάτμησης UDC415 12 στρώσεων και τέλος στη δοκιμή κρούσης UDC415 ύφασμα 10 στρώσεων. Σε όλες τις δοκιμές, για λόγους σύγκρισης των αποτελεσμάτων, κατασκευάζονται δοκίμια που περιέχουν ρητίνη αναφοράς (pristine), αλλά και δοκίμια με την MX 156 που περιέχει τα σωματίδια πυρήνα-κελύφους.

Ο τύπος για τον υπολογισμό σε κάθε περίπτωση της περιεκτικότητας σε ίνες, είναι ο ακόλουθος

$$V_r(\%) = \frac{A_r * N_p * 0.1}{\rho_r * h} \quad (1)$$

όπου,

A_r : Ονομαστικό βάρος του υφάσματος (g/m^2)

N_p : Αριθμός στρώσεων στο σύνθετο

ρ_r : Πυκνότητα του υφάσματος (g/cm^3)

h : Πάχος δοκιμίου (mm)

Τα δοκίμια των δοκιμών tensile και bending, έχουν μέσο πάχος 3,05 mm, ενώ τα χαρακτηριστικά του υφάσματος G0926 που χρησιμοποιήθηκε, είναι nominal weight 375 g/m^2 και πυκνότητα 1,76 g/cm^3 . Έτσι, προκύπτει η περιεκτικότητα σε ίνες στα σύνθετα αυτά που ανέρχεται σε 55,89 %.

Για τις δοκιμές διάτμησης και διάδοσης ρωγμής, όπως προαναφέρθηκε χρησιμοποιήθηκε UD ύφασμα, 12 στρώσεων. Το ονομαστικό βάρος της επιφάνειάς του είναι 415 g/m^2 , τα δοκίμια έχουν κατά μέσο όρο πάχος 4,5 mm, ενώ η πυκνότητά του υφάσματος είναι 1,82 g/cm^3 . Έτσι, η περιεκτικότητα σε ίνες είναι 60,8%.

Τέλος, για τη δοκιμή κρούσης (impact test), το μέσο ενίσχυσης αποτελείται από ύφασμα UDC415, 10 στρώσεων. Όπως προαναφέρθηκε, το ονομαστικό βάρος της επιφάνειας είναι 415 g/m^2 και η πυκνότητα 1,82 g/cm^3 , ενώ το μέσο πάχος των δειγμάτων που υποβλήθηκαν στη δοκιμή κρούσης είναι 4 mm. Από τον παραπάνω τύπο, προκύπτει η περιεκτικότητα σε ίνες των δοκιμών που ανέρχεται σε 57%.

Τα βασικά χαρακτηριστικά των panels που κατασκευάστηκαν, συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 6.3 Βασικά χαρακτηριστικά των panels των συνθέτων που κατασκευάστηκαν.

A/A	Μήτρα	Αναλογία συστατικών στη μήτρα	Τύπος υφάσματος	Αριθμός στρώσεων	Περιεκτικότητα σε ίνες (%)	Μηχανικές δοκιμές
Pristine_Panel_1	Araldite LY 556 + Aradur 917 + Accelerator DY 070	100:90:0.5	G0926	8	55,89	3point bend Tensile
Pristine_Panel_2			UD C415	12	60,8	MODE I Short beam
Pristine_Panel_3			UD C415	10	56,5	Impact
MX156_Panel_1	MX156 + Aradur 917 + Accelerator DY 070	133:90:0.5	G0926	8	58,7	3point bend Tensile
MX156_Panel_2			UD C415	12	62,19	MODE I Short beam
MX156_Panel_3			UD C415	10	57	Impact

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] G. María, C. Juan and B. Juan, "Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake," In Tech, pp. 345-370, 2012.

[2] Kane Ace MX- product properties, <http://www.kaneka.be/documents/Kaneka-leaflet-Kane-Ace-MX-Product-properties.pdf>

[3] The vacuum infusion advantage, Composite Advantage. Gr, <https://www.compositeadvantage.com/blog/vacuum-infusion-advantage>

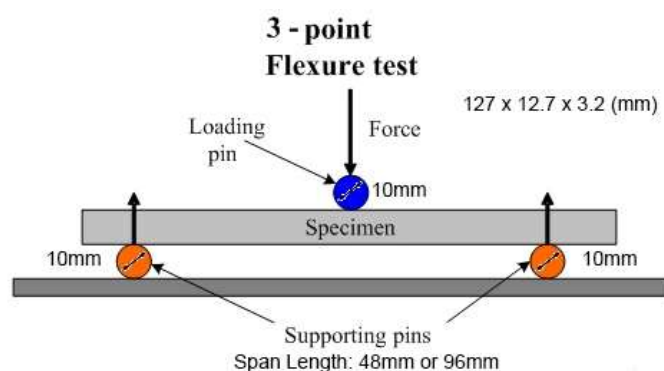
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΜΕΛΕΤΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

7.1 Εισαγωγή

Οι μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών, που προσδιορίζονται μέσω δοκιμών, είναι πολύ σημαντικές για τον χαρακτηρισμό τους. Τα σημαντικότερα αποτελέσματα, προκύπτουν από τη μελέτη της καμπύλης τάσης-παραμόρφωσης των δοκιμών ανάλογα με τη δοκιμή. Τα τεστ που έγιναν, είναι εφελκυσμού, κάμψης 3 σημείων, διάτμησης, κρούσης και μελέτη διάδοσης της ρωγμής. [1]

7.2 Δοκιμή σε κάμψη (3 point bending test)

Η δοκιμή σε κάμψη τριών σημείων που επιλέχθηκε για τα δοκίμια από τα rapel, είναι σύμφωνα στο πρότυπο ASTM D790. Τα δοκίμια που υποβλήθηκαν στη δοκιμή, περιέχουν 8 στρώσεις υφάσματος G0926. Οι διαστάσεις των δοκιμών που κόπηκαν, ήταν μήκους 125 mm, πλάτους 12,51 mm και 3,07 mm πάχους. Στην μέθοδο των τριών σημείων το φορτίο (P) ασκείται στο μέσο της απόστασης των σημείων στήριξης, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 7.1 Σχηματική απεικόνιση μεθόδου τριών σημείων[2]

Η αντοχή σε κάμψη των δοκιμών (σ_f), με βάση το πρότυπο που ακολουθήθηκε, υπολογίζεται από τον ακόλουθο τύπο

$$\sigma_f = \frac{3 PL}{2 b d^2} \quad (2)$$

Όπου

σ_f : Η αντοχή σε κάμψη (MPa)

P: Το φορτίο που εφαρμόζεται στο δοκίμιο (N)

L: Η απόσταση μεταξύ των σημείων στήριξης, πάνω στα οποία στηρίζεται το δοκίμιο (50 mm)

b: Το πλάτος του δοκιμίου (mm)

d: Το πάχος του δοκιμίου (mm).

Ακόμη, για να κατασκευαστεί το διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης, υπολογίζεται κάθε χρονική στιγμή της μέτρησης και το ποσοστό παραμόρφωσης (ϵ_f) της επιφάνειας του δοκιμίου, μέσω του ακόλουθου τύπου

$$\epsilon_f = \frac{6 D d}{L^2} \quad (3)$$

Όπου

ϵ_f : Η παραμόρφωση του δοκιμίου,

D: Η μέγιστη απόσταση από το μέσο των σημείων στήριξης του δοκιμίου, σε mm.

Τέλος, από την κλίση του διαγράμματος τάσης-παραμόρφωσης και με βάση τον ακόλουθο τύπο από το πρότυπο, μπορούμε να υπολογίσουμε το μέτρο ελαστικότητας, το οποίο δείχνει την αντίσταση του υλικού στην ελαστική παραμόρφωση και αποτελεί μέτρο της δυσκαμψίας του. Ο τύπος υπολογισμού του, για κάθε δοκίμιο που υποβάλλεται σε κάμψη τριών σημείων, είναι ο ακόλουθος:

$$E_B = \frac{L^3 m}{4bd^3} \quad (4)$$

Όπου

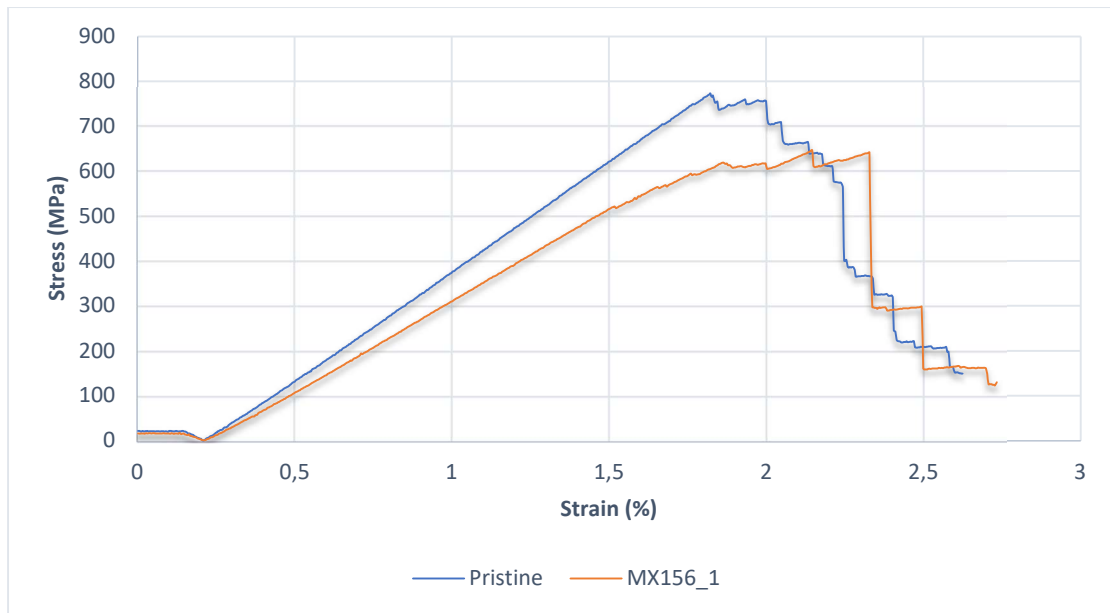
E_B : Το μέτρο ελαστικότητας στη δοκιμή κάμψης (MPa)

m: Η κλίση (slope) του διαγράμματος φορτίου-απόστασης από τα σημεία στήριξης, στην ελαστική περιοχή του.

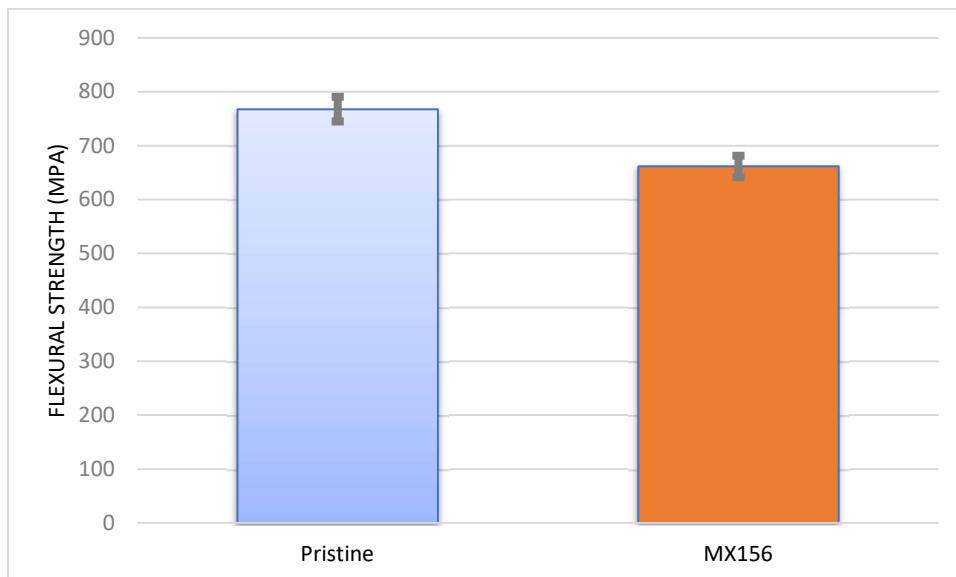
Το 3 point bending test, διεξήχθη συνολικά σε 6 σύνθετα δείγματα ρητίνης Aralditετριών συστατικών και σε άλλα 6 που περιείχαν τη ρητίνη MX156 με τα σωματίδια πυρήνα-κελύφους. Όλα τα παραπάνω δοκίμια λήφθηκαν από σύνθετο panel και κόπηκαν στις επιθυμητές διαστάσεις μέσω υδροκοπής. Τα αποτελέσματα, για τους δύο τύπους συνθέτων, καθώς και τα διαγράμματα που προέκυψαν παρατίθενται παρακάτω.

Πίνακας 7.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων τεστ κάμψης

Τύπος δείγματος	Αντοχή σε κάμψη (MPa)	Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	Παραμόρφωση (%)
Pristine	768 ± 19	49,2 ± 1	1,84 ± 0,06
MX 156	662±10	39,1± 1,6	2,32 ± 0,16



Σχήμα 7.2 Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης για τους δύο τύπους δοκιμών στη δοκιμή κάμψης (με κόκκινο τα δοκίμια με τη ρητίνη Pristine και με μπλε τα δοκίμια με την MX156).



Σχήμα 7.3 Συγκριτικό διάγραμμα αντοχής σε κάμψη

Τα παραπάνω αποτελέσματα, βασίζονται στο μέσο όρο των τιμών που προέκυψαν για τα 6 δείγματα που υποβλήθηκαν στη δοκιμή κάμψης των δύο τύπων ρητινών, στα οποία έχει προσθαφαιρεθεί όπως φαίνεται και η τυπική απόκλιση.[2,3]

Η παρουσία των ελαστομερών core-shell, προκαλεί μια ασθενή μείωση στην αντοχή των δοκιμών και το μέτρο ελαστικότητάς τους, σε σχέση με τα σύνθετα που περιέχουν την απλή ρητίνη τριών συστατικών.

Τα σωματίδια έχουν τη δυνατότητα να απορροφούν τους κραδασμούς κατά τη μηχανική καταπόνηση των συνθέτων. Η μείωση σε ποσοστό 13,8% στην αντοχή σε κάμψη οφείλεται στις κοιλότητες-ασυνέχειες στον πυρήνα των ελαστομερών που ελαττώνουν την αντοχή της εποξειδικής ρητίνης και ως εκ τούτου και του συνθέτου. Η μικρή ελάττωση στην αντοχή και

στο μέτρο ελαστικότητας μας καταδεικνύει ότι ο τύπος ινών άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε έχει πολύ καλή συνάφεια με τη ρητίνη.

7.3 Δοκιμή σε εφελκυσμό (tensile test)

Η δοκιμή εφελκυσμού, χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της δύναμης που απαιτείται για να αστοχήσει ένα σύνθετο και τον βαθμό στον οποίο αυτό επιμηκύνεται στο σημείο θραύσης (breaking point). Οι δοκιμές εφελκυσμού, μας δίνουν ένα διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης, το οποίο χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας σε εφελκυσμό του υλικού.[4]

Το πρότυπο που ακολουθείται για τη δοκιμή εφελκυσμού, στην οποία υποβάλλουμε τα δοκίμια που κόπηκαν με υδροκοπή, είναι το ASTM D638. Η μηχανή εφελκυσμού που χρησιμοποιήθηκε, ασκεί μέγιστο φορτίο 100 kN, σε συνθήκες περιβάλλοντος. Τα δοκίμια που κόπηκαν από το ραπελείναι σε μορφή dog bones και οι διαστάσεις τους είναι 170 mm μήκος, 13 mm πλάτος και 3 mm πάχος. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε στην δοκιμή εφελκυσμού, παρουσιάζεται στην ακόλουθη φωτογραφία.



Σχήμα 7.4 Διάταξη δοκιμής σε εφελκυσμό.

Όπως ορίζεται από το παραπάνω πρότυπο για τη δοκιμή σε εφελκυσμό, το δοκίμιο που πρόκειται να υποβληθεί σε αυτήν πακτώνεται στις αρπάγες της μηχανής εφελκυσμού και φορτίζεται με μονοαξονικό προοδευτικά αυξανόμενο φορτίο, μέχρι και την τελική του θραύση. Η αντοχή του κάθε δοκιμίου σε εφελκυσμό, υπολογίζεται από τον ακόλουθο τύπο.

$$F^{tu} = \frac{p^{max}}{A} \quad (5)$$

Όπου

F^{tu} : Η αντοχή σε εφελκυσμό του δοκιμίου (MPa)

P^{\max} : Το μέγιστο φορτίο που ασκείται κατά τη δοκιμή (N)

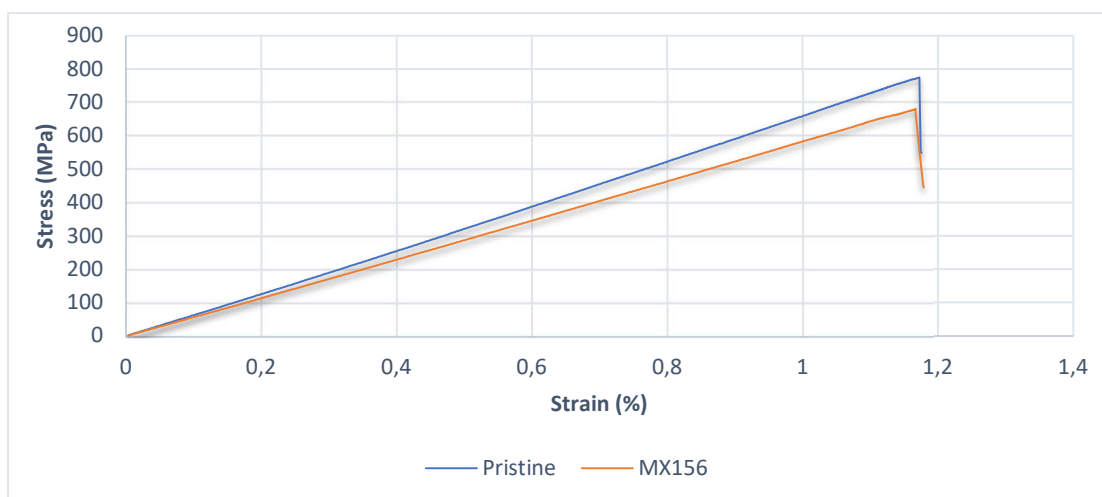
A: Εμβαδό διατομής του δοκιμίου (mm^2)

Το μέτρο Young, υπολογίζεται από την κλίση του διαγράμματος τάσης-παραμόρφωσης στην ελαστική περιοχή. Όπως και στο τεστ κάμψης, και σε αυτήν την περίπτωση τα σύνθετα που χρησιμοποιούνται είναι τόσο τα pristine, όσο και με MX156, όλα με ενίσχυση από ύφασμα G0926, 8 στρώσεων. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν, συνοψίζονται στον ακόλουθο πίνακα και στα διαγράμματα.

Πίνακας 7.2 Αποτελέσματα τεστ εφελκυσμού

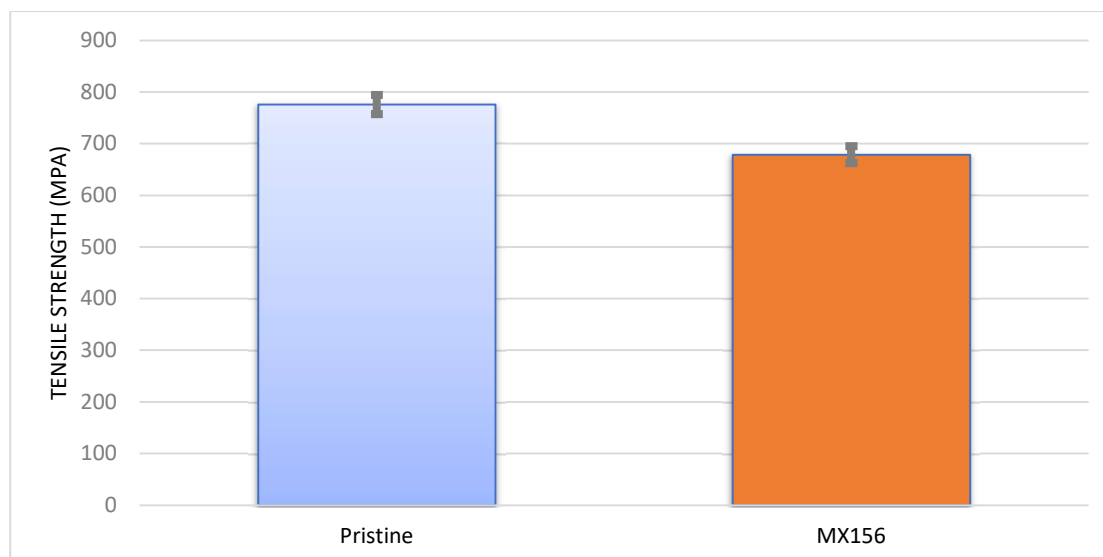
A/A	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Μέτρο Young (GPa)	Παραμόρφωση (%)
Pristine	776 ± 11	61.8 ± 1.3	1,17
MX 156	679 ± 16	57.4 ± 0.6	1,16

Και στην περίπτωση της δοκιμής σε εφελκυσμό, η ύπαρξη των νανοσφαιρών πυρήνα-κελύφους ελαττώνει την αντοχή, συγκριτικά με τα δοκίμια αναφοράς στις ίδιες συνθήκες.



Σχήμα 7.4 Διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης κατά τη δοκιμή εφελκυσμού.

Στο παραπάνω σχήμα, παρουσιάζονται οι καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης των σύνθετων υλικών που υποβλήθηκαν σε δοκιμή εφελκυσμού. Εκτός από την αντοχή, και το μέτρο ελαστικότητας των δοκιμίων που έχουν ρητίνη MX 156, εμφανίζεται μειωμένο σε σχέση με αυτά που έχουν ως μήτρα την απλή ρητίνη Araldite.



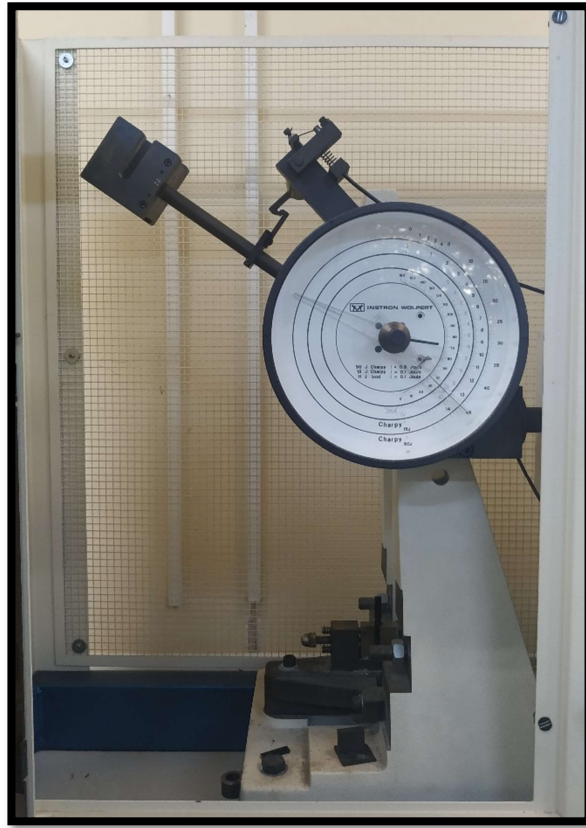
Σχήμα 7.5 Συγκριτικό διάγραμμα αντοχής σε εφελκυσμό

Στο παραπάνω σχήμα, γίνεται συγκριτική παρουσίαση της αντοχής σε εφελκυσμό μεταξύ των δοκιμών από τα panel συνθέτων με pristine και αυτά με MX 156. Συμπεραίνουμε ότι τα τελευταία παρουσιάζουν μείωση στην μέγιστη εφελκυστική αντοχή σε ποσοστό 12,5%. Το ποσοστό αυτό μείωσης των ιδιοτήτων εφελκυσμού των δοκιμών δεν είναι ιδιαίτερα υψηλό παρά την ενσωμάτωση των σωματιδίων πυρήνα κελύφους σε αυτά. Η παρουσία ασυνεχειών στην μήτρα των σύνθετων υλικών έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της αντοχής, όπως και στην περίπτωση της δοκιμής κάμψης. Συμπεραίνεται λόγω της μικρής μείωσης, ότι στα CFRPs, η ύπαρξη του υφάσματος των ινών άνθρακα είναι πιο σημαντικός παράγοντας για τον προσδιορισμό των εφελκυστικών ιδιοτήτων από ότι η παρουσία των CSR. [1-3,5]

7.3 Δοκιμή σε κρούση (Impact test)

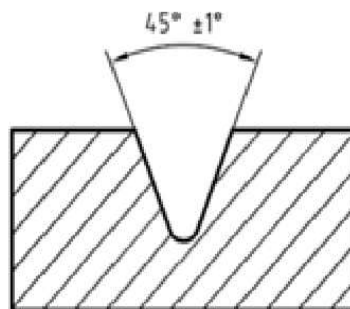
Τα σύνθετα υλικά που είναι ενισχυμένα με ίνες, σε αντίθεση με τα μέταλλα, μετά την κρούση δεν υφίστανται πλαστικές παραμορφώσεις. Κοντά στην περιοχή πρόσκρουσης, το σύνθετο, μπορεί να υφίσταται ελαστική παραμόρφωση (εάν η κρούση είναι χαμηλής έντασης), ή αλλοιώσεις του υλικού (όπως αποκόλληση των ινών από τη μήτρα, εμφάνιση ρωγμών στη μήτρα ή σπάσιμο των ινών). Η ενέργεια που απορροφάται κατά τη δοκιμή κρούσης, εξαρτάται μεταξύ άλλων από την αντοχή στη σύνδεση ινών-μήτρας. Στην περίπτωση μιας ισχυρής σύνδεσης, η συνεχής ρωγμή μπορεί να εξαπλωθεί κατά μήκος του υλικού, ενώ εάν δεν είναι ισχυρή η σύνδεση, η ρωγμή που δημιουργείται έχει ακανόνιστη μορφή και οδηγεί σε γρήγορο διαχωρισμό των ινών από τη μήτρα. [6]

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, χρησιμοποιήθηκαν σύνθετα υλικά, τόσο με pristine, όσο και με MX 156 ρητίνη, υφάσματος UDC415 10 στρώσεων. Τα δοκίμια που είχαν ως μήτρα τη σκέτη ρητίνη Araldite, είχαν κατά μέσο όρο πλάτος 9,51 mm και πάχος 4 mm, ενώ αυτά που έχουν την MX, έχουν 10 mm και 3,9 mm αντίστοιχα. Το μήκος όλων των δοκιμών που υποβάλλονται στο τεστ κρούσης, ορίζεται βάση του προτύπου και ανέρχεται στα 80 mm. Το πρότυπο που ακολουθήθηκε, είναι το ISO 180. Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε, παρουσιάζεται στην εικόνα που ακολουθεί.



Σχήμα 7.6 Διάταξη δοκιμής σε κρούση

Κατά τη δοκιμή σε κρούση, το σύνθετο που έχει κοπεί από το panel, στηρίζεται μέσω μιας κατακόρυφης δοκού και σπάει από μόλις ένα χτύπημα μιας σφαίρας που βρίσκεται σε συγκεκριμένη απόσταση από το δοκίμιο. Προηγουμένως, σε κάθε δείγμα γίνεται μια εγκοπή στην οριζόντια επιφάνεια του μήκους του, 0,25 mm (εγκοπή τύπου A), όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.[7]



Ακτίνα βάσης της
εγκοπής $r=0,25 \pm 0,05$
mm.

Σχήμα 7.7 Διατομή του δείγματος που υποβάλλεται σε δοκιμή κρούσης ISO 180.[7]

Η δοκιμή πραγματοποιήθηκε σε συνθήκες περιβάλλοντος και σε θερμοκρασία δωματίου. Συνολικά, ενδέχεται να προκύψουν 4 τύποι θραύσης στα δοκίμια κατά τη διενέργεια του τεστ κρούσης. Η πλήρης θραύση (C), στην οποία το δοκίμιο χωρίζεται σε δύο ή περισσότερα τμήματα. Η ημιτελής θραύση(H), όπου τα δύο τμήματα του δοκιμίου που προκύπτουν, συγκρατούνται από ένα λεπτό στρώμα, χαμηλής ακαμψίας. Η μερική θραύση (P), στην οποία τα δύο μέρη του δοκιμίου συγκρατούνται μέσω ενός παχύτερου στρώματος συγκριτικά με της ημιτελούς θραύσης. Τέλος, η μη θραύση (N), όπου δεν υπάρχει θραύση και το δείγμα απλώς κάμπτεται. Πρακτικά, επειδή το τμήμα σύνδεσης στην περίπτωση της ημιτελούς θραύσης είναι πάρα πολύ μικρό, τη θεωρούμε την ίδια περίπτωση όπως η πλήρης θραύση. Στον πίνακα που ακολουθεί, παρατίθενται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το τεστ κρούσης για τους δύο τύπους δοκιμίων, ενώ αξίζει να αναφερθεί ότι σχεδόν όλα τα δοκίμια παρουσίασαν μερική θραύση.

Πίνακας 7.3 Αποτελέσματα στο τεστ κρούσης

A/A	Τύπος θραύσης	Αντοχή στην κρούση (Kj/m ²)
Pristine	P	83,7 ± 12,9
MX156	P	125,4 ± 29,3

Τα παραπάνω αποτελέσματα, είναι βασισμένα στον μέσο όρο των δειγμάτων που εμφάνισαν μερική θραύση. Παρατηρούμε ότι η αντοχή σε κρούση (μέτρο ακαμψίας) στα δοκίμια που περιέχουν τη ρητίνη MX156, είναι κατά 49,8 % μεγαλύτερη από ότι στα δοκίμια με την Araldite. Η δομή των εποξειδικών συνθέτων, είναι εξαιρετικά διασταυρούμενη, με αποτέλεσμα η μοριακή αυτή δομή οδηγεί σε χαμηλή αντίσταση κατά την έναρξη διάδοσης των ρωγμών και άρα οι εποξειδικές ρητίνες παρουσιάζουν χαμηλή αντοχή σε θραύση, μειώνοντας έτσι την ανθεκτικότητα των συνθέτων. Η χρήση σωματιδίων CSR, τα οποία παραμένουν καλά διασκορπισμένα στην εποξειδική μήτρα, βελτιώνουν την αντοχή των δοκιμίων στην κρούση, αρκετά μέσω τριών μηχανισμών. Αρχικά, η αντοχή σε κρούση των συνθέτων, βελτιώνεται μέσω της ιδιότητας των ελαστομερών CSR να απορροφούν μεγάλα ποσά ενέργειας και να παραμορφώνονται. Επίσης, η αύξηση αυτή οφείλεται στην κοιλότητα που υπάρχει εντός του πυρήνα των CSR μέσω της οποίας γίνεται επιπλέον απορρόφηση ποσότητας ενέργειας και ως εκ τούτου αυξάνεται και η αντοχή του συνθέτου κατά τη δοκιμή κρούσης. Τέλος, τα διεσπαρμένα στη ρητίνη σωματίδια δρουν ταυτόχρονα κατά τη μηχανική καταπόνηση ως τερματιστές των ρωγμών (crack terminators), έτσι ώστε να σταματήσουν την ανάπτυξή τους στο εσωτερικό του συνθέτου. Για τον λόγο αυτό, τα δοκίμια που περιείχαν την ρητίνη MX156 με τα σωματίδια πυρήνα-κελύφους, παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στη δοκιμή κρούσης, παρ' όλο που έχουν τον ίδιο τύπο θραύσης με τα σύνθετα με τη ρητίνη pristine.[5,8]

7.5 Δοκιμή μελέτης διάδοσης ρωγμής (Fracture toughness test)

Η συγκεκριμένη μέθοδος, περιγράφει τον προσδιορισμό της διαστρωματικής αντοχής των συνθέτων στη θραύση (G1c) και η τεχνική λέγεται Mode 1. Η δοκιμή, χρησιμοποιείται σε σύνθετα υλικά με ίνες άνθρακα και γυαλιού. Το πρότυπο που ακολουθήθηκε, είναι το ASTM D5528. Η δοκιμή, πραγματοποιείται σε σύνθετα που περιέχουν τόσο pristine, όσο και MX156 ρητίνη, με ύφασμα UDC415, 12 στρώσεων.

Η συγκεκριμένη δοκιμή, εφαρμόζεται σε σύνθετα υλικά, έτσι ώστε να υπολογιστεί ο ρυθμός απελευθέρωσης ενέργειας κατά τη διάνοιξη του δοκιμίου, συναρτήσει του μήκους της αναπτυσσόμενης ρωγμής. Για τον σκοπό αυτόν και βάση του προτύπου που ακολουθείται, εφαρμόζεται στα δοκίμια ένα διάμηκες φορτίο το οποίο επιτυγχάνεται με την προσθήκη μεντεσέδων, όπως φαίνεται στην παρακάτω φωτογραφία, για να γίνει σύνδεση στις αρπάγες του μηχανήματος στο οποίο πραγματοποιείται το τεστ.[9,10]



Σχήμα 7.8 Δοκιμή μελέτης διάδοσης της ρωγμής στο σύνθετο δοκίμιο (fracture toughness test)

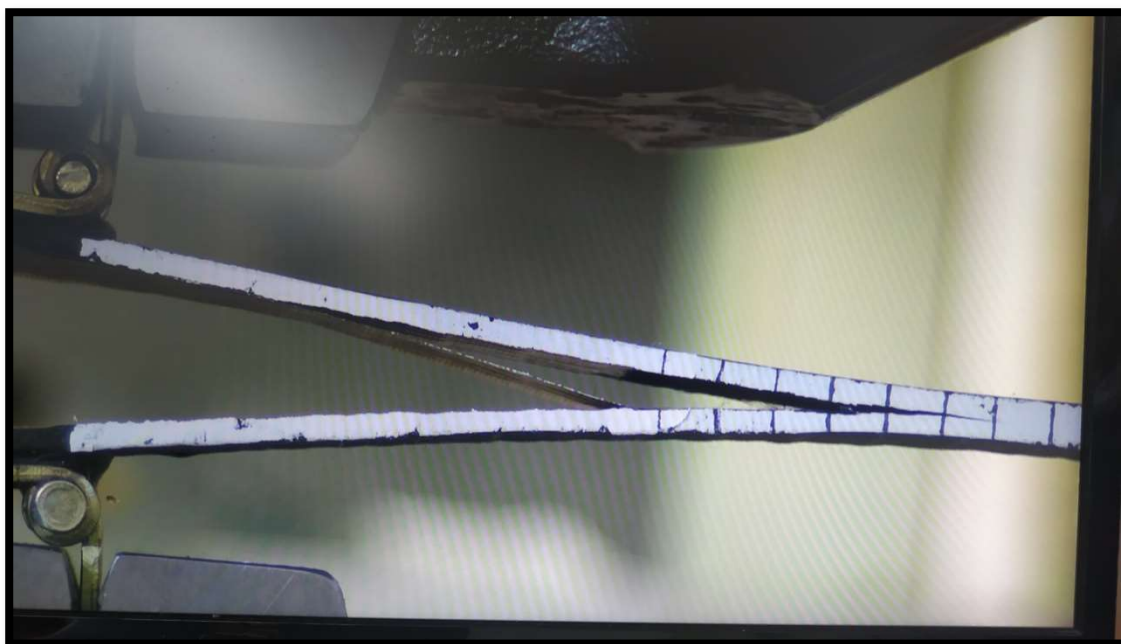
Από την έναρξη της ρωγμής και κατά τη διάρκεια της ανάπτυξής της, η ενέργεια την οποία απορροφά το δοκίμιο ($G_{1,0}$), αυξάνει έως ότου φτάσει σε ένα πλατό (μόνιμη κατάσταση $G_{1,ss}$). Η καμπύλη ενέργειας- μήκους ρωγμής (R-curve), δεν αποτελεί κάποια ιδιότητα του υλικού που χρησιμοποιείται, καθώς η μορφή της μπορεί να είναι παρόμοια και σε διαφορετικούς τύπους υλικών και εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Μετά την έναρξη της ρωγμής, που αντιστοιχεί σε μια χαρακτηριστική τιμή τάσης, (critical bridging stress σ_0), η ζώνη γεφύρωσης των ινών του συνθέτου (fiber bridging zone), περιγράφεται από έναν μη γραμμικό νόμο έως ότου να επιτευχθεί μια μέγιστη τιμή ανοίγματος του δοκιμίου (δ_c). Για τιμές ανοίγματος, μεγαλύτερες από αυτήν, οι ίνες παύουν πλέον να έχουν την ικανότητα να μεταφέρουν το φορτίο διαμέσου αυτών και αποτυγχάνουν, φεύγοντας πίσω από ένα μέρος της ρωγμής που έχει αναπτυχθεί χωρίς πρόσφυση.[9]

Η αύξηση του μήκους αποκόλλησης στα ινώδη σύνθετα υλικά, τις περισσότερες φορές ακολουθεί τους μηχανισμούς γεφύρωσης των ινών. Για παράδειγμα, οι ίνες που βρίσκονται κατά μήκος μιας ρωγμής, την αντιμετωπίζουν αντίθετα αναπτύσσοντας τάσεις έτσι ώστε να κλείσει αυτή. Το φαινόμενο της γεφύρωσης των ινών, επηρεάζει συνεπώς το μέγεθος του μήκους διάδοσης της ρωγμής στο σύνθετο δοκίμιο, κατά τη δοκιμή fracture toughness. Το φαινόμενο αυτό, περιγράφεται αν παρατηρήσουμε τις χαρακτηριστικές καμπύλες R-curve, στην οποία μετά την έναρξη της ρωγμής και κατά τη διάρκεια ανάπτυξής της, η αντίσταση του δοκιμίου αυξάνεται έως ότου να φτάσει σε ένα πλατό. Η καμπύλη αυτή δεν θα πρέπει να λαμβάνεται ως ιδιότητα του υλικού, καθώς εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων. [11]



Σχήμα 7.9 Χαρακτηριστική αποκόλληση των ινών άνθρακα στην δοκιμή fracture toughness.

Τα δοκίμια, κατασκευάζονται βάση του προτύπου που ακολουθείται και έχουν προσεγγιστικά 200 mm μήκος, πλάτος 20 mm και πάχος 4,3 mm. Όπως προαναφέρθηκε, αποτελούνται από 12 στρώσεις υφάσματος UDC415 και ως μήτρες χρησιμοποιούνται η ρητίνη τριών συστατικών pristine, αλλά και η MX 156 που περιέχει τα διεσπαρμένα νανοσωματίδια core-shell. Όταν κατασκευαστούν τα σύνθετα panel, στέλνονται για υδροκοπή έτσι ώστε τα δοκίμια να αποκτήσουν τις προβλεπόμενες από το πρότυπο διαστάσεις. Κατόπιν, χρησιμοποιείται εποξειδική κόλλα δύο συστατικών για να τοποθετηθούν μεντεσέδες στις άκρες των δοκιμίων, αφού πρώτα αυτές λειανθούν καλά. Η κόλλα θα πρέπει να έχει ομοιόμορφη κατανομή πάχους πάνω στα δοκίμια για να ελαχιστοποιηθούν οι πιθανότητες να ξεκολλήσει κατά τη διάρκεια της δοκιμής MODE 1. Για να είναι ευκολότερη η διαδικασία ανοίγματος του δείγματος που υποβάλλεται στην εν λόγω δοκιμή, τοποθετήθηκε ένα φύλλο από τεφλόν στο εσωτερικό του δοκιμίου από τη μεριά που θα συνδεθεί στις αρπάγες. Η αρχική αυτή διάνοιξη του δοκιμίου (precrack opening), υλοποιείται αρκετά εύκολα στην αρχή της δοκιμής fracture toughness. Επίσης, τα δοκίμια βάφονται στο πλάι και σημειώνονται γραμμές ανά 5 mm, για να είναι ευκολότερος ο υπολογισμός της οριζόντιας απόστασης (a) που έχει διαδοθεί η ρωγμή κατά μήκος του δοκιμίου. Η απόσταση αυτή ξεκινάει από τα 50 mm, κατά μήκος του δοκιμίου και όχι από την αρχή όπου ξεκινά η διάνοιξη με την παρουσία των μεντεσέδων. Η ρωγμή διαδίδεται κατά μήκος του δοκιμίου, όπως παρουσιάζεται στην ακόλουθη φωτογραφία.



Σχήμα 7.10 Διάνοιξη του δοκιμίου και διάδοση της ρωγμής κατά την δοκιμή fracture toughness.

Ο σκοπός της συγκεκριμένης πειραματικής διαδικασίας, είναι η σύγκριση της ενέργειας που απορροφάται από τα δοκίμια αυτά που περιέχουν τα σωματίδια πυρήνα-κελύφους σε σχέση με αυτά που δεν τα περιέχουν. Ο υπολογισμός της ενέργειας αυτής (G_1) και η συσχέτισή της με την απόσταση στην οποία έχει διαδοθεί η ρωγμή, γίνεται με τρεις μεθόδους, όπως περιγράφεται στα πρότυπα. Αυτές είναι οι Corrected Beam Theory (CBT), Experimental compliance method (ECM) και Modified compliance calibration (MCC). Θεωρητικά, οι τιμές της ενέργειας (G_1) και η μορφή των χαρακτηριστικών διαγραμμάτων της μεθόδου (R-curve), θα πρέπει να είναι παρόμοιες και στις τρεις υπολογιστικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται.[9],[10]

Η ανάπτυξη αποκόλλησης, κατά τη διάρκεια της δοκιμής MODE 1, προχωράει μέσω αργής και σταθερής φόρτισης. Σύμφωνα με τη θεωρία correcting beam (CBT), ο τύπος ανάπτυξης της ρωγμής περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση

$$G_{1c} = \frac{3 P \delta}{2 b a} \quad (6)$$

Όπου:

P: Το ασκούμενο φορτίο (N)

b: Πλάτος δοκιμίου (mm)

δ: Μετατόπιση του φορτίου (mm)

a: Μήκος αποκόλλησης της ρωγμής (mm)

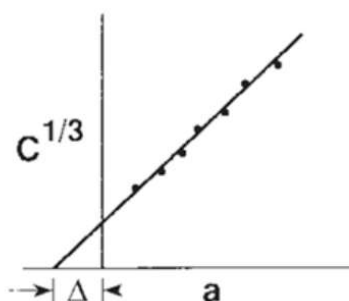
Θεωρητικά ο τύπος αυτός μας δίνει την ενέργεια που απορροφάται από το δοκίμιο, συναρτήσει του επιβαλλόμενου φορτίου. Στην πράξη όμως, με αυτόν τον τρόπο γίνεται υπερεκτίμηση της G_{1c} καθώς δεν λαμβάνεται υπ' όψιν, η περιοχή της αρχικής αποκόλλησης (pre crack opening). Συνεπώς, πρέπει να θεωρήσουμε ότι περιέχεται μια ελαφρώς μεγαλύτερη περιοχή αποκόλλησης ($a + \Delta$), όπου το Δ αποτελεί ένα διορθωτικό παράγοντα

και μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά από τη γραφική παράσταση των ελάχιστων τετραγώνων της κυβικής ρίζας της συμμόρφωσης ($C^{1/3}$), συναρτήσεως του μήκους αποκόλλησης (α) του δοκιμίου. Η συμμόρφωση C , αποτελεί αναλογία της μετατόπισης του φορτίου προς το εφαρμοζόμενο φορτίο ($C = \delta/P$). Για τη δημιουργία της γραφικής παράστασης αυτής, οι τιμές που χρησιμοποιούνται είναι το φορτίο και οι μετατοπίσεις που αντιστοιχούν στην έναρξη της ρωγμής στην αρχή και σε όλη τη διάδοσή της. Συνεπώς, ο τύπος που χρησιμοποιείται είναι ο εξής:

$$G_{IC} = \frac{3 P \delta}{2 b (a + |\Delta|)} \quad (7)$$

Όπου:

Δ : διορθωτικός παράγοντας (mm)



Σχήμα 7.11 Διάγραμμα για την εύρεση του διορθωτικού παράγοντα (Δ). [11]

Ο διορθωτικός παράγοντας, όπως φαίνεται και από το παραπάνω διάγραμμα, αποτελεί την οριζόντια απόσταση μεταξύ του σημείου τομής της ευθείας με τον οριζόντιο άξονα (μήκος που έχει προχωρήσει η ρωγμή) και της αρχής των αξόνων.[5]

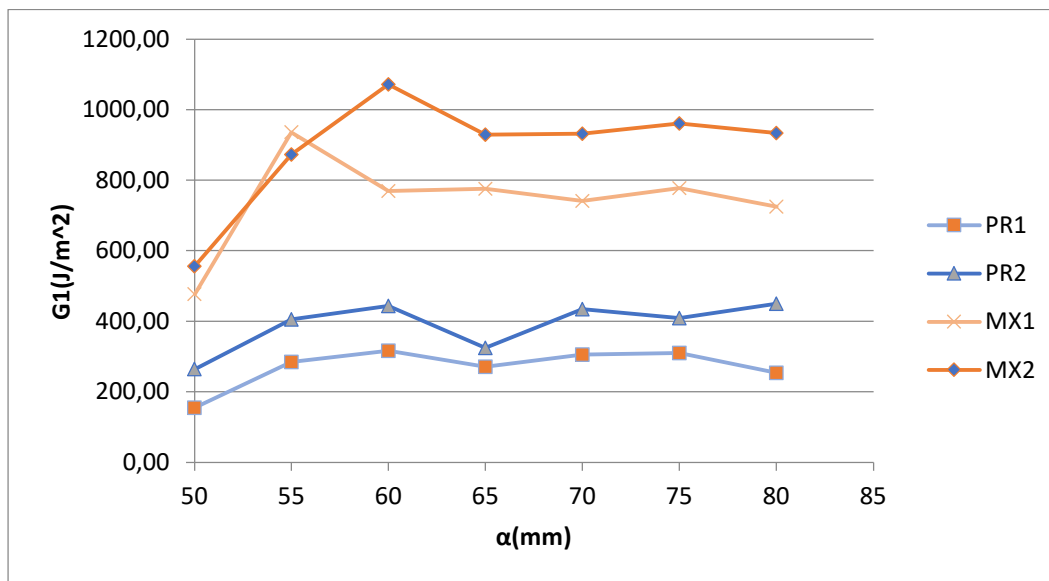
Το διάγραμμα G_I - α , κατασκευάζεται μετά τον υπολογισμό της ενέργειας για συγκεκριμένες τιμές του μήκους αποκόλλησης, οι οποίες ξεκινούν από τα 50 mm και αυξάνονται ανά 5. Παρακάτω, παρατίθενται οι τιμές και τα διαγράμματα για τους δύο τύπους δοκιμίων που χρησιμοποιήθηκαν, με βάση την correcting beam theory.

Πίνακας 7.4 Παρουσίαση αποτελεσμάτων για τα δοκίμια pristine στο τεστ Mode 1 με βάση τη θεωρία correcting beam.

PRISTINE					
δ (mm)	P (N)	$C^{1/3}$	α (mm)	Δ (mm)	G_I (J/m ²)
3,5	32,4	0,48	50	5,125	155,15
4,8	47,5	0,46	55		284,7
6,2	44,1	0,52	60		316,4
7,1	35,2	0,59	65		270,5
7,7	39,5	0,58	70		305,2
9,5	34,6	0,65	75		310,2
10,2	29,1	0,71	80		253,4

Πίνακας 7.5 Παρουσίαση αποτελεσμάτων για τα δοκίμια με τη ρητίνη MX-156 στο τεστ Mode1 με βάση τη θεωρία correcting beam.

MX156					
δ (mm)	P (N)	$C^{1/3}$	α (mm)	Δ (mm)	G_I (J/m ²)
5,8	74,1	0,43	50	14,1	476,8
8,9	101,5	0,45	55		936
9,9	80,7	0,5	60		769
10,2	83,7	0,5	65		775,9
11,9	72,7	0,54	70		740,8
14,7	72,7	0,59	75		869,2
15,1	46,6	0,69	80		539,7



Σχήμα 7.12 Διαγραμματική απεικόνιση της μεταβολής της ενέργειας G_1 , συναρτήσεως του μήκους διάδοσης της ρωγμής στα δοκίμια pristine και MX156.

Η δεύτερη υπολογιστική μέθοδος (ECM), αποτελεί ένα κλασσικό σχήμα ανάλυσης δεδομένων για τον υπολογισμό της ενέργειας G_1 . Στην μέθοδο αυτή, χρησιμοποιείται η εξίσωση των Irwin-Kies, η οποία έχει την ακόλουθη έκφραση

$$G_{IC} = \frac{P^2}{2 b d \alpha} \frac{dC}{d\alpha} \quad (8)$$

Σύμφωνα με τη μέθοδο ECM, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια συνάρτηση και με τη χρήση της μεθόδου ελάχιστων τετραγώνων στο διάγραμμα της συμμόρφωσης (C) που υπολογίστηκε στην προηγούμενη μέθοδο και του μήκους διάδοσης της ρωγμής (α), έτσι ώστε να ληφθούν ο συντελεστής (R) και ο συντελεστής ισχύος (n) που απαιτούνται για την ακόλουθη έκφραση.

$$C = R \alpha^n \quad (9)$$

Το διάγραμμα C - α , έχει εκθετική μορφή σε αυτήν την περίπτωση και οι παραπάνω συντελεστές υπολογίζονται για κάθε δοκίμιο εύκολα από την εξίσωση αυτή, έτσι ώστε η τελική μορφή της έκφρασης υπολογισμού του G_1 των Irwin-Kies να είναι η παρακάτω:

$$G_{IC} = \frac{P^2 n R \alpha^{n-1}}{2 b} \quad (10)$$

Παρακάτω συνοψίζονται για δοκίμια με απλές ρητίνες και αυτά με τις ρητίνες με τα νανοσωματίδια οι ενέργειες που υπολογίζονται με την μέθοδο ECM και οι συντελεστές R, n. Οι ενέργειες είναι υπολογισμένες κατά μέσο όρο για τα δύο δοκίμια από κάθε τύπο που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 7.6 Ενέργειες που απορροφώνται από τα δοκίμια και των δύο τύπων δοκιμών σύμφωνα με τη θεωρία ECM.

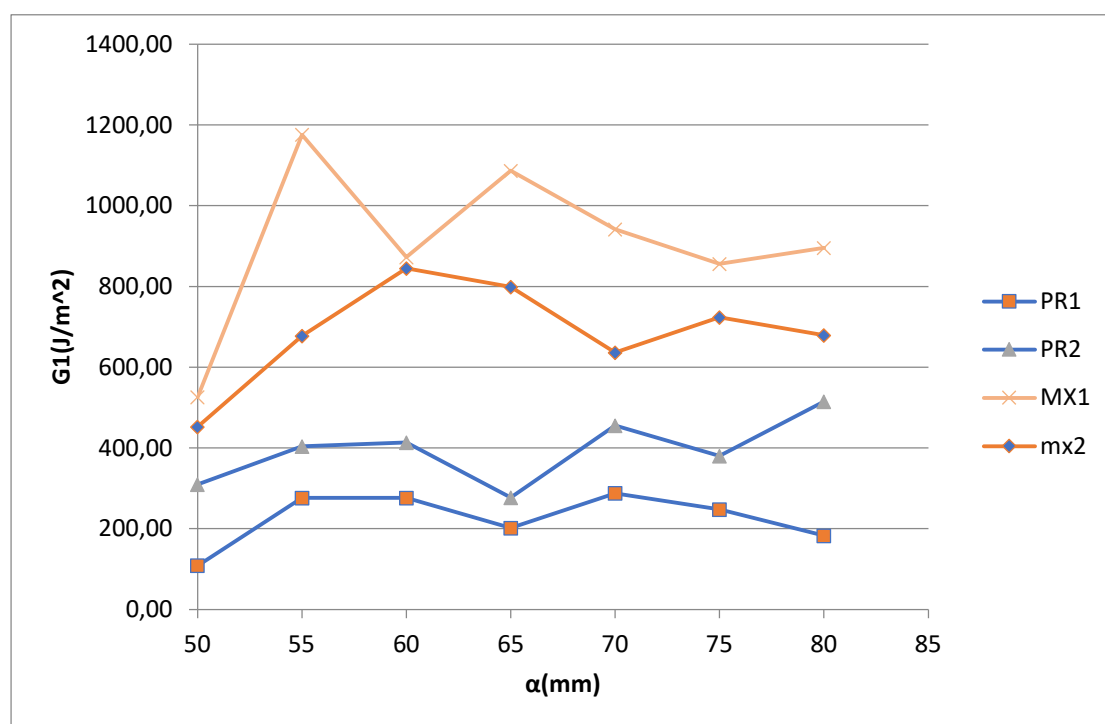
PRISTINE		MX-156	
α (mm)	G_1 (J/m ²)	α (mm)	G_1 (J/m ²)
50	206,5	50	489,5
55	340,3	55	927
60	345	60	858,7
65	239,5	65	943
70	371,8	70	789,3
75	314,2	75	790
80	349	80	787,5

Οι τιμές των συντελεστών στην εξίσωση για το δοκίμιο με τη ρητίνη Pristine, είναι

$$R = 2 \cdot 10^{-6} \text{mm}^{(1-n)/N} \text{ και } n = 2,698.$$

Αντίστοιχα για αυτά με την ρητίνη που περιέχει τα σωματίδια core-shells, είναι $R = 5 \cdot 10^{-7} \text{mm}^{(1-n)/N}$ και $n = 2,968$.

Ακολουθούν τα αντίστοιχα διαγράμματα ενέργειας- μήκους διάδοσης της ρωγμής, όπως αυτά υπολογίστηκαν με βάση τη μέθοδο experimental compliance.



Σχήμα 7.13 Διαγραμματική απεικόνιση της μεταβολής της ενέργειας G_I , συναρτήσει του μήκους διάδοσης της ρωγμής (a) στα δοκίμια Pristine και MX156.(ECM)

Τέλος, η τρίτη υπολογιστική μέθοδος (Modified Compliance Calibration), χρησιμοποιεί την ακόλουθη έκφραση για τον προσδιορισμό των ενεργειών G_I συναρτήσει του μήκους διάδοσης των ρωγμών:

$$G_I = \frac{3 P^2 C_a^{\frac{2}{3}}}{2 A_1 b h} \quad (11)$$

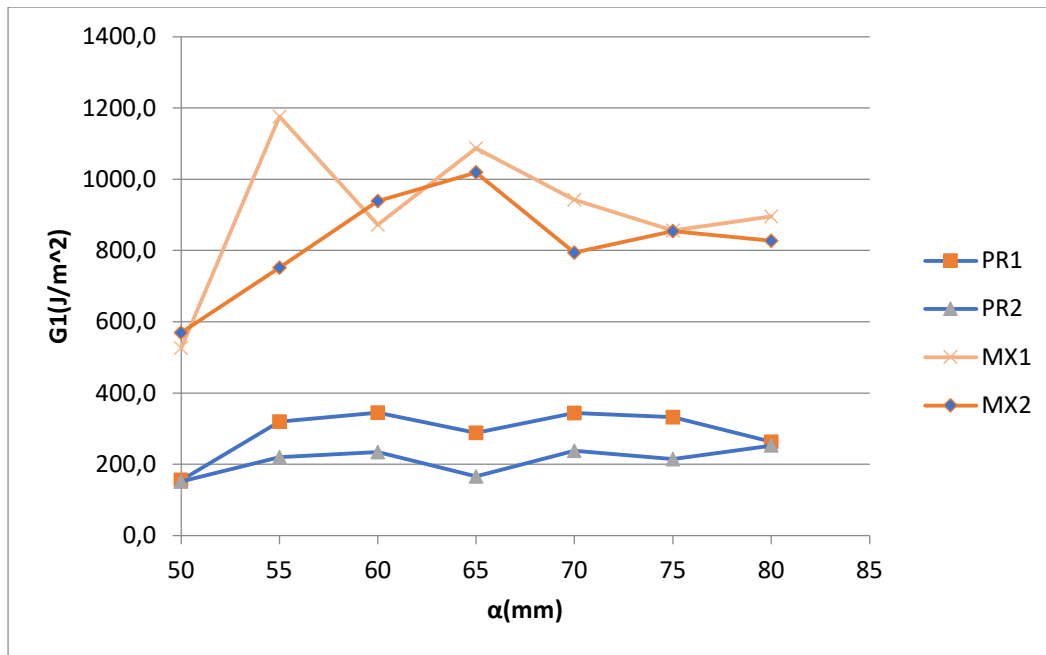
Στην οποία το A_1 αποτελεί την κλίση στο διάγραμμα του λόγου a/h (μήκος διάδοσης ρωγμής προς πάχος του δοκιμίου) με την τρίτη ρίζα του παράγοντα συμμόρφωσης (C).

Τα υπόλοιπα μεγέθη είναι γνωστά και από τις προηγούμενες μεθόδους. Παρακάτω, ακολουθούν οι τιμές της ενέργειας και των δύο τύπων δοκιμίων, όπως αυτές υπολογίστηκαν μέσω της μεθόδου MCC.

Πίνακας 7.7 Ενέργειες που απορροφούνται από τα δοκίμια και των δύο τύπων δοκιμίων σύμφωνα με τη θεωρία MCC.

PRISTINE		MX 156	
a (mm)	G_I (J/m ²)	a (mm)	G_I (J/m ²)
50	154	50	612
55	269,8	55	1039
60	289,5	60	990,8
65	255	65	1069,5
70	290,7	70	902
75	546,5	75	901,5
80	258	80	1013,8

Οι τιμές των συντελεστών (A_1), που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των ενεργειών, βρίσκονται από την κλίση (slope) του διαγράμματος που προαναφέρθηκε. Έτσι για το δοκίμιο με τη ρητίνη pristine, είναι $A_1=25,4$ και για το MX156, 27,02. Τα διαγράμματα G_I - a , παρατίθενται παρακάτω.



Σχήμα 7.14 Διαγραμματική απεικόνιση της μεταβολής της ενέργειας G_1 , συναρτήσει του μήκους διάδοσης της ρωγμής (α) στα δοκίμια Pristine.(MCC)

Όπως φαίνεται και από τα παραπάνω διαγράμματα, η ενέργεια που απορροφάται από τα δοκίμια κατά τη δοκιμή Mode 1, αυξάνεται από την παρουσία των ελαστομερών CSR, καθώς η δομή τους επηρεάζει τους μηχανισμούς που εμπλέκονται στη διαδικασία θραύσης του συνθέτου. Πιο συγκεκριμένα, δεδομένου ότι τα ελαστομερή αυτά παρουσιάζουν μια καλά καθορισμένη δομή, τα δοκίμια που περιέχουν τη ρητίνη MX 156 έχουν μια δομή δύο φάσεων. Συγκρίνοντας τις ενέργειες των δύο τύπων δοκιμών παρατηρούμε ότι τα δοκίμια που περιέχουν τα ελαστομερή πυρήνα-κελύφους απορροφούν κατά την διάδοση της ρωγμής, μεγαλύτερα ποσά ενέργειας από ότι αυτά με τη ρητίνη αναφοράς. Αυτό οφείλεται στην ικανότητα των CSRs, να δρουν ως energy absorbers. Οι κοιλότητες που σχηματίζονται στον πυρήνα της ελαστικής φάσης (CSR), ευθύνονται για τις διακυμάνσεις της απορροφούμενης (G_{1c}) ενέργειας, σε αντίθεση με τα δοκίμια ίνας-μήτρας, που δεν παρουσιάζουν αυτές τις διακυμάνσεις και η μόνη αντίσταση στη διάδοση των ρωγμών κατά τη δοκιμή, είναι αυτή από τη ζώνη γεφύρωσης των ινών. Η τάση των ελαστομερών πυρήνα-κελύφους να απορροφούν κραδασμούς όταν το σύνθετο καταπονείται μηχανικά και να δρουν ως crack terminators, φαίνεται επίσης από τις διακυμάνσεις στις αντίστοιχες καμπύλες R-curve, μέσω της ενέργειας που απορροφάται ως αντιστάθμιση στη διάδοση της ρωγμής. Τέλος, παρατηρώντας και τα τρία διαγράμματα, εξάγουμε το συμπέρασμα ότι η μορφή τους δεν αλλάζει ανάλογα με τη θεωρία υπολογισμού της ενέργειας G_1 , παρά μόνο οι τιμές της.[11-14]

7.6 Δοκιμή σε διάτμηση (Shear test)

Η συγκεκριμένη μέθοδος, ακολουθεί το πρότυπο της ASTM D2344. Η τεχνική που εφαρμόζεται, είναι η ίδια με αυτήν που χρησιμοποιήθηκε στο τεστ κάμψης, με μόνη διαφορά ότι διαφέρει η απόσταση των σημείων στήριξης.



Σχήμα 7.15 Απεικόνιση της δοκιμής διάτμησης που χρησιμοποιήθηκε.[15]

Τα σύνθετα δοκίμια που λήφθηκαν από τα panel, είχαν ύφασμα UDC415, αποτελούμενο από 12 στρώσεις, ενώ κατά μέσο όρο είχαν πάχος 4,2 mm και πλάτος 8,5 mm. Αυτό που μας ενδιαφέρει κατά βάση στη δοκιμή αυτή, είναι η σύγκριση της αντοχής σε διάτμηση, μεταξύ των δύο τύπων συνθέτων που χρησιμοποιήθηκαν, δηλαδή των σύνθετων που περιείχαν την απλή ρητίνη τριών συστατικών και αυτών που είχαν τα σωματίδια πυρήνα-κελύφους. Έτσι, η αντοχή (τ_b), υπολογίζεται από τον ακόλουθο τύπο, όπως περιγράφεται στο πρότυπο:

$$\tau_b = \frac{0.75 P_{max}}{b d} \quad (12)$$

Όπου, τ_b είναι η αντοχή του δοκιμίου στη διάτμηση (MPa)

P_{max} Το μέγιστο φορτίο που αναπτύσσεται κατά τη διάρκεια της δοκιμής (N)

b Το πλάτος του δοκιμίου (mm)

d Το πάχος του δοκιμίου (mm)

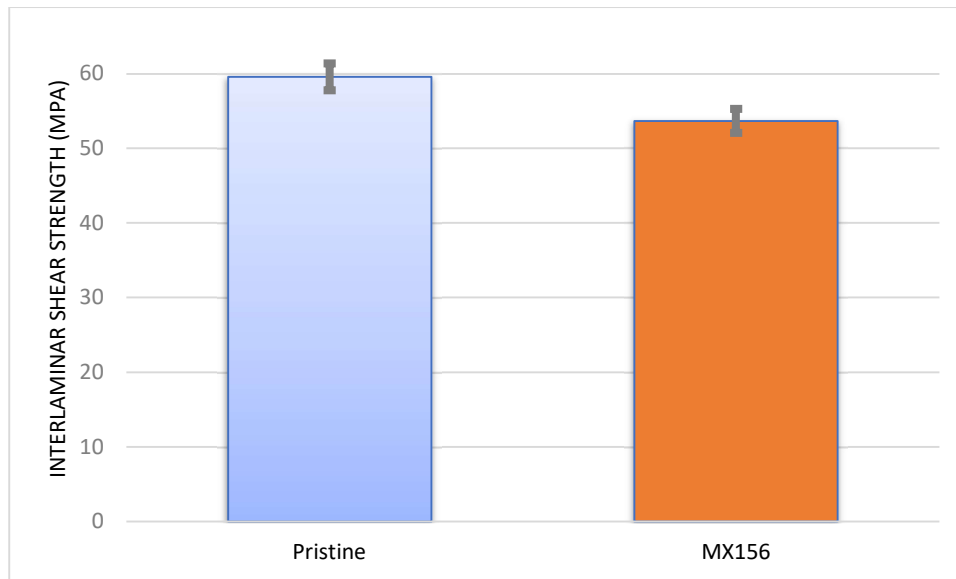
Η δοκιμή πραγματοποιήθηκε σε έξι δείγματα από κάθε τύπο και τα αποτελέσματα κατά μέσο όρο συνοψίζονται στο ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 7.8 Αποτελέσματα τεστ διάτμησης.

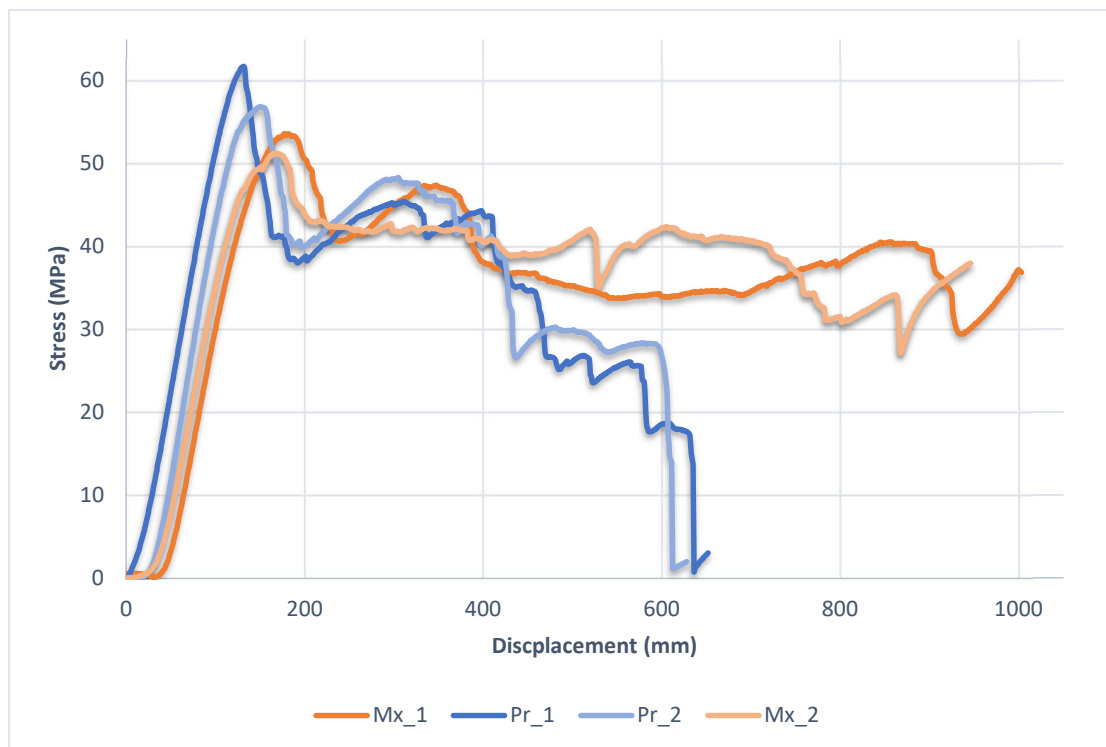
A/A	τ_b (MPa)
PRISTINE	59.6 ± 4.2
MX156	53.7 ± 1.9

Η αντοχή σε διάτμηση, ελαττώνεται ελαφρώς από την παρουσία των νανοσωματιδίων πυρήνα-κελύφους, σε σχέση με τα δοκίμια που περιέχουν την απλή ρητίνη τριών συστατικών.

Όπως φαίνεται και από το ακόλουθο συγκριτικό διάγραμμα αντοχής στη διάτμηση των δύο τύπων συνθέτων, κατά μέσο όρο τα δοκίμια που περιέχουν τη ρητίνη MX 156, παρουσιάζουν 9,9% χαμηλότερη αντοχή σε σχέση με αυτά που έχουν την απλή ρητίνη τριών συστατικών.



Σχήμα 7.16 Συγκριτικό διάγραμμα αντοχής σε διάτμηση των δοκιμίων



Σχήμα 7.17 Σχηματική αναπαράσταση της αντοχής στη διάτμηση, συναρτήσει της μετατόπισης.

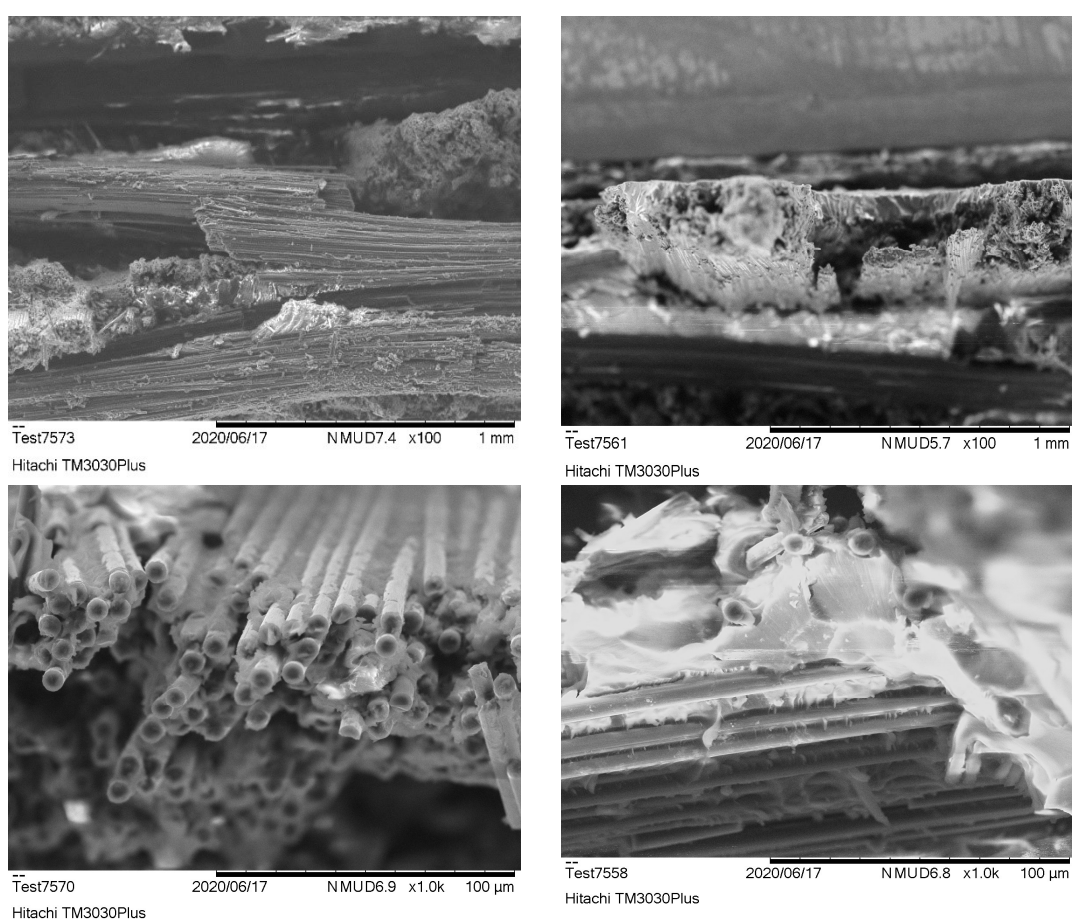
Στο παραπάνω διάγραμμα, φαίνονται οι αντοχές σε διάτμηση δύο δοκιμίων με τη ρητίνη pristine και δύο με την ρητίνη MX 156. Όπως προαναφέρθηκε, η μέγιστη αντοχή των δοκιμίων με την απλή ρητίνη, είναι ελαφρώς υψηλότερη συγκριτικά με αυτά που περιέχουν τα νανοσωματίδια. Ωστόσο, παρατηρούμε από το διάγραμμα ότι στα δύο δοκίμια που περιέχουν τη ρητίνη MX, μετά από κάποια τιμή της μετατόπισης, υπάρχει μια σχετική σταθερότητα στις τιμές της αντοχής, που μεταφράζεται με ένα πλατό που εμφανίζεται στο διάγραμμα, σε αντίθεση με τις αντίστοιχες τιμές στα δοκίμια που αποτελούνται απλά από την εποξειδική ρητίνη και τις ίνες. Αυτό, οφείλεται στην ιδιότητα που προσδίδουν τα σωματίδια πυρήνα-κελύφους στα σύνθετα υλικά, να μπορούν να τερματίσουν πρόωρα

κάποιες από τις ρωγμές που αναπτύσσονται στα σύνθετα (crack terminators) και έτσι να παρατείνουν τον χρόνο ζωής των σύνθετων υλικών.[8]

7.7 SEM στη διατομή μετά τη θραύση

Κατόπιν των μηχανικών δοκιμών, για να γίνει μια επιπλέον μελέτη στον τρόπο που τα σύνθετα επηρεάζονται από την παρουσία των σωματιδίων πυρήνα-κελύφους, επιλέγεται να πραγματοποιηθεί ανάλυση μέσω SEM στην διατομή των συνθέτων και στα δοκίμια αναφοράς και σε αυτά με τη ρητίνη MX 156, μετά τη θραύση τους.

Ανάλυση μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM), έγινε σε δείγματα που υποβλήθηκαν σε δοκιμές κάμψης, εφελκυσμού και διάτμησης που περιγράφηκαν παραπάνω. Στα σχήματα που ακολουθούν, φαίνονται οι εικόνες που λήφθηκαν μέσω SEM στις διατομές των δοκιμών που έχουν υποστεί θραύση.

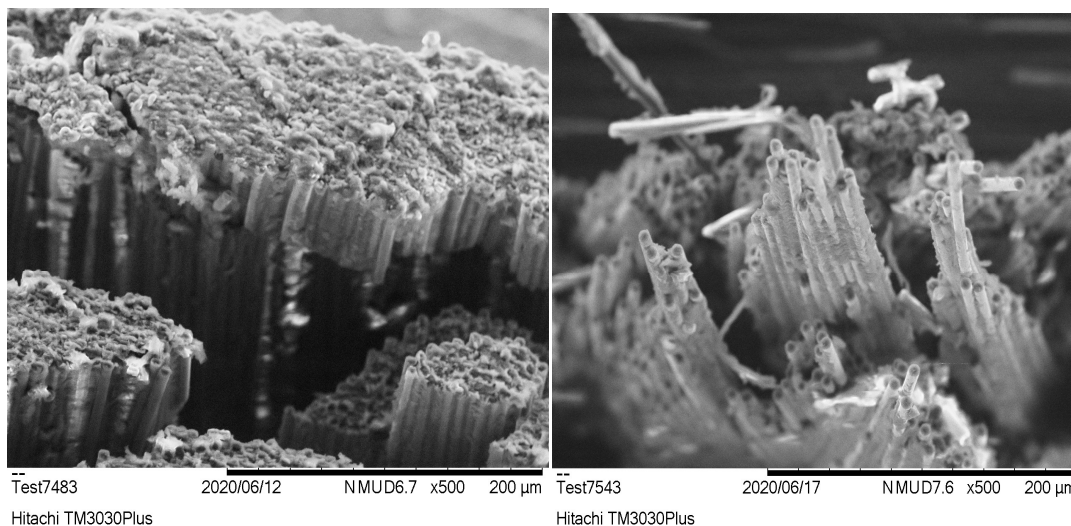


Σχήμα 7.18 Φωτογραφία από SEM στην διατομή των δοκιμών που υποβλήθηκαν σε τεστ εφελκυσμού α) Ρητίνης Pristine x100, β) Ρητίνης MX 156 x100 γ) Ρητίνης Pristine x1000 δ) Ρητίνης MX 156 x1000.

Συγκρίνοντας τις εικόνες που λαμβάνουμε από το SEM, παρατηρείται ότι και στους δύο τύπους δοκιμών υπάρχει καλή πρόσφυση μεταξύ ίνας και μήτρας, καθώς οι εκτεθειμένες από την θραύση ίνες εμφανίζουν στην επιφάνεια τους ποσότητα ρητίνης. Επιπροσθέτως, παρατηρώντας την εικόνα 7.16 δ, η οποία δείχνει τη διατομή του δοκιμίου με την MX 156, σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, φαίνονται κάποια σημεία της μήτρας που κάνουν ένα

χαρακτηριστικό βαθούλωμα-ρηγμάτωση. Αυτό, πιθανότατα οφείλεται στο ότι τα σωματίδια CSR που περιέχονται στο σύνθετο, έχουν τη δυνατότητα να απορροφούν ποσότητα ενέργειας (energy absorbers) και για αυτό άλλωστε στη δοκιμή εφελκυσμού παρουσιάζουν μεγαλύτερη ελαστική παραμόρφωση πριν τη θραύση, σε σχέση με τα δοκίμια που περιέχουν τη ρητίνη αναφοράς.[5,16]

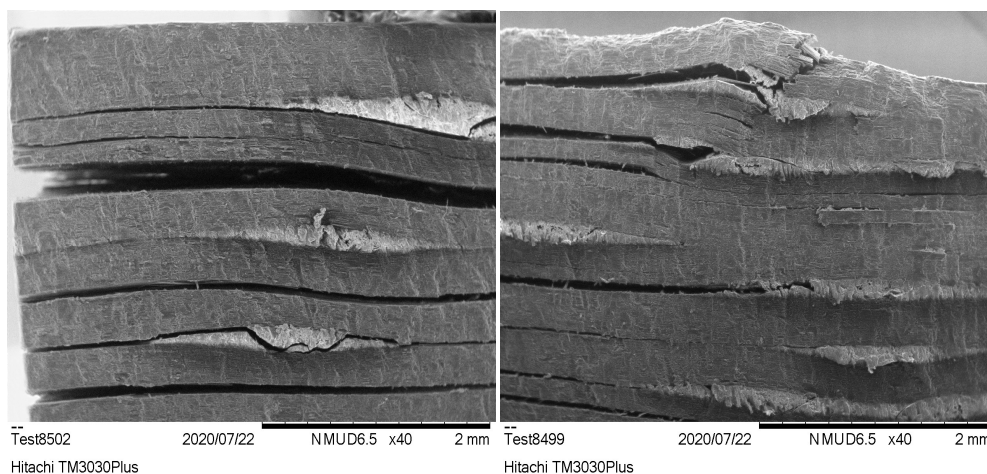
Στο 3 point bending test που υλοποιήθηκε, τα δοκίμια που περιείχαν τα νανοσωματίδια στη ρητίνη είχαν χαμηλότερη αντοχή και μέτρο ελαστικότητας, όπως υπολογίστηκε. Παρακάτω, φαίνονται οι εικόνες που λάβαμε από το SEMστην διατομή θραύσης.



Σχήμα 7.19 Φωτογραφία από SEMστην διατομή των δοκιμίων που υποβλήθηκαν σε τεστ κάμψης, μεγέθυνσης x500 α)Ρητίνης Pristine, β)Ρητίνης MX 156.

Συμπεραίνεται, ότι και στις δύο περιπτώσεις, αλλά ιδιαίτερα στο δοκίμιο που περιέχει τη ρητίνη αναφοράς (7.17 α), υπάρχει πολύ καλή σύνδεση μεταξύ ίνας και μήτρας. [5,16]

Στο τεστ διάτμησης, τα σύνθετα δοκίμια αποτελούνται από 10 στρώσεις υφάσματος UDC415. Οι εικόνες που λήφθηκαν μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, παρατίθενται παρακάτω και για τους δύο τύπους δοκιμίων.



Σχήμα 7.20 Φωτογραφία από SEM στην διατομή των δοκιμίων που υποβλήθηκαν σε τεστ διάτμησης, μεγέθυνσης x40 α)Ρητίνης Pristine, β)Ρητίνης MX 156.

Αυτό που παρουσιάζει ενδιαφέρον σε αυτήν την περίπτωση είναι ότι οι ρωγμές που εμφανίζονται στο σύνθετο με τη ρητίνη ΜΧ 156, φαίνεται να τερματίζονται γρηγορότερα συγκριτικά με το δοκίμιο της εικόνας (α) που αποτελείται από τη ρητίνη αναφοράς. Αυτό το γεγονός, επιβεβαιώνει ότι τα ελαστομερή πυρήνα-κελύφους που έχουν ενσωματωθεί στη ρητίνη, δρουν έτσι ώστε να τερματίζουν τις ρωγμές που αναπτύσσονται στο σύνθετο, αφού έχουν τη δυνατότητα να απορροφούν τους κραδασμούς που υφίσταται το δοκίμιο όταν αυτό υφίσταται κάποια μηχανική καταπόνηση.[5,16]

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS, R.M Christensen, 1983, Pages 1-16
- [2] A Guide to Mechanical Tests–Fibrous Composite Materials
THREE POINT BENDTEST – ASTM D790
- [3] 3-point / 4-point Bend Fixtures for ASTM C393, C1161, D790
- [4] Tensile Testing Composite ASTM D3039
- [5] Bray, D.J., P. Dittanet, F.J. Guild, A.J. Kinloch, K. Masania, R.A. Pearson, and A.C. Taylor, The modelling of the toughening of epoxy polymers via silica nanoparticles: The effects of volume fraction and particle size. *Polymer*, 2013. 54(26): p. 7022-7032
- [6] D. M. Auliffe, Fracture toughness characterization of a nano-modified structural polymers, Ph.D. thesis, University College Dublin (2012).
- [7] INTERNATIONAL STANDARD, ISO 180. Third edition 15/12/2000
- [8] Core-shell rubber nanoparticle reinforcement and processing of high toughness fast-curing epoxy composites, A. Keller , H.M. Chong, A.C. Taylor , C. Dransfeld and K. Masania.
- [9] D. M. Auliffe, Fracture toughness characterization of a nano-modified structural polymers, Ph.D. thesis, University College Dublin (2012).
- [10] M. Leonard, Micro-mechanical modelling of toughening mechanisms in nano-toughened structural adhesives, Ph.D. thesis, University College Dublin (2014).
- [11] Nicholas G. Tsouvalis and Konstantinos N. Anyfantis Determination of the fracture process zone under mode I fracture in glass fiber composites, *Journal of Composite Materials* published online 24 May 2011
- [12] F. P. M. Composites, “Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional[1] F. P. M. Composites, ‘Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional,’ Des. D 5528 – 01 (Reapproved 2007) ’3, vol. 01, no. Reapproved 2,” Des. D 5528 – 01 (Reapproved 2007) ’3, vol. 01, no. Reapproved 2007, pp. 1–12, 2013.
- [13] The Short Beam Shear Test for Composite Materials, 20th September 2019, Joe Carruthers
- [14] Hsieh, T.-H., A.J. Kinloch, K. Masania, A.C. Taylor, and S. Sprenger, The mechanisms and mechanics of the toughening of epoxy polymers modified with silica nanoparticles. *Polymer*, 2010. 51(26): p. 6284-6294
- [15] G. Romhányi and G. Szabó, “Interlaminar crack propagation in MWCNT / fiber,” vol. 3, no. 3, pp. 145–151, 2009.
- [16] Core-shell polymers: a review Received 18th March 2013, Accepted 31st May Ros Azlinawati Ramli, Waham Ashaier Laftah* and Shahrir Hashim

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας, ήταν η κατασκευή σύνθετων υλικών που περιείχαν διεσπαρμένα ελαστομερή πυρήνα-κελύφους στην εποξειδική μήτρα, ενώ ως ενισχυτικό μέσο χρησιμοποιήθηκαν ίνες άνθρακα. Πραγματοποιήθηκε σύγκριση των νέων αυτών συνθέτων με σύνθετα ίνας-μήτρας, μέσω μηχανικών δοκιμών και χαρακτηρισμός τους μέσω ανάλυσης SEM. Τα συγκεκριμένα ελαστομερή, έχουν την ιδιότητα να δρουν αυξάνοντας την αντοχή σε κρούση των δοκιμίων, όταν βρίσκονται καλά διεσπαρμένα στη μήτρα του συνθέτου και ως εκ τούτου αναμένουμε μια αύξηση στην αντοχή σε κρούση με την προσθήκη τους. Επίσης, γενικά αναμενόταν μια μικρή μείωση των περισσότερων μηχανικών αντοχών των συνθέτων που εξετάστηκαν.

Οι μηχανικές δοκιμές που υποβλήθηκαν οι δύο τύποι δοκιμίων, είναι η δοκιμή κάμψης τριών σημείων (3 point bending test), εφελκυσμού (tensile), διάτμησης (shear), κρούσης (impact) και τεστ διάδοσης ρωγμής (fracture toughness test), από τις οποίες εξάγονται τα παρακάτω συμπεράσματα.

8.1 Συμπεράσματα

- Η παρουσία των CSR στο σύνθετο μειώνει το μέτρο ελαστικότητας. Συγκεκριμένα στο τεστ κάμψης τριών σημείων, η αντοχή των δοκιμίων από σύνθετα που δεν περιείχαν τα CSR, ήταν μεγαλύτερη κατά 13,81%. Στην δοκιμή εφελκυσμού, η αντοχή των δοκιμίων πριν τη θραύση επίσης είναι μειωμένη κατά 12,5 % με την παρουσία των CSR.
- Στο τεστ κρούσης, τα δοκίμια που περιείχαν στη μήτρα τα διεσπαρμένα CSR, όπως αναμενόταν παρουσίασαν αρκετά υψηλότερη αντοχή από τα δοκίμια αναφοράς, και συγκεκριμένα 55%. Η αύξηση αυτή της αντοχής, οφείλεται στη δράση των ελαστομερών CSR μέσω τριών μηχανισμών. Πρώτον, μέσω της δυνατότητάς τους (ως ελαστομερή) να παραμορφώνονται εύκολα όταν απορροφούν ενέργεια και έτσι αυξάνουν την αντοχή σε κρούση του σύνθετου δοκιμίου. Επίσης, η κοιλότητα που σχηματίζεται στον πυρήνα του ελαστομερούς, επίσης απορροφά ενέργεια κατά την κρούση και αυξάνει την αντοχή του δοκιμίου. Τέλος τα διασκορπισμένα CSR, δρουν ομοιόμορφα έτσι ώστε να τερματίσουν την ανάπτυξη ρωγμών κατά το τεστ κρούσης.
- Στην δοκιμή διάτμησης, αφ' ενός παρατηρήθηκε μια μείωση στην αντοχή των δοκιμίων από την παρουσία των CSR κατά 9,2% και αφ' εταίρου παρατηρώντας το διάγραμμα αντοχής-μετατόπισης για τους δυο τύπους δοκιμίων, φαίνεται η δυνατότητα των CSR να απορροφούν κραδασμούς υπό μια μηχανική καταπόνηση του συνθέτου, καθώς οι καμπύλες τους δείχνουν ότι μπορούν να υποστούν την καταπόνηση αυτή σε μεγαλύτερο χρόνο από ότι τα δοκίμια αναφοράς.
- Όσον αφορά στη δοκιμή διάδοσης ρωγμής, φαίνεται η ικανότητα των CSR να δρουν ως "energy absorbers", καθώς σχεδόν σε όλο το μήκος του δοκιμίου που διαδίδεται η ρωγμή, η ενέργεια που απαιτείται για την διάδοση της ρωγμής σε αυτά που αποτελούνται από τη ρητίνη με τα διεσπαρμένα CSR, είναι περίπου τετραπλάσια από αυτήν από τα δοκίμια με τη ρητίνη αναφοράς, με οποιαδήποτε από τις μεθόδους υπολογισμού που χρησιμοποιήθηκαν.
- Η παρατήρηση των διατομών θραύσης των δύο τύπων δοκιμίων, μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), ουσιαστικά μας επιβεβαίωσε σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες που προσφέρουν στα σύνθετα ινών-μήτρας τα ελαστομερή πυρήνα-κελύφους. Συγκεκριμένα

κάποιες ρηγματώσεις στην επιφάνεια της μήτρας που οφείλεται στην πολύ καλή απορρόφηση ενέργειας από τα CSR και η ικανότητα που έχουν να δρουν τερματίζοντας τις ρωγμές που αναπτύσσονται στο δοκίμιο, απορροφώντας τους κραδασμούς σε μία μηχανική καταπόνηση, σε αντίθεση με τα δοκίμια από σύνθετα ινών-μήτρας στα οποία οι ρωγμές διαδίδονται πολύ πιο εύκολα.

8.2 Προτάσεις

Οι δυνατότητες που παρέχονται στα σύνθετα υλικά, μέσω της ενσωμάτωσης ελαστομερών πυρήνα-κελύφους είναι πολύ σημαντικές. Κρίνεται επομένως σκόπιμη η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός σύνθετων δοκιμίων με CSR που θα έχουν παρασκευαστεί εργαστηριακά. Προτείνεται η σύνθεση νανοσφαιρών που θα περιέχουν πυρήνα πολύ-ισοπρενίου και κέλυφος από πολυμεθακρυλικό οξύ, το οποίο παρασκευάζεται μέσω πολυμερισμού γαλακτώματος δύο σταδίων.

Το μονομερές ισοπρένιο, έχει χαμηλό σημείο ζέσεως και έτσι η απόσταξή του, πριν πολυμεριστεί, δεν χρειάζεται επιβολή κενού. Κατά την απόσταξή του, επιβάλλουμε μαγνητική ανάδευση και μετά από κάποιο χρονικό διάστημα, ανεβάζουμε σταδιακά τη θερμοκρασία και θερμαίνουμε τις συνδέσεις στη διάταξη ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Μόλις ολοκληρωθεί η διαδικασία της απόσταξης του ισοπρενίου, αυτό αποθηκεύεται πριν το πολυμερίσουμε.



Σχήμα 8.1 Διάταξη απόσταξης ισοπρενίου.

Για τον πολυμερισμό, χρησιμοποιείται μια τρίστομη ογκομετρική φιάλη, στην οποία βάζουμε πρώτα μια ποσότητα διαλύτη (νερό) και τη συνδέουμε με έναν ψυκτήρα, ο οποίος εξασφαλίζει ότι δεν θα χαθεί ποσότητα μονομερούς στην αέρια φάση. Το άλλο στόμιο συνδέεται με φιάλη αζώτου και ο διαλύτης αφήνεται να κάνει bubbling, πριν εισάγουμε το μονομερές ισοπρένιο. Αυτό τοποθετείται στην φιάλη μαζί με μια μικρή ποσότητα απαρχητή ATBN. Η θερμοκρασία του διαλύματος διατηρείται περίπου στους 80°C. Η στάθμη του μονομερούς στην τρίστομη, πρέπει να διατηρείται σταθερή, έτσι ώστε να μη χάνεται ποσότητα λόγω εξάτμισης. Με κάποιες αυξομειώσεις της θερμοκρασίας και υπό μαγνητική ανάδευση λαμβάνει χώρα ο πολυμερισμός. Σημαντικός παράμετρος στο να επιτευχθεί αυτός σωστά, είναι ο έλεγχος της ροής του νερού στον ψυκτήρα που χρησιμοποιείται και να

ελέγχονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα οι θερμοκρασίες στον ψυκτήρα και τη βρύση. Το συγκεκριμένο πείραμα δεν έχει επαναληφθεί στο εργαστήριο και από αυτό λάβαμε ορισμένες ποιοτικές πληροφορίες για τον πολυμερισμό του ισοπρενίου, το οποίο θα χρησιμοποιηθεί κέλυφος στα ελαστομερή.

Το πολυμεθακρυλικό οξύ παρουσιάζει στο μόριό του δεσμούς που το καθιστούν κατάλληλο για τη χρήση ως κέλυφος στα CSR που πρόκειται να παρασκευαστούν. Η ενσωμάτωση αυτού του τύπου των νανοσφαιρών σε εποξειδική μήτρα, αναμένεται να έχει εξαιρετικό ενδιαφέρον όσον αφορά στη δομή και τις ιδιότητες των νέων σύνθετων. Η διαδικασία της σύνθεσης των CSR αυτών, είχε ξεκινήσει στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής εργασίας, ωστόσο οι αλληπάλληλες προσπάθειες επιτυχούς πολυμερισμού του ισοπρενίου στην μορφή που επιθυμούμε, διακόπηκαν εξ αιτίας της καραντίνας που τεθήκαμε λόγω της πανδημίας που έχει ξεσπάσει τους τελευταίους μήνες.