



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΜΕΛΕΤΗ ΔΙΑΔΟΣΗΣ ΡΩΓΜΗΣ ΚΑΙ ΑΥΤΟΪΑΣΗ
ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗΣ ΜΗΤΡΑΣ
ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΜΕ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ
ΜΙΚΡΟΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΟΝΤΙΖΑ ΑΡΤΕΜΙΣ

Διπλωματούχος Μηχανικός Επιστήμης Υλικών

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Κ. Α. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ν. ΤΣΟΥΒΑΛΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π

Λ. ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ, Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π

Αθήνα, Ιούλιος 2021

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο «Μελέτη διάδοσης ρωγμής & αυτοϊαση συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας ενισχυμένων με ίνες άνθρακα & μικροεγκλείσματα» εκπονήθηκε στη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στην Εργαστηριακή Μονάδα «Προηγμένων, Σύνθετων, Νανοϋλικών και Νανοτεχνολογίας».

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους όσους συνέβαλαν στο να πραγματοποιηθεί η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, ξεκινώντας από τους επιβλέποντες Καθηγητές Κ.Α. Χαριτίδη και Ν. Τσούβαλη. Τους ευχαριστώ για την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν για την εκπόνηση της μελέτης, καθώς και για την πολύτιμη στήριξη και καθοδήγησή τους καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής εργασίας. Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Αναπληρωτή Καθηγητή Λ. Ζουμπουλάκη για τις πολύτιμες συμβουλές του, το ενδιαφέρον και την υποστήριξη καθόλη την διάρκεια των σπουδών μου στο ΕΜΠ.

Οφείλω ένα ευχαριστώ στην διδάκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ κ. Α. Τρομπέτα, καθώς επίσης στον υποψήφιο διδάκτορα Δ. Σεμιτέκολο και στην δρ. Τάνια Κοσάνοβιτς, αλλά και σ' όλα τα μέλη της Εργαστηριακής Μονάδας «Προηγμένων, Σύνθετων, Νανοϋλικών και Νανοτεχνολογίας» για τη συνεργασία που είχαμε όλο αυτόν τον καιρό, την ανεκτίμητη βοήθειά τους και την στήριξή τους σε όλα τα στάδια της διεξαγωγής της εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου που με στήριξαν αυτό το διάστημα που πραγματοποιούσα την παρούσα μεταπτυχιακή εργασία.

Άρτεμις Κοντιζά

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	3
ABSTRACT	4
Εισαγωγή	6
Κεφάλαιο 1. Σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες.....	7
1.1 Υλικό μήτρας.....	7
1.2 Υλικό ενίσχυσης.....	12
1.3 Μέθοδοι μορφοποίησης σύνθετων υλικών ενισχυμένα με ίνες (CFRP).....	16
1.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες.....	24
Κεφάλαιο 2. Αυτοϊαση (Self – Healing) σύνθετων υλικών.....	26
2.1 Έννοια της αυτοϊασης.....	26
2.2 Μέθοδος αυτοϊασης με χρήση μικροκαψουλών.....	26
2.3 Ικανότητα αυτοϊασης σε σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα.....	29
2.4 Αυτοϊάσιμα πολυμερικά υλικά.....	32
2.5 Τεχνικές ενθυλάκωσης.....	34
2.6 Εφαρμογές.....	35
Κεφάλαιο 3. Σκοπός εργασίας.....	40
Κεφάλαιο 4. Χαρακτηρισμός δοκιμίων.....	42
4.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	42
4.2 Θερμοβαρμετρική ανάλυση (TGA).....	47
Κεφάλαιο 5. Μορφοποίηση σύνθετων υλικών.....	49
5.1 Πρώτες ύλες.....	49
5.2 Εργαστηριακός εξοπλισμός.....	49
5.3 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	50
Κεφάλαιο 6. Μελέτη αυτοϊασης σύνθετων υλικών.....	54
6.1 Ανάλυση SEM στην διατομή των συνθέτων δοκιμίων χωρίς ενίσχυση.....	54
6.2 Δοκιμή διάδοσης ρωγμής (Mode - I test).....	56
6.3 Αξονικός τομογράφος - υπολογιστική μικροτομογραφία (Micro - CT).....	67
Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα - Μελλοντικές Προτάσεις.....	75
7.1 Συμπεράσματα.....	75
7.2 Μελλοντική Έρευνα.....	77
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	78
Συνομογραφίες.....	84
Βιογραφικό σημείωμα.....	85

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετά σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες άνθρακα και μικρο εγκλείσματα με ιδιότητες αυτοΐασης (self – healing).

Στόχος αυτής της μελέτης είναι, η διερεύνηση της επιτυχούς ενσωμάτωσης μικροκαψουλών κελύφους πολυ(ουρίας-φορμαλδεΰδης-PUF) και πυρήνα δικυκλοπενταδιενίου (DCPD) ως παράγοντα αυτοΐασης σε εποξειδικό μίγμα, το οποίο χρησιμοποιείται ως μήτρα σύνθετων υλικών ενισχυμένα με ίνες άνθρακα. Επιπλέον, βασικός στόχος αποτελεί ο έλεγχος της διαστρωματικής αντοχής των σύνθετων υλικών μέσω της ενέργειας που απαιτείται για την διάνοιξη ρωγμής, μια μέθοδος με την οποία πραγματοποιείται επίσης και ο έλεγχος αυτοΐασης των συνθέτων.

Τα κριτήρια επίτευξης των παραπάνω στόχων επιτυγχάνονται μέσω χαρακτηρισμών όπως η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) και η μικρο-υπολογιστική τομογραφία (Micro-CT), για την αξιολόγηση της ακεραιότητας και της λειτουργικότητας των μικροκαψουλών, μέσω της μορφολογίας τους και των θερμικών ιδιοτήτων τους. Επιπροσθέτως, από την ανάλυση SEM παρατηρείται και εκτιμάται η αποκατάσταση των επιφανειακών ρωγμών.

Τα ευρήματα της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας επικεντρώνονται στο ότι, οι μικροκάψουλες μεγέθους 30 – 95μm είναι θερμικά σταθερές μέχρι τους 100°C, όπως παρατηρήθηκε μέσω των μεθόδων SEM και TGA. Παρατηρήθηκε ότι, καταλληλότερη μέθοδος ενσωμάτωσης των μικροκαψουλών σε εποξειδική ρητίνη είναι η μηχανική ανάδευση, διότι με το τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η διατήρηση της ακεραιότητάς τους και η βέλτιστη διασπορά. Επιπλέον διαπιστώθηκε ότι, η τεχνική μορφοποίησης σύνθετων υλικών με σακούλα κενού (vacuum bagging) είναι δόκιμη τεχνική για την διατήρηση της ακεραιότητας των μικροκαψουλών, όπως παρατηρήθηκε μέσω της τεχνικής Micro-CT. Όσον αφορά τα σύνθετα υλικά που κατασκευάστηκαν, μελετήθηκαν ως προς την δοκιμή διάδοσης ρωγμής (DCB test – Fracture Toughness Test) και η ανάλυση των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με τρεις διαφορετικές μεθόδους, όπως ορίζει το πρότυπο (ASTM D5528). Τα σύνθετα υποβλήθηκαν σε επαναληπτικές δοκιμές μετά από 48 ώρες, με το ποσοστό της αυτοΐασης να ξεπερνά το 50%. Τέλος, μέσω της υπολογιστικής μικροτομογραφίας αναπτύχθηκε μια καινοτόμα μεθοδολογία για την απομόνωση και την μελέτη των ρωγμών εντός των σύνθετων υλικών και πραγματοποιήθηκε ο ποσοτικός ορισμός του όγκου των ρωγμών πριν και μετά την ΐαση.

ABSTRACT

The present postgraduate thesis is studying polymer matrix composite materials, reinforced with carbon fibers and micro sized particles with self – healing properties.

The scope of this study is the investigation of the successful integration of microcapsules with a shell of polyurea-formaldehyde shell (PUF) and a core of dicyclopentadiene (DCPD) as self-healing agents in epoxy, used as a composite material matrix reinforced with carbon fibers. Furthermore, the fracture toughness of composites calculated through the energy required for opening of an artificial track is studied; a method also used for the investigation of self-healing properties of composites.

The objectives for meeting the forementioned criteria are achieved through characterizations such as scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA) and micro-computed tomography (Micro-CT) for the evaluation of the integrity and functionality of the micro-capsules, through their morphology and through their thermal properties. In addition, from the SEM analysis the restoration of the surface cracks is observed and assessed.

The findings of this post graduate thesis focus on the fact that microcapsules of size 30 – 95 μ m are thermally stable up to 100oC, as was observed through SEM and TGA. In addition, it was observed that the most suitable method for dispersion of the micro-capsules in epoxy resin is mechanical stirring, because their integrity is preserved. In addition, the most suitable technique of molding composite materials is vacuum bagging for retaining the integrity of the micro-capsules, as observed through Micro-CT technique. Regarding the composites that were manufactured, fracture toughness test has been performed (DCB test) and the analysis of the results was examined by three different methods, as defined by the standard (ASTM D5528). The composite materials underwent repetitive testing after 48 hours, with the percentage of self-healing exceeding 50%. Finally, through micro-computed tomography a new methodology was developed for the isolation and study of the cracks within the composite materials and their volume was quantified before and after healing.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Εισαγωγή

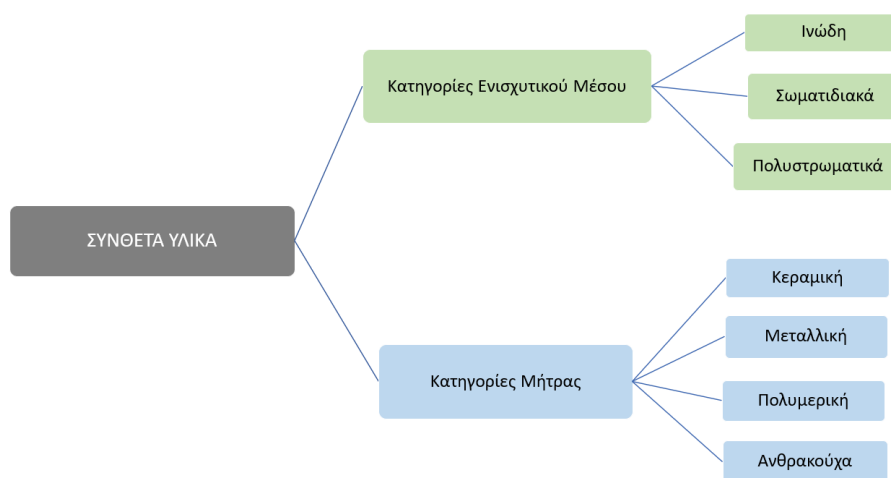
Με την αυξανόμενη χρήση σύνθετων υλικών σε κρίσιμες εφαρμογές με μεγάλη διάρκεια ζωής, είναι επιθυμητό να αναπτυχθούν έξυπνα σύνθετα συστήματα με ενσωματωμένες δυνατότητες και ικανότητα ανίχνευσης της διεπιφανειακής φθοράς κατόπιν επιβολής εξωτερικών ερεθισμάτων. Ένα *έξυπνο υλικό*, ορίζεται ως υλικό που έχει κάποια επιπλέον λειτουργικότητα για τον πρωταρχικό σκοπό του. Συνήθως, αυτές οι πρόσθετες λειτουργίες εμπίπτουν στις κατηγορίες ενεργοποίησης, αίσθησης (sensing) ή ίασης (healing). Για το σκοπό αυτό υπάρχει αρκετή έρευνα όσον αφορά τα υλικά τα οποία έχουν την δυνατότητα να ανιχνεύουν και να θεραπεύουν από μόνα τους τυχόν αστοχίες που παρουσιάζουν.

Η παρακολούθηση της ακεραιότητας των σύνθετων υλικών είναι σημαντικό πρακτικό πρόβλημα και πρόκειται για έναν τομέα όπου η τεχνολογία μπορεί να βοηθήσει. Τα σύνθετα είναι τα υλικά τα οποία αποτελούν επιλογή για τη βελτίωση των επιδόσεων και της αποτελεσματικότητας σε ένα αυξανόμενο αριθμό προηγμένων εφαρμογών συμπεριλαμβανομένων των αεροσκαφών, τα διαστημικά οχήματα, τα αυτοκίνητα, τα πλοία και αστικές υποδομές. Οι αστοχίες των σύνθετων υλικών είναι δύσκολο να ανιχνευθούν λόγω της αποκόλλησης των ινών και συνήθως δεν είναι εμφανείς στην επιφάνειά τους. Συνήθως κάποια μέθοδος εσωτερικής επιθεώρησης είναι απαραίτητη για τον εντοπισμό μικρών αστοχιών στα σύνθετα υλικά. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τα μεταλλικά υλικά, που συνήθως παρουσιάζουν ρωγμές ξεκινώντας από τις επιφάνειές τους. Για να εξασφαλιστεί η ακεραιότητα των σύνθετων υλικών, έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι μη καταστροφικής αξιολόγησης για περισσότερο από 20 χρόνια.

Κεφάλαιο 1. Σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες

Ένα τυπικό σύνθετο υλικό αποτελείται από μια συνεχή μήτρα (matrix) του ενός συστατικού, μέσα στην οποία είναι διεσπαρμένο το δεύτερο συστατικό, υλικό ενίσχυσης, με την μορφή σωματιδίων, ινών ή τα πολυστρωματικά. Ανάλογα με την φύση της μήτρας τα σύνθετα υλικά διακρίνονται σε σύνθετα υλικά με μήτρα μεταλλική, κεραμική, πολυμερική ή ανθρακούχα.

Στην συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία, χρησιμοποιείται ως μήτρα εποξειδική ρητίνη στην οποία είναι διεσπαρμένες ίνες άνθρακα υψηλής αντοχής, οι οποίες αποτελούν το υλικό ενίσχυσης.



Εικόνα 1: Κατηγοριοποίηση αναλόγως την μήτρα και το ενισχυτικό μέσο των σύνθετων υλικών.

1.1 Υλικό μήτρας

Ο ρόλος της μήτρας είναι πολλαπλός, δηλαδή έχει συνδετικό ρόλο, ως συγκολλητική ουσία, προστατεύει το έγκλεισμα από τους περιβαλλοντικούς παράγοντες, συνεισφέρει στις τελικές ιδιότητες του συνθέτου και μεταφέρει το φορτίο μέσω της διεπιφάνειας στο έγκλεισμα [1]. Η ενίσχυση των σύνθετων υλικών έχει υψηλές δυνατότητες επεξεργασίας, ενώ η φάση της μήτρας λειτουργεί ως σταθεροποιητής δομής μεταξύ των ενισχυτικών μέσων, επιτρέποντας με αυτόν τον τρόπο στην εφαρμοζόμενη, στο σύνθετο υλικό, τάση να διασπείρεται αρμονικά στην ενισχυτική φάση [2]. Επομένως, η μήτρα δεν επιφορτίζεται με όλη την εξωτερικά εφαρμοζόμενη τάση και η φόρτιση μεταφέρεται στο υλικό ενίσχυσης. Ένα άμεσο αποτέλεσμα που επιτυγχάνεται είναι η αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό που επιδέχεται το σύνθετο. Άλλες λειτουργίες της μήτρας είναι να προστατεύει το υλικό ενίσχυσης από βλάβες και να αποτρέπει την διάδοση ρωγμών στο εσωτερικό του υλικού, γεγονός που ενισχύει ακόμα περισσότερο τις μηχανικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού.

Η συμπεριφορά των πολυμερών, επιβάλλει μια συσχέτιση με την μοριακή δομή τους, με αποτέλεσμα την κατάταξη των πολυμερών σε τρεις κατηγορίες: τα

θερμοπλαστικά, τα θερμοσκληρυνόμενα και τα ελαστομερή. Η κατάταξη αυτή παίζει καθοριστικό ρόλο στο χρήστη καθώς γνωρίζοντας σε ποια κατηγορία ανήκει το πολυμερές που μελετά, μπορεί να κατατοπιστεί σχετικά με την μοριακή δομή του και γενικά για τη φυσική του συμπεριφορά. [3]

Ρητίνες

Ως προς τη χρήση σε μήτρες σύνθετων υλικών συνήθως δε χρησιμοποιούνται τα καθαρά πολυμερή αλλά προστίθενται σε αυτά διάφορες ουσίες. Τότε τα υλικά που σχηματίζονται ονομάζονται ρητίνες. Όπως τα πολυμερή, έτσι και οι ρητίνες μπορούν να είναι θερμοπλαστικές ή θερμοσκληρυνόμενες.

Μήτρες θερμοπλαστικών ρητινών:

Οι θερμοπλαστικές ρητίνες αποτελούνται από γραμμικά μακρομόρια τα οποία μπορούν να σχηματίζουν μόνο γραμμικές ή διακλαδωμένες αλυσίδες. Οι δεσμοί μεταξύ των μονομερών είναι οι ασθενείς δυνάμεις Van der Waals. Με τη θέρμανση τους οι δεσμοί γίνονται πιο χαλαροί, με αποτέλεσμα οι ρητίνες να αρχίζουν να τήκονται, γεγονός που σημαίνει ότι το ιξώδες τους είναι χαμηλό και μειώνεται ακόμα περισσότερο με την αύξηση της θερμοκρασίας. Εν συνέχεια, με τη διακοπή της θέρμανσης και τη σταδιακή ψύξη αποκτούν και πάλι τη στερεή τους κατάσταση. Αυτή η εναλλαγή στη φυσική κατάσταση των θερμοπλαστικών μπορεί να θεωρείται πλεονέκτημα για κάποιες εφαρμογές, όμως, υπάρχει ο κίνδυνος να έχει αρνητικές επιπτώσεις στις ιδιότητες τους όπως στην κρυσταλλικότητα. Γενικά, οι θερμοπλαστικές μήτρες μπορούν να ανασκευάζονται εύκολα είτε για την επιδιόρθωση τυχόν ατελειών ή την ανακύκλωση των παραγόμενων αποκομμάτων. Έχουν χαμηλό κόστος παρασκευής και θεωρητικά μεγάλη διάρκεια ζωής. Έχουν μεγάλο μοριακό βάρος και είναι διαλυτές σε κάποιους διαλύτες. Κατά τη διάρκεια παρασκευής τους οι χημικές ουσίες είναι λιγότερο επικίνδυνες σε σχέση με τις αντίστοιχες για τις θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες, ενώ η υγρασία κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα. Επιπρόσθετα, οι θερμοπλαστικές ρητίνες παρουσιάζουν μεγάλη ανθεκτικότητα έναντι του περιβάλλοντος και ταυτόχρονα μεγάλη ανοχή σε βλάβη. Όμως, οι μέθοδοι επεξεργασίας τους απαιτούν υψηλά σημεία τήξης, υψηλό ιξώδες, υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Χαρακτηριστικές θερμοπλαστικές μήτρες είναι το νάιλον, οι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες και τα πολυανθρακικά (PC). Για την αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας χρησιμοποιούνται τελευταία τα πολυαμιδια-ιμίδια (PA), τα θειούχα πολυφινελένια (PPS) και οι πολυαιθεροαιθεροκετόνες (PEEK). [4]

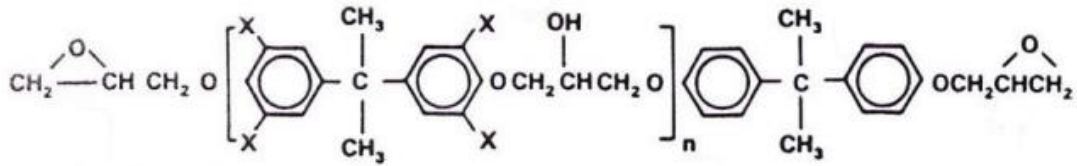
Μήτρες θερμοσκληρυνόμενων ρητινών:

Οι θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες βρίσκονται σε υαλώδη μορφή και με την αύξηση της θερμοκρασίας παίρνουν στερεή μορφή (σκληραίνουν), όπως υπονοεί εξάλλου και το όνομα τους. Έχουν χαμηλό μοριακό βάρος. Η βασική διαφορά των θερμοσκληρυνόμενων ρητινών από τις θερμοπλαστικές είναι πως την ώρα της μορφοποίησης τους αναπτύσσουν σταυροειδείς δεσμούς μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων. Η δημιουργία αυτών των δεσμών προκαλείται με την παρουσία θερμότητας είτε αυτή επιβάλλεται εξωτερικά είτε προέρχεται από εξώθερμες χημικές αντιδράσεις των μορίων που σχηματίζουν τη ρητίνη. Οι σταυροειδείς δεσμοί δεν επιτρέπουν τη μεγάλη κίνηση των αλυσίδων, χαρίζοντας στη ρητίνη ακαμψία και μεγάλη αντίσταση στην παραμόρφωση. Έτσι, η δομή των ρητινών αποκτά τη μορφή τρισδιάστατου πλέγματος. 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. Αντίθετα, αντιστέκονται στη θέρμανση αλλά σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες υπάρχει ο κίνδυνος να καταστραφούν. Παρουσιάζουν ικανοποιητική αντοχή απέναντι σε διαλύτες. Τέλος, οι θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες είναι συνήθως ψαθυρά υλικά που αντιστέκονται στον ερπυσμό και παρέχουν πολλή καλή ηλεκτρική μόνωση.

Οι κατηγορίες των θερμοσκληρυνόμενων ρητινών είναι οι πολυεστέρες, οι βινυλεστέρες, οι εποξειδικές, οι δισμηλεϊνιμίδες, οι κυανικοί εστέρες, οι φαινόλες και τα πολυιμίδια. Βασικό κριτήριο επιλογής της κατάλληλης ρητίνης είναι η απαιτούμενη θερμοκρασία λειτουργίας. Για τις υψηλότερες θερμοκρασίες που αντέχουν τα πολυμερή, έως 315°C χρησιμοποιούνται τα πολυιμίδια. Για θερμοκρασίες μεταξύ 135°C και 175°C χρησιμοποιούνται οι δισμηλεϊνιμίδες, ενώ για θερμοκρασίες έως 135°C περίπου χρησιμοποιούνται οι εποξειδικές ρητίνες, οι πολυεστέρες και οι βινυλεστέρες. Οι κυανικοί εστέρες αποτελούν ακριβές ρητίνες αλλά προσλαμβάνουν λιγότερη υγρασία στο εσωτερικό τους και παρουσιάζουν καλή ηλεκτρική συμπεριφορά. Οι φαινόλες χρησιμοποιούνται και αυτές σε υψηλές θερμοκρασίες, γιατί αντιστέκονται αποτελεσματικά στη φωτιά. [4]

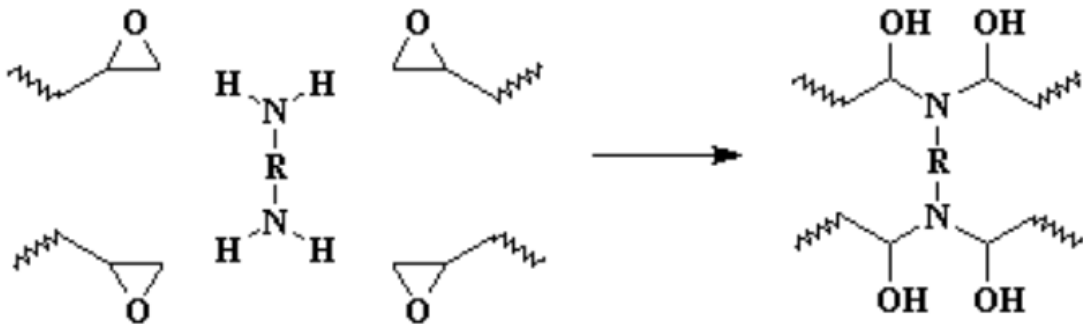
Εποξειδικές Ρητίνες:

Οι εποξειδικές ρητίνες ανήκουν στην κατηγορία των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών και χαρακτηρίζονται από την παρουσία του οξιρανικού δακτυλίου. Ανάλογα με τον αριθμό των δακτυλίων που βρίσκονται παρόντες στο μόριο, οι εποξειδικές ρητίνες χωρίζονται σε διδραστικές (δύο οξιρανικοί δακτύλιοι), ή πολυδραστικές (τρεις ή περισσότεροι δακτύλιοι). Ο οξιρανικός δακτύλιος αντιδρά με ένα ευρύ φάσμα άλλων οργανικών ενώσεων.



Εικόνα 2: Μοριακή δομή εποξειδικής ρητίνης. [5]

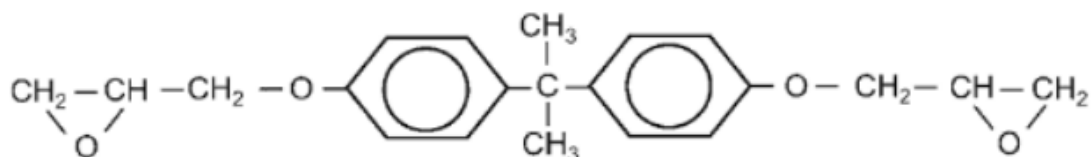
Για την ένωση δύο μορίων στα άκρα των οποίων υπάρχει η συγκεκριμένη ομάδα, απαιτείται ένα τρίτο μόριο που ουσιαστικά χρησιμοποιείται ως συνδετικός κρίκος, έτσι ώστε να ξεκινήσει η αντίδραση που οδηγεί στο σχηματισμό ενός τρισδιάστατου δικτύου. Το τρίτο αυτό μόριο ονομάζεται σκληρυντής και συνήθως είναι κάποιος διδραστικός ανυδρίτης ή αμίνη. Επίσης, χρησιμοποιούνται και άλλες χημικές ουσίες που ονομάζονται εκκινητές, για να ξεκινήσει ομαλότερα η διαδικασία της αντίδρασης. Οι εποξειδικές ρητίνες που κυκλοφορούν στο εμπόριο αποτελούνται συνήθως από μίγματα μακρομορίων που φέρουν στα άκρα τους τον οξιρανικό δακτύλιο, περιέχουν αρωματικούς δακτυλίους και συνοδεύονται από συστήματα σκληρυντών και εκκινητών. Στην Εικόνα 3 παρουσιάζεται η αντίδραση της διαμίνης με τους οξιρανικούς δακτυλίους των μακρομορίων. [4] [6] [7]



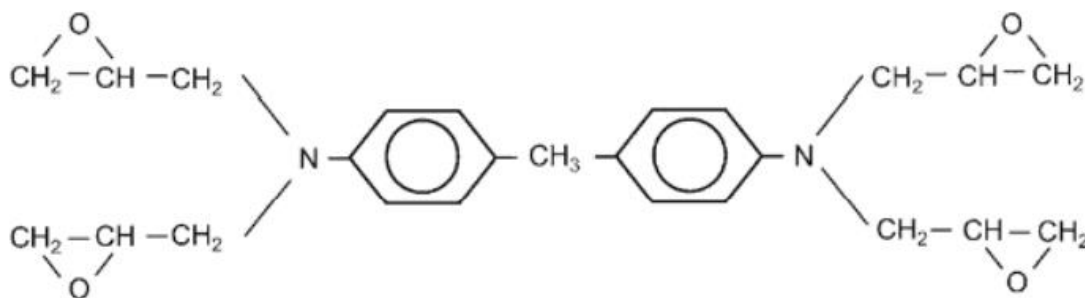
Εικόνα 3: Σχηματική αναπαράσταση αντίδρασης διαμίνης με τους οξιρανικούς δακτυλίους. [5]

Η εποξειδική ρητίνη σχηματίζεται από ένα κύριο εποξειδικό μονομερές, μέχρι τρία ελλάσσοντα εποξειδικά μονομερή και μέχρι δύο παράγοντες σκλήρυνσης. Τα ελλάσσοντα εποξειδικά μονομερή είναι αμινικές φαινόλες, νεολάκες ή κυκλοαλειφατικά και χρησιμοποιούνται για την τροποποίηση κάποιων ιδιοτήτων της ρητίνης όπως μείωση του ιξώδους, μείωση της υγρασίας και αύξηση της ανοχής στη θερμοκρασία. Οι σκληρυντές που χρησιμοποιούνται για τον σχηματισμό πολυμερικών μητρώων είναι αλειφατικές αμίνες, αρωματικές αμίνες ή ανιδρύτες, των οποίων η επιλογή και η ποσότητα επηρεάζουν καθοριστικά το χρόνο ζωής των υλικών. Πολλές φορές προστίθενται στη ρητίνη μικρή ποσότητα διαλυτών προκειμένου να μειωθεί η συρρίκνωση της και η θερμότητα που εκλύεται από τις εξώθερμες αντιδράσεις καθώς και καταλυτών προκειμένου να επιταχυνθεί ο σχηματισμός της. Αρχικά, η εποξυομάδα αντιδρά με τα ελλάσσοντα μονομερή και σχηματίζει ένα προπολυμερές με μικρό βάρος

και μεγάλο ιξώδες. Στη συνέχεια, το προπολυμερές δημιουργεί σταυροειδείς δεσμούς με τη βοήθεια του σκληρυντή, δίνοντας στη ρητίνη τη στερεή μορφή της. Το ποσοστό του σκληρυντή επηρεάζει το βαθμό ανάπτυξης των σταυροειδών δεσμών. Όσο δηλαδή μεγαλύτερη ποσότητα σκληρυντή χρησιμοποιείται, τόσο αυξάνεται ο σχηματισμός των σταυροειδών δεσμών με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ακαμψία και η αντοχή της σχηματιζόμενης εποξειδικής ρητίνης. Όμως, η σκληρότητα δεν ακολουθεί την ίδια αύξηση αντίθετα μειώνεται. Οι κύριοι τύποι εποξειδικών ρητίνων είναι ο διγλυκιδυλοαιθέρας της διφαινόλης Α (DGEBA) και ο τετραγλυκιδυλικός αιθέρας της διανυλίνης (TGMDA). Η DGEBA είναι χαμηλό μοριακό βάρος και μπορεί να βρίσκεται σε στερεή ή υγρή κατάσταση. Περιέχει δύο επόξυ ομάδες και σχηματίζεται από την αντίδραση της διφαινόλης-Α με επιγλωρυδίνη παρουσία αλκαλίων. Η TGMDA περιέχει τέσσερις εποξυομάδες οπότε μπορεί να αναπτύξει εκτεταμένο πλέγμα, το οποίο προσφέρει μεγάλη μηχανική αντοχή, ακαμψία και αυξημένη ανοχή στη θερμοκρασία. [7] [8]



Εικόνα 4: Διγλυκιδυλικός αιθέρας διφαινόλης Α (DGEBA). [5]



Εικόνα 5: Τετραγλυκιδυλικός αιθέρας (TGMDA). [5]

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα των υγρών εποξειδικών ρητινών είναι:

- Χαμηλή υδροσκοπικότητα, καλή διαστατική σταθερότητα και ικανοποιητική αντοχή στην επίδραση ύδατος, οξέων, βάσεων και πολλών οργανικών διαλυτών
- Είναι ρευστά με χαμηλό ιξώδες, όπως και τα μίγματά τους με πρόσθετα (πλαστικοποιητές, σκληρυντές), με αποτέλεσμα την εύκολη κατεργασία τους.
- Η επεξεργασία των ρητινών είναι εύκολη και γρήγορη και εξαρτάται από την επιλογή του πρόσθετου
- Υψηλές μηχανικές ιδιότητες
- Άριστη ηλεκτρική μόνωση
- Υψηλή δύναμη συγκόλλησης (στην σύγχρονη τεχνολογία πλαστικών είναι από τις μεγαλύτερες που έχουν παρατηρηθεί)

- Ποικιλία εφαρμογών. Οι βασικές τους ιδιότητες μπορούν να τροποποιούνται κάθε φορά ανάλογα με τις απαιτήσεις της συγκεκριμένης εφαρμογής
- Καλή χημική αντίσταση που εξαρτάται από το πρόσθετο που χρησιμοποιείται. Συνολικά οι εποξειδικές ρητίνες έχουν πολύ υψηλή αντίσταση στα καυστικά και καλή μέχρι άριστη στα οξέα
- Μικρή συστολή κατά τον πολυμερισμό και κατά την διάρκεια της επεξεργασίας τους. Αυτή η μικρή συστολή είναι ένα μεγάλο πλεονέκτημα για τις εποξειδικές ρητίνες

Πέραν από πλεονεκτήματα υπάρχουν και κάποια βασικά μειονεκτήματα:

- Η σχετικά μικρή θερμική αντοχή (αποσύνθεση στους 200°C)
- Η δυσχέρεια απομάκρυνσής τους από τα καλούπια κατεργασίας
- Το υψηλό κόστος
- Σε αντίθεση με τις πολυεστερικές όπου τα αντιδρώντα της χημικής ένωσης υπάρχουν ήδη και απλά ο καταλύτης επιταχύνει τη διαδικασία, στην περίπτωση της εποξειδικής ρητίνης, τα συστατικά Α και Β είναι τα αντιδρώντα και γι' αυτό είναι απαραίτητη η ακριβής ανάμειξή τους κατά βάρος. Αν δεν αναμειχθούν με τη σωστή αναλογία, κάποιο θα βρίσκεται σε περίσσεια και το σύνθετο υλικό που θα προκύψει θα έχει κατώτερες από τις αναμενόμενες μηχανικές ιδιότητες. [9]

1.2 Υλικό ενίσχυσης

1.2.1 Ίνες άνθρακα

Ο ρόλος του εγκλείσματος ενός συνθέτου είναι να ενισχύει τις μακροσκοπικές ιδιότητές του και συχνά καλείται «ενισχυτικό» (reinforcement). Για παράδειγμα ίνες και κόκκοι με υψηλό μέτρο δυσκαμψίας όταν αναμειχθούν σε μία εποξειδική ρητίνη θα λειτουργήσουν ως ενισχυτικά μέσα, καθώς οι τελικές ιδιότητες του συνθέτου, όπως η δυσκαμψία και η αντοχή σε εφελκυσμό, θα αυξηθούν σημαντικά. Αυτό συμβαίνει γιατί το ενισχυτικό μέσο παραλαμβάνει δια μέσου της μήτρας το φορτίο. Η γεωμετρία του ενισχυτικού παίζει εξίσου καθοριστικό ρόλο. Χαρακτηριστικά αναφέρονται οι ίνες, οι οποίες είναι εγκάρσιως ισότροπες, εμφανίζουν, δηλαδή, ανισοτροπία τόσο στις μηχανικές όσο και στις θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Αυτό σημαίνει ότι έχουν διαφορετικό μέτρο ελαστικότητας, συντελεστή θερμικής διαστολής και διαφορετική αγωγιμότητα στη διαμήκη διεύθυνση της ίνας και στην εγκάρσια. Σε κάθε περίπτωση τα εγκλείσματα είναι αυτά που ουσιαστικά συμβάλουν στις τελικές ιδιότητες του συνθέτου, τις μηχανικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές, θερμικές, οπτικές και άλλες ενώ παράλληλα καθορίζουν τη θραυστομηχανική συμπεριφορά του συνθέτου. [6]

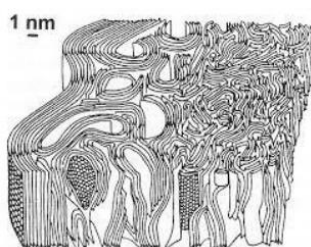
Οι ίνες άνθρακα μπορούν να παραχθούν από μια ποικιλία υλικών, τα οποία συχνά αναφέρονται ως πρόδρομα υλικά. Το προτιμότερο πρόδρομο υλικό είναι το

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 πρόδρομων 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.

Ακόμη και σήμερα όμως, είναι δύσκολο να προβλεφθεί 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. [10] [11]

1.2.2 Δομή ινών άνθρακα

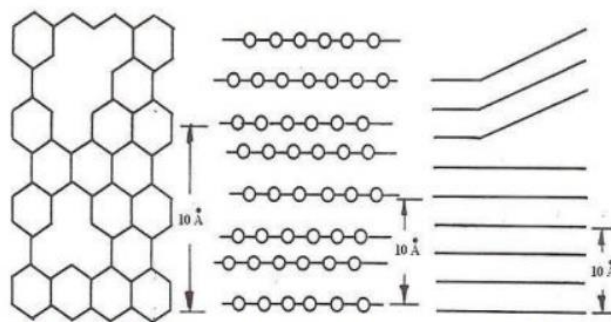
Οι ίνες άνθρακα είναι πολύ λεπτές ίνες, με διάμετρο από 6 έως 10 μm . Καθώς η διάμετρος αυτή είναι πολύ μικρή, έχουν χρησιμοποιηθεί τεχνικές ανάλυσης ακτίνων X, περίθλασης ηλεκτρονίων και διάφορες μικροσκοπίες και φασματοσκοπίες για την ανάλυση αυτών. Οι ίνες άνθρακα από PAN έχουν παρόμοια μακροσκοπική δομή με αυτή της πρόδρομης ίνας, αλλά αποτελείται από στρώματα άνθρακα όπου από την κρυσταλλική δομή των ινών απουσιάζει η τρισδιάστατη τάξη. Για τον λόγο αυτόν χαρακτηρίζονται ως τυρβοστατικό γραφίτη (turbostratic graphite), όπως φαίνεται στην Εικόνα 6. Οι ατέλειες πλέγματος (lattice defects) στην γραφιτική δομή αυξάνουν την αντοχή σε κάμψη των ινών άνθρακα σε σχέση με τον κρυσταλλικό γραφίτη. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 7 υπάρχουν τρεις βασικοί τύποι ατελειών. [10] [12] [13]



Εικόνα 6: Δομή ινών άνθρακα κατά Johnson, διακρίνονται τα τυρβοστατικά επίπεδα του γραφίτη. [14]

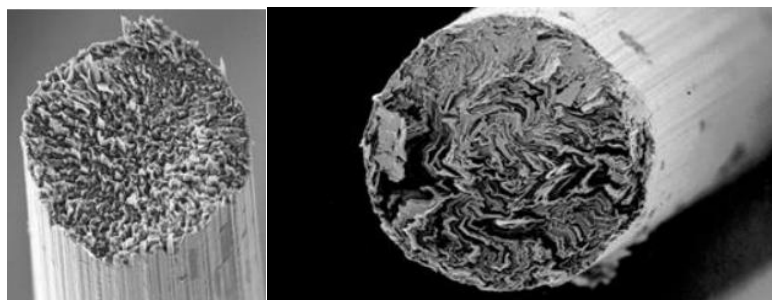
- Ατέλειες μέσα στα στρώματα (defects within the layer),
- Ατέλειες ανάμεσα στα στρώματα, (κυρίως ελαττώματα στοίβαξης των στρωμάτων / stacking faults, που αυξάνουν τις αποστάσεις πλέγματος)
- Απόκλιση των στρωμάτων (disclinations)

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



Εικόνα 7:

(α) Ατέλειες μέσα στα στρώματα , (β) Ατέλειες στοίβαξης των στρωμάτων, (γ) Απόκλιση των στρωμάτων. [13]



Εικόνα 8:

Δομή ίνας άνθρακα (α) υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό και (β) υψηλού μέτρου ελαστικότητας. [15]

1.2.3 Ιδιότητες ινών άνθρακα

Οι μηχανικές ιδιότητες των ινών άνθρακα μεταβάλλονται ανάλογα με την τελική θερμοκρασία ανθρακοποίησης και το είδος της πρώτης ύλης. Στις ίνες PAN η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνει μέχρι μια θερμοκρασία επεξεργασίας (χοντρικά τους 1500 °C, αν και η θερμοκρασία εξαρτάται από το αρχικό πολυμερές), πέραν από την οποία μειώνεται. Αντίθετα, στις ίνες από πίσσα, η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνεται συναρτήσει της θερμοκρασίας ανθρακοποίησης, αν και παραμένει πάντοτε μικρότερη της αντίστοιχης των ινών από PAN. Τέλος, το μέτρο ελαστικότητας αυξάνει σε σχέση με την θερμοκρασία ανθρακοποίησης και για τα δύο είδη πρόδρομων ινών. Συγκεκριμένα για τις ίνες άνθρακα από PAN, στην θερμοκρασία των 600 °C το μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζει ένα σημείο καμπής (πριν από αυτή την θερμοκρασία η αύξηση του μέτρου ελαστικότητας είναι σταδιακή, ενώ μετά από αυτή την θερμοκρασία η αύξηση είναι ραγδαία). [16] [17]

Οι μηχανικές ιδιότητες των ινών άνθρακα εξαρτώνται και από το πρόδρομο υλικό. Η αντοχή σε εφελκυσμό των ινών άνθρακα έχει γραμμική εξάρτηση με την ποσότητα των πρόδρομων ινών PAN. Έχει βρεθεί επίσης, ότι για επεξεργασία διαφορετικών ινών PAN σε ίδια τελική θερμοκρασία, σχεδιάζοντας το μέτρο ελαστικότητας της ίνας άνθρακα ως προς το μέτρο ελαστικότητας της πρόδρομης ίνας PAN, προέκυψε ευθεία γραμμή που περνάει από την αρχή των αξόνων. Οι ίνες άνθρακα από μεσοφασική πίσσα που αποτελούνται από πυκνά δομημένες γραφιτικές στοιβάδες, έχουν υψηλή πυκνότητα ($>2.0\text{g/cm}^3$) και μέτρο ελαστικότητας κοντά σε αυτό του τέλει γραφίτη (600 – 700GPa), μεγαλύτερο από το μέτρο ελαστικότητας των ινών άνθρακα από PAN. [18]

Η σύγκριση της διαδικασίας παραγωγής ινών άνθρακα από ίνες PAN και ίνες μεσοφασικής πίσσας και έγινε αναφορά στις εξελίξεις που έχουν προκύψει από την έρευνα στα δύο πρόδρομα υλικά, έδειξε ότι το στάδιο που επιδρά ιδιαίτερα στις ιδιότητες των ινών άνθρακα είναι αυτό της παραγωγής των πρόδρομων ινών. Θεωρείται, ότι η εκτεταμένη μελέτη της διαδικασίας ινοποίησης στις ίνες άνθρακα με πρόδρομο υλικό τη μεσοφασική πίσσα, έκανε δυνατό τον καλύτερο έλεγχο της δομής των παραγομένων ινών, με αλλαγές στον μοριακό προσανατολισμό των παραγομένων ινών. Αυτό δεν έχει γίνει στις ίνες άνθρακα παραγόμενες από PAN, όπου έχουν μελετηθεί εκτεταμένα το θέμα της σταθεροποίησης και της ανθρακοποίησης, αλλά όχι όσο πρέπει η διαδικασία ινοποίησης. Το αποτέλεσμα είναι ότι οι ίνες άνθρακα από μεσοφασική πίσσα έχουν βελτιωθεί πάρα πολύ τα τελευταία χρόνια και μπορεί να ελεγχθεί η παραγωγή τους με τρόπο που να παράγονται ίνες με συγκεκριμένες ιδιότητες, ενώ οι ίνες άνθρακα από PAN, εκτός της μεγαλύτερης ευκολίας παραγωγής, υπερέρχουν σε θέματα αντοχής σε εφελκυσμό. [19]

Ακόμα εκτός από τις πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, οι ίνες άνθρακα παρουσιάζουν και μια σειρά από άλλες ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Οι πιο σημαντικές είναι η υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα (που, μάλιστα, στην περίπτωση των ινών άνθρακα από αέρια φάση φτάνει τα $2000\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), η καλή διαστατική

σταθερότητα (λόγω του πολύ μικρού συντελεστή θερμικής διαστολής), η χημική αδράνεια, η πολύ μεγάλη αντοχή έναντι διαβρωτικών παραγόντων, η βιοσυμβατότητα και η υψηλή διαπερατότητα στις ακτίνες X. Επίσης, ενδιαφέρον έχει η θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας των ινών άνθρακα, η οποία πρόσφατα περιγράφηκε χρησιμοποιώντας ετερογενές μοντέλο ηλεκτρικής αγωγιμότητας, τροποποιημένο έτσι ώστε να λαμβάνει υπόψη την ιδιαίτερη δομή των ινιδίων της ίνας άνθρακα. [20]

Πίνακας 1: Παρουσίαση ιδιοτήτων διάφορων τύπου ινών άνθρακα. [21]

Ιδιότητα	Μονάδες	High Tensile	Intermediate Modulus	High Modulus
Πυκνότητα	g/cm ³	1.78	1.77	1.8
Αντοχή Εφελκυσμού	N/mm ² ή MPa	3.600	4.700	3.000
Μέτρο Ελαστικότητας	kN/mm ² ή GPa	240	295	300
Επιμήκυνση Θραύσεως	%	1.5	1.6	1.0
Συντελεστής Θερμικής Διαστολής	10 ⁻⁶ K ⁻¹	-1	-1.2	-1.2
Θερμική Αγωγιμότητα	W/Mk	17	-	115

1.3 Μέθοδοι μορφοποίησης σύνθετων υλικών ενισχυμένα με ίνες (CFRP)

Η επιλογή της διαδικασίας παρασκευής εξαρτάται από τον τύπο των ινών και του συνδετικού υλικού, τη θερμοκρασία που απαιτείται για το σχηματισμό του τμήματος και την στερεοποίηση του συνδετικού υλικού, καθώς επίσης και από την επίδραση του κόστους. Η κάθε μέθοδος επεξεργασίας έχει εγγενή πλεονεκτήματα και περιορισμούς που επηρεάζουν την κατασκευή και το σχεδιασμό του τελικού προϊόντος.

Το πρώτο βήμα στην διαδικασία παραγωγής είναι η κατασκευή - προετοιμασία του καλουπιού (mould). Το καλούπι συνήθως κατασκευάζεται από φινιρισμένο ξύλο ή από χάλυβα, αλουμίνιο, ακόμα και από κάποιο θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές. Ανεξάρτητα από το υλικό κατασκευής του καλουπιού, απαραίτητη προϋπόθεση για την σωστή αποκόλληση του συνθέτου, είναι η εξωτερική επιφάνεια (αυτή δηλαδή που θα έρθει σε επαφή με την ρητίνη) να έχει λειανθεί καταλλήλως. Για αυτό το λόγο αρχικά χρησιμοποιούνται επικαλύψεις με κεριά για να επιτευχθούν ομαλές επιφάνειες και στην συνέχεια απλώνεται μια λεπτή στρώση αποκολλητικού υγρού (PVA) για την

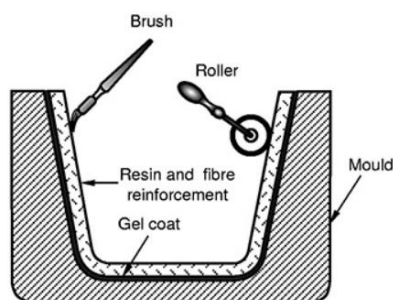
ομαλότερη αποκόλληση του συνθέτου. Αφού γίνει η απαραίτητη προετοιμασία του καλουπιού, επιλέγεται η καταλληλότερη μέθοδος μορφοποίησης του συνθέτου. [9]

i. Επίστρωση με το χέρι (Hand lay - up):

Η τεχνική της επίστρωσης με το χέρι (hand lay-up), είναι η πιο απλή και διαδεδομένη διαδικασία. Περιλαμβάνει την χειρωνακτική τοποθέτηση των ξηρών ενισχύσεων και την ταυτόχρονη εφαρμογή / εμποτισμό της ρητίνης. Στη συνέχεια, το σύνθετο υλικό υγρής μορφής, διαμορφώνεται χειροκίνητα με τη βοήθεια ρολών ώστε να διευκολυνθεί η ομοιόμορφη διάστρωση και η απομάκρυνση των θυλάκων αέρα. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται για όσες στρώσεις χρειάζεται μέχρι να επιτευχθεί το επιθυμητό πάχος. Έτσι προκύπτει μία κατασκευή με διαδοχικές στρώσεις. Αν και απαιτεί περισσότερη εργασία, η μέθοδος επίστρωσης με το χέρι είναι μια πολύ ευέλικτη διαδικασία, επιτρέποντας την κατασκευή πολύστρωτων σύνθετων υλικών για την ικανοποίηση συγκεκριμένων απαιτήσεων, συνδυάζοντας π.χ. στρώσεις από CSM, WR και μονοαξονικές ενισχύσεις (unidirectional, UD) με οποιαδήποτε προδιαγεγραμμένη ακολουθία. Γενικά αποτελεί αξιόπιστη τεχνική για υλικά καλής ποιότητας σε κατασκευές υψηλότερων απαιτήσεων.

Τα 4 βασικά βήματα εφαρμογής της μεθόδου είναι:

- α) προετοιμασία
- β) επικάλυψη με ζελατίνη (gel coating)
- γ) διάστρωση (lay-up)
- δ) στερεοποίηση (curing)

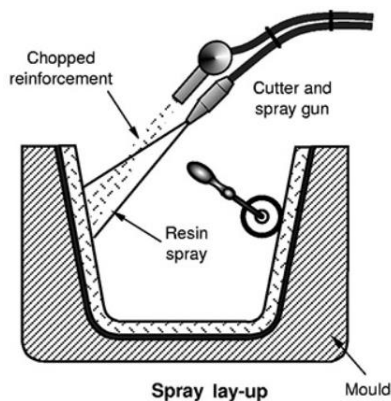


Εικόνα 9: Τεχνική Hand Lay Up. [22]

ii. Επίστρωση με ψεκασμό (Spray - up):

Πλεξίδες νημάτων (rovings), κομμένες σε μήκος 25 – 50mm, ψεκάζονται ταυτόχρονα με ρητίνη, η οποία αναμιγνύεται με τον απαραίτητο σκληρυντή (hardener) και επιταχυντή (accelerator) στο πιστόλι ψεκασμού. Το μίγμα μορφοποιείται στην τελική του κατάσταση πιεζόμενο με ρολούς με το χέρι, δίνοντας ένα πολύστρωτο με περιεκτικότητα κατά βάρος σε ίνες από 0,25 έως 0,3. Με την μέθοδο αυτή μειώνεται

αρκετά η απαιτούμενη εργασία σε σχέση με την μέθοδο με το χέρι (αναλύεται παρακάτω), έχοντας σαν αποτέλεσμα μια ημιαυτοματοποιημένη μέθοδο παραγωγής σε γραμμή, μεγάλου αριθμού μικρών και χαμηλών προδραγραφών κατασκευών. Ο έλεγχος του πάχους είναι δύσκολος και η εν γένει ποιότητα κατασκευής είναι χαμηλότερη από την παρακάτω.

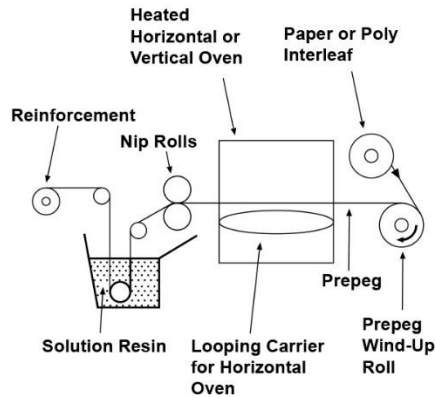


Εικόνα 10: Τεχνική με ψεκασμό. [22]

iii. Διαστρωμάτωση με προκατασκευασμένες στρώσεις (Pre - preg lay - up):

Η προκατασκευασμένη στρώση (pre - preg) είναι προ-εμποτισμένο υλικό ενισχυμένο με ίνες (pre - impregnated fiber reinforced material) όπου η ρητίνη έχει μερικώς στερεοποιηθεί ή είναι πιο παχύρρευστη. Οι ίνες είναι τακτοποιημένες σε μία ταινία μονού προσανατολισμού (unidirectional tape), ένα πλεκτό ύφασμα (woven fabric) ή σε φύλλα με κοντές ίνες τυχαίου προσανατολισμού (random chopped fiber sheets).

Η βασική διαφορά μεταξύ της μεθόδου διαστρωμάτωσης με προκατασκευασμένες στρώσεις (prepreg lay-up) και της συμβατικής μεθόδου χειρωνακτικής διαστρωμάτωσης (hand lay-up) είναι ότι, χρησιμοποιώντας προκατασκευασμένες στρώσεις (pre - preg) ο εμποτισμός (impregnation) των ινών γίνεται πριν το καλούπωμα. Τα pre - pregs χρησιμοποιούνται ευρέως για την κατασκευή υψηλών απαιτήσεων τμημάτων με πολύπλοκη γεωμετρία στην αεροναυπηγική.



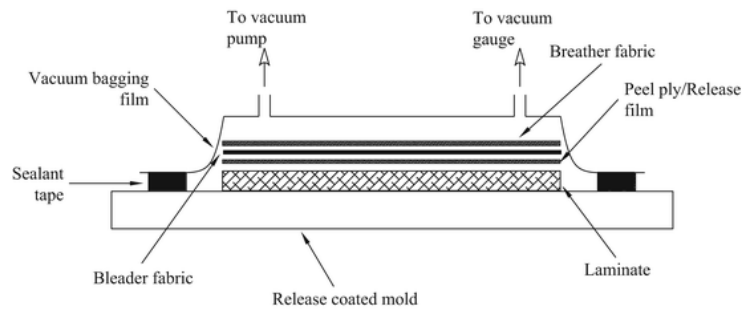
Εικόνα 11: Τεχνική Pre – preg lay up. [22]

iv. Μορφοποίηση σύνθετου υλικού μέσω περιβλήματος (Bag molding):

Υπάρχουν τρεις βασικές μέθοδοι στην εφαρμογή της πίεσης στη διαστρωμάτωση: α) Pressure bag β) Vacuum bag και γ) διαδικασία με κλίβανο (autoclave processing), με τις δύο τελευταίες να είναι οι πιο δημοφιλείς. Στη διαστρωμάτωση, και πριν αυτή στερεοποιηθεί, εφαρμόζεται μία ομοιόμορφη πίεση βελτιώνοντας την σταθεροποίηση των ινών και την απομάκρυνση της περιττής ρητίνης, του αέρα και των πτητικών ουσιών από το συνδετικό υλικό. Η πίεση εφαρμόζεται με τη βοήθεια ενός εύκαμπτου διαφράγματος ή ενός περιβλήματος (bag). Οι στρώσεις απλώνονται πρώτα στο καλούπι και ακολουθεί η ρητίνη. Μια απελευθερωτική μεμβράνη ή μέσο (releasefilm ή agent) χρησιμοποιείται και στις δύο πλευρές της διαστρωμάτωσης για να την αποτρέψει να κολλήσει στο καλούπι ή στο breather. Μερικές φορές χρησιμοποιείται ένα peel - ply για να αφήσει σημάδι (imprint) ή ένα σχέδιο/πατρόν (pattern) στην επιφάνεια ώστε να δυναμώσει ο συγκολλητικός δεσμός (δευτερέων δεσμός) αργότερα. Ο συνδυασμός breather - bleeder βοηθά στην διάδοση της αναρρόφησης (vacuum) ή των διόδων (channels) των πτητικών ουσιών και της περιττής ρητίνης στην έξοδο αναρρόφησης (vacuum port). Η διαστρωμάτωση μετά καλύπτεται με ένα εύκαμπτο περίβλημα (flexible bag), το οποίο είναι τέλεια σφραγισμένο στο εργαλείο. Στη συνέχεια εφαρμόζεται αναρρόφηση (vacuum) και το τμήμα στερεοποιείται με θέρμανση και πίεση. Με την εφαρμογή της αναρρόφησης (vacuum) κάτω από το περίβλημα (bag), η ατμοσφαιρική πίεση ασκείται ομοιόμορφα πάνω στη διαστρωμάτωση.

v. Μορφοποίηση με σακούλα κενού (Vacuum Bag Moulding):

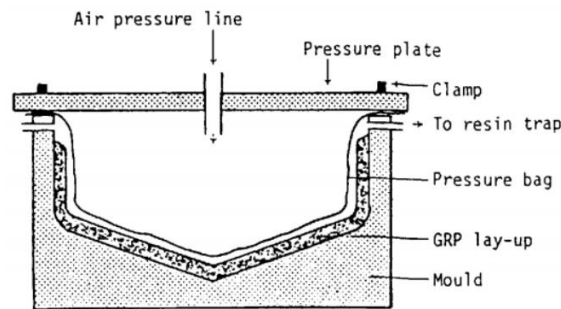
Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή, τοποθετείται επάνω από το καλούπι και το μη στερεοποιημένο ακόμη πολύστρωτο ένα ελαστικό διάφραγμα (μεμβράνη, σάκος), στεγανοποιούνται αεροστεγώς τα άκρα και αναρροφάται ο αέρας από το χώρο κάτω από το διάφραγμα μέσω μιας αντλίας κενού. Η σκλήρυνση μπορεί να επιταχυνθεί τοποθετώντας το καλούπι μαζί με το τυλιγμένο με το διάφραγμα τεμάχιο μέσα σε φούρνο ή με την χρήση θερμαινόμενου καλουπιού.



Εικόνα 12: Τεχνική με Vacuum Bag Moulding. [7]

vi. Μορφοποίηση με σακούλα πίεσης (Pressure Bag Moulding):

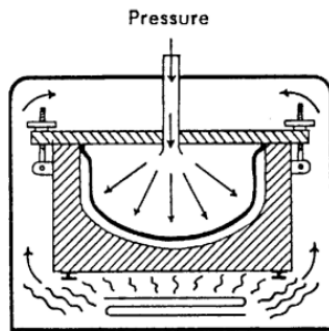
Η μέθοδος αυτή αποτελείται από την ίδια περίπου διάταξη με την προηγούμενη τεχνική (vacuum bag moulding), εκτός από το ότι ο αέρας διοχετεύεται, δεν αναρροφάται, ανάμεσα στην μεμβράνη και την επίστρωση. Η πίεση του διοχετευόμενου αέρα κυμαίνεται μεταξύ 30 και 50 psi συνήθως. Η πίεση που ασκείται, σε συνδυασμό με την λεία επιφάνεια της μεμβράνης, οδηγεί σε πολύ καλή επιφάνεια επίστρωσης.



Εικόνα 13: Τεχνική Pressure Bag Moulding. [23]

vii. Μορφοποίηση σε θερμαινόμενο θάλαμο πίεσης (Autoclave Moulding):

Η μέθοδος αυτή αποτελεί παραλλαγή των μεθόδων μορφοποίησης με σάκο κενού και σάκο πίεσης. Με τη διαδικασία μορφοποίησης σε θερμαινόμενο θάλαμο παράγονται πυκνά, ελεύθερα κενών πολύστρωτα λόγω των υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων που ασκούνται. Οι θερμαινόμενοι θάλαμοι πίεσης (autoclaves) ουσιαστικά είναι θάλαμοι άσκησης πίεσης και θερμοκρασίας, οι οποίοι διαθέτουν συστήματα αερίων χαμηλής πίεσης. Οι πιέσεις που ασκούνται κυμαίνονται από 50 έως 100psi και ο χρόνος που απαιτείται για τη σκλήρυνση είναι αρκετές ώρες.

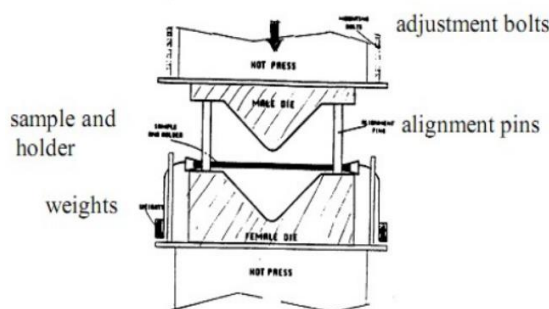


Εικόνα 14: Τεχνική Autoclave. [23]

Το πλεονέκτημα των παραπάνω μεθόδων είναι η παραγωγή προϊόντων πολύ καλής ποιότητας και η διατήρηση της ποιότητας αυτής από προϊόν σε προϊόν. Μειονέκτημα είναι το κόστος του απαιτούμενου εξοπλισμού και το γεγονός ότι το μέγεθος των προϊόντων περιορίζεται από το μέγεθος του φούρνου ή του θερμαινόμενου θαλάμου πίεσης.

viii. Χύτευση σε διαιρετό καλούπι (Matched Die - Moulding):

Σε περιπτώσεις που απαιτούνται κατασκευές με απόλυτα καθορισμένη γεωμετρία και λείες και ομαλές επιφάνειες παντού, ενδείκνυται η χρήση δύο καλουπιών, ενός αρσενικού και ενός θηλυκού. Κατά αυτή την μέθοδο χρησιμοποιείται ένα ζευγάρι καλουπιών (διμερές καλούπι), θηλυκό και αρσενικό, όπου το μη στερεοποιημένο σύνθετο υλικό συμπιέζεται μεταξύ τους με ταυτόχρονη επιβολή θερμότητας, εάν απαιτείται. Έτσι επιτυγχάνεται πολύ καλή ποιότητα, το κόστος όμως την κατασκευής των καλουπιών, που είναι συνήθως μεταλλικά, είναι πολύ υψηλό.

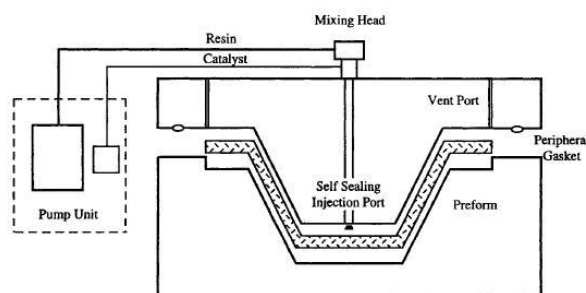


Εικόνα 15: Τεχνική matched die-moulding. [23]

ix. Μέθοδος έγχυσης ρητίνης (Resin Transfer Moulding, RTM):

Σε αυτήν την μέθοδο αρχικά τοποθετούνται στο ανοιχτό καλούπι οι ενισχυτικές ίνες ξηρές. Αφού κλείσει το καλούπι, η ρητίνη εγχύεται από το κανάλι έκχυσης και

ρέει ανάμεσα από τις ενισχυτικές ίνες προς το κανάλι διαφυγής. Καθώς οι ενισχυτικές ίνες ανθίστανται στη ροή αυτή, χρειάζεται μια δύναμη για την διατήρησή της. Η δύναμη αυτή είναι η διαφορά μεταξύ της πίεσης του ρευστού στο κανάλι έκχυσης και της πίεσης του αέρα μέσα στο καλούπι. Για να προληφθεί η είσοδος αέρα μέσα στην κοιλότητα του καλουπιού, μεταξύ των δύο τμημάτων του καλουπιού διαμορφώνεται ένα περιφερειακό κανάλι, που ονομάζεται στεγανοποιητική στεφάνη (closing rim). Μέσα στο κανάλι αυτό διατηρείται πάντα πίεση αέρα μικρότερη από εκείνη της κοιλότητας του καλουπιού, εμποδίζοντας έτσι τη διαρροή αέρα προς το καλούπι. Επιπρόσθετα, το κενό αυτό μεταξύ των δύο τμημάτων του καλουπιού το πιέζει μεταξύ τους. [24]

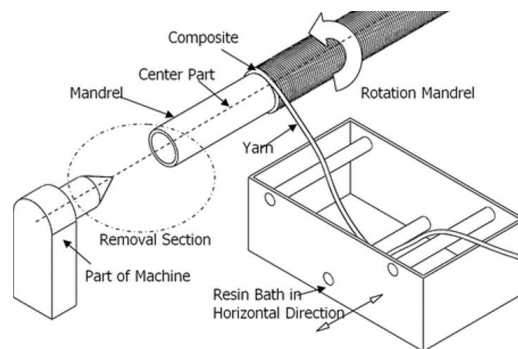


Εικόνα 16: Τεχνική Resin Transfer Moulding. [25]

x. Μέθοδος περιέλιξης ινών (Filament Winding):

Με την μέθοδο περιέλιξης ινών μπορούν να κατασκευαστούν οικονομικά και με υψηλά επίπεδα ποιότητας κατασκευές εκ περιστροφής συμμετρικές, όπως κυλινδρικά και σφαιρικά κελύφη ή κύλινδροι με ημισφαιρικά ή τορισφαιρικά καπάκια στα άκρα. Η κατασκευή πραγματοποιείται τυλίγοντας ενισχυτικές ίνες γύρω από ένα αξονικό καλούπι (mandrel), το οποίο καθορίζει την εσωτερική γεωμετρία. Οι ίνες είναι σε μορφή συνεχών πλεξίδων νήματος (rovings), οι οποίες συχνά τυλίγονται πολλές μαζί δημιουργώντας μια ζώνη (λωρίδα) ινών και, είτε διαποτίζονται με ρητίνη αμέσως πριν τυλιχτούν στο καλούπι (wet-winding), είτε είναι προεμποτισμένες με μερικώς στερεοποιημένη ρητίνη (dry-winding). Η περιέλιξη μπορεί να είναι ελικοειδής, όπου το αξονικό καλούπι περιστρέφεται συνεχώς, ενώ ο βραχίονας τροφοδοσίας των ινών πηγαινοέρχεται εμπρός και πίσω με συγκεκριμένες ταχύτητες, συγχρονισμένες με την περιστροφή του καλουπιού, έτσι ώστε να έχουμε τις απαιτούμενες γωνίες περιέλιξης των ινών, ή μπορεί να είναι πολική, όπου ο βραχίονας τροφοδοσίας των ινών περιστρέφεται γύρω από ένα ακίνητο καλούπι. Η σκλήρυνση λαμβάνει χώρα επάνω στο καλούπι ή μέσα σε φούρνο εάν απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες. Τα αξονικά καλούπια πρέπει να αντέχουν τα θλιπτικά φορτία από την τάση της περιέλιξης, καθώς και τις υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται κατά την σκλήρυνση. Είναι συνήθως χαλύβδινα και για την εύκολη αποκόλλησή τους, έχουν μια μικρή κωνικότητα ή είναι διαιρετά. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι επιτυγχάνει υψηλούς ρυθμούς παραγωγής και ότι οδηγεί σε προϊόντα πολύ υψηλής ποιότητας λόγω του ελέγχου τοποθέτησης των ινών. Η δυσκολία περιέλιξης επιφανειών με ανάποδη

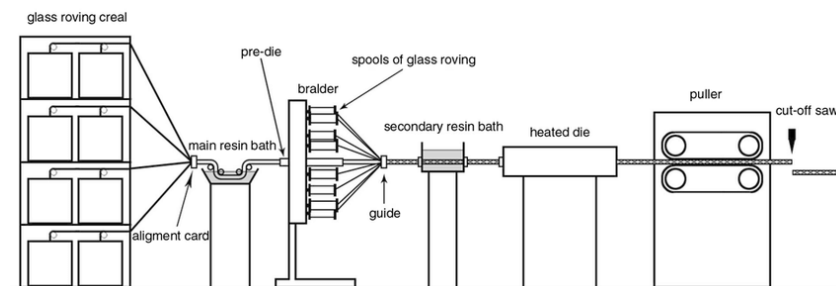
καμπυλότητα αποτελεί μειονέκτημα, όπως επίσης και η δυσκολία περιέλιξης σε μικρές γωνίες (παράλληλα με τον άξονα περιστροφής), και η όχι πολύ καλή ποιότητα της εξωτερικής επιφάνειας. [26]



Εικόνα 17: Τεχνική Filament winding. [27]

xi. Μορφοποίηση με εξόλκευση (Pultrusion):

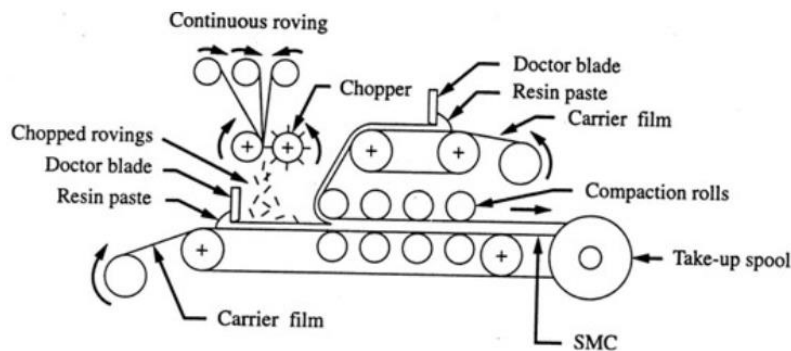
Αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές μεθόδους κατασκευής μορφοδοκών σταθερής διατομής από σύνθετα υλικά. Με την χρήση καταλλήλων καλουπιών μπορούν να παραχθούν μορφοδοκοί πολλών διατομών ή ακόμη και σωλήνες. Αυτές οι μορφοδοκοί έχουν συνήθως πολύ υψηλή αντοχή και ακαμψία στη διεύθυνση του μήκους τους και περιεκτικότητα κατ' όγκο σε ίνες από 60 έως 65%. Η δυναμική τους για όλο και περισσότερες χρήσεις είναι εμφανής αφού μπορούν να συνδυάσουν τα τυποποιημένα μεγέθη των χαλύβδινων μορφοδοκών με όλα τα πλεονεκτήματα των σύνθετων υλικών. [9] [27]



Εικόνα 18: Τεχνική Pultrusion. [25]

xii. Συνεχής μορφοποίηση ελάσματος (Sheet Moulding Compounds):

Πιο νέα τεχνική με μεγάλη εφαρμογή στην αυτοκινητοβιομηχανία. Παράγονται μεγάλα αντικείμενα με υψηλή ομοιογένεια στις μηχανικές ιδιότητες. Ίνες γυαλιού τεμαχίζονται (5cm) και αποτίθενται απευθείας σε ρητίνη πάνω σε υμένιο πολυαιθυλενίου. Δεύτερο στρώμα ρητίνης αποτίθεται πάνω από το πρώτο και έτσι έχουμε ένα σύνθετο με ίνες γυαλιού. Μετά το πέρας της περιόδου ωρίμανσης, το έλασμα κόβεται στο επιθυμητό μέγεθος και γεωμετρία και τοποθετείται σε θερμό καλούπι. Με εφαρμογή υδραυλικής πίεσης, μορφοποιείται στο τελικό προϊόν. [28]



Εικόνα 19: Τεχνική Sheet Moulding Compounds. [25]

1.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες

Οι τελικές ιδιότητες ενός σύνθετου υλικού ενισχυμένο με ίνες επηρεάζονται από ένα πλήθος παραγόντων. Εκτός φυσικά από το είδος των ινών και της ρητίνης που χρησιμοποιούνται, σημαντικό ρόλο παίζει και η μέθοδος κατασκευής. Ανάλογα με την τεχνική που θα επιλεγεί για την μορφοποίηση το σύνθετο αποκτά και τις τελικές του ιδιότητες. [29] [30]

Επιπροσθέτως, σημαντικό γεγονός που επηρεάζει τη συμπεριφορά της τελικής κατασκευής είναι οι παραμένουσες τάσεις. Οι τάσεις αυτές προκαλούνται κατά το στάδιο της σκλήρυνσης (curing) και έχουν ως αποτέλεσμα την μείωση της αντοχής τόσο σε σύντομο, όσο και σε μακροχρόνιο επιβαλλόμενο φορτίο (ερπυσμός), καθώς επίσης και την μείωση της αντοχής σε κόπωση. Οι κύριες αιτίες δημιουργίας τους είναι δύο. Πρώτον, η συρρίκνωση των ινών, δημιουργώντας έτσι παραμένουσες διαμητικές τάσεις στη διεπιφάνεια ίνας-ρητίνης και, δεύτερον, ο διαφορετικός συντελεστής θερμικής διαστολής της ρητίνης και των ινών. Επειδή η χημική αντίδραση που συντελείται κατά τη σκλήρυνση της ρητίνης είναι ισχυρά εξώθερμη, οι μεγάλες θερμοκρασίες που αναπτύσσονται προκαλούν διαφορετική διαστολή στη ρητίνη και στις ίνες, με αποτέλεσμα παραμένουσες τάσεις ίδιας μορφής με τις προηγούμενες. Το παραπάνω φαινόμενο πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη, αφού μπορεί κάλλιστα να αποτελέσει αιτία απόρριψης ολόκληρης της κατασκευής, λόγω υπερβολικών παραμορφώσεων μετά το πέρας της διαδικασίας σκλήρυνσης.

Η έκθεση στο φως (lightening) και γενικά η έκθεση στις διάφορες καιρικές συνθήκες (weathering) είναι άλλος ένας περιβαλλοντικός παράγοντας που επιδρά στις ιδιότητες των σύνθετων υλικών. Γενικά παρατηρείται μια μικρή μείωση των ιδιοτήτων σε μακροχρόνια έκθεση στην ύπαιθρο, αιτία της οποίας είναι πιθανότητα η υπεριώδης ακτινοβολία του ήλιου. Το πρόβλημα αυτό καταπολεμάται ικανοποιητικά με τις εξωτερικές επικαλύψεις. Τελευταίος, αλλά πολύ σημαντικός παράγοντας που επιδρά στις ιδιότητες είναι η θερμοκρασία. Γενικά τα ινώδη πολύστρωτα σύνθετα υλικά επηρεάζονται πολύ δυσμενώς από τις σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Χαρακτηριστικά αναφέρεται πως για ένα τυπικό πολύστρωτο από πολυεστερική ρητίνη, οι μηχανικές

του ιδιότητες σε θερμοκρασίες 90°C, 150°C και 200°C φτάνουν το 90%, 50% και μόλις 10% αντίστοιχα των μηχανικών τους ιδιοτήτων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. [31]
[14]

Οι αστοχίες στα σύνθετα υλικά είναι γενικά δύσκολο να ανιχνευθούν καθώς η αστοχία συχνά δεν είναι εμφανής στην επιφάνεια του συνθέτου υλικού. Συνήθως κάποια μέθοδος εσωτερικής επιθεώρησης είναι απαραίτητη για τον εντοπισμό μικρών αστοχιών στα σύνθετα υλικά καθώς η επιθεώρησή τους είναι μια δύσκολη διαδικασία. Για το σκοπό αυτό, γίνεται μελέτη συστημάτων ενεργοποίησης, αίσθησης (sensing) ή ίασης (healing). Στην συγκεκριμένη έρευνα παρουσιάζονται υλικά τα οποία έχουν την δυνατότητα να θεραπεύουν από μόνα τους τυχόν αστοχίες που παρουσιάζουν. [32]
[33]

Κεφάλαιο 2. Αυτοϊαση (Self – Healing) σύνθετων υλικών

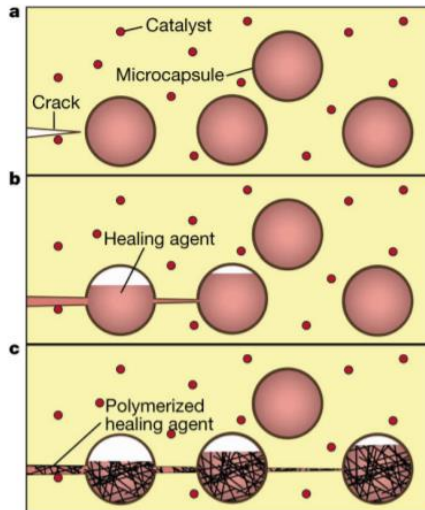
2.1 Έννοια της αυτοϊασης

Τα *αυτοϊάσιμα υλικά* είναι εμπνευσμένα από τα βιολογικά συστήματα στα οποία οι βλάβες προκαλούν μία αυτόνομη θεραπευτική απόκριση. Αυτό συμβαίνει και στο ανθρώπινο σώμα, όπου στην περίπτωση τραυματισμού (π.χ. κόψιμο ή σπάσιμο), το σώμα ενεργοποιεί τον μηχανισμό ίασης. Αυτή η νέα προσέγγιση στη σχεδίαση υλικών έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη διεπιστημονικής έρευνας (χημεία, μηχανική, τεχνολογία υλικών) για να ενσωματώσει επιτυχώς την αυτοϊάσιμη λειτουργία στα πολυμερή και στα σύνθετα υλικά. Η πρώτη σαφής επίδειξη της αυτοϊασης σε πολυμερή υλικά εμφανίστηκε στις αρχές του 2001 με την εισαγωγή ενός θεραπευτικού μέσου που εμπεριέχεται σε μικροκάψουλες μέσα σε μια πολυμερή μήτρα. Από τότε, έχει γίνει γρήγορη πρόοδος σε αυτόν τον τομέα ακολουθώντας αυτήν την θεμελιώδη προσέγγιση, ενώ εναλλακτικές προτάσεις έχουν εμφανιστεί στη βιβλιογραφία. Ένα αυτοϊάσιμο υλικό είναι ένα υλικό που μπορεί να επιδιορθώσει μια προκληθείσα βλάβη χωρίς εξωτερική επέμβαση. Αν ο άνθρωπος ανακαλύψει τη βλάβη (με οποιοδήποτε μέσο) και ενεργοποιήσει την επιδιόρθωσή της, το υλικό δεν είναι αυτοϊάσιμο. Η έννοια της αυτοϊασης αφορά μια έξυπνη δομή υλικού, όπου η αντίληψη και η ενεργοποίηση της επιδιόρθωσης είναι αυτόματη, και μάλιστα εμπεριέχεται στη δομή του υλικού.

2.2 Μέθοδος αυτοϊασης με χρήση μικροκαψουλών

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα πολυμερή είναι ευπαθή σε ρωγμές, οι οποίες αναπτύσσονται στο εσωτερικό της δομής τους, η ανίχνευσή τους είναι δύσκολη και η επισκευή τους σχεδόν αδύνατη. Οι ρωγμές οδηγούν σε υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων τους και έχει ως αποτέλεσμα ακόμη και την αλλοίωση των ιδιοτήτων τους.

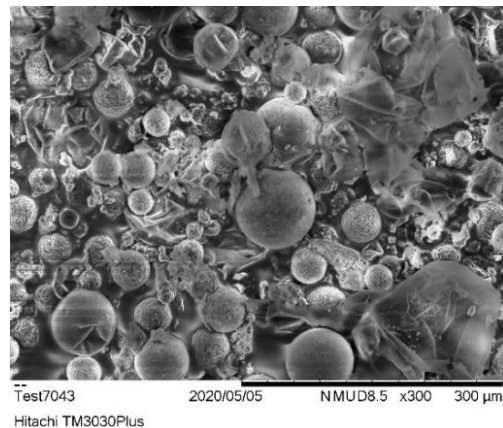
Οι μικρορωγμές που προκαλούνται από θερμικές και μηχανικές καταπονήσεις και κόπωση είναι ένα δύσκολο πρόβλημα το οποίο επηρεάζει το είδος της χρήσης και της εφαρμογής των πολυμερών υλικών. Ανεξάρτητα από το είδος της εφαρμογής του πολυμερούς, μόλις δημιουργηθούν οι ρωγμές μέσα σε αυτό, η ακεραιότητα της δομής του μειώνεται σημαντικά. Έχουν κατά καιρούς γίνει [32] [33] [34] διάφορα πειράματα για την διερεύνηση της αυτοϊασης, αλλά οι μέθοδοι που προτείνονταν απαιτούσαν κάποια μορφή εξωτερικής επέμβασης, γεγονός που αντιτίθεται στις ιδιότητες που πρέπει να έχει ένα αυτοϊάσιμο υλικό. [35] [36] [37] [38] Η πρώτη επιτυχημένη προσπάθεια δημιουργίας ενός πραγματικά αυτοϊάσιμου πολυμερούς αναφέρθηκε στο Nature το 2001 [39]. Στο υλικό ενσωματώνονται μικροκάψουλες, οι οποίες εμπεριέχουν θεραπευτικό παράγοντα και τον απελευθερώνουν όταν η ρωγμή, κατά την διάδοσή της, σπάει τις μικροκάψουλες. Ο πολυμερισμός του θεραπευτικού παράγοντα προκαλείται έπειτα από την επαφή του με έναν, ενσωματωμένο στη μήτρα του υλικού, καταλύτη και με αυτόν τον τρόπο επανενώνει τις επιφάνειες των ρωγμών (Εικόνα 20).



Εικόνα 20: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας αυτοΐασης με μικροκάψουλες. [39]

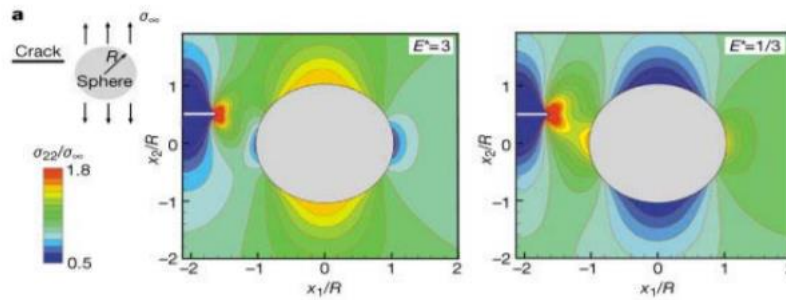
Η καινοτομία της συγκεκριμένης μεθόδου είναι ότι ο μηχανισμός που προκαλεί τη βλάβη (ρωγμή) δίνει και την δυνατότητα της τοπικής παροχής του ειδικού μηχανισμού για την εκκίνηση και τον αυτόνομο έλεγχο της επισκευής. Επίσης ένα πρόσθετο χαρακτηριστικό της μεθόδου αυτής, είναι η χρήση των ενεργών καταλυτών πολυμερισμού, οι οποίοι έχουν την δυνατότητα να προκαλέσουν αλυσιδωτή αντίδραση, επιτρέποντας κατά συνέπεια τις πολλαπλάσιες θεραπευτικές ενώσεις.

Ένας παράγοντας που επηρεάζει την διαδικασία είναι η αντοχή του τοιχώματος της μικροκάψουλας, δηλαδή ορισμένες κάψουλες με μεγάλα τοιχώματα δεν διαρρηγνύονται όταν πλησιάζει η ρωγμή, αντιθέτως κάψουλες με λεπτά τοιχώματα έχουν την επιθυμητή συμπεριφορά και σπάνε κατά την διάρκεια της ανάπτυξης της ρωγμής. Μια άλλη παράμετρος είναι η αντοχή και η σχετική δυσκαμψία των μικροκαψουλών, καθώς και η δύναμη συνοχής μεταξύ της μικροκάψουλας και της μήτρας του υλικού.



Εικόνα 21: Μικροκάψουλες μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου.

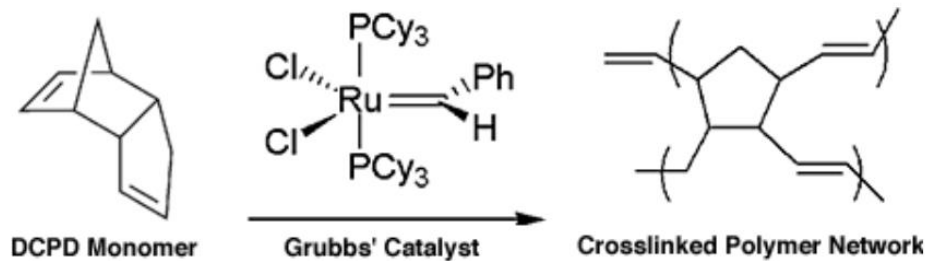
Στην παρακάτω Εικόνα 22 φαίνεται ο τρόπος που επιδρά μια ρωγμή σε μια μικροκάψουλα καθώς την πλησιάζει, δηλαδή μια τυπική φωτογραφία μιας διερρηγμένης μικροκάψουλας. Στην περίπτωση που η δυσκαμψία της μικροκάψουλας είναι μεγαλύτερη από τη δυσκαμψία της μήτρας, η ρωγμή τείνει να απομακρυνθεί από τη μικροκάψουλα με αποτέλεσμα να μην έχουμε ρήξη της κάψουλας και ενεργοποίηση του μηχανισμού ίασης (αριστερό σχήμα εικόνας). Στην αντίθετη περίπτωση, όταν, δηλαδή, η δυσκαμψία της μήτρας είναι μεγαλύτερη, η ρωγμή «έλκεται» από τη μικροκάψουλα με αποτέλεσμα τη διάρρηξή της και την απελευθέρωση του θεραπευτικού παράγοντα.



Εικόνα 22: Ανάλυση της αλληλεπίδρασης ρωγμής με μικροκάψουλα [39]

Για να ολοκληρωθεί η διαδικασία της ίασης απαιτείται μια κατάλληλη χημική αντίδραση, στα επίπεδα της ρωγμής, για να πολυμεριστεί η χημική ουσία που περιέχεται στις μικροκάψουλες. Για την κάλυψη του συνόλου των απαιτήσεων ενός αυτοϊάσιμου συστήματος γίνεται χρήση του πολυμερούς Dicyclopentadiene (DCPD), ο οποίος προσδίδει μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, χαμηλό ιξώδες, γρήγορη αντίδραση, σε διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες και μικρή συρρίκνωση κατά τον πολυμερισμό. Η αντίδραση DCPD προκαλείται με τη χρήση ενός καταλύτη (Grubbs) που παρουσιάζει υψηλή δραστηριότητα μετάθεσης και είναι λειτουργικός με ένα μεγάλο φάσμα στοιχείων και του οξυγόνου και του νερού. [40] [41] [42]

Το δικυκλοπενταδιένιο (DCPD), ένα εξαιρετικά σταθερό μονομερές, με μεγάλη διάρκεια ζωής, το οποίο εγκλείστηκε σε μικροκάψουλες με λεπτό κέλυφος, κατασκευασμένες από ουρία φορμαλδεΰδη (UF). Ένα μικρό πλήθος από μικροκάψουλες διασκορπίστηκαν σε μία κοινή εποξική ρητίνη μαζί με καταλύτη Grubbs (ROMP), έναν φυσικό καταλύτη που παραμένει ενεργός και μετά την εκκίνηση της αντίδρασης πολυμερισμού. Οι εμβυθισμένες μικροκάψουλες φαίνεται ότι διαρρηγνύονται με την παρουσία ρωγμής και απελευθερώνουν το μονομερές DCPD στις επιφάνειες της ρωγμής. Η επαφή με τον εμβυθισμένο καταλύτη Grubbs ενεργοποιεί τον πολυμερισμό του DCPD και συγκολλεί τις επιφάνειες της ρωγμής. [42] [43] [44]



Εικόνα 23: Πολυμερισμός δικυκλοπενταδιένιου (DCPD) με Grubbs καταλύτη. [40]

2.3 Ικανότητα αυτοϊάσης σε σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα

Τα *σύνθετα υλικά* αποτελούνται από δύο ή και περισσότερα υλικά (ή και φάσεις), έχοντας όμως ιδιότητες όπου κανένα από τα επιμέρους υλικά δεν έχει, ενώ χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον κατασκευαστικά υλικά. Τα επιμέρους υλικά αυτών, αναμειγνύονται σε μακροσκοπικό επίπεδο ενώ το ένα είναι αδιάλυτο στο άλλο. Επίσης ένα σύνθετο υλικό σχεδιάζεται για να συνδυάζει τα καλύτερα χαρακτηριστικά καθενός από τα επιμέρους υλικά του. Η μία από τις συνιστώσες φάσεις ονομάζεται *φάση ενίσχυσης* καθώς είναι αυτή που φέρει τα εξασκούμενα φορτία, ενώ η άλλη φάση ονομάζεται *μήτρα* και παίζει τον ρόλο του μέσου μεταφοράς των φορτίων. Έτσι για παράδειγμα ένα σύνθετο υλικό με πολυμερική μήτρα και ίνες υάλου, αποκτά ευκαμψία από την μήτρα και αντοχή από τις ίνες. Τα σύνθετα υλικά συνεπώς ορίζονται ως συστήματα δύο ή περισσότερων φυσικώς ευδιάκριτων, μηχανικώς διαχωριζόμενων υλικών όπου η παρασκευή τους βασίζεται στην φυσική ανάμειξη διακεκριμένων υλικών, ούτως ώστε η κατανομή των επιμέρους φάσεων να είναι ελεγχόμενη, προς επίτευξη βέλτιστων ιδιοτήτων. [32]

2.3.1 Εξέλιξη αυτοϊάσιμων υλικών

Η χρήση διαφόρων λειτουργικών συστατικών που είναι αποθηκευμένα στο εσωτερικό ορισμένων σύνθετων υλικών και που χρησιμοποιούνται για να αποκαταστήσουν τις φυσικές ιδιότητες μετά από κάποια βλάβη, έχουν κατά καιρούς εξεταστεί από διάφορους ερευνητές. Ο Dry προσάρμοσε την έννοια της βιολογικής αυτοϊάσης για χρήση σε σκυρόδεμα. Χρησιμοποιήθηκε υγρό Methylmethacrylate σε κοίλες και πορώδεις ίνες πολυπροπυλενίου μέσα στο σκυρόδεμα. Το υγρό απελευθερώνεται, με ανθρώπινη παρέμβαση, για την επισκευή διαφόρων τύπων βλαβών, όπως ρωγμές και πόρους στο σκυρόδεμα. Η εφαρμογή της έννοιας της αυτοϊάσης, σε σύνθετα πολυμερή υλικά ενισχυμένα με ίνες, έχει μελετηθεί από διάφορους ερευνητές. Έχουν αναπτυχθεί θεραπευτικές μέθοδοι βασισμένες στη χρήση ινών και κοίλων σωλήνων και στη χρήση μικροκαψουλών, με την βοήθεια των οποίων παρέχεται ο θεραπευτικός παράγοντας. Η ερευνητική ομάδα του Dry, μελέτησε την ίαση βλαβών που αφορούν τη ρηγμάτωση της μήτρας πολυμερών. Μια ανεξάρτητη ίνα, που περιέχει τον παράγοντα ίασης, ενσωματώθηκε σε μια πολυμερική μήτρα και στις δοκιμές που εκτελέστηκαν ελέγχθηκε οπτικά η απελευθέρωση του παράγοντα αυτού. [33]

2.3.2 Τύποι αυτοϊάσιμων υλικών και μηχανισμοί ίασης

Η χρήση του φαινομένου της αυτοϊάσης εφαρμόζεται κυρίως σε υλικά των οποίων οι μηχανικές ιδιότητες υποβαθμίζονται λόγω ανάπτυξης μικρορωγμών (κόπωση). Οι μικρορωγμές αυτές, με την πάροδο του χρόνου, συνενώνονται σε

μεγάλες ρωγμές, με αποτέλεσμα την αστοχία του δομικού στοιχείου. Παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι τα πλαστικά που χρησιμοποιούνται στις κατασκευές, τεχνητά κόκκαλα, κτλ. Προκειμένου να «θεραπευτούν» τέτοια υλικά, απαιτείται επιδιόρθωση αυτών των μικρορωγμών πριν την περαιτέρω διάδοσή τους. Μια άλλη εφαρμογή της αυτοϊάσης είναι στην περίπτωση ξαφνικής υποβάθμισης των ιδιοτήτων των υλικών, όπως συμβαίνει σε υλικά επιστρώσεων, υλικά θωράκισης και υλικά τα οποία καταπονούνται από κρουστικά φορτία. Σε αυτές τις περιπτώσεις, όχι μόνο οι ρωγμές, αλλά και οι οπές θα πρέπει να «σφραγιστούν» και να «θεραπευτούν». Υπάρχουν, βεβαίως, και υλικά τα οποία υποβαθμίζονται και με τους δύο παραπάνω μηχανισμούς. Προκειμένου να κατηγοριοποιηθούν τα αυτοϊάσιμα υλικά, έχουν δημιουργηθεί τέσσερις διαφορετικές κατηγορίες: βαφές / επιστρώσεις, μέταλλα, κεραμικά / τσιμέντο και πλαστικά / πολυμερή. Η κάθε κατηγορία αναλύεται παρακάτω.

Βαφές / Επιστρώσεις

Εκτός του αισθητικού λόγου, οι βαφές εξυπηρετούν στο να προστατεύουν τις επιφάνειες. Παρόλα αυτά, ο κύριος σκοπός του επικαλυπτικού στρώματος βαφής κατά την καθημερινή του λειτουργία είναι να προστατεύει το αμάξι από εκδορές, αμυχές και μηχανικές φθορές (συγκρούσεις). Αυτό συνεπάγεται ένα συγκεκριμένο περιορισμό στον μηχανισμό ίασης. Συγκεκριμένα, η ανάκτηση των μηχανικών ιδιοτήτων δεν είναι τόσο σημαντική όσο η ανάκτηση των προστατευτικών ιδιοτήτων. Αυτό σημαίνει, για παράδειγμα, ότι ο θεραπευτικός παράγοντας μπορεί να σφραγίσει ή να αναστείλει την διάβρωση της επιφάνειας κάτω από την ρωγμή, παρά να σφραγίσει την ρωγμή την ίδια.

Μέταλλα

Τα μέταλλα, αν και είναι ανώτερα υλικά από πολλές απόψεις, φθείρονται από ρωγμές, βαθουλώματα και διάβρωση. Η διάβρωση αντιμετωπίζεται από ποικίλα επικαλυπτικά στρώματα. Η αυτοϊάση στα μέταλλα δεν είναι τόσο αναπτυγμένη όσο στα πλαστικά. Έως τώρα, η ερευνητική δραστηριότητα ήταν κυρίως υπολογιστική και επικεντρωνόταν στην μοντελοποίηση ενός πιθανού σχεδιασμού τέτοιων υλικών. Η έρευνα επικεντρώνεται στη συσσώρευση κολλοειδικών μέσων (colloidal) με χρήση ηλεκτρικού πεδίου. Στη προσέγγιση αυτή, ο μηχανισμός ίασης αποτελείται από μια μονωτική στρώση ανάμεσα στα αγωγίμα μέρη, δηλαδή, ηλεκτρόδια που τοποθετούνται σε κάποιο αγωγίμο διάλυμα. Εάν μία ρωγμή αναπτυχθεί μέσα σε μία τέτοια μονωτική στρώση, σφραγίζεται από μη αγωγίμα κολλοειδικά νανοσωματίδια που αιωρούνται στο διάλυμα.

Κεραμικά / Τσιμέντο

Υπάρχουν τουλάχιστον τρεις διαφορετικές κατευθύνσεις στην αυτόνομη ίαση των δομικών στοιχείων. Η πρώτη είναι η κλασική χρήση θεραπευτικών καψουλών. Η δεύτερη είναι η αναστολή της διάβρωσης του οπλισμού. Έχει αναφερθεί ότι ο συνδυασμός και των δύο μπορεί να είναι πιο αποτελεσματικός στην αύξηση της διάρκειας ζωής των ενισχυμένων κατασκευών σκυροδέματος. Η άλλη ενδιαφέρουσα προσέγγιση σχετικά με το αυτοϊάσιμο σκυρόδεμα, προτείνει τη χρήση κιμωλίας ως συστατικού μέρους του σκυροδέματος που έχει άμεση επαφή με το νερό. Εάν μία

ρωγμή εμφανισθεί, τότε το νερό εισέρχεται στη ρωγμή και το νερό διαλύει την κιμωλία σε ασβεστοκονίαμα. Αυτό το αιώρημα αδιάλυτης κιμωλίας διεισδύει μέσα στις ρωγμές και εγκαθίσταται εκεί, ασβεστοποιώντας και σφραγίζοντας τη ρωγμή.

Πλαστικά / Πολυμερή

Οι χρήσεις των προϊόντων που κατασκευάζονται από πολυμερή υλικά είναι πάρα πολλές. Σε πολλές περιπτώσεις, εντούτοις, ορισμένα χαρακτηριστικά τους κάνουν την χρήση τους προβληματική και ασύμφορη. Οι φθορές που παρουσιάζουν στο πέρασμα του χρόνου, και λόγω των συνθηκών χρήσης, δημιουργούν δυσεπίλυτα προβλήματα ή απαιτούν ακριβές επιδιορθώσεις. Γι' αυτούς τους λόγους οι ερευνητές έχουν στρέψει την προσοχή τους στην κατασκευή πολυμερών υλικών, τα οποία θα έχουν την ικανότητα να αυτοθεραπεύονται σε περιπτώσεις φθοράς και να ανακτούν τις ιδιότητές τους σε ικανοποιητικό βαθμό.

Τα πλαστικά / πολυμερή παρουσιάζουν ενδιαφέρον από μηχανική και χημική άποψη. Πολλά πλαστικά υλικά έχουν μεγάλη αντοχή και είναι ανθεκτικά σε θραύση. Παρ' όλα αυτά, το υλικό φθείρεται ανεπανόρθωτα όταν δημιουργηθούν ρωγμές. Ακόμα και κάτω από φθορά καθημερινής χρήσης, τα πλαστικά αναπτύσσουν μικρές ρωγμές, οι οποίες επίσης μεγαλώνουν μη αναστρέψιμα. Αυτό οδηγεί στην υποβάθμιση των μηχανικών τους ιδιοτήτων και τη μείωση της διάρκειας ζωής τέτοιων υλικών. Γι' αυτό το λόγο η αυτοϊαση είναι αναγκαία.

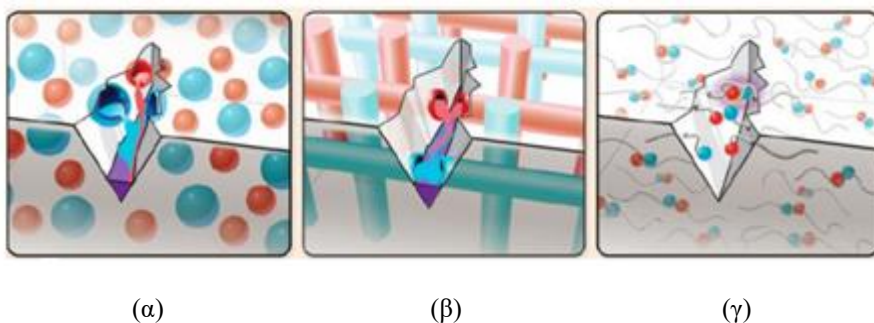
Η αρχή λειτουργίας του μηχανισμού αυτοϊασης βασίζεται στην ύπαρξη μικρών κάψουλων, οι οποίες εμπεριέχουν θεραπευτικό παράγοντα. Οι κάψουλες μπορούν να κατασκευαστούν από κάποιο άλλο πολυμερές ή μπορούν να κατασκευαστούν από γυαλί και αναμειγνύονται με τη μήτρα του πολυμερούς. Όταν οι μικρορωγμές αναπτύσσονται στη μήτρα του πολυμερούς, αυτές σπάνε και τις μικροκάψουλες. Ο θεραπευτικός παράγοντας διαχύεται μέσα στις ρωγμές και τις «θεραπεύει» προτού οι ρωγμές μεγαλώσουν κι άλλο. Πιο συγκεκριμένα, ο θεραπευτικός παράγοντας είναι αποθηκευμένος στις πολυμερείς κάψουλες (εκατοντάδων μικρών σε διάμετρο). Ο ενεργοποιητής του θεραπευτικού παράγοντα (ο οποίος είναι απαραίτητος για να στερεοποιήσει τον θεραπευτικό παράγοντα μέσα στις ρωγμές), είναι επίσης αναμειγμένος με τη μήτρα του πολυμερούς. Όταν μια ρωγμή που διαδίδεται προσεγγίζει τις κάψουλες, η θεραπευτική κόλλα διαχύεται μέσα στη ρωγμή, τη σφραγίζει και στερεοποιείται. Αυτό επισκευάζει τη ρωγμή και ως ένα σημείο επαναφέρει τις αρχικές μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς.

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα θερμοπλαστικά υλικά διαθέτουν μία ενδιαφέρουσα φυσική θεραπευτική ιδιότητα. Κατά την θέρμανσή τους μπορούν να ανακτήσουν την μηχανική τους συμπεριφορά και τις μηχανικές τους ιδιότητες. Αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αυτόνομη επισκευή κάποιων φθορών από συγκρούσεις.

2.4 Αυτοϊάσιμα πολυμερικά υλικά

Ανάλογα με τον μέθοδο ίασης που τα χαρακτηρίζει χωρίζονται αρχικά σε 2 μεγάλες κατηγορίες: τα πολυμερή με εγγενείς ιδιότητες αυτοϊασης και τα πολυμερή στα οποία εισέρχονται εξωγενείς παράγοντες. Οι εξωγενείς τεχνικές χωρίζονται σε άλλες δύο υποκατηγορίες: τα συστήματα που βασίζονται σε δίκτυα και τα συστήματα που βασίζονται σε μικρο-κάψουλες, όπου είναι και το αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας. Κάθε προσέγγιση διαφέρει στον μηχανισμό που χρησιμοποιείται για την απομόνωση της θεραπευτικής λειτουργίας μέχρι να προκληθεί η βλάβη. Τα συστήματα που βασίζονται στην ενσωμάτωση μικροκαψουλών, περιέχουν τον παράγοντα ίασης σε ξεχωριστές και διακριτές κάψουλες από μικρο έως νανο-διαστάσεις. Μόλις οι κάψουλες θραυτούν από τη βλάβη, την ρωγμή δηλαδή, ενεργοποιείται ο μηχανισμός αυτοϊασης μέσω της απελευθέρωσης, έγχυσης και αντίδρασης του παράγοντα αυτοϊασης στην περιοχή της βλάβης. Στην κατηγορία αυτή, υπάρχει μια και μοναδική ίαση καθώς μετά την απελευθέρωση ο τοπικός παράγοντας έχει εξαντληθεί.

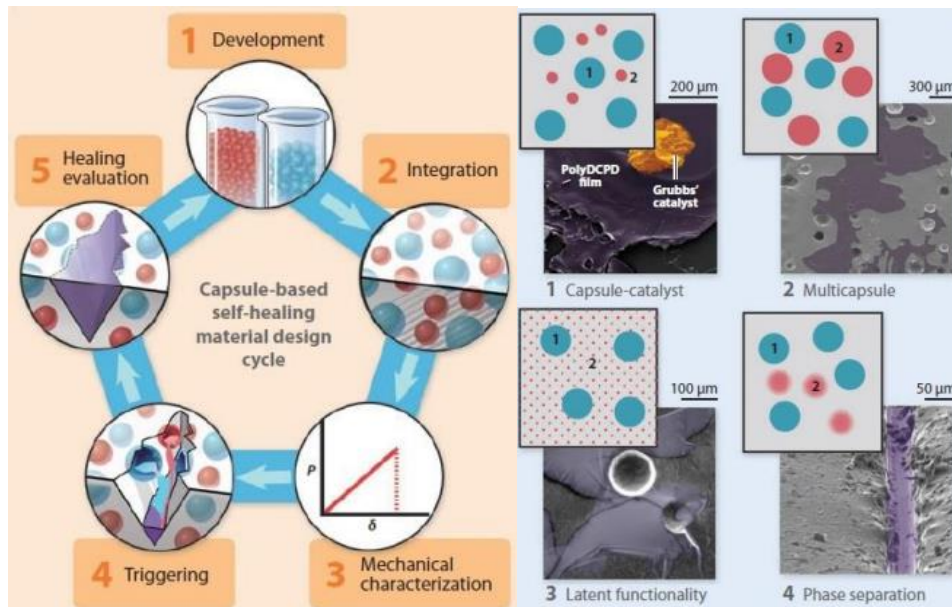
Στα συστήματα που έχουν ενσωματωμένα δίκτυα στο εσωτερικό τους, ο θεραπευτικός παράγοντας βρίσκεται απομονωμένος σε δίκτυα με τη μορφή τριχοειδών αγγείων ή κοίλων καναλιών, τα οποία μπορούν να διασυνδεθούν είτε μονοδιάστατα (1D), είτε σε δύο διαστάσεις (2D), είτε ακόμη και σε τρεις διαστάσεις (3D). Αφού το αγγειακό σύστημα έχει υποστεί βλάβη και η πρώτη μεταφορά του παράγοντα ίασης έχει ολοκληρωθεί, το δίκτυο μπορεί να ξαναγεμίσει από μια εξωτερική πηγή ή από ένα άλλο άθικτο αλλά συνδεδεμένο δίκτυο της περιοχής. Αυτή η ιδιότητα καθιστά τη μέθοδο αυτή ικανή για πολλαπλές τοπικές επουλώσεις. Στην κατηγορία των πολυμερών με εγγενείς ιδιότητες αυτοϊασης, δεν υπάρχει θεραπευτικός παράγοντας αλλά τα ίδια τα πολυμερή διαθέτουν μια «κρυμμένη» ικανότητα αυτοϊασης η οποία ενεργοποιείται από την πρόκληση βλάβης ή από ένα εξωτερικό ερέθισμα. Ο μηχανισμός αυτός βασίζεται στην κινητικότητα και εμπλοκή των αλυσίδων ενός μακρομορίου, στους αναστρέψιμους πολυμερισμούς, την τήξη των θερμοπλαστικών πολυμερών, τους δεσμούς υδρογόνου και σε ιοντικές αλληλεπιδράσεις. Λόγω του ότι κάθε μία από αυτές τις αντιδράσεις είναι αναστρέψιμες, είναι δυνατή η πολλαπλή ίαση των υλικών. [45] [46] [47]



Εικόνα 24: Απεικόνιση των τριών μεθόδων αυτό-ίασης σε πολυμερή.

(α) Μέθοδος με μικροκάψουλες, (β) Μέθοδος με δίκτυα & (γ) Τεχνική πολυμερών με εγγενείς ιδιότητες. [45]

Η ενσωμάτωση μικροκαψουλών σε υλικά αποτελεί τον τρίτο και τελευταίο τρόπο κατασκευής αυτό-ιάσιμων πολυμερικών υλικών. Η τεχνική αυτή βασίζεται στην απομόνωση ενός παράγοντα ίασης μέσα σε μια διακριτή μικρο-κάψουλα μέχρι την ρήξη της από την δημιουργία ρωγμής, ή βλάβης γενικά, έως την απελευθέρωση και μεταφορά του θεραπευτικού παράγοντα στο σημείο της βλάβης, με σκοπό την ενεργοποίηση του μηχανισμού ίασης.



Εικόνα 25: (α) Κύκλος σχεδιασμού αυτοϊάσιμου υλικού με ενσωματωμένες μικρο-κάψουλες, (β) Τα τέσσερα συστήματα παγίδευσης του παράγοντα ίασης και ο μηχανισμός ενεργοποίησής τους. [45]

2.5 Τεχνικές ενθυλάκωσης

Για την παρασκευή των μικρο-καψουλών έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές, όπως η επικάλυψη, ξήρανση με ψεκασμό, φυγοκεντρική εξέλαση και μέθοδοι γαλακτώματος. Στην παρούσα εργασία επικεντρωνόμαστε στην αναφορά και επεξήγηση των μεθόδων και απεικονίζονται περιληπτικά στον Πίνακα 2.

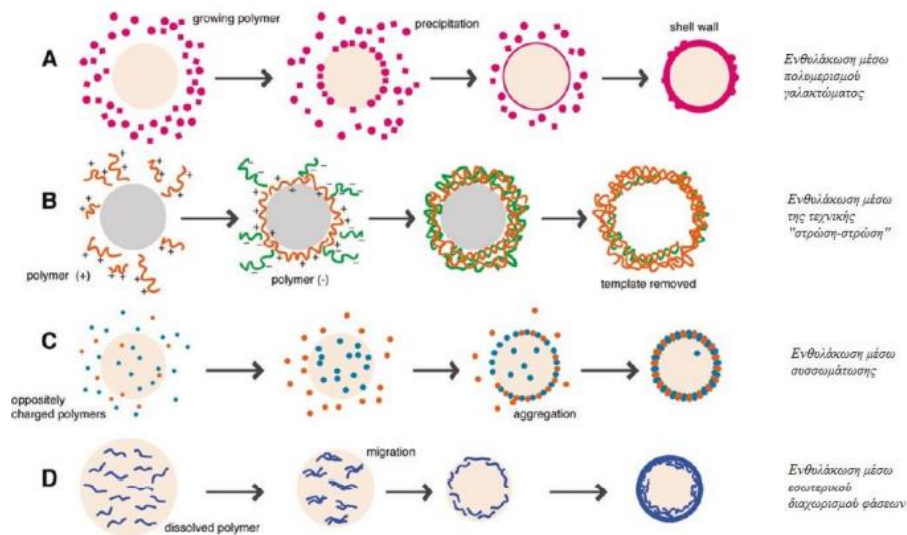
Κάθε μέθοδος έχει τα πλεονεκτήματα της για συγκεκριμένες εφαρμογές, οι οποίες εξαρτώνται από μια ποικιλία χαρακτηριστικών της κάψουλας. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι το πάχος και η διαπερατότητα του τοιχώματος, η χημική σύνθεση και η μηχανική ακεραιότητα του κελύφους και το μέγεθος της κάψουλας.

Επίσης, για την επιλογή της μεθόδου σημαντικό ρόλο παίζει επίσης και η ικανότητα εγκλεισμού συγκεκριμένων υλικών μέσα στην κάψουλα, εάν δηλαδή ο πυρήνας είναι υδατικός, οργανικός ή ανόργανος. Το υλικό του πυρήνα και η μέθοδος παρασκευής επηρεάζουν επίσης το σχήμα των καψουλών, κατά πόσο δηλαδή θα είναι σφαιρικές ή ελλειψοειδείς. Το τελικό σχήμα μιας κάψουλας επηρεάζεται και είναι αποτέλεσμα του σχήματος του σταγονιδίου του πρόδρομου υγρού στο γαλάκτωμα, το οποίο κι αυτό με τη σειρά του εξαρτάται από το ιζώδες και την επιφανειακή τάση του υγρού και την επιλογή των τασιενεργών που χρησιμοποιούνται για τη σταθεροποίηση των σταγονιδίων.

Πίνακας 2: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των τεσσάρων τεχνικών ενθυλάκωσης. [48]

ΜΕΘΟΔΟΣ	ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
<i>Πολυμερισμός Γαλακτώματος</i>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Τοίχωμα υψηλής αντοχής ✓ Μεγάλο εύρος σύνθεσης ✓ Λεπτό τοίχωμα ✓ Στενή κατανομή μεγέθους 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Δύσκολη ενθυλάκωση υδατικού πυρήνα ✓ Μη επαναφορτίσιμες ✓ Συγκεκριμένα επιφανειοδραστικά και πολυμερισμός ✓ Συχνά μεγάλη κατανομή μεγέθους
<i>Στρώση - Στρώση</i>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Συμβατή με υδατικά ή οργανικά υλικά πυρήνα ✓ Εύκολη ενσωμάτωση ✓ Εισαγωγή του υλικού του πυρήνα μετά την κατασκευή των καψουλών ✓ Μικρή κατανομή μεγέθους εάν τα σωματίδια που δημιουργούν τον πυρήνα έχουν ομοιόμορφο μέγεθος 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Δύσκολη κατασκευή ✓ Συχνά φτωχή δομική ακεραιότητα ✓ Δυσκολία ξηρής απομόνωσης ✓ Μερικοί πυρήνες απαιτούν ισχυρά οξέα για την παρασκευή τους

Συσσωμάτωση	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Εύκολη χρήση σε εφαρμογές χρόνο-αποδέσμευσης ή θερμικής αποδέσμευσης ✓ Εύκολη κατασκευή 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Χρήση υδροφοβικών πυρήνων μόνο ✓ Τοιχώματα χαμηλής αντοχής ✓ Μη επαναφορτίσιμες
Εσωτερικός Διαχωρισμός Φάσεων	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Τοίχωμα υψηλής αντοχής ✓ Χρησιμοποίηση πολυμερών πλούσιων σε άνθρακα ✓ Ιδανική εφαρμογή σε θερμικές απελευθερώσεις 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Περιορισμένες δυνατότητες ενεργοποίησης ✓ Μη επαναφορτίσιμες ✓ Υδρόφοβοι πυρήνες ✓ Περιορισμένοι συνδυασμοί πυρήνα-τοιχώματος



Εικόνα 26: Σχηματική σύνοψη των τεσσάρων τεχνικών ενθυλάκωσης. [49]

2.6 Εφαρμογές

Οι εφαρμογές των αυτοϊάσιμων υλικών είναι ιδιαίτερα ευρείς. Στο μέλλον θα έχουν μαζική επίδραση σε όλες τις βιομηχανίες, από την βιομηχανία αυτοκινήτων ως τη βιομηχανία παραγωγής ενέργειας. Με τη χρήση των αυτοϊάσιμων υλικών, θα είναι εφικτό να παραταθεί η διάρκεια ζωής των προϊόντων, να αυξηθεί η ασφάλεια και να μειωθεί το κόστος συντήρησης. Οι κυριότερες εφαρμογές, που ήδη έχουν αναπτυχθεί, είναι στη βιομηχανία αυτοκινήτων, στις κατασκευές, καθώς και στην αεροδιαστημική βιομηχανία. Επειδή τα αυτοϊάσιμα υλικά βρίσκονται σε πρώιμο στάδιο ανάπτυξης, το ερευνητικό ενδιαφέρον εστιάζει κυρίως στην ανάπτυξη των υλικών παρά στις εφαρμογές τους. Παρακάτω παρουσιάζονται υπαρκτές και πιθανές εφαρμογές των αυτοϊάσιμων υλικών. [50] [48]

Χαμηλού κόστους εφαρμογές

Σε γενικές γραμμές, αυτές οι εφαρμογές θα αναπτυχθούν πρώτα εξαιτίας του γεγονότος ότι η αυτοϊαση μπορεί να επιτευχθεί μέσω ενός γρήγορου κύκλου ανάπτυξης του προϊόντος, χρησιμοποιώντας υλικά και μηχανισμούς αυτοϊασης χαμηλού κόστους.

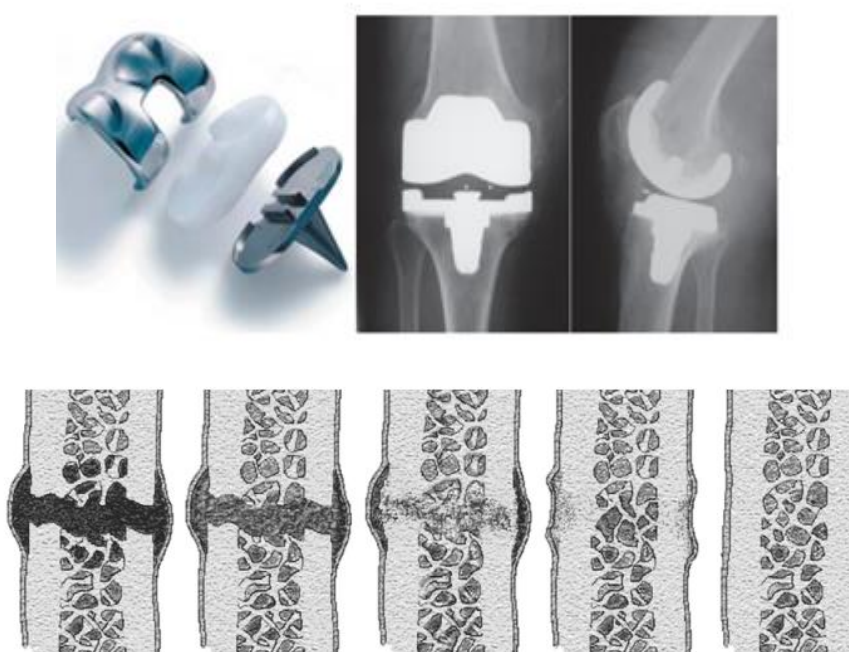
- **Ιατρική οδοντιατρική/ Τεχνητά μοσχεύματα**

Η ανάπτυξη καλών βιοσυμβατών αυτοϊασιμων σύνθετων υλικών μπορεί να παρατείνει αυτό το χρόνο. Μία άλλη εφαρμογή θα υπάρξει στην οδοντιατρική. Στην κατασκευή τεχνητών δοντιών και υλικών για σφραγίσματα, στα οποία η αυτοϊαση θα μπορούσε να παρατείνει το λειτουργικό χρόνο ζωής τους. Όλα αυτά τα υλικά θα έχουν μεγάλη ζήτηση, ανεξάρτητα από το κόστος τους. Η τεχνολογία αυτοϊασης μπορεί να προλαμβάνει προβλήματα που προκύπτουν από χαλασμένους βηματοδότες, από αντικαταστάσεις ισχίου και γόνατου, οδοντιατρικά υλικά και άλλα ιατρικά όργανα.

Η πρώτη αναφορά στην χρήση μικροκαψουλών έγινε από μια ερευνητική ομάδα από το Πανεπιστήμιο του Illinois (Urbana-Champaign). Η εργασίες της παραπάνω ερευνητικής ομάδας βασίστηκαν στη θραύση των σκελετικών δομών στα βιολογικά συστήματα που παρέχουν ένα εξαιρετικό μοντέλο για την ανάπτυξη μίας σύνθετης θεραπευτικής διαδικασίας στα δομικά υλικά [5]. Προκειμένου να θεραπευτεί ένα κόκκαλο, πρέπει να γίνει εναπόθεση θρεπτικών συστατικών και εμβρυονικών κυττάρων στο σημείο του σπασίματος και να περάσει επαρκής χρόνος ίασης μέχρι να αποθεραπευτεί το σπάσιμο. Η θεραπευτική διαδικασία αποτελείται από πολλαπλά στάδια εναπόθεσης και αναδόμησης του υλικού. Το δίκτυο των αγγείων στο οστό διαρρηγνύεται με το σπάσιμο του οστού, ξεκινώντας την αυτόνομη ίαση με την εναπόθεση των απαιτούμενων συστατικών για να γίνει η αναδόμηση του οστού. Βάσει των παραπάνω, δημιουργήθηκε ένα αυτοϊάσιμο πολυμερές υλικό, το οποίο μιμείται πολλά από τα χαρακτηριστικά των βιολογικών συστημάτων. [39] [51]

Στο υλικό ενσωματώνονται μικροκάψουλες, οι οποίες εμπεριέχουν θεραπευτικό παράγοντα και τον απελευθερώνουν όταν η ρωγμή, κατά την διάδοσή της, σπάει τις μικροκάψουλες. Ο πολυμερισμός του θεραπευτικού παράγοντα προκαλείται έπειτα από την επαφή του με έναν, ενσωματωμένο στη μήτρα του υλικού, καταλύτη και με αυτόν τον τρόπο επανενώνει τις επιφάνειες των ρωγμών. Κυρίως, ως θεραπευτικός παράγοντας, χρησιμοποιήθηκε το δικυκλοπενταδιένιο (DCPD), ένα εξαιρετικά σταθερό μονομερές, με μεγάλη διάρκεια ζωής, το οποίο εγκλείστηκε σε μικροκάψουλες με λεπτό κέλυφος, κατασκευασμένες από ουρία φορμαλδεΐδη (UF). Ένα μικρό πλήθος από μικροκάψουλες διασκορπίστηκαν σε μία κοινή εποξική ρητίνη μαζί με καταλύτη Grubbs ROMP, έναν φυσικό καταλύτη που παραμένει ενεργός και μετά την εκκίνηση της αντίδρασης πολυμερισμού. Οι εμβυθισμένες μικροκάψουλες φαίνεται ότι διαρρηγνύονται με την παρουσία ρωγμής και απελευθερώνουν το μονομερές DCPD στις επιφάνειες της ρωγμής. Η επαφή με τον εμβυθισμένο καταλύτη Grubbs ενεργοποιεί τον πολυμερισμό του DCPD και συγκολλεί τις επιφάνειες της ρωγμής. Στην Εικόνα 30 παρουσιάζονται φωτογραφίες από τη χρήση αυτοϊασιμου

πολυμερούς υλικού σε οστικό εμφύτευμα στο γόνατο καθώς επίσης και τα στάδια αναδόμησης του οστού. [43] [51] [52]



Εικόνα 27: Χρήση αυτοϊάσιμου πολυμερούς υλικού σε οστικό εμφύτευμα στο γόνατο και τα στάδια αναδόμησης του οστού. [51]

- **Αεροναυπηγική / Διαστημικές εφαρμογές**

Η αύξηση του χρόνου ζωής ενός διαστημόπλοιου θα είχε ως αποτέλεσμα πιο μακροχρόνιες αποστολές στο ηλιακό μας σύστημα, ακόμα και εκτός αυτού. Παρατείνοντας δηλαδή το χρόνο χρήσης ενός δορυφόρου που έχει τεθεί σε τροχιά γύρω από τη γη, θα μείωνε σημαντικά το κόστος αποστολής. Η δημιουργία δορυφόρων κατασκευασμένων από ελαφρύ αυτοϊάσιμο πολυμερές υλικό, αντί από μέταλλα, είναι μία πολύ αποτελεσματική λύση για τη μείωση του κόστους. Τέλος, η ασφάλεια των αεροπλάνων και των διαστημόπλοιων μπορεί να βελτιωθεί με τη χρήση αυτοϊάσιμων δομικών στοιχείων.

- **Αθλητικός εξοπλισμός**

Η τεχνολογία αυτοϊασης μπορεί να βελτιώσει την ποιότητα των προϊόντων, όπως . εξοπλισμό ψαρέματος, ρακέτες του τένις, κράνη και άλλα προστατευτικά εξαρτήματα, βάρκες και σανίδες του surf, σκι και άλλους αθλητικούς εξοπλισμούς.

- **Ηλεκτρονικά**

Σύνθετα πολυμερή πίνακα ηλεκτρικού κυκλώματος και ηλεκτρονικά εξαρτήματα μπορεί να είναι πιο ασφαλή από μηχανικές και ηλεκτρικές αστοχίες, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της αυτοϊασης.

Υψηλού κόστους εφαρμογές

- **Βαφές αυτοκινήτων**

Η αυτοϊαση θα μπορούσε αναμφίβολα να είναι φθηνότερη από το ξαναβάψιμο, εφόσον το ζήτημα του κόστους είναι ένας βασικός παράγοντας. Ένα από τα πρώτα εμπορικά αυτοϊάσιμα υλικά, παρουσιάστηκε το Δεκέμβριο του 2005 από τη NISSAN και ήταν το «Scratch Guard Coat». Το «Scratch Guard Coat» περιέχει μία πρόσφατα αναπτυγμένη ρητίνη με μεγάλη ελαστικότητα που αποτρέπει τις εκδορές από το να επηρεάζουν και τις εσωτερικές στρώσεις της βαφής του αυτοκινήτου. Δηλαδή μία επιφάνεια του αυτοκινήτου με εκδορές, θα αποκτήσει και πάλι την αρχική της κατάσταση σε οποιοδήποτε σημείο της, μέσα σε μία μέρα έως μία βδομάδα. Ο χρόνος ίασης της βαφής εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το βάθος της εκδοράς. Επιπλέον, η βαφή είναι υδροφοβική. Ενώ η σύνθεση και η θεραπευτική αρχή δεν έχουν ανακοινωθεί, ο μηχανισμός ίασης είναι σαφές ότι είναι ένας από αυτούς που έχουμε αναφέρει παραπάνω.



Εικόνα 28: Το «Scratch Guard Coat». [53]

- **Κατασκευές πολιτικού μηχανικού**

Έχουν γίνει αρκετές προσπάθειες για την χρήση της αυτοϊασης σε κατασκευές από σκυρόδεμα χρησιμοποιώντας ως θεραπευτικό παράγοντα το ασβεστοκονίαμα. Επίσης, για παράδειγμα, οι αυτοϊάσιμες επικαλυπτικές στρώσεις σε χαλύβδινα κατασκευαστικά στοιχεία, όπως αυτά που χρησιμοποιούνται στις γέφυρες, είναι μια νέα χρήση της αυτοϊασης σε κατασκευές. Ο μηχανισμός ίασης δεν εστιάζει στην ανάκτηση των μηχανικών ιδιοτήτων της επικαλυπτικής στρώσης, αλλά κυρίως στην προστασία του υλικού από τη σκουριά. Αυτό βοηθάει στη διατήρηση των αρχικών μηχανικών ιδιοτήτων των βαμμένων χαλύβδινων κατασκευών. Ο μηχανισμός λειτουργίας των αυτοϊάσιμων βαφών είναι η απελευθέρωση ενός θεραπευτικού, αντιδιαβρωτικού μείγματος που εμπεριέχεται στις μικροκάψουλες της βαφής, όταν αυτές φθαρούν. [54] [55]

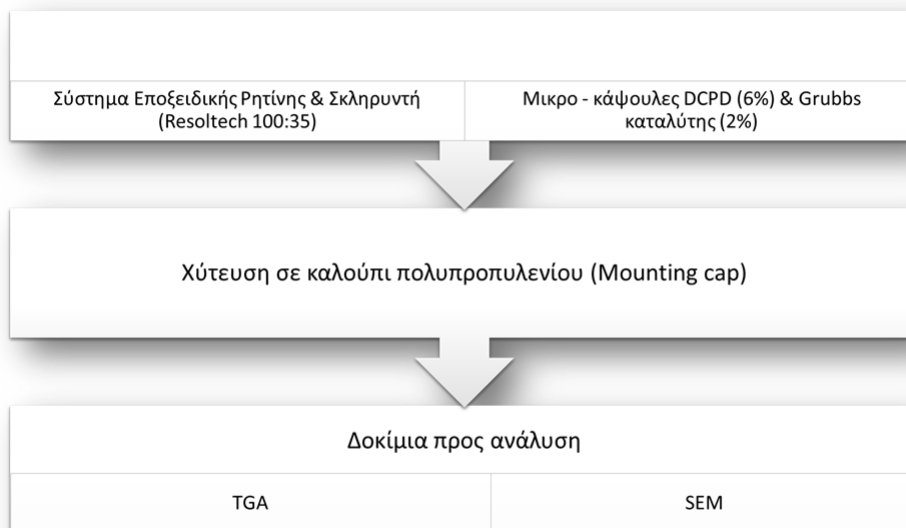
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 3. Σκοπός εργασίας

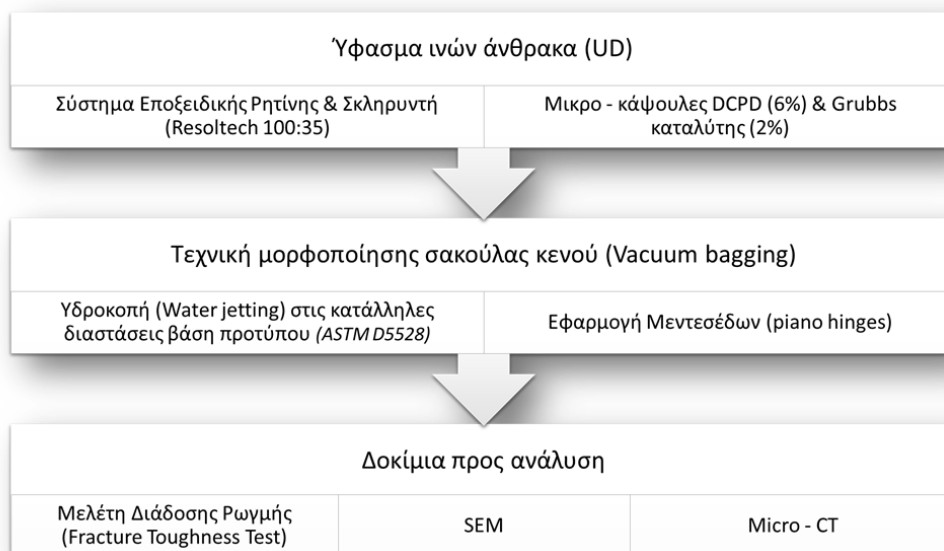
Τα σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα έχουν αποδειχτεί πως είναι από τα πιο κατάλληλα και αξιόπιστα υλικά σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών, λόγω των πολύ καλών μηχανικών τους ιδιοτήτων. Παρόλα αυτά τα σύνθετα υλικά έχουν την τάση να αστοχούν στην διεπιφάνεια μεταξύ ίνας και μήτρας λόγω ασθενούς πρόσφυσης. Ένας ευρύς αριθμός ερευνών έχει γίνει για να ελαττώσουν έως και να εξαλείψουν αυτό το φαινόμενο. Η προσθήκη μικροκαψουλών έχει ευρέως χρησιμοποιηθεί από ερευνητές προκειμένου να επιτευχθεί ο μηχανισμός αυτοϊασης υλικών.

Σκοπός της εργασίας είναι η ανάπτυξη και η βελτιστοποίηση μεθόδων αποτίμησης αυτοϊασης συνθέτων υλικών εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένα με ίνες άνθρακα και ο έλεγχος της διαστρωματικής αντοχής τους, μέσω της ενέργειας που απαιτείται για την διάνοιξη ρωγμής. Αρχικά, κατασκευάστηκαν δοκίμια εποξειδικής ρητίνης με κάψουλες κελύφους PUF, πυρήνα DCPD και καταλύτη Grubbs. Για την μελέτη της αυτοϊασης και της λειτουργικότητας των καψουλών έγιναν αναλύσεις μέσω των τεχνικών της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA). Επιπλέον, κατασκευάστηκαν δοκίμια στα οποία χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα μια εμπορική εποξειδική ρητίνη δύο συστατικών (ρητίνη – σκληρυντής) και ως μέσο ενίσχυσης ένα εμπορικό ύφασμα ινών άνθρακα. Στα σύνθετα υλικά έγινε προσθήκη μικροκαψουλών σε ποσοστό 6% και καταλύτη Grubbs σε ποσοστό 2% κατά βάρος. Η τεχνική μορφοποίησης των δοκιμίων που επιλέχθηκε είναι με σακούλα κενού (vacuum bagging). Τα δοκίμια αξιολογήθηκαν μέσω της δοκιμής διάδοσης ρωγμής (Fracture Toughness Test) και διερευνήθηκαν ως προς την επιφάνεια θραύσης μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM). Τέλος, οι εσωτερικές δομικές πληροφορίες των δοκιμίων παρατηρήθηκαν και συλλέχθηκαν από τον αξονικό μικροτομογράφο, SkyScan 1272.

Ακολουθούν τα διαγράμματα ροής για την κατασκευή και τον χαρακτηρισμό των δοκιμίων.



Σχήμα 1: Κατασκευή και χαρακτηρισμός συνθέτων δοκιμίων χωρίς ενίσχυση.



Σχήμα 2: Κατασκευή και χαρακτηρισμός δοκιμίων CFRP.

Κεφάλαιο 4. Χαρακτηρισμός δοκιμίων

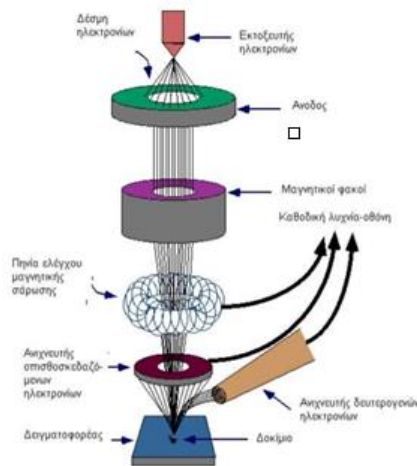
4.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

4.1.1 Αρχή λειτουργίας:

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπίων περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2μm. Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000x. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίον αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης [56].

4.1.2 Οργανολογία

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

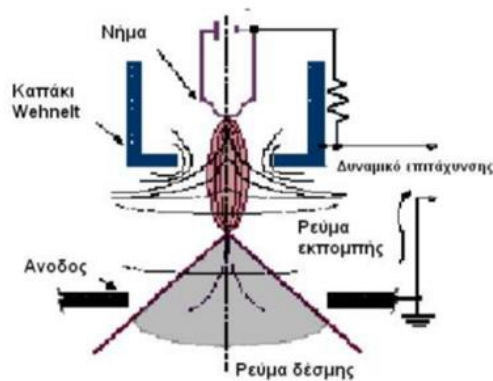


Εικόνα 29: Οργανολογία SEM. [56]

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

1. Σχηματισμός δέσμης ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
2. Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς, και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μια λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος
3. Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης-δείγματος καταγράφονται από τους αιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα. [57]

Τα ηλεκτρόνια παράγονται συνήθως από νήμα βολφραμίου, το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα (filament current). Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται δυναμικό $\sim 0.1-30$ KV (accelerating voltage). Η άνοδος, που είναι θετική, δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να κατευθύνει και να επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, ελέγχει δηλαδή την ενέργειά τους. Καθώς αυξάνεται το ρεύμα του νήματος, φθάνει σε ένα σημείο που δεν εκπέμπονται πλέον άλλα ηλεκτρόνια. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται κορεσμός του νήματος (filament saturation). Αν το ρεύμα του νήματος αυξηθεί επιπλέον, έχουμε υπερθέρμανση και εξάχνωση του βολφραμίου. Ακόμα όμως και στο σημείο κορεσμού, μέρος του βολφραμίου εξαχνώνεται και γι' αυτό με την πάροδο του χρόνου το νήμα λεπταίνει.



Εικόνα 30: Πηγή ηλεκτρονίων SEM. [56]

Ο αριθμός ηλεκτρονίων στην δέσμη ορίζεται σαν ρεύμα εκπομπής (emission current). Καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος (filament tip) και του ανοίγματος που υπάρχει στο διάφραγμα (Wehnelt cap aperture). Όσο πιο κοντά είναι τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια έλκονται και τόσο μεγαλύτερο γίνεται το ρεύμα εκπομπής. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπίκνωσης (condenser lens) που τα μετατρέπει σε δέσμη (Στάδιο απομεγέθυνσης). Η ισχύς αυτού του φακού καθορίζει την διάμετρο της δέσμης (spot size). Άλλοι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί ελέγχουν την εστίαση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του δείγματος. [58]

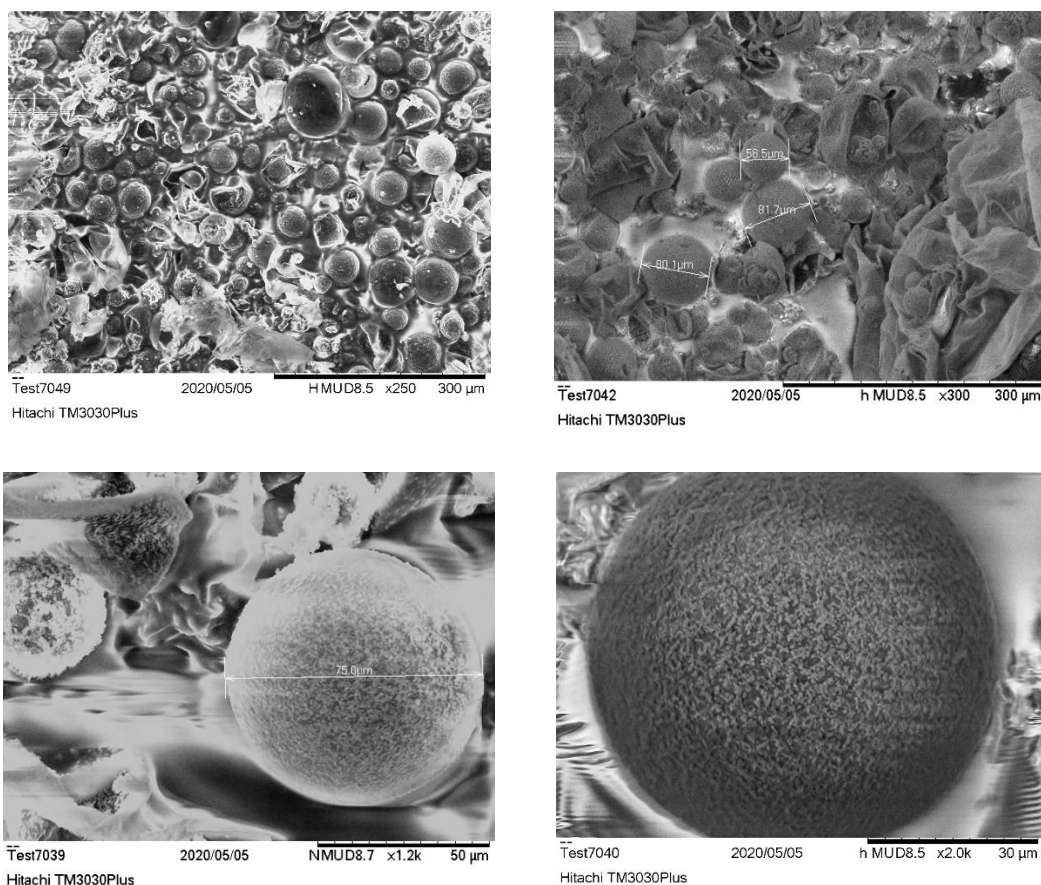
4.1.3 Σύστημα κενού και σύστημα ανίχνευσης

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

Το σύστημα αυτό περιλαμβάνει τους διαφόρους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση-παρουσίαση-καταγραφή). Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων όπως ο ανιχνευτής Everhart – Thornley (ETD), ο ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD), ο ανιχνευτής αερίου (Gaseous Electron Detector GED), ο ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE), καθώς και ο ανιχνευτής διόδου λιθίου – πυριτίου (SiLi), με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά ακτίνων - X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS). [59]

4.1.4 Αποτελέσματα - σχόλια

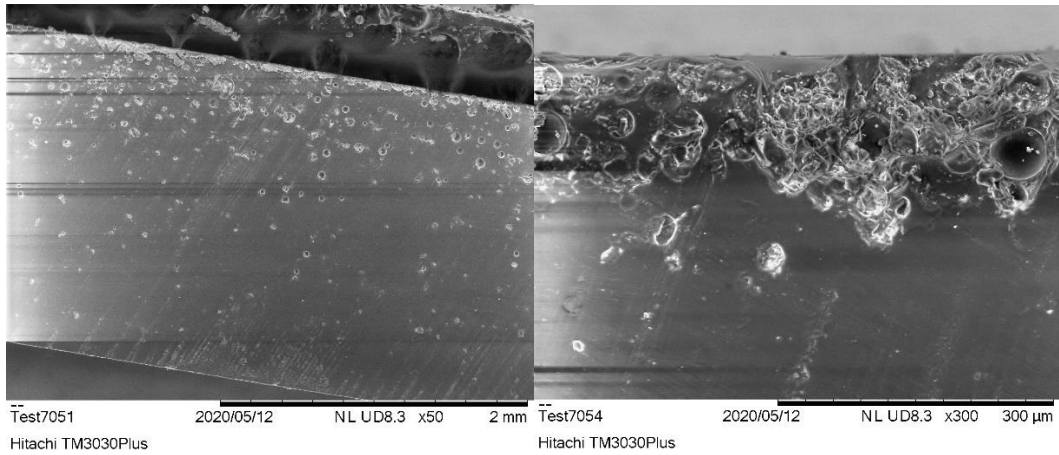
Σε πρώτο στάδιο έγινε ο έλεγχος μέσω της τεχνικής Scanning Electron Microscopy (SEM) για την ακεραιότητα και την επιφανειακή μορφολογία των εργαστηριακά κατασκευασμένων μικροκαψουλών. Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των μικροκαψουλών PUF/DCPD απεικονίζεται στο Σχήμα 3. Οι μικροκάψουλες S-H (διάμετρος 25-90 μm) φαίνεται να έχουν διατηρήσει την ακεραιότητά τους, ωστόσο ορισμένες από αυτές έχουν σπάσει, απελευθερώνοντας το DCPD (Σχήμα 3b). Η επιφάνεια των μικροκαψουλών φαίνεται (Σχήμα 3d) να έχει μια τραχύτητα, γεγονός το οποίο είναι θεμιτό, καθώς επιτυγχάνεται καλύτερη πρόσφυση στην εποξειδική μήτρα.



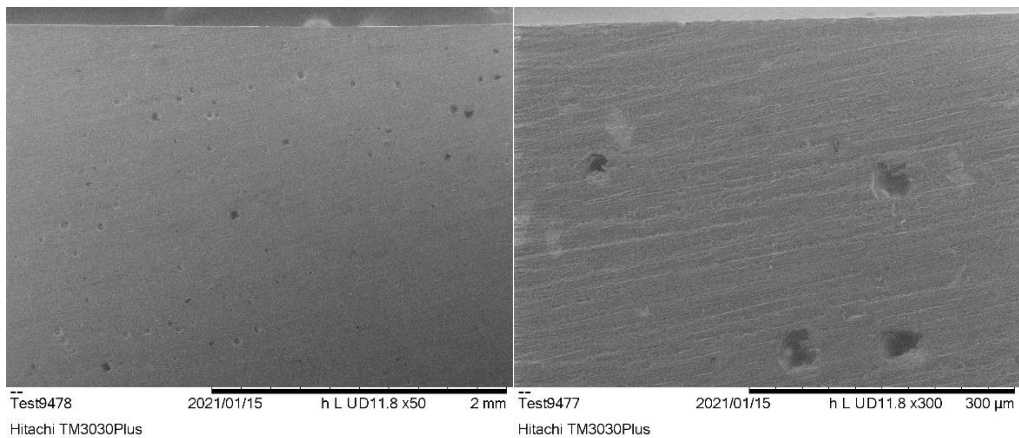
Σχήμα 3: Παρατήρηση μέσω SEM των εργαστηριακά παραγόμενων μικροκαψουλών PUF/DCPD.

Στο δεύτερο στάδιο πειραμάτων μέσω SEM, κατασκευάστηκαν ενδεικτικά δοκίμια με δυο είδη εποξειδικών ρητινών και ελέγχθηκαν με σκοπό την ορθότερη επιλογή συστήματος. Στο Σχήμα 4 μέσω της ανάλυσης SEM παρουσιάζονται τα δοκίμια με την εποξειδική ρητίνη Araldite LY 556, ενώ στο Σχήμα 5 με την ρητίνη Resoltech 1050, η οποία σκληραίνει στους 25 $^{\circ}\text{C}$. Παρατηρήθηκε ότι, μετά από σκλήρυνση στους 120 $^{\circ}\text{C}$ (Araldite) οι μικροκάψουλες συγκεντρώνονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος και η πλειονότητα αυτών έχει υποστεί ρήξη. Είναι προφανές

ότι οι υψηλές θερμοκρασίες σκλήρυνσης της ρητίνης Araldite καθιστούν τις μικροκάψουλες μη λειτουργικές, όπως φαίνεται στην Σχήμα 4b με τάση σχηματισμού συσσωματωμάτων στην επιφάνεια του δοκιμίου. Αντιθέτως, τα σύνθετα με την ρητίνη Resoltech που σκληραίνει σε θερμοκρασία δωματίου διατηρούν την ακεραιότητά τους και είναι ομοιόμορφα διασπαρμένα (Σχήμα 5b).



Σχήμα 4: Φωτογραφίες SEM της ρητίνης Araldite LY 556.



Σχήμα 5: Φωτογραφίες SEM της ρητίνης Resoltech 1050.

4.2 Θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA)

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) είναι μια μέθοδος με την οποία καταγράφεται συνεχώς η μεταβολή της μάζας μιας ουσίας κατά τη διάρκεια της θέρμανσης ή της ψύξης ή κατά την ισόθερμη θέρμανση σε μια σταθερή θερμοκρασία. Προσδιορίζεται η μεταβολή του βάρους, λόγω κάποιας μεταβολής στις ιδιότητες του υλικού, σε σχέση με τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σε ατμόσφαιρα αέρα ή αδρανούς αερίου, όπως είναι Άζωτο, Αργό ή Ήλιο και η μάζα καταγράφεται σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. [60]

4.2.1 Οργανολογία:

Τα κύρια εξαρτήματα του χρησιμοποιούμενου εξοπλισμού, που αποκαλείται θερμοζυγός, είναι ένας καταγραφέας ισορροπίας, ένας φούρνος, ένας προγραμματιστής θερμοκρασίας, ένας δειγματοφορέας, ένας στεγανός χώρος για την εξασφάλιση της απαραίτητης ατμόσφαιρας και ένα μέσο για καταγραφή και επίδειξη των δεδομένων. Η ευαισθησία του ζυγού είναι συνήθως περίπου ένα μικρογραμμάριο, με μια συνολική ικανότητα ζύγισης μερικών εκατοντάδων χιλιοστογράμμων (mg). Μια χαρακτηριστική περιοχή λειτουργίας για το φούρνο είναι η 0 - 1000°C, με ρυθμούς θέρμανσης μέχρι τους 100°C/min. Αξίζει να δώσουμε μεγάλη προσοχή στη ποιότητα της ατμόσφαιρας του φούρνου, ιδιαίτερα στη δυνατότητα εφαρμογής μιας αδρανούς ατμόσφαιρας (oxygen - free). Είναι χρήσιμο επίσης να είναι σε θέση, η φύση της ατμόσφαιρας να αλλάξει γρήγορα. Επιπλέον, πρέπει να εξετάζεται η συμβατότητα μεταξύ των υλικών κατασκευής του οργάνου και του δείγματος, συμπεριλαμβανομένων και των προϊόντων αποσύνθεσης του τελευταίου, αλλά και της ατμόσφαιρας. Τα υλικά των δειγματοφορέων, περιλαμβάνουν το αλουμίνιο, τον λευκόχρυσο, το πυρίτιο και την αλουμίνα. Η ένδειξη της θερμοκρασίας του δείγματος γίνεται από ένα θερμοηλεκτρικό ζεύγος που βρίσκεται κοντά στο δείγμα.

Πολλοί παράγοντες επηρεάζουν τη μορφή της καμπύλης TGA, που σχετίζονται τόσο με το δείγμα όσο και με το όργανο, όπως είναι ο ρυθμός θέρμανσης, η μάζα και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του δείγματος. Τα φαινόμενα όπως, το μέγεθος των σωματιδίων του υλικού του δείγματος, ο τρόπος με τον οποίο συσκευάζονται, η μορφή του δοχείου και η ταχύτητα ροής, αλλά και το είδος του αερίου της ατμόσφαιρας, μπορούν επίσης να επηρεάσουν στην μορφή της καμπύλης. [61]

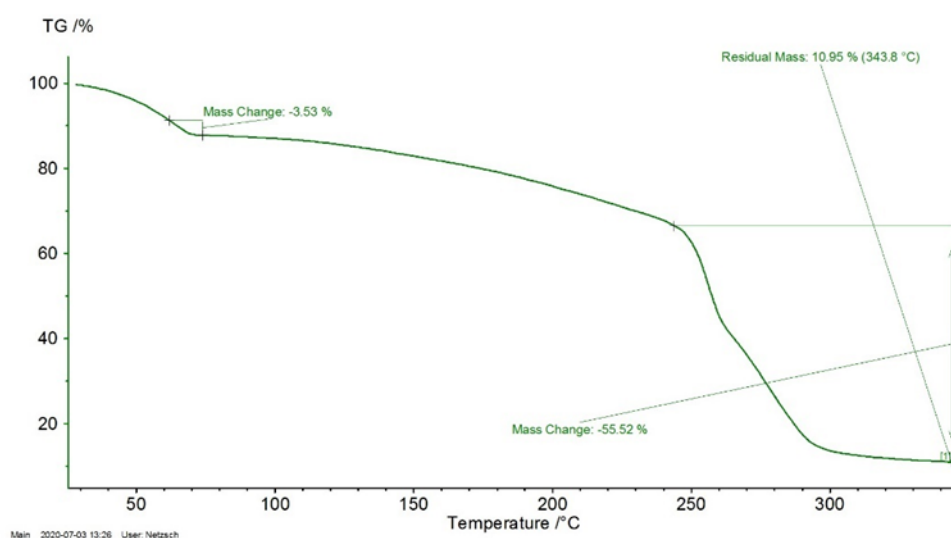
4.2.2 Αποτελέσματα - σχόλια

Οι θερμικές ιδιότητες των μικροκαψουλών μελετήθηκαν μέσω της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA) με σκοπό την επιβεβαίωση των προηγούμενων ευρημάτων.

Η θερμική συμπεριφορά των μικροκαψουλών (30mg) χαρακτηρίστηκε μέσω θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης χρησιμοποιώντας την συσκευή TGA (STA 449 F5 Jupiter), με ρυθμό θέρμανσης 20°C/min σε ατμόσφαιρα αζώτου (50ml/min) και 30 mg μικροκαψουλών. Πριν από τη μέτρηση, το όργανο βαθμονομήθηκε τόσο για θερμοκρασία όσο και για ευαισθησία.

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με το *ISO 11358* [62]. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 6 έδειξαν ότι η πρώτη απώλεια μάζας του υλικού στην περιοχή 80-90°C, που θα μπορούσε να αποδοθεί στην εξάτμιση του νερού, της ελεύθερης φορμαλδεΐδης [63], στην αποδόμηση του PUF και στην απελευθέρωση κάποιων μονομερών που ενδεχομένως να μην έχουν αντιδράσει ακόμα [64]. Αυτό το φαινόμενο εντείνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας από τη δεύτερη κορυφή αποικοδόμησης, στην περιοχή των 240-250°C, που θα μπορούσε να αποδοθεί στην αποικοδόμηση του κελύφους (PUF) [65] και στην εξάτμιση του DCPD λόγω αντιδράσεων πολυσυμπύκνωσης. Ακόμα αντιστοιχίζεται στην παραγωγή απαιριών και εξάτμιση διαφόρων παραγώγων της ουρίας και των μεθυλαμίνων [66]. Συνεπώς, από το γράφημα καταλαβαίνουμε ότι, οι κάψουλες PUF/DCPD ήταν σταθερές μέχρι την αποικοδόμηση του κελύφους PUF και μετά ακολουθεί η απελευθέρωση του θεραπευτικού παράγοντα (DCPD).

Λαμβάνοντας υπόψη την προαναφερθείσα έρευνα, καθώς επίσης και μέσω της ανάλυσης που παρατηρήθηκαν από τα πειράματα μέσω του SEM, επιλέχθηκε το σύστημα ρητίνης Resoltech 1050 που σκληραίνει σε θερμοκρασία δωματίου.



Σχήμα 6: Μετρήσεις θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA) στις θερμικές ιδιότητες των PUF/DCPD καψουλών.

Κεφάλαιο 5. Μορφοποίηση σύνθετων υλικών

5.1 Πρώτες ύλες

Στην συγκεκριμένη έρευνα επιλέχθηκε ένα σύστημα ρητίνης το οποίο αγοράστηκε από την εταιρεία Resoltech (Rousset, Γαλλία) που σκληραίνει σε 5 ώρες στους 25°C και πλήρη σκλήρυνση μέσα σε 14 ημέρες. Η ρητίνη Resoltech 1050 είναι ένα σύστημα εποξειδικής ρητίνης και σκληρυντή, με αναλογία ανάμιξης 100 ανά βάρος εποξειδικής ρητίνης με 35 ανά βάρος σκληρυντή 1054S.

Ως ενισχυτικό υλικό, χρησιμοποιήθηκε ύφασμα μονής διεύθυνσης C415 (FIBREMAX, Λονδίνο, Αγγλία), με PYROFIL™ TR50S 12K (Grafil, Coventry, UK) (κατανομή βάρους 92%, ονομαστικό βάρος 415g/m²) και γυαλί ως οριζόντιο συγκρατητικό ύφανσης στις ίνες άνθρακα. Ακόμα, ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε ο Grubbs ο οποίος αγοράστηκε από τη εταιρεία Sigma Aldrich (USA). Τέλος, χρησιμοποιήθηκε ο εξοπλισμός έγχυσης κενού από την EASY COMPOSITES Ltd. (UK).

5.2 Εργαστηριακός εξοπλισμός

Για την παρασκευή των συνθέτων δοκιμίων χρησιμοποιήθηκε ο εξοπλισμός του εργαστηρίου. Πιο συγκεκριμένα, έγινε χρήση του αναλυτικού ζυγού ακριβείας, για την ζύγιση των ποσοτήτων του συστήματος ρητίνης – σκληρυντή και της ποσότητας των μικροκαψουλών DCPD και του καταλύτη Grubbs. Ο μηχανικός αναδευτήρας έκανε τις αναμίξεις για καλή ομογενοποίηση του παραπάνω μίγματος. Στα πλαστικά δοκίμια έγινε χρήση ειδικών καλουπιών από πολυπροπυλένιο (mounting cups), ενώ στα σύνθετα δοκίμια η μορφοποίηση έγινε μέσω της τεχνική με σακούλα κενού. Για την κατασκευή των σύνθετων panel χρησιμοποιήθηκαν, η αντλία κενού η οποία δημιουργεί το κενό που «τραβάει» τον αέρα από τη σακούλα κενού αρχικά, και ύστερα διατηρεί το κενό κατά τη μορφοποίηση του συνθέτου, η παγίδα ρητίνης με τη βαλβίδα και το μανόμετρο ώστε να συλλέγει την περίσσεια της ρητίνης. Ακόμα, η κολλητική ταινία κενού χρησιμοποιήθηκε για τη συγκόλληση της σακούλας κενού με το καλούπι μορφοποίησης, οι σωλήνες κενού οι οποίοι αντέχουν την πίεση του κενού επιτρέποντας τη ροή της ρητίνης για τη μορφοποίηση. Επιπροσθέτως, έγινε χρήση του υφάσματος αποκόλλησης (peel-ply) το οποίο δημιουργεί μια επιφάνεια η οποία απορροφά την περίσσεια της ρητίνης, και όταν αφαιρεθεί από το σύνθετο μετά το πέρας της μορφοποίησης δημιουργεί τραχεία επιφάνεια. Τέλος, χρησιμοποιήθηκε η σακούλα κενού δηλαδή το πλαστικό φιλμ το



Εικόνα 31: Εργαστηριακός εξοπλισμός.

οποίο εμφανίζει εξαιρετική πρόσφυση με την κολλητική ταινία, και βοηθά στη διατήρηση του κενού.

5.3 Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Εξίσου για τα CFRP και για τα σύνθετα δοκίμια χωρίς ενίσχυση, παρασκευάστηκε το μείγμα που περιείχε εποξειδική ρητίνη, μικροκάψουλες PUF/DCPD και καταλύτη Grubbs. Οι κάψουλες PUF/DCPD σε αναλογία 8,1% κατά βάρος προστέθηκαν στην εποξειδική ρητίνη και αναδεύτηκαν χρησιμοποιώντας τον μηχανικό αναδευτήρα με τις τρεις λεπίδες της προπέλας, διαμέτρου 40mm. Επιλέχθηκαν να ερευνηθούν διαφορετικές διαδικασίες με σκοπό την καλύτερη διασπορά των DCPD καψουλών (6%) και του καταλύτη Grubbs (2%) μέσα στο σύστημα της ρητίνης. Η τρεις μέθοδοι είναι:

1. Ultrasonic
2. Probe
3. Μηχανική Ανάδευση

Με την μηχανική ανάδευση επιτυγχάνεται η καλή διασπορά και για το λόγο αυτό επιλέχθηκε και σαν τεχνική έναντι των δύο άλλων. Στην περίπτωση του Ultrasonic, και η διασπορά μέσω ηχοβολέα (Probe) αποφεύχθηκαν λόγω αναφορών στην υπάρχουσα βιβλιογραφία ότι αυτές οι τεχνικές μπορούν να αποβούν καταστροφικές για την ακεραιότητα του κελύφους των μικρο-καψουλών. [67] Παρατηρήθηκε ότι στην περίπτωση του Ultrasonic δεν μπορούσε να υπάρχει πλήρης έλεγχος των συχνοτήτων των υπερήχων με συνέπεια οι DCPD κάψουλες να σπάνε και να χάνουν την λειτουργικότητά τους. Στην περίπτωση του Probe, υπήρξε ο έλεγχος της έντασης των υπερήχων όμως διαπιστώθηκε απότομη αύξηση της θερμοκρασίας του μίγματος με συνέπεια οι DCPD κάψουλες να χάνουν την ακεραιότητά τους. Τέλος, στην περίπτωση της μηχανικής ανάδευσης, στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν οι κάψουλες διατηρούσαν το σχήμα τους και την λειτουργικότητά τους και δεν παρατηρήθηκαν συσσωματώματα. Η διαδικασία διασποράς ήταν μια επαναληπτική διαδικασία για την επίτευξη μιας πιο ομοιογενούς διασποράς καψουλών, καθώς και για τη μείωση του μέσου μεγέθους τους. Η διαδικασία περιλαμβάνει:

- (i) Μηχανική ανάδευση στους 300 rpm για 10 min,
- (ii) Μηχανική ανάδευση στους 600 rpm για 10 min,
- (iii) Μηχανική ανάδευση στους 1000 rpm για 10 min
- (iv) 2,7% κατά βάρος προσθήκη καταλύτη Grubbs και μηχανική ανάμιξη στις 450 rpm για 10 λεπτά
- (v) προσθήκη εποξειδικού σκληρυντικού με αναλογία 100:35 και ανάδευση μέχρι το μίγμα να γίνει ομοιογενές

Μετά από πλήρη διασπορά, το ομοιογενές μίγμα μεταφέρθηκε σε θάλαμο χαμηλού κενού, προκειμένου να απομακρυνθεί ο εγκλωβισμένος αέρας, που προκλήθηκε από τη μηχανική ανάδευση. Στη συνέχεια το μίγμα χρησιμοποιήθηκε είτε για την

κατασκευή των CFRPs, είτε των συνθέτων χωρίς ενίσχυση. Τα σύνθετα δοκίμια χωρίς ενίσχυση κατασκευάστηκαν με το προαναφερθέν μίγμα με χύτευση σε ένα ανοιχτό καλούπι πολυπροπυλενίου (mounting cap - FixiForm, Struers, USA).

5.3.1 Κατασκευή δοκιμών

5.3.1.1 Σύνθετα δοκίμια χωρίς ενίσχυση

Με τις προαναφερθείσες διαδικασίες επιλογής διασποράς και συστήματος ρητίνης, κατασκευάστηκαν δοκίμια μίγματος ρητίνης Resoltech σε αναλογία 100:35, με μικροκάψουλες PUF/DCPD και καταλύτη Grubbs σε αναλογίες 6% και 2% αντίστοιχα. Έγινε καλή διασπορά του μίγματος και αποχύθηκε σε ανοιχτό καλούπι από πολυπροπυλένιο και αφέθηκαν για μια εβδομάδα στους 25°C για σκλήρυνση και μετά – σκλήρυνση.

5.3.1.2 CFRP δοκίμια

Τα σύνθετα panel κατασκευάστηκαν μέσω της τεχνικής μορφοποίησης vacuum bagging. Κατασκευάστηκε panel αναφοράς χωρίς μικροκάψουλες και καταλύτη (pristine δοκίμια) για σύγκριση και ένα δεύτερο panel με τα υπό διερεύνηση υλικά εποξειδικής ρητίνης με κάψουλες και καταλύτη όπως προαναφέρθηκε. Η διαδικασία κατασκευής ξεκινά με την εφαρμογή κεριού απελευθέρωσης υψηλής θερμοκρασίας, η οποία χρησιμοποιείται για τη διευκόλυνση της απομάκρυνσης του συνθέτου μετά τη σκλήρυνση. Δώδεκα στρώματα υφάσματος UD στοιβάζονται εμποτισμένα με το εποξειδικό μείγμα, με ένα στρώμα φιλμ πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE) πάχους 56μm μεταξύ της 6^{ης} και της 7^{ης} στρώσης για να οριστεί η προ-ρωγή. Το σύστημα σφραγίζεται τοποθετώντας όλα τα απαραίτητα φύλλα, όπως το ύφασμα αναπνοής (breather fabric) το οποίο απορροφά περίσσεια ρητίνης, το peel ply το οποίο εξυπηρετεί στην επιτυχημένη αποκόλληση όλων των στρώσεων που τοποθετούνται πάνω από τα υφάσματα ινών άνθρακα και την σακούλα κενού (vacuum bag). Η τελευταία στρώση της διάταξης είναι η σακούλα κενού (vacuum bag), η οποία και σφραγίζει την όλη διάταξη και δεν επιτρέπει στον αέρα να εισέλθει στο καλούπι. Κατόπιν όλης αυτής της προεργασίας, θα πρέπει να γίνει μια εσοχή στην σακούλα κενού, στην οποία θα συνδεθεί η παγίδα της ρητίνης η οποία με την σειρά της θα επικοινωνεί με την αντλία κενού. Με αυτόν τον τρόπο, επιτυγχάνεται η άντληση όλου του αέρα που έχει εγκλωβιστεί ανάμεσα στα στρώματα του υφάσματος, ενώ η παγίδα αποσκοπεί στην προστασία της αντλίας κενού από την εξερχόμενη ρητίνη κατά της διεργασία της. Αφού τεθεί σε λειτουργία η αντλία, το όλο σύστημα θα πρέπει να έχει κενό αέρος και αυτό ελέγχεται από το μανόμετρο που υπάρχει πάνω στην παγίδα της ρητίνης. Το καλούπι αφήνεται στην θερμοκρασία περιβάλλοντος για την διαδικασία της σκλήρυνσης.

Όπως αναφέρθηκε, κατασκευάστηκαν δύο τύποι CFRP και οι λεπτομέρειες τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3: Συνθήκες και προδιαγραφές των σύνθετων δοκιμίων.

Είδος Δοκιμίου	Μήτρα	Μίγμα κατά βάρος μήτρας	Μέσο ενίσχυσης	Περιεκτικότητα σε ίνες (%)
Reference CFRP	Resoltech 1050 + Resoltech 1054S	100:35	12 στρώσεις UD C415	60.4%
SH CFRP	Resoltech 1050 + Resoltech 1054S + Capsules + Grubbs	100:35:8.1:2.7		58.6%

Στην Εικόνα 32 απεικονίζεται όλη η προηγούμενη πειραματική διαδικασία που αναφέρθηκε παραπάνω.



Εικόνα 32: Τα σύνθετα panel κατασκευάζονται μέσω της τεχνικής vacuum bagging.

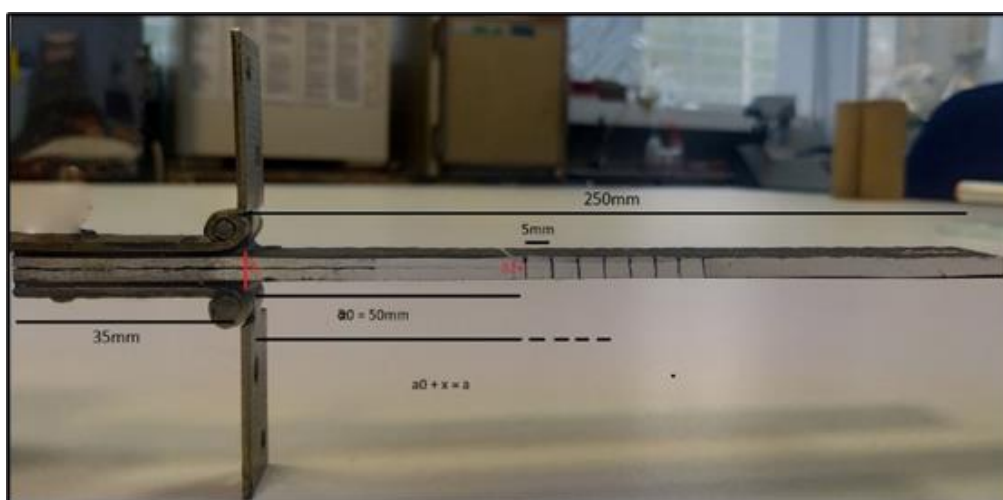
Το κλάσμα όγκου περιεκτικότητας των ινών υπολογίστηκε σύμφωνα με το ASTM D3171. [68] Η μέθοδος δοκιμής, που εφαρμόζεται μόνο σε υλικά πολυστρωματικού υλικού γνωστού βάρους ινών, υπολογίζει την περιεκτικότητα ενίσχυσης κατ'όγκο, με βάση το μετρούμενο πάχος του πολυστρωματικού υλικού:

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

όπου, A_r : το ονομαστικό βάρος υφάσματος CF (g/m^2), N_p : ο αριθμός φύλλων, ρ_r : η πυκνότητα CF (g/cm^3), h : το πάχος δείγματος (mm). Η μέθοδος δοκιμής παραλείπει

τον αέρα, ο οποίος δεν επηρεάζει τους υπολογισμούς, δεδομένου ότι τα σύνθετα υλικά περιέχουν ένα αμελητέο πορώδες.

Μετά τη σκλήρυνση, τα δοκίμια DCB κόπηκαν από το panel με την τεχνική της υδροκοπής (waterjet technique). Η γεωμετρία και οι διαστάσεις των δειγμάτων DCB δίνονται στην Εικόνα 33. Οι μαρκαρισμένες περιοχές αντιπροσωπεύουν την προωγή (a_0). Το αρχικό μήκος της αποκόλλησης, που επιλέχθηκε να είναι ίσο με 50mm σύμφωνα με το *ASTM D5528-01, 2007* [69]. Δύο μεντεσέδες ευθυγραμμισμένοι με τον άξονα του δείγματος και τη γραμμή φόρτισης συνδέθηκαν στην άκρη των δειγμάτων DCB με τη χρήση δύο συστατικών εποξειδικής ρητίνης. Τα δοκίμια αφέθηκαν για 48 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου για την επαρκή σκλήρυνση της ρητίνης. Κατά τη μέτρηση του μήκους των ρωγμών, σημειώθηκαν λεπτές κάθετες γραμμές στις πλευρικές πλευρές των δειγμάτων με απόσταση ανά 5mm.



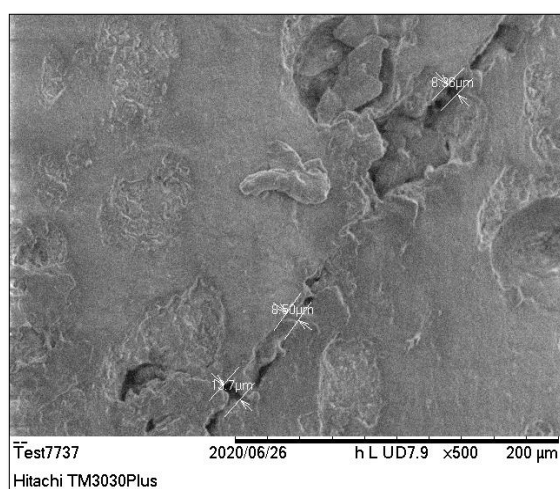
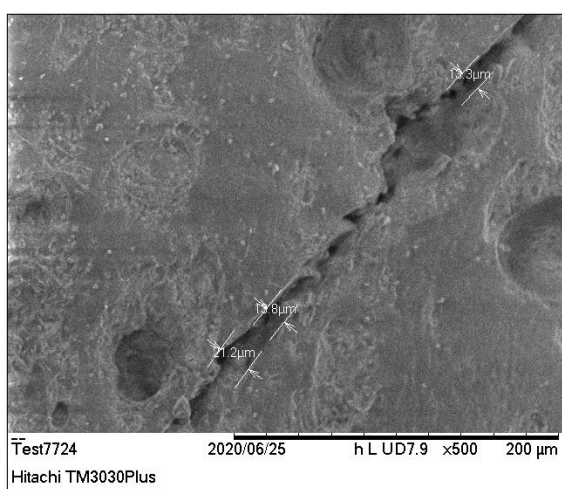
Εικόνα 33: Διαστάσεις δοκιμίων.

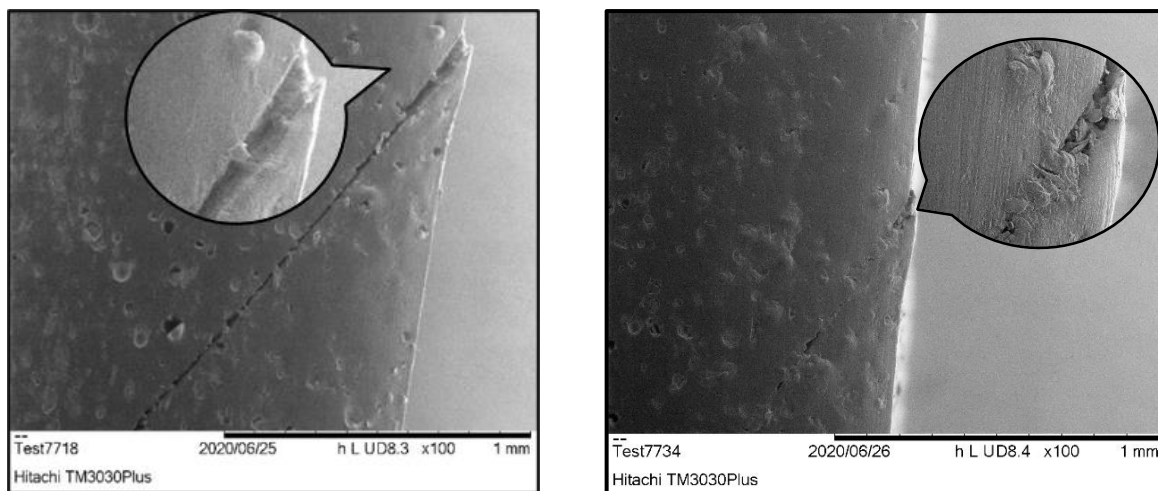
Κεφάλαιο 6. Μελέτη αυτοϊασης σύνθετων υλικών

6.1 Ανάλυση SEM στην διατομή των συνθέτων δοκιμίων χωρίς ενίσχυση

Για την αποτίμηση του ποσοστού αυτοϊασης, έγιναν πειράματα μέσω SEM στα σύνθετα χωρίς ενίσχυση. Όσον αφορά την προετοιμασία του δοκιμίου, περιλαμβάνεται η λείανση της διατομής τους, η οποία επιτυγχάνεται με τη χρήση γυαλόχαρτων FEPA 2000 (μέγεθος κόκκου 10 μm). Αυτή η διαδικασία είναι απαραίτητη για να αποφευχθούν οι ανισοεπίπεδες επιφάνειες που προκαλούνται από τις θραύσεις των δοκιμίων και οδηγεί σε ανεπαρκή εστίαση της δέσμης του SEM. Μικρορωγμές πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με ειδική λεπίδα ξυραφιού, στα σύνθετα δοκίμια εποξειδικής ρητίνης με μικροκάψουλες και καταλύτη Grubbs.

Όπως αναφέρεται στην προηγούμενη ενότητα, η αξιολόγηση των θεραπευτικών ιδιοτήτων των δοκιμίων με εποξειδική ρητίνη και κάψουλες κελύφους PUF και πυρήνα DCPD, προσδιορίζεται μέσω της παρατήρησης SEM. Η διατομή των δοκιμίων διερευνήθηκε πριν και μετά από 48 ώρες, προκειμένου να εκτιμηθεί η μορφολογία και το πλάτος της ρηγματωμένης περιοχής.

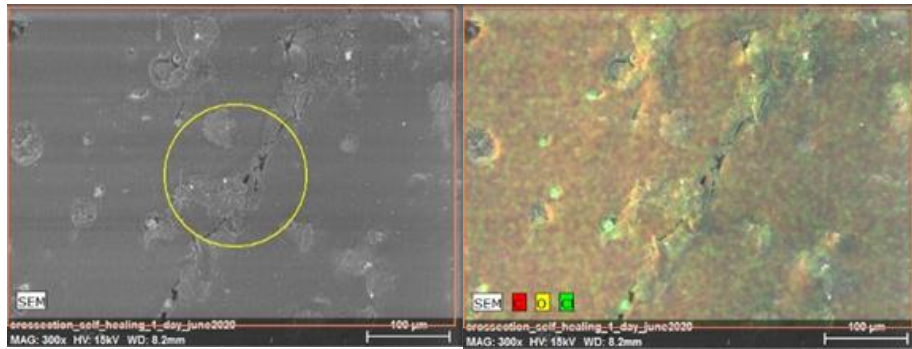




Σχήμα 7: SEM των δοκιμίων με εποξειδική ρητίνη και μικροκάψουλες PUF/DCPD, πριν και μετά από 48 ώρες.

Οι αρχικές ρωγμές πλάτους 21,2, 13,8 και 13,3μm περιορίζονται έως 35, 38 και 37%. Αυτό δείχνει ότι η λειτουργία των μικροκαψουλών είναι ικανοποιητική σε συνδυασμό με τον καταλύτη Grubbs μετά από 48 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Περαιτέρω, η μορφολογία της ρηγματωμένης περιοχής αναλύεται στο Σχήμα 7. Επιπλέον, παρατηρούνται φαινόμενα γεφύρωσης των δύο περιοχών. Οι σφαίρες των μικροκαψουλών που έχουν σπάσει μέσα στην μικρο - ρωγμή απελευθερώνουν τον θεραπευτικό παράγοντα που αντιδρά με τον καταλύτη Grubbs. Ο πολυμερισμός δακτυλίου (ROMP) πραγματοποιείται μεταξύ του καταλύτη Grubbs και των μικροκαψουλών PUF/DCPD μέσω του διπλού δεσμού του νορβορνενίου (norbornene cycle). Η ενέργεια που προέρχεται από αυτήν την εξώθερμη αντίδραση είναι αρκετή για να ξεκινήσει το δεύτερο στάδιο του πολυμερισμού για την διασύνδεση και το άνοιγμα του δακτυλίου του κυκλοπεντενίου. [70]

Η φασματοσκοπία διασποράς ενέργειας (Energy - dispersive X-ray spectroscopy - EDX) πραγματοποιεί μια στοιχειακή και ημιποσοτική ανάλυση (Πίνακας 4) στην επιφάνεια του δοκιμίου. Η χαρτογράφηση των στοιχείων όπως, ο άνθρακας και το οξυγόνο αφορούν τις εποξειδικές ρητίνες και τις PUF/DCPD μικροκάψουλες ενώ το χλώριο αφορά τον καταλύτη Grubbs, παρέχοντας πληροφορίες σχετικά με την ομοιογένεια του δοκιμίου και τη καλή διασπορά των σωματιδίων. Το Σχήμα 8 απεικονίζει τη σαρωμένη περιοχή του δοκιμίου, όπου οι μικροκάψουλες είναι ορατές. Από το Σχήμα 8b (mapping of elements) είναι εμφανής η καλή διασπορά του καταλύτη Grubbs μέσω του πράσινου χρωματισμού από την ύπαρξη του στοιχείου του χλωρίου (Cl). Επιπλέον, μια υψηλότερη συγκέντρωση Grubbs στις περιοχές ενδιαφέροντος (ρωγμές, ρήξη σφαιρών DCPD) υποδηλώνει την αντίδραση ROMP.



Σχήμα 8: EDX ανάλυση και χαρτογράφηση στην υπό εξέταση περιοχή.

Πίνακας 4: Στοιχειακή ανάλυση μέσω EDX.

Element	Mass percentage (%)
C	74.4%
O	24.7%
Cl	0.9%

6.2 Δοκιμή διάδοσης ρωγμής (Mode - I test)

6.2.1 Προετοιμασία για DCB δοκιμή

Η μέθοδος που επιλέχθηκε ακολουθεί τα πρότυπα κατά ASTM D5528, “Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites”. Σκοπός της συγκεκριμένης μεθόδου είναι ο έλεγχος της διαστρωματικής αντοχής σε πολύστρωτα υλικά, μέσω της ενέργειας που απαιτείται για την διάνοιξη ρωγμής, καθώς επίσης και για τον έλεγχο αυτοΐασης υλικών.

Περιγράφει τον προσδιορισμό της διαστρωματικής αντοχής των συνθέτων κατά την διάνοιξη ρωγμής και εφαρμόζεται σε σύνθετα υλικά, έτσι ώστε να υπολογιστεί η ενέργεια που απελευθερώνεται 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 συγκόλληση μεντεσέδων στα δοκίμια, για να γίνει εφικτή η σύνδεση στις αρπάγες της μηχανής.

Από την έναρξη της ρωγμής και κατά τη διάρκεια της ανάπτυξής της, η ενέργεια την οποία απορροφά το δοκίμιο ($G_{I,0}$), αυξάνει έως ότου φτάσει σε ένα πλατό ($G_{I,ss}$). Σημαντικός παράγοντας παρατήρησης, αποτελεί η αντίσταση στην αποκόλληση από τις δημιουργούμενες γεφυρώσεις των ινών. Η γεφύρωση των ινών επηρεάζει την ενέργεια που καταναλώνεται καθώς η ρωγή αναπτύσσεται.

Η δοκιμή, πραγματοποιείται σε:

A) σύνθετα δοκίμια εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένα με 12 στρώσεις υφάσματος ινών άνθρακα (Reference / Pristine samples).

B) σύνθετα δοκίμια εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένα με 12 στρώσεις υφάσματος ινών άνθρακα με μικροκάψουλες αυτοΐασης διεσπαρμένες μέσα στην ρητίνη (Sh samples).

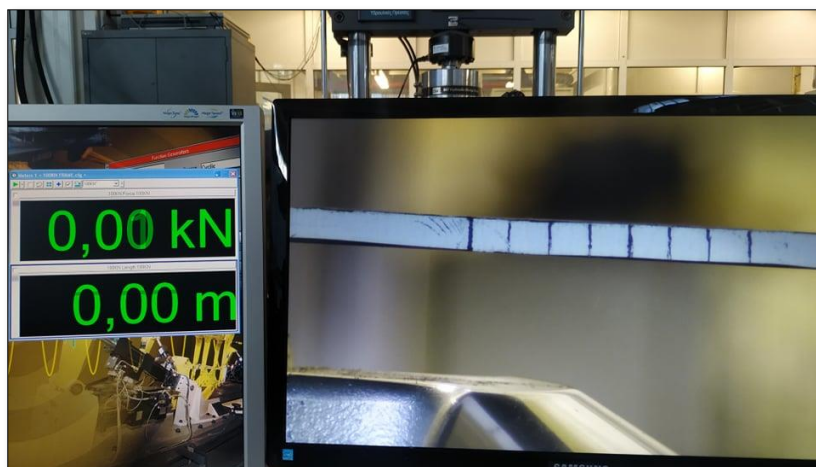
Τα σύνθετα panel κατασκευάζονται μέσω της τεχνικής με σακούλα κενού (Vacuum bagging) και στέλνονται για υδροκοπή (waterjetting), έτσι ώστε να παραχθούν δοκίμια με τις προβλεπόμενες από το πρότυπο διαστάσεις. Τα δοκίμια έχουν 200mm μήκος, πλάτος 20mm και πάχος 5mm, ενώ από την κατασκευή τους οι 6^{ες} και 7^{ες} στρώσεις ενίσχυσης είναι τεχνηέντως μη προσκολλημένες για τα πρώτα 90mm μήκους (pre-crack). Κατά την μορφοποίηση ανάμεσα στην 6^η και 7^η στρώση τοποθετείται teflon film για ορισμένο μήκος. Το teflon film υπάρχει ανάμεσα στην 6^η και 7^η στρώση και είναι εμφανές κατά την παραλαβή των δοκιμίων οπότε και σημειώνεται το τέλος του precrack.

Στη συνέχεια, χρησιμοποιείται εποξειδική κόλλα δύο συστατικών για να τοποθετηθούν μεντεσέδες στις άκρες των δοκιμίων, αφού πρώτα αυτές λειανθούν (Εικόνα 34). Η κόλλα θα πρέπει να έχει ομοιόμορφη κατανομή πάχους πάνω στα δοκίμια για να ελαχιστοποιηθούν οι πιθανότητες να ξεκολλήσει κατά τη διάρκεια της δοκιμής. Επίσης, τα δοκίμια μαρκάρονται στο πλάι και σημειώνονται γραμμές ανά 5mm, για να είναι ευκολότερος ο υπολογισμός της οριζόντιας απόστασης (a) που έχει διαδοθεί η ρωγμή κατά μήκος του δοκιμίου. Η απόσταση αυτή ξεκινάει από το σημείο άσκησης του φορτίου, κατά μήκος του δοκιμίου.



Εικόνα 34: Τοποθέτηση μεντεσέδων στις άκρες των δοκιμίων.

Για τη δοκιμή DCB (Double Cantilever Beam) των CFRPs, η διάδοση της ρωγμής παρακολουθήθηκε με οπτική επιθεώρηση μέσω της χρήσης μιας βιντεοκάμερας υψηλής ανάλυσης (Full-HD 1080p (1920x1080 pixels)), καταγράφοντας τη σημειωμένη πλευρά των δειγμάτων. Το μήκος ρωγμής, (a), ορίζεται ως η απόσταση από το σημείο άσκησης του φορτίου έως το ενεργό άκρο της ρωγμής. Κατά τη διάρκεια κάθε δοκιμής DCB, η καμπύλη απόστασης που εφαρμόστηκε σε φορτίο (P-δ) και το σχετικό μήκος ανοίγματος ρωγμών (a) καταγράφονται ως συνάρτηση του χρόνου.



Εικόνα 35: Η διάδοση της ρωγμής παρακολουθείται με χρήση βιντεοκάμερας, καταγράφοντας τη σημειωμένη πλευρά των δοκιμίων.

Ο υπολογισμός της ενέργειας αυτής (G_I) και η συσχέτισή της με την απόσταση στην οποία έχει διαδοθεί η ρωγμή, γίνεται με τρεις μεθόδους, όπως περιγράφεται στο πρότυπο. Αυτές είναι οι Corrected Beam Theory (CBT), Experimental Compliance Method (ECM) και Modified Compliance Calibration (MCC).

Σύμφωνα με τη θεωρία Correcting Beam (CBT), ο τύπος ανάπτυξης της ρωγμής περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

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

Όπου:

P: Το ασκούμενο φορτίο (N)

b: Πλάτος δοκιμίου (mm)

δ: Απόσταση σημείων άσκησης φορτίου (mm)

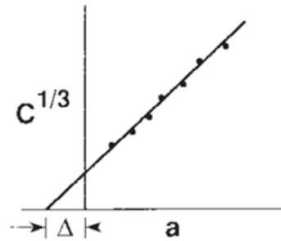
a: Μήκος ρωγμής (mm)

Ο τύπος αυτός μας δίνει την ενέργεια που απορροφάται από το δοκίμιο, συναρτήσεως του επιβαλλόμενου φορτίου. Βάση προτύπου θα 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 (a) του δοκιμίου. Η συμμόρφωση C, είναι το πηλίκο της απόστασης 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:

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

Όπου:

$|\Delta|$: διορθωτικός παράγοντας (mm)



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.

Το διάγραμμα $G_I - a$, κατασκευάζεται μετά τον υπολογισμό της ενέργειας για συγκεκριμένες τιμές του μήκους αποκόλλησης, οι οποίες ξεκινούν από τα 50mm και αυξάνονται ανά 5.

Στη δεύτερη υπολογιστική μέθοδο (ECM) χρησιμοποιείται η εξίσωση των Irwin - Kies, η οποία έχει την ακόλουθη έκφραση:

$$G_{IC} = \frac{P^2}{2 b} \frac{dC}{da} \quad (3)$$

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 (a), έτσι ώστε να ληφθούν ο συντελεστής (R) και ο συντελεστής ισχύος (n) που απαιτούνται για την ακόλουθη έκφραση.

$$C = R a^n \quad (4)$$

Το διάγραμμα $C-a$, 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_I των Irwin - Kies να είναι η παρακάτω:

$$G_{IC} = \frac{P^2 n R a^{n-1}}{2 b} \quad (5)$$

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

$$G_I = \frac{3 P^2 C_a^{\frac{2}{3}}}{2 A_1 b h} \quad (6)$$

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.



Εικόνα 36:

- a) Τοποθέτηση των δοκιμίων στις αρπάγες της μηχανής (647 Hydraulic Wedge Grips).
- b) Παρατήρηση της διάνοιξης του δοκιμίου κατά την διάρκεια της δοκιμής.



Εικόνα 37: Το φαινόμενο της γεφύρωσης των ινών (Fiber bridging) το οποίο δημιουργείται κατά την διάρκεια της δοκιμής (DCB test).

Επαναλαμβανόμενες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν μετά από 48 ώρες στα ήδη δοκιμασμένα δοκίμια για την αξιολόγηση της ικανότητας ίασης. Η αποτελεσματικότητα της αυτοΐασης ποσοτικοποιείται διαιρώντας την τιμή του $G_{I,ss}$ μετά από 48 ώρες ($G_{I,ss,48}$) με την αρχική τιμή του $G_{I,ss}$ ($G_{I,ss,ini}$):

$$h (\%) = \frac{G_{I,ss,48}}{G_{I,ss,ini}} \% \quad (7)$$

Επιπροσθέτως, προκειμένου να υπολογιστεί το $G_{I,ss}$, υπολογίστηκε η απόσταση ανοίγματος του precrack, δ^* (δλδ για $\alpha=50\text{mm}$), η οποία εξήχθη από τα στιγμιότυπα των δοκιμών καθώς διενεργείται η δοκιμή και επεξεργάστηκαν με το πρόγραμμα Photoshop και στη συνέχεια με το πρόγραμμα ImageJ. Στην αρχή εκμεταλλευόμενοι τους χάρακες του Photoshop φέρνουμε το δοκίμιο σε κάθετη θέση, στη συνέχεια σχεδιάζονται τα μήκη του δ^* αλλά και του πάχους (t) του δοκιμίου έτσι ώστε με το Measure Tool του ImageJ να γίνει αντιστοίχιση του δεδομένου πάχους στο σημείο, με το δ^* .

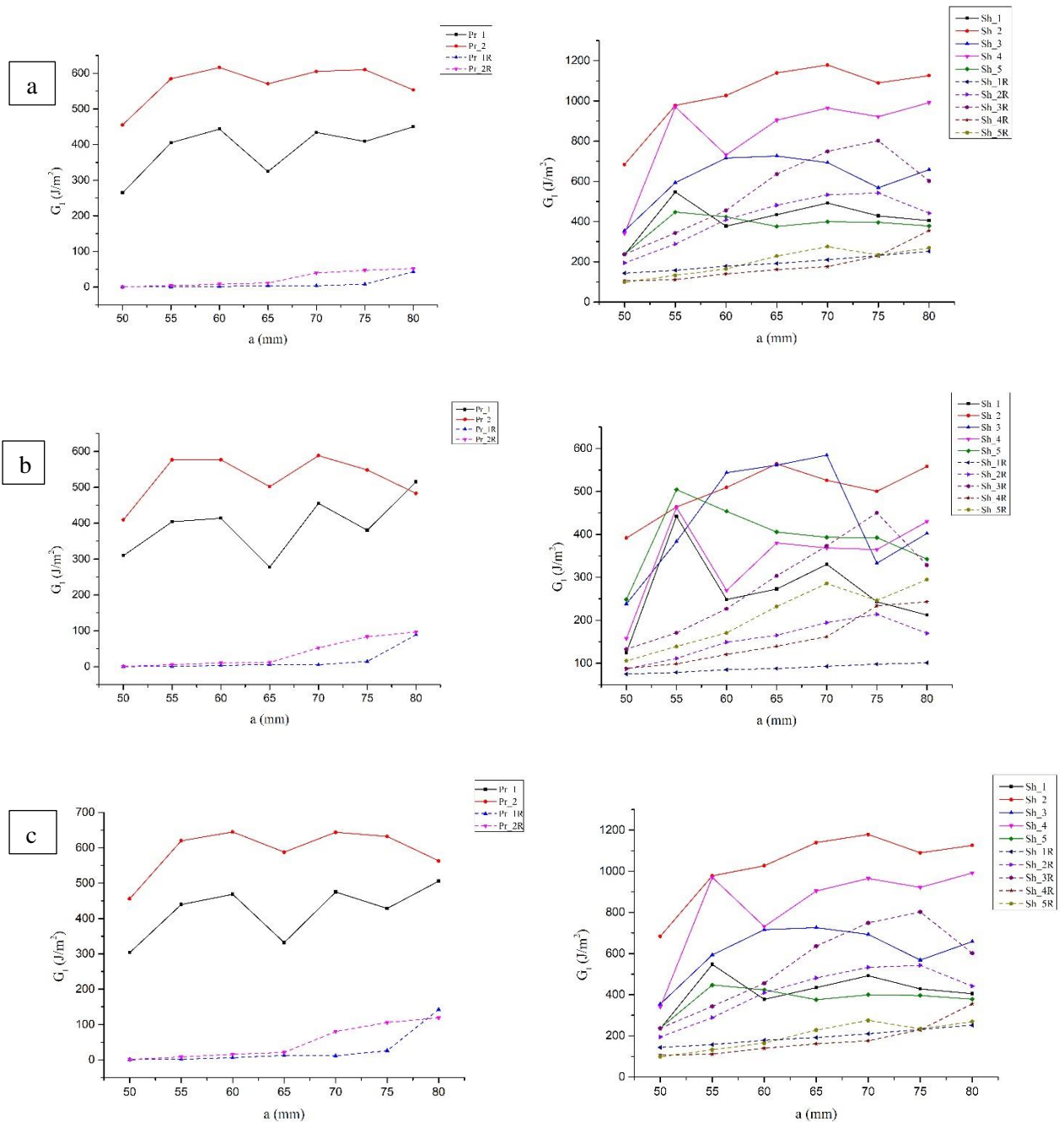
Η απόσταση του ανοίγματος του precrack (δ^*) παρακολούθηθηκε ως συνάρτηση του χρόνου με τη χρήση κάμερας υψηλής ευκρίνειας (Full-HD 1080p (1920x1080 pixels)). Αυτά τα καταχωρημένα δεδομένα σχετίζονται με το αντίστοιχα δεδομένα απόστασης δ απευθείας μέσω της παραμέτρου του χρόνου.

Ο προσδιορισμός των μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων υλικών επικεντρώνεται στον χαρακτηρισμό του τρόπου ανοίγματος της ρωγμής. Επομένως, για τον ορθότερο προσδιορισμό του G_{IC} κατασκευάζονται τα διαγράμματα $G - a$ και $G - \delta^*$. Μέσω της επεξεργασίας των πειραματικών αποτελεσμάτων που λαμβάνονται από τις δοκιμές DCB, στοχεύει ο υπολογισμός του μεγέθους που αφορά την κρίσιμη ενέργεια θραύσης ή την αρχική αντοχή στη θραύση ($G_{I,0}$) από την παρακολούθηση της έναρξης των ρωγμών και την καμπύλη R στη δοκιμή Mode I ($G_I - \delta^*$). Έτσι, τα τρία σχήματα επεξεργασίας των δεδομένων τα οποία περιεγράφηκαν παραπάνω για τις δοκιμές DCB (CBT, ECM και MCC), υιοθετούνται για την κατασκευή των αντίστοιχων $R - curves$ στη δοκιμή Mode I.

6.2.2 Αποτελέσματα δοκιμής DCB

Η απόκριση των δειγμάτων DCB κατά τη φόρτιση σε σχέση με το μέγεθος G_I έναντι του μήκους ρωγμής (a) παρουσιάζεται στο Σχήμα 9. Επιπλέον, παρουσιάζονται τα διαγράμματα $G - a$ και $G - \delta^*$ των δοκιμών για τον προσδιορισμό του $G_{I,0}$ και του $G_{I,ss}$ (Σχήμα 10). Τα σύνθετα αναφοράς παρουσιάζονται ως Pr_x στα γραφήματα και τα σύνθετα υλικά με τις μικροκάψουλες αυτοΐασης παρουσιάζονται ως Sh_x στο γραφήματα. Όπως διαπιστώνεται από τα διαγράμματα, οι καμπύλες R των συνθέτων αναφοράς εμφανίζουν μια αρχική αύξηση της τιμής G_I καθώς η ρωγμή αρχίζει να διαδίδεται (συνεχής γραμμή) και ακολουθεί μια σταθεροποίηση σχηματίζοντας ένα πλατό, μια κοινή συμπεριφορά των CFRPs όπως έχει ήδη αναφερθεί στη βιβλιογραφία.

[71] Η τιμή G_I και για τους δύο τύπους σύνθετων υλικών είναι κοντά (ελαφρώς χαμηλότερη για δοκίμια Sh_x), υποδεικνύοντας ότι οι μικροκάψουλες PUF/DCPD (6% w/w) δεν έχουν σημαντική επίδραση στις ιδιότητες των CFRPs.

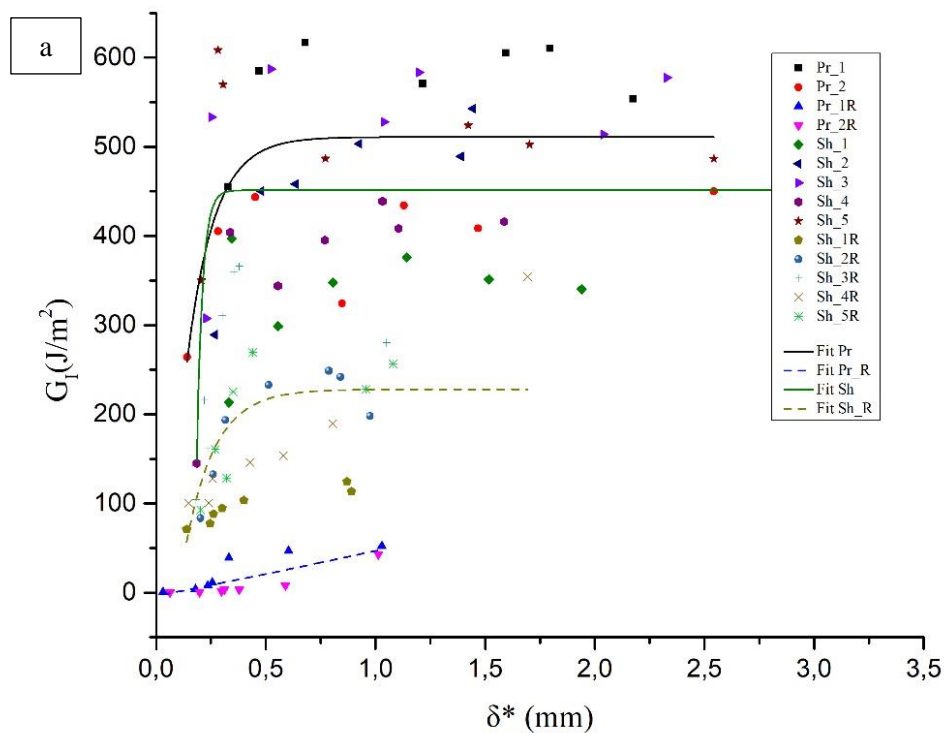


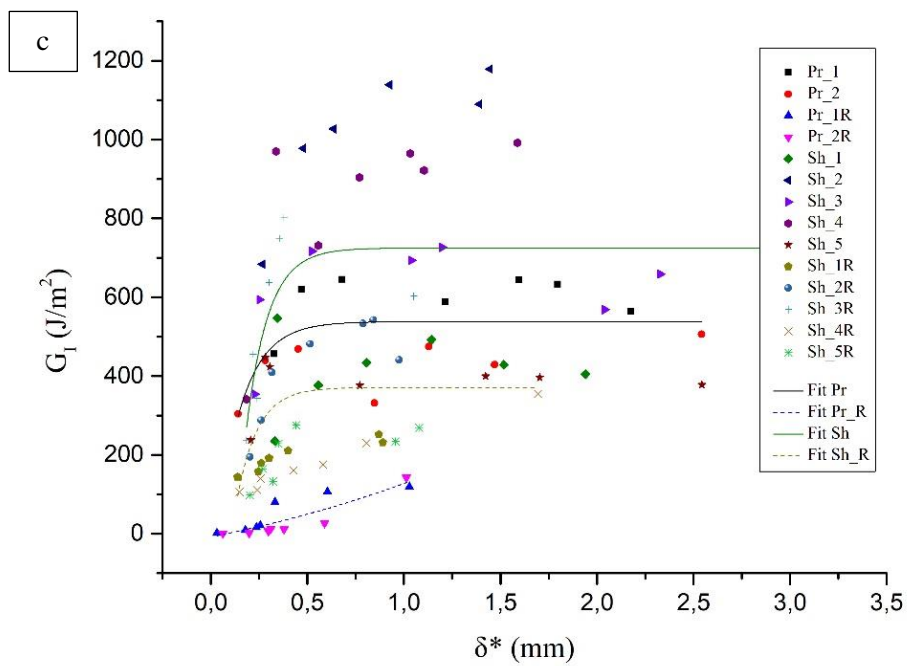
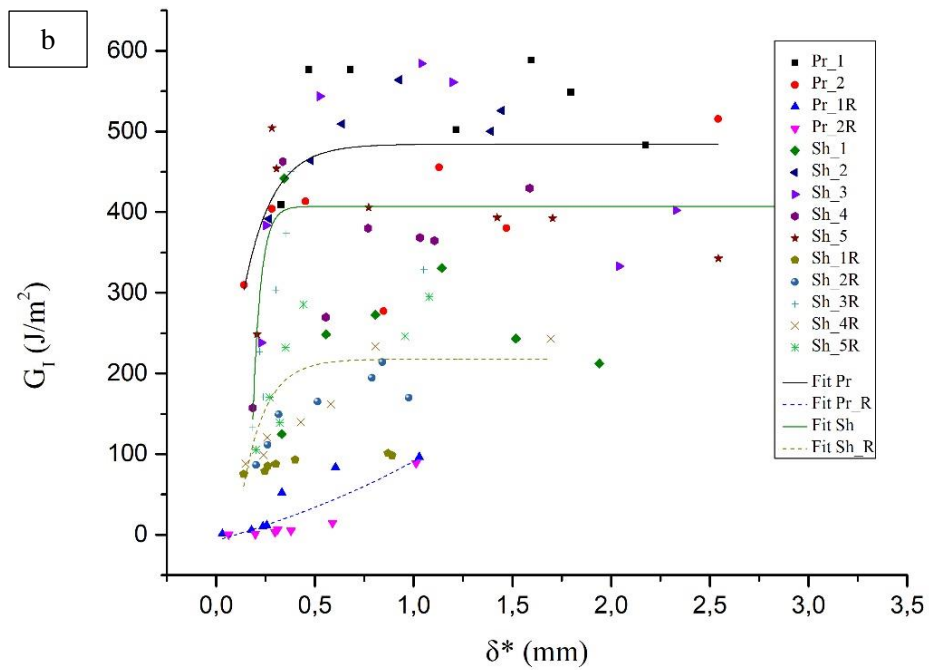
Σχήμα 9: Οι καμπύλες R-curves από την CBT δοκιμή (a) CFRPs αναφοράς, CFRPs με μικροκάψουλες, (b) μέσω μεθόδου ECM: CFRPs αναφοράς, CFRPs με μικροκάψουλες, (c) μέσω μεθόδου MCC: CFRPs αναφοράς, CFRPs με μικροκάψουλες.

Οι καμπύλες R των επαναφορτισμένων δειγμάτων παρουσιάζονται στα ίδια γραφήματα με διακεκομμένες γραμμές. Τα επαναφορτισμένα δοκίμια αναφοράς απέτυχαν να απορροφήσουν ενέργεια και ως αποτέλεσμα η τιμή G_I είναι σχεδόν ασήμαντη, οδηγώντας έτσι στο συμπέρασμα ότι η ρωγμή εξακολουθεί να υπάρχει μετά

από 48 ώρες. Αντιθέτως, παρατηρείται ανάκτηση των δοκιμίων τα οποία περιέχουν μικροκάψουλες που εντείνεται ακόμη περισσότερο όσο πλησιάζει το άκρο της ρωγμής ($a=80\text{mm}$), υποδεικνύοντας έτσι, ότι συμβαίνει ο μηχανισμός ίασης της ρωγμής. Ωστόσο, ένα πιο ορθό συμπέρασμα σχετικά με την αποτελεσματικότητα των μικροκαψουλών PUF/DCPD μπορεί να προκύψει από τον υπολογισμό της τιμής του $G_{I,ss}$, που παρουσιάζεται παρακάτω.

Το μέγεθος $G_{I,0}$ αντιστοιχεί στην απορρόφηση ενέργειας κατά την έναρξη της ρωγμής ($a=50\text{mm}$). Το μέγεθος G_I αυξάνεται καθώς εξαπλώνεται η αποκόλληση, υποδηλώνοντας έτσι την ύπαρξη του φαινομένου της γεφύρωσης των ινών. Μετά από ένα ορισμένο μήκος ρωγμών, το G_I φαίνεται να συγκλίνει σε ένα μέσο επίπεδο και να επικρατεί μια κατάσταση σταθερότητας $G_{I,ss}$. Όλα τα σύνολα δεδομένων $G_I - \delta^*$ περιγράφονται καλύτερα με τη χρήση μιας εκθετικής συνάρτησης και για τις τρεις διαφορετικές μεθόδους CBT, ECM και MCC, αντίστοιχα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.





Σχήμα 10: $G_1 - \delta^*$ δεδομένα από τις μεθόδους (a) CBT, (b) ECM and (c) MCC.

Η μορφή της εκθετικής συνάρτησης (exponential) δίνεται παρακάτω:

$$y = y_0 + A e^{R_0 x} \quad (8)$$

όπου y_0 , A , R_0 είναι οι προσαρμοσμένοι συντελεστές που αναφέρονται στον πίνακα για τις τρεις περιπτώσεις.

Πίνακας 5: Υπολογισμένοι συντελεστές της εκθετικής συνάρτησης που χρησιμοποιούνται για την προσαρμογή των δεδομένων G_I -δ*.

	<i>CBT</i>			<i>ECM</i>			<i>MCC</i>		
	y_0	A	R_0	y_0	A	R_0	y_0	A	R_0
Pr	511.0	-793.4	-8.12	484.2	-483.5	-6.98	538.2	-687.9	-7.45
Pr_R	-381.9	378.3	0.13	-113.5	106.6	0.65	-180.0	171.6	0.58
Sh	451.2	-330.7	-37.80	407.1	-261.5	-24.84	724.8	-229.3	-8.74
Sh_R	228.0	-483.9	-7.48	217.7	-517.8	-8.54	371.2	-996.8	-9.26

Αποτίμηση του ποσοστού αυτοϊασης μέσω δοκιμής DCB

Πίνακας 6: Οι τιμές των $G_{I,0}$ and $G_{I,ss}$ για τα CFRPs.

	$G_{I,0}$ (J/m ²)			$G_{I,ss}$ (J/m ²)		
	<i>CBT</i>	<i>ECM</i>	<i>MCC</i>	<i>CBT</i>	<i>ECM</i>	<i>MCC</i>
Pr	359.7	359.3	379.8	511	484.2	538.2
Pr_R	0.7	0.8	1.0	32.4	54.7	78.2
Sh	261.0	232.0	370.3	451.2	407.1	724.8
Sh_R	73.7	97.5	155.8	225.5	216.4	369.7

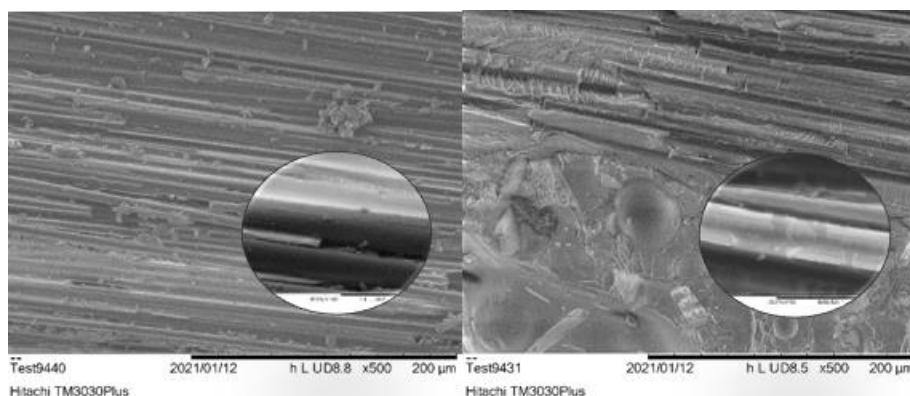
Επαναλαμβανόμενες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν μετά από 48 ώρες στα ήδη φορτισμένα δοκίμια για την αξιολόγηση της ικανότητας ίασης των μικροκαψουλών. Η αποτελεσματικότητα ποσοτικοποιείται διαιρώντας την τιμή του $G_{I,ss}$ μετά από 48 ώρες ($G_{I,ss,48}$) με την αρχική τιμή του $G_{I,ss}$ ($G_{I,ss,in}$). Όπως εξήγησαν από τον Πίνακα 5 και τα διαγράμματα, τα σύνθετα με μικροκάψουλες εμφανίζουν σημαντική αποκατάσταση των μηχανικών ιδιοτήτων τους με τιμές $G_{I,ss}$ έως και 53%.

Πίνακας 7: Ικανότητα αυτοϊασης των συνθέτων αναφοράς και των CFRPs με μικροκάψουλες.

	h (%)		
	<i>CBT</i>	<i>ECM</i>	<i>MCC</i>
Pr/Pr_R	6.4	11.3	14.5
Sh/Sh_R	50.0	53.2	51.0

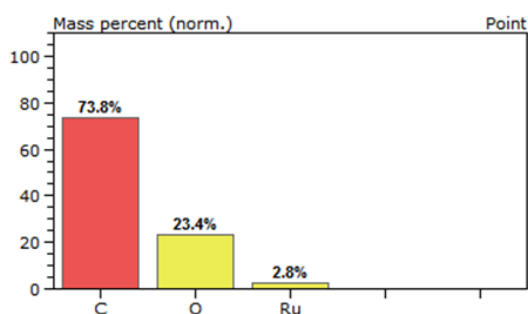
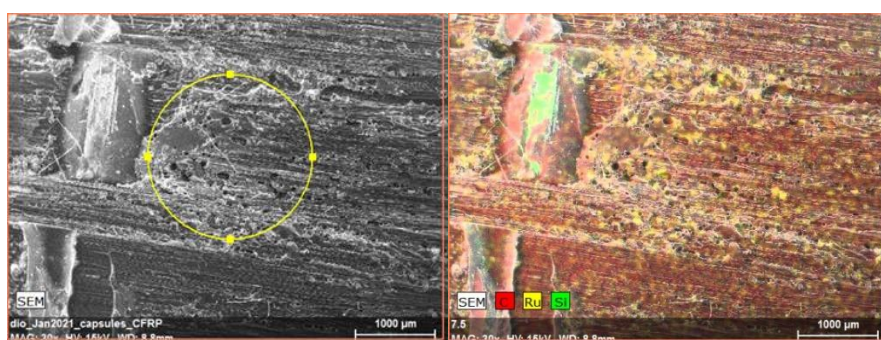
6.2.3 SEM στην επιφάνεια θραύσης

Η μορφολογία της επιφάνειας των δοκιμίων μετά τη δοκιμή DCB παρουσιάζεται στο Σχήμα 11. Οι παρατηρήσεις SEM των δοκιμίων, έδειξαν καλή συμβατότητα μεταξύ των CF και της μήτρας. Οι σπασμένες μικροκάψουλες στο εσωτερικό της ρωγμής απελευθερώνουν τον θεραπευτικό παράγοντα που αντιδρά με τον καταλύτη Grubbs. Υπολείμματα του πυρήνα DCPD μπορούν να παρατηρηθούν στην επιφάνεια του CF όπως απεικονίζεται στην υψηλότερη μεγέθυνση του Σχήμα 11b, σε αντίθεση με την απλή επιφάνεια του μεγεθυμένου CF στο Σχήμα 11a.



Σχήμα 11: Μορφολογία των CFRP μετά από την DCB δοκιμή (a) δοκίμια αναφοράς, (b) δοκίμια με μικροκάψουλες.

Στο Σχήμα 12 από την ανάλυση SEM παρουσιάζονται τα δοκίμια εποξειδικής ρητίνης με τις μικροκάψουλες PUF/DCPD με την βοήθεια της ποσοτικής ανάλυσης EDX. Παρατηρείται η ύπαρξη άνθρακα και οξυγόνου σε υψηλά ποσοστά τα οποία αποδίδονται στην εποξειδική μήτρα και στις μικροκάψουλες, ενώ το μικρότερο ποσοστό ύπαρξης του ρουθενίου αποδίδεται στον καταλύτη Grubbs (2%).



Σχήμα 12: EDX στοιχειομετρική ανάλυση.

6.3 Αξονικός τομογράφος - υπολογιστική μικροτομογραφία (Micro - CT)

6.3.1 Αρχή λειτουργίας

Η υπολογιστική μικροτομογραφία είναι μια σύγχρονη, μη καταστρεπτική τεχνική αξιολόγησης της δομής και των ιδιοτήτων υλικών μέσω εικόνων που έχουν συλλεχθεί από μετάδοση ακτίνων X, μέχρι την μικρο-κλίμακα. Οι ακτίνες X διαπερνούν το δείγμα και καταγράφονται από τον ανιχνευτή, ο οποίος με την σειρά του παράγει μια προβολή του δείγματος. Έπειτα περιστρέφεται κατά ένα κλάσμα μια μοίρας και άλλη μια προβολή καταγράφεται. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι το δείγμα να περιστραφεί κατά 180 ή 360 μοίρες παράγοντας έτσι μια σειρά από προβολές. Στην συνέχεια, με κατάλληλη επεξεργασία από το λογισμικό, οι προβολές του δείγματος χρησιμοποιούνται για να απεικονίσουν την δομή του. Οι εικόνες που προκύπτουν ονομάζονται 'Reconstructed' και με τη σειρά τους επεξεργάζονται για τη δημιουργία ενός τρισδιάστατου μοντέλου (3D) του δείγματος. Τα λογισμικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι: SkyScan, NR_{econ}, CT_{AN}, CT_{vox}. [57]

6.3.2 Προετοιμασία δειγμάτων

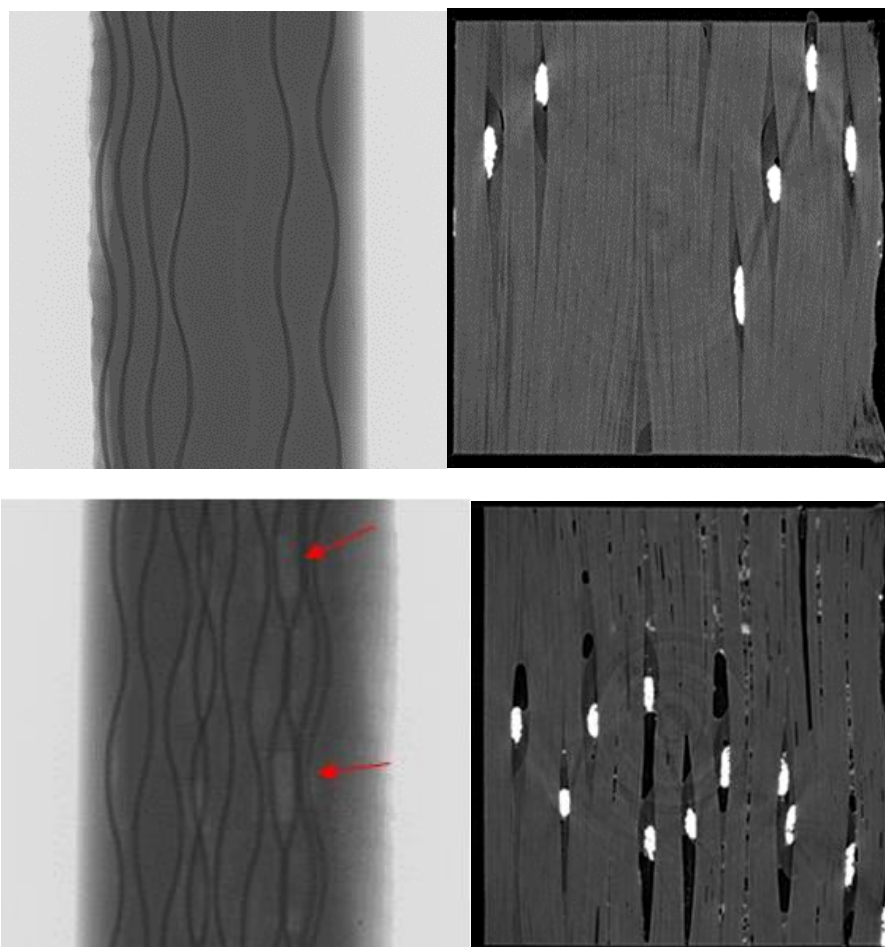
Οι εσωτερικές δομικές πληροφορίες των δειγμάτων παρατηρήθηκαν και συλλέχθηκαν από το Bruker micro-CT, 3D X-ray scan system, SkyScan 1272. Το σύστημα αποτελείται από μία μικρο-εστιασμένη σφραγισμένη πηγή ακτίνων X η οποία λειτουργεί στα 20 -100 kV και 10W (<5um spot size @ 4W), έναν ανιχνευτή ακτίνων X με μέγιστη ανάλυση 11 Μρ και μία συσκευή σύζευξης φορτίου οπτικής ίνας σε σύνδεση με σπινθηριστή. Η μέτρηση δειγμάτων στον αξονικό τομογράφο Sky Scan 1272 προϋποθέτει την κατάλληλη γεωμετρία τους. Γι' αυτό τα δοκίμια των σύνθετων υλικών κόπηκαν στις απαιτούμενες διαστάσεις: 20 mm μήκος x 5 mm πλάτος x 5 mm πάχος. Στην συνέχεια τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στον δειματοφορέα και επιλέχθηκαν οι συνθήκες σάρωσης. Για τα δοκίμια που μελετώνται, οι βέλτιστες συνθήκες κατόπιν δοκιμών παρατίθενται στον παρακάτω Πίνακα 8:

Πίνακας 8: Συνθήκες Σάρωσης.

Voltage	40 kV
Current	200 μA
Filter	No filter
Pixel Size	9 μm
Pixel Resolution	1344 x 896

Τρισδιάστατες απεικονίσεις συνθέτων:

Στο Σχήμα 13 απεικονίζονται τα τρισδιάστατα μοντέλα των δοκιμίων που εξετάστηκαν στον μικροτομογράφο.

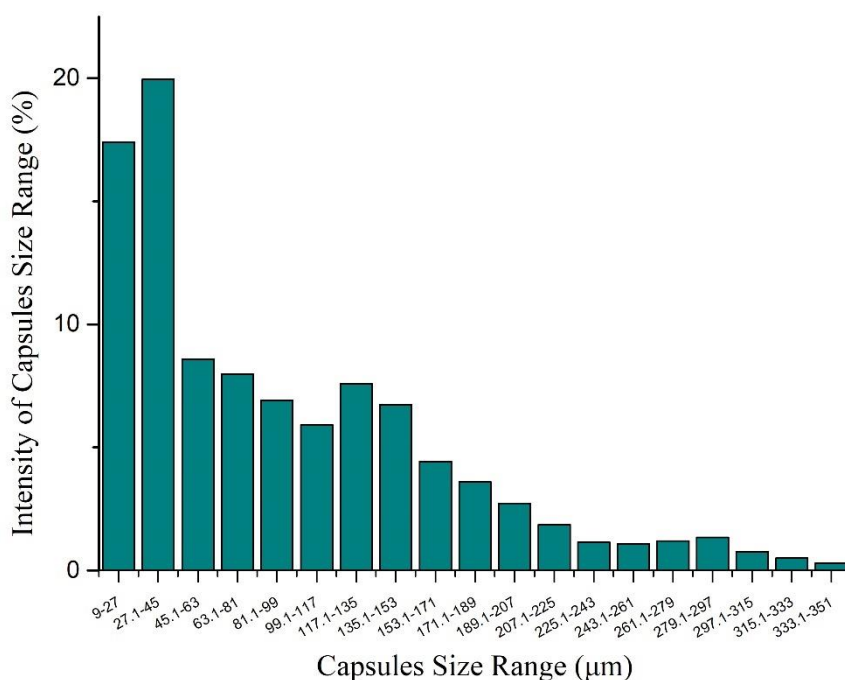


Σχήμα 13: Δοκίμια αναφοράς - Reference CFRP (a) στο θάλαμο, (b) κατά την ανακατασκευή (reconstruction) και τα CFRP με μικροκάψουλες και τον Grubbs (c) στο θάλαμο (d) κατά την ανακατασκευή (reconstruction).

Παρουσιάζονται οι εικόνες από τον θάλαμο Micro-CT σάρωσης και κατά τη διάρκεια της ανακατασκευής. Το κέλυφος των μικροκαψουλών φαίνεται ότι υπέμεινε τη διαδικασία κατασκευής διατηρώντας τον παράγοντα ίασης (DCPD) μέσα στον πυρήνα, ωστόσο το σχήμα τους συμπιέζεται για να ταιριάζει μεταξύ των πλακών CF (οι μικροκάψουλες εμφανίζονται με μαύρο χρώμα).

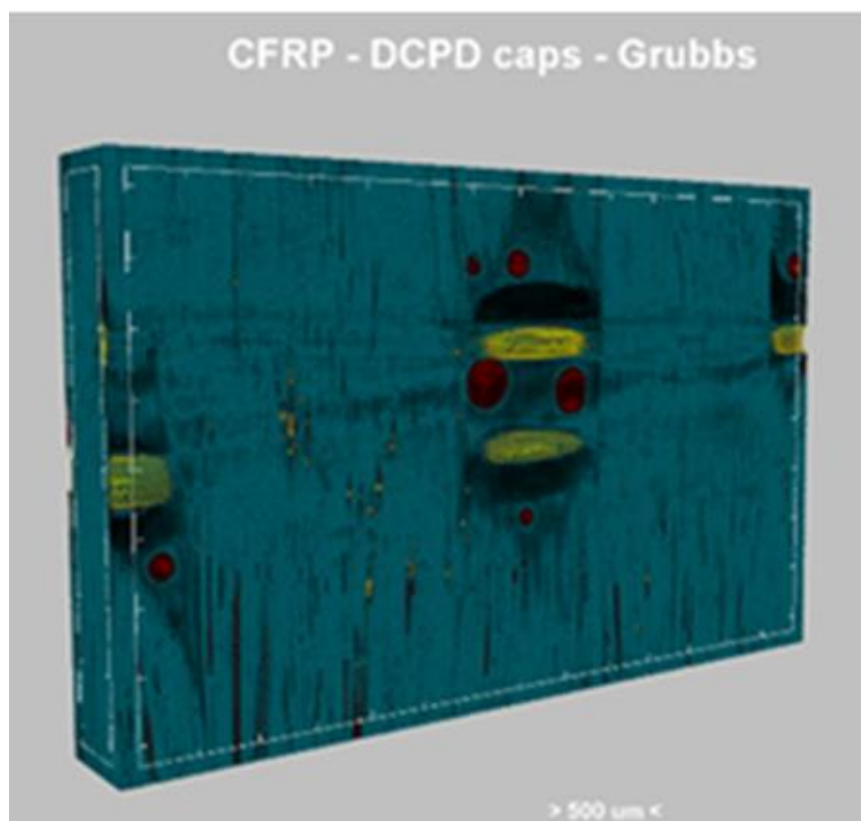
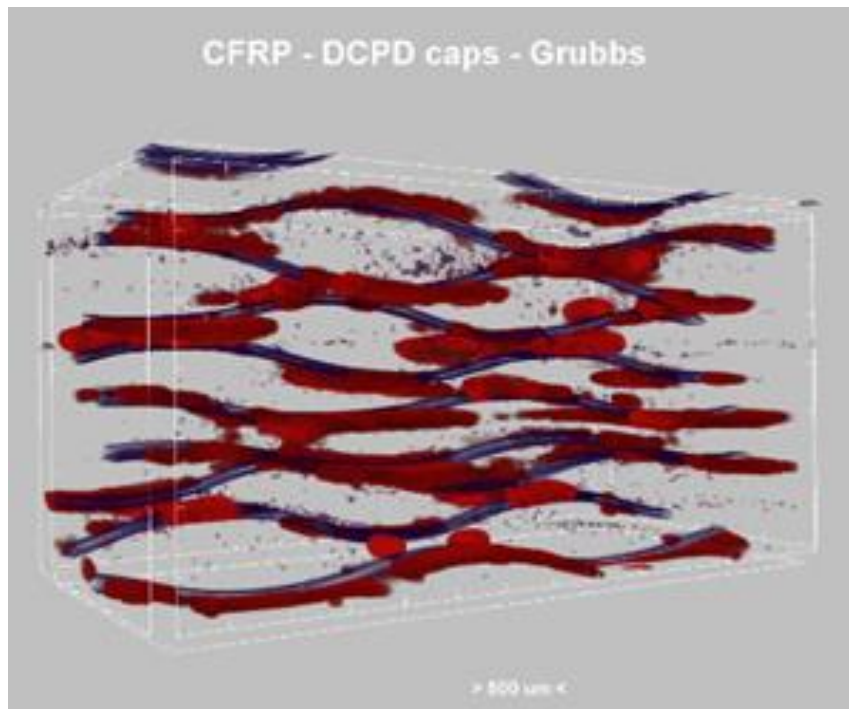
Περαιτέρω λεπτομέρειες προέρχονται από το λογισμικό CT_{AN}, όπου πραγματοποιήθηκε η ανάλυση 3D όλων των συνθέτων δοκιμίων. Μέσω της ανάλυσης κατανομής είναι δυνατό να ποσοτικοποιηθεί το εύρος μεγεθών των ενσωματωμένων μικροκαψουλών αυτοϊασης στη μήτρα του συνθέτου μαζί με την ποσοστιαία τους ένταση. Το 50% των καψουλών εμφανίζει εύρος μεγέθους έως 81μm, ενώ μόνο το 5% κυμαίνεται από 240μm έως 351μm. Οι μικροκάψουλες φαίνεται να έχουν ευρύτερες διαστάσεις από ό,τι στην ανάλυση SEM, που μπορεί να αποδοθεί στην πίεση που ασκείται από τα φύλλα του ανθρακονήματος κατά τη διαδικασία της κατασκευής, που

συμπιέζουν τις μικροκάψουλες σε ωοειδή σχήματα. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι, η τεχνική μορφοποίησης των σύνθετων υλικών που επιλέχθηκε κατά την κατασκευή τους η οποία είναι η έγχυση με σακούλα κενού (Vacuum bagging) δεν κατέστρεψε τις κάψουλες ούτε έχασαν την ακεραιότητά τους. Μέσω της ανάλυσης διαχωρισμού δομής μπορεί να εξαχθεί το πορώδες των δειγμάτων. Το πορώδες αναφοράς των CFRP ήταν 1,07% ενώ 0,97% για τα CFRP με μικροκάψουλες και Grubbs.



Σχήμα 14: Ένταση εύρους μεγέθους μικροκάψουλας.

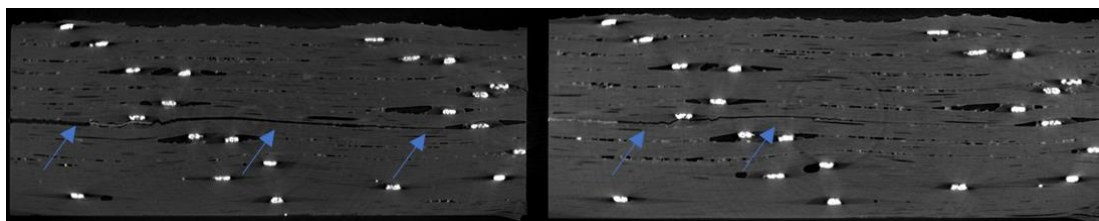
Μέσω του λογισμικού CT_{vox} ανακατασκευάστηκαν οι τρισδιάστατες εικόνες του σαρωμένου δείγματος. Στο Σχήμα 15a οι ίνες γυαλιού παρουσιάζονται με μωβ χρώμα που ενεργούν ως οριζόντιο συγκρατητικό μέσο με τις ίνες άνθρακα. Περαιτέρω, μπορούν επίσης να παρατηρηθούν τα μεγαλύτερα σωματίδια ή τα πιθανά συσσωματώματα του καταλύτη Grubbs μαζί με την καλή διασπορά του μέσα στο σύνθετο. Οι μικροκάψουλες PUF/DCPD επισημαίνονται με κόκκινο χρώμα. Όπως αναφέρθηκε ήδη στην τρισδιάστατη ανάλυση, οι μεγαλύτερες κάψουλες συμπιέζονται και συμπυκνώνονται μεταξύ των στρώσεων ινών άνθρακα. Στο Σχήμα 15b το ύφασμα από άνθρακα έχει επίσης προστεθεί και απεικονίζεται με πετρόλ χρώμα.



Σχήμα 15: 3D εικόνες από τα CFRP με τις μικροκάψουλες και τον Grubbs από το λογισμικό CTvox.

6.3.3 Μορφολογικά αποτελέσματα εσωτερικής δομής μέσω μικρο-υπολογιστικής τομογραφίας (Micro-computed Tomography)

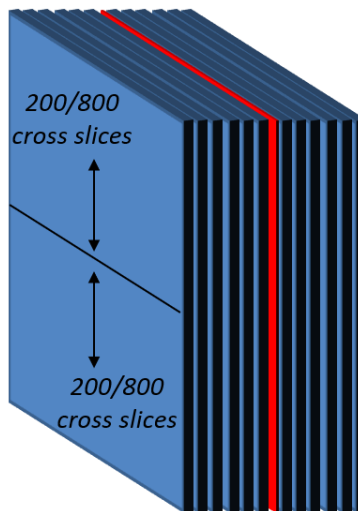
Η τεχνική Micro-CT παρέχει τα μέσα για την απόκτηση τρισδιάστατων εικόνων των δειγμάτων με μη καταστρεπτικό τρόπο, οπτικοποιώντας την εσωτερική αρχιτεκτονική του υλικού σε μικροσκοπικό επίπεδο [72]. Με την συνεχή βελτίωση της επεξεργασίας της εικόνας και με την βοήθεια της ανάλυσης Voxel, το Micro-CT έχει γίνει συχνά εφαρμοσμένη τεχνική σε διάφορους επιστημονικούς τομείς [73]. Ένα ευρύ σύνολο δομικών παραμέτρων μπορεί να προέρχονται από Micro-CT εικόνες και επιτρέπει την περιγραφή της μορφολογίας των δοκιμίων. Η εσωτερική δομή του συνθέτου υλικού όπως η ανισοτροπία και η πυκνότητα μπορεί να ποσοτικοποιηθεί, και η συμπεριφορά του υλικού μπορεί να μελετηθεί χρησιμοποιώντας μοντέλα Voxel. Το λογισμικό χρησιμοποιήθηκε με σκοπό την ανάλυση της εσωτερικής δομής των CFRPs με μικροκάψουλες και του καταλύτη Grubbs.



Σχήμα 16: Παρατήρηση των CFRP μέσω Micro - CT cross-section images, για 0 και μετά από 48h.

Στο Σχήμα 16, παρουσιάζονται τα CFRPs με μικροκάψουλες και καταλύτη Grubbs μέσω της τεχνικής Micro – CT, όπου διαπιστώνεται η ρωγμή σε όλο το πλάτος του δοκιμίου, ενώ μετά από 48 ώρες λαμβάνει χώρα ο μηχανισμός ίασης και η ρωγμή μειώνεται σε όγκο.

Στόχος αυτής της μελέτης είναι να ποσοτικοποιηθεί το ποσοστό της ίασης των ρωγμών από άποψη του όγκου που καταλαμβάνουν. Η μικροτομογραφία επιτρέπει την απεικόνιση αυτής της διαδικασίας, καθώς και την ποσοτική ανάλυση της μορφολογίας και της πυκνότητας των δοκιμίων. Αυτή η πολύπλοκη και μεταβλητή μορφολογία της ρωγμής απαιτεί προηγμένες λειτουργίες επεξεργασίας εικόνας στο στάδιο της επιλογής και της τμηματοποίησης του όγκου ενδιαφέροντος (Volume Of Interest/VOI).

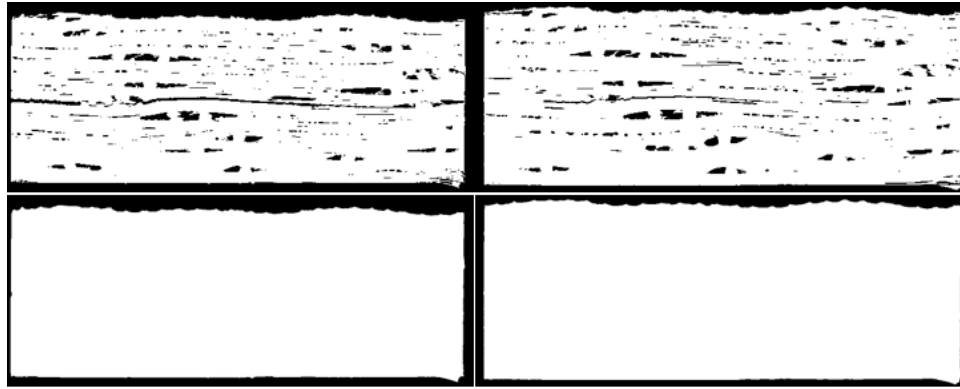


Σχήμα 17: Όγκος οριοθέτησης ενδιαφέροντος.

Η οριοθέτηση του όγκου ξεκινά επιλέγοντας 400 από τις συνολικές εικόνες (802 στο σύνολο) διατομής που ανακατασκευάστηκαν μέσω του λογισμικού N-Recon και για τις δύο σαρώσεις. Το εύρος των διατομών που θα περιλαμβάνει το VOI, επιλέγεται συμμετρικά και στις δύο πλευρές απ' το μέσο του δοκιμίου.

Στην συνέχεια γίνεται ένας διαχωρισμός (thresholding) των υλικών που μας ενδιαφέρουν από εκείνα που δεν ενδιαφέρουν. Επειδή στην τρέχουσα μελέτη τα περισσότερα υλικά είναι ανθρακούχα που περιλαμβάνονται στα CFRPs πέραν της ρωγμής η οποία είναι κενό, αποδείχθηκε δύσκολη διαδικασία και για αυτό χρησιμοποιήθηκε επαναλαμβανόμενο thresholding για το διαχωρισμό των CF των εποξειδικών ρητινών από εκείνο των μικροκαψουλών και της ρωγμής. Ορίζεται ένα thresholding ώστε να ασπρίσει ότι δεν είναι επιθυμητό και να μαυρίσει ότι μας αφορά και θέλουμε να εξετάσουμε. Συνεπώς με μαύρο χρώμα απεικονίζονται η ρωγμή και οι μικροκάψουλες.

Μετά από αυτή την διαδικασία για να πετύχουμε τον ίδιο όγκο υλικού και στο επίπεδο χρησιμοποιούμε τη λειτουργία shrink wrap και οριοθετείται μέσα στο υλικό που θα γίνει η μελέτη ώστε να περιοριστεί ο όγκος ενδιαφέροντος (VOI) του υλικού. Με την εντολή thresholding δεν απομονώνουμε μόνο την ρωγμή αλλά και τις μικροκάψουλες κάτι το οποίο δεν είναι επιθυμητό. Συνεπώς έγινε χρήση κάποιων συναρτήσεων που επηρεάζουν την μορφολογία και με αυτό τον τρόπο αφαιρούνται οι πόροι δηλαδή τα μαύρα στίγματα και οι μικροκάψουλες μέσω των εντολών despeckle. Ορίζεται ο αριθμός των pixel που θέλουμε να μας κρατήσει με σκοπό την απομόνωση της ρωγμής.



Σχήμα 18: Εικόνες από την διατομή μέσα από το thresholding (a,b), και το shrink wrap (c,d) για τα δοκίμια των 0 και 48h.

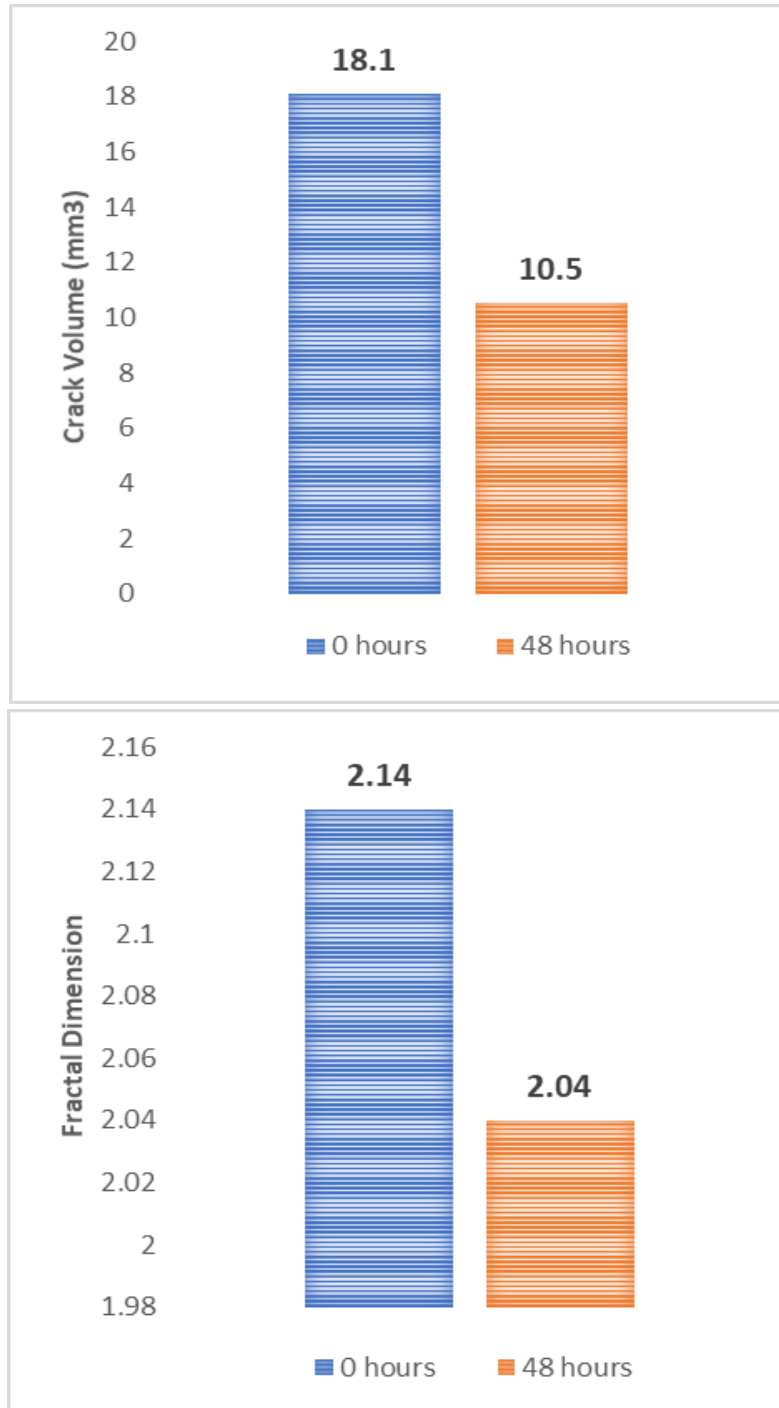
Με κύριο στόχο την απομόνωση της περιοχής ενδιαφέροντος, δηλαδή την περιοχή της ρωγμής, έγιναν κάποιες μορφολογικές παρεμβάσεις στις εικόνες προς επεξεργασία. Αρχικά, επιτεύχθηκε η εξομάλυνση των πόρων και των μαύρων στιγμάτων (3D Space 76.820.000 voxels) και ακολούθησε η διαδικασία 3D Opening, η οποία περιλαμβάνει την αφαίρεση ενός άσπρου pixel από την επιφάνεια (erosion) και την προσθήκη ενός άσπρου pixel στην επιφάνεια (dilation). Έτσι, επιτυγχάνεται η εξομάλυνση όλων των μη ενδιαφερομένων πόρων της επιφάνειας των δοκιμίων. Το τελικό βήμα επιτυγχάνεται με την χρήση της εντολής revert δηλαδή της αντικατάστασης του όγκου ενδιαφέροντος (VOI) για να μελετήσουμε μόνο την ρωγμή η οποία απομονώνεται από τους πόρους και τις μικροκάψουλες. (Σχήμα 189).



Σχήμα 19: Εικόνες της διατομής μετά από τη μορφολογική επεξεργασία despeckle (a,b), και το VOI revert (c,d) για τα δείγματα των 0 και 48h.

Η εκτέλεση της τρισδιάστατης ανάλυσης (3D) μπορεί να υπολογίσει σημαντικές παραμέτρους για την αξιολόγηση της αυτοίασης. Το Σχήμα 20 δείχνει τις επιλεγμένες παραμέτρους από την ανάλυση των CFRPs δοκιμίων που σαρώθηκαν από 0 και μετά από 48 ώρες. Και οι δύο παράμετροι δίνουν μια ένδειξη των δομικών αλλαγών της ρωγμής που σχετίζονται με τον πολυμερισμό της αντίδρασης του

ανοίγματος δακτυλίου (ROMP) του DCPD κελύφους με τον καταλύτη Grubbs, άρα κατ' επέκταση την ίαση των υλικών. Το fractal dimension αποτελεί ένα δείκτης πολυπλοκότητας που συσχετίζεται με την αλλαγή στην υφή και με την εξέλιξη της ίασης, από μια πορώδη σε μια πιο συμπαγή δομή.



Σχήμα 20: Ο όγκος ρωγμής πριν και μετά από 48 ώρες.

Κεφάλαιο 7: Συμπεράσματα - Μελλοντικές Προτάσεις

7.1 Συμπεράσματα

Πραγματοποιήθηκαν πειραματικές μελέτες για την αποτελεσματικότητα των μικροκαψουλών με κέλυφος PUF και DCPD ως θεραπευτικό παράγοντα σε εποξειδικές μήτρες ενισχυμένες με ίνες άνθρακα, με τη βοήθεια της δοκιμής διάδοσης της ρωγμής, της ανάλυσης SEM και της υπολογιστικής αξονικής μικροτομογραφίας. Προσδιορίστηκε ότι, όταν διασκορπίζονται σε εποξειδικές ρητίνες με θερμοκρασίες σκλήρυνσης κάτω των 100°C, οι μικροκάψουλες μπορούν να επαναφέρουν τη βλάβη που προκαλείται από μια ρωγμή στην επιφάνεια ενός πολυμερούς, όπως αποδείχτηκε μέσω της ανάλυσης SEM. Οι ρηγματώσεις μειώθηκαν έως και 38%, μετά από 48 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Ωστόσο, η θερμοβαρυστρική ανάλυση έδειξε ότι, σε υψηλότερες θερμοκρασίες οι μικροκάψουλες χάνουν τη λειτουργικότητά τους, καθώς το κέλυφος αρχίζει να αποσυντίθεται. Η υπολογιστική μικροτομογραφία απέδειξε ότι, η τεχνική μορφοποίησης με σακούλα κενού είναι μια αποτελεσματική και μη καταστροφική τεχνική για τις μικροκάψουλες. Παρά την πίεση που ασκείται κατά τη διαδικασία και τη συμπίεσή τους, το κέλυφος PUF μπορεί να αντέξει και οι κάψουλες διατηρούν τη λειτουργικότητά τους.

Περαιτέρω έρευνα, της επίδρασής τους σε CFRP πραγματοποιήθηκε με τη δοκιμή double cantilever beam test (DCB test). Οι υπολογισμοί του ρυθμού απελευθέρωσης ενέργειας πραγματοποιήθηκαν με τρεις διαφορετικές μεθόδους, ενώ τα αποτελέσματα έδειξαν ανάκτηση των ιδιοτήτων έως και 53%. Μέσω της τεχνικής της μικροτομογραφίας επετεύχθη ο ποσοτικός υπολογισμός του όγκου της ρωγμής μέσα στο σύνθετο, πριν και μετά από την αυτοϊαση. Τα συμπεράσματα συγκεντρώνονται στα παρακάτω:

- Οι μικροκάψουλες PUF/DCPD με μέγεθος 30-95μm είναι θερμικά σταθερές μέχρι του 100°C, όπως διαπιστώθηκε από την ανάλυση SEM και TGA αντίστοιχα.
- Η καταλληλότερη μέθοδος διασποράς των μικροκαψουλών σε εποξειδική ρητίνη είναι η μηχανική ανάδευση. Με αυτό το τρόπο επιτυγχάνεται η διατήρηση της ακεραιότητας των μικροκαψουλών και η καλύτερη διασπορά, όπως αποδείχτηκε μέσω SEM.
- Η τεχνική vacuum bagging είναι μια τεχνική μορφοποίησης σύνθετων υλικών, κατάλληλη για τις διατήρηση της ακεραιότητας των μικροκαψουλών, όπως διαπιστώθηκε από την τεχνική Micro-CT.
- Οι μικροκάψουλες είναι ικανές να μειώσουν την επιφανειακή φθορά των συνθέτων χωρίς ενίσχυση, όπως αποδείχτηκε μέσω της τεχνικής SEM.

- Τα σύνθετα υλικά μελετήθηκαν με την δοκιμή Mode I και επιτεύχθηκε ποσοστό αυτοΐασης πάνω από το 50%.
- Μέσω της υπολογιστικής μικροτομογραφίας αναπτύχθηκε μια νέα μεθοδολογία για την απομόνωση και μελέτη της ρωγμής εντός των συνθέτων υλικών. Μέσω αυτής ποσοτικοποιήθηκε ο όγκος της ρωγμής πριν και μετά την ίαση.

7.2 Μελλοντική Έρευνα

Με το πέρας της διπλωματικής εργασίας, προκύπτουν οι εξής προτάσεις για περαιτέρω έρευνα:

1. Επίδραση διαφόρων αναλογιών μικροκαψουλών αυτοϊασης στις μηχανικές ιδιότητες των CFRPs.
2. Επίδραση της ποσότητας αλλά και του μεγέθους του καταλύτη στην ικανότητα αυτοϊασης.
3. Περαιτέρω έρευνα με διάφορες μη καταστρεπτικές μεθόδους στα σύνθετα υλικά, όπως με την μέθοδο των υπερήχων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] S. H. Farzad Ebrahimi, "Nonlinear eccentric low-velocity impact response of a polymer-carbon nanotube-fiber multiscale nanocomposite plate resting on elastic foundations in hygrothermal environments", pp. 425-438, 19 May 2016.
- [2] Δ. Καστάνης, "Παρασκευή και χαρακτηρισμός ενισχυτικών νανοδομών και πολυμερών συνθέτων υλικών βασισμένων στους νανοσωλήνες άνθρακα", Πανεπιστήμιο Πατρών, 2008.
- [3] Γ. Τ. & Α. Ι. Σμιτζής, "Πολυμερή και σύνθετα υλικά", Αθήνα, pp. 1-105, 2010.
- [4] Γ. Π. & Δ. Μουζάκης, "Σύνθετα Υλικά", Αθήνα: Κλειδάριθμος, pp. 50-62, 2007.
- [5] Β. J. G. Μαρία, "Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake", *InTech*, pp. 345-370, 2012.
- [6] Κ. Μπέλτσιος, "Επιστήμη και Τεχνολογία Σύνθετων Υλικών", Αθήνα, Τζιόλα.Κ., 2010.
- [7] Chawla, "Composite Materials", Springer, pp.72-100, 1998.
- [8] F.Campbell, " Structural Composite Materials", ASM International, pp.63-100, 2010.
- [9] Ν. Τσούβαλης, "Μηχανική Σύνθετων Υλικών", Αθήνα, ΕΜΠ, pp.1-28, 1998.
- [10] L. M. Manocha, "Carbon fibers in Encyclopedia of Materials: Science and Technology", *Elsevier*, pp. 906-916, 2001.
- [11] P. Bahl, "Manufacture of Carbon Fibers", *New York: Marcel*, pp. 1-84, 1998.
- [12] K. Morita, "Characterization of commercially available PAN (polyacrylonitrile) - based carbon fibers", *Pure & Appl. Chem.*, pp. 455-468, 1986.
- [13] S. B. , K. L. Oberlin, "Structure and texture of carbon fibers", *Carbon fibers*, pp. 85-160, 1998.
- [14] E. Fitzer, "Carbon fibers and their composites", *Berlin: Springer Verlag*, pp. 2-45, 62-80, 1985.
- [15] R. P. κ. W. Ruland, "Microstructure of PAN-base [polyacrylonitrile-base] carbon fibers", *J. Appl. Cryst.*, pp. 525-532, 1970.
- [16] M. J. κ. A. Abhiraman, "Conversion of acrylonitrile - Based precursor fibres to carbon fibres", pp. 278-300, 1987.
- [17] P. W. , J. Liu, "Continuous carbonization of polyacrylonitrile - based oxidized fibers: aspects on mechanical properties and morphological structure", pp. 945-952, 1994.

- [18] L. H. Peebles, "Carbon fibers: Structure and Properties", *CRC Press*, pp.3-100, 1995.
- [19] J. L. , C. S. Martin, "In situ NMR investigation into the thermal degradation and stabilisation of PAN", *Polym. Deg. Stabil*, pp.407-412, 2001.
- [20] D. L. Chung, "Carbon fiber composites", pp. 3-80, 1994.
- [21] Ι. Χ. Σιμιτζής, "Επιστήμη και Τεχνική Πολυμερών και Σύνθετων Υλικών", Αθήνα, pp. 467, 2017.
- [22] Kluwer Academic Publishers, "Carbon fibers Filaments and Composites", *NATO Science Series E*, pp.119-146, 1989.
- [23] Δ. Σεμιτέκολος, "Παρασκευή Σύνθετων Υλικών Πολυμερικής Μήτρας με τροποποιημένες Ίνες", Μεταπτυχιακή Εργασία, Αθήνα, 2018.
- [24] Χ. Τσαλκάκης, "Μελέτη, ανάλυση και προσομοίωση επιθεμάτων σε αεροκατασκευές από σύνθετα υλικά", Σύρος, 2012.
- [25] B. Dennis, "Composite Materials Manufacturing", 2014. [Ηλεκτρονική Διεύθυνση]. Available: <https://slideplayer.com/slide/8438600/>.
- [26] S. M. O., J. Y. Lee, "Effects of matrix structure on mechanical properties of carbon/carbon composites", *Carbon*, pp. 769-776, 1988.
- [27] K. A. Publishers, "Carbon fibers Filaments and Composites", *NATO Science Series E*, pp. 119-146, 1989.
- [28] T. Stevens, "Materials Engineering", Boston, 1990.
- [29] W. D. J. Callister, "ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ", ΤΖΙΟΛΑ, 2008.
- [30] Κ. Παναγιώτου, "Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών", Θεσσαλονίκη, Πήγασος, 2006.
- [31] M. & C. K. Meyers, "Mechanical Behavior of Materials", Prentice-Hall, 1999.
- [32] D. C., "Procedure developed for self-repair of polymer matrix composite materials", *Comp Struct*, 1996.
- [33] K. Dry, "Smart Materials", *Vol. 1916 (438) (SPIE Proceedings, SPIE, Bellingham, WA)*, 1993.
- [34] R. P. Wool, "Polymer Interfaces: Structure and Strength", *Hanser Gardner, Cincinnati*, pp. 445-479, 1995.
- [35] B. & H. D. G. Stavriniadis, "Crack healing in glass. Phys", *Chem. Glasses*, pp. 24:19-25, 1983.

- [36] R. P. & O. K. M. Wool, "A theory of crack healing in polymers", *J. Appl. Phys.*, pp. (52): 5953-5963, 1982.
- [37] E. P. L. S. & H. J. Wang, "Ethanol-induced crack healing in poly(methyl methacrylate)", *J. Polym. Sci.*, pp. B(32):1217-1227, 1994.
- [38] K. K. H. H. & W. J. G. Jud, "Fracture mechanics studies of crack healing and welding of polymers", *J. Mater. Sci.*, pp. 16:204-210, 1981.
- [39] White S, "Autonomic healing of polymer composites", *Nature*, pp. 409(6822):794–7., 2001.
- [40] R. H. & T. W. Grubbs, "Polymer synthesis and organotransition metal chemistry", *Science*, pp. 243:907-915, 1989.
- [41] Blaiszik, "Microcapsules filled with reactive solutions for self-healing materials. Polymer", pp. 990–997, 2009.
- [42] Blaiszik, "Self-Healing Polymers and Composites", *Annual Reviews*, pp. 179–211, 2010.
- [43] Brown, "*In situ* poly (ureaformaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene", pp. 20(6):719–30, 2003.
- [44] Brown, "Microcapsule induced toughening in a self-healing polymer composite", pp. 39:1703–10, 2004.
- [45] Blaiszik, "Self-Healing Polymers and Composites", *Annual Reviews*, pp. 179–211, 2010.
- [46] Bleay, "A smart repair system for polymer matrix composites. Composites- Part A: Applied Science and Manufacturing", pp. 1767–1776, 2001.
- [47] Mejean, "Electromagnetic absorber composite made of carbon fibers loaded epoxy foam for anechoic chamber application", *Materials Science and Engineering*, pp. 59-65, 2017.
- [48] S. I., "Modern Self-Healing Materials, invited review for the newsletter of European Institute of Nanotechnology", Clarkson University, USA.
- [49] T. Higuchi, "Mechanism of sustained-action medication. Theoretical analysis of rate of release of solid drugs dispersed in solid matrices", *Journal of Pharmaceutical Sciences*, pp. 52(12), 1145–1149., 01 December (1963).
- [50] B. U. κ. N. Dembsey, "Thermal and Fire Characteristics of FRP Composites for Architectural Applications", *Polymers*, pp. 2276-2289, 2015.
- [51] Brown, "Fracture testing of a selfhealing polymer composite", *Exp Mech*, pp. 42(4):372–9, 2002.

- [52] Brown, "In situ poly (ureaformaldehyde) microencapsulation of dicyclopentadiene", *J Microencapsul* , pp. 20(6):719–30, 2003.
- [53] L. Nissan Motor Co., "Nissan develops world's first clear paint that repairs scratches on car surfaces. ", 2005. [Ηλεκτρονική Διεύθυνση] [Available from: http://www.nissanglobal.com/EN/NEWS/2005/_STORY/051202-01-e.html. .
- [54] Mejean, "Electromagnetic absorber composite made of carbon fibers loaded epoxy foam for anechoic chamber application", *Materials Science and Engineering: B*, pp. 59-65, 2017.
- [55] B. U. & N. Dembsey, "Thermal and Fire Characteristics of FRP Composites for Architectural Applications Polymers", pp. 2276-2289, 2015.
- [56] Μ. Όξενκιουν Πετροπούλου, "Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης. Φασματομετρικές Μέθοδοι", Αθήνα, 2012.
- [57] S. R. Stock, "Recent advances in X-ray microtomography applied to materials", *International Material Reviews*, pp. 129-181, 2008.
- [58] K. Vernon-Parry, "Scanning Electron Microscopy: an introduction", pp. 40-44, 2000, 2016.
- [59] G. Stamopoulos, "*NDT in Aerospace*", 2014.
- [60] S. HG, "Thermal degradation of poly(methacrylic acid): Further studies applying TGA/FTIR", *Journal of Polymer Science Part A*, pp. 2403-2405, 1993.
- [61] S. L. e. al, "Thermal and Rheologican Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization, A volume in Micro and Nano Technologies", pp. 67-108, 2017.
- [62] ISO-11358-1, "Plastics — Thermogravimetry (TG) of polymers — Part 1: General principles", 2014.
- [63] S. A. T. S. a. N. T. T. Sadrabadi, "Preparation and Characterisation of Durable Micro/Nanocapsules for Use in Self-Healing Anticorrosive Coatings", *Polymer Science*, pp. 1-11, 2017.
- [64] S. R. A. S. a. N. T. Tahere Ebrahimi Sadrabadia, "Preparation and Characterization of Durable Micro/Nanocapsules for Use in Self-Healing Anticorrosive Coatings", *Polymer Science Series B*, pp.1-11, April 2017.
- [65] L. Lv, "Synthesis and characterization of a new polymeric microcapsule and feasibility investigation in self-healing cementitious materials", *Construction and Building Materials*, pp. 487.
- [66] L. Lv, "Synthesis and characterization of a new polymeric microcapsule and feasibility investigation in self-healing cementitious materials", *Elsevier - Construction and Building Materials*, pp.485-495, 2016.

- [67] J. Su, "Role of nanoparticles in self-healing of polymeric systems", *Self-Healing Polymer-Based Systems*, pp. 141-165, 2020.
- [68] ASTM-D3171, "Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Materials", 2015.
- [69] A. D5528-01, "Standard test method for Mode I interlaminar fracture toughness of unidirectional fiber-reinforced polymer matrix composites", In: Annual book of ASTM standard, Philadelphia, 2007 Vol. 15.(03).
- [70] G. Y. a. J. Lee, "Curing Kinetics and Mechanical Properties of endo-Dicyclopentadiene Synthesized Using Different Grubbs' Catalysts", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, , pp. 3001-3011, vol. 53 no. 8, 2014.
- [71] N. G. Tsouvalis. a. K. N. Anyfantis, "Determination of the fracture process zone under mode I fracture in glass fiber composites,» *Journal of Composite Materials*", 24 May 2011.
- [72] S. AY., "Microtomography: II. Examples of applications", *J Microscopy*, pp. 147:179 - 92, 1987.
- [73] S. V. M. W. Ilya Straumit, "Quantification of the internal structure and automatic generation of voxel models of textile composites from X-ray computed tomography data", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, pp. 150-158, Volume 69 February 2015.
- [74] Ι. Σμιτζής, "Τεχνολογία Προηγμένων Κεραμικών και Σύνθετων Υλικών", Αθήνα: ΕΜΠ, pp. 16- 24, 2002.
- [75] S.-C. L. & M.-F. L. T.-S. Ko, "Preparation of graphite fibres from a modified PAN precursor", pp. 6071-6078, 1992.
- [76] H. Huang, "Graphene-based materials: Synthesis, characterization, properties, and applications", pp. 2 - 6, 2011.
- [77] M. U. K. T. S. G. Y. & S. M. Inagaki, "Work of fracture and crack healing in glass", *Ceram. Soc.*, pp. 68:704-706, 1985.
- [78] K. & K. H. H. Jud, "Load transfer through chain molecules after interpenetration at interfaces", *Polym. Bull.* , pp. 1:697-707, 1979.
- [79] H. H. & J. K. Kausch, "Molecular aspects of crack formation and healthy in glassy polymers", *Plastic Rubber Proc. Appl.* , pp. 2:265-268, 1982.
- [80] C. B. L. S. & L. K. S. Lin, "Methanol-induced crack healing in poly(methyl methacrylate)", *Polym. Eng. Sci.* , pp. 30:1399-1406, 1990.
- [81] J. & R. P. Raghavan, "Interfaces in repair, recycling, joining and manufacturing of polymers and polymer composites", *J. Appl. Polym. Sci.* , pp. 71:775-785, 1999.

- [82] P. G. R. H. & Z. J. W. Schwab, "Synthesis and applications of $\text{RuCl}_2(=\text{CHR}^9)(\text{PR}^3)_2$: the influence of the alkylidene moiety on metathesis activity", *J. Am. Chem. Soc.* , pp. 118:100- 110, 1996.
- [83] B. J. S. N. R. & W. S. R. Blaiszik, "Nanocapsules for self-healing materials. Composites Science and Technology", pp. 68(3–4), 978–986, 2008.

Συντομογραφίες

CFRPs	Carbon fiber reinforced polymers
SEM	Scanning Electron Microscopy
TGA	Thermogravimetric analysis
Micro-CT	X-ray Microtomography
PUF	Poly-urea-formaldehyde
DCPD	Dicyclopentadiene
Grubbs	Catalyst
MODE I	Opening mode (a tensile stress normal to the plane of the crack)
ROMP	Ring-opening metathesis polymerization is a type of olefin metathesis chain-growth polymerization

Βιογραφικό σημείωμα

CONTACT DETAILS

Mobile: +30 6986149415

email: kontizaartemis@gmail.com

Eirinis 73, Agia Paraskevi, Attiki 153 42

ACADEMIC PROFILE

University of Ioannina

SCHOOL OF ENGINEERING, MATERIALS SCIENCE ENGINEERING

Integrated Master in Material Science and Engineering

-Diploma Grade: **7,44**

-Diploma Thesis: 'Hybrid Fiber Reinforced Composites - Effect of carbonate phase on shear strength'.

National Technical University of Athens

SCHOOL OF CHEMICAL ENGINEERING, MASTER IN MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY

-Diploma Thesis: "Study of crack propagation and self-healing of carbon fiber reinforced polymer matrix composites and nano / micro inclusions"

LANGUAGES

-**Greek**, Native language.

-**English**, Excellent. Certificate of Proficiency in English awarded by the University of Michigan. Level C2

-**French**, Limited Working Proficiency. Level B2.

-**Italian**, Elementary Proficiency. Level A2.

EMPLOYMENT HISTORY

Assistant Engineer

Technical Office of Athanasios Kontizas | Jul. - Sept. 2014 & Jul. - Sept. 2015, 2021 - Present

- Formwork design
- Technical specifications writing, and document management for technical projects.

Materials Engineer

Domo + Lysis Lab | Oct. 2018 - April 2021

- Assessment of mechanical strength of concrete & steel reinforcement.
- Evaluation of durability of structures - techniques of repair & protection of reinforced concrete, cathodic protection of existing buildings.
- Application of non-destructive methods (NDTs) to structures and parts.

Intern

Institute of Nanoscience & Nanotechnology of NCSR Demokritos & AMEN Technologies | Jul. - Sept. 2018

- Manufacture and Characterization of magnetic materials by scanning electron microscopy (SEM).

Summer Intern

CERS GROUP | Jul. - Sept. 2016 & Jul. - Sept. 2017

- Destructive and Non-destructive control in concrete.

MULTIMEDIA SKILLS

- Microsoft Office: Word, Excel, Powerpoint (ECDL).

- C++, Fortran, Python, Java.

- Origin, Autocad, MatLab, Ansys.

- Windows, Ubuntu Linux.

- Software of the company Elcometer - Elcomaster, Cover Master & of the company Defelsko.

- Virtual Dj, Serato, Steinberg Cubase, Movie Maker, Photoshop.

SEMINARS - CONVENTIONS

-16 April 2021: Graphosite Open Day 2020 Workshop Zoom.

-1 April 2021: Predicting Corrosion Control Developments of the Future Nace International expert roundtable 1.

-17 March 2021: Seminar by Duke University, NC State on "Nanotechnology: a maker's course".

-6 March 2021: Webinar by Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University on "Technology of modern composite materials with carbon fibers".

-14 Jul. 2020: Webinar from EU program Repair3D: «Recycling and Repurposing of Plastic Waste for Advanced 3D Printing Applications», organized by Cambridge Nanomaterials Technology Ltd (CNAT) and Lavrion Technology and Cultural Park (LTCP).

-14 Jul. 2020: Webinar about "The Future of Corrosion of Concrete", organized by Nace International - MP Materials Performance

-22-24 & 29-30 April 2020: Educating webinar on "Schmidt hammer family theory and test principles, Profometer PM-650 AI and Profoscope theory and test principles, Ultrasound test theory and principles and demonstration of Pundit PL-200 and Pundit PD8000 devices, demonstration of instruments and practical measurements, evaluation of results, transfer to computer and verification of the instrument, basic evaluation of the results, transfer of the measurements to PC", organized by Proceq.

-4-5 Jun. 2019: Training in SVTI (Swiss Association for Technical Inspections) at Zurich on: "Advanced non Destructive Testing of Concrete Structures"

-10-11 Jun. 2019: Seminar on "ELOT EN ISO / IEC 17025 Requirements for Testing and Calibration Laboratories", organized by TUV Hellas.

-4 March 2019: Seminar on "Metrology Elements: Application in Testing and Calibration Laboratories", organized by TUV Hellas.

-10-12 Jan. 2019: 5th Panhellenic Restoration Conference, organized by Eugenidou Foundation.

-2-13 Jul. 2018: Attended the 53rd Summer School at NCSR "Demokritos".

-Dec. 2016: 6th Pan-Hellenic Conference on Metallic Materials, University of Ioannina.

-2-4 Jun. 2016: 7th Panhellenic Symposium on Porous Materials, University of Ioannina.

LABORATORY EXPERIENCE

During my 5 years of study I attended and gained experience in the following laboratories:

- Laboratory of General Chemistry
- Laboratory of Physics
- Laboratory of Physical Chemistry
- Laboratory of Materials Characterization Techniques
- Laboratory of Ceramics and Composite Materials
- Laboratory of Electronic and Magnetic Materials
- Laboratory of Mechanical Behaviour and Quality Control
- Laboratory of Polymers
- Laboratory of Metallurgy
- Laboratory of Composite Materials

Also through my work experience and both my undergraduate and master thesis I have managed to accumulate even more experience, particularly in the methods of Ultrasonics, UV-Vis, IR, SEM.

-

PUBLICATIONS

- **Evaluation of self-healing properties on CFRPs loaded with DCPD microcapsules, via double cantilever beam test and micro computed tomography** (Expected to be published by a scientific journal in the coming months).

OTHER INTERESTS

- **Oct. 2020:** Published a poetry book.
- **Sept. 2013 - July 2019:** Radio Producer at Radio Station of University of Ioannina (ΡΑ.Σ.Π.Ι.).
- **Sept. 2019 - Today:** Radio Producer at Web Radio "Radio Reboot".
- Music & Radio Producing
- Writing
- Scouting
- Tennis & Swimming
- Volunteering
- Climbing / Mountaineering & Ski