



## ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ

ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΠΜΣ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

---

Παραγωγή και Μελέτη Συνθέτων  
Υλικών με Τροποποιημένα, Prepreg  
Υφάσματα Ίνας Άνθρακα και  
Αποτίμηση Μηχανικών Ιδιοτήτων

---

Μαρία ΜΟΔΕΣΤΟΥ

ΦΥΣΙΚΟΣ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ Ε.Μ.Π

Επίβλεψη: Καθ. Κώστας ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ

Αθήνα, Ιούνιος 2023



## ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ

ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΔΠΜΣ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

---

# Παραγωγή και Μελέτη Συνθέτων Υλικών με Τροποποιημένα, Prepreg Υφάσματα Ίνας Άνθρακα και Αποτίμηση Μηχανικών Ιδιοτήτων

---

Μαρία ΜΟΔΕΣΤΟΥ

ΦΥΣΙΚΟΣ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ Ε.Μ.Π

*Τριμελής Επιτροπή:*

Καθ. Κώστας ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ

Καθ. Λουκάς ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ

Καθ. Εστάθιος ΘΕΟΤΟΚΟΓΛΟΥ

Αθήνα, Ιούνιος 2023

---

Copyright © Μαρία Μοδέστου, 2023 –  
Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν την χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

# Περιεχόμενα

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Θεωρητικό Υπόβαθρο</b>                                      | <b>1</b>  |
| 1.1      | Πολυμερή . . . . .   | 1         |
| 1.1.1    | Βαθμός πολυμερισμού . . . . .                                  | 2         |
| 1.1.2    | Κατηγορίες και μοριακό βάρος . . . . .                         | 2         |
| 1.1.3    | Ιδιότητες . . . . .  | 6         |
| 1.2      | Ρητίνες . . . . .  | 7         |
| 1.2.1    | Εποξειδικές Ρητίνες . . . . .                                  | 7         |
| 1.3      | Σύνθετα Υλικά . . . . .  | 10        |
| 1.3.1    | Ιδιότητες . . . . .  | 10        |
| 1.3.2    | Μέθοδοι μορφοποίησης Συνθέτων Υλικών ενισχυμένα με ίνες (FRPs) | 11        |
| 1.3.3    | Ενισχυτικό μέσο - Ίνες Άνθρακα . . . . .                       | 17        |
| 1.4      | Επιφανειακές Τροποποιήσεις και Sizing . . . . .                | 30        |
| 1.4.1    | Επιφανειακές Τροποποιήσεις . . . . .                           | 30        |
| 1.4.2    | Sizing . . . . .   | 35        |
| 1.5      | Μηχανικές ιδιότητες υλικών . . . . .                           | 38        |
| 1.5.1    | Τάση (stress) . . . . .  | 39        |
| 1.5.2    | Παραμόρφωση (strain) . . . . .                                 | 39        |
| 1.5.3    | Μέτρο ελαστικότητας Young (Young's modulus) . . . . .          | 39        |
| 1.5.4    | Διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης . . . . .                       | 40        |
| <b>2</b> | <b>Πειραματικές Τεχνικές</b>                                   | <b>42</b> |
| 2.1      | Ανάπτυξη Νανοσωλήνων Άνθρακα . . . . .                         | 42        |
| 2.2      | Επεξεργασία Νανοσωλήνων Άνθρακα . . . . .                      | 43        |
| 2.2.1    | Καθαρισμός Νανοσωλήνων Άνθρακα . . . . .                       | 43        |
| 2.2.2    | Χημική Τροποποίηση Νανοσωλήνων Άνθρακα . . . . .               | 44        |

---

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 2.3      | Sizing με Νανοσωλήνες Άνθρακα . . . . .                | 47        |
| 2.4      | Μορφοποίηση Συνθέτων Υλικών . . . . .                  | 50        |
| 2.5      | Πειράματα Μηχανικών Ιδιοτήτων . . . . .                | 52        |
| 2.5.1    | Πειραματική διάταξη . . . . .                          | 52        |
| 2.5.2    | Δοκιμή σε Εφεκλυσμό . . . . .                          | 53        |
| 2.5.3    | Δοκιμή σε Κάμψη . . . . .                              | 55        |
| 2.5.4    | Δοκιμή σε Διάτμηση . . . . .                           | 56        |
| <b>3</b> | <b>Πειραματικά Αποτελέσματα</b>                        | <b>57</b> |
| 3.1      | Διερεύνηση Υδατικών Διαλυμάτων Sizing . . . . .        | 57        |
| 3.2      | Πειράματα Μηχανικών Ιδιοτήτων . . . . .                | 59        |
| 3.2.1    | Γραφικές παραστάσεις Τάσης Παραμόρφωσης . . . . .      | 59        |
| 3.2.2    | Μέσες τιμές των παραμέτρων από τα πειράματα . . . . .  | 60        |
| 3.2.3    | SEM στη διατομή μετά τη θραύση . . . . .               | 62        |
| <b>4</b> | <b>Συμπεράσματα και προτάσεις για περαιτέρω μελέτη</b> | <b>66</b> |
| 4.1      | Συμπεράσματα . . . . .                                 | 66        |
| 4.2      | Προτάσεις για περαιτέρω μελέτη . . . . .               | 67        |
|          | <b>Α' Πειράματα Μηχανικών Ιδιοτήτων</b>                | <b>75</b> |

## Περίληψη

Κύριος σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η παραγωγή και αποτίμηση σύνθετων υλικών πολυμερούς μήτρας με τροποποιημένες ίνες. Τα σύνθετα υλικά παρήχθησαν με τη μέθοδο Prepreg χρησιμοποιώντας μήτρα εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένη με ίνες άνθρακα προεμποτισμένες σε υδατικά διαλύματα νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs).

Ο κύριος στόχος ήταν να εξεταστεί η διασπορά και επικάλυψη νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNTs) εντός των ινών άνθρακα και να αξιολογηθούν οι μηχανικές ιδιότητες του προκύπτοντος σύνθετου υλικού.

Οι ίνες άνθρακα εμποτίστηκαν σε υδατικά διαλύματα Sizing που περιείχαν χημικά τροποποιημένα MWCNTs μαζί με επιφανειοδραστικές ουσίες, όπως Triton X. Έπειτα οι ίνες προεμποτίστηκαν με ρητίνη για την παρασκευή των Prepreg και εν συνέχεια τα σύνθετα, εξασφαλίζοντας ομοιόμορφη διάχυση της ρητίνης στην μήτρα.

Τα κύρια ευρήματα αυτής της μελέτης δείχνουν ότι η χημική τροποποίηση των CNTs με προσθήκη οξυγονούχων ομάδων βελτιώνουν τη διασπορά των CNTs στα υδατικά διαλύματα Sizing. Επιπλέον, η προσθήκη του επιφανειοδραστικού Triton X στο διάλυμα κολλαρίσματος ενίσχυσε την πρόσφυση μεταξύ των νανοσωλήνων και των ινών άνθρακα. Αυτές οι τροποποιήσεις είχαν ως αποτέλεσμα την επίτευξη ομοιογενούς κατανομής των νανοσωλήνων στις ίνες.

Επιπλέον, η ενσωμάτωση MWCNTs στο σύνθετο υλικό οδήγησε σε σημαντικές βελτιώσεις στις μηχανικές του ιδιότητες. Η παρουσία νανοσωλήνων συνέβαλε στην αύξηση της αντοχής σε διάτμηση του σύνθετου υλικού κατά 17%, καθώς το Sizing τροποποιεί τα επιφανειακά χαρακτηριστικά των ινών, αυξάνοντας την τραχύτητά τους, παρέχοντας περισσότερα σημεία επαφής μεταξύ της ίνας και της μήτρας, μειώνοντας έτσι τις πιθανότητες του φαινόμενου της αποκόλλησης. Επιπρόσθετα λόγω των δυνάμεων Van der Waals που αναπτύσσουν οι νανοσωλήνες άνθρακα, με το Sizing σχηματίζονται δεσμοί μεταξύ της ίνας και της μήτρας, ενισχύοντας την πρόσφυση μεταξύ του.

Συμπερασματικά, αυτή η μελέτη καταδεικνύει την επιτυχή ανάπτυξη διαλυμάτων Sizing και την επικάλυψη τους πάνω σε υφάσματα ινών άνθρακα, καθώς και την επιτυχή παρασκευή Prepreg και κατά συνέπεια των συνθέτων με βελτιωμένων μηχανικών ιδιοτήτων, λόγω καλύτερης πρόσφυσης ίνας με μήτρας.

Αυτά τα ευρήματα παρέχουν πολύτιμες πληροφορίες για την ανάπτυξη προηγμένων σύνθετων υλικών με αυξημένη αντοχής σε διάτμηση για διάφορες εφαρμογές, όπως την αεροδιαστημική, την αυτοκινητοβιομηχανία και τα φτερά των ανεμογεννητριών, για να αντέχουν τις υψηλές διατμητικές δυνάμεις που προκαλούνται από τα φορτία ανέμου.

**Λέξεις κλειδιά** — σύνθετα, πολυμερή, ρητίνη, Prepreg, CNTs, MWCNTs, δοκιμές εφελκυσμού, νανοσωλήνες άνθρακα, επιφανειακές επεξεργασίες, Sizing

## Abstract

This dissertation focuses on the production and the investigation of polymer matrix composite materials incorporating modified fibers. Specifically, the composites were fabricated using the Prepreg method, employing an epoxy resin matrix reinforced with carbon fibers pre-impregnated in aqueous sizing solutions containing multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs).

The primary objective of this study was to evaluate the dispersion characteristics of multi-walled carbon nanotubes within the carbon fibers and assess the resulting composite's mechanical properties.

The carbon fibers were immersed in aqueous sizing solutions that contained chemically modified multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) alongside surfactants like Triton X. Subsequently, the fibers were pre-impregnated with resin, enabling the creation of prepregs. These prepregs were then utilized to fabricate composites, ensuring a consistent and uniform distribution of the resin within the matrix.

The key findings of this study demonstrate that by chemically modifying carbon nanotubes (CNTs) with oxygenated groups, their dispersion in sizing solutions can be significantly improved. Moreover, the inclusion of the surfactant Triton X in the sizing solutions effectively enhances the adhesion between the nanotubes and the carbon fibers. These modifications resulted in achieving a homogeneous distribution of the nanotubes.

Furthermore, the inclusion of carbon nanotubes in the composite resulted in notable enhancements in its mechanical properties. The presence of nanotubes led to a considerable increase in shear strength of the composite by 17%. as Sizing modifies the surface characteristics of the fibers, increasing their roughness, providing more points of contact between the fiber and the matrix, thus reducing the chances of the phenomenon of delamination. Additionally due to the Van der Waals forces developed by the carbon nanotubes, with Sizing bonds are formed between the fiber and the matrix, strengthening the adhesion between it.

In conclusion, this study demonstrates the successful formulation of sizing solutions and their effective application on carbon fiber fabrics, as well as the successful production of prepregs and the resulting subsequent composites, exhibiting enhanced



mechanical properties attributed to improved fiber-to-matrix adhesion.

These findings offer valuable insights for the development of advanced synthetic materials with enhanced performance across diverse applications, such as aerospace, automotive and wind turbine blades, to endure significant shear forces caused by wind loads.

**Keywords** — composites, polymers, resin, Prepreg, CNTs, MWCNTs, tensile test, carbon nanotubes, surface treatments, Sizing

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα πρωτίστως να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή Δρ. Κώστα Χαριτίδη για την ανάθεση μιας τόσο ενδιαφέρουσας διπλωματικής εργασίας και για ευκαιρία που μου έδωσε να την εκπονήσω.

Επιπρόσθετα, θέλω να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Διονύση Σεμιτέκολο αλλά και την Δρ. Καίτη Τρομπέτα, για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφεραν. Η αρωγή τους στα πειράματα και η συνεχής καθοδήγηση τους καθ' όλη την πορεία της μεταπτυχιακής εργασίας ήταν καθοριστικής σημασίας για την επιτυχία αυτής της προσπάθειας.

Επίσης ευχαριστίες θέλω να εκφράσω και στους γονείς μου Μόδεστο και Φρύνη Μοδέστου, αδελφό μου Στέλιο, αλλά και τον αδελφικό μου φίλο Ονησίφορο Νεοφύτου για την στήριξη που μου προσφέρουν όλα αυτά τα χρόνια.

Θα ήθελα να αφιερώσω τη μεταπτυχιακή αυτή εργασία στον συζυγό μου Ιάσωνα Μπότση που με παρότρυνε να κάνω το μεταπτυχιακό και ήταν δίπλα μου μέχρι το τέλος.

# Κεφάλαιο 1

## Θεωρητικό Υπόβαθρο

### 1.1 Πολυμερή

*Πολυμερή:* πολύ + μέρος(= τμήμα) [1]

Πολυμερή ονομάζουμε τις χημικές ενώσεις οι οποίες δομούνται από μακρομόρια. Τα μακρομόρια αυτά σχηματίζονται από μικρότερα μόρια όμοια μεταξύ τους, τα μονομερή. Η διαδικασία με την οποία σχηματίζονται ονομάζεται πολυμερισμός και κατά τη διάρκεια αυτού τα μονομερή αντιδρούν μεταξύ τους και σχηματίζουν τα πολυμερή.

Υπάρχουν τόσο τεχνητά, όσο και φυσικά πολυμερή. Μερικά παραδείγματα φυσικών πολυμερών είναι:

- Ξύλο
- Μετάξι
- Οστά
- DNA
- Καουτσούκ
- Κυτταρίνη
- Άμυλο

και πολλά άλλα [2].

### 1.1.1 Βαθμός πολυμερισμού

Τα μονομερή τα οποία αποτελούν τα πολυμερή συγκρατούνται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Αυτά τα μονομερή σχηματίζουν τη λεγόμενη πολυμερική αλυσίδα. Το πολυμερές συγκροτείται από πολλές από αυτές τις πολυμερικές αλυσίδες οι οποίες μεταξύ τους συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου ή δυνάμεις Van der Waals [3].

Αν ένα μονομερές συμβολίζεται με  $M$ , τότε μια πολυμερική αλυσίδα έχει αυτήν τη μορφή:



(Γράφεται και  $[M]_{\nu}$ )

Ο βαθμός πολυμερισμού δεν είναι τίποτα περισσότερο από τον αριθμό  $\nu$ . Συμπερασματικά το  $\nu$  σχετίζεται ευθέως με το μοριακό βάρος του πολυμερούς και άρα επηρεάζει τόσο τις φυσικές όσο και τις μηχανικές του ιδιότητες [2].

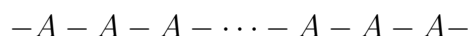
### 1.1.2 Κατηγορίες και μοριακό βάρος

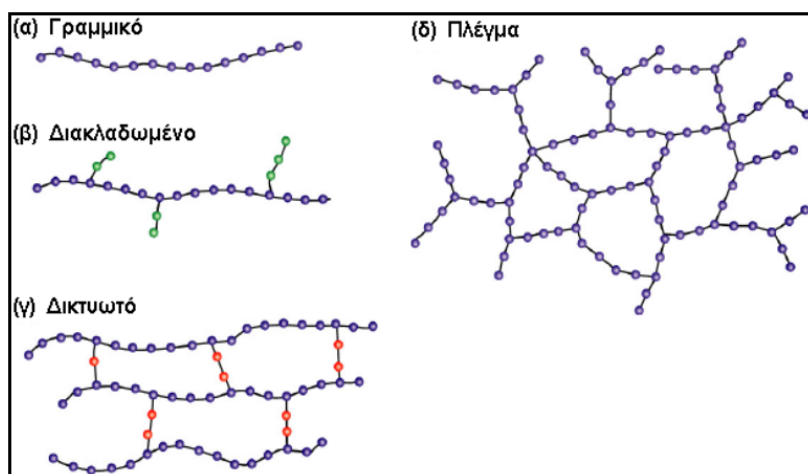
#### Δομή αλυσίδας

- Γραμμικά: Τα μόρια έχουν τη μορφή μιας απλής αλυσίδας, σε μια διάσταση του χώρου (πολυαιθυλένιο, πολυστυρένιο, πολυαμίδια).
- Διακλαδωμένα: Τα μόρια έχουν τη μορφή κλαδιών δέντρου, μια βασική αλυσίδα με πλευρικές διακλαδώσεις. Αναπτύσσονται σε δύο διαστάσεις (συμπολυμερές αιθυλενίου-εξενίου).
- Δικτυωτά: Αποτελούνται από αλυσίδες που συνδέονται με διασταυρούμενες συνθέσεις που σχηματίζουν πλέγμα (πολυεστέρες, πολυουρεθάνες, πολυεποξιδικές ενώσεις, φορμοφαινόλη). Αναπτύσσονται σε τρεις διαστάσεις. Όταν τα άτομα των συνδέσμων είναι τα ίδια με αυτά των αλυσίδων, τότε ονομάζονται πλέγματα.

#### Είδος ατόμων

- Ομοαλυσωτά: Αλυσίδα που αποτελείται από ένα είδος ατόμων.





Σχήμα 1.1: Ταξινόμηση πολυμερών ανάλογα με το είδος της πολυμερικής αλυσίδας [2].

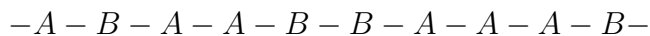
- Ετεροαλυσωτά: Αλυσίδα που αποτελείται από περισσότερα του ενός είδους ατόμων.



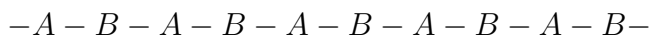
### Αριθμός μονομερών

- Ομοπολυμερή (homopolymers): Τα μόρια τους έχουν ένα είδος ατομικών μονάδων.
- Συμπολυμερή (copolymers): Τα μόρια τους έχουν ένα η περισσότερα είδη ατομικών μονάδων.

- Τυχαία συμπολυμερή (random): Μικρά ομοπολυμερή τμήματα σε τυχαία διάταξη.



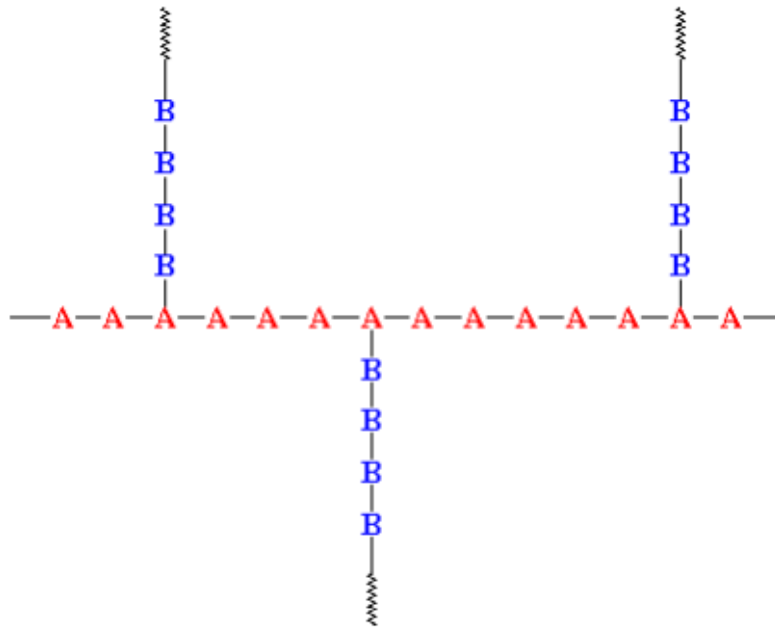
- Εναλλασσόμενα συμπολυμερή (alternating): Δύο δομικές μονάδες που εναλλάσσονται.



- Αδρομερή συμπολυμερή (block): Αποτελείται από μεγάλα ομοπολυμερή τμήματα.



- Ενοφθαλμισμένα συμπολυμερή (graft): Από έναν ομοπολυμερή κορμό αναπτύσσονται άλλου είδους ομοπολυμερή τμήματα (Σχήμα 1.2).



Σχήμα 1.2: Ενοφθαλμισμένο πολυμερές

### Προέλευση

- Φυσικά: Προέρχονται απευθείας από τη φύση. Παραδείγματα: μαλλί, μετάξι
- Ημισύνθετα: Προέρχονται από χημική επεξεργασία φυσικών προϊόντων. Παραδείγματα: εβονίτης, νιτροκυτταρίνη, rayon, cellofan. Διαχωρίζονται στις εξής ομάδες:
  - Από κυτταρίνη
  - Από πρωτεΐνες
  - Από παράγωγα σακχάρων
  - Από φυσικό ελαστικό
  - Από φυτικές ρητίνες
- Συνθετικά: Τα μονομερή που τα αποτελούν δε συναντώνται στη φύση (PVC, Nylon, Teflon, κ.ά.). Διακρίνονται περαιτέρω σε:

- Μακρομόρια με ανθρακική αλυσίδα: υδρογονάνθρακες και παράγωγα αυτών, πολυβινυλαιθέρες και παράγωγα οξέων.
- Μακρομόρια με ετεροάτομα στην αλυσίδα τους: πολυαιθέρες, πολυακετάλες, πολυεστέρες, πολυαμίδια, πολυουρεθάνες, πολυπαράγωγα του ανθρακικού οξέος και πολυσιλοξάνια.

### Θερμομηχανικές ιδιότητες

- **Θερμοσκληρυνόμενα - Θερμοσταθερά:** Αποτελούνται από μη γραμμικά και σχετικά μικρά μακρομόρια. Η διαδικασία της θερμοσκληρύνσεως είναι μη αντιστρεπτή. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι συνήθως πολύ σκληρά, ανθεκτικά στην θερμότητα, δεν μορφοποιούνται με πλαστικότητα, είναι άτυκτα και αδιάλυτα. Παραδείγματα: φαινολικά πολυμερή (φαινολοπλάστες ή βακελίτες), εποξυδικές ρητίνες, αμινοπλάστες, πολυεστέρες, κ.ά.
- **Ελαστομερή ή ελαστικά:** Συνήθως είναι γραμμικά πολυμερή με διακλαδισμένες αλυσίδες. Είναι υπερελαστικά πράγμα που σημαίνει ότι κατά τον εφελκυσμό επιδέχονται πολύ μεγάλη επιμήκυνση. Κατά την αποφόρτιση επαναφέρονται ταχύτατα. Παραδείγματα: ελαστικό κόμμι, συνθετικό και φυσικό καουτσούκ, συνθετικό πολυϊσοπρένιο, ελαστικό στυρένιο-βουταδιένιο, πολυχλωροπρένιο, σιλικόνες, κ.ά.
- **Θερμοπλαστικά:** Συνήθως αποτελούνται από γραμμικά μακρομόρια τα οποία συγχρατούνται μεταξύ τους με ασθενείς δεσμούς Van der Waals και παράγονται με πολυμερισμό συμπύκνωσης ή προσθήκης. Όταν θερμανθούν, λόγω της μείωσης της έντασης των διαμοριακών δυνάμεων, μαλακώνουν και ρευστοποιούνται σε ιξώδη ρευστά. Με την απόψυξη στερεώνουν και η διαδικασία αυτή είναι αντιστρεπτή (σε αντίθεση με τα θερμοσκληρυνόμενα), γεγονός που τα καθιστά εν μέρει φιλικά προς το περιβάλλον καθώς μπορούν να ανακυκλωθούν. Στην πραγματικότητα, η διαδικασία ψύξης θέρμανσης είναι εν μέρει αντιστρεπτή με αποτέλεσμα το υλικό να υποβαθμίζεται συναρτήσει των κύκλων αυτής της διαδικασίας. Παραδείγματα: πολυαιθυλένιο (PE), χλωριούχο πολυβινύλιο (PVC), πολυπροπυλένιο (PP), πολυστυρένιο (PS), πολυακρυλονιτρίλιο (PAN), πολυαμίδια (Nylon), φθοροπολυμερή, κ.ά.

## Χρήση

- Ευρείας χρήσης: Παράγονται σε πολύ μεγάλες ποσότητες, είναι σχετικά φθηνά και βρίσκουν εφαρμογές σε πολλούς τομείς της καθημερινής ζωής.  
Παραδείγματα: PVC, ABS, πολυστυρένιο.
- Τεχνικά: Οι μηχανικές τους ιδιότητες είναι ανώτερες από τα πολυμερή ευρείας χρήσης. Έτσι, χρησιμοποιούνται σε πιο απαιτητικές εφαρμογές, όπως σε τμήματα μηχανών και κατασκευές (αντί μετάλλων).
- Προηγμένα: Παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και παραμένουν σταθερά σε αντίξοες συνθήκες (π.χ. υψηλές θερμοκρασίες). Η παραγωγή τους περιορίζεται σε μικρές ποσότητες και έχουν πολύ ειδικές εφαρμογές.  
Παραδείγματα: πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE), πολυ(μεθαχρυλικό μεθύλιο) (PMMA).

### 1.1.3 Ιδιότητες

Οι ασυνήθιστες ιδιότητες διαφόρων πολυμερικών υλικών σε σύγκριση με τα παραδοσιακά υλικά (μέταλλο, κεραμικά κλπ), τα καθιέρωσαν ως την πιο δημοφιλή κατηγορία υλικών τόσο για καταναλωτικές όσο και για κατασκευαστικές χρήσεις. Η σύγχρονη τεχνολογία θέτει συνεχώς μεγαλύτερες απαιτήσεις στο φάσμα των ιδιοτήτων που πρέπει να καλύπτουν τα πολυμερή υλικά. Μερικές περιοχές ιδιοτήτων όπου προτιμάται η ευρεία χρήση πολυμερικών υλικών είναι:

- Οι μηχανικές ιδιότητες, όπως ακαμψία και ελαστικότητα
- Η χαμηλή πυκνότητα
- Το χαμηλό ειδικό βάρος
- Η χημική αδράνεια
- Η θερμική σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες
- Η διαχωριστική ικανότητα ουσιών μικρού μοριακού βάρους
- Η ηλεκτρική και οπτική αγωγιμότητα
- Οι φαρμακολογικές ιδιότητες (π.χ. με την αποθήκευση πληροφοριών σε διάφορα τμήματα του μακρομορίου που να προσαρμόζουν τον μεταβολισμό της ύλης)



Εν κατακλείδι, τα πολυμερή είναι καλοί υποψήφιοι για χρήση μήτρας στα σύνθετα υλικά καθώς παρέχουν ευκολία στην μορφοποίηση και παρασκευή πολύπλοκων γεωμετριών. Ακόμη, προσφέρουν μια μεγάλη ποικιλία άλλων ιδιοτήτων όπως έχουν αναφερθεί και πιο πάνω [4].

## 1.2 Ρητίνες

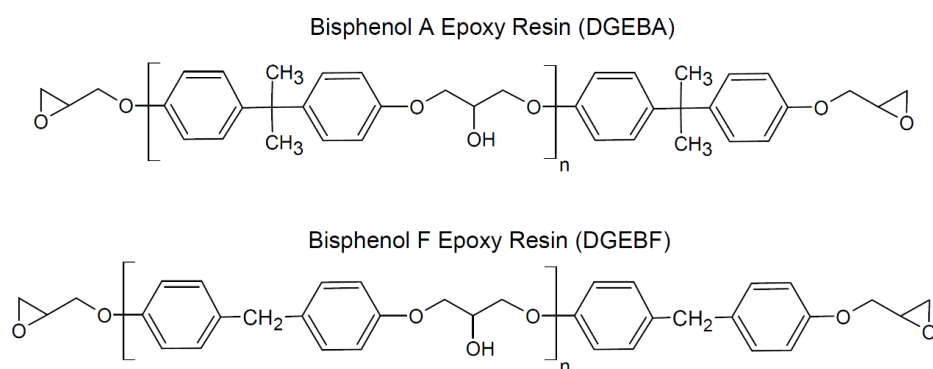
Ως προς τη χρήση σε μήτρες συνθέτων υλικών συνήθως δε χρησιμοποιούνται τα καθαρά πολυμερή αλλά προστίθενται σε αυτά διάφορες ουσίες. Τότε τα υλικά που σχηματίζονται ονομάζονται πλαστικά ή ρητίνες. Όπως τα πολυμερή, έτσι και οι ρητίνες μπορούν να είναι θερμοπλαστικές ή θερμοσκληρυνόμενες [5].

### 1.2.1 Εποξειδικές Ρητίνες

Με τον όρο εποξειδική ρητίνη (πολυεποξειδία) εννοούμε ένα θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές που σχηματίζεται από τουλάχιστον μια ομάδα εποξειδίου[6]. 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 πρεισσότεροι δακτύλιοι) [7].

Οι ρητίνες μπορούν να αντιδράσουν σχηματίζοντας σταυροδεσμούς (cross-link) είτε με τον εαυτό τους μέσω καταλυτικού ομοπολυμερισμού, είτε με ένα ευρύ φάσμα συναντιδρώντων όπως είναι οι πολυλειτουργικές αμίνες, οι ανυδρίτες οξέων, οι φαινόλες, οι αλκοόλες και οι θειόλες. Τα συν-αντιδρώντα ονομάζονται σκληρηντές και η αντίδραση αναφέρεται ως σκλήρυνση. Κατά την σκλήρυνση τους οι μηχανικές και θερμοφυσικές ιδιότητες εξαρτώνται από τον τύπο του σκληρυντή αλλά και την αναλογία εποξειδίου/σκληρυντή [6].

Η πιο κοινή και σημαντική εποξειδική ένωση είναι ο διγλυκιδυλαιθέρας της δισφαινόλης A (DGEBA), ο οποίος σχηματίζεται από την αντίδραση της επιχλωρυδρίνης με τη δισφαινόλη A. Μια άλλη πολύ σημαντική εποξειδική ρητίνη είναι ο διγλυκιδυλαιθέρας της δισφαινόλης F (DGEBF). Αυτή η ρητίνη είναι λιγότερο ιξώδης και αποδίδει θερμοσκληρυνόμενα μεγαλύτερης ευκαμψίας και σκληρότητα, ενώ είναι και πιο ακριβή [6].



Σχήμα 1.3: Οι πιο σημαντικές εποξειδικές ρητίνες [6].

### Χαρακτηριστικά και Ιδιότητες

Λόγω των ιδιοτήτων τους, βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή στη βιομηχανία και μια από τις πιο διαδεδομένες εφαρμογές τους είναι η χρήση τους ως μήτρες στα σύνθετα υλικά.

Πίνακας 1.1: Ιδιότητες εποξειδίων και η αντίστοιχη τιμή τους [8].

| Φυσική Ιδιότητα                            | Τιμή        |
|--|-------------|
| Πυκνότητα στους 20°C (g cm <sup>-3</sup> ) | 1.15 - 1.3  |
| Θερμοκρασία Τήξης (°C)                     | 90 - 245    |
| Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)                  | 27 - 200    |
| Αντοχή σε κάμψη (MPa)                      | 74 - 325    |
| Μέτρο ελαστικότητας (MPa)                  | 2700 - 4100 |
| Αντοχή σε θλίψη (MPa)                      | 116 - 404   |
| Αντοχή σε διάτμηση (MPa)                   | 12 - 24     |
| Λόγος Poisson                              | 0.42        |

Είναι γνωστό ότι τα θερμοσκληρυνόμενα πολυεποξείδια έχουν αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και υψηλή χημική αντοχή (υψηλή χημική αντίσταση στα καυστικά και καλή στα οξέα) [6]. Όπως φαίνεται και από τον πίνακα 1.1 εμφανίζουν ακόμη πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες. Επιπλέον είναι ανθεκτικά στην φθορά, τις ρωγμές, το ξεφλούδισμα, την διάβρωση αλλά και σε ζημίες που προκαλούνται από χημικές και περιβαλλοντικές υποβαθμίσεις. Επίσης εμφανίζουν ικανοποιητικές αντοχές στην κόπωση και την μικρορωγμάτωση, και χαμηλή υδροσκοπικότητα [9]. Είναι εύκολα στην κατεργασία τους λόγω του χαμηλού τους ιξώδους και οι βασικές τους ιδιότητες μπορούν επίσης εύκολα να τροποποιηθούν κάθε φορά ανάλογα με τις απαιτήσεις της συγκεκριμένης εφαρμογής. Τελος έχουν ευρεία

χρήση και για την άριστη τους ηλεκτρική μόνωση, υψηλή δύναμη συγκόλλησης και την μικρή συστολή κατά τον πολυμερισμό (δηλ. δεν έχω συρρίκνωση ή παραμένουσες τάσεις) [7].

Παρόλα αυτά μειονεκτήματα των εποξειδικών ρητινών αποτελεί το υψηλό τους κόστος και η δυσχέρεια απομάκρυνσής τους από τα καλούπια κατεργασίας. Όμως αυτά αντισταθμίζονται από τη μεγάλη χρησιμότητα τους και την ευρεία εφαρμογή που έχουν [10].

## Εφαρμογές

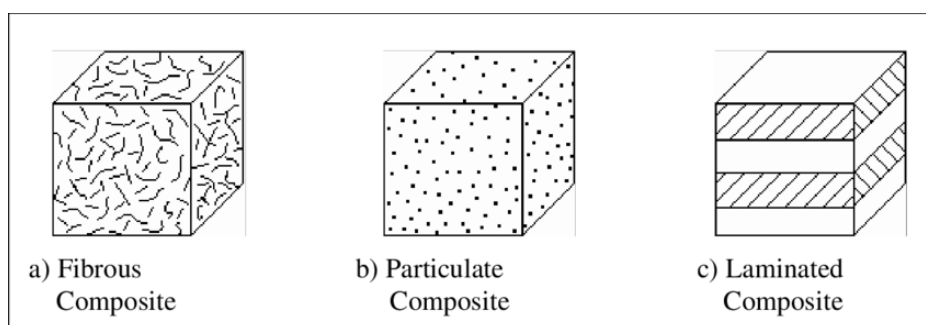
Οι εποξειδικές ρητίνες χρησιμοποιούνται σχεδόν σε κάθε βιομηχανία. Μερικές από τις σημαντικότερες εφαρμογές των εποξειδικών ρητινών είναι: [6][8]

- Αυτοκινητοβιομηχανία
- Ναυπηγική βιομηχανία
- Αεροδιαστημική βιομηχανία
- Μεταλλικές επικαλύψεις
- Ενώσεις δοχείων
- Ενθυλάκωση για ηλεκτρονικά και ηλεκτρικά εξαρτήματα
- Υλικά θερμικής διεπαφής
- Πλαστικά ενισχυμένα με ίνες (σύνθετα υλικά)
- Επιστρώσεις προστασίας επιφάνειας
- Δομικά συγκολλητικά
- Βιομηχανικά εργαλεία παραγωγής
- Στον τομέα των βιοανιχνευτών
- Δορυφόρους επικοινωνίας
- Βιομηχανικά δάπεδα

### 1.3 Σύνθετα Υλικά

Σύνθετο (composite) ονομάζεται ένα υλικό το οποίο αποτελείται από δύο ή και περισσότερες διακριτές φάσεις και υπακούει στον νόμο των μιγμάτων. Μάλιστα, τα σύνθετα υλικά έχουν διαφορετικές ιδιότητες από τα συνθετικά τους, τα οποία και αυτά έχουν διαφορετικές ιδιότητες μεταξύ τους. Κάθε ομογενές τμήμα ενός σύνθετου υλικού ονομάζεται φάση του υλικού. Φάσεις οι οποίες είναι συνεχείς ονομάζονται μήτρες, ενώ οι ασυνεχείς φάσεις ονομάζονται εγκλείσματα.

Συνήθως, τα σύνθετα υλικά ταξινομούνται είτε βάσει του είδους της μήτρας, είτε βάσει του είδους των εγκλεισμάτων. Για παράδειγμα, έχουμε υλικά με μήτρα πολυμερική, μεταλλική, κεραμική κ.ά. Η ταξινόμηση βάσει των εγκλεισμάτων γίνεται συνήθως σε κοκκώδη, ινώδη και στρωματικά (Σχήμα 1.4).



Σχήμα 1.4: Ταξινόμηση συνθέτων υλικών βάσει εγκλεισμάτων [11]

#### 1.3.1 Ιδιότητες

Οι λόγοι που έχουν μελετηθεί και αναπτυχθεί τα σύνθετα υλικά είναι πολυπληθείς. Ιδιαίτερα σημαντικό είναι ότι παρουσιάζουν βελτιωμένες μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες από τα υλικά που τα αποτελούν. Για παράδειγμα μπορεί να είναι λιγότερο εύκαμπτα, να έχουν υψηλότερη σκληρότητα, αντοχή σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και φυσική ή χημική σταθερότητα.

Οι τελικές ιδιότητες ενός σύνθετου υλικού ενισχυμένο με ίνες επηρεάζονται από ένα πλήθος παραγόντων. Εκτός φυσικά από το είδος της ενίσχυσης και της μήτρα 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.

Σημαντικό γεγονός που επηρεάζει τη συμπεριφορά της τελικής κατασκευής είναι οι παραμένουσες τάσεις. Οι τάσεις αυτές προκαλούνται κατά το στάδιο της σκλήρυνσης (curing), έχουν δε ως αποτέλεσμα μείωση της αντοχής τόσο σε σύντομο, όσο και σε μακροχρόνιο επιβαλλόμενο φορτίο (ερπυσμός), καθώς και μείωση της αντοχής σε κόπωση. Μπορεί να αποτελέσουν αιτία απόρριψης ολόκληρης της κατασκευής, λόγω υπερβολικών παραμορφώσεων μετά το πέρας της διαδικασίας σκλήρυνσης.

Η έκθεση στο φως (lightening/UV light) και γενικά η έκθεση στις διάφορες καιρικές συνθήκες (weathering) είναι άλλος ένας περιβαλλοντικός παράγοντας που επιδρά στις ιδιότητες των συνθέτων υλικών. Το πρόβλημα αυτό καταπολεμάται ικανοποιητικά με τις εξωτερικές επικαλύψεις.

Τελευταίος, αλλά πολύ σημαντικός παράγοντας που επιδρά στις ιδιότητες είναι η θερμοκρασία. Χαρακτηριστικά αναφέρεται πως όσο η θερμοκρασία αυξάνεται, παρατηρείται πτώση στις μηχανικές ιδιότητες [10].

### 1.3.2 Μέθοδοι μορφοποίησης Συνθέτων Υλικών ενισχυμένα με ίνες (FRPs)

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι παραγωγής FRPs οι οποίοι προσφέρουν διαφορετικά πλεονεκτήματα όσον αφορά το κόστος παραγωγής και το εύρος των ιδιοτήτων του υλικού ανάλογα με την εφαρμογή.

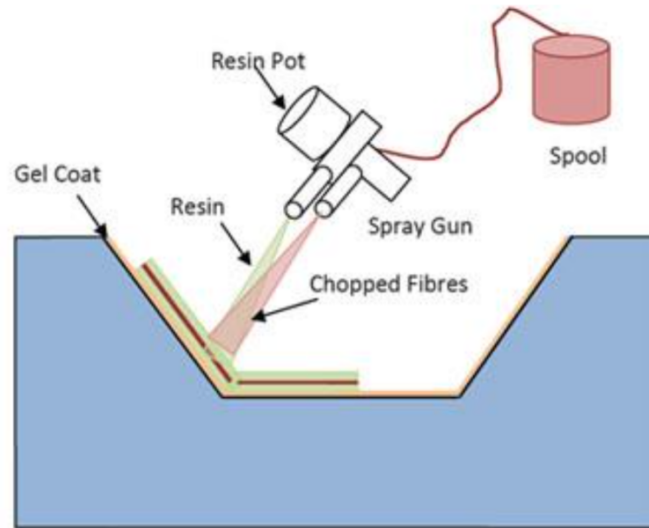
Οι κυριότερες τεχνολογίες κατασκευής είναι οι εξής:

#### 1. Μορφοποίηση με απλή επαφή (Contact Moulding)[7].

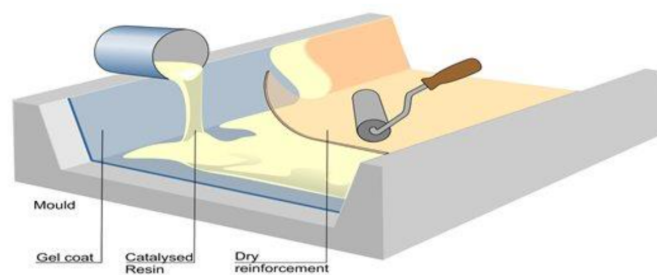
Πραγματοποιείται σε ανοιχτό καλούπι χρησιμοποιώντας ρητίνη που στερεοποιείται εν ψυχρώ. Η επίστρωση αρχίζει συνήθως με την εφαρμογή μιας εξωτερικής επικάλυψης τύπου gel coat, με σκοπό να προστατευτούν οι επακόλουθες στρώσεις ρητίνης-ινών. Στη συνέχεια η επίστρωση συνεχίζεται πριν στερεοποιηθεί το gel coat με ψεκασμό (spray-up) ή πινέλο (hand lay-up).

Για την μέθοδο του ψεκασμού (spray-up, Σχήμα 1.5) συνήθως επιλέγονται συνεχής ίνες γυαλιού με πολυεστερικές ρητίνες.

Για την μέθοδο με το πινέλο (hand lay-up, Σχήμα 1.6) μπορούν να επιλεγθούν όλα τα υφάσματα για ενισχυτικές ίνες, αν και οι αραμιδικές ίνες είναι δύσκολο να στεγνώσουν με την μέθοδο αυτή, με πολυεστερικές ή βινυλεστερικές ρητίνες.



Σχήμα 1.5: Μορφοποίηση με την μέθοδο ψερασμού [7].



Σχήμα 1.6: Μορφοποίηση με την μέθοδο hand lay-up [7].

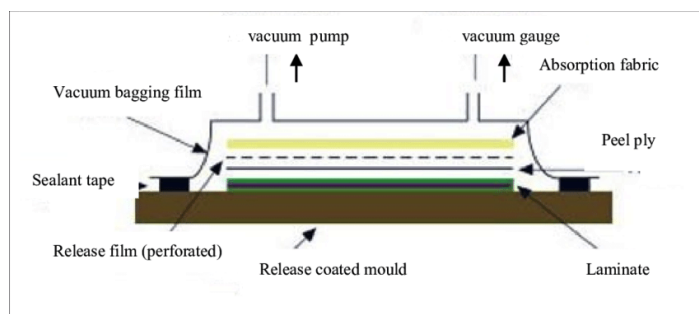
## 2. Μορφοποίηση με Πίεση (Compression Moulding)

Οι μέθοδοι μορφοποίησης με πίεση περιλαμβάνουν την άσκηση πίεσης, συνδεδεμένη και από θερμότητα, στην επιφάνεια του μη στερεοποιημένου ακόμη πολυστρωτού, με σκοπό την αύξηση της περιεκτικότητας σε ίνες και τη μείωση των κενών αέρα [7].

Οι πιο γνωστές μορφοποιήσεις υπό πίεση είναι οι εξής:

### (α') Μορφοποίηση με σάκο κενού (Vacuum Bag Moulding, Σχήμα 1.7)

Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή τοποθετείται επάνω από το καλούπι και το μη στερεοποιημένο ακόμη πολυστρωτό 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 χρήση θερμαινόμενου καλουπιού. Για αυτή την μέθοδο μπορούν να χρησιμοποιηθούν οποιεσδήποτε συνεχείς ίνες με κυρίως εποξικές ρητίνες [12].



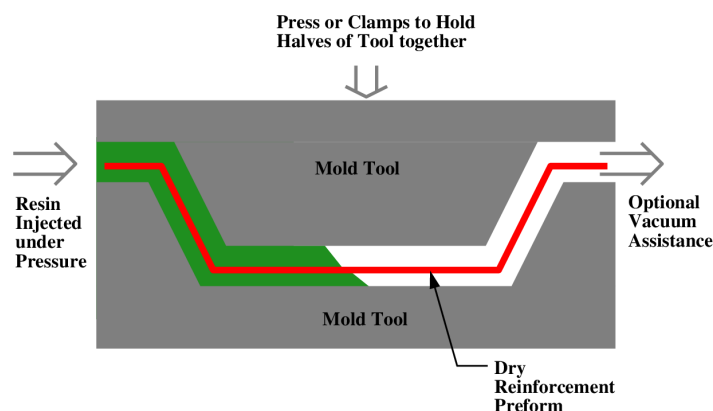
Σχήμα 1.7: Μορφοποίηση με σάκο κενού (Vacuum Bag Moulding) [12].

### (β') Μέθοδος έγχυσης ρητίνης (Resin Transfer Moulding, Σχήμα 1.8)

Σε αυτή την μέθοδο αρχικά τοποθετούνται στο ανοιχτό καλούπι οι ενισχυτικές ίνες ξήρες. Αφού κλείσει το καλούπι, η ρητίνη εγχύεται από το κανάλι έγχυσης 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 έγχυσης 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

δαιτηρείται πάντα πίεση αέρα μικρότερη από εκείνη της κοιλότητας του καλούπιού, εμποδίζοντας έτσι τη διαρροή αέρα προς το καλούπι. Για την μέθοδο αυτή μπορούν να χρησιμοποιηθούν οποιεσδήποτε συνεχείς ίνες με ρητίνες.



Σχήμα 1.8: Μέθοδος έγχυσης ρητίνης (Resin Transfer Moulding) [13].

### 3. Μέθοδος περιέλιξης νήματος (Filament Winding, Σχήμα 1.9)

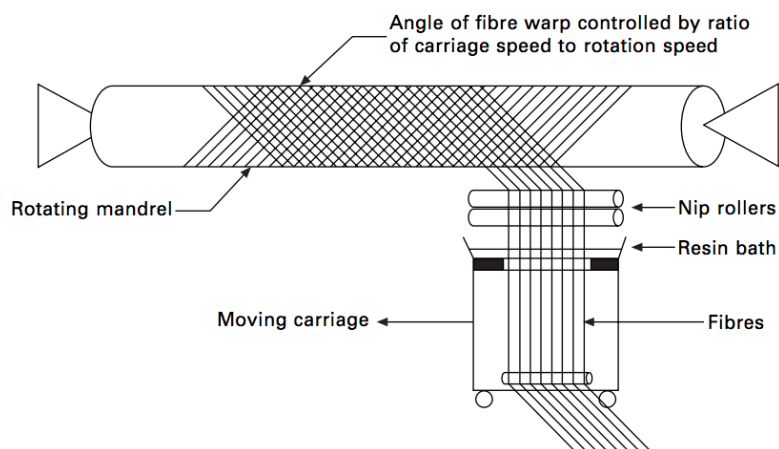
Η περιέλιξη νήματος είναι μια διαδικασία κατασκευής κυλινδρικών εξαρτημάτων με περιέλιξη συνεχών ινών πάνω από έναν περιστρεφόμενο ή σταθερό άξονα. Υπάρχουν δύο τύποι διαδικασίας περιέλιξης νήματος: υγρή περιέλιξη και περιέλιξη προεμποτισμού. Η υγρή περιέλιξη περιλαμβάνει τη διάλυση συνεχών ινών, οι οποίες προηγουμένως έχουν τυλιχθεί σε ρολά με μορφή συστάδων (tows) μέσω ενός λουτρού ρητίνης ενώ η περιέλιξη προεμποτισμού (prepreg) περιλαμβάνει την εναπόθεση λεπτών λωρίδων prepreg<sup>1</sup> στον άξονα. Αφού ολοκληρωθεί η περιέλιξη, το σύνθετο σκληρύνεται σε θερμοκρασία δωματίου ή σε υψηλή θερμοκρασία μέσα σε φούρνο ή αυτόκλειστο. Στη συνέχεια, ο άξονας απομακρύνεται από το σκληρυνόμενο σύνθετο υλικό [14].

### 4. Μορφοποίηση Pultrusion (Σχήμα 1.10)

Είναι μία αυτοματοποιημένη συνεχής διαδικασία που χρησιμοποιείται για την κατασκευή συνθέτων εξαρτημάτων με προφίλ σταθερής διατομής και ιδιότητες υλικού προσαρμοσμένες σε συγκεκριμένους σκοπούς. Σε αυτή τη διαδικασία οι ίνες έλκονται μέσω μιας θερμαινόμενης μήτρας. Κατά τη διάλυση από τη μήτρα, ασκείται σταθερή πίεση, με αποτέλεσμα ή ρητίνη να λιώσει και να εξαρτάται από πολλούς

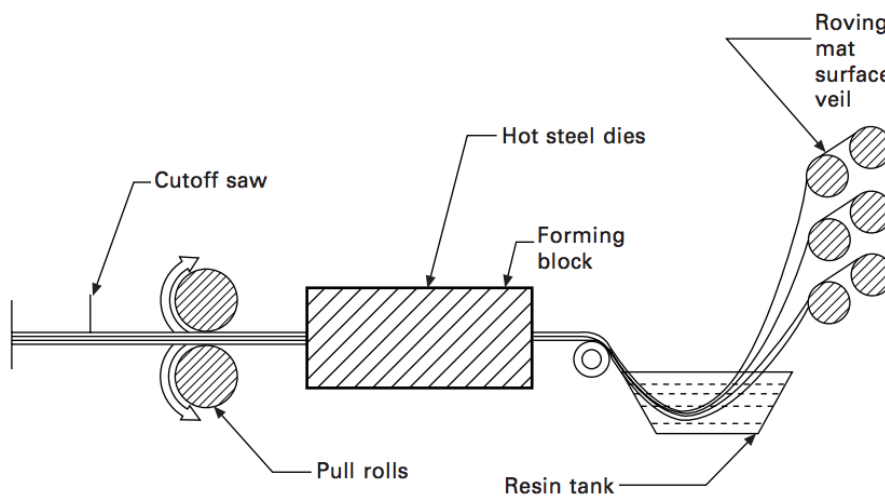
<sup>1</sup>Προεμποτισμένες ίνες με μερικώς σκληρυμένο πολυμερές





Σχήμα 1.9: Μέθοδος περιέλιξης νήματος (Filament Winding) [14].

παράγοντες, όπως η μέθοδος προθέρμανσης της μήτρας και η ταχύτητα διέλευσης των ινών [14].



Σχήμα 1.10: Μορφοποίηση Pultrusion [14].

5. Αυτοματοποιημένη τοποθέτηση ταινίας και Αυτοματοποιημένη τοποθέτηση ινών (ATL and AFP, Σχήμα 1.11)

Η διαδικασία ATL και AFP τοποθετεί αυτόματα πολλαπλές προεμποτισμένες ταινίες σε επίπεδα ή διαμορφωμένα καλούπια. Η τοποθέτηση ταινίας είναι μια ταχύτερη αυτοματοποιημένη διαδικασία κατά την οποία η προεμποτισμένη ταινία, τοποθετείται συνεχώς για να σχηματίσει κομμάτι. Συχνά χρησιμοποιείται για κομμάτια με

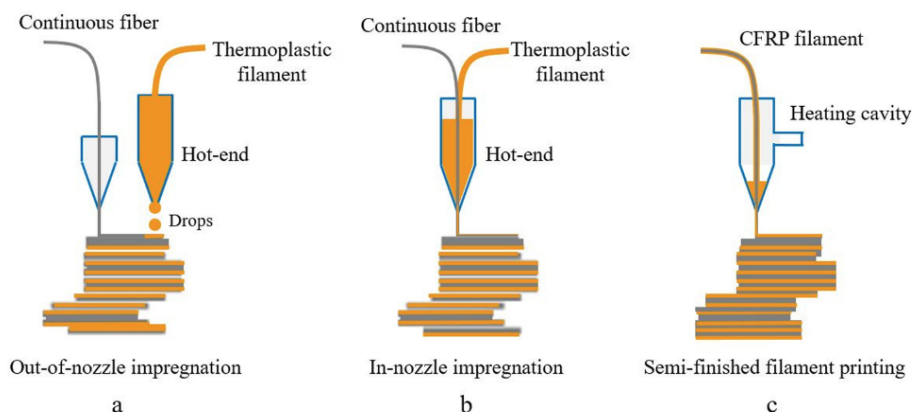
πολύ περίπλοκα περιγράμματα ή γωνίες [15]. Οι μηχανές ATL τοποθετούν σχετικά φαρδιά ταινία (συνήθως 3-12 ίντσες). Οι μηχανές AFP τοποθετούν μια ταινία που αποτελείται από πολλές ξεχωριστές στενές ταινίες (συνήθως πλάτους 1/8-1/2 ίντσες), επιτρέποντας την κατασκευή πιο καμπυλωτών και πολύπλοκων γεωμετριών τμημάτων σε σύγκριση με το ATL.



**Σχήμα 1.11:** Αυτοματοποιημένη τοποθέτηση ταινίας και Αυτοματοποιημένη τοποθέτηση νών (ATL and AFP) [15].

## 6. 3D Printing

Η κατασκευή συνθέτων με την μέθοδο του 3D Printing έχει πλεονεκτήματα χαμηλού κόστους και σύντομου χρόνου παραγωγής. Γενικά, τα πολυμερικά νήματα εξωθούνται μέσω ενός θερμού άκρου (ακροφύσιου) και εναποτίθενται σε μια πλατφόρμα εκτύπωσης για τη δημιουργία μιας γεωμετρίας layer-by-layer. Συνήθως χρησιμοποιούνται τρία είδη τεχνολογιών 3D Printing στην κατασκευή συνθέτων πολυμερικής μήτρας. Στο Σχήμα 1.12 α έχουμε εμποτισμό του νήματος εκτός ακροφύσιου, χρησιμοποιώντας δύο τροφοδότες για να εκτυπώσει ταυτόχρονα το θερμοπλαστικό νήμα και την συνεχής ίνα στην επιφάνεια εκτύπωσης, με την σύντηξη του συνθέτου να επιτυγχάνεται έξω από το ακροφύσιο. Στο Σχήμα 1.12 β έχουμε εμποτισμό του νήματος μέσα στο ακροφύσιο, η ίνα και το θερμοπλαστικό νήμα τροφοδοτούνται σε ένα θερμό άκρο και αναμιγνύονται μεταξύ τους μέσα ενώ στο Σχήμα 1.12 γ το ημικατεργασμένο νήμα CFRP είναι προεμποτισμένο. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι μπορούν να επιτευχθούν υψηλότερες θλιπτικές ιδιότητες χρησιμοποιώντας το νήμα προεμποτισμού (τρίτη μέθοδος) από άλλες μεθόδους [16].



Σχήμα 1.12: Διαφορετικές μεθόδους 3D Printing [16].

### 1.3.3 Ενισχυτικό μέσο - Ίνες Άνθρακα

#### Εισαγωγικά

Η πρώτη ανθρακική ίνα κατασκευάστηκε με σκοπό να παραχθεί ένα λεπτό σύρμα για την κατασκευή ενός νέου τύπου ηλεκτρικού λαμπτήρα από τον Thomas Edison. Σαν πρόδρομο υλικό επιλέχθηκε η κυτταρίνη, δηλαδή λεπτές ίνες από μπαμπού, οι οποίες εν συνέχεια δημιούργησαν ένα σπειροειδές πηνίο το οποίο πυρολύθηκε, οδηγώντας στη δημιουργία ενός ανθρακικού αντιστάτη. Το 1958 ο Dr Roger Bacon δημιούργησε υψηλής απόδοσης ίνες άνθρακα στο τεχνικό κέντρο Union Carbide του Ohio. Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή αυτών των ιών ήταν το Rayon (συνεχείς συνθετικές ίνες), αλλά η διαδικασία αποδείχθηκε αναποτελεσματική λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, καθώς και των χαμηλών τιμών σε μηχανικές ιδιότητες. Στις αρχές όμως της δεκαετίας του 1960 η διαδικασία αναπτύχθηκε χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN). Με την τεχνική αυτή η παραγόμενη ίνα άνθρακα έχει πλέον καλύτερες μηχανικές ιδιότητες καθώς και μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άνθρακα (περίπου 55%) οπότε ήταν λογικό να επικρατήσει των υπολοίπων τεχνικών όσον αφορά την παραγωγή του συγκεκριμένου υλικού [17].

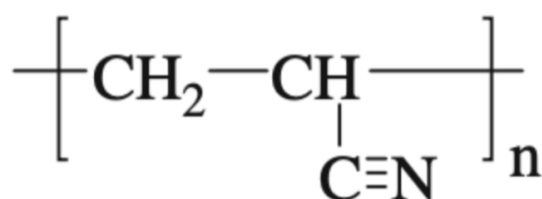
Από το 1960 αρχίζει η εμπορευματοποίηση των ιών άνθρακα κι αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στις απαιτήσεις της αεροναυπηγικής και της αμυντικής βιομηχανίας για υλικά με μεγάλη ακαμψία και δύναμη σε συνδιασμό με μικρό βάρος. Έτσι η πολεμική αεροπορία των Ηνωμένων Πολιτειών και η NASA δεν άργησαν να κεφαλαιοποιήσουν την τεχνολογία παραγωγής ανθρακονημάτων. Καινούργια σύνθετα υλικά αντικατέστησαν

μεταλλικές κατασκευές μεγαλύτερης μάζας, επιτρέποντας στα αεροσκάφη να γίνουν πιο ευέλικτα και τα διαστημικά λεωφορεία να μην αναπτύσσουν μεγάλες θερμοκρασίες στις επιφάνειές τους κατά την είσοδό τους στην ατμόσφαιρα [17].

### Ίνες Πολυακρυλονιτριλίου (PAN)

Σε σχέση με όλα τα άλλα πρόδρομα υλικά, το PAN αποδείχθηκε το πιο κατάλληλο για την παραγωγή ινών άνθρακα από πλευράς συνολικού περιεχομένου άνθρακα(67%), υψηλότερης απόδοσης σε άνθρακα (~54%, περισσότερο από το 80% με βάση τον περιεχόμενο άνθρακα), κατεργασίας, δομής, ιδιοτήτων και κόστους. Ως αποτέλεσμα, οι ίνες άνθρακα με βάση το PAN αποτελούν σήμερα περισσότερο από το 70% της συνολικής παγκόσμιας παραγωγής ινών και χρησιμοποιούνται στην πλειοψηφία των υψηλή τεχνολογίας συνθέτων υλικών [18].

Το σχήμα 1.13 δείχνει τη χημική δομή του PAN



Σχήμα 1.13: Χημική Δομή του PAN [19].

Οι πρόδρομες πολυμερικές ενώσεις με βάση το PAN ταξινομούνται κυρίως σε καθαρά ομοπολυμερή και συμμονομερή<sup>2</sup>. Γενικά, τα συμμονομερή χρησιμοποιούνται ευρέως σε πρόδρομες ενώσεις πολυμερών που βασίζονται σε PAN για την κατασκευή ινών άνθρακα [20], ενώ το προϊόν ομοπολυμερούς PAN είναι δύσκολο να επεξεργαστεί σε CF, επειδή το αρχικό οξειδωτικό στάδιο δεν μπορεί να ελεγχθεί λόγω της ξαφνικής και γρήγορης ανάπτυξης θερμότητας. Τα συμμονομερή υπερτερούν κατά τη σταθεροποίηση της διαδικασίας και ενισχύουν σημαντικά την κινητικότητα της πολυμερικής αλυσίδας με αποτέλεσμα καλύτερο προσανατολισμό και μηχανικές ιδιότητες της πρόδρομης ένωσης και των ινών άνθρακα.

Εστέρες βινυλίου όπως ο μεθακρυλικός (MA) και ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (MMA) θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως συμμονομερή στο ακρυλονιτρίλιο [21].

<sup>2</sup>Πολυμεριζόμενα πρόδρομα ενός συμπολυμερούς εκτός από το κύριο μονομερές

Αυτά τα συμμομερή δρουν ως πλαστικοποιητές και σπάνε την δομή για να δημιουργηθεί πολυμέρες πιο γρήγορα διαλυτό στο περιελισσόμενο διαλύτη, άρα και βελτιώνουν την ποιότητα της περιέλιξης, μετατρέπουν την μορφολογία της ίνας και όπου χρειάζεται βελτιώνουν τον ρυθμό της βαφής στην ίνα. Θα μπορούσαν βέβαια να χρησιμοποιηθούν στο ελάχιστο για την επίτευξη των καλών ιδιοτήτων της ίνας άνθρακα, καθώς επηρεάζουν το βήμα κυκλοποίησης.

Καρβοξυλικά οξέα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως αποτελεσματικά συμμομερή αφού η παρουσία τους επηρεάζει την ευκολία της οξειδωσης, την εξώθερμη ικανότητα, την απόδοση άνθρακα της πρόδρομης ένωσης. Ιτακονικά και μεθακρυλικά οξέα είναι επιβεβαιωμένα τα πιο αποτελεσματικά συμμομερή για την μείωση της εξωθερμικότητας. Η αποτελεσματικότητα των συμμομερών ακολουθεί την σειρά:

Ιτακονικά οξέα > Μεθακρυλικά οξέα > Ακρυλικά οξέα > Ακρυλαμίδιο [22].

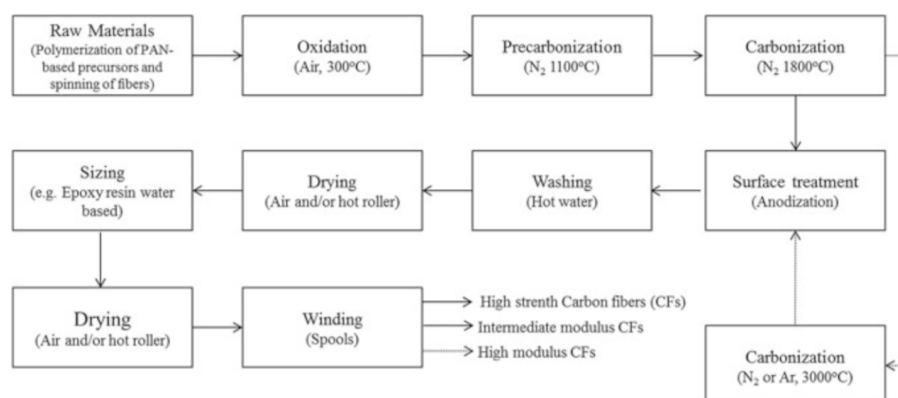
Η ανωτερότητα των ιτακονικών οξέων προέρχεται από την παρουσία δύο ομάδων καρβοξυλικών οξέων που αυξάνουν την πιθανότητα της αντίδρασης με ομάδα νιτριλίου. Αν μία καρβοξυλομάδα ενός ιτακονικού οξέος απομακρύνεται από μια γειτονική ομάδα νιτριλίου λόγω της απώθησης διπόλου-διπόλου, η άλλη καρβοξυλομάδα θα μπορούσε να μετακινηθεί κοντά σε μια ομάδα νιτριλίου, διευκολύνοντας έτσι τη συμμετοχή στη διαδικασία κυκλοποίησης [23].

### Παραγωγή ινών άνθρακα από PAN

Η επιλογή του πολυακρυλονιτριλίου ως καλύτερη πρόδρομη ένωση για την παραγωγή ανθρακονημάτων οφείλεται στο συνδυασμό εφελκυστικών και θλιπτικών ιδιοτήτων του καθώς και στην μεγάλη του απόδοση στην παραγωγή άνθρακα. Όσον αφορά την παραγωγή ινών από αυτή την ένωση, αυτή περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια (Σχήμα 1.14).

- Πολυμερισμός ακρυλονιτριλίου
- Θερμική σταθεροποίηση/Οξείδωση
- Ανθρακοποίηση
- Γραφίτιοποίηση

Ακολουθεί η ανάλυση των τεσσάρων κυρίων σταδίων παραγωγής ινών άνθρακα από πρόδρομες ουσίες με βάση το PAN:



**Σχήμα 1.14:** Διαδικασία κατασκευής ινών άνθρακα από πρόδρομες ενώσεις με βάση το PAN [19].

1. Πολυμερισμός πρόδρομων ενώσεων με βάση το PAN και περιέλιξη ινών:

Η πρόδρομος ένωση πολυμερούς PAN έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως η βασική ραχοκοκαλιά της χημικής δομής για την περιέλιξη των πρόδρομων ινών.

Ο πολυμερισμός της πρόδρομης ένωσης του ακρυλονιτριλίου, καθώς και των διαφόρων συμμοномерών, πραγματοποιείται με αλυσωτό πολυμερισμό ελευθέρων ριζών και δύναται να διεξαχθεί με τους ακόλουθους τρόπους:

- Πολυμερισμός διαλύματος:

Αρχικά στη συγκεκριμένη μέθοδο πραγματοποιείται διάλυση μονομερών ακρυλονιτριλίου, συμμοномерών, καθώς και ενός καταλύτη παρουσία ενός διαλύτη ο οποίος δεν αντιδρά. Ο διαλύτης αυτός απορροφά τη θερμότητα που παράγεται από τη χημική αντίδραση του πολυμερισμού και έτσι μπορεί να ελεγχθεί ο ρυθμός της αντίδρασης. Η διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται συνήθως προκειμένου να παραχθούν υγροί τύποι πολυμερών λόγω του ότι ο διαλύτης ο οποίος περισεύει είναι δύσκολο να αφαιρεθεί [24].

- Βυλκ πολυμερισμός:

Η μέθοδος αυτή διακρίνεται για την απλότητά της, καθώς και για την αμεσότητα με την οποία μπορεί να γίνει η σύνθεση πολυμερών. Εδώ η πολυμερική αντίδραση διεξάγεται με την προσθήκη ενός εκκινητή ο οποίος είναι διαλυτός, σε καθαρό υγρό μονομερές. Μετά τη διάλυση του εκκινητή στο μονομερές, η αντίδραση ξεκινά με προσφορά θερμότητας ή με την έκθεση του διαλύματος σε ακτινοβολία. Κατά την πρόοδο της αντίδρασης παρατηρείται ότι το μίγμα

γίνεται παχύρρευστο. Με αυτή τη μέθοδο μπορεί να επιτευχθεί ένα αρκετά ικανοποιητικό εύρος σχετικά με την κατανομή του μοριακού βάρους ενώ η αντίδραση πολυμερισμού είναι εξώθερμη. Συνήθως αυτή η μέθοδος χρησιμεύει για παραγωγή πρόδρομων ενώσεων με βάση το PAN μικρής κλίμακας, όπου είναι εύκολη η αφαίρεση της θερμότητας της αντίδρασης [25].

- Πολυμερισμός γαλακτώματος:

Αυτή η μέθοδος αποτελεί ένα είδος ριζικού πολυμερισμού, όπου συνήθως δημιουργείται ένα γαλάκτωμα με συστατικά νερό, μονομερές ακρυλονιτριλίου και κάποια επιφανειοδραστική ένωση. Η επιφανειοδραστική ουσία προκαλεί τον λεπτό διασκορπισμό του μονομερούς στο μέσο αντιδράσεως, που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι το νερό. Οι πρόδρομες ενώσεις οι οποίες έχουν ως βάση το PAN παρασκευάζονται εμπορικά με χρήση της μεθόδου πολυμερισμού γαλακτώματος [26].

- Πολυμερισμός υδατικής διασποράς:

Η μέθοδος αυτή χρησιμεύει προκειμένου να παρασκευαστούν σωματίδια πολυμερούς μονοδιασποράς σε μικρό και υπομικροκλίμακα σε ένα μόνο βήμα. Στη συγκεκριμένη μέθοδο πολυμερισμού, τα υλικά τα οποία λαμβάνουν χώρα, διαλύονται στο μέσο αντίδρασης κατά το αρχικό στάδιο του πολυμερισμού. Εν συνέχεια, σχηματίζονται αδιάλυτα σφαιρικά σωματίδια πολυμερούς, τα οποία σταθεροποιούνται με τη χρήση στερεοχημικών μορίων και κατόπιν διασκορπίζονται στο μέσο αντίδρασης. Πρόδρομες ενώσεις με βάση το PAN θα ήταν δυνατόν να παρασκευαστούν με τη χρήση της συγκεκριμένης μεθόδου πολυμερισμού με ένα ιοντικό μονομερές έτσι ώστε να επιτευχθεί μια μικρή ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους σωματιδίων με μέση διάμετρο περίπου  $3 \pm 1,5\mu\text{m}$  [25].

## 2. Θερμική σταθεροποίηση (οξειδωση):

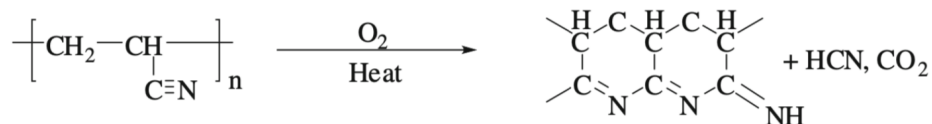
Αυτή η διαδικασία είναι κρίσιμη για την απόκτηση ανθρακονημάτων υψηλής ποιότητα και μπορεί να διαρκέσει έως και αρκετές ώρες, ανάλογα με τη θερμοκρασία, τη διάμετρο του προδρόμου και τα χαρακτηριστικά του [27]. Κατάλληλες συνθήκες όπως ρυθμός θερμότητας, χρόνος και θερμοκρασία πρέπει να επιτευχθούν για την βέλτιστη σταθεροποίηση κάθε προδρόμου.

Αρχικά, οι ίνες περιελίσσονται, προτανίζονται και παραμένουν τανυσμένες καθ' όλη της διάρκειας της παραγωγής. Ο τανυσμός είναι πολύ σημαντικός, έτσι ώστε να μην χαθεί, ούτε ο μοριακός ούτε ο ινώδης προσανατολισμός έως και την τελική θερμική

κατεργασία. Είναι απαραίτητο να περιοριστεί η πιθανότητα χαλάρωσης ή σχάση των μοριακών αλυσίδων κατά το στάδιο της ανθρακοποίησης.

Στην συνέχεια, ακολουθεί η θερμική κατεργασία σε δύο στάδια. Πρώτα η ίνα εισέρχεται με αργό και σταθερό ρυθμό, σε φούρνο, παρουσία οξυγόνου στους 240°C, όπου λαμβάνει χώρα η εξώθερμη αντίδραση της κυκλοποίησης των ομάδων νιτριλίου. Στη συνέχεια περνάει στο δεύτερο στάδιο, σε θερμοκρασία 300°C, όπου γίνεται κυκλοποίηση των κυανομάδων. Δηλαδή μετατροπή του τριπλού δεσμού C - N σε διπλό, δίνοντας την μορφή ανεμόσκαλας. Παράλληλα, γίνεται αφυδρογόνωση, οδηγώντας σε σχηματισμό C = C στον κορμό του μακρομορίου. Η δομή της ανεμόσκαλας είναι επιθυμητή, ώστε η ίνα να παραμείνει "άτηχη" και να μην δημιουργηθούν χαλαρώσεις σε θερμοκρασίες άνω της υαλώδους μετάβασης [28].

Γενικά, ο πιο ευρέως γνωστός μηχανισμός αντίδρασης φαίνεται στο σχήμα 1.15:



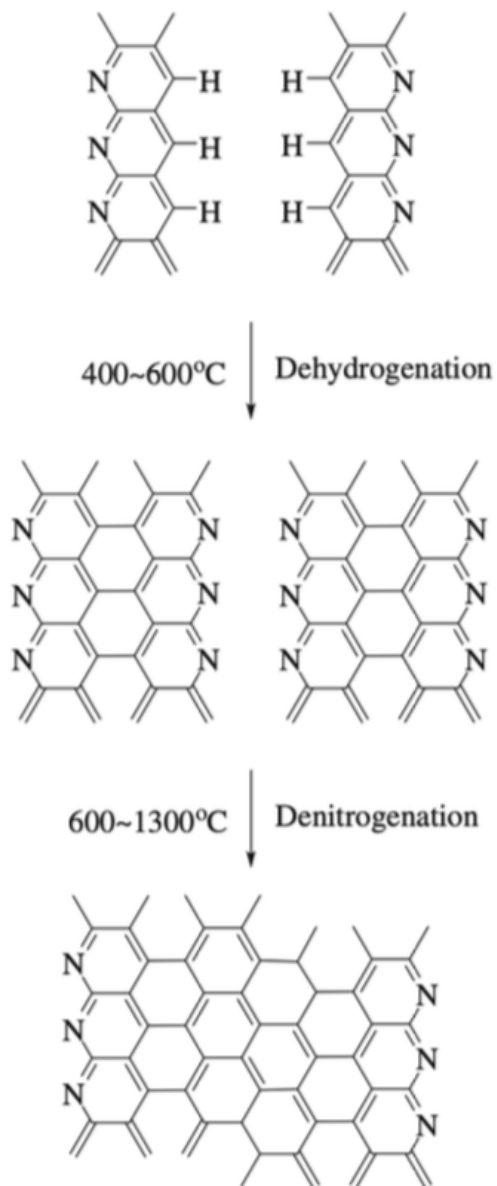
**Σχήμα 1.15:** Μηχανισμός κυκλοποίησης προδρόμων πολυμερών με βάση το PAN [19].

### 3. Ανθρακοποίηση:

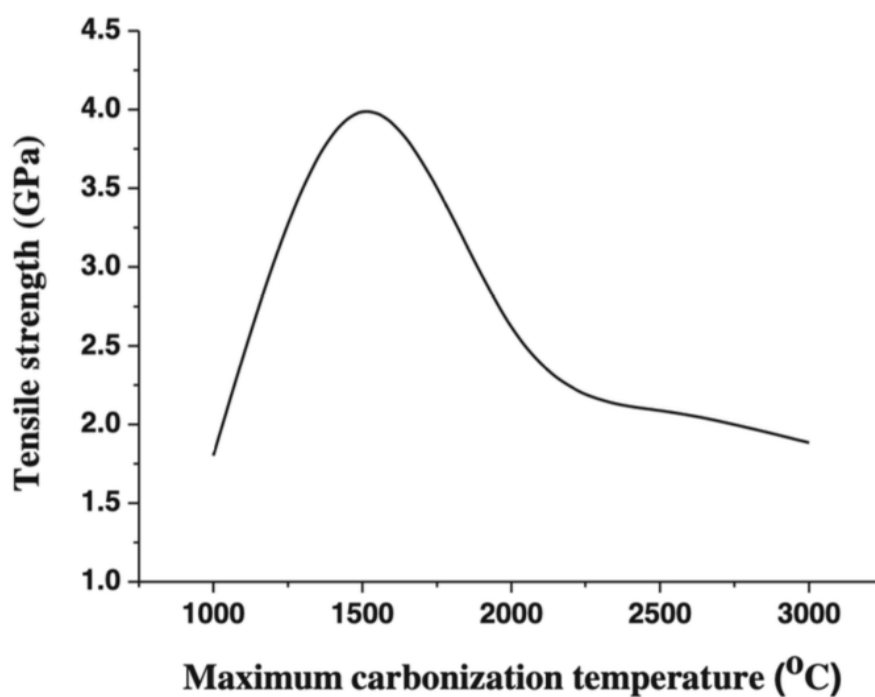
Στο στάδιο αυτό, η ίνα εκτίθεται σε θερμοκρασίες εύρους 300-1600°C, υπό αδρανή ατμόσφαιρα όπως του αζώτου. Η ίνα με βάση το PAN πυρολύεται με σκοπό τον σχηματισμό ανόργανου πολυμερούς άνθρακα, του οποίου η δομή είναι παρόμοια με εκείνη του γραφίτη (Σχήμα 1.16).

Οι συνθήκες ανθρακοποίησης, όπως ο χρόνος παραμονής σε μια θερμοκρασία, επιλέγονται σύμφωνα με τις επιθυμητές ιδιότητες της τελικής ίνας. Κατά την ανθρακοποίηση, ετεροάτομα, όπως  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  και ενώσεις όπως  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HN}_3$  και  $\text{HCN}$ , απομακρύνονται με τη μορφή πτητικών αερίων, οδηγώντας στη δομή του τυρβοστατικού γραφίτη. Στο τέλος της διαδικασίας ανθρακοποίησης, μόνο το 50% του αρχικού βάρους της πολυμερικής ίνας έχει μετατραπεί σε ίνα άνθρακα και είναι μια ταχεία διαδικασία καθώς δεν απαιτεί χαμηλούς ρυθμούς έκθεσης. Με το πέρας της ανθρακοποίησης, η ίνα παρουσιάζει υψηλή εφελκυστική αντοχή. Το σχήμα 1.17 δείχνει την τυπική αντοχή εφελκυσμού (GPa) των ινών άνθρακα με βάση το PAN ανάλογα με τη μέγιστη θερμοκρασία ανθρακοποίησης [29].





Σχήμα 1.16: Δομή του Γραφίτη [19].



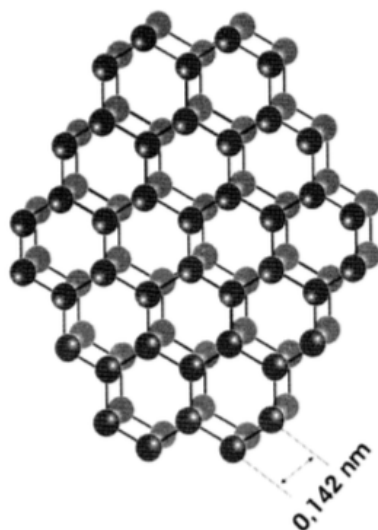
Σχήμα 1.17: Τυπική αντοχή εφελκυσμού των ινών άνθρακα με βάση το PAN σε σχέση με τη μέγιστη θερμοκρασία ανθρακοποίησης [19].

#### 4. Γραφίτιοποίηση:

Πρόκειται για το τελικό στάδιο, κατά το οποίο η ίνα βελτιώνεται μηχανικά ως προς την ακαμψία της. Πραγματοποιείται, όταν η εφαρμογή της απαιτεί υψηλό μέτρο ελαστικότητας. Η γραφίτιοποίηση ξεκινάει από τους 2500°C έως και τους 3000°C, σε αδρανή ατμόσφαιρα αργού. Δομικά, καθώς η ίνα βρίσκεται υπό τάνυση, βελτιώνεται ο προσανατολισμός των γραφίτινων φύλλων και αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η ίνα να παρουσιάζει βελτιωμένη ακαμψία. Επίσης, όταν λαμβάνει χώρα και τανυσμός κατά τη γραφίτιοποίηση παρουσιάζεται η γραμμική εξάρτηση μεταξύ εφελκυστικής αντοχής και μέτρου ελαστικότητας. Ο ρυθμός θέρμανσης και ο χρόνος συγκράτησης κατά την ανθρακοποίηση διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο της προδρόμου και τις συνθήκες σταθεροποίησης [30].

### Δομή Ινών Άνθρακα

Η διάμετρος των ινών άνθρακα κυμαίνεται από 6 έως 10μm και αποτελούνται από κρυσταλλίτες γραφίτη του τύπου turbo static, η οποία είμαι μία αλλοτροπική μορφή του άνθρακα. Σε έναν μονο-κρύσταλλο άνθρακα, τα άτομα έχουν εξαγωνική διάταξη σε επίπεδα διατεταγμένα το ένα πάνω στο άλλο (Σχήμα 1.18).



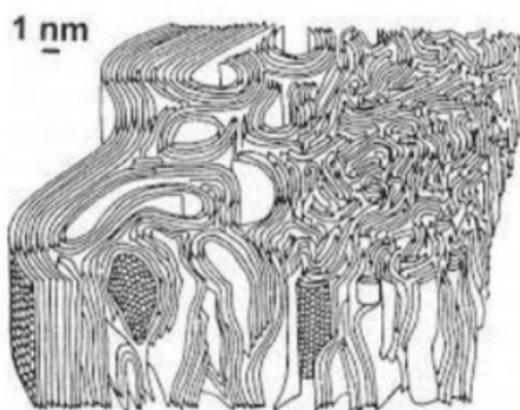
**Σχήμα 1.18:** Διάταξη ατόμων άνθρακα στις επίπεδες στρώσεις του γραφίτη [31].

Τα άτομα του κάθε επιπέδου συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς, ενώ τα επίπεδα συνδέονται μεταξύ τους με αδύναμες ενώσεις Van der Waals.

Οι βασικές κρυσταλλικές μονάδες είναι έντονα ανισότροπες, άρα το μέτρο του Young κάθετα στις επίπεδες στρώσεις είναι  $30\text{GN m}^{-2}$ . Η απόσταση των επιπέδων υπολογίζεται στα  $0.335\text{nm}$ . Αυτός ο τύπος γραφίτη (turbo static) μοιάζει με τον μονοκρυσταλλικό γραφίτη, αλλά οι επίπεδες στρώσεις του δεν παρουσιάζουν κανονική διάταξη στην κάθετη διεύθυνση των επιπέδων και η απόσταση των επιπέδων υπολογίζεται στα  $0.34\text{nm}$ . Προκειμένου να παρουσιάζουν οι ίνες άνθρακα υψηλό μέτρο και αντοχή, πρέπει οι επίπεδες στρώσεις του γραφίτη να έχουν διάταξη κατά τη διεύθυνση του άξονα της ίνας άνθρακα. Πρακτικά όμως, οι κρυσταλλικές μονάδες είναι αρκετά μικρές, ανομοιομορφα διατεταγμένες και παρουσιάζουν ασυνέχειες [32].

Το μέτρο των ινών άνθρακα εξαρτάται από τον βαθμό του προσανατολισμού των επιπέδων στρώσεων, χαρακτηριστικό που εξαρτάται πλήρως από τον τρόπο κατασκευής των ινών.

Για τη μελέτη των ινών άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες τεχνικές ανάλυσης αντίνων X, περίθλασης ηλεκτρονίων, μικροσκοπίες και φασματοσκοπίες. Συγκεκριμένα οι ίνες άνθρακα με βάση το PAN έχουν μακροσκοπική δομή παρόμοια με αυτή της πρόδρομης ίνας. Η διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι η ίνα άνθρακα με βάση το PAN αποτελείται από στρώματα άνθρακα, από των οποίων την κρυσταλλική δομή απουσιάζει η τρισδιάστατη τάξη. Οι ίνες άνθρακα με βάση το PAN έχουν μία λεπτή επιδερμική επιφάνεια ενώ στο κέντρο τους περιέχουν κρυσταλλίτες τυχαίου προσανατολισμού. Ο χαρακτηρισμός που τους αποδίδεται για τον λόγο αυτόν είναι "τυρβοστατικός γραφίτης" (Σχήμα 1.19).

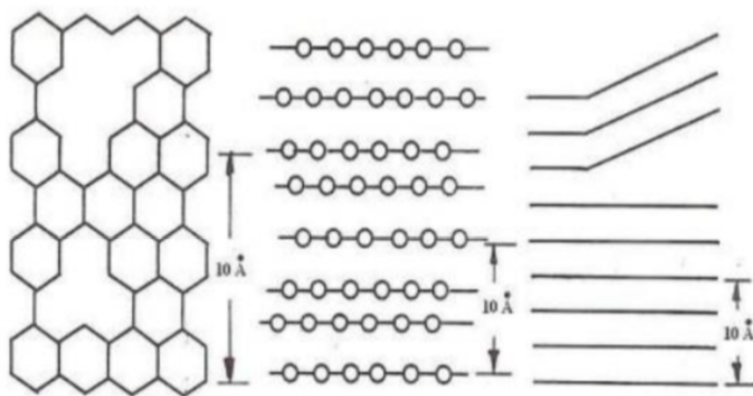


**Σχήμα 1.19:** Τυρβοστατικός Γραφίτης (Turbostatic Graphite) [31].

Η αντοχή των ινών άνθρακα σε κάμψη, αυξάνεται από τις ατέλειες του πλέγματος

της γραφιτικής δομής του τυρβοστατικού γραφίτη σε σχέση με αυτή του κρυσταλλικού γραφίτη. Οι ατέλειες αυτές διακρίνονται στους τρεις ακόλουθους τύπους, όπως φαίνονται στην εικόνα:

- Ατέλειες εντός των στρωμάτων
- Ατέλειες ενδιάμεσα στα στρώματα. Πρόκειται κυρίως για ατέλειες στοίβαξης των στρωμάτων με αποτέλεσμα την αύξηση των αποστάσεων του πλέγματος
- Απόκλιση των στρωμάτων



**Σχήμα 1.20:** Ατέλειες εντός των στρωμάτων, Ατέλειες στοίβαξης, Απόκλιση στρωμάτων [31].

Οι ατέλειες εντός των στρωμάτων και ανάμεσα στα στρώματα, συνήθως συνδυάζονται, καθώς η ύπαρξη ατελειών μέσα στα γραφιτικά στρώματα, προκαλεί ελαττώματα στοίβαξης, αλλά και μεγαλύτερες αποστάσεις πλέγματος. Έτσι προκαλείται ατελής αποεντοπισμός των π-ηλεκτρονίων, γεγονός που παρεμποδίζει τη διατμητική παραμόρφωση στη διεύθυνση των στρωμάτων. Από την άλλη, στην περίπτωση της απόκλισης των στρωμάτων, η διατμηση δεν είναι εφικτή λόγω της γεωμετρίας. Πρέπει οι αποκλίσεις να συνδυάζονται και με ατέλειες εντός των στρωμάτων, καθώς και ελαττώματα στοίβαξης, διαφορετικά είναι πιθανό να δράσουν ως πηγές έναρξης ρωγμών. Οι ατέλειες στη δομή των ινών άνθρακα οδηγούν στην δημιουργία κενών πολύπλοκου σχήματος που διατάσσονται κατά μήκος της ίνας. Στα κενά αυτά παρουσιάζονται συγκεντρώσεις τάσεων με αποτέλεσμα τη μείωση της αντοχής της ίνας [32].

## 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 συναρτησίως 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 την θερμοκρασία η αύξηση του μέτρου ελαστικότητας είναι σταδιακή, ενώ μετά από αυτή την θερμοκρασία η αύξηση είναι ραγδαία) [28] [33].

Οι μηχανικές ιδιότητες των ινών εξαρτώνται επίσης και από το πρόδρομο υλικό [34]. Οι ίνες 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 (600-700 GPa), μεγαλύτερο από το μέτρο ελαστικότητας των ινών άνθρακα από PAN [28]. Η σύγκριση της διαδικασίας παραγωγής ινών άνθρακα από ίνες PAN και ίνες μεσοφασικής πίσσας 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 την μεσοφασική πίσσα, έκανε δυνατό τον καλύτερο έλεγχο της δομής των παραγόμενων 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 παράγονται ίνες με συγκεκριμένες ιδιότητες, ενώ οι ίνες άνθρακα από PAN, εκτός της μεγαλύτερης ευκολίας παραγωγής, υπερέχουν σε θέματα αντοχής σε εφελκυσμό [35].

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, 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, ενδια-

φέρον έχει και η θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας των ινών άνθρακα, η οποία περιγράφηκε χρησιμοποιώντας ετερογενές μοντέλο ηλεκτρικής αγωγιμότητας, τροποποιημένο έτσι ώστε να λαμβάνει υπόψη την ιδιαίτερη δομή των ινιδίων της ίνας άνθρακα [28] [36]. Τέλος παρατηρούνται μαγνητικές ιδιότητες με την πυρόλυση του PAN, αφού παράγεται σιδηρομαγνητική φάση, αν και η ποσότητα του μαγνητικώς ενεργού πυρολυμένου υλικού είναι μικρή (περίπου 1% w/w) [37].

### Κατηγορίες Ινών Άνθρακα

Ένας τρόπος με τον οποίο είναι δυνατόν να χωριστούν σε κατηγορίες οι ίνες άνθρακα, είναι ανάλογα με το είδος του πρόδρομου υλικού. Έτσι υπάρχουν οι ίνες άνθρακα προερχόμενες από PAN, από μεσοφασική ή ισοτροπική πίσσα, από κυτταρίνη ή από άλλες πρώτες ύλες, ενώ τα τελευταία χρόνια έχουν συντεθεί ίνες άνθρακα από αντίδραση αερίων (vapor grown carbon fibers). Η πρώτη ύλη είναι και αυτή που καθορίζει και σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες της τελικής ίνας άνθρακα. Για παράδειγμα, οι ίνες από μεσοφασική πίσσα έχουν πολύ υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τις αντίστοιχες από ισοτροπική πίσσα, με τις τελευταίες όμως να είναι πιο φθηνές από τις πρώτες. Εκτός αυτού του διαχωρισμού, οι ίνες άνθρακα κατηγοριοποιούνται και βάσει άλλων στοιχείων [28].

Διαχωρισμός γίνεται μεταξύ των ινών άνθρακα που παράγονται σε θερμοκρασίες 1000-1500°C και αυτών που θερμαίνονται πάνω από τους 2000°C, που αναφέρονται συνήθως ως γραφιτικές ίνες, αν και αυτή η κατηγοριοποίηση δεν είναι αποδεκτή από όλους [28].

Επίσης, για τις ίνες άνθρακα από ίνες PAN διακρίνονται οι τύπου I, II και III, με τον τύπο I να περιλαμβάνει ίνες επεξεργασμένες μέχρι τους 1200°C, τον τύπο II αποτελούμενο από ίνες επεξεργασμένες πάνω από τους 1000°C και μέχρι τους 1700°C, ενώ ο τύπος III περιλαμβάνει ίνες επεξεργασμένες πάνω από τους 1500°C και μέχρι τους 2800°C [28] [38].

Στις ΗΠΑ οι ίνες άνθρακα χωρίζονται σε δύο ευρείες κατηγορίες: υψηλών επιδόσεων (HP) και γενικής επίδοσης (GP). Επιπλέον, οι ίνες HP διακρίνονται σε υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό (HT) και υψηλού μέτρου ελαστικότητας (HM) [39].

Η πιο συνηθισμένη κατηγοριοποίηση των ινών άνθρακα γίνεται με βάση τις μηχανικές ιδιότητες. Ειδικότερα, διακρίνονται οι εξής κατηγορίες: [28] [38] [36]

- Υπερ-υψηλού μέτρου ελαστικότητας (ultra-high modulus, UHM,  $E > 450\text{GPa}$ )
- Υψηλού μέτρου ελαστικότητας (high modulus, HM,  $E \cong 350\text{-}450\text{GPa}$ )
- Μέσου μέτρου ελαστικότητας (intermediate modulus, IM,  $E \cong 200\text{-}350\text{GPa}$ )

- Υψηλής αντοχής (Χαμηλού μέτρου ελαστικότητας) (high tensile, HT,  $E < 100 \text{ GPa}$ ,  $TS > 3.0 \text{ GPa}$ )
- Υπερ-υψηλής αντοχής (super-high tensile, SHT,  $TS > 4.5 \text{ GPa}$ )

Όπως φαίνεται από τους ορισμούς, υπάρχει αλληλοεπικάλυψη ανάμεσα στις κατηγορίες IM και HT [38].

### Βιομηχανικές Χρήσεις των CFs

Τα υλικά (σύνθετα και μη) ινών άνθρακα αναγνωρίζονται ως τεχνολογίες καθαρής ενέργειας. Για παράδειγμα, υπάρχουν εφαρμογές μεταφορών στην αυτοκινητοβιομηχανία και την αεροναυπηγική όπου χρησιμοποιούνται τέτοια υλικά τα οποία λόγω του ότι είναι πιο ελαφριά οδηγούν σε εξοικονόμηση καυσίμων. Υπολογίζεται ότι η μείωση της μάζας ενός οχήματος κατά 10% έχει ως αποτέλεσμα εξοικονόμηση καυσίμου κατά 6-8%. Τα υλικά ινών άνθρακα επιτρέπουν και μεγαλύτερο μήκος φτερών στις ανεμογεννήτριες, πράγμα που οδηγεί στην εκμετάλλευση μεγαλύτερου όγκου ανέμου με αποτέλεσμα την παραγωγή περισσότερης ενέργειας. Αυτά τα υλικά χρησιμοποιούνται και σε δοχεία πίεσης, τα οποία μπορούν να αντέξουν μεγαλύτερες πιέσεις, ζυγίζουν λιγότερο και έχουν μεγαλύτερο χρόνο ζωής σε σχέση με τα συμβατικά δοχεία πίεσης. Με αυτά τα πλεονεκτήματα, τα οχήματα που χρησιμοποιούν αυτά τα δοχεία πίεσης έχουν μεγαλύτερη οικονομία καυσίμου λόγω μειωμένου βάρους και έτσι μπορούν να ταξιδέψουν μεγαλύτερες αποστάσεις. Υπάρχουν και άλλες εφαρμογές, όπως στον χώρο των ορυκτών καυσίμων (περτελαίου και φυσικού αερίου), όπου λόγω των υλικών με ίνες άνθρακα καθίστανται εκμεταλλεύσιμες και άλλες πηγές αυτών, π.χ. σε πολύ βαθιά νερά, όπου με την τωρινή τεχνολογία δεν είναι εφικτή η εκμετάλλευση τέτοιων πηγών, και στις αστικές υποδομές για την επιδιόρθωση παλαιών ή φθαρμένων υποδομών [40].

## 1.4 Επιφανειακές Τροποποιήσεις και Sizing

### 1.4.1 Επιφανειακές Τροποποιήσεις

Είναι ευρέως γνωστό ότι η επιφανειακή τροποποίηση των ινών άνθρακα είναι απαραίτητη για τη βελτίωση της πρόσφυσης μεταξύ των ινών και της μήτρας. Οι διεπιφανειακές ιδιότητες των συνθέτων υλικών ενισχυμένων με ίνες άνθρακα επηρεάζονται σημαντικά



από τα χαρακτηριστικά διεπιφάνειας. Είναι απαραίτητα να σχηματιστεί επαρκής πρόσφυση μεταξύ ίνας και μήτρας, κατά προτίμηση μέσω ενός χημικού δεσμού στη μήτρα. Η κακή σύνδεση ίνας και μήτρας οδηγεί σε αναποτελεσματική μεταφορά φορτίου και επομένως στην υποβάθμιση του συνθέτου υλικού [41].

Οι τροποποιήσεις μπορούν να γίνουν είτε ανά τμήματα ινών ή ακόμα και με συνεχή διεργασία [42]. Η επεξεργασία της επιφάνειας των ινών άνθρακα έχει ως στόχο την απομάκρυνση της λείας και χημικώς αδρανούς πολυμερική στιβάδας που περιβάλλει την ίνα και τον εμπλουτισμό της επιφάνειας με χημικά λειτουργικές ομάδες. Το 1997 ο Tang κατηγοριοποίησε τις μεθόδους επιφανειακής τροποποίησης ινών άνθρακα σε οξειδωτικές και μη οξειδωτικές [43].

### Οξειδωτικές Επεξεργασίες

#### 1. Οξειδωτικές Επεξεργασίες Αέριας Φάσης

Οι συγκεκριμένες οξειδωτικές επεξεργασίες λαμβάνουν χώρα με αέρα, οξυγόνο ή αέρια που περιέχουν οξυγόνο όπως το όζον και το διοξείδιο του άνθρακα. Η οξείδωση μπορεί να γίνει παρουσία ή μη καταλύτη. Ο αέρας είναι το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο αέριο οξειδωτικό μέσο, ενώ η οξείδωση μπορεί να γίνει παρουσία και κάποιων άλλων αερίων όπως  $CO_2$ ,  $CO$  ή υδρατμών.

Αυτές οι επεξεργασίες διεξάγονται είτε σε χαμηλές είτε σε αυξημένες θερμοκρασίες, όπου στην τελευταία περίπτωση οι επεξεργασίες είναι πολύ δραστικές και προκαλούν έντονη αποικοδόμηση και εκτεταμένη διάβρωση της επιφάνειας των ινών άνθρακα και ελαττώνουν την αντοχή τους [42].

#### 2. Οξειδωτικές Επεξεργασίες Υγρής Φάσης

Η οξείδωση των ινών άνθρακα με χρήση οξειδωτικών διαλυμάτων όπως νιτρικό οξύ, όξινο υπερμαγγανικό κάλιο, όξινο διχρωμικό κάλιο, υπεροξείδιο του υδρογόνου και υπερθειικό κάλιο είναι αρκετά αποτελεσματική μέθοδος και βελτιώνει τις διατμητικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών ίνας/ρητίνης.

Αυτές οι οξειδωτικές επεξεργασίες υγρής φάσης είναι ηπιότερες συγκριτικά με τις οξειδωτικές επεξεργασίες αέριας φάσης και γενικότερα δεν προκαλούν εκτεταμένη διάβρωση και αποικοδόμηση της ίνας άνθρακα [42] [44].

#### 3. Μέθοδος Ηλεκτροχημικής Οξείδωσης

Η οξείδωση των ινών άνθρακα σε ηλεκτρολυτικά λουτρά όξινων και αλκαλικών

υδατικών διαλυμάτων είναι περισσότερο ελεγχόμενη οξείδωση και προτιμάται ως διεργασία στη βιομηχανία. Η οξείδωση αυτή μπορεί να διεξαχθεί γαλβανοστατικά και ποτενσιοστατικά. Οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι διάφορα αμμωνικά άλατα και υδατικά διαλύματα  $NaOH$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  κ.α.. Η επεξεργασία των ινών σε βασικούς ηλεκτρολύτες οδήγησε σε βελτίωση της εγκάρσιας αντοχής κάμψης (transverse flexural strength) και της διαστρωματικής διατμητικής αντοχής (interlaminar shear strength) των συνθέτων υλικών, εξαιτίας της αύξησης του αριθμού των επιφανειακών χαρακτηριστικών ομάδων στις ίνες, ενώ η επεξεργασία των ινών σε όξινους ηλεκτρολύτες οδήγησε σε αύξηση της διαστρωματικής, διατμητικής αντοχή και ελλάτωση της εγκάρσιας αντοχής κάμψης των συνθέτων υλικών, εξαιτίας του μεγάλου επιφανειακού περιεχομένου σε οξυγονούχες ομάδες [42]. Εκτός όμως από την οξείδωση της επιφάνειας των ινών συχνά παρατηρείται και οξείδωση του εσωτερικού των ινών με το σχηματισμό "οξειδίων" μάζας όταν η ηλεκτροχημική οξείδωση γίνει σε διαλύματα ισχυρών οξέων, κυρίως  $H_2SO_4$  με μικρή περιεκτικότητα σε νερό, οξείδια τα οποία εξακολουθούν να είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού, με ειδική αγωγιμότητα των τροποποιημένων ινών περίπου ίση με εκείνη των αρχικών ινών [7].

#### 4. Επεξεργασία με Πλάσμα

Η επεξεργασία των ινών με πλάσμα χαμηλής πίεσης προσφέρει μια ελκυστική και αποτελεσματική πορεία για την τροποποίηση της επιφάνειας των ινών άνθρακα χωρίς να επηρεάζονται οι ιδιότητες στο εσωτερικό τους. Οι ελεύθερες ρίζες και τα ηλεκτρόνια που δημιουργούνται στο πλάσμα συγκρούονται με την εκτεθειμένη επιφάνεια του υλικού, διαρρηγνύοντας τους ομοιοπολικούς δεσμούς και δημιουργώντας ελεύθερες ρίζες. Η ενεργοποιημένη επιφάνεια του υλικού μπορεί εύκολα μετά να συνδυαστεί με τα χημικά σωματίδια του διεγερμένου αερίου και να δώσουν χημικά ενεργές ομάδες. Επειδή η επεξεργασία με πλάσμα προκαλεί μεταβολές σε περιορισμένο βάθος (ορισμένων μοριακών στρωμάτων) οι ιδιότητες στο εσωτερικό των ινών δεν μεταβάλλονται σημαντικά. Η επεξεργασία αυτή μπορεί να ελεγχθεί εύκολα ελέγχοντας τις διάφορες ανεξάρτητες μεταβλητές, όπως είναι ο ρυθμός ροής, η πίεση, η ισχύς εισόδου και ο χρόνος παραμονής [45].

Το πλάσμα που αποτελείται από ανόργανα αέρια όπως το αργό, το ήλιο, το υδρογόνο, το άζωτο και το οξυγόνο οδηγεί στην εμφύτευση ατόμων, στην παραγωγή ελευθέρων ριζών και σε αντιδράσεις εγχάραξης, ενώ το πλάσμα που αποτελείται α-

πό οργανικά αέρια όπως υδρογονάνθρακες και αλκυλοσιλάνια (alkylsilanes) οδηγεί σε αντιδράσεις σχηματισμού πολυμερών [45] [42].

Έτσι το πλάσμα ταξινομείται σε δύο κατηγορίες:

- το πλάσμα που δεν σχηματίζει πολυμερές
- το πλάσμα που σχηματίζει πολυμερές

## Μη Οξειδωτικές Επεξεργασίες

### 1. Δημιουργία Μονοκρυσταλλικών Ινών

Η διεργασία δημιουργίας μονοκρυσταλλικών ινών περιλαμβάνει μια διεργασία πυρήνωσης και ανάπτυξης πολύ λεπτών και υψηλής αντοχής απλών κρυστάλλων άλλων χημικών ενώσεων, όπως  $SiC$ ,  $TiO_2$  και  $Si_3N_4$  πάνω στην επιφάνεια της ίνας κάθετα στον άξονά της. Τα whiskers αναπτύσσονται από ξεχωριστές ίνες και η ανάπτυξή τους στην επιφάνεια της ίνας ξεκινά σε ελαττωματικά σημεία όπως δοκιμές αταξίες, ετερογένειες συστασης και ατέλειες. Αυτά μπορεί να είναι απλοί κρύσταλλοι ή συσσωματώματα με αγκαθωτή (hedgehogs) ή σφαιρική μορφή που σχηματίζονται συστροφή απλών κρυστάλλων ή με δευτερογενώς πυρηνωμένους κρυστάλλους [42] [44]. Επίσης, η δημιουργία μονοκρυσταλλικών ινών άνθρακα αυξάνει σημαντικά την διαστρωματική διατμητική αντοχή των συνθέτων υλικών με ίνες άνθρακα. Η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων με αυτή τη μέθοδο αποδίδεται στο ισχυρό δέσιμο των whiskers στο γραφιτικό υπόστρωμα και στην αύξηση της διεπιφανειακής επιφάνειας παρά στην αύξηση του δεσίματος μεταξύ ίνας και ρητίνης. Ο προσανατολισμός των whiskers για τη βελτίωση της απόδοσης της ενίσχυσης ελέγχεται μαγνητικά [44].

### 2. Ηλεκτροπολυμερισμός

Οργανικά πολυμερή υλικά όπως πολυβινυλικό βενζόλιο (πολυστυρένιο), πολυαμίδιο, πολυϊμίδιο και οργανοσιλάνια μπορούν να εναποτεθούν στην επιφάνεια της ίνας, αυξάνοντας το διεπιφανειακό δέσιμο ίνας/μήτρας. Για να μπορεί ένα πολυμερές να χρησιμοποιηθεί ως επίστρωμα θα πρέπει να είναι ικανό να σταθεροποιείται στην επιφάνεια της ίνας άνθρακα με ομοιοπολικούς ή ιοντικούς δεσμούς και να είναι συμβατό με τη ρητίνη για την παραγωγή ενός ισχυρού συνθέτου υλικού. Για να επιτευχθεί καλύτερο δέσιμο μεταξύ ρητίνης και πολυμερικού επιστρώματος θα πρέπει το τελευταίο να έχει χαρακτηριστικές ομάδες ικανές να αντιδρούν με την ρητίνη. Οι ίνες

άνθρακα χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια ανόδου ή καθόδου σε ηλεκτρολυτικό κελί για τον ηλεκτροπολυμερισμό πάνω σε αυτές ενός πολυμερικού επιστρώματος με δομή στενότερα συγκρατημένη με αυτές και πιο ομοιόμορφη. Τα σύνθετα υλικά που προκύπτουν χρησιμοποιώντας τέτοιες ίνες άνθρακα εμφανίζουν σημαντική βελτίωση στη διαστρωματική διατμητική αντοχή και στην αντοχή θραύσης [42].

Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους επιφανειακής οξειδωσης των ινών άνθρακα περιλαμβάνουν: [46]

- την καλύτερη διαβρεξιμότητα των μονοϊνών της ίνας
- τον έλεγχο των δομών και των ιδιοτήτων των επιστρωμάτων διαμέσου του ελέγχου της λειτουργικότητας του μονομερούς και των παραμέτρων ηλεκτροπολυμερισμού
- την ευκολία προσέγγισης των τελευταίων ηλεκτροαναλυτικών τεχνικών για τη μελέτη αντιδράσεων
- το σχετικό χαμηλό κόστος επεξεργασίας

Επίσης, μια μέθοδος βελτίωσης του διεπιφανειακού δεσίματος μεταξύ ινών άνθρακα και εποξειδικής ρητίνης είναι η συνεχής ηλεκτροχημική εναπόθεση πολυπυρρόλης στις ίνες άνθρακα [42]. Η πολυπυρρόλη είναι ένα από τα πλέον μελετημένα αγωγιμα πολυμερή, εξαιτίας της ευκολίας σύνθεσής της, των καλών οξειδοαναγωγικών ιδιοτήτων της, της σταθερότητας της οξειδωμένης δομής της, της ικανότητας της να δίνει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και των χρήσιμων ηλεκτρικών και οπτικών ιδιοτήτων της. Η πολύ-N-μεθυλοπυρρόλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική λύση για τεχνολογικές εφαρμογές παρά τη χαμηλή αγωγιμότητά τους [46].

### 3. Πυρολυτικά Επιφανειακά Επιστρώματα

Οι ίνες άνθρακα που αναπτύσσονται από ατμώδη φάση (vapour-grown carbon fibers), εξαιτίας του χαμηλού κόστους και της ευκολίας παρασκευής τους, είναι δυναμικοί υποκαταστάτες των ινών άνθρακα με βάση το PAN σε ορισμένες εφαρμογές που απαιτούν μόνο ένα μέτριο επίπεδο αντοχής. Η διεργασία χημικής εναπόθεσης από ατμό για την εναπόθεση άνθρακα χρησιμοποιεί πτητικού υδρογονάνθρακες όπως μεθάνιο, προπάνιο, ισοβουτάνιο, n-πεντάνιο, n-εξάνιο και κυκλοεξάνιο ή βενζόλιο ως πρόδρομα αέρια. Η θερμική αποικοδόμηση οποιουδήποτε από αυτά τα αέρια επιτυγχάνεται πάνω στις θερμές επιφάνειες των ινών άνθρακα ως υποστρωμάτων και

οδηγεί στην εναπόθεση πυρολυτικού άνθρακα και την έκλυση πτητικών παραπροϊόντων.

Επίσης, εκτός από εναπόθεση πυρολυτικού άνθρακα, η εναπόθεση νανοσωλήνων άνθρακα πάνω σε ίνες άνθρακα με τη μέθοδο χημικής εναπόθεσης από ατμό υδρογονάνθρακα (π.χ. ξυλολίου, βενζολίου κλπ.), διοχετεύοντας σωματίδια καταλύτη στην τροφοδοσία, έδειξε να βελτιώνει την διεπιφανειακή διατμητική αντοχή μεταξύ ίνας-μήτρας [47].

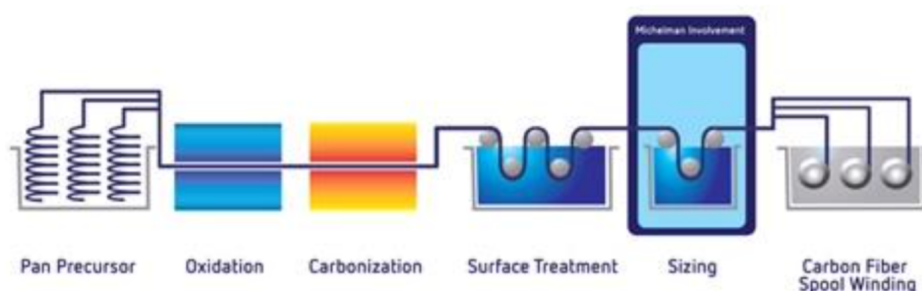
### 1.4.2 Sizing

Το Sizing είναι μια λεπτή, ομοιογενής πολυμερική επίστρωση, η οποία εφαρμόζεται στην επιφάνεια των ινών άνθρακα, κατά τη διαδικασία παραγωγής τους για την προστασία των νημάτων κατά το χειρισμό και την επεξεργασία τους. Οι εμπορικά διαθέσιμες ίνες είναι επιφανειακά επικαλυμμένες με ένα στρώμα sizing το οποίο συνήθως είναι είτε διάλυμα είτε γαλάκτωμα αποτελούμενο από πολυμερικά συστατικά. Το sizing θα μπορούσε να αλλάξει τον χειρισμό της ίνας, ο οποίος περιλαμβάνει την προστασία της ίνας, την ευθυγράμμιση της, καθώς και την ικανότητα διαβροχής της [32].

Η πολυμερική αυτή επίστρωση είναι συνήθως ένα εποξύ ή ένα θερμοπλαστικό πολυμερές. Ο παρασκευαστής έχει τη δυνατότητα, στην τελική φάση της σχηματοποίησης, να συμπεριλάβει συστατικά όπως αντιφριστικά, παράγοντες σύζευξης, λιπαντικά, παράγοντες σχηματισμού φιλμ και διάφορα άλλα υλικά. Το τελικό λοιπόν παρασκεύασμα, το οποίο και επιστρώνεται στην επιφάνεια της ίνας αποτελείται από παράγοντες σύζευξης και ένα πλήθος τροποποιητών ή πρόσθετων υλικών.

Το τελικό στάδιο επίστρωσης της ίνας αποδίδει το μεγαλύτερο πλήθος των ιδιοτήτων των ινών άνθρακα. Παρά το γεγονός ότι οι ίνες άνθρακα χρειάζονται μόνο ποσοστό επίστρωσης, από 0.5% έως 5% του βάρους τους, αυτό έχει σημαντικό αποτέλεσμα στην προστασία των ινών, στην ευκολότερη επεξεργασία τους σε ενδιάμεσες μορφές, όπως πλέξεις και υφάσματα, αλλά και στον προσδιορισμό των ιδιοτήτων του τελικού συνθέτου υλικού, όπως είναι η βελτιωμένη πρόσφυση μεταξύ της ίνας και της μήτρας, οι καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, η αντίσταση στη χημική διάβρωση, η αδιαβροχοποίηση, καθώς και η θερμική σταθερότητα [43].

Γενικά η διαδικασία παραγωγής των ινών άνθρακα πραγματοποιείται σε έξι στάδια (Σχήμα 1.21), με το sizing να εισέρχεται στα τελικά στάδια της διαδικασίας [38].



Σχήμα 1.21: Στάδια παραγωγής ίνων άνθρακα [38].

### Sizing με νανοσωματίδια

Η προσθήκη νανοσωματιδίων, όπως νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) και Few Layers Graphene (FLG) στα υδατικά διαλύματα πολυμερών, τα οποία χρησιμοποιούνται για το sizing των ινών άνθρακα, παρατηρήθηκε ότι βελτιώνουν τις τελικές ιδιότητες του συνθέτου υλικού. Η βελτίωση των ιδιοτήτων του, όπως μηχανικές και ηλεκτρικές, οφείλεται στη μικροδομή των νανοσωματιδίων [48].

### Νανοσωλήνες Άνθρακα (CNT)

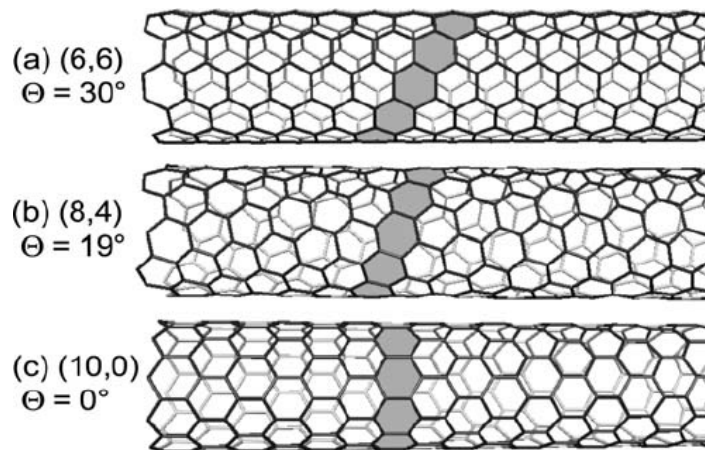
Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ουσιαστικά ένα γραφιτικό επίπεδο τυλιγμένο σε σχήμα κυλίνδρου [49]. Το κυλινδρικό αυτό τμήμα αποτελείται από ένα εξαγωνικό πλέγμα. Η ακριβής μοριακή δομή των νανοσωλήνων άνθρακα καθορίζει και τις τελικές ιδιότητες του υλικού.

Με βάση τη λεγόμενη γωνία χειρομορφίας ( $\theta$ , Σχήμα 1.22), μπορούμε να ξεχωρίσουμε τρεις μορφές νανοσωλήνων άνθρακα:

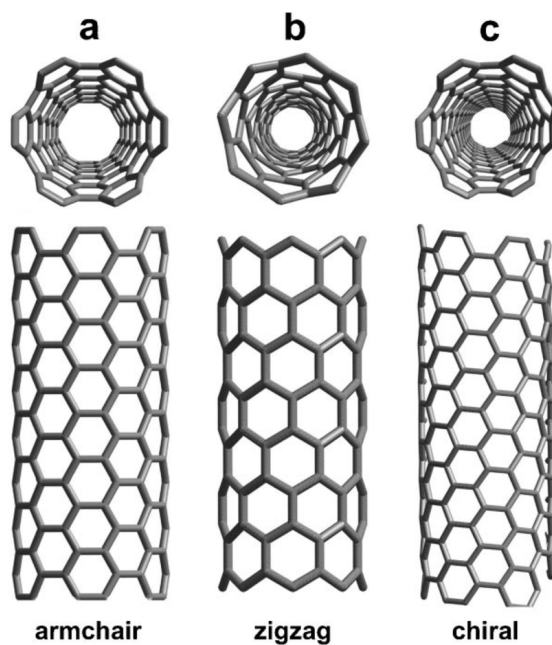
1.  $\theta = 0^\circ$ : zig-zag
2.  $\theta = 30^\circ$ : armchair
3.  $\theta \neq 0^\circ \wedge \theta \neq 30^\circ$ : chiral

### Μηχανικές ιδιότητες των CNTs

Οι νανοσωλήνες άνθρακα, αν και έχουν μικρότερη πυκνότητα από πολλά μέταλλα, παρουσιάζουν υψηλή αντοχή ( $\sim 100 - 130$  GPa) και μεγάλο μέτρο ελαστικότητας ( $\sim 1$  TPa)



Σχήμα 1.22: Η γωνία  $\theta$  στους νανοσωλήνες άνθρακα [50].



Σχήμα 1.23: Μορφές νανοσωλήνων άνθρακα [51].

[52]. Ενδεικτική σύγκριση των ιδιοτήτων των νανοσωλήνων άνθρακα φαίνεται στον Πίνακα 1.2.

**Πίνακας 1.2:** Σύγκριση ιδιοτήτων νανοσωλήνων άνθρακα [52]

| Υλικό            | Μέτρο ελαστικότητας (GPa) | Παραμόρφωση θραύσης (%) | Εφελκυστική αντοχή (GPa) | Πυκνότητα (g/cm) |
|------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------|
| SWCNT            | 1210                      | 4                       | 65.0                     | 1.4              |
| MWCNT            | 1260                      | 1.5                     | 65.0                     | 1.8              |
| Ίνα άνθρακα      | 152                       | 1.2                     | 2.1                      | 1.6              |
| Τιτάνιο          | 103                       | 15                      | 0.9                      | 4.5              |
| Αλουμίνιο (2024) | 69                        | 16                      | 0.5                      | 2.7              |
| Χάλυβας (1050)   | 207                       | 9                       | 0.8                      | 7.8              |

### Ηλεκτρικές ιδιότητες των CNTs

Σχετικά με τις ηλεκτρικές ιδιότητες, ανάλογα με την γωνία χειρομορφίας οι νανοσωλήνες έχουν χαρακτηριστικά είτε μετάλλου είτε ημιαγωγού. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα, οφείλονται στο φαινόμενο σήραγγας, σύμφωνα με το οποίο ένα σωματίδιο με κινητική ενέργεια  $E$  μπορεί να διαπεράσει ένα υψηλότερο από την κινητική του ενέργεια φράγμα δυναμικού ύψους  $V$ .

### Θερμικές ιδιότητες των CNTs

Ως προς τις θερμικές ιδιότητες, η θερμική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων άνθρακα φτάνει ως τα  $6600 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  και είναι μία από τις μεγαλύτερες που έχουν παρατηρηθεί.

## 1.5 Μηχανικές ιδιότητες υλικών

Για την περιγραφή των μηχανικών ιδιοτήτων χρησιμοποιούνται μερικές βασικές έννοιες της πειραματικής μελέτης της αντοχής των υλικών.



### 1.5.1 Τάση (stress)

Μία από τις έννοιες αυτές είναι αυτή της τάσης (stress). Η τάση συμβολίζεται με  $\sigma$ , με μονάδα μέτρησης στο SI τα Pascal (Pa) [53].

Στον εφελκυσμό και στην διάτμηση ορίζεται από τη δύναμη που ασκείται σε ένα φορτίο ( $F$ ) και τη διατομή του ( $A$ ).

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1.1)$$

Ενώ στην κάμψη ορίζεται από τη ροπή κάμψης ( $M(x)$ ), τη ροπή αδράνειας ( $I_z$ ) και την απόσταση του σημείου από τον κεντροβαρικό άξονα ( $z$ ).

$$\sigma = \frac{M(x)z}{I_z} \quad (1.2)$$

Όπου:

$M(x)$  η ροπή κάμψης στο σημείο  $x$ .

$I_z$  η ροπή αδράνειας ως προς τον κεντροβαρικό άξονα που είναι παράλληλος στον άξονα της κάμψης.

$z$  η απόσταση του σημείου με τάση  $\sigma$  από τον παραπάνω άξονα.

### 1.5.2 Παραμόρφωση (strain)

Μία άλλη χρήσιμη έννοια είναι αυτή της παραμόρφωσης ( $\varepsilon$ ). Δεν είναι τίποτα άλλο από τη μεταβολή στο μήκος του δοκιμίου ( $\Delta l$ ) σε σχέση με το αρχικό μήκος  $l_0$ .

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (1.3)$$

Η παραμόρφωση δεν έχει μονάδες μέτρησης, πολλές φορές μπορεί να εκφραστεί και ως ποσοστό % [53].

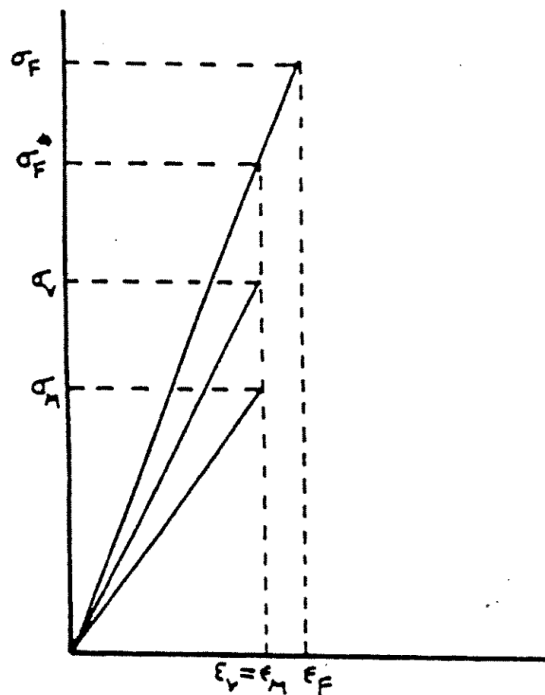
### 1.5.3 Μέτρο ελαστικότητας Young (Young's modulus)

Το μέτρο ελαστικότητας Young ( $E$ ) εκφράζει την παραμόρφωση ενός μονοδιάστατου σώματος. Το μέτρο ελαστικότητας Young ισούται με την τάση που εφαρμόζεται στο σώμα και το παραμορφώνει κατά μήκος προς την μεταβολή του μήκους του: [54]

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1.4)$$

### 1.5.4 Διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης

Ένα από τα εργαλεία που υπάρχουν για την εξαγωγή πληροφοριών από πειράματα εφελκυσμού είναι το διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης. Από τα διαγράμματα αυτά εξάγονται πολλές πληροφορίες για τις μηχανικές ιδιότητες ενός δοκιμίου. Ένα τυπικό διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης για σύνθετα υλικά εποξικής ρητίνης και ίνας άνθρακα φαίνεται αναλυτικά στο Σχήμα 1.24.



**Σχήμα 1.24:** Τυπικό διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης για σύνθετα υλικά εποξικής ρητίνης και ίνας άνθρακα [55].

Έστω ένα σύνθετο υλικό  $V$  ενισχυμένο με ίνες μεγάλου μήκους. Για μια αξονική καταπόνηση, κατά την διεύθυνση των ινών μπορεί να θεωρηθεί ότι τόσο η μήτρα  $M$  όσο και η ίνα οπλισμού  $F$  εκτίνονται κατά το ίδιο μέτρο, δηλαδή:

$$\varepsilon_V = \varepsilon_F = \varepsilon_M \quad (1.5)$$

Η αντοχή εφελκυσμού του σύνθετου υλικού  $\sigma_V$  προσδιορίζεται από τη σχέση:

$$\sigma_V = X_F \sigma_F + X_M \sigma_M \quad (1.6)$$

Παρομοίως και για το μέτρο ελαστικότητας:

$$E_V = X_F E_F + X_M E_M \quad (1.7)$$

όπου:  $\sigma_V$ : Τάση Συνθέτου,  $\varepsilon_V$ : Παραμόρφωση Συνθέτου,  $E_V$ : Μέτρο Ελαστικότητας Συνθέτου

$\sigma_F$ : Τάση Ίνας,  $\varepsilon_F$ : Παραμόρφωση Ίνας,  $E_F$ : Μέτρο Ελαστικότητας Ίνας,  $X_F$ : Όγκος της Ίνας στο Σύνθετο

$\sigma_M$ : Τάση Μήτρας,  $\varepsilon_M$ : Παραμόρφωση Μήτρας,  $E_M$ : Μέτρο Ελαστικότητας Μήτρας,  $X_M$ : Όγκος της Μήτρας στο Σύνθετο

Για μια καταπόνηση κάθετα κατά την διεύθυνση των ινών το μέτρο ελαστικότητας υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$E_V = \frac{E_F E_M}{X_F E_M + X_M E_F} \quad (1.8)$$

## Κεφάλαιο 2

# Πειραματικές Τεχνικές

### 2.1 Ανάπτυξη Νανοσωλήνων Άνθρακα

Στην παρούσα διπλωματική αναπτύχθηκαν νανοσωλήνες άνθρακα μέσω της διεργασίας χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD), χρησιμοποιώντας ως καταλύτη ζεόλιθο εμποτισμένο με ιόντα σιδήρου και ως πηγή άνθρακα ακετυλένιο ( $C_2H_2$ ).

Για την ανάπτυξη των νανοσωλήνων επιλέχθηκε η μέθοδος του υποστηριζόμενου καταλύτη, κατά την οποία ο ζεόλιθος σε μορφή σκόνης τοποθετείται σε αδρανές υπόστρωμα στο κέντρο του αντιδραστήρα. Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε είναι οριζοντίου τύπου και η θέρμανση επιτυγχάνεται μέσω κυλινδρικού φούρνου της Thermoconcept με δυνατότητα ανεξάρτητης θέρμανσης σε 3 ζώνες. Ως αδρανές υπόστρωμα στη συγκεκριμένη διεργασία χρησιμοποιήθηκαν μονοκρυσταλλοί πυριτίου Si wafers οι οποίοι κόπηκαν στις κατάλληλες διαστάσεις προκειμένου να εισαχθούν στο θάλαμο αντίδρασης (σωλήνας χαλαζία, διαμέτρου 3.4 cm). Τα τρία κομμάτια των μονοκρυστάλλων που χρησιμοποιήθηκαν, προζυγίστηκαν και καθαρίστηκαν σε λουτρό υπερήχων με αιθανόλη για 10 λεπτά. Στη συνέχεια εναποτέθηκε ο καταλύτης μέσω κοσκίνου στον κάθε μονοκρυσταλλο, για την ομοιόμορφη επικάλυψη της επιφάνειας και το υπόστρωμα μαζί με τον καταλύτη ζυγίστηκαν, προκειμένου να υπολογιστεί η μάζα του εναποθετιμένου καταλύτη.

Τα Si wafers με τον καταλύτη τοποθετήθηκαν μέσα στον χαλαζιακό σωλήνα και ο σωλήνας αντίστοιχα στον κυλινδρικό φούρνο. Αφού συναρμολογήθηκε και στεγανώθηκε το σύστημα, έγινε απαέρωση με εξαναγκασμένη ροή αδρανούς αερίου (Αζώτου,  $N_2$ ) για 20 λεπτά. Έπειτα ρυθμίστηκε η θερμοκρασία στους 700 °C και στις 3 ζώνες θέρμανσης και άρχισε η εισαγωγή του ακετυλενίου. Η αναλογία αζώτου προς ακετυλένιο κατ' όγκο

ορίστηκε στα 20:1. Η αντίδραση διήρχησε συνολικά 4 ώρες και κατόπιν της ολοκλήρωσης αυτής, το σύστημα αφέθηκε υπό ροή αζώτου έως ότου φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου, προκειμένου να ανοιχτεί ο αντιδραστήρας και να γίνει η παραλαβή του προϊόντος. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι συνθήκες αντίδρασης.

**Πίνακας 2.1:** Πίνακας συνθηκών και αντιδραστηρίων για την ανάπτυξη CNTs

|                                       |           |
|---------------------------------------|-----------|
| Υποστήριξη                            | wafer Si  |
| Ποσότητα καταλύτη (g)                 | 0.733     |
| Ροή $N_2$ ( $\text{mL min}^{-1}$ )    | 150 ~ 130 |
| Ροή $C_2H_2$ ( $\text{mL min}^{-1}$ ) | ~ 63.8    |
| Χρόνος αντίδρασης (h)                 | 4         |
| Ποσότητα CNTs (g)                     | 8.947     |

## 2.2 Επεξεργασία Νανοσωλήνων Άνθρακα

### 2.2.1 Καθαρισμός Νανοσωλήνων Άνθρακα

Σκοπός του καθαρισμού των CNTs είναι η απομάκρυνση του εγκλωβισμένου καταλύτη από τη δομή των CNTs. Για το λόγο αυτό ακολουθείται μια διαδικασία με πολλαπλά βήματα, καθένα εξ'αυτών εξυπηρετεί στην απομάκρυνση μέρους του καταλύτη. Πριν τη διεργασία του χημικού καθαρισμού είναι απαραίτητη η απομάκρυνση του αμόρφου άνθρακα που επιτυγχάνεται μέσω θερμικής επεξεργασίας.

#### Θερμική επεξεργασία των CNTs

Η θερμική επεξεργασία των νανοσωλήνων άνθρακα πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακό κλίβανο από πυρότουβλα της Thermawatt, παρουσία οξυγόνου (ατμοσφαιρικού αέρα) στους 400 °C για 24 ώρες με σκοπό την απομάκρυνση του άμορφου άνθρακα.

#### Απομάκρυνση ζεολίθου με διάλυμα NaOH

Ο καθαρισμός σε αυτό το στάδιο γίνεται με ανάμιξη των CNTs σε υδατικό διάλυμα NaOH 1M, με σκοπό την προσβολή του ζεολίθου, που ως κεραμικό υλικό μπορεί να διαλυθεί σε

αλκαλικό διάλυμα. Κατ'αυτόν τον τρόπο, τα ιόντα σιδήρου που είναι ενσωματωμένα στο πορώδες του ζεολίθου μπορούν να απελευθερωθούν για να διαλυτοποιηθούν στα επόμενα στάδια, που αφορούν όξινη επεξεργασία.

### Απομάκρυνση σιδήρου μέσω εκχύλισης

Ο καθαρισμός μέσω της διαδικασίας εκχύλισης Soxhlet (Σχήμα 2.1) πραγματοποιείται με διάλυμα  $HCl$  με σκοπό τον καθαρισμό των CNTs από τον μεταλλικό καταλύτη. Οι νανοσωλήνες τοποθετούνται μέσα στην χαρτούσα (πορώδες κυτταρινούχο φίλτρο) σε θάλαμο εκχύλισης, που βρίσκεται ανάμεσα σε ένα ψυκτήρα και μια σφαιρική φιάλη, η οποία περιέχει 350 mL διαλύματος  $HCl$  5M.

Κατά την διαδικασία το διάλυμα  $HCl$  θερμαίνεται στους 80 °C με αποτέλεσμα να φτάνει σε σημείο βρασμού, και οι ατμοί του όξινου διαλύματος να οδηγούνται στο άνω μέρος της διάταξης, όπου είναι εφαρμοσμένος ο ψυκτήρας. Εκεί οι ατμοί υγροποιούνται και αποστάζουν μέσα στο θάλαμο εκχύλισης, όπου βρίσκεται η χαρτούσα και εντός αυτής το προς καθαρισμό υλικό σε μορφή σκόνης. Όταν η στάθμη του διαλύματος μέσα στο θάλαμο φτάσει το άνω άκρο του σιφωνίου εκχύλισης τότε το διάλυμα οδηγείται ξανά στη σφαιρική φιάλη, για να ακολουθήσει ο επόμενος κύκλος.

Η διαδικασία εκχύλισης τερματίζεται όταν το εκχύλισμα στον άνω θάλαμο όπου είναι τοποθετημένο το υλικό, είναι πλέον διαυγές.

### 2.2.2 Χημική Τροποποίηση Νανოსωλήνων Άνθρακα

Η χημική τροποποίηση των CNTs με προσθήκη οξυγονούχων ομάδων ( $-COOH$ ,  $-OH$ ,  $=O$ ), έχει στόχο τη βελτίωση της διασποράς των CNTs σε υδατικά διαλύματα [56].

Η τροποποίηση γίνεται με μίγμα διαλυμάτων  $H_2SO_4$  και  $HNO_3$ , σε θέρμανση υπό αναρροή. Κατόπιν της ολοκλήρωσης της αντίδρασης, το μίγμα διασπείρεται σε απιονισμένο νερό προκειμένου να μειωθεί η οξύτητά του για να είναι πιο ασφαλής η διαχείρισή του και διηθείται υπό κενό σε διάταξη διήθησης με υδραντλία.

Η ποσότητα των αντιδρώντων και οι ακριβείς συνθήκες φαίνονται στον παρακάτω πίνακα 2.2.

Για την παραλαβή του προϊόντος σε καθαρή μορφή και απαλλαγμένου από οξέα πραγματοποιήθηκαν επαναλαμβανόμενες εκπλύσεις και διηθήσεις του υλικού μέχρι το απόσταγμα να έχει pH 6 (Σχήμα 2.2).

Το προϊόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μορφή σκόνης εφόσον ξηρανθεί ή σε μορφή



Σχήμα 2.1: Καθαρισμός μέσω της διαδικασίας εκχύλισης Soxhlet

**Πίνακας 2.2:** Αντιδρώντα και συνθήκες διαδικασίας καρβοξυλικής τροποποίησης

|  |       |
|--|-------|
| $H_2SO_4$ (mL)                               | 62.5  |
| Μοριακότητα $H_2SO_4$ (mol L <sup>-1</sup> ) | 9     |
| $HNO_3$ (mL)                                 | 152.5 |
| Μοριακότητα $HNO_3$ (mol L <sup>-1</sup> )   | 9     |
| απ. $H_2O$ (mL)                              | 185   |
| Θερμοκρασία (°C)                             | 100   |
| Χρόνος (min)                                 | 80    |

πάστας για την επαναδιασπορά του στο υδατικό διάλυμα στο οποίο θα χρησιμοποιηθεί για την επικάλυψη των ινών.



**Σχήμα 2.2:** Επαναλαμβανόμενες εκπλύσεις και διηθήσεις των CNTs.



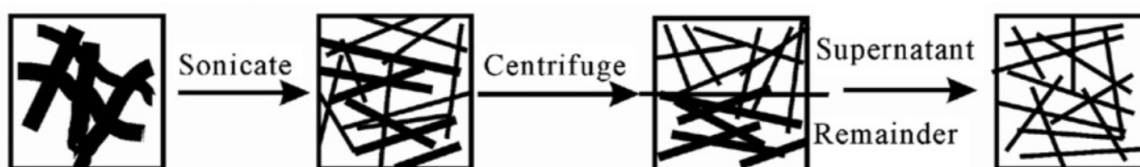
## 2.3 Sizing με Νανοσωλήνες Άνθρακα

Πρωτίστως γίνεται η μελέτη για την βέλτιστη διασπορά MWCNTs μέσα σε υδατικά διαλύματα sizing, με σκοπό την δημιουργία Prepreg συνθέτων που θα έχουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Αφού επιλεγεί το κατάλληλο υδατικό διάλυμα sizing MWCNTs γίνεται εμφάνιση των υφασμάτων στο λουτρό.

Σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες του εργαστηρίου επιλέγοντε τα MWCNTs ως νανοϋλικό για την ενίσχυση των συνθέτων, τα οποία έχουν επεξεργαστεί όπως έχει αναφερθεί και πιο πάνω. Το ποσοστό των MWCNTs το οποίο επιλέχθηκε είναι το 0.1% wt και οι επιφανειοδραστικές ουσίες που επιλέχθηκαν για την ομοιογενή διασπορά των MWCNTs είναι το Triton X-100 και το SDS [32].

Αρχικά εξετάζεται αν η ανάμιξη των 2 επιφανειοδραστικών ουσιών προσφέρει πιο σταθερή διασπορά από την επιμέρους χρήση του Triton X-100 και αν η φυγοκέντριση του τελικού μας μίγματος, αφού προηγηθεί υπέρηχος, συνεισφέρει στην ελαχιστοποίηση των συσσωματωμάτων.

Με βάση την βιβλιογραφία, η χρήση μόνο του Triton X-100 προσφέρει καλύτερη προσρόφηση, παρόλα αυτά ο συνδυασμός του με το SDS μπορεί να μειώνει την προσρόφηση, αυξάνει όμως την σταθερότητα της διασποράς και ελαχιστοποιεί την παραγωγή συσσωματωμάτων [57]. Όσον αφορά την μέθοδο της φυγοκέντρισης (Σχήμα 2.3) βιβλιογραφικά φαίνεται πως αν πραγματοποιηθεί σε συνέχεια του υπέρηχου και απομονωθεί το υπερκείμενο υγρό, παρατηρείται βέλτιστη διασπορά των MWCNTs [58].



Σχήμα 2.3: Διαδικασία Υπέρηχου και Φυγοκέντρισης [58].

Οπότε παρασκευάστηκαν δύο διαφορετικά υδατικά διαλύματα Sizing, όπου οι ποσότητες των αντιδρώντων και οι ακριβείς συνθήκες φαίνονται στον παρακάτω πίνακα 2.3.

Μετά την παρασκευή των δύο υδατικών διαλυμάτων Sizing, πραγματοποιήθηκαν Sizing ινών με το κάθε υδατικό διάλυμα ξεχωριστά. Ακόμη παρασκευάστηκε ένα τρίτο υδατικό διάλυμα, που χρησιμοποιήθηκε και αυτό για Sizing ινών, στις συνθήκες τις διερεύνησης Α έχοντας πραγματοποιήσει όμως πρώτα φυγοκέντριση στους νανοσωλήνες και απομόνωνοντας το υπερκείμενο υγρό. Οι ίνες παρατηρήθηκαν σε συνέχεια μέσω εικόνων SEM,

**Πίνακας 2.3:** Αντιδρώντα και συνθήκες διερεύνησης υδατικών διαλυμάτων Sizing.

| <b>Διερεύνηση A</b>   |      |
|-----------------------|------|
| CNTs                  | 0.1% |
| Triton                | 0.1% |
| Michelman             | 0.8% |
| Sonication Power (W)  | 80   |
| Sonication Time (min) | 60   |
| <b>Διερεύνηση B</b>   |      |
| CNTs                  | 0.1% |
| Triton                | 0.1% |
| SDS                   | 0.1% |
| Michelman             | 0.7% |
| Sonication Power (W)  | 80   |
| Sonication Time (min) | 60   |

που θα αναλυθούν στο περαιτέρω στο επόμενο καιφάλαιο.

Ακολούθως αφού επιλέχθηκε το κατάλληλο υδατικό διάλυμα Sizing, παρασκευάστηκε το αντίστοιχο υδατικό διάλυμα Sizing 7 λίτρων για την εμφάνιση των υφασμάτων ινών άνθρακα στο λουτρό.

Το λουτρό είναι κατασκευασμένο από πολυκαρβονικό με διαθέσιμο όγκο 50cmx50cmx2.5cm. Σε απόσταση 5 cm από πάνω από το λουτρό τοποθετήθηκε σύστημα αποστράγγισης 2 κυλίνδρων. Ο ένας είναι κατασκευασμένος από πολυουρεθάνη και ο άλλος από Stainless Steel Inox 304, με αποτέλεσμα την ομοιόμορφη πίεση και αποστράγγιση των υφασμάτων, χωρίς να καταστραφούν.



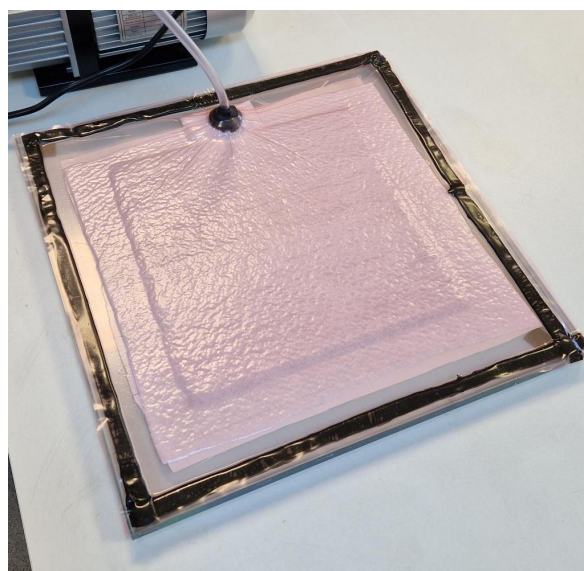
Σχήμα 2.4: Διαδικασία Εμβάπτισης των υφασμάτων

## 2.4 Μορφοποίηση Συνθέτων Υλικών

Η μορφοποίηση των συνθέτων υλικών πραγματοποιείται με την μέθοδο του Vacuum Bagging (Υποενότητα:1.3.2. Στοιχείο:2α').

Οι τροποποιημένες ίνες άνθρακα (υφάσματα) προεμποτίζονται με το εποξικό σύστημα R244/H33 για κρύο προεμποτισμό (Prepregs), το οποίο προέρχεται από την εταιρία FIBERMAX Ltd, με 83% ρητίνης και 17% σκληρυντή κατά βάρος. Για την βέλτιστη διαδικασία προεμποτίσματος έγιναν δοκιμές προεμποτισμού των υφασμάτων πάνω σε διάφορες επιφάνειες για να παρατηρηθεί η διάχυση της ρητίνης στο ύφασμα. Αρχικά ο προεμποτισμός των υφασμάτων πραγματοποιήθηκε πάνω σε τραπέζι, όμως η ρητίνη διαχεόταν μέσα από τις ίνες πάνω στο τραπέζι. Έπειτα δοκιμάστηκε ο προεμποτισμός πάνω σε φιλμ που χρησιμοποιείται και ως Vacuum Bag, ωστόσο τα υφάσματα εμφάνιζαν κηλίδες καθώς πάνω στο φιλμ έμεναν υπολείμματα ρητίνης. Εν τέλει για επιφάνεια προεμποτισμού χρησιμοποιήθηκε ένα ανάγλυφο φιλμ για να επιτρέπει στον αέρα να διαφύγει έξω από το εμποτιζόμενο με ρητίνη ύφασμα με αποτέλεσμα η ρητίνη να κατανέμεται ομοιόμορφα.

Στην συνέχεια αφού οι ίνες έχουν αποκτήσει το απαραίτητο “tackiness” τοποθετούνται πάνω στο καλούπι για να πραγματοποιηθεί η μορφοποίηση με σάχο κενού (Vacuum Bagging) όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.5.



Σχήμα 2.5: Μέθοδος του Vacuum Bagging

Για την ακριβή παρασκευή των συνθέτων υλικών αρχικά κατασκευαστήκαν τρία διαφορετικά σύνθετα των 8 στρώσεων το καθένα με σκοπό την βελτιστοποίηση της διαδικασίας

προεμποτίσματος και μορφοποίηση με σάκο κενού. Έπειτα κατασκευάστηκαν 2 σύνθετα 20 στρώσεων έτσι ώστε το πάχος του να είναι ιδανικό για τα πειράματα που θα πραγματοποιηθούν στην συνέχεια, δηλαδή περίπου 3mm. Στο πρώτο σύνθετο χρησιμοποιήθηκαν ίνες αναφοράς, ενώ στο δεύτερο σύνθετο οι ίνες πέρασαν πρώτα από την διαδικασία του Sizing.

Το πάχος που θα έχει το σύνθετο υπολογίζεται από το nominal weight του κάθε υφάσματος ίνας. Στην συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιείται ίνα C130U Spreadtow με nominal weight (NW) 0.130, από την εταιρία FIBERMAX Ltd. Επομένως:

$$Layers \approx \frac{thickness}{NW} \quad (2.1)$$

Η ποσότητα των αντιδρώντων και οι ακριβείς συνθήκες φαίνονται στον παρακάτω πίνακα 2.4.

**Πίνακας 2.4:** Αντιδρώντα και συνθήκες διαδικασίας Προεμποτισμού (Prepreg) και Μορφοποίησης Vacuum Bagging

|  |                      |
|--|----------------------|
| Διαστάσεις Συνθέτου (cm <sup>2</sup> )   | 25 × 25              |
| Στρώσεις Συνθέτου                        | 20                   |
| Διαστρωμάτωση Συνθέτου                   | [0/90] <sub>10</sub> |
| Ποσότητα Ρητίνης ανά στρώση (g)          | 6.71                 |
| Ποσότητα Σκληρυντή ανά στρώση (g)        | 1.41                 |
| Χρόνος Σκλήρυνσης (Curing) (min)         | 180                  |
| Χρόνος Μέτασκληρυνσης (PostCuring) (min) | 15                   |
| Θερμοκρασία Ψησίματος (Curing) (°C)      | 130                  |
| Θερμοκρασία Ψησίματος (PostCuring) (°C)  | 130                  |
| Πάχος Σύνθετου (mm)                      | 3.10                 |

Στην συνέχεια τα 2 πάνελ (σύνθετα) που κατασκευάστηκαν κόπηκαν σε δοκίμια (Σχήμα. 2.6) σύμφωνα με τα πρότυπα εφελκυσμού, κάμψης και διάτμησης.



Σχήμα 2.6: Δοκίμια

## 2.5 Πειράματα Μηχανικών Ιδιοτήτων

Το θεωρητικό υπόβαθρο για τα πειράματα εφελκυσμού, κάμψης και διάτμησης παρουσιάζονται στην Ενότητα 1.5. Σε ένα πείραμα εφελκυσμού, κάμψης ή διάτμησης, ουσιαστικά μελετούμε τη μηχανική συμπεριφορά ενός υλικού στο οποίο ασκείται τάση. Σημαντικές πληροφορίες που μπορούμε να εξαγάγουμε είναι:

- Μέτρο ελαστικότητας Young
- Τάση και σημείο θραύσης
- Παραμόρφωση θραύσης

Επιπλέον, ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν οι γραφικές παραστάσεις τάσης - παραμόρφωσης.

### 2.5.1 Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα εφελκυσμού και κάμψης έγιναν στα εργαστήρια του τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών της Σχολής των Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Το μηχάνημα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Electromechanical Tensile Machine (TE Jinan). Το μηχάνημα αυτό έχει τη δυνατότητα επιβολής φορτίου (εφελκυστικού ή θλιπτικού) μέχρι και 100 kN. Ταυτόχρονα μπορεί να μετρήσει και την (σχετική) επιμήκυνση του δοκιμίου χρησιμοποιώντας επιμηκυνσιόμετρο επαφής.

## 2.5.2 Δοκιμή σε Εφελκυσμό

Η μέθοδος που επιλέχθηκε ακολουθεί τα πρότυπα κατά ASTM D638. Οι δοκιμές πραγματοποιούνται σε μηχανή εφελκυσμού με μέγιστο επιβαλλόμενο φορτίο τα 100 kN, σε θερμοκρασία δωματίου. Η δοκιμή σε εφελκυσμό περιλαμβάνει την πάκτωση ενός δοκιμίου (διαστάσεων αυτών που ορίζει το παραπάνω πρότυπο) στις αρπάγες της μηχανής εφελκυσμού και τη φόρτισή τους σε μονοαξονικό προοδευτικά αυξανόμενο φορτίο, μέχρι την τελική του θραύση. Η αντοχή σε εφελκυσμό,  $\sigma_{UTS}$ , σύμφωνα με το πρότυπο, δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\sigma_{UTS} = \frac{F_{max}}{A} \quad (2.2)$$

όπου:

$\sigma_{UTS}$ : αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)

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

$A$ : εμβαδόν διατομής ( $\text{mm}^2$ )

Η πειραματική αυτή διάταξη φαίνεται στην Εικόνα (2.7). Επίσης, στην Εικόνα (2.8) φαίνεται το δοκίμιο τοποθετημένο στο μηχανήμα.



Σχήμα 2.7: Electromechanical Tensile Machine (TE Jinan)



Σχήμα 2.8: Δοκίμιο τοποθετημένο στο μηχάνημα



### 2.5.3 Δοκιμή σε Κάμψη

Η μέθοδος που επιλέχθηκε ακολουθεί τα πρότυπα κατά ASTM D790. Για τον υπολογισμό της αντοχής σε κάμψη χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος τριών σημείων, όπου το φορτίο ασκείται στο μέσο της απόστασης των σημείων στήριξης. Η αντοχή σε κάμψη,  $\sigma_b$ , σύμφωνα με το πρότυπο, δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\sigma_b = \frac{3F_{max}L_s}{2bd^2} \quad (2.3)$$

όπου:

$\sigma_c$ : αντοχή σε κάμψη (MPa)

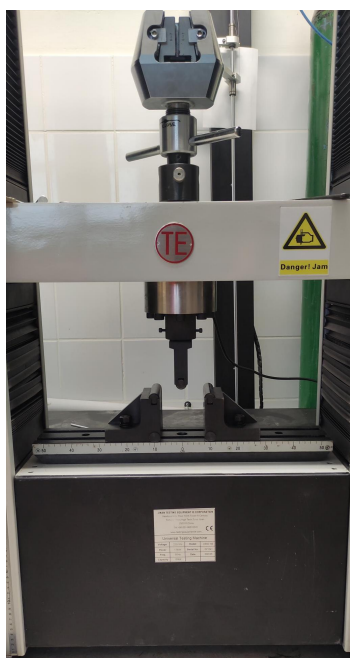
$F_{max}$ : μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο που αντέχει το δοκίμιο (N)

$L_s$ : απόσταση σημείων στήριξης (mm)

$b$ : πλάτος δοκιμίου (mm)

$d$ : πάχος δοκιμίου (mm)

Η πειραματική αυτή διάταξη φαίνεται στην Εικόνα (2.9). Επίσης, στην Εικόνα (2.10) φαίνεται το δοκίμιο τοποθετημένο μηχανήμα.



Σχήμα 2.9: Διάταξη Κάμψης



Σχήμα 2.10: Δοκίμιο τοποθετημένο στο μηχάνημα

### 2.5.4 Δοκιμή σε Διάτμηση

Η μέθοδος που επιλέχθηκε ακολουθεί τα πρότυπα κατά ASTM D2344. Η αντοχή σε διάτμηση,  $\tau_b$ , σύμφωνα με το πρότυπο, δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\tau_b = \frac{3F_{max}}{4bd} \quad (2.4)$$

όπου:

$\tau_b$ : αντοχή σε διάτμηση (MPa)

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

$b$ : πλάτος δοκιμίου (mm)

$d$ : πάχος δοκιμίου (mm)

Η πειραματική αυτή διάταξη φαίνεται στην Εικόνα (2.11) με το δοκίμιο τοποθετημένο στο αναλογικό βελόμετρο.



Σχήμα 2.11: Διάταξη Διάτμησης

## Κεφάλαιο 3

# Πειραματικά Αποτελέσματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα από της πειραματικές τεχνικές που αναφέρθηκαν πιο πάνω.

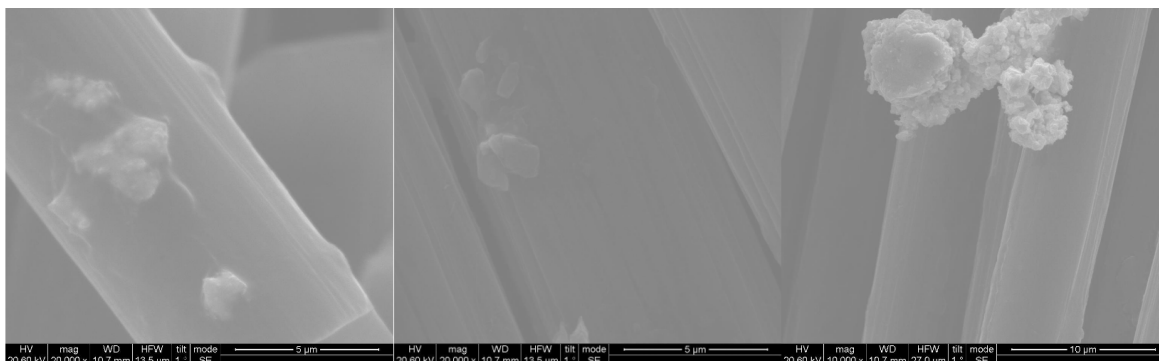
### 3.1 Διερεύνηση Υδατικών Διαλυμάτων Sizing

Για την επιλογή του κατάλληλου υδατικού διαλύματος Sizing λαμβάνουμε υπόψη μας τις εικόνες SEM.

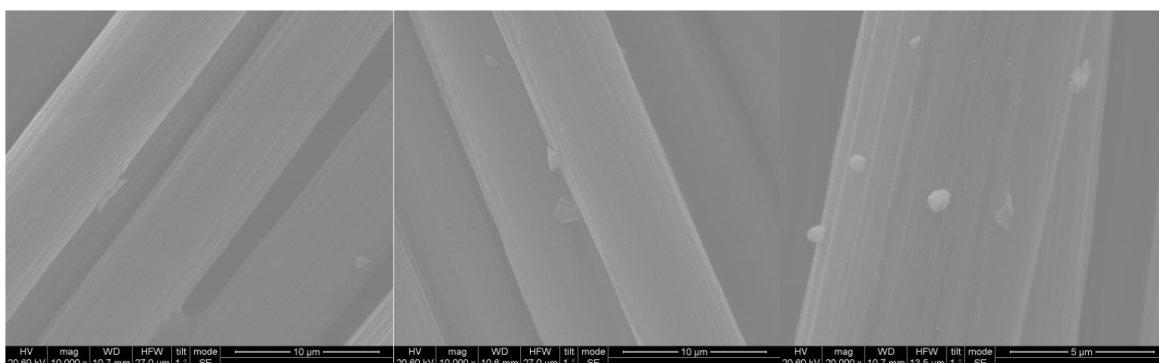
Όπως φαίνεται και από το Σχήμα 3.1, παρόλο που με τη χρήση μόνο του Triton X-100 παρατηρούνται μερικά συσσωματώματα, διαπιστώνεται ότι η πρόσφυση είναι καλύτερη σε σχέση με το υδατικό διάλυμα που περιέχει SDS αλλά και με το διάλυμα που έχει φυγοκεντρηθεί. Αυτό συμβαίνει λόγω του βενζολικού δακτυλίου που έχει το Triton X-100 στην δομή του. Ακόμη διαπιστώνεται ότι ο αριθμός των νανοσωλήνων που φαίνονται στις ίνες είναι πιο ικανοποιητικός στην περίπτωση της χρήσης μόνο του Triton X-100 σε σχέση με τα άλλα δύο διαλύματα. Φαίνεται λοιπόν ότι η ανάμιξη των 2 επιφανειοδραστικών ουσιών, παρόλο που ελαχιστοποιεί την παραγωγή συσσωματωμάτων, καθώς η προσθήκη του SDS καθυστερεί την συσσώρευση των νανοσωλήνων, προσφέρει λιγότερη πρόσφυση από την επιμέρους χρήση του Triton X-100. [57]

Επιπλέον διαπιστώνεται ότι η φυγοκέντριση του τελικού μίγματος, αφού προηγηθεί υπέρηχος, ελαχιστοποιεί την παραγωγή συσσωματωμάτων, όμως χάνεται μια ποσότητα νανοσωματιδίων με αποτέλεσμα να μην υπάρχει ξεκάθαρη εικόνα για το ακριβές ποσοστό των νανοσωλήνων μέσα στο διάλυμα. Μελλοντικά, όμως μπορεί να γίνει περαιτέρω διερεύνηση με περισσότερα δείγματα και ζυγίσεις, για να γίνει καλύτερη συσχέτιση μεταξύ

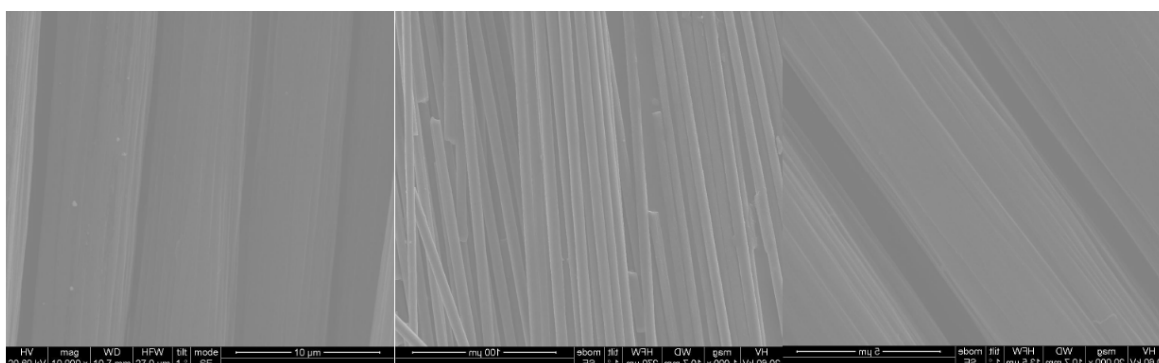
συσσωματωμάτων και φυγοκέντρισης.



Σχήμα 3.1: Με επιμέρους χρήση του Triton X-100



Σχήμα 3.2: Με ανάμιξη 2 επιφανειοδραστικών ουσιών Triton X-100 και SDS

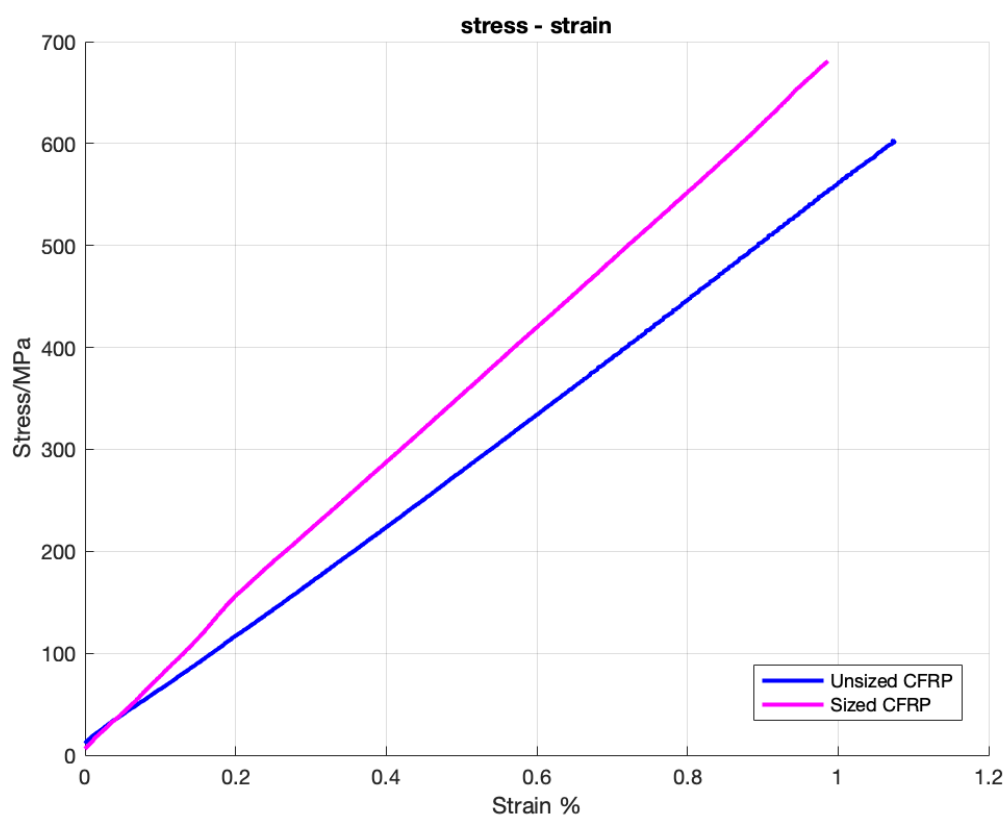


Σχήμα 3.3: Με Φυγοκέντρωση

## 3.2 Πειράματα Μηχανικών Ιδιοτήτων

Αρχικά θα μελετηθούν οι γραφικές παραστάσεις stress-strain και τα κυριότερα αποτελέσματα των πειραμάτων μηχανικών ιδιοτήτων. Από τα δεδομένα των πειραμάτων μηχανικών ιδιοτήτων εξάγονται οι κύριοι παραμέτροι των υλικών.

### 3.2.1 Γραφικές παραστάσεις Τάσης Παραμόρφωσης



Σχήμα 3.4: Γραφική παράσταση stress-strain για τα πειράματα εφελκυσμού.

Στην παρα πάνω γραφική παράσταση (Σχήμα. 3.4) τάσης παραμόρφωσης φαίνονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων εφελκυσμού για ένα από τα δοκίμια με Sized ίνες και για ένα δοκίμιο χωρίς Sizing. Μετρώντας την κλίση του γραμμικού τμήματος κάθε καμπύλης, προσδιορίζουμε το μέτρο ελαστικότητας του αντίστοιχου υλικού. Μπορεί να διαπιστωθεί ότι η τάση θραύσης αλλά και το μέτρο ελαστικότητας είναι ελάχιστα μεγαλύτερα στην

περίπτωση του δοκιμίου με Sized ίνες, στα όρια σφάλματος, καθώς η προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα έχει ελάχιστη επίδραση στο μέτρο ελαστικότητας και κατά συνέπεια στην αντοχή εφελκυσμού.

### 3.2.2 Μέσες τιμές των παραμέτρων από τα πειράματα

**Πίνακας 3.1:** Οι μέσες τιμές των παραμέτρων για τα πειράματα εφελκυσμού

| Material           | Tensile Strength (MPa) | UTS incr. (%) | Max Strain (%) | Young Modulus (GPa) | Young Modulus incr. (%) |
|--------------------|------------------------|---------------|----------------|---------------------|-------------------------|
| EpoxyResin/CF      | 603 ± 33               | -             | 1.00           | 5.97 ± 0.8          | -                       |
| EpoxyResin/CF/CNTs | 638 ± 39               | 5.49          | 1.07           | 6.11 ± 0.5          | 2.29                    |

Στον πίνακα 3.1 φαίνονται οι μέσες τιμές των παραμέτρων για τα πειράματα εφελκυσμού για τα δοκίμια με Sized ίνες και για τα δοκίμια χωρίς Sizing. Όπως και στην γραφική, έτσι και εδώ παρατηρείται ότι η τάση θράυσης και το μέτρο ελαστικότητας είναι ελάχιστα μεγαλύτερα στα δοκίμια με Sized ίνες. Συγκεκριμένα η μεγιστή τάση κατά τον εφελκυσμό αυξάνεται κατά 5.5% και το μέτρο ελαστικότητας κατά 2.3%, αυξήσεις που είναι στα όρια σφάλματος. Αυτή η παρατήρηση είναι αναμενόμενη καθώς η προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα έχει ελάχιστη επίδραση στο μέτρο ελαστικότητας και κατά συνέπεια στην αντοχή εφελκυσμού.

**Πίνακας 3.2:** Οι μέσες τιμές των παραμέτρων για τα πειράματα κάμψης και διάτμησης

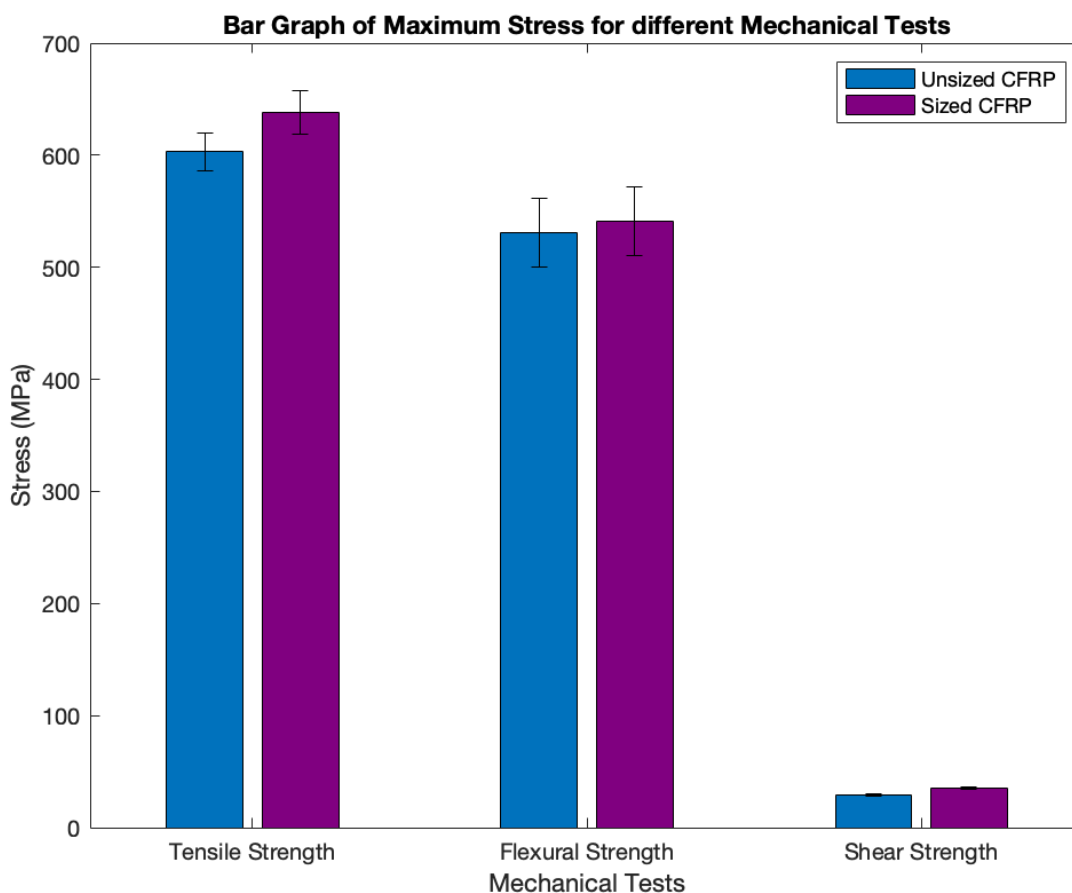
| Material           | Flexure Stress (MPa) | FS incr. (%) | Shear Stress (MPa) | SS incr. (%) |
|--------------------|----------------------|--------------|--------------------|--------------|
| EpoxyResin/CF      | 531 ± 62             | -            | 29 ± 2             | -            |
| EpoxyResin/CF/CNTs | 543 ± 61             | 3            | 35 ± 2             | 17           |

Στον πίνακα 3.2 φαίνονται οι μέσες τιμές των παραμέτρων για τα πειράματα κάμψης και διάτμησης για τα δοκίμια με Sized ίνες και για τα δοκίμια χωρίς Sizing. Όπως και στα πειράματα εφελκυσμού, έτσι και στην κάμψη, η τάση θράυσης είναι ελάχιστα μεγαλύτερη

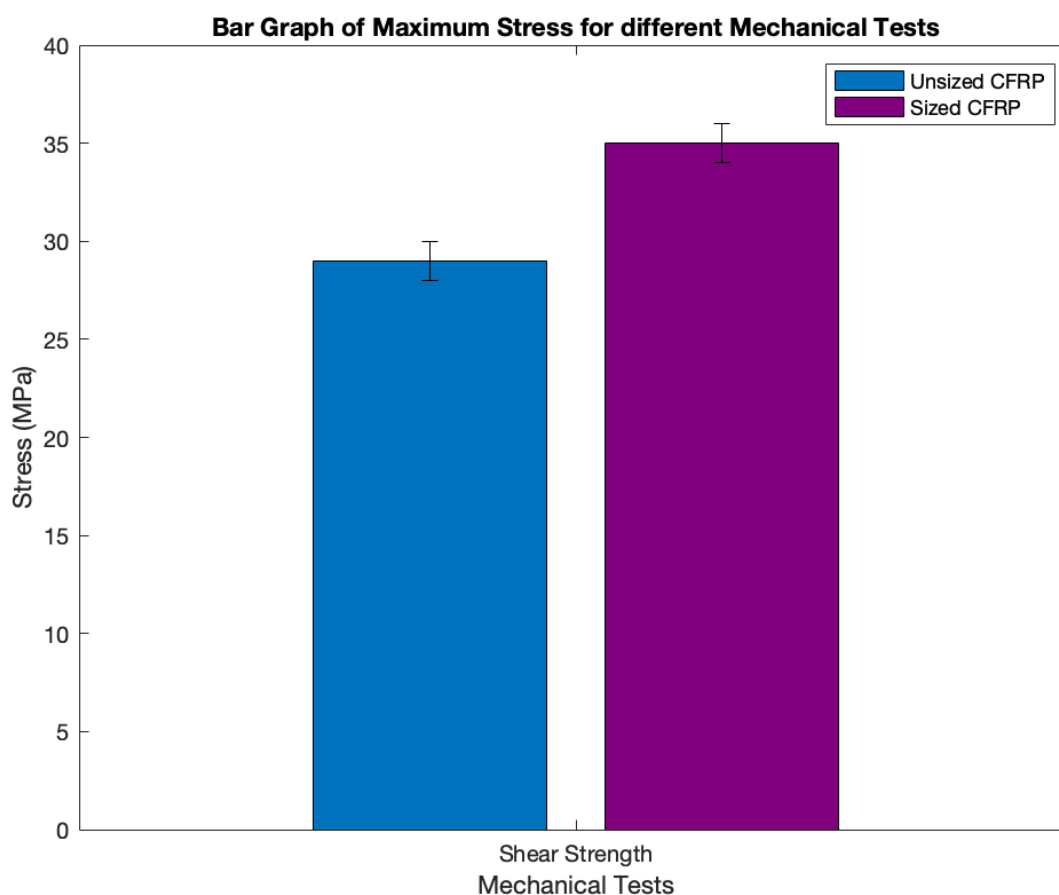
στα δοκίμια με Sized ίνες, κατά 3%, αύξηση που είναι εντός των ορίων σφάλματος. Παρόλα αυτά η διατμητική τάση για τα δοκίμια με Sized ίνες είναι αισθητά μεγαλύτερη σε σχέση με τα δοκίμια χωρίς Sizing κατά 17%. Αυτή η παρατήρηση είναι αναμενόμενη καθώς το Sizing προσδίδει στις ίνες βελτιωμένη πρόσφυση μεταξύ της ίνας και της μήτρας, μειώνοντας τις πιθανότητες του φαινομένου της αποκόλλησης (delamination).

Οι ακριβείς τιμές των πειραμάτων για το κάθε δοκίμιο μπορούν να βρεθούν στο Παράρτημα Α'.

Στο Σχήμα 3.5 φαίνεται το ραβδογράφημα των μέσων τιμών των μέγιστων τάσεων για τα πειράματά εφελκυσμού, κάμψης και διάτμησης, που αναλύθηκαν στους πιο πάνω πίνακες.



**Σχήμα 3.5:** Ραβδογράφημα των μέσων τιμών των μέγιστων τάσεων για τα πειράματά εφελκυσμού, κάμψης και διάτμησης.



**Σχήμα 3.6:** Ραβδογράφημα των μέσων τιμών των μέγιστων τάσεων με έμφαση στο το πείραμα διάτμησης.

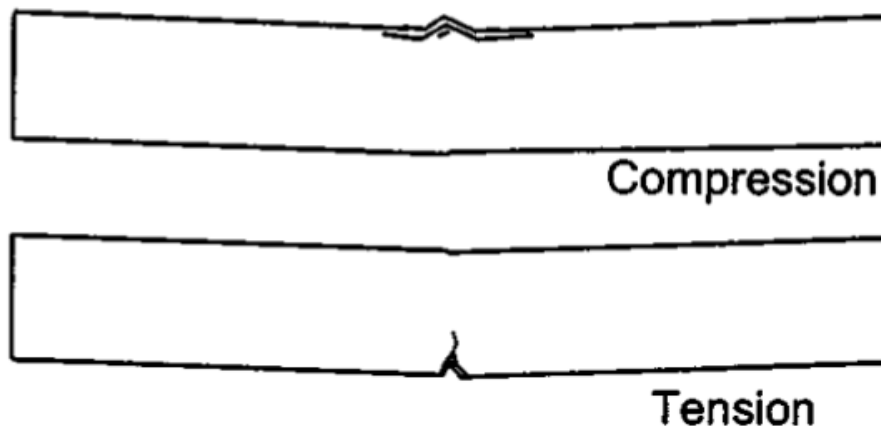
### 3.2.3 SEM στη διατομή μετά τη θραύση

Για να μπορέσει να γίνει μια επιπρόσθετη μελέτη στις μηχανικές ιδιότητες αλλά και στην βελτίωση της πρόσφυσης ίνας-μήτρας, επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί η ανάλυση SEM στην διατομή των δοκιμίων με Sized και Unsize ίνες άνθρακα, μετά την δοκιμή κάμψης.

Η αντοχή σε εφελκυσμό στα σύνθετα επηρεάζεται κυρίως από τις ίνες που χρησιμοποιούνται στο υλικό, παρά την μήτρα. Οι ίνες άνθρακα που χρησιμοποιούνται στα σύνθετα έχουν υψηλό μέτρο Young, το οποίο αντιπροσωπεύει την ικανότητά τους να αντιστέκονται στην παραμόρφωση υπό εφελκυστικά φορτία. Όταν εφαρμόζεται εφελκυστικό φορτίο σε ένα σύνθετο, η τάση μεταφέρεται από τη μήτρα στις ίνες. Η υψηλή αντοχή και η ακαμψία



## 2. Flexure



Σχήμα 3.7: Μηχανισμοί αστοχίας κατά την κάμψη.

των ινών άνθρακα τους επιτρέπουν να φέρουν το μεγαλύτερο μέρος του φορτίου, ενώ η μήτρα παρέχει στήριξη και προστατεύει τις ίνες. Η ικανότητα της μήτρας να μεταφέρει αποτελεσματικά τάσεις στις ίνες είναι επίσης σημαντική για τη μεγιστοποίηση της αντοχής σε εφελκυσμό του σύνθετου υλικού.

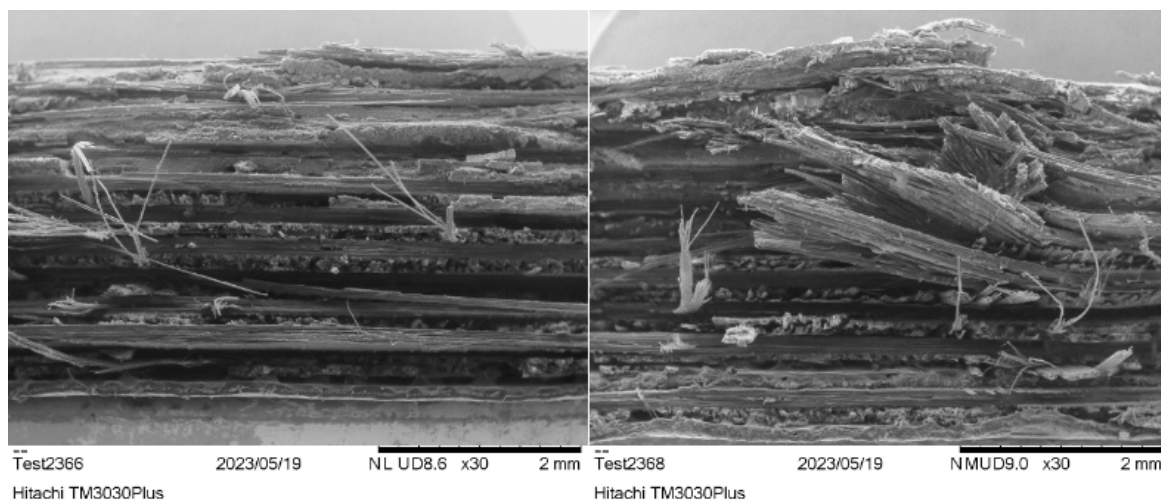
Η αντοχή σε κάμψη είναι η ικανότητα ενός υλικού να αντέχει στην κάμψη χωρίς να σπάει. Δεν είναι μια βασική ιδιότητα του ίδιου του υλικού, αλλά αποτέλεσμα του τρόπου με τον οποίο συνεργάζονται οι ιδιότητες εφελκυσμού, συμπίεσης και διάτμησης του υλικού. Όταν ένα υλικό κάμπτεται, υφίσταται διαφορετικούς τύπους τάσεων, εφελκυσμό, συμπίεση και διάτμηση. Το υλικό αστοχεί όταν μία από αυτές τις τάσεις αστοχήσει. Στα περισσότερα σύνθετα υλικά, η αντοχή σε θλίψη είναι χαμηλότερη από την αντοχή σε εφελκυσμό. Επομένως, όταν ένα σύνθετο δείγμα υποβάλλεται σε καμπτική φόρτιση, τείνει να αστοχεί στην επιφάνεια που υφίσταται συμπίεση. Ο τρόπος αστοχίας συχνά περιλαμβάνει λυγισμό διάτμησης ινών, ο οποίος συμβαίνει όταν οι ίνες εντός του σύνθετου υλικού δεν ευθυγραμμίζονται σωστά και το υλικό της μήτρας συμπεριφέρεται με μη γραμμικό τρόπο.

Από τις εικόνες SEM στη διατομή μετά τη θραύση φαίνεται, ότι σύμφωνα και με τους μηχανισμούς αστοχίας κατά το πρότυπο το σύνθετο είναι πιο ανθεκτικό κατά τον εφελκυσμό απ' ό τι στην θλίψη, καθώς το σύνθετο αστοχεί από την πλευρά που πραγματοποιείται η κάμψη.

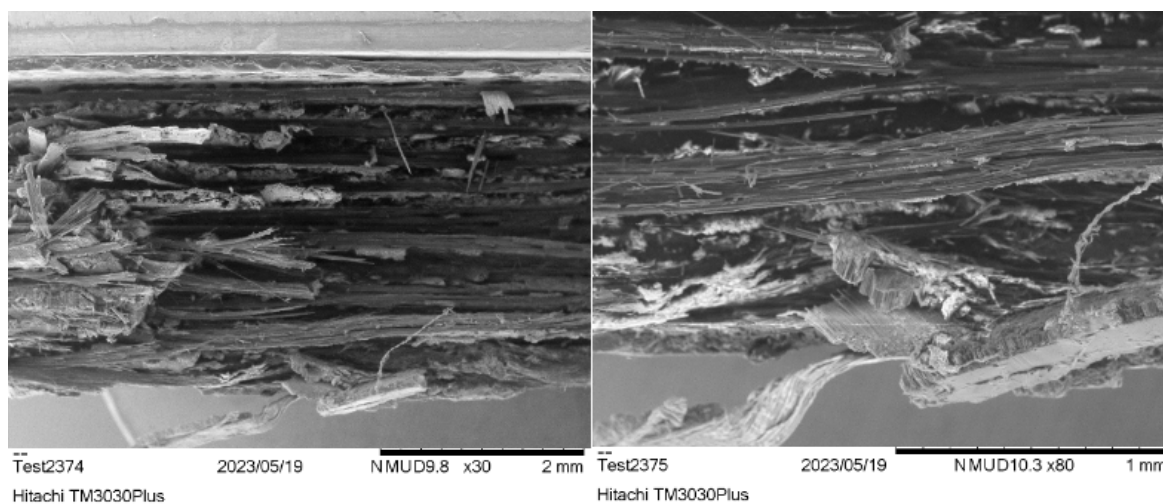
Στην συνέχεια μπορεί να παρατηρηθεί ότι τα δοκίμια με Unsize ινες έχουν αστοχήσει σε όλο το μήκος του σύνθετου και η αστοχία παρατηρείται σε όλα τα επίπεδα του. Στα δοκίμια με Sized ινες η αστοχία εμφανίζεται μόνο στα πάνω επίπεδα και η θραύση φαίνεται να είναι τοπική.

Τέλος, όπως και στις μέσες τιμές των παραμέτρων έτσι και εδώ διαπιστώνεται ότι για τα δοκίμια με Sized ινες η πρόσφυση μεταξύ της ίνας και της μήτρας είναι αισθητά μεγαλύτερη σε σχέση με τα δοκίμια χωρίς Sizing. Οι εκτιμημένες Sized ινες έχουν ρητίνη γύρω τους, σε αντίθεση με τις ίνες αναφοράς που έχουν αποκολληθεί από την μήτρα.

Αυτή η παρατήρηση είναι αναμενόμενη καθώς το Sizing τροποποιεί τα επιφανειακά χαρακτηριστικά των ινών, αυξάνοντας την τραχύτητά τους, παρέχοντας περισσότερα σημεία επαφής μεταξύ της ίνας και της μήτρας, μειώνοντας έτσι τις πιθανότητες του φαινομένου της αποκόλλησης [59]. Επιπρόσθετα λόγω των δυνάμεων Van der Waals που αναπτύσσουν οι νανοσωλήνες άνθρακα, με το Sizing σχηματίζονται δεσμοί μεταξύ της ίνας και της μήτρας, ενισχύοντας την πρόσφυση μεταξύ τους [60].



Σχήμα 3.8: Αστοχία κατά την κάμψη σε δοκίμια με Sized ινες



Σχήμα 3.9: Αστοχία κατά την κάμψη σε δοκίμια με Unsize ίνες

## Κεφάλαιο 4

# Συμπεράσματα και προτάσεις για περαιτέρω μελέτη

Στην ενότητα αυτή θα καταγράψουμε συνοπτικά τα κυριότερά μας συμπεράσματα και θα προτείνουμε τομείς οι οποίοι μπορούν να επωφεληθούν από περαιτέρω μελέτη.

### 4.1 Συμπεράσματα

Ο κύριος σκοπός της εργασίας ήταν η παραγωγή και αποτίμηση σύνθετων υλικών πολυμερούς μήτρας με τροποποιημένες ίνες.

Αρχικά αναπτύχθηκαν νανοσωλήνες άνθρακα μέσω της διεργασίας χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD), και αφού πραγματοποιήθηκε καθαρισμός τους για την απομάκρυνση του εγκλωβισμένου καταλύτη από τη δομή τους, τροποποιήθηκαν χημικά. Η χημική τροποποίηση των CNTs έγινε με προσθήκη οξυγονούχων ομάδων ( $-COOH$ ,  $-OH$ ,  $=O$ ), με στόχο τη βελτίωση της διασποράς των CNTs σε υδατικά διαλύματα.

Έπειτα μελετήθηκαν υδατικά διαλύματα Sizing MWCNTs, με σκοπό την δημιουργία Prepreg συνθέτων που θα έχουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Οι ίνες άνθρακα εμποτίστηκαν σε υδατικά διαλύματα Sizing που περιείχαν χημικά τροποποιημένα MWCNTs μαζί με επιφανειοδραστικές ουσίες, όπως Triton X-100 και SDS, και στην συνέχεια παρατηρήθηκαν μέσω εικόνων SEM. Η επιφανειοδραστική ουσία Triton X-100 προσφέρει καλύτερη πρόσφυση λόγω του βενζολικού δακτυλίου που έχει στην δομή της, ενώ η ανάμιξη των 2 επιφανειοδραστικών ουσιών, παρόλο που ελαχιστοποιεί την παραγωγή συσσωματωμάτων, καθώς η προσθήκη του SDS καθυστερεί την συσσώρευση των νανοσωλήνων,

προσφέρει λιγότερη πρόσφυση από την επιμέρους χρήση του Triton X-100. Επιπλέον η φυγοκέντριση του τελικού μίγματος, αφού προηγηθεί υπέρηχος, ελαχιστοποιεί την παραγωγή συσσωματωμάτων, όμως επειδή χάνεται μια ποσότητα νανοσωματιδίων δεν υπάρχει καθαρή εικόνα για το ακριβές ποσοστό των νανοσωλήνων μέσα στο διάλυμα. Οπότε ως επιφανειοδραστική ουσία επιλέγεται μόνο το Triton X-100 χωρίς να γίνει φυγοκέντριση.

Στην συνέχεια βελτιστοποιήθηκε η διαδικασία προεμποτίσματος των ινών με ρητίνη πάνω σε διάφορες επιφάνειες με στόχο την ομοιόμορφη διάχυση της ρητίνης στο ύφασμα. Εν τέλει για επιφάνεια προεμποτίσμού χρησιμοποιήθηκε ένα ανάγλυφο φιλμ για να επιτρέψει στον αέρα να διαφύγει έξω από το εμποτιζόμενο με ρητίνη ύφασμα με αποτέλεσμα η ρητίνη να κατανέμεται ομοιόμορφα. Τα σύνθετα υλικά κατασκευαστήκαν με την μέθοδο του Vacuum Bagging εξασφαλίζοντας ομοιόμορφη διάχυση της ρητίνης στην μήτρα.

Ως προς τις μηχανικές ιδιότητες του συνθέτου παρατηρήθηκε ότι η ενσωμάτωση MWCNTs στο σύνθετο υλικό οδήγησε σε σημαντικές βελτιώσεις. Η παρουσία νανοσωλήνων συνέβαλε στην αύξηση της αντοχής σε διάτμηση, κατά 17%, καθώς το Sizing τροποποιεί τα επιφανειακά χαρακτηριστικά των ινών, αυξάνοντας την τραχύτητά τους, παρέχοντας περισσότερα σημεία επαφής μεταξύ της ίνας και της μήτρας, μειώνοντας έτσι τις πιθανότητες του φαινομένου της αποκόλλησης. Επιπρόσθετα λόγω των δυνάμεων Van der Waals που αναπτύσσουν οι νανοσωλήνες άνθρακα, με το Sizing σχηματίζονται δεσμοί μεταξύ της ίνας και της μήτρας, ενισχύοντας την πρόσφυση μεταξύ του.

Συμπερασματικά, αυτή η μελέτη καταδεικνύει την επιτυχή ανάπτυξη διαλυμάτων Sizing και την επικάλυψη τους πάνω σε υφάσματα ινών άνθρακα, καθώς και επιτυχή παρασκευή Prepreg και κατά συνέπεια και συνθέτων με βελτιωμένων μηχανικών ιδιοτήτων, λόγω καλύτερης πρόσφυσης ίνας με μήτρας.

Αυτά τα ευρήματα παρέχουν πολύτιμες πληροφορίες για την ανάπτυξη προηγμένων σύνθετων υλικών με βελτιωμένη απόδοση για διάφορες εφαρμογές, όπως την αεροδιαστημική, την αυτοκινητοβιομηχανία και τα φτερά των ανεμογεννητριών, για να αντέχουν τις υψηλές διατμητικές δυνάμεις που προκαλούνται από τα φορτία ανέμου.

## 4.2 Προτάσεις για περαιτέρω μελέτη

Μερικοί τομείς για περαιτέρω μελέτη είναι:

- Περαιτέρω μελέτη της συσχέτιση μεταξύ συσσωματωμάτων και φυγοκέντρισης σε υδατικά διαλύματα Sizing νανοσωλήνων άνθρακα.

- Δοκιμή επιφανειακών τροποποιήσεων με ηλεκτροπολυμερισμό σε υδατικά διαλύματα Sizing νανοσωλήνων άνθρακα.
- Μελέτη μηχανικών ιδιοτήτων συνθέτων με εμποτισμένες ίνες σε υδατικά διαλύματα Sizing FLG.
- Μελέτη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, αν δηλαδή βελτιώνεται με την προσθήκη των νανοσωλήνων και FLG στο σύνθετο.
- Μελέτη ως προς την θερμοκρασία, πώς δηλαδή η αλλαγή θερμοκρασίας επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών.
- Περαιτέρω μελέτη μηχανικών πειραμάτων, όπως για παράδειγμα ερπυσμού, χαλάρωσης κ.α..

## Βιβλιογραφία

- [1] *Polymer*. [Online]. Available: <https://en.wiktionary.org/wiki/polymer> (visited on 09/28/2022).
- [2] Πολυμερή, 2015. [Online]. Available: [http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/A1\\_Polimeri\\_Genika.pdf](http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/A1_Polimeri_Genika.pdf) (visited on 09/20/2022).
- [3] Ηλίας, Χαρίτος, «Πειραματική μελέτη της ενίσχυσης θερμομηχανικής συμπεριφοράς γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας με νανοσωλήνες άνθρακα», Jul. 2017.
- [4] A. K. Sharma, R. Bhandari, A. Aherwar, and R. Rimašauskienė, «Matrix materials used in composites: A comprehensive study», *Materials Today: Proceedings*, vol. 21, pp. 1559–1562, 2020. DOI: [10.1016/j.matpr.2019.11.086](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.086).
- [5] Γ. Παπανικολάου και Δ. Μουζάκης, *Σύνθετα Υλικά*. Κλειδάριθμος, 2007.
- [6] [Online]. Available: <https://polymerdatabase.com/Polymer%5C%20Brands/Epoxy.html> (visited on 09/06/2022).
- [7] Σεμιτέκολος, Διονύσιος, «Παρασκευή Σύνθετων Υλικών Πολυμερικής Μήτρας με Τροποποιημένες Ίνες Άνθρακα.», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2018.
- [8] G. Wypych, *Handbook of polymers*. Elsevier, 2022.
- [9] J. Chen, T. Meng, Q. Wang, *et al.*, «Study on the mechanisms of epoxy resin gasification in supercritical water by molecular dynamics and experimental methods», *Chemical Engineering Journal*, vol. 433, p. 133 828, 2022. DOI: [10.1016/j.cej.2021.133828](https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133828).
- [10] Ν. Τσούβαλης, *Μηχανική Σύνθετων Υλικών*. ΕΜΠ, 1998.
- [11] S. Hassan, «Linear static finite element analysis of composites hat-stiffened laminated plates», Ph.D. dissertation, Jul. 2005. DOI: [10.13140/RG.2.1.3857.7368](https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3857.7368).
- [12] S. Yunus, Z. Salleh, M. Aznan, *et al.*, «Impacted of vacuum bag woven kenaf/-fiberglass hybrid composite», *Applied Mechanics and Materials*, vol. 660, Nov. 2014. DOI: [10.4028/www.scientific.net/AMM.660.572](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.660.572).
- [13] X. R. Song, «Vacuum assisted resin transfer molding (vartm): Model development and verification», 2003.

- [14] «14 - manufacturing of fibre-polymer composite materials», in *Introduction to Aerospace Materials*, A. P. Mouritz, Ed., Woodhead Publishing, 2012, pp. 303–337, ISBN: 978-1-85573-946-8. DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857095152.303>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781855739468500145>.
- [15] *Aerospace afp and atl composites market in action*. [Online]. Available: <https://www.stratviewresearch.com/articles/Aerospace-AFP-and-ATL-Composites-Market-in-Action> (visited on 09/09/2022).
- [16] T. Wang, N. Li, G. Link, *et al.*, «Load-dependent path planning method for 3d printing of continuous fiber reinforced plastics», *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 140, p. 106 181, 2021, ISSN: 1359-835X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106181>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X2030419X>.
- [17] Ανάγνου, Σταύρος, «Σύνθεση, Τροποποίηση και Χαρακτηρισμός Υποψίφιων Καινοτόμων Πρώτων Υλών και Βελτιστοποίηση Διεργασιών για ΠΑραγωγή Ινών Άνθρακα», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2015.
- [18] L. M. Manocha, «High performance carbon-carbon composites», *Sadhana*, vol. 28, no. 1, pp. 349–358, 2003.
- [19] S.-J. Park, *Carbon fibers*. Springer, 2015, vol. 210.
- [20] J. Donnet and O. Bah, *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. Academic Press, 1987, vol. 2.
- [21] G. Sivy and M. Coleman, *Carbon*. 1981, vol. 19.
- [22] N. Grassie and R. McGuchan, «Pyrolysis of polyacrylonitrile and related polymers—vii: Copolymers of acrylonitrile with acrylate, methacrylate and styrene type monomers», *European Polymer Journal*, vol. 8, no. 7, 1972. DOI: [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(72\)90046-8](https://doi.org/10.1016/0014-3057(72)90046-8). [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0014305772900468>.
- [23] A. Gupta, D. Paliwal, and P. Bajaj, «Jms-rev. part c: Polymer review,», vol. 31, 1991.
- [24] J. Donnet and R. Bansal, *Carbon Fibers*, 2nd ed. Marcel Dekker, 1990.



- [25] X. Huang, «Fabrication and properties of carbon fibers», *Materials*, vol. 2, no. 4, pp. 2369–2403, 2009.
- [26] L. Girifalco, M. Hodak, and R. Lee, «Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential», *Physical Review B*, vol. 62, pp. 78 084–13 110, Nov. 2000. DOI: [10.1103/PhysRevB.62.13104](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.13104).
- [27] O. Bahl and L. Manocha, «Characterization of oxidised pan fibres», *Carbon*, vol. 12, no. 4, pp. 417–423, 1974, ISSN: 0008-6223. DOI: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(74\)90007-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(74)90007-4). [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008622374900074>.
- [28] L. H. Peebles, *Carbon fibers: formation, structure, and properties*. CRC Press, 2018.
- [29] M. S. A. Rahaman, A. F. Ismail, and A. Mustafa, «A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber», *Polymer degradation and Stability*, vol. 92, no. 8, pp. 1421–1432, 2007.
- [30] J. Mittal, R. Mathur, O. Bahl, and M. Inagaki, «Post spinning treatment of pan fibers using succinic acid to produce high performance carbon fibers», *Carbon*, vol. 36, no. 7-8, pp. 893–897, 1998.
- [31] T. D. BURCHELL, «Chapter 6 - porous carbon fiber-carbon binder composites», in *Carbon Materials for Advanced Technologies*, T. D. Burchell, Ed., Oxford: Elsevier Science Ltd, 1999, pp. 169–203, ISBN: 978-0-08-042683-9. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-008042683-9/50008-X>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978008042683950008X>.
- [32] Παρώνης, Ευθύμιος, «Αναπτυξη και Αποτιμηση Πολυμερικών Διαλυμάτων με νανοσωματίδια για επικάλυψη Επιφανειακά Τροποποιημένων Ινών Άνθρακα.», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2022.
- [33] J. Liu, P. H. Wang, and R. Y. Li, «Continuous carbonization of polyacrylonitrile-based oxidized fibers : Aspects on mechanical properties and morphological structure», *Journal of Applied Polymer Science*, 1994.
- [34] A. Serkov and L. Zlatoustova, «Properties and use of chemical fibres. strength of a carbon fibre as a function of the physicomechanical properties of the initial polyacrylonitrile fibre», *Fiber Chemistry*, 2002.

- [35] D. Edie, «The effect of processing on the structure and properties of carbon fibers», *Carbon*, vol. 36, no. 4, pp. 345–362, 1998, ISSN: 0008-6223. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00185-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00185-1). [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622397001851>.
- [36] I. Misurkin, S. Titov, M. Dejev, and T. Zhuravleva, «Temperature dependence of conductivity in polyacrylonitrile-based carbon fibrils: Heterogeneous model», *Materials Chemistry and Physics*, vol. 64, no. 1, pp. 37–40, 2000, ISSN: 0254-0584. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00249-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00249-7). [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058499002497>.
- [37] R. Setnescu, S. Jipa, T. Setnescu, W. Kappel, S. Kobayashi, and Z. Osawa, «Ir and x-ray characterization of the ferromagnetic phase of pyrolysed polyacrylonitrile», *Carbon*, vol. 37, no. 1, pp. 1–6, 1999, ISSN: 0008-6223. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00168-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00168-7). [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622398001687>.
- [38] D. D. Chung, *Carbon composites: composites with carbon fibers, nanofibers, and nanotubes*. Butterworth-Heinemann, 2016.
- [39] J. A. Newell, «Carbon fibers», *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2002.
- [40] S. Das, J. Warren, D. West, and S. M. Schexnayder, «Global carbon fiber composites supply chain competitiveness analysis», May 2016. DOI: [10.2172/1260138](https://doi.org/10.2172/1260138). [Online]. Available: <https://www.osti.gov/biblio/1260138>.
- [41] D. Bellisario, F. Quadrini, L. Iorio, *et al.*, «Microscopic testing of carbon fiber laminates with shape memory epoxy interlayer», *Materials Today Communications*, vol. 32, p. 103854, 2022, ISSN: 2352-4928. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103854>. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352492822007115>.
- [42] P. J.C.M., D. J.B., W. T.K., and R. S., «Carbon fibers», in *Carbon Materials for Advanced Technologies*, D. J.B., W. T.K., P. J.C.M., and R. S., Eds., 3rd, Marcel Dekker Inc., 1998, ch. 3, pp. 161–229.

- [43] L.-G. Tang and J. L. Kardos, «A review of methods for improving the interfacial adhesion between carbon fiber and polymer matrix», *Polymer composites*, vol. 18, no. 1, pp. 100–113, 1997.
- [44] P. Morgan, *Carbon fibers and their composites*. CRC press, 2005.
- [45] N. Dilsiz, «Plasma surface modification of carbon fibers: A review», *Journal of adhesion science and technology*, vol. 14, no. 7, pp. 975–987, 2000.
- [46] B. Lin, R. Sureshkumar, and J. Kardos, «Electropolymerization of pyrrole on pan-based carbon fibers: Experimental observations and a multiscale modeling approach», *Chemical engineering science*, vol. 56, no. 23, pp. 6563–6575, 2001.
- [47] *Growth of carbon nanotubes on carbon fibers and the tensile properties of resulting carbon fibre reinforced polypropylene composites*, 2009. [Online]. Available: [https://jestec.taylors.edu.my/Vol%5C%204%5C%20Issue%5C%204%5C%20December%5C%2009/Vol\\_4\\_4\\_400\\_408\\_Suraya.pdf](https://jestec.taylors.edu.my/Vol%5C%204%5C%20Issue%5C%204%5C%20December%5C%2009/Vol_4_4_400_408_Suraya.pdf) (visited on 09/26/2022).
- [48] G. Isabelle, F.-M. Sophie, P. Emile, L. Colette, and D. Eric, «Preparation of aqueous dispersion of thermoplastic sizing agent for carbon fiber by emulsion/solvent evaporation.», in *Applied Surface Science*, vol. 266, Elsevier, 2013, pp. 94–99.
- [49] M. J. OConnell, *Carbon nanotubes: properties and applications*. CRC Press, 2007.
- [50] C. Thomsen and S. Reich, «Raman scattering in carbon nanotubes», in Jan. 1970, vol. 108, pp. 115–234, ISBN: 978-3-540-34435-3. DOI: [10.1007/978-3-540-34436-0\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-540-34436-0_3).
- [51] A. Vyatskikh, «Transparent and conductive hybrid graphene/carbon nanotube films», Ph.D. dissertation, Jul. 2015. DOI: [10.13140/RG.2.1.3910.4244](https://doi.org/10.13140/RG.2.1.3910.4244).
- [52] Ηλίας, Χαρίτος, «Πειραματική μελέτη της ενίσχυσης θερμομηχανικής συμπεριφοράς γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας με νανοσωλήνες άνθρακα», Aug. 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.26240/heal.ntua.15676>. [Online]. Available: <http://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/handle/123456789/47455>.
- [53] Πρασιανάκης, Ιωάννης και Κουρκούλης, Σταύρος, *Πειραματική αντοχή των υλικών*. Συμμετρία, 2012.
- [54] Z. D. Jastrzebski, *The nature and properties of engineering materials*. 1976.

- [55] I. Σιμιτζής, *Τεχνολογία Προηγμένων Πολυμερών και Σύνθετων Υλικών*. ΕΜΠ, 2002.
- [56] Z. Zhao, Z. Yang, Y. Hu, J. Li, and X. Fan, «Multiple functionalization of multi-walled carbon nanotubes with carboxyl and amino groups», *Applied surface science*, vol. 276, pp. 476–481, 2013.
- [57] H. Li and Y. Qiu, «Dispersion, sedimentation and aggregation of multi-walled carbon nanotubes as affected by single and binary mixed surfactants», *Royal Society Open Science*, vol. 6, no. 7, p. 190 241, 2019. DOI: [10.1098/rsos.190241](https://doi.org/10.1098/rsos.190241).
- [58] J. Yu, K. Lu, E. Sourty, N. Grossiord, C. E. Koning, and J. Loos, «Characterization of conductive multiwall carbon nanotube/polystyrene composites prepared by latex technology», *Carbon*, vol. 45, no. 15, pp. 2897–2903, 2007. DOI: [10.1016/j.carbon.2007.10.005](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.10.005).
- [59] Z. Dai, F. Shi, B. Zhang, M. Li, and Z. Zhang, «Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers/epoxy interfacial adhesion», *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 15, pp. 6980–6985, 2011.
- [60] R. Sager, P. Klein, D. Lagoudas, *et al.*, «Effect of carbon nanotubes on the interfacial shear strength of t650 carbon fiber in an epoxy matrix», *Composites Science and Technology*, vol. 69, no. 7-8, pp. 898–904, 2009.

## Παράρτημα Α'

### Πειράματα Μηχανικών Ιδιοτήτων

| Material                  | Tensile Strength (MPa) | Max Strain (%) | Young Modulus (MPa) |
|---------------------------|------------------------|----------------|---------------------|
| EpoxyResin/CF Test 1      | 594.3                  | 1.092          | 5.44                |
| EpoxyResin/CF Test 2      | 614.5                  | 1.142          | 5.38                |
| EpoxyResin/CF Test 3      | 603.23                 | 1.008          | 5.98                |
| EpoxyResin/CF Test 4      | 645.3                  | 0.987          | 6.54                |
| EpoxyResin/CF Test 5      | 555.5                  | 0.77           | 7.21                |
| EpoxyResin/CF/CNTs Test 1 | 660.96                 | 1.00           | 6.6096              |
| EpoxyResin/CF/CNTs Test 2 | 680.9                  | 1.10           | 6.19                |
| EpoxyResin/CF/CNTs Test 3 | 596.4                  | 1.049          | 5.69                |
| EpoxyResin/CF/CNTs Test 4 | 614.4                  | 1.14           | 5.39                |

Πίνακας Α'.1: Οι τιμές των παραμέτρων για τα πειράματα εφελκυσμού

Στον πίνακα Α'.1 φαίνονται οι τιμές των παραμέτρων για τα πειράματα εφελκυσμού για τα δοκίμια με Sized ίνες και για τα δοκίμια χωρίς Sizing.

Στον πίνακα Α'.2 φαίνονται οι τιμές των παραμέτρων για τα πειράματα κάμψης και διάτμησης για τα δοκίμια με Sized ίνες και για τα δοκίμια χωρίς Sizing.

| <b>Material</b>           | <b>Flexure Stress (MPa)</b> | <b>Shear Stress (MPa)</b> |
|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| EpoxyResin/CF Test 1      | 497.5                       | 29.23                     |
| EpoxyResin/CF Test 2      | 563.3                       | 28.49                     |
| EpoxyResin/CF Test 3      | 592.7                       | 29.07                     |
| EpoxyResin/CF Test 4      | 574.8                       | 25.58                     |
| EpoxyResin/CF Test 5      | 535.8                       | 27.33                     |
| EpoxyResin/CF Test 6      | 424.2                       | 31.37                     |
| EpoxyResin/CF/CNTs Test 1 | 597.6                       | 35.4                      |
| EpoxyResin/CF/CNTs Test 2 | 525.02                      | 31.37                     |
| EpoxyResin/CF/CNTs Test 3 | 579.2                       | 34.25                     |
| EpoxyResin/CF/CNTs Test 4 | 512.7                       | 36.26                     |
| EpoxyResin/CF/CNTs Test 5 | 444.5                       | 37.71                     |
| EpoxyResin/CF/CNTs Test 6 | 599.6                       | 35.71                     |

Πίνακας Α'.2: Οι τιμές των παραμέτρων για τα πειράματα κάμψης και διάτμησης

## **Acknowledgments**

Η παρούσα έρευνα πραγματοποιήθηκε υπό την αιγίδα του Ερευνητικού Προγράμματος, «Ολοκληρωμένη διαδικτυακή πλατφόρμα νέφους για το σχεδιασμό και την προτυποποίηση υλικών και προϊόντων υψηλών επιδόσεων - Materialize». Το πρόγραμμα χρηματοδοτείται από το ΕΣΠΑ 2014-2020, ΕΥΔΕ ΕΤΑΚ/ΥΠ.ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ & ΕΠΕΝΔΥΣΕΩΝ, με κωδικό έργου Τ2ΕΔΚ-03206.

Η παρούσα διπλωματική εργασία, θα παρουσιαστεί στο τρίτο διεθνές συνέδριο «Polymer Process Innovation», στην Πορτογαλία, στις 13-15 Σεπτεμβρίου 2023.

Θέμα του συνεδρίου: «Recent Developments in the multidisciplinary areas of Polymer and Composite materials, tool development and Polymer Process Innovation».

Τίτλος εργασίας: «Prepreg Composite Materials with Sized Fibres».

# Maria Modestou

Tel: +30 6985619114

mariamodestou@hotmail.com

Kladou E. 8, Athens,

## Profile

Applied Physicist, Environmentalist

## Work Experience

### **Internship, National Centre of Scientific Research "Demokritos" – 2021**

Spark Discharge Generator for the Production of Nanoparticle Aerosols

### **Waiter, Old Limassol Restaurant – 2013-2016 (2016-2021 Seasonal)**

Head Waitress

## Education

### **National Technical University of Athens – 2021-2023**

School of Applied Mathematics and Natural Sciences

2-year Diploma (M.Sc.)

Course: Applied Mechanics

Minor in Mechanics of Materials

### **National Technical University of Athens – 2016-2021**

School of Applied Mathematics and Natural Sciences

5-year Diploma (M.Eng. equivalent)

Course: Applied Physics

Grade: 7.35/10

Minors in Mechanics of Materials and Optoelectronics

### **Linopetra Lyceum, Limassol, Cyprus – 2013-2016**

Grade: 19.6/20

Elective Courses: Mathematics, Physics, Chemistry

## Projects and Experience

### **Master Dissertation – 2023**

"Production and Study of Composites with Sized, Prepreg Carbon Fabrics and Evaluation of Mechanical Properties"

Research on the production and the investigation of polymer matrix composite materials incorporating modified fibers. Specifically, the composites were fabricated using the Prepreg method, employing an epoxy resin matrix reinforced with carbon fibers pre-impregnated in aqueous sizing solutions containing multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs).

Matlab was used for this procedure to determine the composite's constants.

*This work was presented at the 3<sup>rd</sup> Polymer Process Innovation Conference.*



**Dissertation – 2021**

“Creep Analysis of Nanocomposite Polymers”

Research on PLA, a Biodegradable Polymer, including an adaptation of the Burger Model on the experimental data.

Matlab was used for this procedure to determine model’s constants.

**Don't waste our future – 2015-2016**

European Program aimed to build an alliance of youngsters against food waste, as well as explore new models of sustainable development and consumption. In cooperation with the CARDET research center.

Presented a project on how to effectively reduce food waste (e.g. home composting) at EXPO2015 in Milan (Feed the Planet, Energy for Life).

**Erasmus+ – 2015**

More Meaningful Maths. European Program aimed to demonstrate how daily life is strongly connected to Maths

**Other Skills - Interests****Programming - Data Analysis**

Matlab, Mathematica, Origin

**Languages**

Greek (Fluent), English (Working Proficiency), German (A2)

**Hobbies**

Karate, Member of the Amateur Astronomy Team of the House of Science in Limassol, Cyprus, Volunteer at We4All

*References can be provided upon request*