



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ, ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΠΛΟΤΙΚΗΣ ΓΡΑΜΜΗΣ SIZING ΙΝΑΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΙΩΑΝΝΗ ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΥ

Φοιτητή Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2024



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ, ΕΓΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΠΛΟΤΙΚΗΣ ΓΡΑΜΜΗΣ SIZING ΙΝΑΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΙΩΑΝΝΗ ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΥ

Φοιτητή Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Κ. ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Α. ΚΑΡΑΝΤΩΝΗΣ Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ε. ΤΟΠΑΚΑΣ Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2024

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελεί το αποτέλεσμα μίας απαιτητικής προσπάθειας, η οποία δεν θα μπορούσε να ολοκληρωθεί χωρίς τη στήριξη και τη συμβολή σημαντικών ανθρώπων.

Πρώτα απ' όλα, θα ήθελα να εκφράσω την βαθιά μου ευγνωμοσύνη στον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Κωνσταντίνο Χαριτίδη, για την αμέριστη καθοδήγηση, την πολύτιμη στήριξη και την αφοσίωση που έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας. Οι συμβουλές του υπήρξαν καθοριστικές για την εξέλιξη αυτής της εργασίας και με ενέπνευσαν σε κάθε στάδιο της έρευνάς μου.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στη Dr. Α. Τρομπέτα, καθώς και στους υποψήφιους διδάκτορες Σ. Ανάγνου και Μ. Μοδέστου. Ιδιαίτερα ευχαριστώ τον υποψήφιο διδάκτορα Δ. Σεμιτέκολο για την καθοδήγηση και την υπομονή του καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους ερευνητές Σ. Τερζοπούλου και Κ. Μπάλια για τη σημαντική συμβολή τους, την τεχνική υποστήριξη και τη συνεργασία τους. Η βοήθειά τους, καθώς και οι γνώσεις που μοιράστηκαν μαζί μου, υπήρξαν ανεκτίμητες για την ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Επιπροσθέτως θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους εργαζόμενους στο "Εργαστήριο Προηγμένων, Σύνθετων, Νάνο-υλικών και Νανοτεχνολογίας" για το ευχάριστο κλίμα και την άψογη συνεργασία.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τους γονείς μου, οι οποίοι με τη συνεχή τους αγάπη και υποστήριξη στάθηκαν δίπλα μου σε κάθε βήμα της ακαδημαϊκής μου πορείας, όπως και τους φίλους μου, που με ενθάρρυναν και με βοήθησαν να ξεπεράσω τις δυσκολίες που συνάντησα στην πορεία.

Σε όλους τους παραπάνω, οφείλω την ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας και τους ευχαριστώ ειλικρινά για την πολύτιμη συμβολή τους.

Παπαδόπουλος Ιωάννης

Contents

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	6
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΝΝΟΙΕΣ ΚΑΙ ΟΡΙΣΜΟΙ.....	8
1.1 Ίνες Άνθρακα.....	8
1.2 Στάδια Παραγωγής Ίνας Άνθρακα	8
1.3 Επιφανειακή Τροποποίηση Ινών Άνθρακα.....	9
1.4 Sizing	10
1.5 Νανοϋλικά και Sizing	10
1.6 Σύνθετα Υλικά	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	12
2.1 Ιστορική Αναδρομή.....	15
2.2 Χρήση του PAN για την Παραγωγή Ινών Άνθρακα.....	16
2.3 Διάμετρος και Δομή Ινών Άνθρακα	16
2.4 Ιδιότητες Ινών Άνθρακα.....	17
2.5 Εφαρμογές Ινών Άνθρακα	18
2.6 Επιφανειακή Τροποποίηση Ινών Άνθρακα.....	18
2.7 Sizing	19
ΣΚΟΠΟΣ	22
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ	25
3.1 Υλικά.....	25
3.2 Σχεδιασμός και περιγραφή της πιλοτικής γραμμής.....	26
3.3 Διερεύνηση παραμέτρων	31
3.4 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	39
4.1 Διερεύνηση βέλτιστης θερμοκρασίας φούρνων.....	39
4.2 Μελέτη διαλυμάτων sizing σε στερεά.....	42
4.3 Μελέτη διαλυμάτων sizing με νανοσωματίδια	42
4.4 Γωνία Επαφής (contact angle)	45
4.5 Μηχανικές Ιδιότητες Σύνθετου Ινώδους Υλικού	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Συμπεράσματα & Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	49

5.1 Συμπεράσματα.....	49
5.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	Error! Bookmark not defined.
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	Error! Bookmark not defined.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, υλοποιήθηκε ο σχεδιασμός μιας πιλοτικής γραμμής ίνας άνθρακα, η κατασκευή, η εγκατάσταση αλλά και η ρύθμιση της, με έμφαση στην εύρεση των ιδανικών συνθηκών λειτουργίας. Σκοπός είναι η παραγωγή ινών άνθρακα με ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες μέσω της χρήσης διαλυμάτων sizing τα οποία περιέχουν νανοσωματίδια.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε εμπορικό υδατικό πολυμερικό διάλυμα sizing Hydrosize®HP2-06 της εταιρείας Michelman, εμπορική ίνα άνθρακα T700S της εταιρείας Torayca, καθώς και υδατικά διαλύματα νανοσωματιδίων carbon nanotubes (CNTs) και few layer graphene (FLG) της εταιρείας Haydale (συνεργάτες στο Ευρωπαϊκό έργο EU H2020 “New generation of offshore turbine blades with intelligent architectures of hybrid, nano-enabled multi-materials via advanced manufacturing” Carbo4Power no. 953192).

Το πρώτο στάδιο ήταν η επιλογή των κύριων τμημάτων της γραμμής και η σύνδεσή τους. Έπειτα, με τη χρήση του προγράμματος SolidWorks, η γραμμή ψηφιοποιήθηκε και η IZUMI International πραγματοποίησε την κατασκευή της. Τα μέρη που απαρτίζουν την γραμμή συνοπτικά είναι: α) βάση φόρτωσης ίνας άνθρακα, β) φούρνος απομάκρυνσης εμπορικού sizing, γ) λουτρό διαλύματος sizing, δ) φούρνος ξήρανσης, ε) σύστημα ελέγχου ταχύτητας και στ) αυτόματο τυλιχτικό σύστημα (winder).

Ο κύριος στόχος ήταν η εύρεση των βασικών παραμέτρων για την επίτευξη ενός ομοιόμορφου sizing στην επιφάνεια των ινών άνθρακα καθώς και τον προσδιορισμό εκείνων με σκοπό τη μέγιστη αποδοτικότητα στην παραγωγή. Αυτή η διερεύνηση επικεντρώθηκε στη ρύθμιση της θερμοκρασίας του φούρνου απομάκρυνσης του εμπορικού sizing, στη ρύθμιση του φούρνου ξήρανσης και τον εντοπισμό του ιδανικού χρόνου παραμονής των ινών μέσα στους φούρνους. Για θερμοκρασία φούρνου απομάκρυνσης εμπορικού sizing 550 °C, και ξήρανσης 250 °C και για χρόνο παραμονής 1 min επιτεύχθηκε ο μέγιστος ρυθμός παραγωγής στο 1 m sized ίνας άνθρακα ανά min. Επιπλέον, ερευνήθηκε και παράχθηκε ένα εύρος διαλυμάτων sizing για τη μελέτη carbon-based νανοσωματιδίων για διαφορετικές επιφανειακές τροποποιήσεις και συγκεντρώσεις, για την αξιολόγηση του αντίκτυπου που είχε στη μορφολογία της επιφάνειας και τις μηχανικές ιδιότητες των ινών άνθρακα. Οι αναλύσεις από Scanning Electron Microscopy (SEM) και Contact Angle Goniometry (CAG) απόδειξαν πως τα plasma-functionalized carbon nanotubes (CNTs) και few-layer graphene (FLG), παρουσίασαν βελτίωση στη διεπιφάνεια, η οποία επαληθεύθηκε από μηχανικές και push-out δοκιμές.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΝΝΟΙΕΣ ΚΑΙ ΟΡΙΣΜΟΙ

1.1 Ίνες Άνθρακα

Οι ίνες άνθρακα (Carbon Fibres: CF) είναι υλικά με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, όπως υψηλή εφελκυστική αντοχή, χαμηλή πυκνότητα και καλή αντοχή στη θερμότητα, γεγονός που τις καθιστά ιδανικές για χρήση σε βιομηχανικές εφαρμογές υψηλών επιδόσεων. Η ανάπτυξη των ινών άνθρακα ξεκίνησε το 1860, όταν ο Joseph Swan εφηύρε τις πρώτες ίνες άνθρακα χρησιμοποιώντας βαμβάκι και μπαμπού [1]. Στη συνέχεια, το 1879, ο Edison χρησιμοποίησε ίνες άνθρακα από μπαμπού για την κατασκευή νημάτων για λαμπτήρες πυρακτώσεως [2]. Οι ίνες άνθρακα που χρησιμοποιούνται σήμερα βασίζονται κυρίως στο πολυακρυλονιτρίλιο (PAN) και παράγονται μέσω θερμικής επεξεργασίας, που περιλαμβάνει τη θερμική σταθεροποίηση, την ανθρακοποίηση και τη γραφίτιοποίηση [3].

Οι ίνες άνθρακα με βάση το PAN αναπτύχθηκαν για πρώτη φορά από τον Dupont τη δεκαετία του 1940 για χρήση στις υφαντικές ίνες λόγω της θερμικής τους σταθερότητας. Περαιτέρω έρευνα στη θερμική επεξεργασία των ινών PAN διεξήχθη τη δεκαετία του 1960, όπου οι ίνες PAN ανθρακοποιήθηκαν και γραφίτιοποιήθηκαν για πρώτη φορά [4].

1.2 Στάδια Παραγωγής Ίνας Άνθρακα

Το υλικό που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ινών άνθρακα ονομάζεται PAN precursor. Υπολογίζεται πως το 90% της παραγωγής ινών άνθρακα παράγονται από πολυακρυλονιτρίλιο (PAN). Η ακριβής σύσταση του precursor διαφέρει από εταιρεία σε εταιρεία και συνήθως δεν δημοσιεύεται. Κατά τη διάρκεια της παραγωγής, ένα εύρος αερίων και υγρών χρησιμοποιούνται εκ των οποίων μερικά είναι σχεδιασμένα για να αντιδρούν με την ίνα, ώστε να επιτυγχάνεται ένα συγκεκριμένο αποτέλεσμα, ενώ άλλα για να παρεμποδίζουν ορισμένες αντιδράσεις με σκοπό την προστασία της ίνας.

Πριν την ανθρακοποίηση τους οι ίνες πρέπει να υποστούν χημική τροποποίηση ώστε να μετατραπεί το linear atomic bonding τους σε μια πιο θερμικά σταθερή δομή. Αυτό επιτυγχάνεται με τη θέρμανση των ινών σε αέρα σε θερμοκρασία περίπου 200-300°C για 30-120 λεπτά. Η διαδικασία αυτή προκαλεί την πρόσληψη μορίων οξυγόνου από τον αέρα και την αναδιάταξη της ατομικής δομής των ινών. Οι χημικές αντιδράσεις σταθεροποίησης είναι πολύπλοκες και περιλαμβάνουν διάφορα στάδια, μερικά από τα οποία συμβαίνουν ταυτόχρονα. Οι αντιδράσεις αυτές παράγουν επίσης θερμότητα, η οποία πρέπει να ελέγχεται ώστε να αποφεύγεται η υπερθέρμανση των ινών. Στην παραγωγή, η διαδικασία σταθεροποίησης χρησιμοποιεί ποικιλία εξοπλισμού και τεχνικών. Σε ορισμένες κατεργασίες, οι ίνες διέρχονται μέσα από μια σειρά θερμαινόμενων θαλάμων ενώ άλλες περνούν πάνω από θερμούς κυλίνδρους και μέσα από στρώματα υλικών που διατηρούνται με αιώρηση μέσω ροών θερμού αέρα. Ορισμένες διαδικασίες χρησιμοποιούν θερμαινόμενο αέρα αναμεμειγμένο με συγκεκριμένα αέρια που επιταχύνουν χημικά την οξείδωση [3-13].

Μόλις οι ίνες οξειδωθούν, θερμαίνονται σε θερμοκρασία περίπου 1.200-1.600°C για μερικά λεπτά. Αυτός ο φούρνος γεμίζει με μείγμα αερίων από το οποίο απουσιάζει το οξυγόνο. Η έλλειψη οξυγόνου αποτρέπει την καύση των ινών σε αυτές τις πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Η πίεση του αερίου μέσα στον φούρνο διατηρείται υψηλότερη από την εξωτερική ατμοσφαιρική πίεση και τα σημεία όπου οι ίνες εισέρχονται και εξέρχονται από τον φούρνο είναι σφραγισμένα για να αποτραπεί η είσοδος οξυγόνου. Καθώς οι ίνες θερμαίνονται, αρχίζουν να χάνουν άτομα (σε μεγαλύτερο ποσοστό άτομα που δεν περιέχουν άνθρακα) υπό μορφή διάφορων αερίων, συμπεριλαμβανομένων των υδρατμών, της αμμωνίας, του μονοξειδίου του άνθρακα, του διοξειδίου του άνθρακα, του υδρογόνου, του αζώτου και άλλων. Καθώς τα άτομα αποβάλλονται, τα εναπομείναντα άτομα άνθρακα σχηματίζουν κρυστάλλους

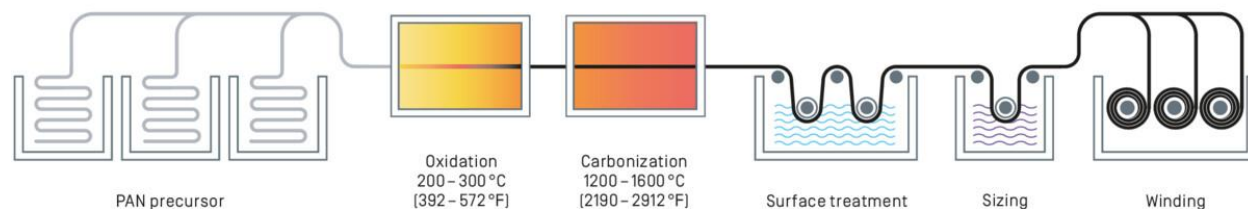
άνθρακα που ευθυγραμμίζονται με τον μακρύ άξονα της ίνας. Σε ορισμένες διαδικασίες, χρησιμοποιούνται δύο φούρνοι που λειτουργούν σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες για να ελέγχεται καλύτερα ο ρυθμός θέρμανσης κατά την ανθρακοποίηση [14-15].

Στο τελικό στάδιο, οι ίνες θερμαίνονται στους 2500-3000°C σε αδρανή ατμόσφαιρα αργού, βελτιώνοντας τον προσανατολισμό των γραφιτικών φύλλων και την ακαμψία της ίνας. Η διαδικασία αυτή βελτιώνει τον συνδυασμό της εφελκυστικής αντοχής με το μέτρο ελαστικότητας [16-17].

Η επιφάνεια των ινών είναι χημικά ανενεργή, έτσι η προσκόλληση της εποξικής ρητίνης σε αυτήν παρουσιάζει δυσκολίες και κατά συνέπεια γίνεται πιο δύσκολη η παραγωγή σύνθετων υλικών (1.6 Σύνθετα Υλικά). Οι δύο κύριες τεχνικές που χρησιμοποιούνται είναι η μερική οξείδωση της επιφάνειας και η ηλεκτρόλυση. Στην πρώτη περίπτωση, η οξείδωση επιτυγχάνεται μέσω εμβάπτισης των ινών σε διάφορα αέρια, όπως ο αέρας, το διοξείδιο του άνθρακα ή το όζον, ή σε διάφορα υγρά, όπως το υποχλωριώδες νάτριο ή το νιτρικό οξύ. Στην ηλεκτρόλυση, οι ίνες τοποθετούνται σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα και καθορίζονται ως ο θετικός πόλος του συστήματος. Με τη διέλευση ρεύματος, η επιφάνεια των ινών οξειδώνεται δημιουργώντας επιφανειακές ομάδες οξυγόνου. Η διαδικασία της επεξεργασίας της επιφάνειας πρέπει να ελέγχεται προσεκτικά, ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός επιφανειακών defects [18-21].

Στη συνέχεια, οι ίνες επικαλύπτονται για να προστατευτούν κατά τη διαδικασία της περιέλιξης και της ύφανσης. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται sizing. Τα υλικά του sizing επιλέγονται έτσι ώστε να είναι συμβατά με τις ρητίνες που χρησιμοποιείται για το σχηματισμό σύνθετων υλικών. Τα πιο συνηθισμένα υλικά που χρησιμοποιούνται στο sizing είναι: εποξικές ρητίνες, πολυεστέρες, νάιλον, πολυουρεθάνη και άλλα. Τέλος, οι επικαλυμμένες ίνες διέρχονται σε φούρνο, ο οποίος έχει θερμοκρασία 200-300°C, με σκοπό την ξήρανση και την απομάκρυνση του περίσσιου sizing [19]. Τέλος, τυλίγονται σε κυλίνδρους σε μια διαδικασία που ονομάζεται winding.

Στην **Εικόνα 1** απεικονίζεται μία γραμμή παραγωγής ινών άνθρακα από PAN με όλα τα στάδια που αναφέρθηκαν προηγουμένως.



Εικόνα 1: Γραμμή παραγωγής CF από PAN [22]

1.3 Επιφανειακή Τροποποίηση Ινών Άνθρακα

Η επιφανειακή τροποποίηση είναι κρίσιμη για τη βελτίωση της πρόσφυσης μεταξύ των ινών άνθρακα και της μήτρας στα σύνθετα υλικά. Οι διεπιφανειακές ιδιότητες των σύνθετων υλικών επηρεάζονται σημαντικά από τα χαρακτηριστικά της διεπιφάνειας. Μια κοινή μέθοδος τροποποίησης είναι η οξείδωση, η οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί με αέρια όπως το οξυγόνο ή με υγρά αντιδραστήρια όπως το νιτρικό οξύ [23-25]. Αυτή η διαδικασία ενισχύει τη χημική αντιδραστικότητα της επιφάνειας της ίνας,

επιτρέποντας καλύτερη σύνδεση με τη μήτρα και βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του σύνθετου υλικού [26-27].

1.4 Sizing

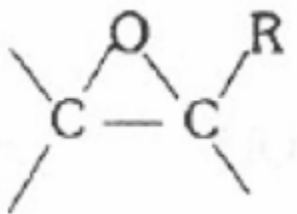
Το sizing αναφέρεται στην εφαρμογή μιας λεπτής ομοιογενούς πολυμερικής επίστρωσης στις ίνες άνθρακα κατά τη διαδικασία παραγωγής τους. Αυτή η επίστρωση προστατεύει τις ίνες κατά τον χειρισμό και την επεξεργασία τους, ενώ βελτιώνει τη διαβροχή και την πρόσφυση των ινών στη μήτρα των σύνθετων υλικών [19]. Τα διαλύματα sizing μπορεί να περιέχουν διάφορα πρόσθετα, όπως αντιαφριστικά, παράγοντες σύζευξης, λιπαντικά και παράγοντες σχηματισμού φιλμ, τα οποία βοηθούν στη βελτίωση των ιδιοτήτων των ινών [28-34]. Η προσθήκη νανοσωματιδίων, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα ή Carbon Nanotubes (CNTs) και τα φύλλα γραφένιου ή Few Layer Graphene (FLG), στις πολυμερικές επιστρώσεις μπορεί να βελτιώσει περαιτέρω τις μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών [35-38].

1.5 Νανοϋλικά και Sizing

Τα τελευταία χρόνια, οι ερευνητές πραγματοποιούν έρευνες με σκοπό την ενσωμάτωση των νανοϋλικών, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) και το γραφένιο (FLG). Ενώ δεν έχουν ενσωματωθεί ακόμα στην παραγωγή των ινών, οι ιδιότητες που προσδίδουν στα CFs παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον. Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι γνωστοί για την υψηλή τους αντοχή και την θερμική τους αγωγιμότητα [39-44]. Το γραφένιο, από την άλλη πλευρά, προσφέρει εξαιρετική μηχανική αντοχή και συμβάλλει στη βελτίωση της συνολικής απόδοσης των σύνθετων υλικών [45-48].

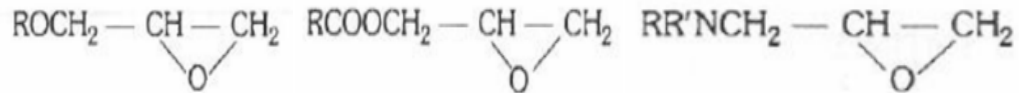
1.6 Σύνθετα Υλικά

Η παρασκευή σύνθετων υλικών συχνά περιλαμβάνει τη χρήση εποξειδικών ρητινών, οι οποίες βρίσκουν εφαρμογή σε πολλούς τομείς. Οι εποξειδικές ρητίνες είναι μια κατηγορία πολυμερών που προέρχονται από την αντίδραση εποξειδικών μονομερών μέσω μιας διφασικής διαδικασίας. Για την παραγωγή μιας εποξειδικής ρητίνης απαιτούνται τρία βασικά συστατικά. Αρχικά, δύο μονομερή - ένα εποξειδικό και ένα μη εποξειδικό - αντιδρούν για να δημιουργήσουν ένα πολυμερές με χαμηλό μοριακό βάρος. Στη συνέχεια, το πολυμερές αυτό αντιδρά με έναν σκληρυντή, οδηγώντας στη δημιουργία ενός δικτυωτού πολυμερούς.

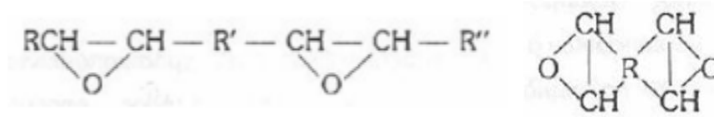


Εικόνα 2: Δακτύλιος εποξειδικών ρητινών

Ο εποξειδικός δακτύλιος που περιέχεται στις εποξειδικές ρητίνες έχει συγκεκριμένη δομή, και πολλές φορές ένα μόριο ρητίνης περιέχει περισσότερους από έναν τέτοιους δακτυλίους. Η πολυμερισμένη μορφή των ρητινών δεν περιέχει πια αυτούς τους δακτυλίους. Οι εποξειδικές ρητίνες ταξινομούνται σε διάφορες κατηγορίες όπως οι Γλυκιδυλικοί αιθέρες, οι Γλυκιδυλικοί εστέρες, οι γλυκιδυλικές αμίνες (Εικόνα 3), οι γραμμικές αλειφατικές και οι κύκλο-αλειφατικές (Εικόνα 4).



Εικόνα 3: Γλυκιδυλικοί αιθέρες, εστέρες και αμίνες αντίστοιχα

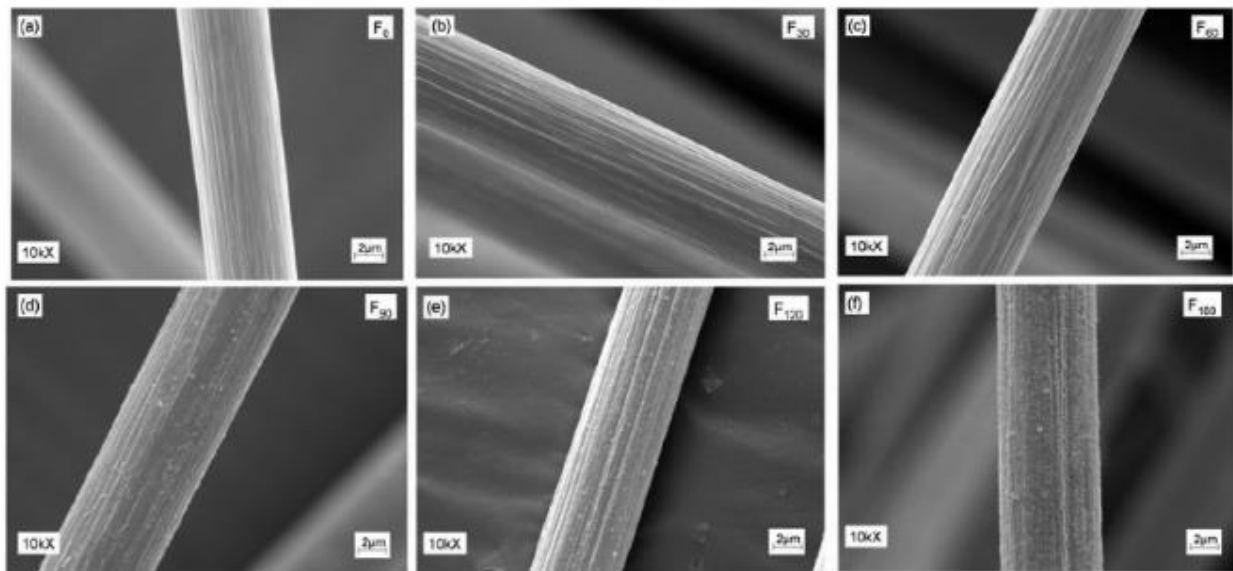


Εικόνα 4: Γραμμικές και κύκλο-αλειφατικές αντίστοιχα

Τα σύνθετα υλικά με εποξειδική ρητίνη είναι υλικά που αποτελούνται από μια μήτρα εποξειδικής ρητίνης, η οποία ενισχύεται με ίνες άνθρακα ή γυαλιού. Η εποξειδική ρητίνη λειτουργεί ως συνδετικό υλικό που συγκρατεί τις ίνες στη θέση τους, διανέμοντας τα φορτία και τις δυνάμεις σε όλο το υλικό. Τα σύνθετα αυτά υλικά χαρακτηρίζονται από το ελαφρύ τους βάρος και την αντοχή τους στη διάβρωση και τα χημικά, καθιστώντας τα ιδανικά για εφαρμογές όπως η αεροδιαστημική, η αυτοκινητοβιομηχανία και τα αθλητικά είδη. Επίσης, η εποξειδική ρητίνη ενισχύει την πρόσφυση στις ίνες, επιτρέποντας στα σύνθετα υλικά να έχουν μεγαλύτερη μηχανική αντοχή και σταθερότητα σε σχέση με άλλα συμβατικά υλικά [19], [49].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Το sizing και η επιφανειακή τροποποίηση των ινών άνθρακα συμβάλλουν στη βελτίωση της συνάφειας μεταξύ πολυμερικής μήτρας και ινών στα σύνθετα υλικά. Σύμφωνα με τους Wu (2018), Chu (2019) και Rankin (2021) και συν., οι ίνες άνθρακα από τη φύση τους παρουσιάζουν ορισμένες προκλήσεις λόγω της λείας και χημικά αδρανούς επιφάνειάς τους, η οποία δεν επιτρέπει την αποτελεσματική πρόσφυση με τη μήτρα. Το sizing βελτιώνει αυτή την πρόσφυση, αυξάνοντας σημαντικά τη μηχανική αντοχή των σύνθετων υλικών που κατασκευάζονται από ίνες άνθρακα και μήτρες ρητίνης (Εικόνα 5). Σύμφωνα με έρευνες, το sizing χρησιμοποιείται για να προσφέρει μια επικάλυψη που προστατεύει την επιφάνεια των ινών, αλλά επίσης επιτρέπει και τη προσκόλληση με τις ρητίνες (Tiwari και Bijwe, 2014). Το sizing δεν αποτελεί μόνο έναν τρόπο προστασίας των ινών κατά τη μεταφορά, την ύφανση ή την περιτύλιξη, αλλά εξασφαλίζει επίσης το safe handling κατά τις βιομηχανικές διαδικασίες επεξεργασίας [42], [50-52].



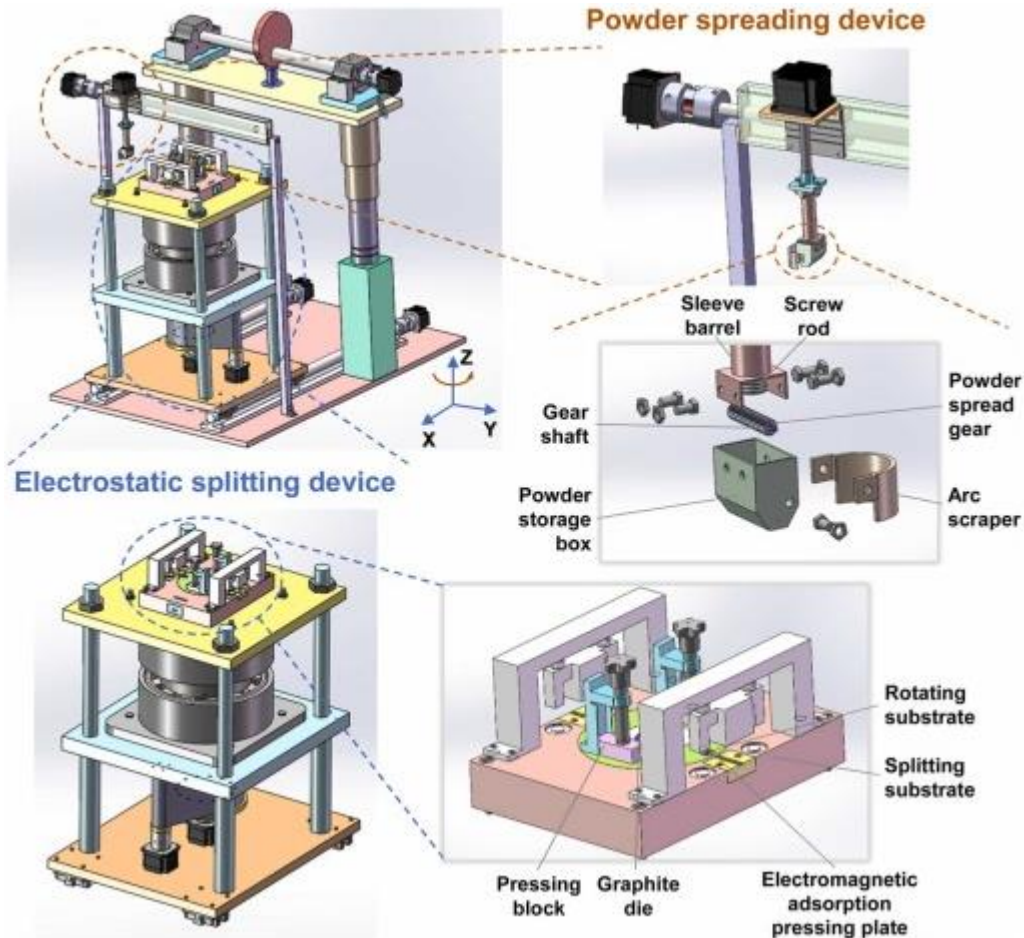
Εικόνα 5: Αποτελέσματα SEM για τροποποίηση ινών με πλάσμα για α) pure b) 30 c) 60 d) 90 e) 120 και f) 180 sec των Tiwari και Bijwe (2014)

Ένας βασικός στόχος του sizing είναι η βελτίωση της χημικής πρόσφυσης μεταξύ της επιφάνειας των ινών και της ρητίνης, η οποία είναι σημαντική για την παραγωγή ανθεκτικών σύνθετων υλικών. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για το sizing περιλαμβάνουν διάφορα είδη πολυμερών. Αυτά τα υλικά επιλέγονται με βάση τη συμβατότητά τους με τη μήτρα, καθώς και τις μηχανικές ιδιότητες που απαιτούνται από το τελικό προϊόν. Για παράδειγμα, οι εποξικές ρητίνες είναι ευρέως χρησιμοποιούμενες σε εφαρμογές υψηλής απόδοσης, όπως στην αεροδιαστημική βιομηχανία, λόγω της υψηλής μηχανικής αντοχής τους και της καλής πρόσφυσης στις ίνες άνθρακα (Yuan και συν., 2018). Επιπλέον, η χρήση πολυουρεθάνης μπορεί να προσφέρει αδιαβροχοποίηση και προστασία από φθορά, ενώ οι πολυεστερικές επιστρώσεις χρησιμοποιούνται ευρέως σε εφαρμογές όπου απαιτείται ευκαμψία και ανθεκτικότητα [52].

Το sizing συνήθως προσκολλάται στις ίνες είτε με εμβάπτιση είτε με ψεκασμό μέσω ενός διαλύματος που περιέχει το κατάλληλο υλικό sizing. Η επιλογή της τεχνικής εξαρτάται από τις ιδιότητες των ινών και το επιθυμητό πάχος του coating. Σύμφωνα με τους Skolnik και Höcker (1992) και Zhao και συν. (2022), η χρήση ηλεκτροστατικού διαχωρισμού (Εικόνα 6) έχει αποδειχθεί αποτελεσματική στη διασφάλιση ομοιόμορφης κατανομής του υλικού, προσφέροντας καλύτερη συνοχή και σταθερότητα στις μηχανικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού. Το coating είναι επίσης σημαντικό για την αποφυγή φθορών που μπορεί

να υποστούν οι ίνες κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας ή της παρασκευής τους. Σε περιπτώσεις όπου το coating δεν εφαρμόζεται σωστά, μπορούν να προκληθούν ατέλειες στην επιφάνεια των ινών, όπως συσσωματώματα και ρωγμές, οι οποίες μπορούν να μειώσουν τη μηχανική απόδοση των σύνθετων υλικών (Helmer και συν., 1995) [54-56].

Η μέθοδος των Sckolnik και Höcker (1992) και Zhao και συν. (2022) αν και αποτελεσματική βρίσκεται σε ερευνητικό στάδιο. Στις περιπτώσεις όπου χρησιμοποιούνται sizings, η μέθοδος που ακολουθείται συνήθως είναι αυτή της εμφάνισης η οποία παρουσιάζει ικανοποιητικά αποτελέσματα και είναι σημαντικά πιο απλή στη χρήση.



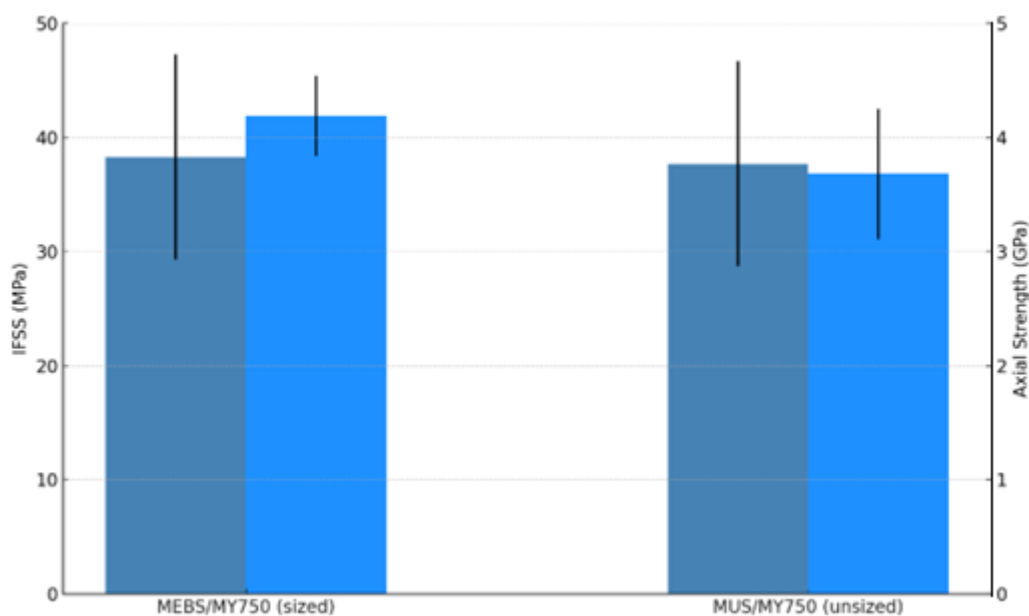
Εικόνα 6: Συσκευή ηλεκτροστατικού διαχωρισμού των Zhao και συν. (2022)

Πέρα της προστασίας από φθορές, το sizing βελτιώνει τη συνάφεια μεταξύ ινών και πολυμερικής μήτρας, κάτι που είναι απαραίτητο για την επίτευξη βέλτιστης απόδοσης στο σύνθετο υλικό. Η προσθήκη ενεργών χημικών ομάδων στην επιφάνεια των ινών, όπως καρβοξυλίων (-COOH) και υδροξυλίων (-OH), κατά την επεξεργασία του sizing επιτρέπει καλύτερη συγκόλληση με την μήτρα ρητίνης. Αυτή η χημική τροποποίηση επιτυγχάνεται μέσω ελαφριάς οξείδωσης των ινών πριν από την εφαρμογή του sizing, βελτιώνοντας την ικανότητα πρόσφυσης (Zhang και συν., 2007). Η διαδικασία αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική στις εφαρμογές που απαιτούν υψηλές αντοχές από τα σύνθετα υλικά, όπως τα δομικά μέρη αεροσκαφών και τα εξαρτήματα αγωνιστικών αυτοκινήτων, όπου απαιτείται η μέγιστη δυνατή αντοχή σε εφελκυσμό και διάτμηση [56].

Η επίδραση του sizing στις μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών έχει μελετηθεί εκτενώς στη βιβλιογραφία. Έρευνες έχουν δείξει ότι με σωστή εφαρμογή sizing μπορεί να υπάρξει βελτίωση στις μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών, όπως την αντοχή σε εφελκυσμό, τη διάτμηση, την κόπωση και τη συνολική ανθεκτικότητα. Σύμφωνα με τον Paipetis και Galiotis (1996), η εφαρμογή του sizing μπορεί να αυξήσει την αντοχή των σύνθετων υλικών σε σχέση με τις ίνες άνθρακα που δεν έχουν υποβληθεί σε sizing treatment. Η ενίσχυση αυτή είναι κρίσιμη για τη διατήρηση της δομικής ακεραιότητας των σύνθετων υλικών υπό μεγάλα φορτία ή σε συνθήκες συνεχούς καταπόνησης, όπως αυτές που αντιμετωπίζονται στις βιομηχανίες αεροδιαστημικής και αυτοκινητοβιομηχανίας [57].

Πίνακας 1: Αποτελέσματα μηχανικών δοκιμών των Paipetis και Galiotis (1996)

System	Axial Strength (GPa)	IFSS (MPa)
MEBS/MY750 (sized)	3.83 ± 0.9	41.9 ± 3.5
MUS/MY750 (desized)	3.77 ± 0.9	36.8 ± 5.7



Εικόνα 7: Γράφημα αποτελεσμάτων του Πίνακας 1

Η σημασία του sizing δεν περιορίζεται μόνο στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων υλικών, αλλά επεκτείνεται και στην προστασία των ινών από χημικές επιδράσεις. Για παράδειγμα, σε σύνθετες κατασκευές όπου υπάρχει έκθεση του υλικού σε υγρασία ή διαβρωτικά χημικά, το σωστά εφαρμοσμένο sizing μπορεί να προσφέρει μια επιπλέον προστατευτική στρώση που μειώνει την απορρόφηση υγρασίας και αποτρέπει την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων υλικών. Μελέτες του Yao και Chen (2013) έχουν δείξει ότι η χρήση πολυμερικού coating για την παραγωγή reinforced polymer composites, μπορούν να επεκτείνουν τη διάρκεια ζωής των σύνθετων υλικών και να βελτιώσουν τη συνολική απόδοση [58].

Προσοχή πρέπει να δοθεί στον ακριβή έλεγχο του πάχους του coating, το οποίο πρέπει να είναι αρκετά λεπτό για να μην επηρεάζει την ευκαμψία των ινών, αλλά και αρκετά παχύ ώστε να προστατεύει τις ίνες και να βελτιώνει την συνάφεια.

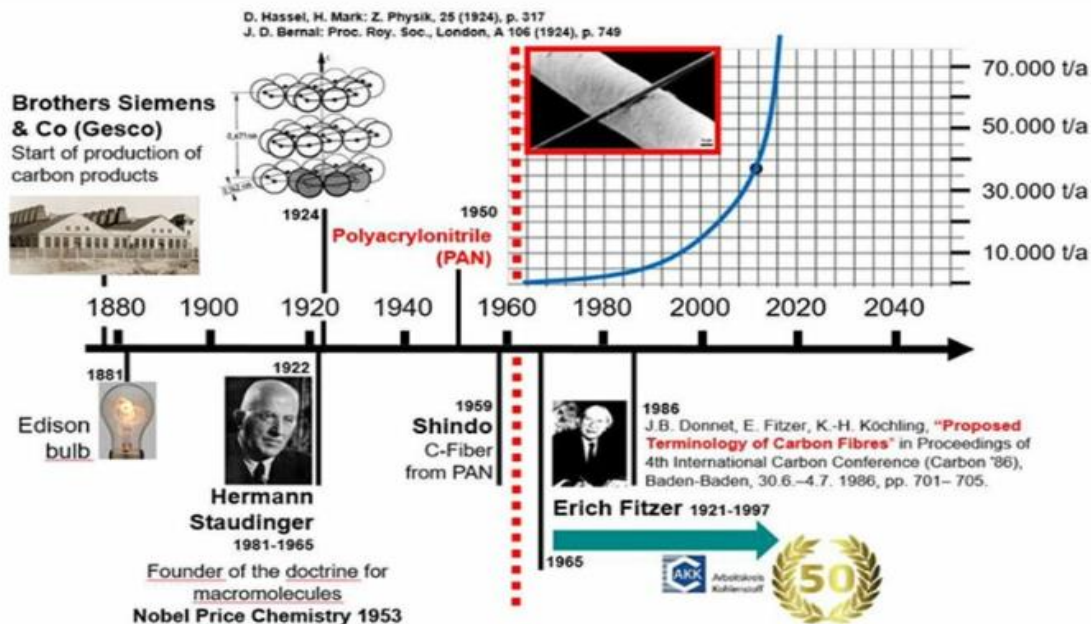
Συνολικά, το sizing treatment αποτελεί βασικό στάδιο στην παραγωγή ινών άνθρακα που προορίζονται για σύνθετα υλικά υψηλής απόδοσης. Η σωστή εφαρμογή του sizing όχι μόνο βελτιώνει τη συνάφεια των ινών με τη μήτρα ρητίνης, αλλά προστατεύει και τις ίνες από μηχανικές και χημικές φθορές. Παρότι

υπάρχουν δυσκολίες, οι συνεχείς έρευνες και οι βελτιώσεις στις μεθόδους sizing προσφέρουν νέες δυνατότητες για την ανάπτυξη σύνθετων υλικών με βελτιωμένες ιδιότητες και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής (Sharma και συν., 2014) [44].

2.1 Ιστορική Αναδρομή

Οι ίνες άνθρακα (Carbon Fibres: CF) εφευρέθηκαν από τον Joseph Swan το 1860 [1]. Αρχικά, χρησιμοποιήθηκαν υλικά όπως βαμβάκι και μπαμπού για την παραγωγή ινών άνθρακα. Το 1879, ο Edison χρησιμοποίησε μπαμπού για την παραγωγή ίνας άνθρακα για τη δημιουργία νήματος για λαμπτήρες πυρακτώσεως [2]. Παρόλο που οι πρόδρομες ενώσεις κυτταρίνης (Rayon) χρησιμοποιήθηκαν για τη μαζική παραγωγή ινών άνθρακα, η διαδικασία ήταν δύσκολη και οι ίνες παρουσίαζαν μικρή μηχανική αντοχή [59].

Οι ίνες με βάση το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN) αναπτύχθηκαν για πρώτη φορά από τον Dupont τη δεκαετία του 1940 για χρήση στις υφαντικές ίνες, λόγω της θερμικής τους σταθερότητας. Περαιτέρω έρευνα στη θερμική επεξεργασία των ινών PAN διεξήχθη τη δεκαετία του 1960 από τον Shindo στην Ιαπωνία, όπου οι ίνες PAN ανθρακοποιήθηκαν και γραφίτοποιήθηκαν για πρώτη φορά [60]. Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1960, οι Watt και Johnson στην Αγγλία και οι Bacon και Hoses στις ΗΠΑ ανέπτυξαν επίσης μεθόδους για την παραγωγή ινών άνθρακα από το PAN [61]. Το 1963, ο Otani στο Πανεπιστήμιο Gunma άρχισε να χρησιμοποιεί την πίσσα ως πρόδρομη ένωση για τις ίνες άνθρακα [62]. Το δίπλωμα ευρεσιτεχνίας του Shindo χορηγήθηκε στην Toray το 1970 για την παραγωγή ινών άνθρακα Torayca με βάση το PAN. Το 1971, η Toray εισήγαγε την εμπορική ίνα άνθρακα T300, με βάση το πολυακρυλονιτρίλιο. Με την ανάπτυξη της παραγωγής, μια από τις ίνες της Toray, η T1000, παρουσιάζει μέγιστη αντοχή εφελκυσμού 7 GPa και οι ίνες της σειράς M έχουν μέτρο εφελκυσμού έως και 500 GPa. Σήμερα, περίπου 10.000 τόνοι ινών άνθρακα παράγονται ετησίως, με το 90% αυτών να βασίζονται στο PAN και το υπόλοιπο 10% να είναι ίνες άνθρακα με βάση την πίσσα.



Εικόνα 8: Ιστορική αναδρομή της παρασκευής ίνας άνθρακα [63]

2.2 Χρήση του PAN για την Παραγωγή Ινών Άνθρακα

Η επιλογή του πολυακρυλονιτριλίου (PAN) ως πρόδρομης ένωσης για την παραγωγή ανθρακονημάτων οφείλεται στις εξαιρετικές εφελκυστικές και θλιπτικές ιδιότητές του, καθώς και στη μεγάλη απόδοσή του στην παραγωγή άνθρακα. Η παραγωγή ινών από το PAN περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

Πολυμερισμός Πρόδρομων Ενώσεων με Βάση το PAN και Περιέλιξη Ινών:

- Πολυμερισμός διαλύματος: Το ακρυλονιτρίλιο και τα συμμονομερή διαλύονται με καταλύτη και διαλύτη, ο οποίος απορροφά τη θερμότητα της αντίδρασης, επιτρέποντας την ελεγχόμενη αντίδραση πολυμερισμού [60].
- Bulk πολυμερισμός: Περιλαμβάνει την προσθήκη εκκινητή στο καθαρό μονομερές, όπου η αντίδραση αρχίζει με θέρμανση ή ακτινοβολία, δημιουργώντας ένα παχύρρευστο μίγμα με ικανοποιητικό εύρος κατανομής μοριακού βάρους [61].
- Πολυμερισμός γαλακτώματος: Δημιουργείται ένα γαλάκτωμα με νερό, μονομερές ακρυλονιτριλίου και επιφανειοδραστική ένωση, που διασκορπίζει το μονομερές στο νερό, χρησιμοποιούμενο εμπορικά για την παραγωγή πρόδρομων ενώσεων [64].
- Πολυμερισμός υδατικής διασποράς: Αυτή η μέθοδος παράγει σωματίδια πολυμερούς μικρής και ομοιόμορφης διαμέτρου, με μέση διάμετρο $3 \pm 1,5 \mu\text{m}$ [61].

Θερμική Σταθεροποίηση (Οξειδωση):

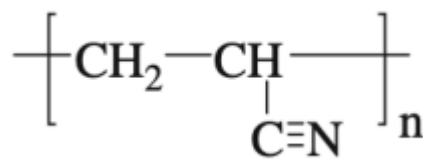
- Η διαδικασία αυτή είναι κρίσιμη για την παραγωγή ανθρακονημάτων υψηλής ποιότητας, διαρκώντας ώρες και απαιτώντας προσεκτικό έλεγχο της θερμοκρασίας και του χρόνου [3-13]. Οι ίνες θερμαίνονται σε φούρνο στους 240°C με οξυγόνο για κυκλοποίηση των ομάδων νιτριλίου και στους $200-300^\circ\text{C}$ για μετατροπή των κυανομάδων σε διπλό δεσμό, σχηματίζοντας δομή ανεμόσκαλας [65].

Ανθρακοποίηση:

- Οι ίνες θερμαίνονται στους $1200-1600^\circ\text{C}$ σε αδρανή ατμόσφαιρα (π.χ. άζωτο), όπου ετεροάτομα και ενώσεις απομακρύνονται ως πτητικά αέρια, δημιουργώντας μια δομή τυρβοστατικού γραφίτη. Το 50% του αρχικού βάρους μετατρέπεται σε ίνα άνθρακα, παρέχοντας υψηλή εφελκυστική αντοχή [15].

Γραφίτοποίηση:

- Στο τελικό στάδιο, οι ίνες θερμαίνονται στους $2500-3000^\circ\text{C}$ σε αδρανή ατμόσφαιρα αργού, βελτιώνοντας τον προσανατολισμό των γραφίτικών φύλλων και την ακαμψία της ίνας. Η διαδικασία αυτή βελτιώνει τον συνδυασμό της εφελκυστικής αντοχής με το μέτρο ελαστικότητας [16-17].



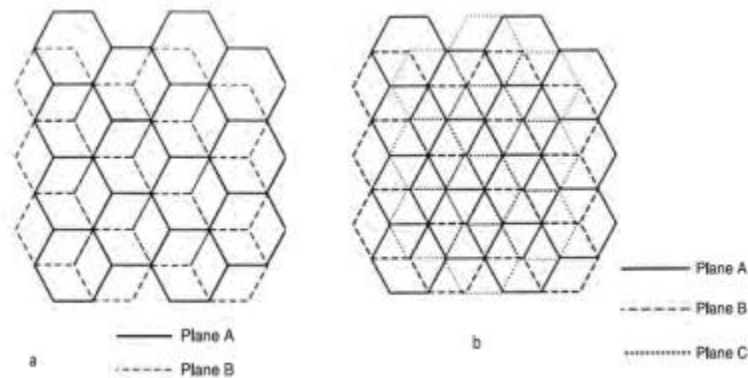
Εικόνα 9: Χημική δομή PAN

2.3 Διάμετρος και Δομή Ινών Άνθρακα

Οι ίνες άνθρακα έχουν διάμετρο που κυμαίνεται από 6 έως 10 μm και αποτελούνται από κρυσταλλίτες γραφίτη τύπου turbostatic, μια αλλοτροπική μορφή του άνθρακα. Σε έναν μονοκρυστάλλο άνθρακα, τα άτομα έχουν εξαγωνική διάταξη σε επίπεδα διατεταγμένα το ένα πάνω στο άλλο. Τα άτομα του κάθε

επιπέδου συνδέονται με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς, ενώ τα επίπεδα συνδέονται με αδύναμες ενώσεις VanderWaals, με την απόσταση μεταξύ των επιπέδων να είναι 0.335 nm.

Ο turbostatic γραφίτης μοιάζει με τον μονοκρυσταλλικό γραφίτη, αλλά οι επίπεδες στρώσεις του δεν παρουσιάζουν κανονική διάταξη στην κάθετη διεύθυνση και η απόσταση των επιπέδων είναι περίπου 0.34 nm. Για υψηλό μέτρο και αντοχή, οι επίπεδες στρώσεις του γραφίτη πρέπει να είναι διατεταγμένες κατά τη διεύθυνση του άξονα της ίνας. Οι κρυσταλλικές μονάδες είναι ανομοιόμορφα διατεταγμένες και παρουσιάζουν ασυνέχειες.



Εικόνα 10: Σχηματική αναπαράσταση των κρυσταλλικών δομών του γραφίτη α) εξαγωνική, β) ρομβοεδρική

Το μέτρο των ινών άνθρακα εξαρτάται από τον προσανατολισμό των επίπεδων στρώσεων, που καθορίζεται από τη διαδικασία κατασκευής. Για τη μελέτη των ινών άνθρακα χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές ανάλυσης ακτίνων Χ, περίθλασης ηλεκτρονίων, μικροσκοπίες και φασματοσκοπίες. Οι ίνες άνθρακα με βάση το PAN έχουν δομή που περιλαμβάνει στρώματα άνθρακα χωρίς τριδιάστατη τάξη, με κρυσταλλίτες τυχαίου προσανατολισμού στο κέντρο τους. Αυτή η δομή χαρακτηρίζεται ως «turbostaticός γραφίτης».

Οι ατέλειες στη δομή των ινών άνθρακα, όπως αυτές εντός των στρωμάτων ή ανάμεσα στα στρώματα, προκαλούν ελαττώματα στη στοιβάξη και μεγαλύτερες αποστάσεις πλέγματος, που μειώνουν την αντοχή της ίνας. Αυτές οι ατέλειες οδηγούν στη δημιουργία κενών που μειώνουν την αντοχή της ίνας [42], [50], [66].

2.4 Ιδιότητες Ινών Άνθρακα

Η τελική θερμοκρασία ανθρακοποίησης καθορίζει τις μηχανικές ιδιότητες των ινών άνθρακα. Για ίνες με βάση το PAN, η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνεται μέχρι περίπου τους 1500°C, ενώ σε ίνες από πίσσα η αντοχή αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας ανθρακοποίησης, αν και παραμένει χαμηλότερη από αυτή των ινών PAN. Το μέτρο ελαστικότητας αυξάνεται επίσης με τη θερμοκρασία ανθρακοποίησης, με ένα σημείο καμψής στους 600°C για τις ίνες PAN [67-68].

Η σχέση μεταξύ της αντοχής των ινών σε εφελκυσμό και της ποσότητας των προδρόμων ινών PAN είναι γραμμική [69]. Οι ίνες από πίσσα έχουν υψηλή πυκνότητα και το μέτρο ελαστικότητάς τους πλησιάζει αυτό του τέλειου γραφίτη (600-700 GPa) [70].

Η παραγωγή των πρόδρομων ινών επηρεάζει τις ιδιότητες των τελικών ινών άνθρακα. Οι ίνες από μεσοφασική πίσσα παρουσιάζουν καλύτερη δυνατότητα ελέγχου της δομής μέσω αλλαγών στον μοριακό

προσανατολισμό. Αντίθετα, οι ίνες με βάση το PAN παράγονται ευκολότερα και έχουν μεγαλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό [71].

Άλλες ιδιότητες των ινών άνθρακα, όπως η υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, η χημική αδράνεια, η βιοσυμβατότητα και η υψηλή διαπερατότητα σε ακτίνες X, τις καθιστούν χρήσιμες σε διάφορες εφαρμογές (Πίνακας 2) [18], [72-74].

Πίνακας 2: Ιδιότητες Ινών Άνθρακα

Material Type		Density (kg/m ³)	Tensile Strength (GPa)	Elastic Modulus (GPa)
Carbon Fibre	Standard	1760	3.53	230
	High Strength	1820	7.06	294
	High Modulus	1870	3.45	441

2.5 Εφαρμογές Ινών Άνθρακα

Οι ίνες άνθρακα βρίσκουν ευρεία χρήση σε επιδέσμους στον ιατρικό τομέα, συμβάλλοντας στην αποφυγή της δυσσομίας και στη μείωση της προσρόφησης των αναισθητικών. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται σε χειρουργικές μάσκες και στον καθαρισμό του αίματος. Στη βιοϊατρική, οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται ως εμφυτεύματα τενόντων και σε συνδέσμους στα γόνατα. Έχουν δοκιμαστεί σε πρόβατα και κουνέλια με θετικά αποτελέσματα, λόγω της βιοσυμβατότητάς τους. Επίσης, η ενίσχυση του φωσφορικού ασβεστίου με ίνες άνθρακα έχει δείξει θετικά αποτελέσματα στην αντικατάσταση οστών [75].

Στη βιομηχανία, οι ίνες άνθρακα που έχουν υποστεί οξείδωση χρησιμοποιούνται στον ρουχισμό εργασίας ως αντιαναφλεκτικά υλικά, προστατεύοντας τους εργαζομένους από σπινθήρες και τηγμένα μέταλλα. Επιπλέον, χρησιμοποιούνται στην μόνωση καλωδίων, αντέχοντας υψηλές θερμοκρασίες χωρίς να αναφλέγονται [75]. Στην αυτοκινητοβιομηχανία, οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται ως υλικά τριβής και μέσα ενίσχυσης σε φαινολικές ρητίνες για την αντικατάσταση του αμιάντου στην παραγωγή συμπλέκτη και φρένων. Τα υφάσματα ενεργού άνθρακα χρησιμοποιούνται σε αμυντικές εφαρμογές για πυρηνικά, βιολογικά και χημικά υλικά, όπως φίλτρα αναπνευστήρων και κλειστά συστήματα κλιματισμού. Επίσης, χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά υλικά για την ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων όπως ο χρυσός από υγρά απόβλητα [8], [75].

Στην αεροναυπηγική, οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται για πυροπροστασία, είτε στα καθίσματα των αεροσκαφών είτε ως μονωτικό υλικό μεταξύ της εξωτερικής επιφάνειας του αεροσκάφους και των πάνελ της καμπίνας, προσφέροντας προστασία από πυρκαγιά και υψηλή θερμική μόνωση. Χρησιμοποιούνται επίσης σε αεροσκάφη όπως το Eurofighter, όπου περίπου το 40% του βάρους της δομής αποτελείται από σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα [75]. Στην αεροδιαστημική, σύνθετα πολυμερή ενισχυμένα με ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται για την κατασκευή δομικών τμημάτων διαστημοπλοίων και κεραιών, προσφέροντας εξοικονόμηση βάρους και σταθερότητα σχήματος σε μεγάλες θερμοκρασιακές μεταβολές [76-77].

Οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται επίσης σε κυψέλες καυσίμων ως ηλεκτρόδια, βελτιώνοντας την απόδοσή τους και συμβάλλοντας στη μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική [8].

2.6 Επιφανειακή Τροποποίηση Ινών Άνθρακα

Η επιφανειακή τροποποίηση των ινών άνθρακα είναι κρίσιμη για τη βελτίωση της πρόσφυσης μεταξύ των ινών και της μήτρας στα σύνθετα υλικά. Οι διεπιφανειακές ιδιότητες των σύνθετων υλικών

ενισχυμένων με ίνες άνθρακα (CF) επηρεάζονται σημαντικά από τα χαρακτηριστικά της διεπιφάνειας. Η κακή σύνδεση μεταξύ της ίνας και της μήτρας οδηγεί σε μη αποτελεσματική μεταφορά φορτίου και υποβάθμιση των ιδιοτήτων του σύνθετου υλικού [23-25].

Η επιφανειακή τροποποίηση στοχεύει στην απομάκρυνση της λείας και χημικώς αδρανούς πολυμερικής στιβάδας που περιβάλλει την ίνα και στον εμπλουτισμό της επιφάνειας με χημικά λειτουργικές ομάδες, ενισχύοντας έτσι τη χημική αντιδραστικότητα της ίνας. Οι μέθοδοι τροποποίησης κατηγοριοποιούνται σε οξειδωτικές και μη οξειδωτικές [23-25]. Η οξείδωση μπορεί να πραγματοποιηθεί παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, οξυγόνου (O_2), όζοντος (O_3) ή διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) ως οξειδωτικά αέρια. Επίσης, χρησιμοποιούνται υγρά αντιδραστήρια όπως το νιτρικό και το υδροχλωρικό οξύ για την επιφανειακή οξείδωση των ινών άνθρακα. Η οξείδωση δημιουργεί ενεργές θέσεις στην επιφάνεια της ίνας που βελτιώνουν τη σύνδεση με τη μήτρα, ενισχύοντας τη μηχανική αντοχή του σύνθετου υλικού. Η επεξεργασία με πλάσμα περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση των ιόντων ή των ριζών με την επιφάνεια της ίνας, καθιστώντας την επιφάνεια εξαιρετικά ενεργή. Ανάλογα με τα χρησιμοποιούμενα αέρια, μπορούν να παραχθούν ελεύθερες ρίζες ή ιόντα που προκαλούν αποκοπή, σταυροδεσμούς ή αντιδράσεις οξείδωσης. Αυτή η μέθοδος είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για την εισαγωγή χημικών ομάδων στην επιφάνεια των ινών [26-27].

Παρά το υψηλό κόστος, οι ίνες άνθρακα είναι προτιμητέες για τη χρήση σε σύνθετα υλικά υψηλών επιδόσεων λόγω των ιδιοτήτων τους. Η επιφανειακή τροποποίηση αυξάνει τη χημική αντιδραστικότητα της ίνας, επιτρέποντας καλύτερη πρόσφυση στη μήτρα και βελτίωση των συνολικών ιδιοτήτων του σύνθετου υλικού. Ωστόσο, η αφαίρεση της πολυμερικής επίστρωσης μπορεί να υποβαθμίσει τις μηχανικές ιδιότητες των ινών, κάτι που καθιστά απαραίτητη τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας τροποποίησης [78].

Οι κύριες βελτιώσεις που επιφέρει η επιφανειακή τροποποίηση περιλαμβάνουν:

- Αύξηση της υγρής διασποράς των ινών στη μήτρα.
- Ανάπτυξη δυνάμεων vanderWaals που επιτρέπουν στα μόρια της μήτρας να αλληλεπιδρούν με το μοριακό δίκτυο της ίνας.
- Ενίσχυση της μηχανικής σύνδεσης μέσω δημιουργίας πορώδους επιφάνειας.
- Αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας για καλύτερη χημική σύνδεση με τη ρητίνη της μήτρας.
- Χρήση λεπτού παράγοντα σύζευξης που λειτουργεί ως γέφυρα σύνδεσης μεταξύ μήτρας και ίνας [79], [80], [81].

2.7 Sizing

Το sizing είναι μια λεπτή, πολυμερική επίστρωση που εφαρμόζεται στις ίνες άνθρακα κατά τη διαδικασία παραγωγής τους. Αυτή η επίστρωση προστατεύει τα νήματα κατά τον χειρισμό και την επεξεργασία τους, ενώ οι εμπορικά διαθέσιμες ίνες είναι επιφανειακά επικαλυμμένες με διάλυμα ή γαλάκτωμα πολυμερικών συστατικών [8]. Η διαδικασία αυτή βελτιώνει τις ιδιότητες των ινών, όπως την προστασία και τον προσανατολισμό τους, καθώς και την ικανότητα διαβροχής τους, επιτρέποντας την καλύτερη επεξεργασία και ενσωμάτωσή τους σε σύνθετα υλικά [82]. Οι συνθέσεις sizing μπορεί να περιέχουν παράγοντες σύζευξης, λιπαντικά και παράγοντες δημιουργίας φιλμ, και κάθε εταιρεία παραγωγής μπορεί να δημιουργεί μοναδικές φόρμουλες για να επιτύχει τις επιθυμητές ιδιότητες των ινών [28-34].

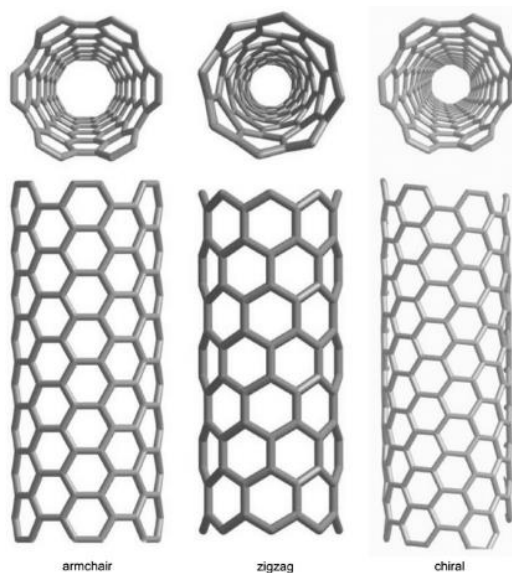
Οι πολυμερικές επιστρώσεις είναι συνήθως εποξικές ή θερμοπλαστικές και μπορεί να περιέχουν συστατικά που βελτιώνουν την προστασία από χημική διάβρωση, την αδιαβροχοποίηση και τη θερμική σταθερότητα. Η τελική επίστρωση μπορεί να είναι μικρή σε ποσότητα, καλύπτοντας μόλις το 0,5% έως

5% του βάρους της ίνας, αλλά παίζει σημαντικό ρόλο στην προστασία των ινών και στην ενίσχυση της πρόσφυσης μεταξύ της ίνας και της μήτρας, όπως και στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων υλικών [8].

Η διαδικασία sizing συχνά περιλαμβάνει τη χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών, που είναι ενώσεις που μειώνουν την επιφανειακή τάση και διευκολύνουν τη διαβροχή και τη διασπορά. Αυτές οι ουσίες είναι συνήθως οργανικές και αμφίφιλες, περιέχοντας τόσο υδρόφοβες όσο και υδρόφιλες ομάδες, γεγονός που τους επιτρέπει να λειτουργούν ως διαβρεκτικά ή διασκορπιστικά [83]. Επιπλέον, οι πλαστικοποιητές αυξάνουν την πλαστικότητα των πολυμερών, βελτιώνοντας την ευκαμψία και την αντοχή των υλικών, ενώ οι αντιαφριστικοί παράγοντες μειώνουν τον σχηματισμό αφρού σε βιομηχανικές διεργασίες [84].

Η προσθήκη νανοσωματιδίων, όπως νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) και φύλλων γραφενίου (FLG), στις πολυμερικές επιστρώσεις μπορεί να βελτιώσει τις μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών. Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι σωληνοειδή μόρια με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και υψηλή θερμική αγωγιμότητα, ενώ το γραφένιο είναι γνωστό για την υψηλή του αντοχή και την εξαιρετική θερμική αγωγιμότητα [35-38]. Η προσθήκη αυτών των νανοσωματιδίων βελτιώνει την πρόσφυση μεταξύ των ινών και της μήτρας, μέσω μηχανικών, ηλεκτροστατικών και χημικών δεσμών, και προάγει την ενίσχυση των σύνθετων υλικών [45-48].

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι σωληνοειδή μόρια άνθρακα, των οποίων οι δύο διαστάσεις ανήκουν στη νανοκλίμακα και προέρχονται από την ιδεατή αναδίπλωση φύλλων γραφίτη. Οι πολλαπλού τοιχώματος νανοσωλήνες αποτελούν συνάθροιση ομοαξονικών νανοσωλήνων απλού τοιχώματος. Ανάλογα με τον τρόπο αναδίπλωσης του φύλλου γραφίτη μπορεί να προκύψουν νανοσωλήνες άνθρακα διαφορετικής δομής. Στις δύο ακραίες περιπτώσεις αναδίπλωσης προκύπτουν οι δομές που παρουσιάζονται στην [Εικόνα 11](#).



Εικόνα 11: Δομές CNTs'

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) παρουσιάζουν υψηλές ελκτικές δυνάμεις VanderWaals στις επιφάνειές τους, της τάξης των 500 eV/μm, γεγονός που οδηγεί στη φυσική τους εμπλοκή και στο σχηματισμό συσσωματωμάτων όταν έρχονται σε επαφή με διάφορους διαλύτες [39-41]. Αυτό δημιουργεί προκλήσεις στην ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων σε συνεχείς μήτρες, καθώς η ομοιογενής διασπορά

τους είναι κρίσιμη για την πλήρη αξιοποίηση των ιδιοτήτων τους, ειδικά σε νανοσυνθετικά υλικά [83-90].

Η διασπορά των νανοσωματιδίων επιτυγχάνεται μέσω φυσικών, χημικών μεθόδων ή συνδυασμού αυτών. Οι φυσικές μέθοδοι, όπως η χρήση υπερήχων, αποδεικνύονται πιο αποτελεσματικές στη διάσπαση των αλληλεπιδράσεων VanderWaals και στην παραγωγή ομοιογενών αιωρημάτων νανοσωματιδίων [41], [91-96]. Έρευνες, όπως αυτές του Grossiord και του Yu, επιβεβαιώνουν ότι η αύξηση της υπερηχητικής ενέργειας βελτιώνει τη διασπορά των νανοσωματιδίων, ωστόσο υπάρχει ένα όριο πέρα από το οποίο η ενέργεια γίνεται αναποτελεσματική [41], [97-99].

Η υπερβολική υπερήχηση μπορεί να προκαλέσει θραύση των νανοσωματιδίων, επηρεάζοντας τις μηχανικές τους ιδιότητες, γι' αυτό είναι σημαντικός ο έλεγχος της έντασης της υπερηχητικής επεξεργασίας [84]. Για να αποτραπεί η επανασυσσώματωση των νανοσωματιδίων μετά τη διασπορά τους, απαιτείται χημική τροποποίηση του διαλύματος ή των ίδιων των νανοσωματιδίων [100-104].

Οι επιφανειοδραστικές ουσίες είναι βασικές για την πρόληψη της επανασυσσώματωσης και για τη βελτίωση της διαβρεξιμότητας των νανοσωματιδίων. Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να προσροφήσουν τις επιφανειοδραστικές ουσίες είτε στα πλευρικά τοιχώματα είτε στα άκρα τους μέσω διαφόρων μηχανισμών σύνδεσης [29-31]. Η σωστή επιλογή και η συγκέντρωση των επιφανειοδραστικών ουσιών είναι κρίσιμη για την αποτελεσματική διασπορά των νανοσωματιδίων, μελετώντας διάφορες διαμορφώσεις και αναλογίες [32-34], [90], [105-112].

Η βελτίωση της ομοιογένειας του αιωρήματος νανοσωματιδίων επιτυγχάνεται με τη χρήση υψηλότερων συγκεντρώσεων επιφανειοδραστικών ουσιών, ωστόσο, η υπερβολική συγκέντρωση μπορεί να καταστήσει ακατάλληλη τη χρήση των νανοσωματιδίων σε σύνθετα υλικά [86], [113-115]. Συνεπώς, η βέλτιστη διασπορά απαιτεί χαμηλές συγκεντρώσεις επιφανειοδραστικών ουσιών και την αποφυγή της υπερβολικής υπερήχησης που μπορεί να προκαλέσει σύντμηση των νανοσωματιδίων.

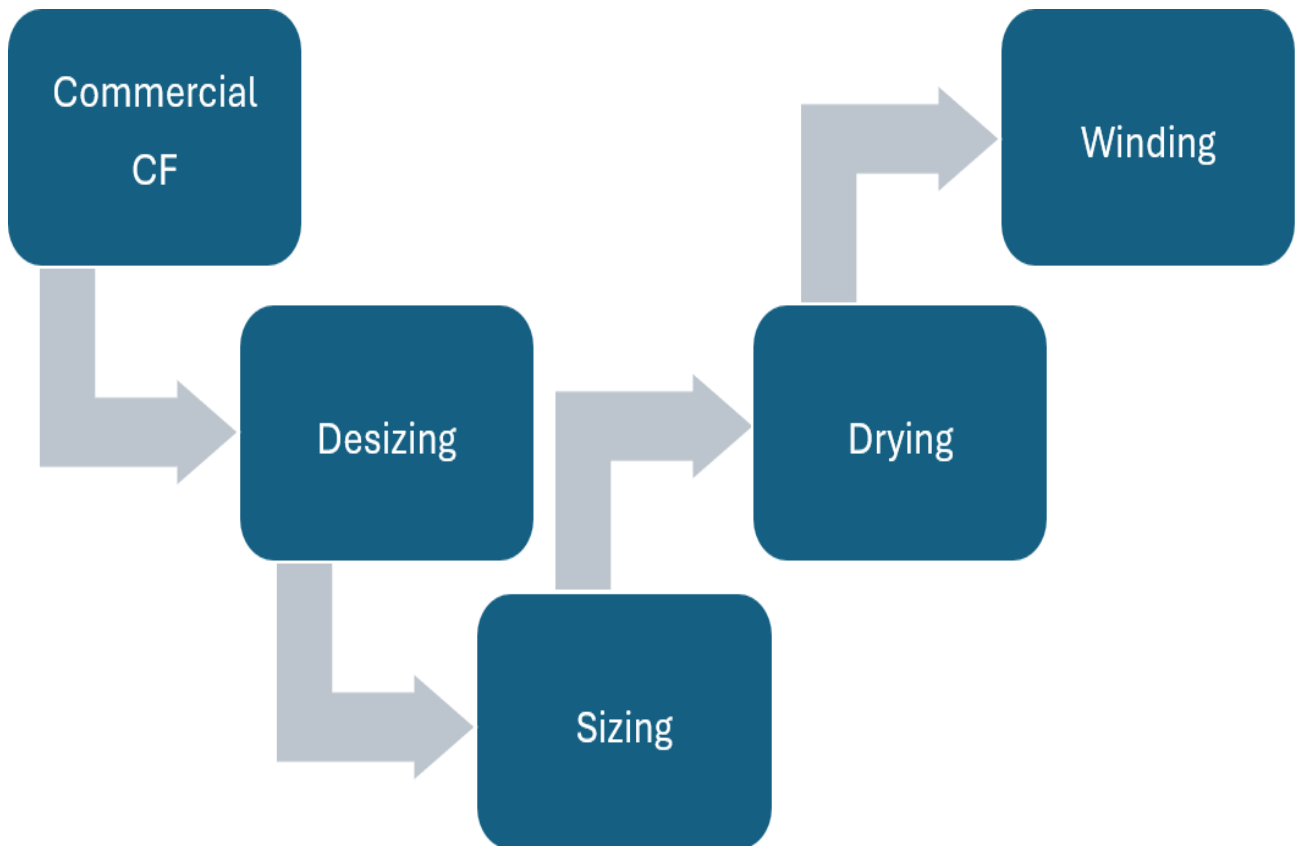
Το sizing που καλύπτει τις ίνες άνθρακα μπορεί να αφαιρεθεί με διάφορες τεχνικές. Μια συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι η εμβάπτιση των ινών σε ακετόνη για μεγάλο χρονικό διάστημα ή η χρήση της εκχύλισης Soxhlet. Ωστόσο, η εκχύλιση με διαλύτες μπορεί να μην είναι πάντα πλήρως αποτελεσματική στην απομάκρυνση του sizing. Επιπλέον, η χρήση οργανικών διαλυτών μπορεί να δημιουργήσει προβλήματα, όπως η εμφάνιση δυνητικά εκρηκτικών και επιβλαβών ατμοσφαιρών, και το υψηλό κόστος της διαδικασίας σε σχέση με την αποτελεσματικότητά της.

Άλλες τεχνικές περιλαμβάνουν τη θερμική επεξεργασία σε ατμοσφαιρικό αέρα μέσω ειδικών φούρνων, τη χρήση υπέρυθρης ακτινοβολίας ή την πυρόλυση του sizing σε ατμόσφαιρα αζώτου στους 600°C. Η θερμική επεξεργασία στον αέρα ή το άζωτο γενικά προτιμάται για την απομάκρυνση του sizing, καθώς αποδεικνύεται πιο αποτελεσματική.

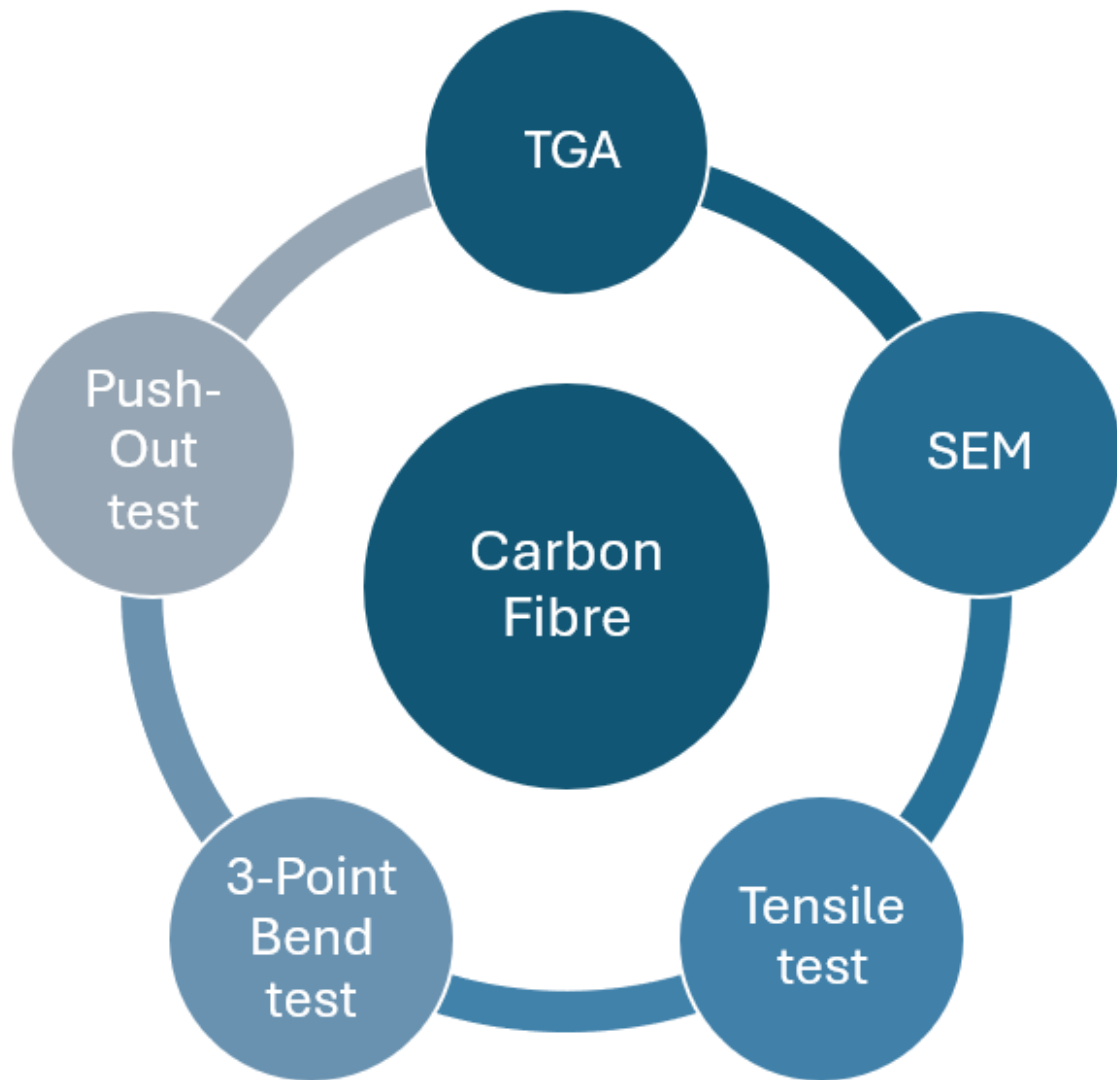
ΣΚΟΠΟΣ

Στη διπλωματική αυτή εργασία, εξετάστηκε ο σχεδιασμός και η εγκατάσταση μιας πιλοτικής γραμμής ίνας άνθρακα, με σκοπό τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των ίνων μέσω της χρήσης διαλυμάτων sizing. Η διαδικασία ανάπτυξης της γραμμής περιλάμβανε την ψηφιοποίηση και κατασκευή των κυρίων τμημάτων, την εφαρμογή της σε παραγωγικό επίπεδο και την εκτενή δοκιμή των συνθηκών sizing για την επίτευξη ιδανικής παραγωγικότητας. Η μελέτη και τα αποτελέσματα αυτής της προσπάθειας απόδειξαν την κρίσιμη σημασία των νανοτεχνολογιών στην παραγωγή υλικών υψηλών επιδόσεων.

Ο χαρακτηρισμός των δοκιμών έγινε με τις αναλύσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM), θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) και contact angle. Η επιτυχία τους ερευνήθηκε μέσω του 3-point bend, tensile και push-out test.



Σχήμα 1: Πορεία επεξεργασίας της commercial ίνας άνθρακα στην πιλοτική γραμμή



Σχήμα 2: Αναλύσεις και tests που πραγματοποιήθηκαν για την εύρεση των ιδανικών συνθηκών

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

3.1 Υλικά

Στην παρούσα μελέτη, χρησιμοποιήθηκαν ίνες άνθρακα 6k CF (Toray, ΗΠΑ). Οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των ινών άνθρακα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3 παρακάτω:

Πίνακας 3: Τεχνικές πληροφορίες για Torayca T700S

	TORAYCA T700S
Tensile Strength (MPa)	4.900
Tensile Modulus (GPa)	230
Strain (%)	2.1
Density (g/cm ³)	1.80
Filament Diameter (μm)	7 μm

Για το sizing των ινών άνθρακα χρησιμοποιήθηκε το εμπορικό διάλυμα sizing Hydrosize® HP2-06 (Michelman, Βέλγιο) (Πίνακας 4), με ή χωρίς προσθήκη νανοσωματιδίων (CNTs και FLG). Το HP2-06 είναι ένα ανιοντικό/μη ιοντικό υδατικό φαινοξύ που είχε σχεδιαστεί για χρήση ως παράγοντας sizing ίνας που βελτίωσε τη συμβατότητα μεταξύ των ινών και της μήτρας, επιφέροντας καλύτερη μηχανική απόδοση των συνθέτων. Η προσθήκη νανοϋλικών είχε θετική επίδραση σε αυτές τις ιδιότητες, λόγω της ενσωμάτωσης νανοσωματιδίων τα οποία δημιούργησαν περιοχές συγκέντρωσης τάσεων και οδήγησαν σε πρόσθετη απορρόφηση ενέργειας [117].

Πίνακας 4: Τεχνικό φύλλο Michelman's Hydrosize® HP2-06

Physical Properties	
pH	6.5 – 8.5
Emulsifier Charge	Amine dispersed
Percent Non-Volatile (%)	24.5-26.5
Recommended pH Range	6.5-8.5
Brookfield Viscosity Range (cps)	< 2000
Appearance	White emulsion

Τα CNTs και FLGs που ενσωματώθηκαν στα διαλύματα sizing, παρέχονταν από την Haydale Ltd (Ηνωμένο Βασίλειο). Η διαδικασία HDPlas της Haydale είναι μια τεχνολογία πλάσματος χαμηλής πίεσης που χρησιμοποιείται για τη λειτουργική τροποποίηση της επιφάνειας των CNTs και των FLG. Χρησιμοποιεί ιονισμένα αέρια όπως O₂, N₂ και NH₃ (πλάσμα) χωρίς χημικά αντιδραστήρια, προσθέτοντας λειτουργικές ομάδες στα υλικά για να βελτιώσει τη διασπορά τους και τη συμβατότητά τους σε σύνθετες μήτρες. Αυτό επιτρέπει τη βελτίωση ιδιοτήτων όπως η χημική σταθερότητα, η αγωγιμότητα και η πρόσφυση, προσφέροντας ελεγχόμενες και προσαρμοσμένες λύσεις για βιομηχανικές εφαρμογές.

Για την αξιολόγηση της συνάφειας ίνας-ρητίνης, χρησιμοποιήθηκε το εποξειδικό σύστημα SR1710/SD8822 από την Fibremax Composites (Ελλάδα) (Πίνακας 5). Το SR1710/SD8822 είναι ένα εποξειδικό σύστημα που σκληραίνει στους 25 °C για 24 ώρες και για την ολοκλήρωση της σκλήρυνσης παραμένει στους 40 °C για επιπλέον 24 ώρες.

Πίνακας 5: Τεχνικό φύλλο εποξειδικού συστήματος SR1710 Injection/SD8822

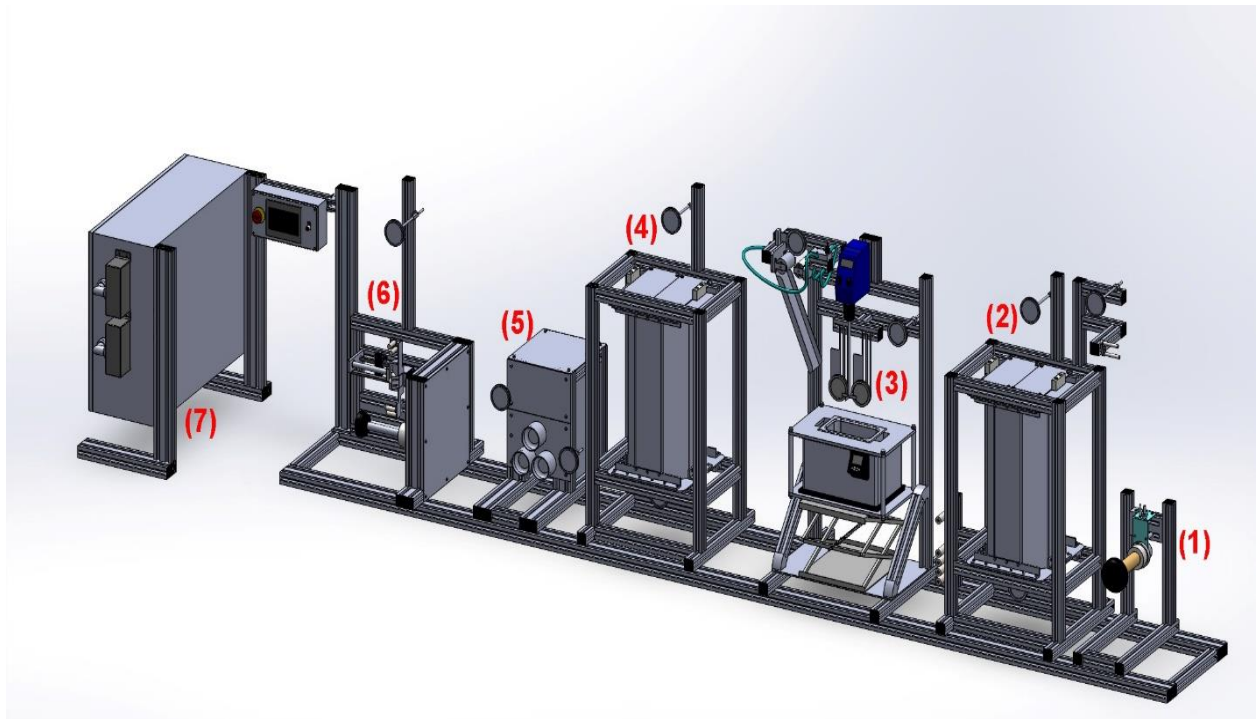
Technical Properties	
<i>Modulus of elasticity (GPa)</i>	3.65
<i>Elongation at break (%)</i>	2.2
<i>Flexural Strength (MPa)</i>	115
<i>Charpy impact strength (KJ/m²)</i>	17
<i>Shear Strength (MPa)</i>	53
<i>Tg (°C)</i>	67
<i>Tensile Strength (MPa)</i>	70

Αυτά τα τεχνικά στοιχεία και οι μεθοδολογίες εξετάστηκαν περαιτέρω στην εργασία για να κατανοηθούν οι επιδράσεις των διαφορετικών νανοσωματιδίων και επεξεργασιών στις μηχανικές ιδιότητες των ινών άνθρακα.

3.2 Σχεδιασμός και περιγραφή της πιλοτικής γραμμής

Στη βιομηχανία, η διαδικασία του sizing ινών άνθρακα είναι συνήθως συνεχής, γεγονός που απαιτούσε τον σχεδιασμό μιας πιλοτικής γραμμής sizing η οποία υπάκουε σε αυτήν την απαίτηση. Το πρώτο βήμα ήταν η εύρεση και ο σχεδιασμός των κυρίων τμημάτων της γραμμής. Στη συνέχεια, σε συνεργασία με την IZUMI International, μια εταιρεία με εμπειρία στην κατασκευή αντίστοιχων γραμμών, πραγματοποίησε την κατασκευή της γραμμής. Έπειτα, τα τμήματα ψηφιοποιήθηκαν με τη χρήση του SolidWorks, ένα σύστημα CAD που προσφέρει αυτοματοποιημένα εργαλεία σχεδιασμού προϊόντων. Τέλος, προτάθηκε ένα μοντέλο που περιελάμβανε όλα τα κύρια τμήματα και τα επιπλέον μέρη που απάρτιζαν τη γραμμή sizing (Εικόνα 12).

Για το κεντρικό πλαίσιο, στο οποίο τοποθετήθηκαν αυτά τα τμήματα, επιλέχθηκε το αλουμίνιο λόγω της σχετικά χαμηλής του τιμής, της καλής αντοχής και του χαμηλού βάρους του, παρέχοντας ένα ιδανικό δομικό στήριγμα για τη γραμμή sizing. Για τα τμήματα της γραμμής, το ανοξείδωτο ατσάλι αποδείχθηκε ως το υλικό επιλογής, καθώς εξυπηρετούσε πολλαπλούς σκοπούς. Οι αντιδιαβρωτικές του ιδιότητες είναι ιδιαίτερα σημαντικές ειδικά σε περιοχές που βρέχονται από υδατικά διαλύματα sizing. Επιπλέον, το συγκεκριμένο υλικό διευκόλυνε την ομαλή κίνηση των ινών μέσω των rollers χωρίς να προκαλείται διάβρωση. Τα εσωτερικά μέρη των φούρνων κατασκευάστηκαν από κεραμικό υλικό, το οποίο επιλέχθηκε για την αντοχή του σε υψηλές θερμοκρασίες και την εκδήλωση χαμηλού συντελεστή θερμικής διαστολής, καθιστώντας το κατάλληλο για τις απαιτητικές συνθήκες της διαδικασίας sizing. Όσον αφορά την εγκατάσταση των τμημάτων, διατηρήθηκαν επαρκείς αποστάσεις μεταξύ τους με σκοπό την διευκόλυνση των χρηστών για τον χρόνο που εργαζόντουσαν στη γραμμή.



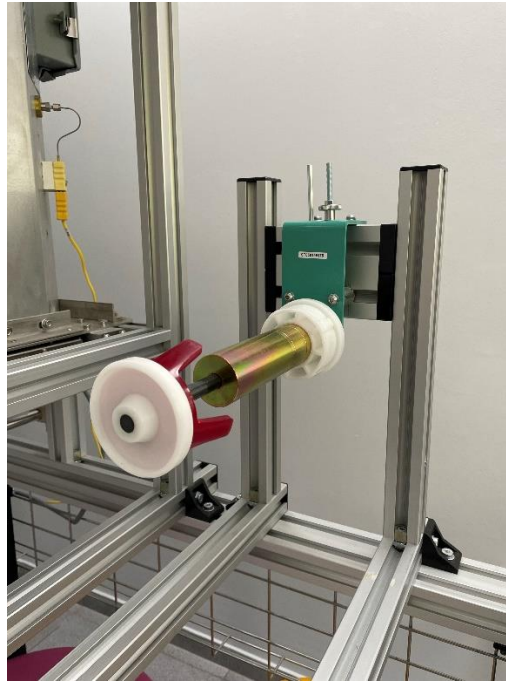
Εικόνα 12: Η πιλοτική γραμμή sizing στο SolidWorks



Εικόνα 13: Πιλοτική γραμμή sizing ίνας άνθρακα

Η γραμμή sizing ίνας άνθρακα περιλαμβάνει τις ακόλουθες λειτουργικές μονάδες:

1. **Βάση καρουλιού ίνας άνθρακα:** Ο ρόλος της είναι να συγκρατεί και να τροφοδοτεί την ίνα που είναι τοποθετημένη στη μονάδα sizing και σε συνεργασία με τη μονάδα περισυλλογής, να εφαρμόζει και να συντηρεί την απαιτούμενη τάση.



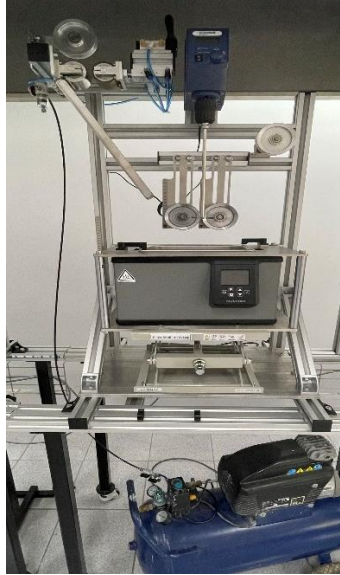
Εικόνα 14: Βάση καρουλιού στο sizing line

2. **Φούρνος de-sizing:** Είναι υπεύθυνος για την αφαίρεση της ήδη υπάρχουσας επικάλυψης sizing από την εμπορική ίνα. Το λειτουργικό εύρος θερμοκρασίας είναι μεγάλο και καλύπτει θερμοκρασίες από 300°C έως 600°C, επιτρέποντας στον χρήστη να αφαιρέσει κάθε ανεπιθύμητη επίστρωση.



Εικόνα 15: Φούρνος de-sizing στο sizing line

3. **Λουτρό sizing:** Αποτελείται από κυλινδρικά rollers τα οποία δρουν σαν οδηγοί, το λουτρό, rollers συμπίεσης και τέλος ένα σύστημα ανάδευσης. Τα rollers καθοδηγούν την ίνα μέσα από το λουτρό, όπου ένα διάλυμα (συνήθως υδατικό) επικαλύπτει την ίνα. Ο αναδευτήρας είναι βυθισμένος στο διάλυμα για να αποτρέπει την ιζηματογένεση. Στη συνέχεια, τα rollers συμπίεσης αφαιρούν το πλεονάζον διάλυμα από την ίνα ώστε να επιτευχθεί μια ομοιόμορφη επίστρωση [80].



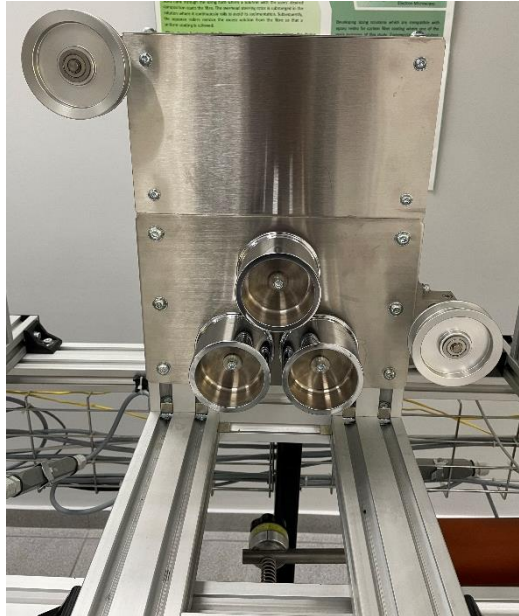
Εικόνα 16: Λουτρό στο sizing line

4. **Φούρνος ξήρανης:** Καθώς η ίνα περνά από τα rollers συμπίεσης και αφαιρείται το περίσσιο sizing, ο φούρνος εξατμίζει τον εναπομείναντα διαλύτη και στερεοποιεί ελαφρώς το sizing γύρω από την ίνα. Η θερμοκρασία δεν υπερβαίνει τους 300 °C, για να διασφαλιστεί ότι το sizing παραμένει ακέραιο. Αυτή η διαδικασία ελαττώνει τις πιθανότητες μπλεξιματος της ίνας κατά τη διάρκεια του τυλίγματος της και εξασφαλίζει πως η ίνα δε θα διατηρήσει κυλινδρικό σχήμα κατά την αποτύλιξή της (αυτό το φαινόμενο συναντάται όταν η εμβαπτισμένη ίνα δεν στεγνώνει επαρκώς στον φούρνο αλλά στο καρούλι περισυλλογής).



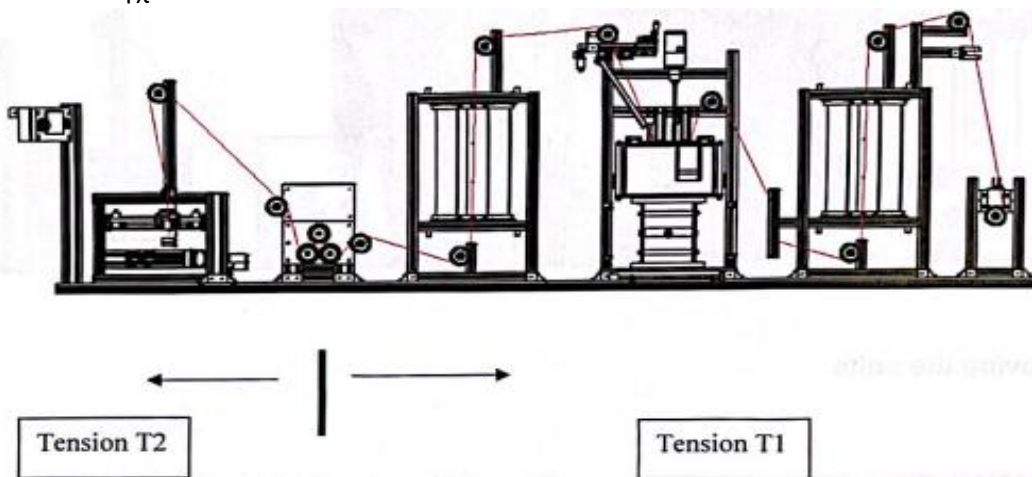
Εικόνα 17: Φούρνος ξήρανης στο sizing line

5. **Σύστημα τροφοδοσίας:** Χρησιμοποιείται για να τραβήξει την ίνα από το καρούλι που είναι τοποθετημένο στην αρχική βάση. Η ταχύτητά του ρυθμίζεται από τον χρήστη στον πίνακα ελέγχου. Είναι ένας κρίσιμος παράγοντας, καθώς επηρεάζει τον ρυθμό παραγωγής και ελέγχει τον χρόνο παραμονής της ίνας στους δύο φούρνους.

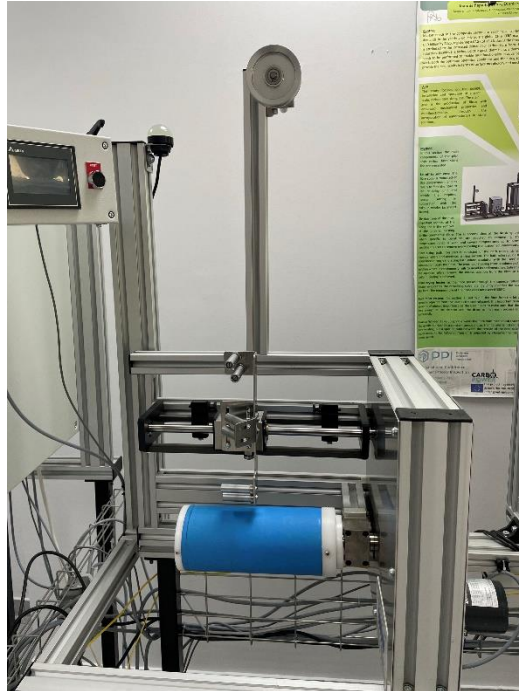


Εικόνα 18: Σύστημα τροφοδοσίας στο sizing line

6. **Καρούλι περισυλλογής:** Συλλέγει την ίνα με ένα mechanical traverse system του οποίου ο άξονας κινείται από έναν κινητήρα σταθερής ροπής. Δεν απαιτείται υψηλή τάση για το τύλιγμα της ίνας, αλλά πρέπει να τηρηθεί συγκεκριμένη αναλογία μεταξύ της τάσης εισόδου και εξόδου των rollers τροφοδοσίας. Η τάση στο σημείο εισόδου του κυλίνδρου (T1) και η τάση στην έξοδο του κυλίνδρου (T2) πρέπει να βρίσκονται σε μια σχέση τέτοια που να μην υπερβαίνει το 6. Αυτό σημαίνει πως για να διατηρηθεί η σωστή τάση και να αποφευχθεί η υπερβολική τάση ή χαλάρωση της ίνας, η αναλογία μεταξύ των δύο τάσεων δεν πρέπει να ξεπερνά αυτόν τον συντελεστή 6. Αν το T1 ή το T2 είναι πολύ μεγαλύτερο από το άλλο, μπορεί να προκληθούν προβλήματα στην ίνα ή στη διαδικασία της τύλιξης. Η τάση ρυθμίζεται αλλάζοντας τη ροπή στον πίνακα ελέγχου.



Εικόνα 19: Τάσεις εισόδου και εξόδου στην γραμμή sizing [118]



Εικόνα 20: Καρούλι περισυλλογής στο sizing line

7. **Μονάδα ελέγχου ισχύος:** Παρέχει ηλεκτρικό ρεύμα σε ολόκληρη τη γραμμή.



Εικόνα 21: Μονάδα ελέγχου ισχύος στο sizing line

3.3 Διερεύνηση παραμέτρων

Ένα από τα πιο κρίσιμα σημεία αυτής της μελέτης ήταν ο προσδιορισμός των παραμέτρων που βελτιστοποίησαν τη διαδικασία παραγωγής. Για την επίτευξη αυτού, πραγματοποιήθηκαν πολυάριθμες δοκιμές με σκοπό τον εντοπισμό αυτών των βέλτιστων συνθηκών, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6: Παράμετροι που εξετάστηκαν

	Φούρνοι		Διαλύματα Sizing		Σύστημα Περισυλλογής
	De-sizing	Ξήρανσης	Συγκέντρωση Στερεών	Συγκέντρωση Νανοσωματιδίων	Ταχύτητα Λειτουργίας
Παράμετροι προς Εξέταση	Θερμοκρασία (°C)	Θερμοκρασία (°C)	Περιεκτικότητα Νανοσωματιδίων/Στερεών (%wt)	Weight ratio (%wt)	Χρόνος παραμονής στους φούρνους (min)

- **De-sizing**

Κάθε εμπορικά διαθέσιμη ίνα άνθρακα επικαλύπτεται με ένα εργοστασιακό sizing για την προστασία της από ζημιές κατά τη μεταφορά, για την ευκολία χειρισμού της κατά τη λειτουργία και για την ήπια ενίσχυση της πρόσφυσης μεταξύ ίνας και ρητίνης. Για την αξιολόγηση των νέων διαλυμάτων sizing που αναπτύχθηκαν σε αυτή τη μελέτη, έπρεπε να αφαιρεθεί αυτή η επικάλυψη. Η θερμοκρασία του φούρνου και η ταχύτητα λειτουργίας της γραμμής διερευνήθηκαν εκτενώς. Επιλέχθηκαν έξι διαφορετικές θερμοκρασίες για την πλήρη αφαίρεση της εμπορικής επικάλυψης ινών άνθρακα, από 350°C έως 600°C με βήμα 50°C, ενώ οι δοκιμαστικές ταχύτητες λειτουργίας που ελέγχθηκαν ήταν 0.2, 1 και 2 m/min.

- **Drying**

Ένας άλλος κρίσιμος παράγοντας είναι η αποτελεσματική ξήρανση της νέας επικαλυμμένης ίνας. Με παρόμοια μέθοδο με αυτή του de-sizing, δοκιμάστηκαν τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (200, 250, 300°C) και ταχύτητες λειτουργίας (0.2, 1, 2 m/min).

- **Solid content concentration**

Τα διαλύματα sizing που δημιουργήθηκαν για αυτή τη μελέτη ήταν water dispersions με στερεά (στερεά HP2-06 με CNTs και/ή FLGs). Βασισμένοι στη βιβλιογραφία [71], [118-119] καθώς και σε προηγούμενα αποτελέσματα. Εξετάστηκαν συγκεντρώσεις νανοϋλικών σε συγκέντρωση 0.05, 0.1 και 0.25% wt με συνολική περιεκτικότητα στερεών (στερεά HP2-06 + CNTs/FLGs) 1, 2.5 και 5% wt. Για την παραγωγή των υδατικών διαλυμάτων με HP2-06 και CNTs, έπρεπε να προστεθούν επιφανειοδραστικές ουσίες και να υπάρξει επεξεργασία υπερήχου.

Ο στόχος ήταν να προσδιοριστεί η συγκέντρωση των στερεών (χωρίς νανοϋλικά) που είχε την πιο ομοιόμορφη κατανομή στην επιφάνεια της ίνας.

- **Nanoenhanced sizings**

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, εξετάστηκαν δύο διαφορετικά νανοϋλικά: τα FLGs και CNTs, σε διαφορετικές αναλογίες βάρους (0.05, 0.1 και 0.25% wt) με διάφορες τροποποιήσεις (τροποποίηση με πλάσμα με O₂, N₂ και NH₃), οδηγώντας σε 18 διαλύματα. Τα κριτήρια επιλογής εστίασαν στη μορφολογία της επιφάνειας, στην πρόσφυση ίνας και πολυμερικής μήτρας καθώς και στις μηχανικές ιδιότητες. Τα διαλύματα αυτά εξετάστηκαν για τον προσδιορισμό εκείνου που θα προσφέρει την καλύτερη συνολική απόδοση και αντοχή.

3.4 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

1. Scanning Electron Microscopy (SEM):

Το SEM είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται για την απεικόνιση της επιφάνειας δειγμάτων με υψηλή ανάλυση. Λειτουργεί μέσω μιας δέσμης ηλεκτρονίων που σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος, δημιουργώντας αλληλεπιδράσεις με τα άτομα στην επιφάνεια. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις παράγουν δευτερεύοντα ηλεκτρόνια, τα οποία συλλέγονται και μετατρέπονται σε εικόνα. Το SEM επιτρέπει την παρατήρηση της επιφάνειας των υλικών σε μικρο και νανοκλίμακα, παρέχοντας πληροφορίες για τη

μορφολογία και τη σύνθεση τους. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται ευρέως σε πολλούς τομείς, όπως η επιστήμη των υλικών, η βιολογία και η μηχανική, καθώς προσφέρει εικόνες με υψηλή ευκρίνεια. Η μελέτη για την αξιολόγηση των παραμέτρων για τα διαφορετικά διαλύματα sizing (solid content/nanomaterial type) στην επιφάνεια των ανθρακονημάτων περιελάμβανε τη χρήση ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου FEI Quanta 650 FEG SEM (FEI, ΗΠΑ), επιτυγχάνοντας μεγεθύνσεις έως και x10000. Με αυτό τον τρόπο μελετήθηκαν οι επιφάνειες των ινών για κάθε διάλυμα.

2. Thermogravimetric analysis (TGA):

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (TGA) είναι μια τεχνική που αξιολογεί τη μεταβολή της μάζας ενός δείγματος καθώς θερμαίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Το βασικό μέρος του εξοπλισμού είναι ένας ακριβής ζυγός μέσα σε φούρνο, γνωστός και ως θερμοζυγός (Thermobalance).

Η TGA χρησιμοποιείται κυρίως για την ανάλυση της θερμικής διάσπασης και της θερμικής σταθερότητας των υλικών υπό διάφορες συνθήκες θέρμανσης. Επίσης, επιτρέπει τη μελέτη των φυσικοχημικών αντιδράσεων που συμβαίνουν κατά τη θέρμανση του δείγματος. Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, το δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενες συνθήκες (π.χ., ατμόσφαιρα αερίου, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, τελική θερμοκρασία), ενώ καταγράφεται συνεχώς το βάρος του, η θερμοκρασία και ο χρόνος. Από τα δεδομένα της TGA μπορούν να εξαχθούν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη θερμοκρασία στην οποία συμβαίνει μια αντίδραση (δυναμική καταπόνηση), το χρόνο της αντίδρασης (ισοθερμοκρασιακή καταπόνηση), την κινητική των αντιδράσεων διάσπασης και τις ποσότητες των υλικών που αντιδρούν.

Οι κύριες παράμετροι που πρέπει να ληφθούν υπόψη στην ανάλυση TGA περιλαμβάνουν τον ρυθμό θέρμανσης του δείγματος, τις αρχικές και τελικές θερμοκρασίες, τον χρόνο ισοθερμοκρασιακής καταπόνησης, το αέριο περιβάλλον και την ποσότητα του δείγματος. Ένας σύγχρονος αναλυτής TG περιλαμβάνει ζυγό, φούρνο και σύστημα ελέγχου των παραμέτρων επεξεργασίας δεδομένων.

Τα συμπεράσματα από τις αναλύσεις TGA βασίζονται στη μελέτη των θερμογραφημάτων TG, τα οποία δείχνουν τη μεταβολή του βάρους του δείγματος σε σχέση με τη θερμοκρασία ή τον χρόνο ανάλυσης. Ένα σημαντικό εργαλείο για την ερμηνεία αυτών των γραφημάτων είναι η πρώτη παράγωγος της καμπύλης βάρους, γνωστή ως DTG, που δείχνει τον ρυθμό μεταβολής του βάρους κατά τη θέρμανση. Αυτή η καμπύλη βοηθά στην ανάλυση επικαλυπτόμενων θερμικών αντιδράσεων.

Από τη μελέτη των TG γραφημάτων προκύπτουν βασικές πληροφορίες σχετικά με τη θερμική συμπεριφορά των υλικών, όπως η θερμοκρασία έναρξης, η θερμοκρασία λήξης και ο μέγιστος ρυθμός μεταβολής του βάρους. Για τον προσδιορισμό των θερμοκρασιών έναρξης και λήξης της αντίδρασης που προκαλεί τη μεταβολή του βάρους, ακολουθείται μια διαδικασία σύμφωνα με πρότυποι ISO. Προσδιορίζεται το σημείο μέγιστου ρυθμού της αντίδρασης από την καμπύλη DTG, χαράσσονται εφαπτόμενες γραμμές στην καμπύλη βάρους πριν και μετά την αντίδραση, και η τομή αυτών των γραμμών καθορίζει τα σημεία έναρξης και λήξης της αντίδρασης.

Το sizing είναι μια πολυμερική επίστρωση που κάτω από το σημείο τήξης εμφανίζει δύο φυσικές καταστάσεις: την υαλώδη κατάσταση, όπου οι μακρομοριακές αλυσίδες είναι ακίνητες, και την ιξωδοελαστική κατάσταση, όπου οι αλυσίδες αρχίζουν να κινούνται. Η θερμοκρασία στην οποία ένα πολυμερές περνά από την ιξωδοελαστική στην υαλώδη κατάσταση ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g).

Το commercial sizing που αφαιρέθηκε κατά το στάδιο του de-sizing υποβλήθηκε σε TGA analysis χρησιμοποιώντας ένα STA 449 F5 Jupiter (Γερμανία). Πρέπει να σημειωθεί πως η βαθμονόμηση του οργάνου είναι ύψιστης σημασίας και η θερμοκρασία μαζί με την ευαισθησία ελέγχονται αυστηρά πριν

από κάθε δοκιμή. Για το TGA, πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές δοκιμών με δείγματα ανθρακονημάτων 16 mg και 24 mg. Αυτά τα δείγματα θερμάνθηκαν με ρυθμό 20°C/λεπτό σε ατμόσφαιρα αζώτου (ρυθμός ροής 50 mL/λεπτό). Η μεταβολή της μάζας των δειγμάτων καταγράφηκε ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, παρέχοντας πληροφορίες για τη θερμική σταθερότητα και τα χαρακτηριστικά αποσύνθεσης των sizing solutions. Αυτή η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα πρότυπα ISO 11358 [120], εξασφαλίζοντας την αξιοπιστία και τη συνέπεια των αποτελεσμάτων.

3. Contact angle goniometry (CAG):

Η γωνία επαφής μετρά την ικανότητα ενός υγρού να διαβρέχει μια στερεή επιφάνεια. Μια μικρότερη γωνία επαφής υποδεικνύει καλύτερη διαβροχή της επιφάνειας (Εικόνα 22).

Το έργο W_c ανά μονάδα επιφάνειας που απαιτείται για να ξεπεραστεί η συνοχή μεταξύ των μοριακών στρωμάτων είναι:

$$W_c = 2\gamma LV(1)$$

Όταν σχηματίζεται δεσμός μεταξύ δύο διαφορετικών υλικών, όπως υγρού και στερεού, το έργο πρόσφυσης καθορίζεται από την εξίσωση του Dupre:

$$W_A = \gamma SV + \gamma LV - \gamma SL(2)$$

όπου γSG , γSL και γLG είναι οι επιφανειακές τάσεις μεταξύ στερεού - ατμών, στερεού - υγρού και υγρού - ατμών, αντίστοιχα.

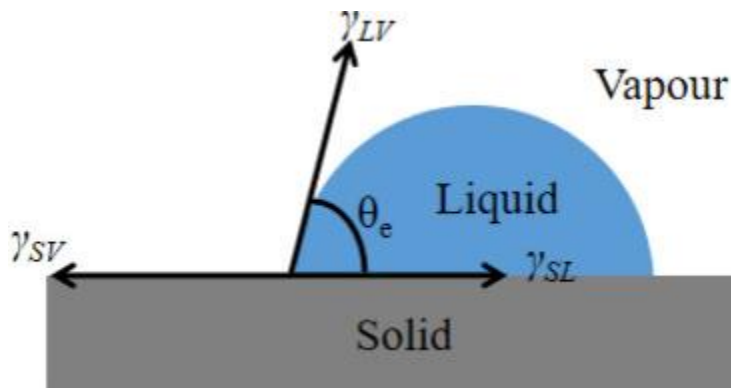
Εάν εξετάσουμε μια σταγόνα υγρού σε οριζόντια επιφάνεια στερεού, ισχύει η εξίσωση του Young:

$$\gamma SV = \gamma SL + \gamma LV \cos\theta(3)$$

όπου θ η γωνία συνεπαφής ή διαβροχής (contact angle). Για να υπάρχει πλήρης διαβροχή, πρέπει $\theta = 0^\circ$. Από τον συνδυασμό των παραπάνω εξισώσεων, προκύπτει η εξίσωση Young - Dupre:

$$W_A = \gamma LV(1 + \cos\theta)(4)$$

Εάν θεωρήσουμε ότι η πρόσφυση καταστρέφεται όταν η στρώση του υγρού απομακρυνθεί από την επιφάνεια του στερεού σε απόσταση ίση με την εμβέλεια των ενδομοριακών δυνάμεων, μπορούμε να έχουμε μια θεωρητική εικόνα της αναμενόμενης πρόσφυσης.



Εικόνα 22: Απεικόνιση της γωνίας διαβροχής και των επιφανειακών τάσεων [121]

Η συνάφεια ίνας-πολυμερικής μήτρας αξιολογήθηκε με τη δοκιμή μονοϊνιδίων, ώστε να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα της τροποποίησης. Αφού πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός μονοϊνιδίων από κάθε διάλυμα, και ρίψη σταγόνων εποξειδικής ρητίνης τύπου SR1710/SD8822 σε αυτά, χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο Zeiss Axio Imager A2 (Γερμανία). Για κάθε δείγμα, μετρήθηκαν 10 μικροσταγόνες για να

υπολογιστεί η μέση γωνία επαφής. Το πρόγραμμα επεξεργασίας εικόνας Zeiss Axiovision χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των εσωτερικών γωνιών επαφής που σχηματίστηκαν μεταξύ των σταγόνων και των ινών. Όσο μεγαλύτερη η γωνία, τόσο αποτελεσματικότερα διαβρέχεται η ίνα [121-122].

4. Μηχανικές δοκιμές

Για τον χαρακτηρισμό των ινών άνθρακα μέσω δοκιμών διάτμησης και εφελκυσμού, οι ίνες άνθρακα εμποτίστηκαν σε εποξειδική ρητίνη για να σχηματιστεί το σύνθετο υλικό. Η αναλογία της εποξειδικής ρητίνης προς τον σκληρυντή που χρησιμοποιήθηκε ήταν 100:35. Η συγκεκριμένη ρητίνη ανήκει στα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή και μπορεί να σκληρυνθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μέσα σε λίγες ώρες. Μετά την εμβάπτιση, οι ίνες τοποθετήθηκαν σε ειδική βάση πολυμερούς ώστε να παραμείνουν τανυσμένες. Για να επιταχυνθεί η διαδικασία σκλήρυνσης, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 60°C.

a. Χαρακτηρισμός σύνθετου υλικού μέσω διάτμησης

Η διάτμηση είναι η καταπόνηση που προκύπτει όταν δύο ίσες και αντίθετες δυνάμεις ενεργούν κάθετα στον άξονα ενός σώματος. Η διατμητική τάση ορίζεται ως η δύναμη που εφαρμόζεται παράλληλα ή εφαπτομενικά σε μια διατομή του υλικού προς την επιφάνεια της διατομής. Η αντοχή σε διάτμηση των δοκιμών μετρήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D 790 [124], με μικρότερη απόσταση μεταξύ των σημείων στήριξης σε σχέση με το πάχος του δοκιμίου. Αυτή η μέθοδος βασίζεται στην κάμψη τριών σημείων, αλλά με τα σημεία στήριξης πιο κοντά μεταξύ τους, περίπου 10 mm.

Η αντοχή σε διάτμηση υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\sigma_f = \frac{1.5 * F * L}{b * d^2} \quad (5)$$

σ_f : flexural strength (MPa)

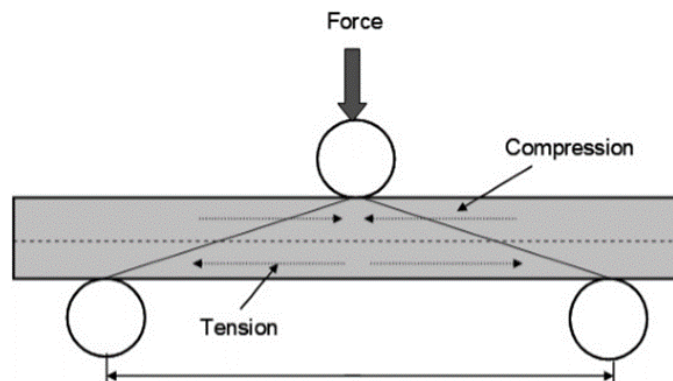
F : load at a given point on the load deflection curve (N)

L : support spam (mm)

b : width of test beam (mm)

d : depth of tested beam (mm)

Η δοκιμή διάτμησης πραγματοποιήθηκε με τη συσκευή SAUTER FH 500, η οποία έχει maximum load 500 N και minimum load 0.1 N. Η ταχύτητα καθόδου του εμβόλου ορίστηκε στα 3 mm/min. Για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε ειδικό λογισμικό μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή που ήταν συνδεδεμένος με το μηχάνημα.



Εικόνα 23: 3-point bend test [125]

b. Χαρακτηρισμός σύνθετου υλικού μέσω εφελκυσμού

Ο εφελκυσμός είναι η εντατική κατάσταση κατά την οποία σε ένα σώμα ασκούνται δυνάμεις αντίθετης κατεύθυνσης που τείνουν να το επιμηκύνουν. Αυτή η μορφή καταπόνησης αποτελεί μία από τις δύο μονοαξονικές εντατικές καταστάσεις ενός παραμορφώσιμου στερεού σώματος. Η δοκιμή εφελκυσμού είναι η πιο κοινή μηχανική δοκιμή και περιλαμβάνει την εφαρμογή εφελκυστικής καταπόνησης σε ένα δοκίμιο, ενώ καταγράφεται η επιμήκυνση που προκαλείται.

Η αντοχή σε εφελκυσμό για fibers υπολογίστηκε σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D 4018 [126], με την εξής σχέση:

$$MUL = \frac{W_1}{L} \quad (6)$$

MUL: mass per unit length (g/m)

W_1 : mass of the specimen (g)

L: length of the specimen (m)

$$UTS = P * \frac{\rho_f}{MUL} \quad (7)$$

UTS: ultimate tensile strength (MPa)

P: maximum load measured in tensile test (N)

ρ_f : fibre density (g/cm³)

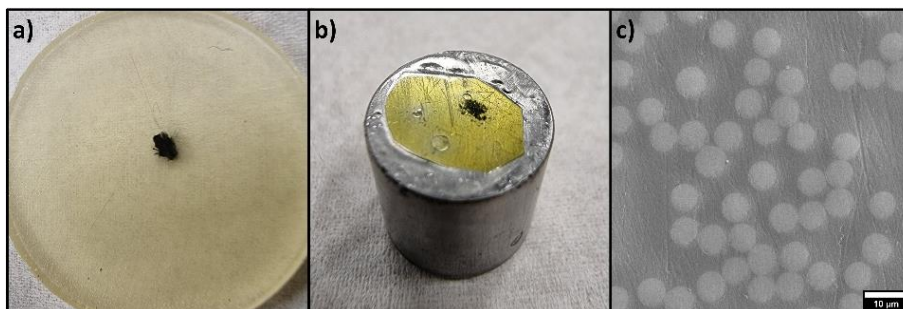
MUL: mass per unit length (g/m)

Στη συγκεκριμένη δοκιμή, 5 δείγματα ίνας άνθρακα υποβλήθηκαν σε εφελκυστική καταπόνηση. Τα δείγματα ήταν sized, όπως αυτά που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της διατμητικής αντοχής στο προηγούμενο κεφάλαιο. Τα δείγματα είχαν μήκος 10 cm και διάμετρο από 0.6 έως 1.1 mm. Ο ρυθμός εφαρμογής της εφελκυστικής δύναμης ήταν 5 mm/min.

5. Δοκιμή Push-out

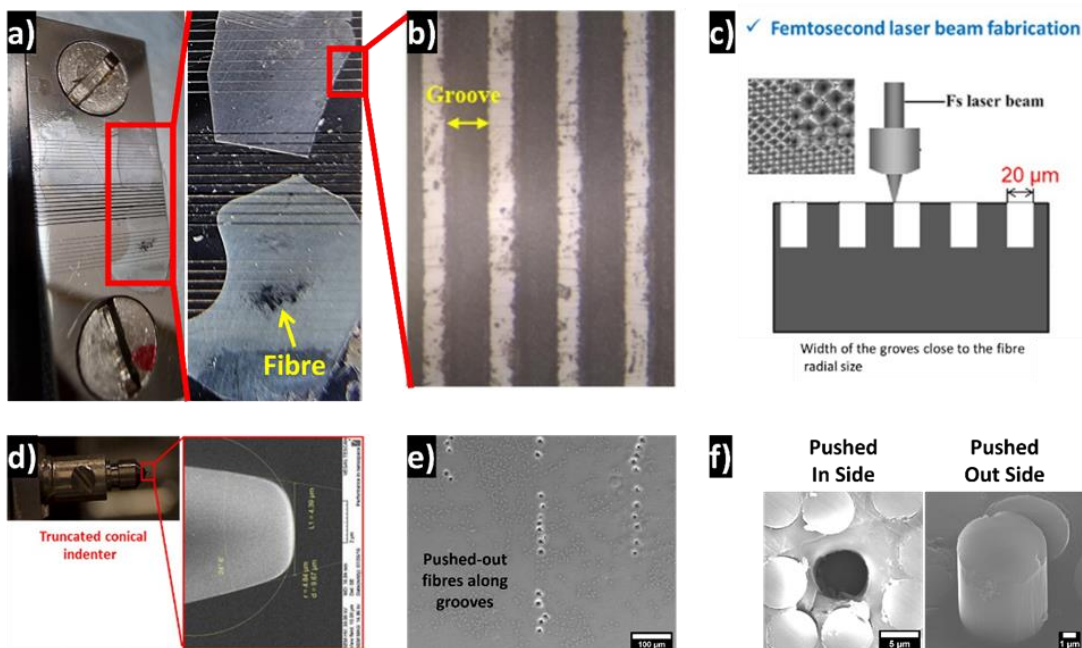
Οι δοκιμές εξώθησης μονοϊνιδίων πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας το Nano Test Vantage (Micro Materials Ltd) εξοπλισμένο με κωνικό διαμαντένιο διεισδυτή με μέγιστη διάμετρο μύτης 4.39 μm. Η interfacial shear strength (IFSS) των ινών που είναι ενσωματωμένες σε ρητίνη αξιολογήθηκε με τη δοκιμή push-out, όπου ένα μονοϊνίδιο εξωθήθηκε από ένα δίσκο ρητίνης (γνωστού πάχους) και στη συνέχεια υπολογίστηκε η καμπύλη βάση του φορτίου και της μετατόπισης. Για την πραγματοποίηση της δοκιμής εξώθησης των ινών άνθρακα με ακρίβεια καθ' όλη τη διαδικασία, προετοιμάστηκαν λεπτά (<55 μm) δείγματα συνθέτων (με τις ίνες ενσωματωμένες κάθετα στην γυαλισμένη επιφάνεια).

Η μήτρα του σύνθετου υλικού αποτελούταν από ένα μείγμα ρητίνης EPIKOTE™ MGSRIMR 135 και σκληρυντή 4-αμινοφαινυλοδισουλφιδίου σε αναλογία 100 g (ρητίνη) προς 55,051 g (σκληρυντή). Ο σκληρυντής υπέστη θερμική επεξεργασία στους 80-85°C (κλίβανος SNOL 3/1100) πριν προστεθεί η ρητίνη. Οι ίνες κρατήθηκαν υπό τάση μέσα σε καλούπια σιλικόνης (διάμετρος 1 ίντσας, Agar Scientific Ltd) πριν ενσωματωθούν στο μείγμα ρητίνης και σκληρυντή. Το σύνθετο μείγμα θερμάνθηκε στους 130°C για 1,5 ώρα (κλίβανος SNOL 3/1100). Λεπτοί δίσκοι (~1 mm) τεμαχίστηκαν από το αρχικό σύνθετο υλικό και έπειτα λειάνθηκαν για να μειωθεί το πάχος του δίσκου σε λίγες εκατοντάδες μικρόμετρα, χρησιμοποιώντας λειαντικό χαρτί SiC #4000. Η επιφάνεια των λεπτών δίσκων γυαλίστηκε (StruersOP-S) και στη συνέχεια προσαρτήθηκε (χρησιμοποιώντας κερύ) σε έναν τροχίσκο δείγματος GATANTEM. Η άλλη επιφάνεια χρησιμοποιήθηκε για να μειωθεί το πάχος των δίσκων και να φτάσει περίπου τα 30-50 μm (χρησιμοποιώντας λειαντικό χαρτί SiC #4000 και 1 μm diamond suspension). Πραγματοποιήθηκε ένα τελευταίο γυάλισμα (StruersOP-S) και στις δύο επιφάνειες των συνθέτων και στη συνέχεια τα δοκίμια αξιολογήθηκαν με οπτική απεικόνιση (Εικόνα 24).



Εικόνα 24: Βήματα προετοιμασίας δειγμάτων για δοκιμή push-out

Τέλος, με χρήση κόλλας, οι τελικοί δίσκοι κόλλησαν (Loctite Superglue Precision) στην επιφάνεια μιας μεταλλικής επιφάνειας η οποία περιείχε αυλακώσεις πλάτους 20 μm (οι οποίες παρέχουν το απαραίτητο βάθος για την εξώθηση των ινών) που κατασκευάστηκαν με τεχνολογία λέιζερ. Για την ακριβέστερη καταγραφή του εφαρμοζόμενου φορτίου και για την ακριβή στόχευση της άκρης του διεισδυτή, πραγματοποιήθηκε καλιμπράρισμα του οργάνου σε περιοχές του σύνθετου δίσκου πάνω από αυλακώσεις χωρίς την παρουσία ινών. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν επιλέγοντας χειροκίνητα τις ίνες οι οποίες είναι κατάλληλες (δηλαδή χωρίς ζημιά και εντός των αυλακώσεων) χρησιμοποιώντας ένα οπτικό μικροσκόπιο 400X προσαρτημένο στη συσκευή NanoTest. Το πάχος του δίσκου μετρήθηκε τοπικά σε κάθε σημείο καταγράφοντας τη φυσική απόσταση από το σημείο εστίασης στην μεταλλική επιφάνεια μέχρι το σημείο επιφάνειας του σύνθετου. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με ρυθμούς φόρτωσης και εκφόρτωσης 0.5 mN/s, με χρόνο διατήρησης 5 s στο τελικό φορτίο. Οι καμπύλες φορτίου-μετατόπισης για κάθε δοκιμή εξώθησης αναλύθηκαν για να επιβεβαιωθεί η επιτυχής εξώθηση της ίνας χωρίς δημιουργία ρωγμών ή ζημιά στην ίνα ή στον δίσκο. Τέλος, οι σύνθετοι δίσκοι αφαιρέθηκαν από την μεταλλική πλάκα (χρησιμοποιώντας αιθανόλη) και απεικονίστηκαν (JEOL 7000FFEGSEM). Μόνο τα δεδομένα εξώθησης που αντιστοιχούσαν σε ορθή επαφή και με ακέραιες ίνες (δηλαδή, όχι συνθλιμμένες) χρησιμοποιήθηκαν για τους επακόλουθους υπολογισμούς IFSS (Εικόνα 25).



Εικόνα 25:(a) Μεταλλική επιφάνεια, (b) απεικόνιση των αυλακώσεων μέσω οπτικού μικροσκοπίου, (c) κατασκευή των αυλακώσεων, (d) διεισδυτής, (e) το δοκίμιο ενώ έχουν αφαιρεθεί οι ίνες και (f) ίνα που έχει μετατοπιστεί από τον διεισδυτή

Το IFSS υπολογίστηκε εξετάζοντας το φορτίο για πλήρη απομάκρυνση της ίνας από τη ρητίνη (ξαφνική αλλαγή στη μετατόπιση χωρίς αύξηση φορτίου) χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

$$\tau = \frac{F}{\pi dl} \quad (4)$$

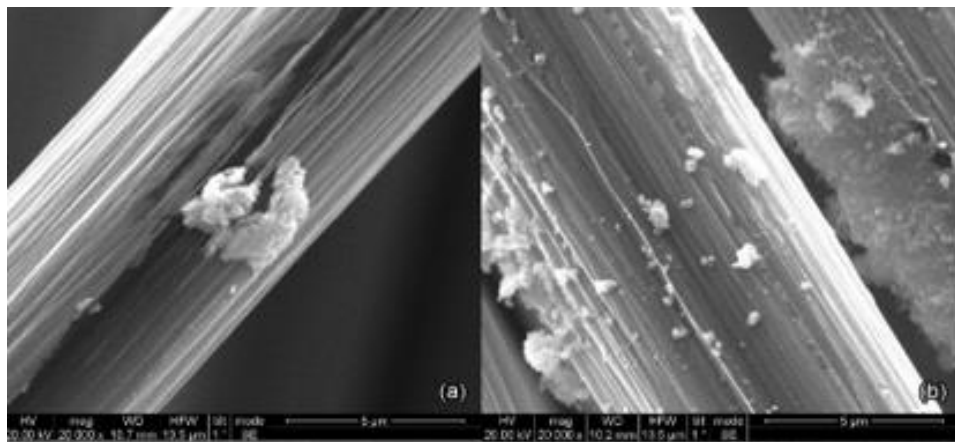
- τ : IFSS μεταξύ ίνας και ρητίνης (Pa).
- F : φορτίο εξώθησης (N)
- d : διάμετρος της εξωθημένης ίνας (m)
- l : μήκος της ίνας που εξωθείται (m)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

4.1 Διερεύνηση βέλτιστης θερμοκρασίας φούρνων

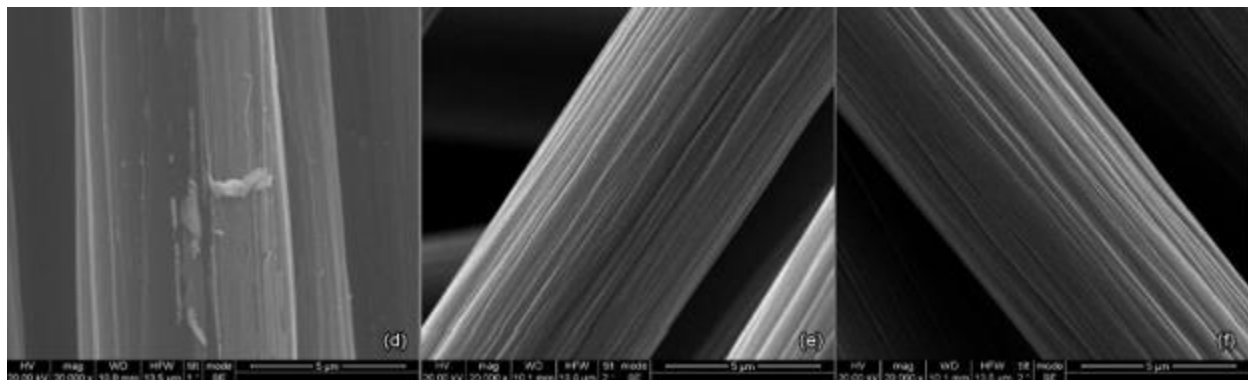
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε φούρνος της εταιρείας RADROUND, ο οποίος συνδέθηκε με τη γραμμή παραγωγής εργαστηριακής κλίμακας της εταιρείας IZUMI. Η θερμοκρασία εντός του φούρνου μπορεί να φτάσει τους 600°C. Καθώς η ίνα άνθρακα περνάει κατά μήκος του φούρνου χωρίς να έρχεται σε επαφή με τα τοιχώματα, αποφεύγεται οποιαδήποτε επιμόλυνση. Ο ρυθμός διέλευσης της ίνας κυμαίνεται από 0.2 m/min έως 2 m/min.

Για την απομάκρυνση του sizing της βιομηχανικής ίνας άνθρακα, η ταχύτητα της γραμμής ρυθμίστηκε στα 0.2 m/min για χρόνο παραμονής 18 sec ενώ η θερμοκρασία στους 350°C και στη συνέχεια στους 400°C. Για να διασφαλιστεί η αποτελεσματικότητα της θερμοκρασίας desizing, έγινε χαρακτηρισμός με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) συγκρίνοντας τις εικόνες της ίνας πριν και μετά τη θερμική επεξεργασία στους 350°C και 400°C (Εικόνα 26).



Εικόνα 26: Αποτελέσματα SEM για θερμοκρασίες a) 350°C και b) 400°C για χρόνο παραμονής 18 sec

Στους 350°C παρατηρήθηκε ότι η αποκόλληση του πολυμερικού φιλμ είχε ξεκινήσει, ενώ στους 400°C ο βαθμός απολέπισης ήταν μεγαλύτερος. Ωστόσο, αυτές οι θερμοκρασίες σε συνδυασμό με τον χρόνο παραμονής της ίνας στον φούρνο δεν ήταν επαρκείς για πλήρη απομάκρυνση του sizing. Η θερμοκρασία που παρείχε ικανοποιητικά αποτελέσματα αποκόλλησης σε διάφορους ρυθμούς διέλευσης της ίνας ήταν οι 600°C, όμως ερευνήθηκαν και οι θερμοκρασίες από 500-600 °C (Εικόνα 27).

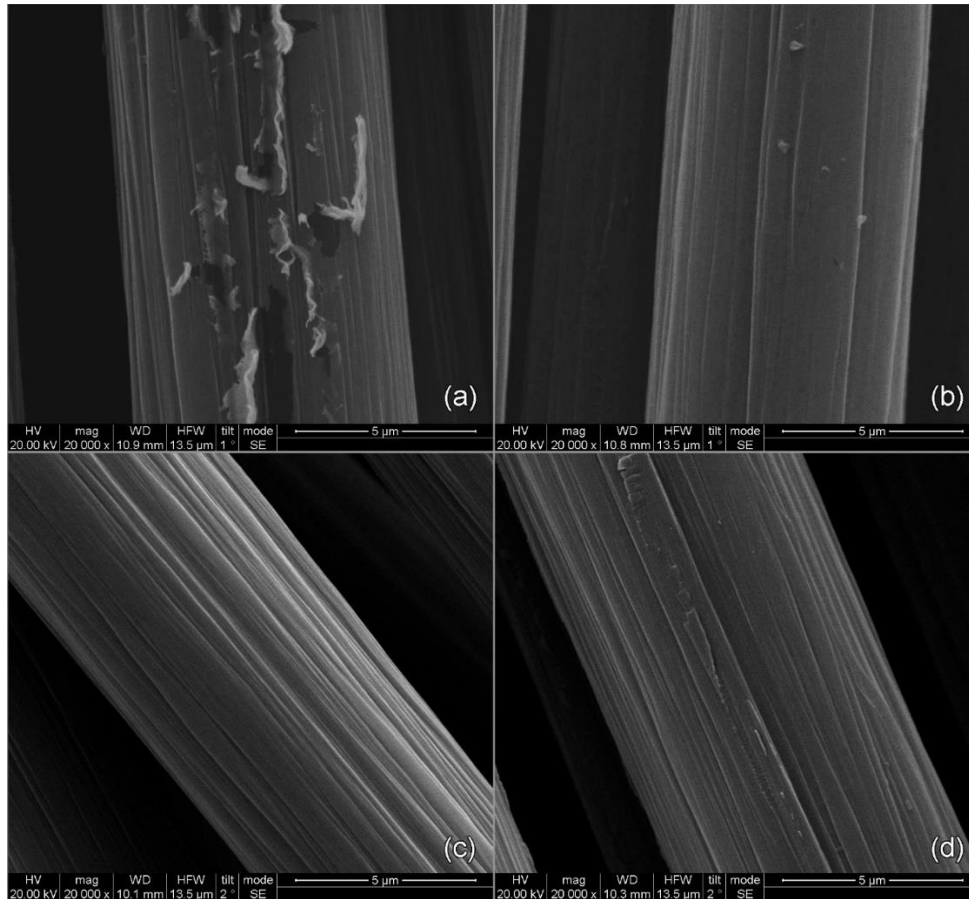


Εικόνα 27: Αποτελέσματα SEM για θερμοκρασίες d) 500°C, e) 550°C και f) 600°C για χρόνο παραμονής 18 sec

Η θερμοκρασία αποκόλλησης αποδείχθηκε πιο σημαντική από τον χρόνο παραμονής στον φούρνο. Μέσω της θερμικής επεξεργασίας, το sizing φαινόταν να αποσυντίθεται εύκολα. Τα μονοϊνίδια μετά την

αποκόλληση, εμφανίστηκαν καθαρά και με ραβδωτή επιφάνεια που έμοιαζε με την εργοστασιακή τους κατάσταση. Οι εικόνες SEM δείχνουν ότι οι επιφάνειες των ινών άνθρακα παρέμειναν αμετάβλητες μετά την έκθεσή τους στους 600°C.

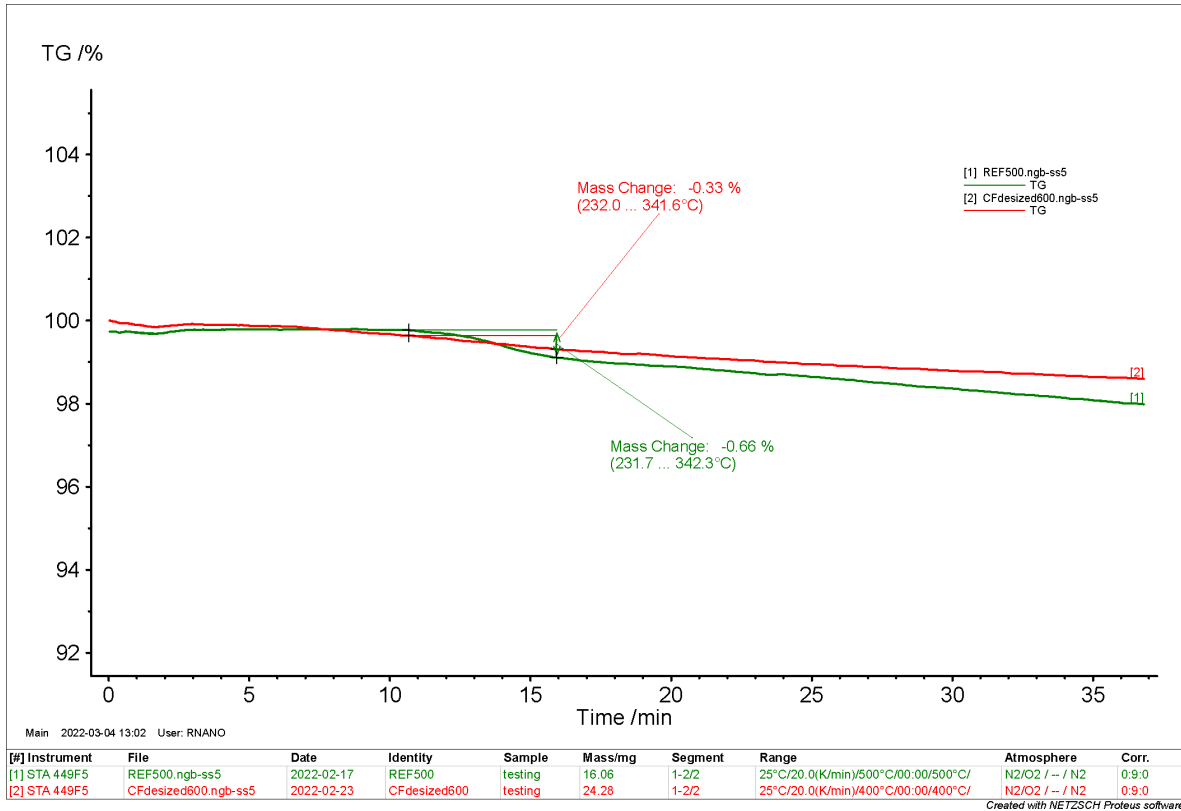
Σε δεύτερο χρόνο και με σκοπό την επιτάχυνση της διαδικασίας του de-sizing καθώς και την αύξηση του ρυθμού παραγωγής, μετρήθηκαν και διάφορες τιμές χρόνου παραμονής. Για χρόνους παραμονής 18 sec, 1 min και 2 min επανεξετάστηκαν οι θερμοκρασίες των 550 και 600°C (Εικόνα 29).



Εικόνα 28: Μελέτη εύρεσης ιδανικού χρόνου παραμονής, (a) 550°C – 18 sec, (b) 550 – 1 min, (c) 600°C – 18 sec και (d) 600°C – 1 min

Ανεξάρτητα από τον χρόνο παραμονής, οι 600 °C ήταν επαρκείς για την αποτελεσματική απομάκρυνση της εργοστασιακής επίστρωσης. Στους 550 °C, απαιτούνταν 1 λεπτό θέρμανσης λόγω κάποιων πολυμερών υπολειμμάτων που μπορούσαν να παρατηρηθούν στην επιφάνεια των ινών άνθρακα, όπως αποδείχθηκε από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με χρόνο παραμονής 18 δευτερολέπτων. Συμπερασματικά, για την επίτευξη του υψηλότερου ρυθμού παραγωγής της γραμμής sizing, απαιτήθηκε θερμοκρασία αποκόλλησης 600 °C, και για ρυθμό 2 m/min. Τα αποτελέσματα από τις μηχανικές δοκιμές θα καθορίσουν εάν οι 600 °C επηρεάζουν τις ιδιότητες των ινών. Εάν οι μηχανικές ιδιότητες μειωθούν, τότε πρέπει να εφαρμοστεί λειτουργική ταχύτητα 1 m/min χρησιμοποιώντας θερμοκρασία αποκόλλησης 550°C.

Τα γραφήματα της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης της Εικόνα 29 έδειξαν απώλεια μάζας του sizing της εργοστασιακής ίνας άνθρακα σε σχέση με τον χρόνο και τη θερμοκρασία. Η απώλεια μάζας 0.66% που παρατηρήθηκε στο δείγμα στους 600°C απόδειξε την αποτελεσματικότητα της θερμικής αποκόλλησης του sizing.



Εικόνα 29: Αποτελέσματα TGA στους 600°C

Σε γραφήματα όπως αυτά που παρουσιάζονται στην Εικόνα 29, όπου οι διαφορές στη μεταβολή της μάζας είναι μικρές, είναι αρκετά δύσκολο να εξαχθούν σαφή ποσοτικά συμπεράσματα. Σε αυτή την περίπτωση, η μορφή του γραφήματος είχε μεγάλο ενδιαφέρον και παρείχε όλες τις απαραίτητες πληροφορίες. Όπως επισημάνθηκε στις περιοχές θερμοκρασίας από 231.7 έως 342.3 °C για τις ίνες, παρατηρήθηκε μια απότομη αλλαγή στη μορφή του γραφήματος. Η ξαφνική πτώση αποδόθηκε σε αποσύνθεση, εξάτμιση ή κάποια άλλη χημική αντίδραση. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, επρόκειτο για την αποσύνθεση της προϋπάρχουσας επίστρωσης. Αντίθετα, για τις desized ίνες, δεν παρατηρήθηκε παρόμοιο φαινόμενο, εκτός από τη φυσιολογική αμελητέα απώλεια μάζας με την πάροδο του χρόνου, υποδεικνύοντας ότι η προϋπάρχουσα επίστρωση είχε αφαιρεθεί κατά τη διαδικασία αποκόλλησης, επιβεβαιώνοντας όσα είχαν ήδη διαπιστωθεί από την ανάλυση SEM.

Τέλος, βρέθηκε ταχύτητα λειτουργίας (1 ή 2 m/min) η οποία πέτυχε την αποτελεσματική ξήρανση των ινών άνθρακα. Η ταχύτητα αυτή καθορίστηκε από τους δύο φούρνους της γραμμής. Οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στον φούρνο desizing έδειξαν πως για θερμοκρασία 550°C και χρόνο παραμονής 1 min απομακρυνόταν σχεδόν όλο το sizing. Για το φούρνο ξήρανσης, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές στους 200, 250 και 300°C για χρόνο παραμονής 1 ή 2 min. Ο έλεγχος έγινε με τη χρήση διηθητικού χαρτιού, το οποίο τοποθετούταν επάνω στην ίνα όταν έβγαινε από το φούρνο ξήρανσης, και παρατηρήθηκε πως για θερμοκρασία 250°C και χρόνο παραμονής 1 min το χαρτί ήταν στεγνό. Για θερμοκρασία 200°C, και ανεξαρτήτου χρόνου παραμονής το χαρτί ήταν νωπό ενώ για 300°C ήταν στεγνό. Έτσι, προέκυψε το συμπέρασμα πως για θερμοκρασία αποκόλλησης 550 °C και θερμοκρασία ξήρανσης 250 °C, η μέγιστη ταχύτητα λειτουργίας ήταν 1 m/min, ενώ για θερμοκρασία αποκόλλησης 600 °C και θερμοκρασία ξήρανσης 300 °C, η γραμμή μπόρεσε να λειτουργήσει με πλήρη ταχύτητα, 2 m/min, χωρίς κανένα μειονέκτημα.

4.2 Μελέτη διαλυμάτων sizing σε στερεά

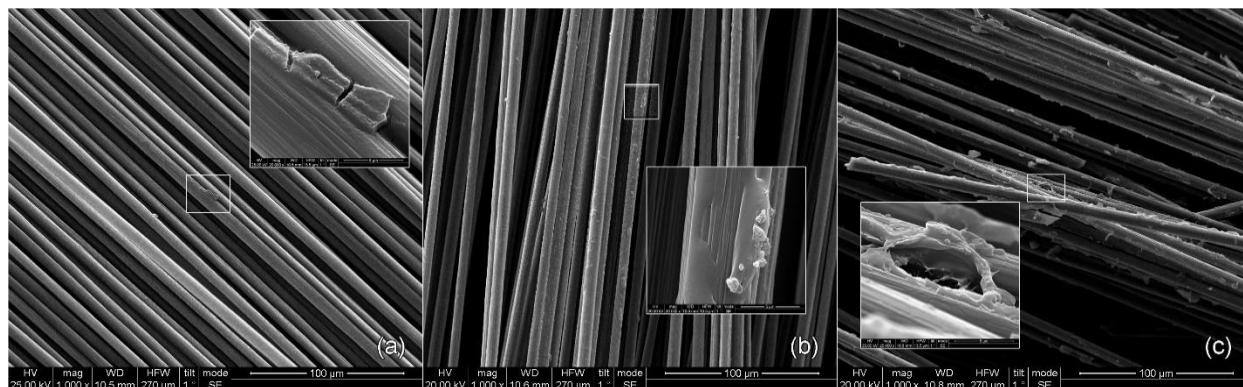
Για να σχηματιστούν τα διαλύματα sizing, ήταν απαραίτητο να ερευνηθεί και να μελετηθεί η μέγιστη περιεκτικότητα των στερεών σωματιδίων, τόσο πολυμερικών όσο και νανοσωματιδίων. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των στερεών στο διάλυμα sizing, στο οποίο εμβάπτιστηκε η desized ίνα άνθρακα, πραγματοποιήθηκαν αρχικά διαδοχικές αραιώσεις προσθέτοντας απιονισμένο νερό στο εμπορικό διάλυμα sizing της εταιρείας Michelman. Παρασκευάστηκαν τρία διαλύματα των 1200 ml με περιεκτικότητες σε στερεά 1%, 2.5% και 5%. Οι αναλογίες αρχικού διαλύματος και απιονισμένου νερού παρατίθενται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7: Πίνακας διερεύνησης περιεκτικότητας σε στερεά

Περιεκτικότητα διαλύματος σε στερεά (%)	Michelman 25% στερεά (ml)	Απιονισμένο νερό (ml)
5	240	960
2,5	120	1080
1	48	1.152

Η εμβάπτιση των ινών έγινε στο λουτρό της γραμμής sizing όπου προστέθηκαν τα διάφορα διαλύματα που αναφέρθηκαν προηγουμένως στον Πίνακα 7.

Τα δείγματα των ινών μετά την εμβάπτιση τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 60°C για να επιταχυνθεί η ξήρανση. Στη συνέχεια έγινε χαρακτηρισμός μέσω SEM για να διαπιστωθεί ποια περιεκτικότητα εμφάνισε την καταλληλότερη ενθυλάκωση του sizing και την πιο ομοιόμορφη μορφολογία (Εικόνα 30).



Εικόνα 30: Διερεύνηση περιεκτικότητας σε στερεά a) 1, b) 2.5 και c) 5%wt

Όπως προέκυψε, το καταλληλότερο διάλυμα ήταν αυτό με περιεκτικότητα σε στερεά 1% κατά βάρος. Στο διάλυμα με 5% κατά βάρος παρατηρήθηκε περίσσεια υλικού και δεν διακρίθηκε ο διαχωρισμός των μονοϊνιδίων. Στο διάλυμα με 2.5% κατά βάρος φάνηκε ο διαχωρισμός των μονοϊνιδίων, αλλά σε κάποια σημεία υπήρξε πλεόνασμα sizing. Στο διάλυμα με περιεκτικότητα 1% κατά βάρος παρατηρήθηκε ομοιομορφία και ομοιογένεια στα μονοϊνίδια, τα οποία επικαλύφθηκαν από λεπτό πολυμερικό φιλμ, ενώ η επιφάνειά τους ήταν λεία.

4.3 Μελέτη διαλυμάτων sizing με νανοσωματίδια

Για τη δημιουργία υβριδικών συστημάτων sizing με νανοσωματίδια, πραγματοποιήθηκε ανάμιξη του εμπορικού διαλύματος Michelman με κάθε ένα από τα επιφανειακά τροποποιημένα υδατικά διαλύματα, λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω. Η περιεκτικότητα σε στερεά καθορίστηκε στο 1% κατά βάρος σε όλα τα διαλύματα, ενώ οι τελικές συγκεντρώσεις σε filler για κάθε τροποποιημένο διάλυμα είναι 0.05%, 0.1% και 0.25% κατά βάρος. Ο όγκος όλων των διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν ήταν 1200 ml.

Για τα διαλύματα που περιείχαν CNTs, η διαδικασία περιελάμβανε τα εξής: αρχικά αραιώθηκαν τα διαλύματα με τα CNTs προσθέτοντας απιονισμένο νερό, στη συνέχεια προστέθηκε η επιφανειοδραστική ουσία TritonX 100 σε αναλογία 1:1 με τα CNTs, όπως προέκυψε από την έρευνα διασποράς σε προηγούμενη μελέτη [127]. Ακολούθησε μαγνητική ανάδευση για 5 λεπτά και υπερήχηση για 45 λεπτά όλων των διαλυμάτων με τα CNTs. Τέλος, έγινε ανάμιξη με το εμπορικό διάλυμα Michelman με μαγνητική ανάδευση για 5 λεπτά.

Για τα διαλύματα που περιείχαν ολιγοστρωματικά φύλλα γραφενίου (FLG), η διαδικασία περιελάμβανε τα εξής: αρχικά αραιώθηκαν τα διαλύματα με τα FLG προσθέτοντας απιονισμένο νερό. Σε αντίθεση με τα CNTs, δεν κρίθηκε απαραίτητη η χρήση επιφανειοδραστικής ουσίας ή υπερήχησης λόγω της ικανοποιητικής διασποράς τους. Τέλος, ακολούθησε η ανάμιξη με το εμπορικό διάλυμα Michelman με μαγνητική ανάδευση για 5 λεπτά.

Συνολικά, παρασκευάστηκαν 18 υβριδικά διαλύματα με νανοσωματίδια, εκ των οποίων 9 περιείχαν τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) και 9 περιείχαν τροποποιημένα ολιγοστρωματικά φύλλα γραφενίου (FLG). Οι αναλογίες σε εμπορικό διάλυμα Michelman, απιονισμένο νερό, καθώς και οι διάφορες περιεκτικότητες των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν, παρουσιάζονται στους παρακάτω Πίνακας 8 και Πίνακας 9.

Πίνακας 8: Διαλύματα με CNTs

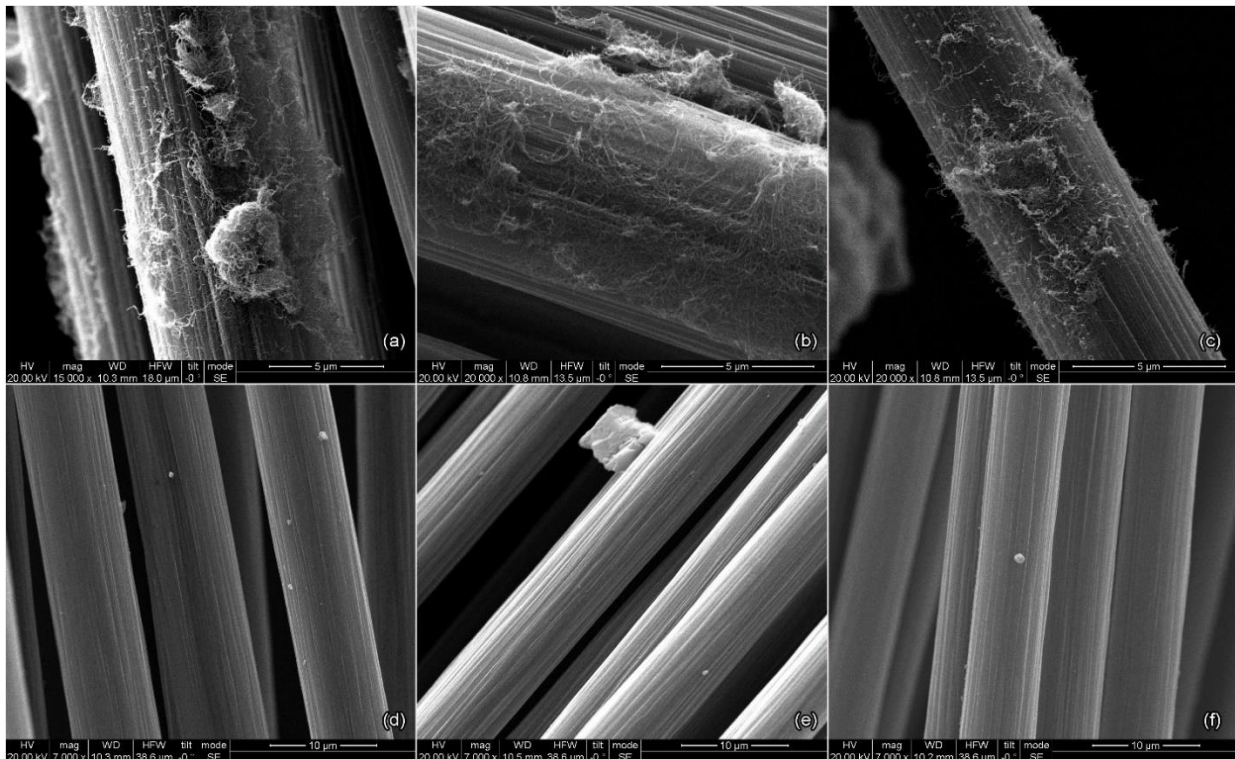
Επιφανειακές τροποποιήσεις	Συγκέντρωση filler (%wt)	Υδατικό διάλυμα CNTs 2%wt	Εμπορικό διάλυμα Michelman 25 %wt (ml)	Απιονισμένο νερό	Συγκέντρωση σε CNTs/ TritonX-100 (ml)
O ₂	0.05	3	4.32	112.7	0.05
N ₂					
NH ₃					
O ₂	0.1	6	3.84	110.2	0.1
N ₂					
NH ₃					
O ₂	0.25	15	2.4	102.6	0.26
N ₂					
NH ₃					

Πίνακας 9: Διαλύματα με FLG

Επιφανειακές τροποποιήσεις	Συγκέντρωση filler (%wt)	Υδατικό διάλυμα FLG 2%wt	Εμπορικό διάλυμα Michelman 25 %wt (ml)	Απιονισμένο νερό
O ₂	0.05	3	4.56	112.4
N ₂				
NH ₃				
O ₂	0.1	6	4.32	109.7
N ₂				
NH ₃				
O ₂	0.25	15	3.6	101.4
N ₂				
NH ₃				

Η συγκέντρωση στερεών 1% κατά βάρος αναγνωρίστηκε ως η βέλτιστη, εμφανίζοντας ιδανικό πάχος επιστρώσης και ομοιόμορφη κατανομή στην επιφάνεια των ινών άνθρακα. Για να μελετηθεί η πιθανή χρήση νανοσωματιδίων σε διαλύματα sizing, οι ίνες εμβαπτίστηκαν στα διαλύματα των CNTs και FLG και εξετάστηκαν ως προς τη μορφολογία της επιφάνειάς τους μέσω SEM. Για τον καθορισμό της βέλτιστης συγκέντρωσής τους στα διαλύματα sizing, η διεπιφάνεια μήτρας-ίνας αξιολογήθηκε μέσω της γωνίας επαφής (CAG) και οι μηχανικές αποδόσεις μέσω δοκιμών εφελκυσμού, κάμψης τριών σημείων (3PB) και push-out test.

Στην περίπτωση των CNTs, η έρευνα επικεντρώθηκε στην αξιολόγηση της ομοιομορφίας της στρώσης και κατανομής των νανοϋλικών στην επιφάνεια των ινών άνθρακα. Από την άλλη, λόγω των ιδιαίτερων διαστάσεων των FLGs, η ανάλυση SEM επικεντρώθηκε κυρίως στην ομοιομορφία. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε δείγματα με 0.25% κατά βάρος CNTs ή FLGs από τις τρεις υπό εξέταση αναλογίες βάρους (0.05%, 0.1%, 0.25%) και τις τρεις τροποποιήσεις (O_2 , NH_3 , N_2), με αποτέλεσμα να μελετηθούν 6 διαφορετικές περιπτώσεις.



Εικόνα 31: Μελέτη επιφανειακών τροποποιήσεων για a) CNTs O_2 , b) CNTs N_2 , c) CNTs NH_3 , d) FLG O_2 , e) FLG N_2 και f) FLG NH_3

Με βάση την Εικόνα 31, η προσθήκη CNTs στα διαλύματα sizing δεν φάνηκε να έχουν αρνητική επίδραση στην ομοιομορφία της επιστρώσης, καθώς δεν παρατηρήθηκε κανενός είδους ανομοιομορφία στην επιφάνεια. Αυτό υποδήλωσε ότι το coating ήταν ομοιόμορφο χωρίς ατέλειες. Ορισμένα πιθανά μειονεκτήματα που προέκυψαν από την ανάλυση SEM σχετίζονται με τον σχηματισμό συσσωματωμάτων, ειδικά στις περιπτώσεις των CNTs με τροποποίηση O_2 και NH_3 . Η κατανομή των νανοϋλικών στην επιφάνεια της ίνας ήταν ασυνεπής, με συγκεκριμένες περιοχές να εμφανίζουν έντονες ανομοιομορφίες.

Η αντιμετώπιση αυτών των μειονεκτημάτων απαιτήσε περαιτέρω μελέτη. Ειδικά, η κατανόηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των τριών διαφορετικών τροποποιήσεων πλάσματος και του διαλύματος sizing ήταν κρίσιμη, παρέχοντας πληροφορίες για την ασυνεχή κατανομή στην επιφάνεια της ίνας και το

σηματισμό συσσωματωμάτων. Αρχικές βελτιώσεις μπόρεσαν να γίνουν κατά την προετοιμασία του διαλύματος, μελετώντας τη διάρκεια που ένα σταθερό διάλυμα δεν δημιουργήσει συσσωματώματα. Οι μηχανικές δοκιμές θα καθορίσουν εάν αυτά τα μειονεκτήματα έχουν σημαντική επίδραση στις ιδιότητες των ινών. Τα FLGs έδειξαν εξαιρετικά ομοιόμορφη κατανομή χωρίς σημεία ασυνέπειας.

4.4 Γωνία Επαφής (contact angle)

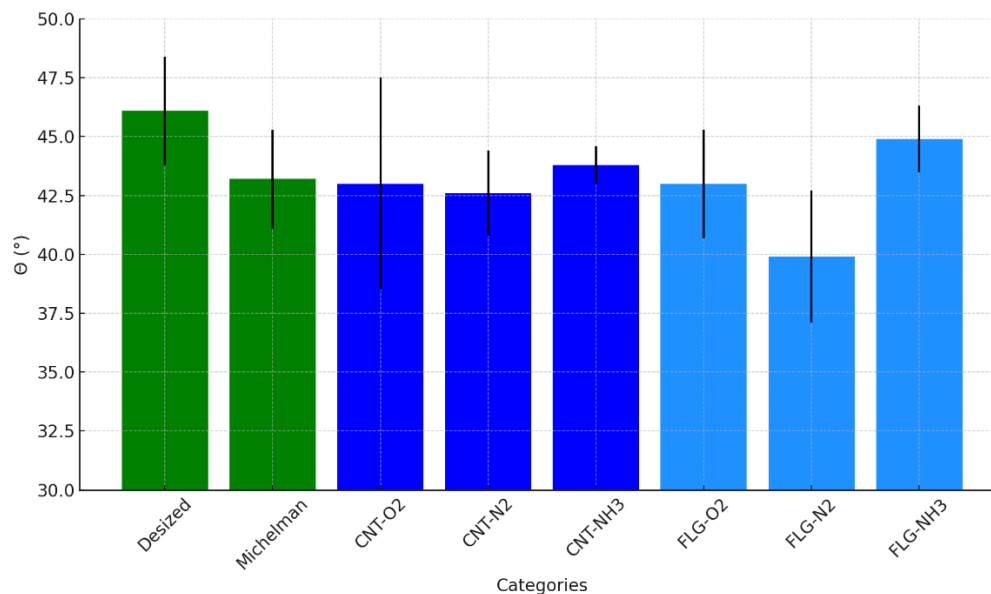
Για τη μέτρηση της γωνίας επαφής, έγινε αρχικά ο διαχωρισμός των μονοϊνιδίων από κάθε κατηγορία που περιγράφηκε στα προηγούμενα κεφάλαια, και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σταγόνες εποξειδικής ρητίνης πάνω σε αυτά. Η μέτρηση της γωνίας επαφής πραγματοποιήθηκε με τη χρήση οπτικού γωνιόμετρου. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στους Πίνακας 10 και Πίνακας 11.

Πίνακας 10: Γωνία επαφής (°)

Sample	Desized	Michelman	CNTs			FLG		
			O ₂	N ₂	NH ₃	O ₂	N ₂	NH ₃
1	45.878	42.8	49.3	40.1	43.7	44.1	36.5	31.1
2	42.93	40.4	40.3	41.4	43.3	41.1	48.9	32.5
3	44.729	44.5	46.2	43.4	44.5	45.7	44.5	42.2
4	45.425	45.1	40.3	44.1	42.7	38.9	32.9	62.8
5	49.078	45.3	38.8	44.2	44.6	nan	37.9	55.748
6	48.346	nan	nan	nan	nan	nan	nan	37.9

Πίνακας 11: Μέσος όρος αποτελεσμάτων του Πίνακας 10

Desized	Michelman	CNTs			FLG		
		O ₂	N ₂	NH ₃	O ₂	N ₂	NH ₃
46.1 ± 2.3	43.2 ± 2.1	43 ± 4.5	42.6 ± 1.8	43.8 ± 0.8	43 ± 2.3	39.9 ± 2.8	44.9 ± 1.4



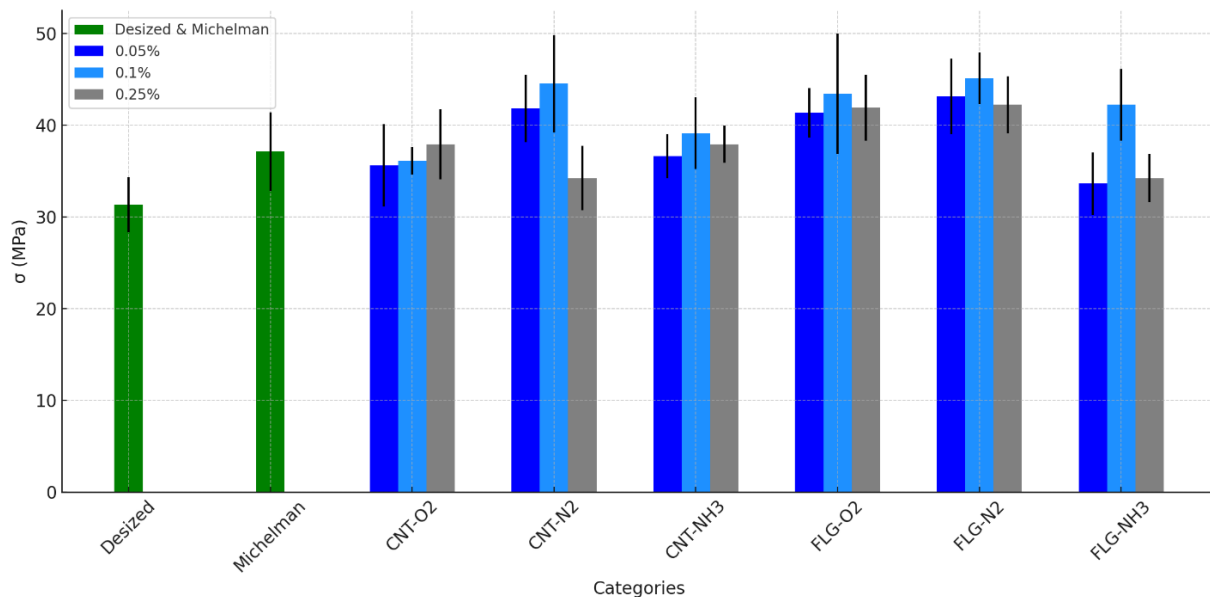
Εικόνα 32: Διάγραμμα αποτελεσμάτων του Πίνακας 11

Από τα δεδομένα του πίνακα, οι χαμηλότερες τιμές γωνίας επαφής μεταξύ της ίνας άνθρακα και της ρητίνης παρατηρήθηκαν στα μονοϊνιδία που είχαν επικαλυφθεί με sizing νανοσωματιδίων CNTs και FLG με επιφανειακή τροποποίηση αζώτου (N₂). Η μέση τιμή της γωνίας επαφής για τα νανοσωματίδια CNTs

ήταν 42.6°, ενώ για τα FLG ήταν 39.9°, υποδεικνύοντας έτσι καλύτερη πρόσφυση μεταξύ της ίνας άνθρακα και της ρητίνης.

4.5 Μηχανικές Ιδιότητες Σύνθετου Ινώδους Υλικού

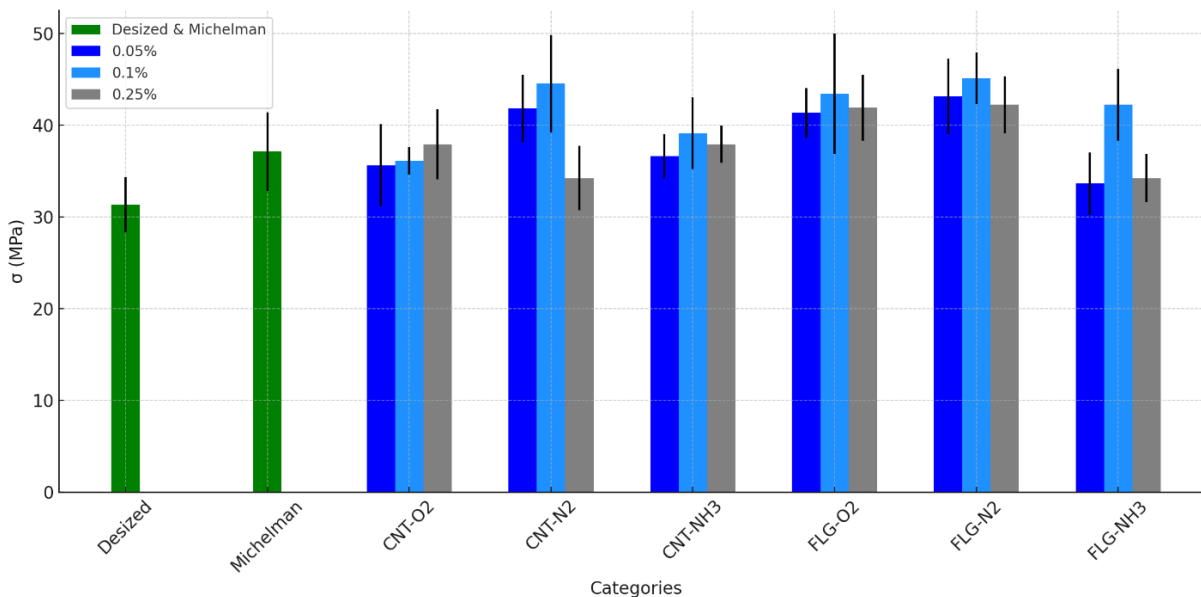
Αρχικά, τα δείγματα υποβλήθηκαν σε δοκιμές εφελκυσμού και κάμψης τριών σημείων (3PB) για να αξιολογηθούν πιθανές επιδράσεις του sizing και των επιμέρους σταδίων του desizing, drying, winding στις μηχανικές ιδιότητες των ινών. Για παράδειγμα, το desizing πραγματοποιήθηκε σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία (600 °C), οπότε είναι σημαντικό να εξεταστεί η επίδρασή της στις ίνες και να συγκριθούν τα αποτελέσματα με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας. Η αντοχή σε εφελκυσμό είναι μια ιδιότητα που εξαρτάται κυρίως από το μέτρο ελαστικότητας του υλικού. Παρόλο που το sizing δεν άλλαξε το μέτρο ελαστικότητας της ίνας, μπόρεσε να βελτιώσει την πρόσφυση μεταξύ της ίνας και της μήτρας, κάτι που ενίσχυσε την αντοχή σε εφελκυσμό. Μια πιθανή αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό μπόρεσε να συσχετιστεί με αυτήν την παράμετρο, ειδικά στην περίπτωση χρήσης sizing με νανοϋλικά, υποδεικνύοντας έτσι βελτιωμένες ιδιότητες σε ορισμένες περιπτώσεις. Η συσχέτιση των αποτελεσμάτων από τις μηχανικές δοκιμές με αυτά από την ανάλυση μορφολογίας και της συνάφειας ίνας-μήτρας χρησίμευσαν ως μηχανισμοί επαλήθευσης και εργαλείο λήψης αποφάσεων για την δοκιμή εξώθησης (push-out). Η δοκιμή εξώθησης είναι η βέλτιστη μέθοδος για τον καθορισμό της διατμητικής αντοχής της διεπιφάνειας των sized ινών, μιας ιδιότητας που σχετίζεται άμεσα με την πρόσφυση ίνας-μήτρας. Τα αποτελέσματα της δοκιμής διάτμησης των ινών άνθρακα, όπου χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια, για διάφορες συγκεντρώσεις και επιφανειακές τροποποιήσεις, παρουσιάζονται στον Πίνακα 12 και στην



Εικόνα 33.

Πίνακας 12: Μέσος όρος αποτελεσμάτων 3-point bend test για CNTs και FLG σε MPa

	Desized	Michelman	Nanoenhanced Sized Fibres								
Επιφανειακή Τροποποίηση			O ₂			N ₂			NH ₃		
Αναλογία Βάρους (%)			0.05	0.1	0.25	0.05	0.1	0.25	0.05	0.1	0.25
M.O.CNTs	31.3±3	37.1±4.3	35.6±4.5	36.1±5	37.9±3.8	41.8±3.7	44.5±3	34.2±3.5	36.6±2.4	39.1±3.3	37.9±2
M.O. FLG	31.3±3	37.1±4.3	41.3±2.7	43.4±6.6	41.9±3.6	43.1±4.1	45.1±2.8	42.2±3.1	33.6±3	42.2±3.9	34.2±2.6



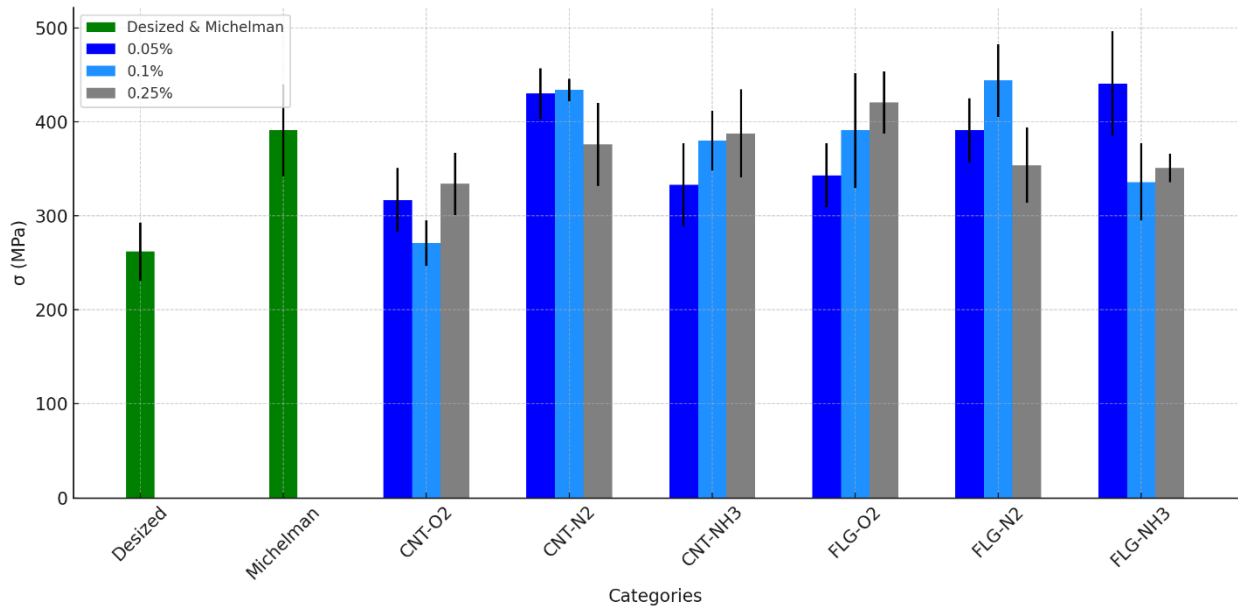
Εικόνα 33: Διάγραμμα αποτελεσμάτων του Πίνακα 12

Στη δοκιμή 3PB, μεταξύ των τριών διαφορετικών τροποποιήσεων πλάσματος και αναλογιών βάρους, οι ίνες με sizing 0.1% N₂ CNT και 0.1% N₂ FLG παρουσίασαν τα καλύτερα αποτελέσματα, 44.5 ± 3 MPa και 45.1 ± 2.8 MPa αντίστοιχα. Από την άλλη πλευρά, οι αποκολλημένες ίνες παρουσίασαν τη χαμηλότερη αντοχή, 31.3 ± 3 MPa, όπως ήταν αναμενόμενο.

Τα αποτελέσματα της δοκιμής εφελκυσμού των ινών άνθρακα, όπου χρησιμοποιήθηκαν νανοσωματίδια, για διάφορες συγκεντρώσεις και επιφανειακές τροποποιήσεις, παρουσιάζονται στον Πίνακα 13 και στην Εικόνα 34.

Πίνακας 13: Μέσος όρος αποτελεσμάτων εφελκυσμού για CNTs και FLG σε MPa

Επιφανειακή Τροποποίηση	Desized	Michelman	Nanoenhanced Sized Fibres								
			O ₂			N ₂			NH ₃		
Αναλογία Βάρους (%)			0.05	0.1	0.25	0.05	0.1	0.25	0.05	0.1	0.25
M.O. CNTs	262±31	391±49	317±34	271±24	334±33	430±27	434±12	376±44	333±27	380±32	388±47
M.O. FLG	262±31	391±49	343±27	391±49	421±61	391±34	444±39	354±40	441±56	336±41	351±15



Εικόνα 34: Διάγραμμα αποτελεσμάτων του Πίνακα 13

Στη δοκιμή εφελκυσμού, σε συμφωνία με τα δεδομένα της δοκιμής 3PB, οι ίνες με sizing 0.1% N₂ CNT και 0.1% N₂ FLG εμφάνισαν την υψηλότερη αντοχή σε εφελκυσμό, 434 ± 12 MPa και 444 ± 39 MPa αντίστοιχα. Οι desized ίνες εμφάνισαν πάλι τη χαμηλότερη αντοχή σε εφελκυσμό, με μέτρηση 262 ± 31 MPa.

Σύγκριση των αποτελεσμάτων των αποκολλημένων ινών με εκείνα των sized ινών Michelman έδειξαν ότι οι τελευταίες παρουσίασαν καλύτερη απόδοση τόσο στην αντοχή σε εφελκυσμό όσο και στην αντοχή σε κάμψη τριών σημείων. Αυτή η βελτίωση αποδόθηκε στην ικανότητα του sizing να αναδιατάξει τις ίνες και να μειώσει την αποπροσανατολισμό τους.

Οι ίνες με sizing O₂ CNT και NH₃ CNT παρουσίασαν λιγότερο ευνοϊκά ή παρόμοια αποτελέσματα με τις sized ίνες Michelman. Αυτό αποδόθηκε στην παρουσία συσσωματωμάτων CNTs στην επιφάνεια των ινών, που ανάστειλαν το θετικό αποτέλεσμα που εμφανίζουν τα CNTs στην πρόσφυση ίνας-μήτρας. Αυτά τα συσσωματώματα εισήγαγαν σημεία συγκέντρωσης τάσης κατά τη φόρτιση, επηρεάζοντας έτσι την μηχανική απόδοση.

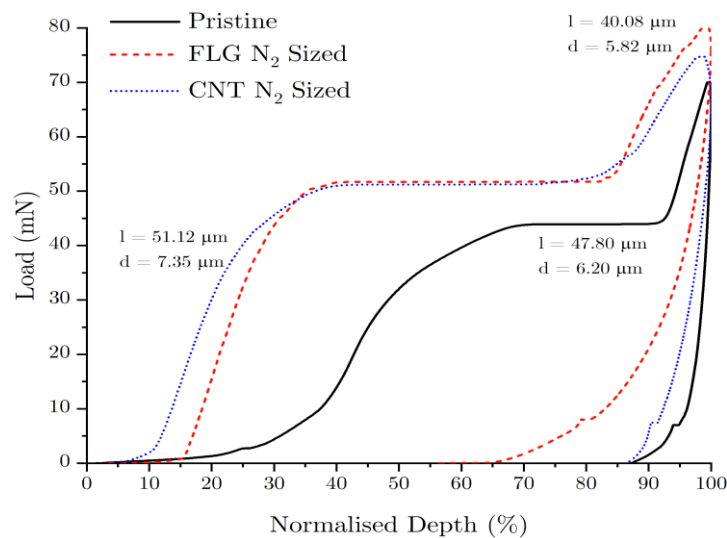
Οι ίνες με sizing 0.1% N₂ CNT και 0.1% N₂ FLG παρείχαν σταθερά ανώτερα αποτελέσματα τόσο στη δοκιμή κάμψης τριών σημείων όσο και στη δοκιμή εφελκυσμού, ενώ διατήρησαν μια ομοιόμορφη επίστρωση. Αυτά τα αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν από τις αναλύσεις SEM, όπου παρατηρήθηκε συσσώρευση για τις ίνες με sizing O₂ CNT και NH₃ CNT, και τα ευρήματα της γωνίας επαφής που έδειξαν βέλτιστη συνάφεια για τις ίνες με sizing N₂ CNT και N₂ FLG. Βάσει αυτών των αποτελεσμάτων, οι ίνες με sizing 0.1% N₂ CNT

και 0.1% N₂ FLG εξετάστηκαν σε δοκιμές εξώθησης για τον καθορισμό της επίδρασής τους στις διατμητικές ιδιότητες της διεπιφάνειας των σύνθετων υλικών.

Για τις δοκιμές εξώθησης παράχθηκαν τρεις κατηγορίες σύνθετων υλικών για την αξιολόγηση της διατμητικής αντοχής της διεπιφάνειας (IFSS), οι οποίες περιλάμβαναν καθαρές ίνες, ίνες με sizing 0.1% N₂ CNT και ίνες με sizing 0.1% N₂ FLG, όλες ενσωματωμένες σε ρητίνη. Οι μετρήσεις IFSS που αναφέρονται στον Πίνακα 14 αντιστοιχούσαν σε δεδομένα από δοκιμές εξώθησης όπου η αποκόλληση ήταν ομαλή και χωρίς τραυματισμό της ίνας. Παρατηρήθηκε σαφής αύξηση της IFSS μετά τη χρήση sizing με FLG N₂ και CNT N₂, με αύξηση από 50.3 ± 5.5 MPa (desized ίνες) σε 70.7 ± 2.9 MPa και 95.4 ± 7.6 MPa, αντίστοιχα (Πίνακας 14). Σε σύγκριση με τις desized ίνες, αυτό αντιπροσώπευσε αύξηση της IFSS κατά 40.6% και 89.7% για τις αντίστοιχες επεξεργασμένες ίνες. Στην Εικόνα 35 απεικονίζονται παραδείγματα κάθε τύπου σύνθετων υλικών κατά τη δοκιμή εξώθησης μίας ίνας. Οι δύο επεξεργασμένες ίνες απαιτήσαν σημαντικά μεγαλύτερα φορτία για την αποκόλληση τους (κλίση πριν από την εξώθηση), φτάνοντας έτσι το φορτίο εξώθησης περίπου στο μισό του normalised depth σε σύγκριση με την καθαρή ίνα. Η πιο σημαντική βελτίωση παρατηρήθηκε από το διάλυμα CNT N₂, το οποίο είχε την καλύτερη δομική ακαμψία και IFSS.

Πίνακας 14: Μετρήσεις IFSS για τις τρεις διαφορετικές ίνες άνθρακα (desized, FLG N₂ και CNT N₂)

Treatment	IFSS (MPa)
Desized	50.3 ± 5.5
FLG N ₂	70.7 ± 2.9
CNT N ₂	95.4 ± 7.6



Εικόνα 35: Κοινωνικοποιημένο βάθος έναντι φορτίου για τη δοκιμή push-out στις τρεις διαφορετικές κατηγορίες ινών άνθρακα. Το μήκος (l) και η μέση διάμετρος (d) κάθε ίνας αναγράφονται επίσης στην εικόνα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. Συμπεράσματα

5.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα μελέτη, σχεδιάστηκε και εγκαταστάθηκε μια γραμμή sizing ίνας άνθρακα πιλοτικής κλίμακας, η οποία χρησιμοποιείται σαν εργαλείο για εκτεταμένη έρευνα. Διερευνήθηκαν σε βάθος διάφορες λειτουργικές παράμετροι για τη βελτιστοποίηση της απόδοσης και της παραγωγικότητας της γραμμής.

- Ένας βασικός παράγοντας ήταν η θερμοκρασία desizing για εμπορικές ίνες. Η έρευνα αυτή απέδειξε ότι για θερμοκρασία 600 °C επιτυγχάνεται μέγιστη παραγωγικότητα, εξασφαλίζοντας την πλήρη αφαίρεση του εργοστασιακού sizing και επιτρέποντας στη γραμμή να λειτουργεί με την μέγιστη απόδοση.
- Λεπτομερής ανάλυση της επιφάνειας, που πραγματοποιήθηκε μέσω SEM, επιβεβαίωσε τη σημασία της διατήρησης 1% στερεού περιεχομένου στο sizing. Αυτή η συγκεκριμένη συγκέντρωση αναγνωρίστηκε ως η βέλτιστη επιλογή, διασφαλίζοντας την ομοιομορφία και το κατάλληλο πάχος του sizing στην επιφάνεια της ίνας άνθρακα.

Η μελέτη στη συνέχεια επικεντρώθηκε στην ενσωμάτωση νανοϋλικών, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα και τα ολιγοστρωματικά φύλλα γραφενίου, με στόχο τη βελτίωση της μηχανικής απόδοσης. Επιπλέον, δόθηκε έμφαση στη συγγένεια μεταξύ των νανοϋλικών και των ινών μέσω δοκιμών γωνίας επαφής, ένας κρίσιμος παράγοντας που επηρεάζει τη δύναμη και την ανθεκτικότητα των παραγόμενων συνθέτων υλικών.

- Οι μηχανικές δοκιμές παρουσίασαν βελτιωμένες και επιθυμητές ιδιότητες για τις επεξεργασμένες ίνες, υπογραμμίζοντας την αποτελεσματικότητα των βελτιστοποιημένων παραμέτρων. Στη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν επίσης δοκιμές εξώθησης, αναδεικνύοντας σημαντικές βελτιώσεις στην αντοχή διατμητικής τάσης της διεπιφάνειας κατά 89,7% για sized ίνες με 0,1% N₂ CNT και κατά 40,6% για sized ίνες με 0,1% N₂ FLG, σε σύγκριση με τις desized ίνες αναφοράς, αποδεικνύοντας έτσι την ενισχυμένη πρόσφυση μεταξύ των ινών και της μήτρας.

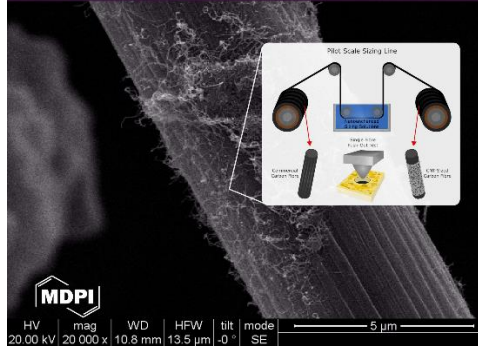
Συμπερασματικά, τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας υπογραμμίζουν τη δυνατότητα προσαρμογής των διαλυμάτων sizing ώστε να ανταποκρίνονται σε συγκεκριμένες απαιτήσεις. Μέσω της χρήσης της πιλοτικής γραμμής sizing, και πέρα από τα επιστημονικά ευρήματα που προκύπτουν, παρέχεται ένα πρακτικό εργαλείο για την ανάπτυξη εξατομικευμένων διαλυμάτων sizing. Τα ευρήματα αυτά ενθαρρύνουν την εξερεύνηση προσαρμοσμένων διαλυμάτων sizing, συμβάλλοντας στην πρόοδο της κατανόησης σε αυτόν τον σύνθετο τομέα και επιτρέποντας καινοτόμες εφαρμογές στον τομέα των συνθέτων υλικών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. Δημοσιεύσεις

- Nanomaterial-Enhanced Sizings: Design and Optimisation of a Pilot-Scale Fibre Sizing Line [128].
- Sizing effect on Reclaimed Continuous Carbon Fibers' properties extracted from Recycled Automotive Composite Parts [129]

Nanomaterial-Enhanced Sizings: Pilot Fibre Sizing Line Design and Optimization

Volume 12 | Issue 2 | February 2024



Εικόνα 36: Fibers, Volume 12, Issue 2 (February 2024), MDPI

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] "O.J. Paranna, Engineering Chemistry, Tata Mcgraw Education (2009) p. 248".
- [2] "W.T. Sedgwick, H.W. Tyler, A Short History of Science, The Macmillan Company (1969), p. 190".
- [3] "O.P. Bahl, L.M. Manocha, Carbon 12, 417 (1974)".
- [4] "P.C. Kang, G.Q. Chen, B. Zhang, G.H. Wu, S. Mula, C.C. Koch, Surf. Coat. Tech. 206, 305 (2011)".
- [5] "D.H. Kim, B.H. Kim, K.S. Yang, Y.H. Bang, S.R. Kim, H.K. Im, J. Kor, Chem. Soc. 55, 819 (2011)".
- [6] "W. Shen, S. Zhang, Y. He, J. Li, W. Fan, J. Mater. Chem. 21, 14036 (2011)".
- [7] "V. Sridhar, J.H. Jeon, I.K. Oh, Carbon 49, 222 (2011)".
- [8] "S.J. Park, Y. Jung, S. Kim, J. Fluorine Chem. 144, 124 (2012)".
- [9] "Z. Li, J. Wang, Y. Tong, L. Xu, J. J. Mater. Sci. Technol. 28, 1123 (2012)".
- [10] "Z. Zhang, J.D. Atkinson, B. Jiang, M.J. Rood, Z. Yan, Appl. Cat. B: Environ. 148–149, 573 (2014)".
- [11] "A. Ju, Z. Liu, M. Luo, H. Xu, M. Ge, J. Polym. Res. 20, 1 (2013)".
- [12] "Y.X. Yu, B.L. He, L. Li, Adv. Mater. Res. 791, 506 (2013)".
- [13] "X.C. Wang, L. Zhou, J.W. Wang, Adv. Mater. Res. 815, 827 (2013)".
- [14] B. Pooja and G. Alka, "Carbon Fibres: Production, Properties and Potential Use," *Senior Research Fellow and Professor and Head, Department of Clothing and Textiles, G.B.P.U.A and T, Pantnagar*, 2017, [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.13005/msri/140109>
- [15] "M.S.A. Rahaman, A.F. Ismail, A. Mustafa, Polym. Degrad. Stab. 92, 1421 (2007)".
- [16] "J. Mittal, R.B. Mathur, O.P. Bahl, M. Inagaki, Carbon 36, 893 (1998)".
- [17] "N. Yusof, A.F. Ismail, J. Anal. Appl. Pyrolysis 93, 1 (2012)".
- [18] "S. H. Lim, S. Y. On, H. Kim, Y. H. Bang and S. S. Kim, 'Resin impregnation and interfacial adhesion behaviors in carbon fibre/epoxy composites: Effects of polymer slip and normalized surface free energy with respect to the sizing agents,' Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2021. 146".
- [19] "F. Gnädinger, P. Middendorf and B. Fox, 'Interfacial shear strength studies of experimental carbon fibres, novel thermosetting polyurethane and epoxy matrices and bespoke sizing agents,' Composites Science and Technology. 2016. 133, p. 104-110".
- [20] "Q. Wu, R. Zhao, Q. Ma and J. Zhu, 'Effects of degree of chemical interaction between carbon fibres and surface sizing on interfacial properties of epoxy composites,' Composites Science and Technology. 2018. 133, p. 34-40".
- [21] "C. Yuan, D. Li, X. Yuan, L. Liu and Y. Huang, 'Preparation of semi-aliphatic polyimide for organic-solvent-free sizing agent in CF/PEEK composites,' Composites Science and Technology. 2021. 201".
- [22] "<https://www.sgicarbon.com/en/carbon-fibers-and-cfrp/>".

- [23] "L.G. Tang, J.L. Kardos. A Review of Methods for Improving the Interfacial Adhesion between Carbon Fiber and Polymer Matrix. *Polymer Composites* 18:1 (1997).".
- [24] "C. Sellitti, J. L. Koenig, H. Ishida. Surface characterization of graphitized CFs by attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy. *Carbon* 28: 221-8 (1990)".
- [25] "Z. Wu, C.U. Pittman, S.D. Garner, 'Nitric acid oxidation of CFs and the effects of subsequent treatment in refluxing aqueous NaOH'. *Carbon* 33: 597-605 (1995)".
- [26] "M.Q. Tran , K. Ho, G. Kalinka. 'CFs reinforced poly (vinylidene fluoride): Impact of matrix modification on fiber/polymer adhesion'. *Comp Sci Tech* 68: 1766-76 (2008)".
- [27] "B. Rand, R. Robinson. 'Surface Characteristics of CFs from pan'. *Carbon* 15: 257-63 (1977)".
- [28] "B.M. Carthy, 'Microscopy studies of nanotube-conjugated polymer interactions'. *Synthetic Metals*, 2001. 121(1-3), p. 122".
- [29] "D. Lin, and B. Xing, 'Adsorption of phenolic compounds by carbon nanotubes: role of aromaticity and substitution of hydroxyl groups'. *Environmental science and technology*, 2008. 42(19), p. 7254 - 7259".
- [30] "S. Gotovac, 'Effect of nanoscale curvature of single-walled carbon nanotubes on adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons'. *Nano Letters*, 2007. 7".
- [31] "M. Islam, 'High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water'. *Nano letters*, 2003. 3(2), p. 269-273".
- [32] "B. Krause, 'Correlation of carbon nanotube dispersability in aqueous surfactant solutions and polymers'. *Carbon*, 2009. 47(3), p. 602-612".
- [33] "J. Luo, Z. Duan, and H. Li, 'The influence of surfactants on the processing of multi-walled carbon nanotubes in reinforced cement matrix composites'. *physica status solidi (a)*, 2009. 206(12). p. 2783-2790".
- [34] "L.Y. Chan and B. Andrawes, 'Finite element analysis of carbon nanotube/cement composite with degraded bond strength'. *Computational Materials Science*, 2010. 47(4), p. 994-1004".
- [35] "H.C. Shao, H.Y. Xia, G.W. Liu, G.J. Qiao, Z.C. Xiao, J.M. Su, X.H. Zhang, Y.J. Li, *J. Mater. Eng. Perform.* (2013)".
- [36] "R. Buchmeiser, J. Unold, K. Schneider, E.B. Anderson, F. Hermanutz, E. Frank, A. Müller, S. Zinn, *J. Mater. Chem. A* 1, 13154 (2013)".
- [37] "V. Kuzmenko, O. Naboka, P. Gatenholm, P. Enoksson, *Carbon* (2013, Article in press)".
- [38] "G. Saporaga, T. Mikolajczyk, A. Frczek-Szczypta, *Fibers Text. East Europe* 21, 33 (2013)".
- [39] "L. Girifalco, M. Hodak, and R.S. Lee, 'Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential'. *Physical Review B*, 2000. 62(19): p. 13104".
- [40] "P.J. Harris, 'Carbon nanotube composites'. *International Materials Reviews*, 2004. 49(1), p. 31-43".

- [41] “N. Grossiord, ‘Time-dependent study of the exfoliation process of carbon nanotubes in aqueous dispersions by using UV - Visible spectroscopy’, (2005), p. 5135-5139”.
- [42] “Q. Wu, R. Zhao, T. Xi, X. Yang and J. Zhu, ‘Comparative study on effects of epoxy sizing involving ZrO₂ and GO on interfacial shear strength of carbon fibre/epoxy composites through one and two steps dipping routes,’ *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2020. 134”.
- [43] “M. Li, Y. Gu, Y. Liu, Y. Li and Z. Zhang, ‘Interfacial improvement of carbon fibre/epoxy composites using a simple process for depositing commercially functionalized carbon nanotubes on the fibres,’ *Carbon*. 2013. p. 109-121”.
- [44] “M. Sharma, S. Gao, E. Mäder, H. Sharma, W.L. Yew, and J. Bijwe, ‘Carbon fiber surfaces and composite interphases’. *Composites Science and Technology*. 2014. 102, p. 35-50”.
- [45] “N. Atar, E. Grossman, I. Gouzman. ‘Atomic-oxygen-durable and electrically- conductive CNT-POSS-polyimide flexible films for space applications’, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (22), (2015) 12047–12056”.
- [46] “Y. Su, S. Zhang, X. Zhang, et al., ‘Preparation and properties of carbon nanotubes/ carbon fiber/poly (ether ether ketone) multiscale composites’, *Compos. Appl. Sci. Manuf.* 108 (2018) 89–98”.
- [47] “J. Chen, K. Wang, Y. Zhao, ‘Enhanced interfacial interactions of carbon fiber reinforced PEEK composites by regulating PEI and graphene oxide complex sizing at the interface’, *Compos. Sci. Technol.* 154 (2018) 175–186”.
- [48] “X. Zhang, X. Fan, C. Yan, et al., ‘Interfacial microstructure and properties of carbon fiber composites modified with graphene oxide’, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (3) (2012) 1543–1552”.
- [49] “S. Wang, Y. Yang, Y. Mu, J. Shi, X. Cong, J. Luan and G. Wang, ‘Synergy of electrochemical grafting and crosslinkable crystalline sizing agent to enhance the interfacial strength of carbon fibre/PEEK composites,’ *Composites Science and Technology*. 2021. 203”.
- [50] “S. M. Rankin, M. K. Moody, A. K. Naskar and C. C. Bowland, ‘Enhancing functionalities in carbon fibre composites by titanium dioxide nanoparticles,’ *Composites Science and Technology*. 2021. 201”.
- [51] “C. Chu, H. Ge, N. Gu, K. Zhang and C. Jin, ‘Interfacial microstructure and mechanical properties of carbon fibre composite modified with carbon dots,’ *Composites Science and Technology*. 2019. 184”.
- [52] “X. Yuan, B. Zhu, X. Cai, K. Qiao, S. Zhao, and J. Yu, (2018). ‘Influence of different surface treatments on the interfacial adhesion of graphene oxide/carbon fiber/epoxy composites’. *Applied Surface Science*. 2018. 458, 996-1005”.
- [53] “S. Shkolnik, and H. Höcker. ‘Electrocoating of carbon fibres with polymers: 2. Electrocopolymerization of monofunctional monomers’, *Polymer*. 1992. 33(8), p. 1669-1675”.
- [54] “X. Zhao, M. Liu, P. Wang, J. Guan, and X. Wang. ‘Highly efficient preparation of multi-angle continuous carbon fibre reinforced hydroxyapatite composites by electrostatic splitting method’. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022. 42(16), p. 7631-7647”.
- [55] “T. Helmer, H. Peterlik and K. Kromp. ‘Coating of Carbon Fibers—The Strength of the Fibers’. *Journal of the American Ceramic Society*. 1995. 78(1), p. 133-136”.

- [56] “X. Zhang, Y. Huang, T. Wang and L. Liu. ‘Influence of fibre surface oxidation–reduction followed by silsesquioxane coating treatment on interfacial mechanical properties of carbon fibre/polyarylacetylene composites’. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2007. 38(3), p. 936-944”.
- [57] “A. Paipetis, and C. Galiotis. ‘Effect of fibre sizing on the stress transfer efficiency in carbon/epoxy model composites’. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 1996. 27(9), p. 755-767”.
- [58] “Y. Yao, and S. Chen. ‘The effects of fiber’s surface roughness on the mechanical properties of fiber-reinforced polymer composites’. *Journal of Composite Materials*. 2013. 47(23), p. 2909-2923”.
- [59] “T. Roberts, *The Carbon Fiber Industry: Global Strategic Market Evaluation 2006–2010*, (Materials Technology Publications, Watford, UK, 2006) pp. 10, 9”.
- [60] “J.B. Donnet, R.C. Bansal, *Carbon Fibers*, 2nd edn. (Marcel Dekker, New York, NY, USA 1990) pp. 1–145”.
- [61] “X. Huang, *Materials* 2, 2369 (2009)”.
- [62] “M C. Red, *Compos. Manuf.*, 7, 24 (2006)”.
- [63] Michael Heine, “Carbon Fibers Manufacturing and Optimisation Potential,” *Aachen Reinforced*, 2022.
- [64] “R. Bacon, T.N. Hoses, in *High Performance Polymers, Their Origin and Development*, ed. by R.B. Sanymour, G.S. Kirshambaum (Elsevier, New York, 1986), p. 342”.
- [65] “L.H. Peebles, *Carbon Fiber—Formation, Structure, and Properties*, Boca Raton (CRC Press, LA, 1995)”.
- [66] “A. Becker-Staines, W. Bremser and T. & Tröster, ‘Cyclodextrin as sizing for carbon fibres: new bonding mechanism improves adhesion in carbon fibre reinforced epoxy resin,’ *Heliyon*, 2020. 6(4)”.
- [67] “M. J. and A. Abhiraman, “Conversion of acrylonitrile - Based precursor fibres to carbon fibres, pp. 278-300, (1987)”.
- [68] “P. W. , J. Liu, “Continuous carbonization of polyacrylonitrile - based oxidized fibers: aspects on mechanical properties and morphological structure”, pp. 945-952, (1994)”.
- [69] “O.P. Bahl, in *Carbon fibers 3rd ed*, ed. by J.B. Donnet, T.K. Wang, S. Rebouillat, J.C.M. Peng. New York: Marcel Dekker, (1998) pp. 1–84. Chapter 1”.
- [70] “L. H. Peebles, “Carbon fibers: Structure and Properties”, CRC Press, pp.3-100, (1995)”.
- [71] “J. L. , C. S. Martin, “In situ NMR investigation into the thermal degradation and stabilisation of PAN”, *Polym. Deg. Stabil*, pp.407-412, (2001)”.
- [72] “J. Korbelin, B. Kötter, H. Voormann, L. Brandenburg, S. Selz and B. Fiedler, ‘Damage tolerance of few-layer graphene modified CFRP: From thin-to thick-ply laminates,’ *Composites Science and Technology*, 2021. 209”.

- [73] "I. X. Simitzis, "Science and Technology of Polymers and Composites", Athens, pp. 467, (2017)".
- [74] "D. J. Eyckens, C. L. Arnold, Ž. Simon, T. R. Gengenbach, J. Pinson, A. Y. Wickramasingha and L. C. Henderson, 'Covalent sizing surface modification as a route to improved interfacial adhesion in carbon fibre-epoxy composites,' Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2021. 140".
- [75] "P. Morgan, Carbon fibres and their composites, Taylor and Francis Group, New York, 2005, pp. 951-1032".
- [76] "Quilter, Composites in Aerospace Applications, 2003".
- [77] "E. Paronis, Thermo-mechanical design of nano-reinforced materials of polymeric core, 2020, pp. 45-49".
- [78] "J. Jang, H. Yang. 'The effect of surface treatment on the performance improvement of CFs/polybenzoxazine composites'. J Mater Sci 35:2297-2303 (2000)".
- [79] "K.K.C. Ho, S. Lamoriniere, G. Kalinka, E. Schulz, A. Bismarck 'Interfacial behavior between atmospheric-plasma-fluorinated carbon fibers and poly(vinylidene fluoride)', J. Colloid Interface Sci., 313 (2007), pp. 476-484".
- [80] "S. Tiwari, J. Bijwe, 'Surface treatment of carbon fibers - a review' Proc. Technol., 14 (2014), pp. 505-512".
- [81] "X. Zhang, X. Pei, Q. Jia, Q. Wang, 'Effects of CFs surface treatment on the tribological properties of 2D woven carbon fabric/polyimide composites'".
- [82] "D.L. Chung, Carbon Fiber Composites, (Butterworth-Heinemann, Boston, MA, USA 1994), p. 3–65".
- [83] "E. Zussman, X. Chen, W. Ding, L. Calabri, D.A. Dikin, J.P. Quintana, R.S. Ruoff, Carbon 43, 2175 (2005)".
- [84] "K.G. Dassios, 'Optimization of sonication parameters for homogeneous surfactant assisted dispersion of multiwalled carbon nanotubes in aqueous solutions'. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. 119(13): p. 7506-7516.".
- [85] "X.L. Xie, Y.W. Mai, and X.P. Zhou, 'Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review'. Materials science and engineering: R: Reports, 2005. 49(4), p. 89-112".
- [86] "X. Fu, 'Quantitative evaluation of carbon nanotube dispersion through scanning electron microscopy images'. Composites Science and Technology, 2013. 87, p. 170-173".
- [87] "I. Madni, 'Mixed surfactant system for stable suspension of multiwalled carbon nanotubes'. 2010. 358(1-3), p. 101-107".
- [88] "J. Rausch, R.C. Zhuang, and E. Mäder, 'Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous media'. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010. 41(9), p. 1038-1046".

- [89] "P. Alafogianni, 'On the efficiency of UV-vis spectroscopy in assessing the dispersion quality in sonicated aqueous suspensions of carbon nanotubes'. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016. 495, p. 118-124."
- [90] "J. Bharj, 'Role of dispersion of multiwalled carbon Nanotubes on compressive strength of cement paste'. *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Mathematical, Computational, Physical, Electrical and Computer Engineering*, 2014. 8(2), p. 340-343".
- [91] "K. Yurekli, C.A. Mitchell, and R. Krishnamoorti, 'Small-angle neutron scattering from surfactant-assisted aqueous dispersions of carbon nanotubes'. *Journal of the American Chemical Society*, 2004. 126(32), p. 9902-9903".
- [92] "A.P. Singh, 'Multiwalled carbon nanotube/cement composites with exceptional electromagnetic interference shielding properties'. *Carbon*, 2013. 56. p. 86-96".
- [93] "F. Ubertini, 'Natural frequencies identification of a reinforced concrete beam using carbon nanotube cement-based sensors'. *Engineering structures*, 2014. 60. p. 265-275".
- [94] "A.L. Materazzi, F. Ubertini, and A. D'Alessandro, 'Carbon nanotube cement-based transducers for dynamic sensing of strain'. *Cement and Concrete Composites*, 2013. 37. p. 2-11".
- [95] "T. Hielscher, 'Ultrasonic production of nano-size dispersions and emulsions'. 2007".
- [96] "G.Y. Li, P.M. Wang, and X. Zhao, 'Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites'. *Cement and Concrete Composites*, 2007. 29(5). p. 377- 382."
- [97] "B.M. Tyson, 'Carbon nanotubes and carbon nanofibers for enhancing the mechanical properties of nanocomposite cementitious materials'. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2011. 23(7). p. 1028-1035".
- [98] "M.S. Strano, 'The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes'. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2003. 3(1-2). p. 81-86".
- [99] "J. Yu, 'Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution'. *Carbon*, 2007. 45(3). p. 618-623".
- [100] "S.J. Chen, 'Predicting the influence of ultrasonication energy on the reinforcing efficiency of carbon nanotubes'. *Carbon*, 2014. 77. p. 1-10".
- [101] "I. Szleifer, and R. Y. Rozen, 'Polymers and carbon nanotubes— dimensionality, interactions and nanotechnology'. *Polymer*, 2005. 46(19), p. 7803- 78".
- [102] "S. Parveen, 'Microstructure and mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious composites developed using a novel dispersion technique'. *Cement and Concrete Research*, 2015. 73, p. 215-227".
- [103] "G.Y. Li, P.M. Wang, and X. Zhao, 'Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes'. *Carbon*, 2005. 43(6), p. 1239-1245."

- [104] "A. Eitan, 'Surface modification of multiwalled carbon nanotubes: toward the tailoring of the interface in polymer composites'. *Chemistry of Materials*, 2003. 15(16), p. 3198-3201".
- [105] "F.H. Gojny, 'Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy- composites'. *Chemical physics letters*, 2003. 370(5-6), p. 8".
- [106] "H. Wang, 'Dispersing single-walled carbon nanotubes with surfactants: a small angle neutron scattering study'. *Nano Letters*, 2004. 4(9), p. 1789-1793".
- [107] "A.T. Ryabenko, T. Dorofeeva, and G. Zvereva, 'UV–VIS–NIR spectroscopy study of sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing and Van-der- Waals SWNT/SWNT interaction'. Verification of the SWNT content measurements by absorption spectroscopy. *Carbon*, 2004. 42(8-9), p. 1523-1535."
- [108] "R. Bandyopadhyaya, "Stabilization of individual carbon nanotubes in aqueous solutions:. *Nano letters*, 2002. 2(1), p. 25-28".
- [109] "F. Collins, J. Lambert, and W.H. Duan, 'The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube–OPC paste mixtures'. *Cement and Concrete Composites*, 2012. 34(2), p.201-207".
- [110] "C. Richard, 'Supramolecular self-assembly of lipid derivatives on carbon nanotubes'. *Science*, 2003. 300(5620), p. 775-778".
- [111] "O. Matarredona, 'Dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant NaDDBS'. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003. 107(48), p. 13357-13367".
- [112] "M.J. O'Connell, 'Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping'. *Chemical physics letters*, 2001. 342(3-4), p. 265- 271".
- [113] "J. Qiu, G. Wang, and J. Shang, 'Multi-walled carbon nanotubes modified by poly (vinyl pyrrolidone)'. *Acta Polymerica Sinica*, 2007. 4, p. 327".
- [114] "F. Inam, 'Effects of dispersion surfactants on the properties of ceramic–carbon nanotube (CNT) nanocomposites'. *Ceramics International*, 2014. 40(1), p. 511-516".
- [115] "R. Rastogi, 'Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants'. *Journal of colloid and interface science*, 2008. 328(2), p. 421-428".
- [116] "A. Yazdanbakhsh, 'Carbon nano filaments in cementitious materials: some issues on dispersion and interfacial bond'. *Special Publication*, 2009. 267, p. 21-34".
- [117] "J. Knoll, B. Riecken, N. Kosmann, S. Chandrasekaran, K. Schulte and B. Fiedler, 'The effect of carbon nanoparticles on the fatigue performance of carbon fibre reinforced epoxy,' *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2014. 67, p. 233-240".
- [118] IZUMI INTERNATIONAL INC., "Table Top Fiber Sizing System," 2021.
- [119] "B. Hao, Q. Ma, S. Yang, 'Comparative study on monitoring structural damage in fiber-reinforced polymers using glass fibers with carbon nanotubes and graphene coating', *Compos. Sci. Technol.* 129 (2016) 38".

- [120] ISO 11358. [Online]. Available: <https://www.iso.org/standard/79999.html>
- [121] Yuying Deng *et al.*, "Recent development of super-wettable materials and their applications in oil-water separation," *Journal of Cleaner Production*, vol. 266, 2020.
- [122] "D. Semitekolos, P. Kainourgios, C. Jones, A. Rana, E. P. Koumoulos and C. A. Charitidis, 'Advanced carbon fibre composites via poly methacrylic acid surface treatment; surface analysis and mechanical properties investigation,' *Composites Part B: Engineering*. 2018. 155(15), p. 237-243".
- [123] "S. Termine, V. Naxaki, D. Semitekolos, A. F. Trompeta, M. Rovere, A. Tagliaferro and C. Charitidis, 'Investigation of Carbon Fibres Reclamation by Pyrolysis Process for Their Reuse Potential,' *Polymers*. 15(3), p. 1-13".
- [124] ASTM D 790. [Online]. Available: <https://www.astm.org/d0790-17.html>
- [125] [Online]. Available: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-illustration-of-the-three-point-bending-test-showing-the-tensile-and_fig1_339167918
- [126] ASTM D 4018. [Online]. Available: <https://www.astm.org/d4018-17.html>
- [127] E. Paronis, "Ανάπτυξη και αποτίμηση πολυμερικών διαλυμάτων με νανοσωματίδια για επικάλυψη επιφανειακά τροποποιημένων ινών άνθρακα," National Technical University of Athens, 2022.
- [128] "Semitekolos D, Papadopoulos I, Anagnou S, Dashtbozorg B, Li X, Dong H, Charitidis CA. Nanomaterial-Enhanced Sizings: Design and Optimisation of a Pilot-Scale Fibre Sizing Line. *Fibers*. 2024; 12(2):16".
- [129] Dionisis Semitekolos, Ioannis Papadopoulos, Sofia Terzopoulou, Silvia Zecchi, and Costas A. Charitidis, "Sizing effect on Reclaimed Continuous Carbon Fibers' properties extracted from Recycled Automotive Composite Parts," *ECCM21-21st European Conference on Composite Materials*.