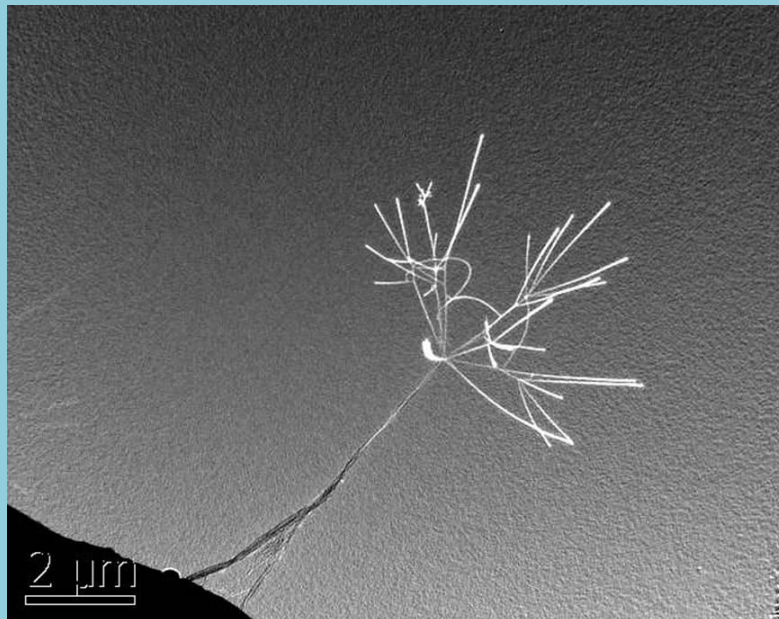




ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΚΑΙ
ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΡΗΤΙΝΗΣ ΝΕΟΛΑΚΗΣ-ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ- ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ: ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ, ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΕΥΑΓΓΕΛΟΠΟΥΛΟΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ



Επιβλέπων:

Λ. Ζουμπουλάκης, Καθ. Σχολής Χημ. Μηχ. ΕΜΠ

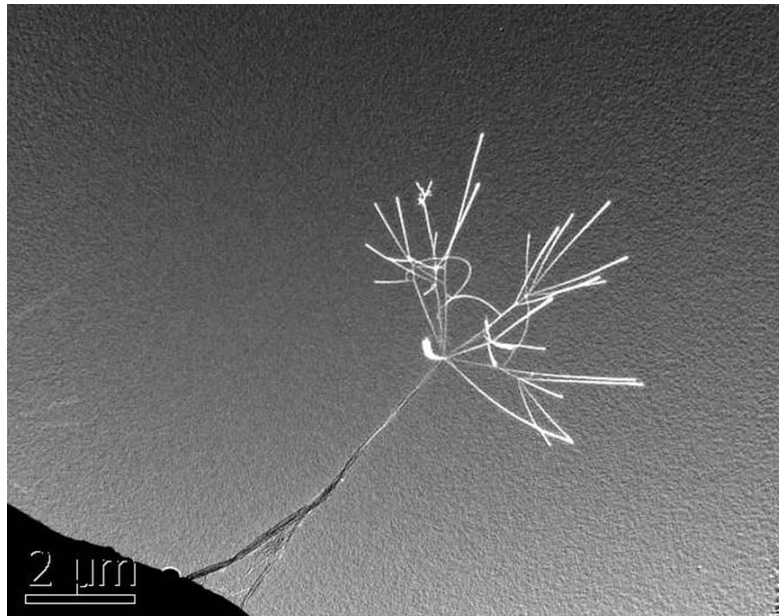
ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2011



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΜΟΝΑΔΑ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΚΑΙ
ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΡΗΤΙΝΗΣ ΝΕΟΛΑΚΗΣ-ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ- ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ: ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ, ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΕΥΑΓΓΕΛΟΠΟΥΛΟΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ



Επιβλέπων:

Ι. Χρ. Σιμιτζής, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΜΕΛΗ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ:

Λ. Ζουμπουλάκης, Καθ. Σχολής Χημ. Μηχ. ΕΜΠ

Γ. Μπατής, Καθηγητής Σχολής Χημ. Μηχ. ΕΜΠ

Σ. Πολυμένης, επικ. Καθ. Σχολής Χημ. Μηχ. ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΛΙΟΣ 2011

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η βασική ιδέα της διπλωματικής εργασίας είναι η παρασκευή σύνθετων υλικών μήτρας νεολάκης με την προσθήκη ινών και νανοσωλήνων άνθρακα με σκοπό τον προσδιορισμό των μηχανικών και ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων. Στην προσπάθεια να πετύχουμε βέλτιστες ιδιότητες κατασκευάσαμε δοκίμια με μεταβλητή την κατά βάρος περιεκτικότητα των νανοσωλήνων άνθρακα που περιείχαν. Έτσι παραθέτονται αναλυτικά αποτελέσματα των μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων των δοκιμίων που μετρήθηκαν καθώς και φωτογραφίες από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε κατασκευή συνθέτων υλικών με μήτρα ρητίνη νεολάκης, με ίνες άνθρακα ως μέσον ενίσχυσης και με προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα. Απώτερος στόχος ήταν όπως τα σύνθετα υλικά έχουν ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες και ταυτόχρονα αξιόλογες ηλεκτρικές ιδιότητες. Επιλέχθηκε ένα χαμηλό ποσοστό ινών άνθρακα (15 % v/v), ώστε να μην αυξάνεται σημαντικά το κόστος του συνθέτου υλικού. Η κατασκευή των συνθέτων υλικών αφορούσε δύο κατηγορίες: α) σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη και μέσο ενίσχυσης νανοσωλήνες άνθρακα και β) σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη και μέσο ενίσχυσης νανοσωλήνες άνθρακα και ίνες άνθρακα. Κατασκευάστηκαν επίσης σύνθετα υλικά ίδιας μήτρας με την προσθήκη 5 % v/v κοντών ινών άνθρακα, για λόγους σύγκρισης. Προσδιορίστηκαν οι μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών και συγκεκριμένα η αντοχή σε κάμψη και η αντοχή σε διάτμηση, καθώς επίσης και η ηλεκτρική αγωγιμότητα με συνεχές ρεύμα. Επίσης εξετάστηκε η μορφολογία των συνθέτων υλικών μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM).

Με βάση τα αποτελέσματα όλων των μετρήσεων επιλέχθηκαν τα παρακάτω σύνθετα υλικά που συνδυάζουν ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες και ταυτόχρονα αξιόλογες ηλεκτρικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα:

α) σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη και μέσο ενίσχυσης νανοσωλήνες άνθρακα: Επιλέχθηκε το σύνθετο υλικό με 5 % w/w νανοσωλήνες άνθρακα, το οποίο σε σχέση με το σύνθετο υλικό του χαμηλότερου ποσοστού που κατασκευάστηκε (0,5 % CNT) εμφανίζει αύξηση της αντοχής σε κάμψη κατά 363 %. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυτού του υλικού είναι χαμηλή, της τάξης των μονωτών.

β) σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη και μέσο ενίσχυσης νανοσωλήνες άνθρακα και ίνες άνθρακα:

Επιλέχθηκε το σύνθετο υλικό νεολάκης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα με ποσοστό 2,5 % w/w που εμφανίζει τις βέλτιστες αντοχές σε κάμψη και διάτμηση σχετικά με τα σύνθετα νεολάκης– ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα, σε περιεκτικότητες από 0,5 έως 10% w/w CNT. Η ηλεκτρική του αγωγιμότητα όμως είναι χαμηλή, της τάξης των μονωτών. Αντίθετα, το σύνθετο υλικό νεολάκης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα με ποσοστό 10 % w/w, εμφανίζει την μέγιστη ηλεκτρική αγωγιμότητα, $8,6 \cdot 10^{-5}$ S/cm (αγωγιμότητα ημιαγωγού), όμως είναι πολύ ψαθυρό και εμφανίζει μειωμένες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τα άλλα σύνθετα υλικά νεολάκης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα.

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο των Υλικών, στα πλαίσια του μαθήματος «Πολυμερή και Σύνθετα Υλικά» κατά το χρονικό διάστημα 2010-2011.

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

- ✓ Στον Καθηγητή κ. Ι. Χρ. Σιμιτζή, της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, για την υπόδειξη του θέματος, τις πολύτιμες συμβουλές του και το ενδιαφέρον που έδειξε σε όλη τη διάρκεια της εργασίας αυτής.
- ✓ Στον Καθηγητή κ. Λ. Ζουμπουλάκη, της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, για την πολύτιμη βοήθειά του κατά τη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών καθώς και για την συμπαράστασή του.
- ✓ Στην Υπ. Διδάκτορα, της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Μαρκέλλα Πιζάνια , για την πολύτιμη βοήθειά της κατά την διάρκεια των πειραμάτων μου, για την επιμέλεια των κειμένων μου καθώς και για την αμέριστη συμπαράσταση και συνεργασία της.
- ✓ Στον Υπ. Διδάκτορα, της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Μήτση Γεώργιο καθώς και όλα τα παιδιά από το εργαστήριο για την βοήθεια που μου προσέφεραν.
- ✓ Στην οικογένειά μου και τους φίλους μου για όλα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο

ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

1.1. ΓΕΝΙΚΑ	1
1.2. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	2
1.3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	7
1.4. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥΣ.....	9
1.4.1. Κατασκευή ινωδών συνθέτων υλικών	9
1.4.2. Κατασκευή κοκκωδών συνθέτων υλικών	10
1.5. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	11

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2ο

ΑΝΘΡΑΚΑΣ

2.1. ΓΕΝΙΚΑ	15
2.2. ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ	18
2.2.1. Γραφίτης (Graphite).....	18
2.2.2. Διαμάντι (Diamond).....	18
2.2.3. Άμορφος Άνθρακας (Amorphous Carbon).....	19
2.2.4. Φουλερένια (Fullerenes)	19
2.2.5. Υαλώδης άνθρακας (Glassy Carbon)	20
2.2.6. Νανοαφρός άνθρακα (Carbon Nanofoam)	20
2.2.7. Νανοϊνες άνθρακα (Carbon Nano Fibers, CNFs)	20
2.2.8. Νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon NanoTubes, CNTs)	21
2.2.9. Νανοβλαστοί άνθρακα (Carbon NanoBuds)	21
2.3. ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	22
2.3.1. Ιστορική αναδρομή	22
2.3.2. Δομή νανοσωλήνων άνθρακα.....	22
2.3.3. Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα	25
2.3.4. Μέθοδοι παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα.....	27
2.3.5. Εφαρμογές νανοσωλήνων άνθρακα.....	27
2.4. ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	31
2.4.1. Ιστορική αναδρομή	31
2.4.2. Δομή ινών άνθρακα	32
2.4.3. Ιδιότητες ινών άνθρακα	36
2.4.4. Πρόδρομα υλικά για την παραγωγή ινών άνθρακα	38
2.4.5. Ανθρακοποίηση	43
2.4.6. Κατηγορίες ινών άνθρακα	46
2.4.7. Εφαρμογές ινών άνθρακα	47

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3ο

ΡΗΤΙΝΗ ΝΕΟΛΑΚΗ

3.1. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	53
3.2. ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΦΑΙΝΟΛΗΣ-ΦΟΡΜΑΛΔΕΨΔΗΣ.....	55
3.2.1. Φαινόλη – Φορμαλδεΐδη	55
3.2.2 Αλκαλική αντίδραση.....	57
3.2.3. Όξινη αντίδραση	59

3.2.4. Παραγωγή νεολάκης.....	60
3.3 ΣΚΛΗΡΥΝΣΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΡΗΤΙΝΩΝ.....	61

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο	
ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	63

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.ο	
ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΝΕΟΛΑΚΗΣ – ΙΝΩΝ	
ΑΝΘΡΑΚΑ –ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ	
5.1. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ - ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ	65
5.2. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ.....	66
5.2.1. Παραγωγή νεολάκης.....	66
5.2.2. Σκλήρυνση νεολάκης.....	68
5.3. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	69
5.3.1. Μέθοδος προδιαπότησης PREPREG.....	69
5.3.2. Υπολογισμός ινών άνθρακα για τα σύνθετα υλικά.....	71
5.3.3. Τελική μορφοποίηση του συνθέτου.....	72
5.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	75

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο	
ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
6.1. ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΕ ΚΑΜΨΗ.....	77
6.2. ΔΟΚΙΜΕΣ ΣΕ ΔΙΑΤΜΗΣΗ.....	77
6.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ	79

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7ο	
ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	
7.1. ΜΕΘΟΔΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΣΥΝΕΧΕΣ ΡΕΥΜΑ.....	89
7.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ	92

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8ο	
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ	
8.1. ΓΕΝΙΚΗ ΑΡΧΗ	96
8.2. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	96
8.3. ΕΙΚΟΝΕΣ ΑΠΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ.....	99

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9ο	
ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	
9.1. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	118
9.2. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	121

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	122
---------------------------	------------

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

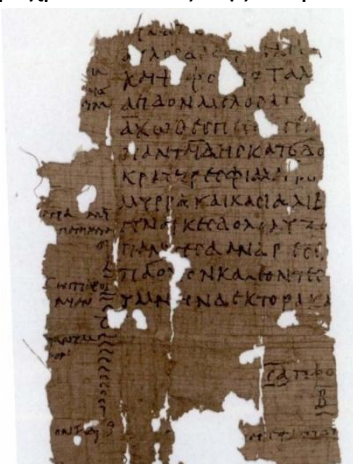
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1ο ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

1.1. ΓΕΝΙΚΑ

Η ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας από το δεύτερο μισό του 20ου αιώνα μέχρι σήμερα έχει επηρεάσει σημαντικά μεταξύ άλλων τη βιομηχανία των υλικών. Η ανάγκη για κατασκευές υψηλών προδιαγραφών σε συνδυασμό με την εξέλιξη της επιστήμης και τεχνολογίας των υλικών έχουν οδηγήσει στην αντικατάσταση των παραδοσιακών υλικών από τα σύνθετα.

Ως σύνθετο μπορεί να ορισθεί το υλικό εκείνο το οποίο προκύπτει από την ανάμιξη σε μακροσκοπική κλίμακα δύο ή περισσότερων υλικών με φυσικό ή μηχανικό τρόπο και παρουσιάζει τελικές ιδιότητες διαφορετικές από αυτές των υλικών που το αποτελούν. Από τον ορισμό αυτό καταρρίπτεται ο μύθος που επικρατεί για τα σύνθετα υλικά, ότι είναι αποτέλεσμα μιας πρόσφατης επιστήμης. Ο άνθρωπος από την αρχαιότητα προσπάθησε και πέτυχε την κατασκευή συνθέτων υλικών. Υλικά όπως ο πηλός, η άσφαλτος, και οι συνθετικές ρητίνες είναι από τα πρώτα σύνθετα υλικά που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος. Υπάρχουν ενδείξεις χρησιμοποίησης τέτοιων υλικών καθώς και κάποιες τεχνικές κατασκευής σε κεραμικά του 5000 π.Χ. Τα πρώτα ενισχυμένα πολυμερικά σύνθετα υλικά φαίνεται να έχουν χρησιμοποιηθεί από τους Βαβυλώνιους κατά την περίοδο 4000-2000 π.Χ., σύμφωνα με τη Βίβλο. Το 3000 π.Χ. κατασκευάστηκαν στην Αίγυπτο και τη Μεσοποταμία σχεδίες από καλάμια παπύρου τα οποία είχαν εμβαπτισθεί σε πίσσα. Αυτές οι σχεδίες αποτελούν πρόδρομο σύγχρονων πλαστικών σκαφών που ενισχύονται με ίνες γυαλιού. [1]

Ο πάπυρος υπήρξε η πιο διαδεδομένη γραφική ύλη σε όλη την αρχαιότητα, μέχρι το τέλος της Ρωμαϊκής Αυτοκρατορίας. Οι κατασκευαστές χώριζαν το παχύ



Εικόνα 1.
Εικόνα παπύρου

τριγωνικό του στέλεχος σε φύλλα, τα οποία αποτελούσαν τους κυλίνδρους του παπύρου. Έπειτα, εφάρμοζαν αυτές τις λωρίδες σταυροειδώς, τη μία με την άλλη, τις κολλούσαν και τις χτυπούσαν με ένα ξύλινο σφυράκι ώστε να δημιουργηθεί μια επιφάνεια όσο το δυνατόν πιο ενιαία. Με ένα ελαφρό κολλάρισμα, μπορούσε κανείς να γράψει στον πάπυρο, ο οποίος είχε μεγάλη αντοχή και διάρκεια. Ο πάπυρος αντικαταστάθηκε από την περγαμηνή για πρώτη φορά το 197 π.Χ. από το βασιλιά της Περγάμου, Ευμένη Β'. Η περγαμηνή κατασκευαζόταν από δέρμα ζώου το οποίο ο τεχνίτης επεξεργαζόταν και το έκανε τόσο λεπτό όσο ένα φύλλο χαρτιού, μια διαδικασία που απαιτούσε λεπτούς χειρισμούς και

χρόνο. Η περγαμηνή καθότι σπάνια και δαπανηρή αντικαταστάθηκε από το χαρτί. Ο πάπυρος και η περγαμηνή αργά με το χρόνο σταμάτησαν να χρησιμοποιούνται και τη θέση τους πήρε το χαρτί.

Το χαρτί είναι ένα φυσικό ινώδες σύνθετο υλικό και χρησιμοποιείται εδώ και εκατοντάδες χρόνια, κουβαλώντας μεγάλη ιστορία ανάπτυξης και εξέλιξης. Η

εφεύρεση του χαρτιού ανήκει στους Κινέζους και χρονολογείται στα 105 μ.Χ., σύμφωνα με παραδόσεις. Το χαρτί κατασκευάζαν από το φλοιό των δέντρων, ίνες από κάνναβη και παλιά κουρέλια από μετάξι τα οποία πολτοποιούσαν σφυροκοπώντας τα μέσα στο νερό, έχυναν έπειτα τον πολτό επάνω σε μια πλάκα και τέλος άφηναν το φύλλο που γινόταν να στεγνώσει στον ήλιο. Την τέχνη για κατασκευή χαρτιού «έκλεψαν» οι Άραβες, το 751 μ.Χ. οι οποίοι χρησιμοποιούσαν ως πρώτες ύλες το λινάρι και την κάνναβη. Στην Ευρώπη φαίνεται πώς έφτασε η τέχνη κατασκευής χαρτιού τον 11ο αιώνα η οποία διαδόθηκε σε Ιταλία, Γερμανία και μετέπειτα σε άλλες χώρες, όπου ιδρύθηκαν εργοστάσια χαρτοποιίας. Φυσική εξέλιξη ήταν η ανακάλυψη της τυπογραφίας το 1440 από τον Ιωάννη Γουτεμβέργιο.

1.2. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Στον 21^ο αιώνα οι ολοένα και μεγαλύτερες ανάγκες για ανθεκτικότερες και ελαφρύτερες κατασκευές οδήγησαν στην ανάπτυξη νέων υλικών, στα οποία συγκαταλέγονται και τα σύνθετα υλικά. Γίνεται κατανοητό πως ο αριθμός συνθέτων υλικών που υπάρχουν ή που μπορούν να κατασκευαστούν είναι άπειρος, για αυτό και κατηγοριοποιούνται ποικιλοτρόπως σε διάφορους τύπους.

Η ταξινόμηση των συνθέτων υλικών δε γίνεται με τρόπο απόλυτο, παρ' όλα αυτά μπορεί να γίνει διαχωρισμός κύρια βάσει του τύπου της μήτρας (matrix) και του τύπου του εγκλείσματος (inclusion or filler).[1]

Ο ρόλος της μήτρας είναι πολλαπλός:

- Έχει συνδετικό ρόλο, ως συγκολλητική ουσία
- Προστατεύει το έγκλεισμα από τους περιβαλλοντικούς παράγοντες
- Συνεισφέρει στις τελικές ιδιότητες του συνθέτου
- Μεταφέρει το φορτίο μέσω της διεπιφάνειας στο έγκλεισμα
- Ο τύπος της μήτρας καθορίζει και το βιομηχανικό εξοπλισμό που θα χρειαστεί

Ο ρόλος του εγκλείσματος είναι τελείως διαφορετικός. Κατ' αρχάς όταν το έγκλεισμα ενισχύει τις μακροσκοπικές ιδιότητες του συνθέτου τότε καλείται «ενισχυτικό» (reinforcement). Για παράδειγμα ίνες και κόκκοι με υψηλό μέτρο δυσκαμψίας όταν αναμιχθούν σε μία εποξιδική ρητίνη θα λειτουργήσουν ως ενισχυτικά μέσα, καθώς οι τελικές ιδιότητες του συνθέτου, όπως η δυσκαμψία και η αντοχή σε εφελκυσμό, θα αυξηθεί σημαντικά. Αυτό συμβαίνει γιατί το ενισχυτικό μέσο παραλαμβάνει δια μέσου της μήτρας το φορτίο. Η γεωμετρία του ενισχυτικού παίζει εξίσου καθοριστικό ρόλο. Χαρακτηριστικά αναφέρονται οι ίνες, οι οποίες είναι εγκαρσίως ισότροπες, εμφανίζουν, δηλαδή, ανισοτροπία τόσο στις μηχανικές όσο και στις θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Αυτό σημαίνει ότι έχουν διαφορετικό μέτρο ελαστικότητας, συντελεστή θερμικής διαστολής και διαφορετική αγωγιμότητα στη διαμήκη διεύθυνση της ίνας και στην εγκάρσια. Σε κάθε περίπτωση τα εγκλείσματα είναι αυτά που ουσιαστικά συμβάλουν στις τελικές ιδιότητες του συνθέτου, τις μηχανικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές, θερμικές, οπτικές και άλλες ενώ παράλληλα καθορίζουν τη θραυστομηχανική συμπεριφορά του συνθέτου[2].

Τρόποι ταξινόμησης

1^{ος} τρόπος ταξινόμησης:

Τα σύνθετα υλικά χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες βάσει του τύπου της μήτρας που το αποτελεί:

α) Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας (Polymer Matrix Composites, PMC's):

Η συγκεκριμένη κατηγορία υλικών είναι ίσως η δημοφιλέστερη στον τομέα συνθέτων υλικών, με πάρα πολλές εφαρμογές αλλά και πολλά υποσχόμενη για το μέλλον. Αυτό οφείλεται στον τύπο της μήτρας, η οποία είναι ένα πολυμερές. Τα πολυμερή αποτελούν μια πολύ ξεχωριστή κατηγορία υλικών και παρά το γεγονός ότι χρησιμοποιούνται ευρέως από τα μέσα του 20^{ου} αιώνα για προϊόντα καθημερινής χρήσης, η επιστημονική μελέτη και έρευνα πάνω σε αυτά τα υλικά έχουν ανοδική πορεία καθώς προορίζονται για τεχνολογικά ανώτερες εφαρμογές. Οι αναρίθμητοι τύποι συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας είναι αποτέλεσμα της ποικιλίας των πολυμερών που ήδη υπάρχει σε συνδυασμό με τους διαφορετικούς τύπους ενίσχυσης. Για τα πολυμερή γίνεται εκτενέστερη αναφορά σε επόμενη παράγραφο καθώς τα σύνθετα υλικά πολυμερικής αποτελούν αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας.[2]

β) Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composites, MMC's):

Τα υλικά αυτά αποτελούν μια σημαντική κατηγορία στον τομέα των συνθέτων υλικών. Κλασσικά μέταλλα όπως το αλουμίνιο, το νικέλιο και το τιτάνιο χρησιμοποιούνται ως μήτρα προς ενίσχυση. Οι τύποι ενίσχυσης για μεταλλικές μήτρες περιορίζονται κυρίως σε κεραμικά υλικά μορφής κόκκων ή ινών. Το βασικό πλεονέκτημα μιας μεταλλικής μήτρας έναντι μιας πολυμερικής είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υψηλές θερμοκρασίες και συγκεκριμένα μεγαλύτερες από 300 °C, θερμοκρασία στην οποία οι οργανικές μήτρες οξειδώνονται. Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας χρησιμοποιούνται, επίσης, για τις πολύ καλές μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Παράλληλα, μπορούν να υποστούν κατεργασίες με τις κλασικές μεθόδους και επιπρόσθετα να αποτελέσουν τμήμα μιας κατασκευής το οποίο θα ενωθεί με μια απλή συγκόλληση ή κόλληση.

Τα δύο βασικά μειονεκτήματα των υλικών αυτών είναι η υψηλή πυκνότητά τους και η δυσκολία κατασκευής τους, που οδηγούν σε κατασκευές μεγάλου βάρους και υψηλού κόστους αντίστοιχα. Τέλος, στα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας μπορεί να προσαρτηθεί ένα μέρος των κραμάτων μετάλλων. Κράματα αλουμινίου και τιτανίου με ευρύτατες εφαρμογές αποτελούν αντικείμενο εκτενούς έρευνας. Στην πλειοψηφία τους, όμως, τα κράματα δεν ανήκουν στα σύνθετα υλικά, καθώς, σύμφωνα με τον ορισμό των συνθέτων υλικών η διεπιφάνεια εγκλείσματος – μήτρας πρέπει να εμφανίζει χημική σταθερότητα συναρτήσει του χρόνου, κάτι που είναι δύσκολο να συμβεί στα κράματα μετάλλων. Ο λόγος είναι ότι στα κράματα τα εγκλείσματα ενώνονται κατά βάση χημικά με το μητρικό υλικό. Επιπρόσθετα, τα μέταλλα είναι πολύ ευαίσθητα στην οξείδωση κάτι που συμβάλλει στην χημική τροποποίηση της διεπιφάνειας. Ένα παράδειγμα συνθέτου υλικού μεταλλικής μήτρας, που δεν αντιμετωπίζει το παραπάνω πρόβλημα, είναι το κράμα που θα προκύψει στην περίπτωση παρεμβολής μικτών μεταλλικών κρυστάλλων στο διάκενο του κρυσταλλικού πλέγματος του μετάλλου, που παίζει το ρόλο του

μητρικού υλικού, χωρίς τη δημιουργία χημικών δεσμών στις διεπιφάνειες των κρυστάλλων. Φυσικά ο ορισμός του τι είναι σύνθετο υλικό δεν εξαιρεί τα κράματα από μία ξεχωριστή κατηγορία υλικών με εξαιρετικές ιδιότητες που βρίσκουν ολοένα και περισσότερες εφαρμογές. [2]

γ) Σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας (Ceramic Matrix Composites, CMCs):

Ως κεραμικά ορίζονται «όλα τα ανόργανα μη μεταλλικά υλικά τα οποία έχουν υποστεί θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες (>1000 °C)». Τα κεραμικά είναι υλικά δύσκαμπτα, εμφανίζουν μεγάλη σκληρότητα, έχουν μεγάλη αντοχή σε θλίψη και πολύ μικρή σε εφελκυσμό, έχουν χαμηλή πυκνότητα ενώ το βασικότερο πλεονέκτημα είναι ότι παρουσιάζουν υψηλότερη πυρίμαχη, αντιδιαβρωτική και αντιτριβική συμπεριφορά. Το κύριο μειονέκτημα τους είναι ότι η μικροδομή τους επηρεάζει σημαντικά τη μακρομηχανική συμπεριφορά τους. Αυτό πρακτικά σημαίνει πως ατέλειες που μπορεί να υπάρχουν ή να δημιουργηθούν στο υλικό, όπως κενά ή μικρορωγμές, θα οδηγήσουν σε ταχεία διάδοση των ρωγμών όταν θα υποστεί κάποια φόρτιση. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά ίνες ή κόκκοι. Το πλέον διαδεδομένο σύνθετο υλικό κεραμικής μήτρας είναι το οπλισμένο σκυρόδεμα. Το σκυρόδεμα είναι από μόνο του ένα σύνθετο υλικό το οποίο περιέχει ανόργανα υλικά και συγκεκριμένα άμμο, χαλίκι, γαρμπίλι και σκύρα και προκύπτει όταν συνδυαστούν με τσιμεντοκονία και νερό. Το σκυρόδεμα χρησιμοποιείται κύρια σε κατασκευές, όχι ως αυτοτελές υλικό αλλά ενισχυμένο με χαλύβδινες ράβδους. Έτσι προκύπτει το οπλισμένο σκυρόδεμα, το οποίο συνδυάζει την πολύ καλή αντοχή σε θλίψη του σκυροδέματος και την πολύ καλή αντοχή σε εφελκυσμό του χάλυβα.

Παραδοσιακά κεραμικά υλικά είναι ο πυλός, το τσιμέντο, η άργιλος και το γυαλί, υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως με πληθώρα εφαρμογών από την αρχαιότητα. Σήμερα, κυκλοφορούν κεραμικά τα οποία χαρακτηρίζονται ως προηγμένα καθώς παρουσιάζουν αξιοσημείωτες ηλεκτρικές, ηλεκτρονικές, οπτικές ή μαγνητικές ιδιότητες και προορίζονται για συγκεκριμένες εφαρμογές.[3]

2^{ος} τρόπος ταξινόμησης:

Επιπρόσθετα, τα σύνθετα υλικά κατηγοριοποιούνται βάσει του τύπου του εγκλείσματος σε:

α) Κοκκώδη σύνθετα υλικά:

Τα συγκεκριμένα υλικά έχουν μήτρα οποιασδήποτε από τις παραπάνω κατηγορίες και εγκλείσματα τα οποία είναι σε μορφή κόκκων. Το σχήμα, το μέγεθος και το υλικό του κόκκου ποικίλουν με αποτέλεσμα να αποτελούν μια μεγάλη κατηγορία στον τομέα των συνθέτων υλικών.[1]

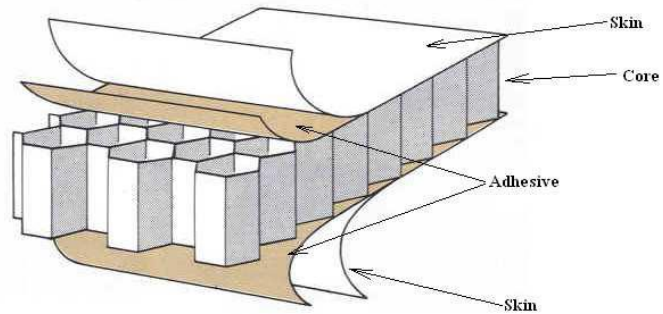
β) Ινώδη σύνθετα υλικά:

Όπως και στα κοκκώδη, η μήτρα ενός ινώδους συνθέτου υλικού μπορεί να είναι πολυμερική, μεταλλική και κεραμική. Οι ίνες διακρίνονται σε κοντές και μακριές ανάλογα με το λόγο μήκους-διαμέτρου l / d . Συγκεκριμένα για λόγο $l / d \leq 100$ οι ίνες χαρακτηρίζονται ως κοντές ή ασυνεχείς ενώ για λόγο $l / d \geq 100$ χαρακτηρίζονται ως μακριές ή συνεχείς. Ο προσανατολισμός και η διάταξη των ινών παίζει καθοριστικό ρόλο στις ιδιότητες των συνθέτων και βάσει αυτών διακρίνονται σε

μονοδιευθυντικά και πολυδιευθυντικά. Τα πολυδιευθυντικά μπορεί να είναι σύνθετα με ίνες τυχαίας διεύθυνσης και με ίνες σε πλέξη ύφανσης δύο ή τριών διαστάσεων. Στο εμπόριο υπάρχει μια σειρά από ίνες, όμως οι πλέον διαδεδομένες είναι οι ίνες άνθρακα, γυαλιού και Kevlar καθότι βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή[1].

γ) Σάντουιτς υλικά:

Τα σάντουιτς υλικά αποτελούν μια ξεχωριστή κατηγορία συνθέτων υλικών. Τα σύνθετα υλικά τύπου σάντουιτς παρουσιάζουν μεγάλη απορρόφηση ενέργειας με αποτέλεσμα να αποσβάνουν τις μηχανικές ταλαντώσεις ή ακόμη και

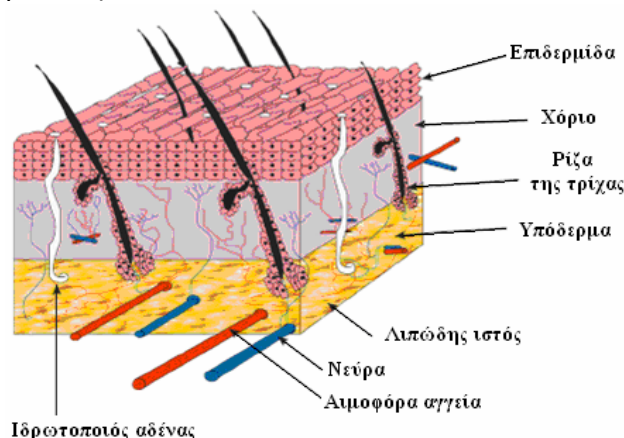


Εικόνα 2.
Σχηματική απεικόνιση δομής σάντουιτς υλικού

κρουστικά φορτία ενώ παράλληλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σαν ηχομονωτικά υλικά. Χρησιμοποιούνται, επίσης, για βέλτιστες αεροδυναμικές επιφάνειες που χαρακτηρίζονται από τη διατήρηση του σχήματός τους ακόμα και κάτω από την επίδραση υψηλών φορτίων. Η δομή τους όπως φαίνεται και στο σχήμα είναι το εξωτερικό περίβλημα πάνω και κάτω που καλείται επιδερμίδα (skin) και το εσωτερικό του είναι ο πυρήνας (core) που μπορεί να είναι πολυμερικός αφρός, μια κυψελωτή δομή ή μία δομή που μπορεί να αποσβέσει κρουστικά φορτία. Ο πυρήνας συνδέεται με την επιδερμίδα με συγκολλητικά μέσα (adhesive) όπως εποξειδικές κόλλες.

δ) Φυσικά σύνθετα:

Τα φυσικά σύνθετα είναι αυτά τα οποία υπάρχουν στη φύση, των οποίων τόσο η δομή όσο και η συμπεριφορά τους παρουσιάζουν ομοιότητες με τα υπόλοιπα σύνθετα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα φυσικών συνθέτων υλικών είναι το ξύλο, τα οστά, το μπαμπού, οι μύες και διάφοροι άλλοι ιστοί του ανθρώπινου σώματος. Όσον αφορά τα οστά αυτά αποτελούνται από επάλληλες στοιβάδες και συγκεκριμένα την εξωτερική, που λέγεται περίοστεο και αποτελείται από συνδετικό ιστό, την οστεΐνη, που είναι ουσία οργανική, συμπαγής και σκληρή και στο εσωτερικό της σπογγώδης και, τέλος, τον μυελό των οστών που είναι μια ουσία μαλακή.



Εικόνα 3.
Σχηματική απεικόνιση του δέρματος

Το δέρμα είναι το μεγαλύτερο όργανο του ανθρώπινου σώματος και αποτελείται από την επιδερμίδα («epidermis») και το χόριο («dermis», μεσοδερμικό στρώμα επιδερμίδας) μαζί με ένα σύμπλεγμα νεύρων και αιμοφόρων αγγείων. Ένα τρίτο στρώμα είναι το υπόδερμα («hypodermis», υποδόριος ιστός)

το οποίο αποτελείται από κύρια από λιπώδη ιστό και ένα χαλαρό - μη συνεκτικό ιστό. Τα τρία αυτά στρώματα παίζουν καθοριστικό ρόλο στην προστασία του σώματος από οποιαδήποτε μηχανική ζημιά, όπως ένα τραύμα. Η επιδερμίδα έχει ικανοποιητικό πάχος για να παρέχει προστασία ζωτικής σημασίας. Σε συνδυασμό με τα προσαρτήματά της (τρίχες, νύχια, ιδρωτοποιοί και σμηγματογόνοι αδένες), η επιδερμίδα επιτυγχάνει την ομοιόσταση με την ανανέωση του βασικού κυτταρικού στρώματος. Τέλος, το υπόδερμα περιλαμβάνει το λιπώδη ιστό ο οποίος εμπεριέχει πολλά νεύρα και αιμοφόρα αγγεία και συμβάλλει στις θερμορυθμιστικές και μηχανικές ιδιότητες του δέρματος.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι τα σύνθετα υλικά που έχει φτιάξει η φύση από μόνη της παρουσιάζουν δομές που ο άνθρωπος δύσκολα μπορεί να επιτύχει. Για παράδειγμα, ο άνθρωπος χρησιμοποιεί τεχνητά σύνθετα υλικά σε πληθώρα εφαρμογών αντικαθιστώντας το ξύλο και το δέρμα κάτι που δεν έχει επιτύχει στο βέλτιστο βαθμό, καθώς η αντικατάσταση φυσικών ιστών από τεχνητούς (tissue engineering) δεν είναι καθόλου απλή διαδικασία.

ε) Πράσινα σύνθετα:

Ως πράσινα, χαρακτηρίζονται τα σύνθετα τα οποία είναι πιο φιλικά προς το περιβάλλον. Υλικά τα οποία είναι κατεξοχήν πράσινα είναι αυτά που προέρχονται

από τη φύση. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται μήτρες και εγκλείσματα τα οποία υπάρχουν στη φύση. Ως μήτρα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί φυσική ρητίνη, η οποία αποτελείται από πολυμερισμένα οξέα, εστέρες και τερπενοειδή, η οποία παρασκευάζεται από τα δέντρα, όταν αυτά τραυματιστούν, και εκκρίνεται στο φλοιό προκειμένου να προστατεύσει το εσωτερικό του. Από τα πλέον γνωστά είναι το ρετσίνι, φυσική ρητίνη που εκκρίνεται από τα πεύκα, το ήλεκτρο (κεχριμπάρι), το οποίο είναι και το πιο άκαμπτο, και η λάκα της ανατολής που προέρχεται από δέντρο της Κίνας και βρίσκει εφαρμογές σε βαφές ξύλων.



Εικόνα 4.
Φυσική Ρητίνη σε ρευστή κατάσταση κατά τη φάση παραγωγής της από το φλοιό

Φυτικές ίνες και κόκκοι βρίσκουν εφαρμογή σε πολλές κατασκευές καθότι ανταγωνίζονται τις ίνες και τους κόκκους των μη φυτικών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι μεγάλες αυτοκινητοβιομηχανίες, όπως η Mercedes-Benz η οποία χρησιμοποιεί λινάρι, κάνναβη, ίνες αγαύης και ινδικής καρύδας οι οποίες μειώνουν σημαντικά το κόστος παραγωγής των αυτοκινήτων αλλά και το βάρος τους. Κόκκοι ελαιοπυρήνα δρουν ως ενισχυτικό σε εποξικές πολυμερικές μήτρες, αυξάνοντας το μέτρο ελαστικότητας μέχρι και 48%, ενώ παράλληλα παρουσιάζουν πολύ καλή συμπεριφορά σε θερμική κόπωση. Το κατά πόσον ένα υλικό μπορεί να χαρακτηριστεί ως «πράσινο», εξαρτάται και από το αν το υλικό είναι

ανακυκλώσιμο. Για αυτό το λόγο, σε προϊόντα καθημερινής χρήσης χρησιμοποιείται πολύ-αιθυλένιο, χαμηλής (LDPE) και υψηλής πυκνότητας (HDPE) ενώ το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) έχει αρχίσει να αντικαθίσταται από το ανακυκλώσιμο και φιλικότερο προς το περιβάλλον πολύ-προπυλένιο (PP).

3^{ος} τρόπος ταξινόμησης:

Τέλος, τα σύνθετα υλικά ταξινομούνται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες βάσει της τάξης μεγέθους της ενίσχυσης:

α) Μάκρο-σύνθετα:

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα σύνθετα υλικά όπου το ενισχυτικό μέσο είναι τάξης μεγέθους που ξεκινά από μερικά χιλιοστά και φτάνει το μέτρο. Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το σιδηροπαγές σκυρόδεμα που χρησιμοποιείται για την κατασκευή κτηρίων. Στην περίπτωση αυτή το σκυρόδεμα, το οποίο είναι ένα κεραμικό σύνθετο υλικό και παίζει το ρόλο του μητρικού υλικού, ενισχύεται με χαλύβδινες ράβδους οι οποίες έχουν διάμετρο μερικών εκατοστών και μήκος αρκετών μέτρων.

β) Μίκρο-σύνθετα:

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα σύνθετα υλικά των οποίων το ενισχυτικό μέσο έχει τουλάχιστον μία εκ των διαστάσεων του σε μικρο-κλίμακα. Τα περισσότερα κοκκώδη και τα ινώδη σύνθετα υλικά, για τα οποία έγινε ειδική αναφορά, κατατάσσονται στα μικρο-σύνθετα καθώς τόσο οι κόκκοι όσο και οι ίνες έχουν διάμετρο μερικών μικρών.

γ) Νάνο-σύνθετα:

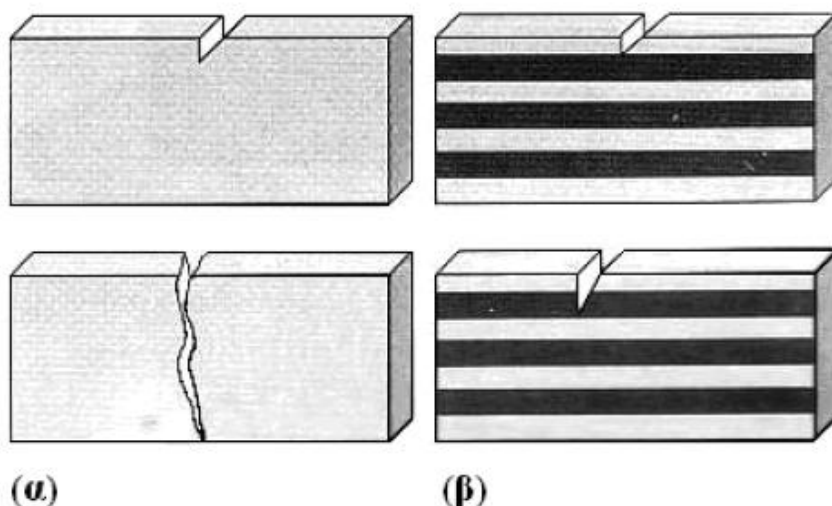
Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα σύνθετα υλικά των οποίων το ενισχυτικό μέσο έχει τουλάχιστον μία εκ των διαστάσεων του σε νάνο-κλίμακα. Χρονολογικά είναι τα νεότερα υλικά και είναι μια κατηγορία υλικών στην οποία έχει στραφεί η ερευνητική δραστηριότητα. Τα νανοςύνθετα υλικά χαρακτηρίζονται ως προηγμένα (hi-tech) και θα γίνει εκτενής αναφορά καθώς αποτελούν αντικείμενο μελέτης της παρούσης εργασίας.

1.3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Τα σύνθετα υλικά αποτελούν και θα συνεχίσουν να αποτελούν αντικείμενο επιστημονικής μελέτης καθότι παρουσιάζουν ξεχωριστές ιδιότητες που διεγείρουν το ενδιαφέρον όχι μόνο των επιστημόνων αλλά και των βιομηχανιών. Βασικό κριτήριο αξιολόγησης των υλικών είναι οι ειδικές ιδιότητές τους. Ένα σύνθετο υλικό μπορεί να συνδυάζει τις ιδιότητες ενός κοινού υλικού και το χαμηλό βάρος, κάτι που συνεπάγεται ελαφριές κατασκευές. Τέτοιες κατασκευές βρίσκουν εφαρμογή κύρια στην ναυπηγική και την αεροναυπηγική και μειώνουν σημαντικά το κόστος που προκύπτει από την κατανάλωση καυσίμων. [1]

Τα σύνθετα υλικά μπορούν να παρουσιάσουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες. Ανάλογα με τις εκάστοτε ανάγκες μπορεί να γίνει χρήση της κατάλληλης μήτρας με το κατάλληλο ενισχυτικό μέσο, όπως ίνες για τις οποίες έγινε αναφορά παραπάνω. Αξίζει να σημειωθεί, πως πρέπει να γίνεται σωστή εκμετάλλευση των

ιδιοτήτων, διαφορετικά θα προκύψουν καταστροφικές συνέπειες για μια κατασκευή. Μια δοκός, κατασκευασμένη από πολλές στρώσεις ινών άνθρακα μίας διεύθυνσης θα δώσει εξαιρετικό μέτρο ελαστικότητας και αντοχή θραύσης σε εφελκυσμό, ενώ τα αντίστοιχα μεγέθη σε θλίψη θα είναι πολύ μικρότερα. Αυτό συμβαίνει καθώς, οι ίνες, όχι μόνο του άνθρακα, παρουσιάζουν πολύ καλή μηχανική συμπεριφορά σε εφελκυσμό αλλά όχι και σε θλίψη. Τα ενισχυτικά και κυρίως οι ίνες μπορεί να παίξουν καθοριστικό ρόλο στην παρεμπόδιση διάδοσης ρωγμής ξεκινά από μια εγκοπή. Επιπροσθέτως, μετά από την αστοχία του υλικού οι ίνες έχουν τη δυνατότητα να παραλαμβάνουν αρκετά μεγάλα φορτία μέχρι την πλήρη αστοχία του υλικού, όπου είναι η θραύση.



Εικόνα 5. Διάδοση μίας ρωγμής σε ένα ομογενές υλικό (α) και ένα διφασικό υλικό (β)

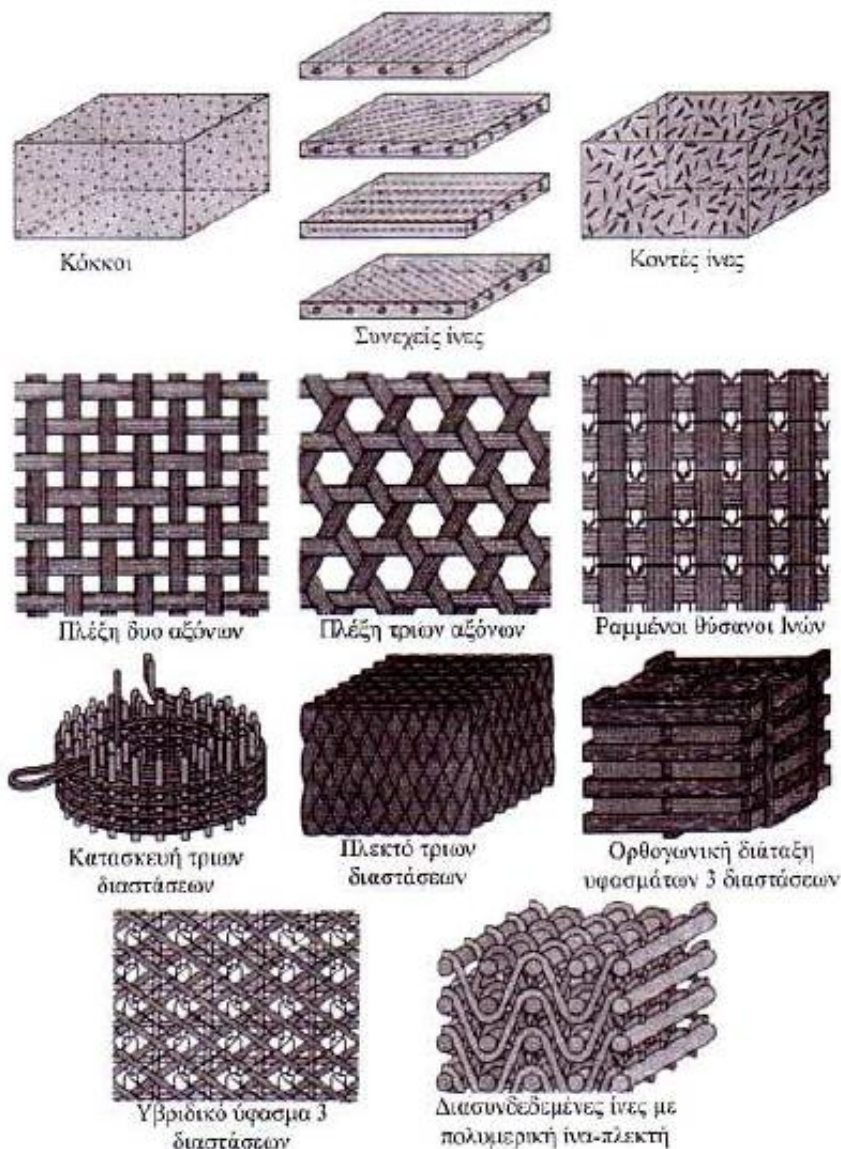
Οι μηχανικές ιδιότητες δεν είναι οι μόνες που καθιστούν τα σύνθετα υλικά ανώτερα από τα κοινά υλικά. Ιδιότητες όπως, αντίσταση σε διάβρωση, αντίσταση σε φθορά λόγω χρήσης, συμπεριφορά σε κόπωση, θερμική μόνωση, θερμική αγωγιμότητα, ακουστική μόνωση αλλά και το βάρος σε συνδυασμό με το κόστος, που έγινε αναφορά, όταν συνδυαστούν μπορεί να επιτευχθούν κατασκευές οι οποίες στο παρελθόν έμοιαζαν ανέφικτες. Ένα από τα βασικότερα πλεονεκτήματα, είναι ότι δύνανται να κατασκευασθούν σύνθετα υλικά τα οποία μπορεί να είναι πολύ καλοί αγωγοί θερμότητας ή ηλεκτρισμού σε μία μόνο διεύθυνση, ενώ ταυτόχρονα στις άλλες διευθύνσεις να είναι μονωτές.

Όλες οι ιδιότητες των συνθέτων υλικών επηρεάζονται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τις διεπιφάνειες. Ως διεπιφάνεια (interface) ορίζεται η γραμμή όπου δύο επιφάνειες διαφορετικού τύπου αλληλεπιδρούν. Τα διεπιφανειακά φαινόμενα απασχολούν πολύ έντονα τους ερευνητές καθώς επηρεάζουν τις τελικές ιδιότητες ενός συνθέτου υλικού. Στις διεπιφάνειες αναπτύσσονται φυσικές, χημικές και μηχανικές αλληλεπιδράσεις. Στα σύνθετα υλικά, όπου οι αλληλεπιδράσεις είναι περισσότερο φυσικό-μηχανικής φύσεως, κύρια αναπτύσσονται δυνάμεις van der Waals και δυνάμεις τριβής, από την πλευρά της φυσικής και μηχανικής αλληλεπίδρασης, αντίστοιχα. Οι διεπιφάνειες παίζουν σημαντικό ρόλο και στη βλάβη ενός συνθέτου υλικού, βλάβη η οποία μπορεί να προκύψει κατά την κατασκευή του συνθέτου ή κατά τη διάρκεια λειτουργίας του.[1]

1.4. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥΣ

1.4.1. Κατασκευή ινωδών συνθέτων υλικών

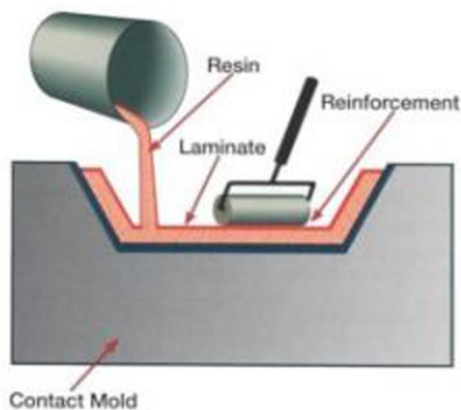
Τα πλέον διαδεδομένα πολυμερικά σύνθετα υλικά είναι τα ινώδη (FRP). Με επεξεργασία κατασκευάζονται υφάσματα από ίνες με διάφορους τύπους πλέξης και με διάφορες γωνίες πλέξης. Υπάρχουν υφάσματα με ίνες προσανατολισμένες σε μία διεύθυνση (UD), σε δύο διευθύνσεις (2D) ή ακόμη και σε τρεις διευθύνσεις (3D). Στη συνέχεια, αυτά τα υφάσματα τοποθετούνται το ένα πάνω στο άλλο και έπειτα εμποτίζονται με ρητίνη προκειμένου να πάρουν και την τελική τους μορφή, η οποία θα είναι μια πολύστρωτη πλάκα[1].



Εικόνα 6. Διάφοροι τύποι ινωδών ενισχύσεων συνθέτων υλικών

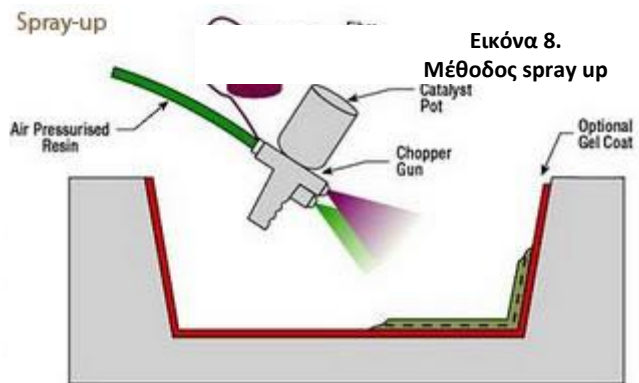
Η επίστρωση μπορεί να γίνει με το χέρι (hand lay up) ή με ψεκασμό των ινών (spray up). Συνήθως, οι κατασκευές έχουν σύνθετα σχήματα, για αυτό και κατασκευάζονται καλούπια πάνω στα οποία γίνεται η επίστρωση των υφασμάτων. [3]

Hand Lay-Up



Εικόνα 7.
Μέθοδος hand lay-up

Spray-up



Εικόνα 8.
Μέθοδος spray up

Για την επιθυμητή μορφοποίηση χρησιμοποιούνται πρέσες είτε πριν την έγχυση της ρητίνης είτε μετά. Η μέθοδος που δίνει καλύτερα αποτελέσματα είναι μορφοποίηση με πρέσα και μετέπειτα χύτευση με μεταφορά ρητίνης (Resin Transfer Molding, RTM). Η μεταφορά ρητίνης μπορεί να γίνει είτε μόνο με τη βοήθεια κενού, οπότε και η ρητίνη θα διαχέεται λόγω διαφοράς πίεσης 1atm, ή με τη βοήθεια εξωτερικά επιβαλλόμενης πίεσης που μπορεί να φτάσει αρκετές ατμόσφαιρες.

Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι:

- Χαμηλό κόστος εξοπλισμού λόγω χαμηλής πίεσης μορφοποίησης και πρώτων υλών
- Δυνατότητα μορφοποίηση πολύπλοκων σχημάτων με εξαιρετική ακρίβεια
- Πολύ καλή εξωτερική επιφάνεια συνθέτου
- Ελαχιστοποίηση ατελειών δομής
- Ελαχιστοποίηση δευτερογενών κατεργασιών στο εξάρτημα
- Δυνατότητα ενίσχυση υλικού με ασάλινα νεύρα δυσκαμψίας
- Κατάλληλη για εξαρτήματα υψηλής τεχνολογίας

1.4.2. Κατασκευή κοκκωδών συνθέτων υλικών

Στα κοκκώδη σύνθετα υλικά η κατασκευή εμφανίζει μεγαλύτερη δυσκολία στο πώς θα υπάρξει ομογενής διασπορά των κόκκων μέσα στη ρητίνη. Η πιο απλή μέθοδος είναι ανάδευση με το χέρι, που κυρίως έχει θετικά αποτελέσματα σε μικρές κατ' όγκων περιεκτικότητες σε κόκκους, ενώ για μεγαλύτερες περιεκτικότητες πιο ενδεδειγμένοι τρόποι είναι η διασπορά με μηχανική ανάδευση με χρήση ειδικών συσκευών και διασπορά με χρήση συσκευών παραγωγής υπερήχων. [1]

Ο λόγος που υπάρχει έντονο ενδιαφέρον σχετικά με την μέθοδο κατασκευής είναι ότι δημιουργούνται ατέλειες οι οποίες είναι η κύρια αιτία υποβάθμισης των ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών γεγονός που μπορεί να προκαλέσει ακόμα και τη θραύση της κατασκευής. Τέτοιες ατέλειες είναι τα κενά (voids), οι επιφανειακές ατέλειες και οι διαστρωματικές ατέλειες ή φυσαλίδες.

Στα πολυμερικά σύνθετα υλικά σημαντικότατο ρόλο παίζει και η διαδικασία της ωρίμανσης «curing». Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται κλίβανοι κενού αέρος ώστε η διαδικασία να είναι ακριβής και το σύνθετο υλικό που θα προκύψει να έχει την επιθυμητή ποιότητα. Οι μεγάλες εταιρίες αεροναυπηγικής χρησιμοποιούν κλιβάνους μεγάλων διαστάσεων προκειμένου να τοποθετηθούν μέσα ολόκληρα μέρη των αεροσκαφών όπως για παράδειγμα τα φτερά.



Εικόνα 9. Κλίβανοι ωρίμανσης της αυτοκινητοβιομηχανίας LEXUS

Εξαιρετικά δύσκολη είναι η διαδικασία της κατεργασίας των σύνθετων πολυμερών. Κατά την κατεργασία υπάρχει μεγάλος κίνδυνος να προκληθεί βλάβη στο κύριο σώμα του εξαρτήματος, π.χ. αποκόλληση των στρώσεων, στην περίπτωση των πολυστρώτων πλακών, γεγονός που καθιστά την πλάκα ακατάλληλη για χρήση. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται, κυρίως, αυτοματοποιημένες μέθοδοι κατεργασίας ώστε να υπάρχει πλήρης έλεγχος όλων των παραμέτρων κατεργασίας. Επιπρόσθετα, οι κεφαλές των εργαλείων κατασκευάζονται κύρια από διαμάντι



Εικόνα 10. Κατεργασία σύνθετου

(PCD) καθορισμένης γεωμετρίας. Ο λόγος είναι ότι το διαμάντι έχει πολύ υψηλή σκληρότητα και μπορεί να κόψει με πολύ μεγάλη ακρίβεια καθώς η κεφαλή μπορεί να είναι ιδιαίτερα οξεία. Επίσης, απαιτείται κατάλληλη γεωμετρία της κεφαλής κοπής για να μην αυξάνεται η θερμοκρασία. Η αύξηση της θερμοκρασίας κατά την κατεργασία μιας πολυμερικής πλάκας μπορεί να προκαλέσει την τήξη της

πλάκας και επομένως πρέπει να ψύχεται η επιφάνεια κατεργασίας χωρίς τη χρήση υγρού ψυκτικού μέσου, καθώς το υγρό μπορεί να προκαλεί περαιτέρω βλάβη στο σύνθετο. [3]

1.5. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Τα σύνθετα υλικά έχουν πάρα πολλές εφαρμογές στην καθημερινή σύγχρονη ζωή, διότι προσφέρουν: υψηλή δυσκαμψία, υψηλή αντοχή, χαμηλή πυκνότητα και καλή θερμική σταθερότητα. Συνολικά η δομή τους επιτρέπει την ευρεία χρήση τους σε εφαρμογές όπου παλιά συμβατικά υλικά έχουν πλέον

απαρχαιωθεί. Συγκεκριμένα παραθέτονται διάφορες εφαρμογές από την καθημερινή μας ζωή, τον κόσμο των κατασκευών και της τεχνολογίας.

Για την κατασκευή ντουλαπιών κουζίνας αλλά και δωματίων, ο βακελίτης συνδυάζεται με ξύλο, σε μορφή πριονιδίου, και προκύπτει ένα σύνθετο υλικό το



Εικόνα 11.
Έπιπλο κουζίνας βακελίτη-ξύλου

οποίο αντικαθιστά το κοινό ξύλο. Ο βασικότερος λόγος που αποφεύγεται το καθαρό ξύλο για οικιακή χρήση είναι ο οικονομικός, αφού χρησιμοποιούνται παραπροϊόντα ξυλουργείων αντί για ενιαία κομμάτια ξύλου, ενώ εξίσου σημαντικός λόγος είναι και η συντήρηση που απαιτεί. Αντίθετα, ο βακελίτης είναι οικονομικότερος συγκριτικά με το ξύλο, αρκετά ανθεκτικός στη θερμοκρασία και την υγρασία ενώ παράλληλα μπορεί να συνδυαστεί για αισθητικούς λόγους με λεπτό φύλλο χρωματισμένου PVC (πολυ-βινυλοχλωριδίου) ή PP (πολύ-προπυλενίου). Έτσι χρησιμοποιείται ένα αρκετά φθηνότερο υλικό από το ξύλο έχοντας όμως την ίδια όψη και παρόμοιες ιδιότητες.[6]

Ξεκινώντας από την Ιαπωνία τα τελευταία 30 χρόνια έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούνται για τις κατασκευές, σύνθετα υλικά με σκοπό να αυξήσουν την ανθεκτικότητα των κτηρίων στις σεισμικές καταπονήσεις. Έτσι ξεκίνησε η χρήση των Ινοπλισμένων Πολυμερών (Fiber Reinforced Polymers FRP) σε διάφορες κατασκευές. Τα ινοπλισμένα πολυμερή αποτελούνται από ίνες υψηλής εφελκυστικής αντοχής, εμπλουτισμένες με θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη της οποίας τα χαρακτηριστικά δεν είναι ευαίσθητα για θερμοκρασίες κάτω των 60° C . Οι συνήθεις



Εικόνα 13.
Επισκευή γέφυρας με ανθρακονήματα

τύποι ινών που χρησιμοποιούνται είναι οι αραμιδικές ίνες, οι ίνες γυαλιού και τα ανθρακονήματα. Τα πλεονεκτήματα αυτών των υλικών είναι το πολύ μικρό βάρος τους, η εξαιρετική εφελκυστική αντοχή τους, η υψηλή αντοχή τους στη διάβρωση καθώς και το ότι δεν επηρεάζονται από ηλεκτρομαγνητικά πεδία. Παρόλα αυτά η ευρεία χρήση του χάλυβα σε συνδυασμό με την υψηλή τιμή των ινών, δεν επιτρέπουν την ευρεία χρήση τους στην κατασκευή κτηρίων. Όμως χρησιμοποιούνται αρκετά σε εργασίες ενίσχυσης και αποκατάστασης των παλαιών κτηρίων και έργων υποδομής. Η εφαρμογή υφασμάτων ινοπλισμένων πολυμερών



Εικόνα 12. Εφαρμογή ανθρακονήματος σε κολώνες

είναι αρκετά συνηθισμένη σε σημεία κατασκευών που έχουν υποστεί διάβρωση ή ακόμη και για την αύξηση της θλιπτικής αντοχής του σκυροδέματος. Ακόμη χρησιμοποιούνται και για την κατασκευή υποστυλωμάτων και βάθρων γεφυρών.

Ίσως από τις πιο διαδεδομένες εφαρμογές των σύνθετων υλικών είναι ο τομέας των μεταφορών. Τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται για την κατασκευή οχημάτων γης, νερού και αέρα με σκοπό να εξελίξουν τις μεταφορές μας. [6]

Πρωτοπόρος στη χρήση σύνθετων υλικών είναι ο μηχανοκίνητος αθλητισμός. Στη φόρμουλα 1, όπου τα οχήματα κινούνται στο όριο και η ενεργητική και παθητική ασφάλεια είναι εξίσου σημαντικές, τα σύνθετα υλικά έχουν τον πρώτο λόγο. Το αμάξωμα και οι αεροτομές κατασκευάζονται από υφαντά ινών άνθρακα με ρητίνη (CFRP), με αποτέλεσμα να είναι ιδιαίτερα ελαφρύ ενώ ταυτόχρονα να έχει τη δυνατότητα να αντέχει στις πολύ υψηλές φορτίσεις που δέχεται την ώρα του φρεναρίσματος ή την ώρα που παίρνει μια στροφή με μεγάλη ταχύτητα. Τα συνθετικά ελαστικά που χρησιμοποιεί σε συνδυασμό με τα δισκόφρενα από κεραμικά σύνθετα υλικά δίνουν τη δυνατότητα στο μονοθέσιο να φρενάρει ακόμη και όταν έχει αυξηθεί η θερμοκρασία τους. Οι οδηγοί της φόρμουλα 1 φορούν κράνη και στολές που είναι ενισχυμένα με ίνες Kevlar και τους προστατεύουν από μια πιθανή σύγκρουση καθώς και από την φωτιά, αντίστοιχα.



Εικόνα 14.
Αυτοκίνητο κατασκευασμένο από ίνες άνθρακα

Τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως και στη ναυπηγική. Εδώ και αρκετά χρόνια οι παραδοσιακές ξύλινες ψαρόβαρκες έχουν αντικατασταθεί από σύνθετα υλικά και συγκεκριμένα από πολλές στρώσεις υφαντών, από ίνες γυαλιού,



Εικόνα 15.
Ιστιοπλοϊκό σκάφος με πανί από ινώδες σύνθετο υλικό

με πολυεστέρα. Πολλά κομμάτια εμπορικών πλοίων και σκαφών αναψυχής κατασκευάζονται από σύνθετα προκειμένου να είναι ελαφρύτερα ούτως ώστε να μπορούν να κινηθούν με υψηλότερες ταχύτητες μειώνοντας ταυτόχρονα το κόστος κατανάλωσης σε καύσιμα. Το ερευνητικό ενδιαφέρον στρέφεται στο κατά πόσο όλο και μεγαλύτερα μέρη πλοίων θα αντικαθίστανται από σύνθετα, καθώς υπάρχουν πολλοί παράγοντες που πρέπει να εξεταστούν, όπως η αντίσταση στη διάβρωση, από

την επίδραση του θαλασσινού νερού, η συμπεριφορά σε σύνθετες καταπονήσεις και κρουστικά φορτία αλλά και γενικότερα η σταθερότητα των ιδιοτήτων των κατασκευών στο βάθος του χρόνου καθώς παράγοντες όπως υγραυθερμική κόπωση συνήθως υποβαθμίζουν τις ιδιότητες των σύνθετων υλικών.

Η αεροναυπηγική είναι ένας κλάδος όπου το βάρος του υλικού που χρησιμοποιείται παίζει πολύ σημαντικό ρόλο. Έτσι αρχικά χρησιμοποιήθηκαν υλικά

που είχαν πολύ μικρό βάρος όπως ξύλο και μετά το αλουμίνιο. Όμως η επανάσταση που έφεραν οι αερομεταφορές και οι συνεχής εξέλιξη των αεροσκαφών



Εικόνα 16.
Boeing787 Dreamliner

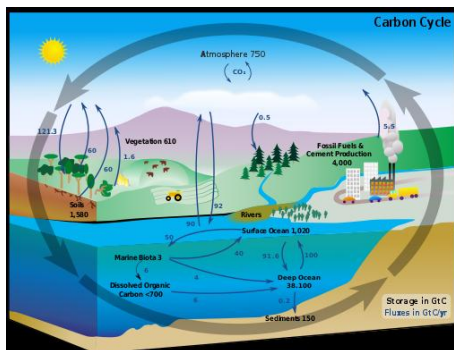
προκειμένου να αυξήσουν το μέγεθος τους μειώνοντας το βάρος τους, έκαναν την χρήση των σύνθετων υλικών αναγκαία. Έτσι ξεκίνησε η αντικατάσταση μερών των αεροπλάνων από μέρη κατασκευασμένα από σύνθετα υλικά. Φυσικό επακόλουθο ήταν η κατασκευή ενός αεροπλάνου εξολοκλήρου από σύνθετα υλικά, πρόκληση την οποία πέτυχαν οι μηχανική της Boeing κατασκευάζοντας το «Boeing787 Dreamliner». Το μοντέλο αυτό αποτελεί το αποτέλεσμα ενός project που ανέλαβε η εταιρία προκειμένου να μειώσει το κόστος της πτήσης, μειώνοντας το βάρος των αεροσκαφών της. [6]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

ΑΝΘΡΑΚΑΣ

2.1. ΓΕΝΙΚΑ

Ο άνθρακας, με σύμβολο 'C', είναι από τα λίγα χημικά στοιχεία γνωστά από την αρχαιότητα στον άνθρωπο. Τόσο ελεύθερος, όσο και κάτω από τη μορφή των



Εικόνα 17.

Ο κύκλος του άνθρακα στη φύση

φαίνεται στον παρακάτω πίνακα.

πολυάριθμων ενώσεων του, είναι ευρύτατα διαδεδομένος στη φύση. Ενωμένος βρίσκεται στον ατμοσφαιρικό αέρα κυρίως σαν διοξείδιο του άνθρακα, στα ανθρακικά ορυκτά (ασβέστιτης, μάρμαρο κλπ), στο φυσικό αέριο και στο πετρέλαιο σαν υδρογονάνθρακας, καθώς και σε όλες ανεξαιρέτως τις ενώσεις του φυτικού και ζωικού βασιλείου [15]. Αποτελεί το τέταρτο σε αφθονία χημικό στοιχείο στο σύμπαν ως προς τη μάζα του μετά το υδρογόνο, το ήλιο και το οξυγόνο, όπως

Πίνακας 1.

Συγκέντρωση των στοιχείων στο σύμπαν

Στοιχείο	Συγκέντρωση (ppm)
Υδρογόνο	750000
Ήλιο	230000
Οξυγόνο	10000
Άνθρακας	5000
Νέο	1300
Σίδηρος	1100
Άζωτο	1000
Πυρίτιο	700
Μαγνήσιο	600
Θείο	500

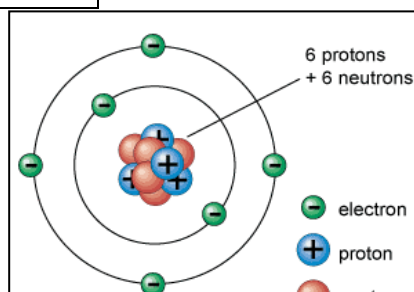
Στο ανθρώπινο σώμα ο άνθρακας είναι το δεύτερο πιο άφθονο χημικό στοιχείο ως προς τη μάζα του μετά το οξυγόνο, όπως παρουσιάζει ο παρακάτω Πίνακας [15].

Πίνακας 2.

Συγκέντρωση των στοιχείων στο ανθρώπινο σώμα

Στοιχείο	Συγκέντρωση (% κβ)
Οξυγόνο	65
Άνθρακας	18,5
Υδρογόνο	9,5
Άζωτο	3,3
Ασβέστιο	1,5
Φώσφορος	1
Κάλιο	0,4
Θείο	0,3
Νάτριο	0,2

Ο άνθρακας έχει ατομικό αριθμό 6 και σαν μέλος της ομάδας 14 του περιοδικού πίνακα, είναι μη μεταλλικός και τετρασθενής, γεγονός που

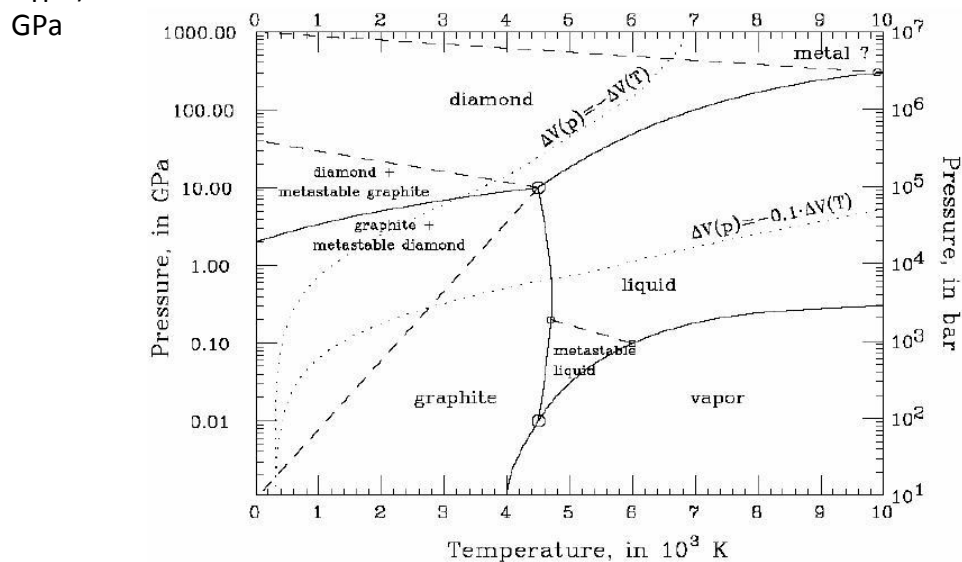


Εικόνα 18.

Άτομο άνθρακα

καθιστά τα τέσσερα ηλεκτρόνια του ικανά να δημιουργήσουν ομοιοπολικούς δεσμούς. Ο άνθρακας σχηματίζει τις περισσότερες ενώσεις από κάθε άλλο στοιχείο, περίπου δέκα εκατομμύρια καθαρές οργανικές ενώσεις έχουν αναφερθεί έως τώρα, που με τη σειρά τους αποτελούν ελάχιστο κλάσμα από τέτοιες ενώσεις που θεωρητικά είναι πιθανές, υπό κανονικές συνθήκες. Αξίζει να σημειωθεί και η ασυνήθιστη ικανότητα σχηματισμού πολυμερών που παρουσιάζουν οι οργανικές ενώσεις. Το γεγονός αυτό συνδυασμένο με τα παραπάνω καθιστούν τον άνθρακα την χημική βάση της έως τώρα γνωστής ζωής [15].

Στο Σχήμα 1.1 απεικονίζεται το διάγραμμα φάσεων του άνθρακα, το οποίο ήταν υπό αμφισβήτηση για αρκετά χρόνια και σχετικά πρόσφατα θεμελιώθηκε πειραματικά με το θερμοκρασιακό εύρος να προσεγγίζει τους 10000 K και η πίεση τα 100 GPa. Η περιοχή των υψηλότερων πιέσεων δεν έχει ακόμα γίνει πλήρως κατανοητή. Υπάρχουν τουλάχιστον δυο σταθερές στερεές φάσεις του άνθρακα. Όσο αφορά στη δομή, ο γραφίτης αντιπροσωπεύει μια κρυσταλλική εξαγωνική μορφή με sp^2 δεσμούς και το διαμάντι μια τετραεδρική με sp^3 δεσμούς. Και οι δυο αυτοί σχηματισμοί μπορούν να υφίστανται στο ίδιο μεγάλο εύρος θερμοδυναμικών συνθηκών. Ο γραφίτης μπορεί να μετασχηματιστεί σε διαμάντι μόνο σε πολύ υψηλές πιέσεις, που υπερβαίνουν τα 10 GPa. Οι ενδιάμεσες μετασταθείς στερεές φάσεις εξακολουθούν να είναι αντικείμενο έρευνας και μελέτης. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε υψηλότερες πιέσεις των 100 GPa έχει αναφερθεί μετασχηματισμός από στερεά σε στερεά φάση, από διαμάντι σε μια μεταλλική κατάσταση, πιθανώς κυβική. Είναι κοινά αποδεκτό ότι σε περιβάλλουσα πίεση ο γραφίτης εξαχνώνεται όταν θερμαίνεται παρά λιώνει. Η πίεση του αέριου άνθρακα είναι παρόλα αυτά σχετικά χαμηλή και υπό κατάλληλη θερμοκρασία και πίεση ο γραφίτης λιώνει. Δύο υγρές φάσεις αποδείχθηκαν πειραματικά, μια μεταλλική και μια ημι-μεταλλική. Τα δύο τριπλά σημεία εκτιμώνται να κυμαίνονται σε θερμοκρασίες μεταξύ 4300 – 4700 K και πιέσεις μεταξύ 0.01 GPa (γραφίτης-αέριο-υγρό) και 10



Σχήμα 1.1 Διάγραμμα φάσεων του άνθρακα

(γραφίτης-υγρό-διαμάντι) [15].

Υπάρχουν αρκετές αλλοτροπικές μορφές άνθρακα. Οι πιο γνωστές είναι ο γραφίτης, το διαμάντι και ο άμορφος άνθρακας. Μολονότι οι φυσικές ιδιότητές τους διαφέρουν, όλες οι αλλοτροπικές μορφές του C εμφανίζουν μεγάλη σταθερότητα και απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες για να αντιδράσουν, ακόμα και με το οξυγόνο. Εκτός όμως από τις βασικές μορφές C, το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει εστιαστεί σε άλλες όχι ευρέως γνωστές μορφές άνθρακα, που ανακαλύφθηκαν τα τελευταία χρόνια, όπως είναι τα φουλερένια άνθρακα, οι νανοϊνες, ο νανοαφρός, ο υαλώδης άνθρακας, οι νανοσωλήνες και οι νανοβλαστοί άνθρακα [4]. Ο σχηματισμός τους στηρίζεται στο γεγονός ότι ένα γραφίτικο φύλλο έχει στα άκρα του πολλά άτομα άνθρακα με ελεύθερους δεσμούς, οι οποίοι αντιστοιχούν σε υψηλές ενεργειακές καταστάσεις. Συνακόλουθα, η συνολική ενέργεια ενός σχετικά μικρού αριθμού ατόμων άνθρακα (30- 100) εξαλείφοντας τους ελεύθερους δεσμούς μειώνεται, ευνοώντας έτσι τον σχηματισμό κλειστών δομών άνθρακα, όπως τα φουλερένια και οι νανοσωλήνες άνθρακα [15].

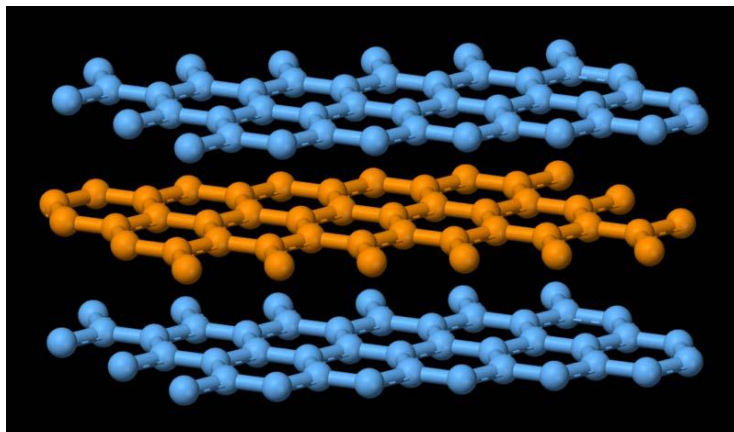
Παρακάτω παρουσιάζονται πιο αναλυτικά οι μορφές του άνθρακα.

2.2. ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

2.2.1. Γραφίτης (Graphite)

Ο γραφίτης είναι η πιο γνωστή μορφή άνθρακα. Το όνομά του το πήρε το 1789 από τον A.G. Werner και από την ελληνική λέξη 'γράφειν'. Διακρίνεται για το γεγονός ότι είναι η πιο σταθερή μορφή άνθρακα υπό κανονικές συνθήκες και συνεπώς χρησιμοποιείται στην θερμοχημεία ως σημείο αναφοράς για τον καθορισμό της θερμότητας σχηματισμού των ανθρακούχων ενώσεων.

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 19 είναι μια ένωση με διαδοχικά επίπεδα, που ονομάζονται γραφένια (graphenes). Στο γραφένιο, που απομονώθηκε και μελετήθηκε μόλις το 2004, τα άτομα του άνθρακα ενώνονται μεταξύ τους με σ



Εικόνα 19. Πλευρική άποψη των επιπέδων του εξαγωγικού γραφίτη

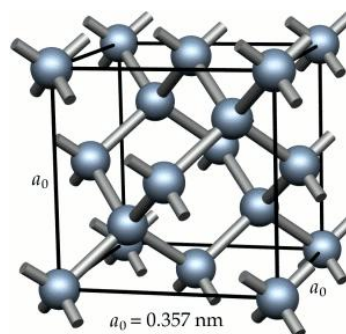
δεσμούς και συντάσσονται σε εξαγωγικό πλέγμα με ενδιάμεση απόσταση (μήκος δεσμού) 0.142 nm. Η απόσταση μεταξύ των γραφένιων που συνδέονται μεταξύ τους με δυνάμεις Van Der Waals είναι σταθερή στα 0.335 nm. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 19 κάθε δεύτερο γραφένιο

εμφανίζεται όμοιο, δηλαδή η ακολουθία των στοιβάδων ακολουθεί τη σειρά ABAB...(Bernal διάταξη)

Μια άλλη μορφή γραφίτη είναι η ρομβοεδρική, που συναντάται στον φυσικό γραφίτη και στην οποία η σειρά αλληλουχίας των στοιβάδων είναι ABCABC..., δηλαδή κάθε τρίτη στοιβάδα εμφανίζεται ίδια. Η ρομβοεδρική μετασχηματίζεται στην εξαγωγική με θερμική κατεργασία πάνω από 1000° C.

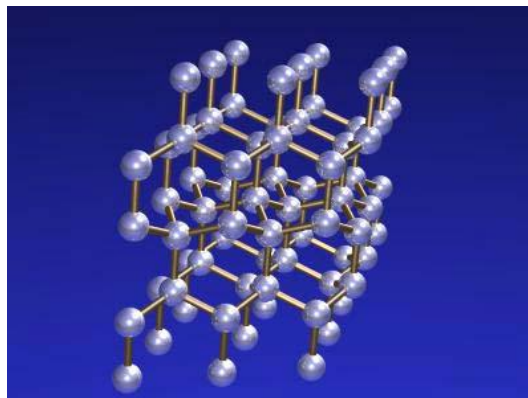
Οι κυριότερες εφαρμογές του γραφίτη αφορούν στα κοινά μολύβια, στη χρήση του ως ηλεκτρόδιο και γενικά για επιστημονικές μελέτες (συνθετικός γραφίτης). Επίσης, λόγω των ασθενών δυνάμεων Van der Waals μεταξύ των στοιβάδων του, μπορούν να εισέλθουν στοιβάδες ξένων ατόμων ή μορίων (π.χ. Li) ανάμεσα στις στοιβάδες του γραφίτη και να σχηματιστούν οι ενώσεις GICs (Graphite Intercalation Compounds), που διακρίνονται για την αυξημένη αγωγιμότητά τους συγκριτικά με αυτή του γραφίτη [15].

2.2.2. Διαμάντι (Diamond)



Εικόνα 20. Δομή διαμαντιού

Στο κρυσταλλικό πλέγμα του διαμαντιού, τα άτομα του άνθρακα έχουν sp^3 υβριδισμό κατά τον οποίο κάθε άτομο C ενώνεται τετραεδρικά με τέσσερα άλλα άτομα C με ομοιοπολικούς δεσμούς, το μήκος των οποίων έχει υπολογιστεί στα 0,154 nm [15]. Τα τετράεδρα που σχηματίζονται συνδέονται στις κορυφές και δημιουργείται το κρυσταλλικό πλέγμα.



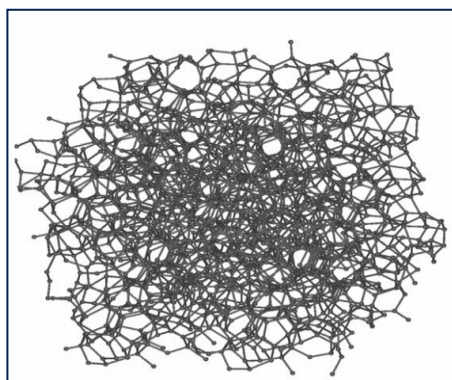
Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 20 το διαμάντι κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα και κάθε τρίτη στοιβάδα του πλέγματος είναι όμοια. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο λονσαλδείτης (Ionsdelaitite) αποτελεί μια εξαγωνική παραλλαγή του πλέγματος του διαμαντιού στην οποία διατηρείται ο sp^3 υβριδισμός Εικόνα 21.

Το διαμάντι εμφανίζει διαφορετικές ιδιότητες από τον γραφίτη, όπως πολύ υψηλό σημείο τήξης και μεγάλη πυκνότητα ($\sim 3.5 \text{ g/cm}^3$). Παράλληλα, παρουσιάζει μεγάλη συνεκτικότητα και σκληρότητα, γεγονός που αποδίδεται στην φύση των χημικών δεσμών και την κρυσταλλικότητά του. Ως σκληρότητα θεωρούμε την αντίσταση στο σκάλισμα και αυτή του διαμαντιού προσεγγίζει το 10 (το σκληρότερο) στην κλίμακα Mohs. Στο διαμάντι, εν αντιθέσει με τον γραφίτη, δεν υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια, οπότε δεν εμφανίζει ηλεκτρική αγωγιμότητα. Αντιθέτως, παρουσιάζει μεγάλη θερμική αγωγιμότητα, που κυμαίνεται συνήθως από 900 ως 320 W/mK. Είναι θερμικά πολύ σταθερό και η θερμοκρασία καύσης του με οξυγόνο προς CO_2 ξεπερνάει τους 800°C .

Εικόνα 21. Δομή λονσαλδείτη

2.2.3. Άμορφος Άνθρακας (Amorphous Carbon)

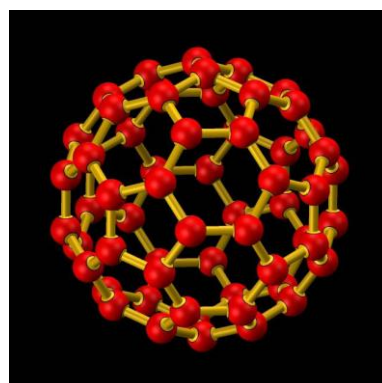
Πρόκειται για την μη κρυσταλλική μορφή του άνθρακα, στην οποία δεν παρατηρείται μεγάλης κλίμακας διάταξη των ατομικών θέσεων, όπως εύκολα διακρίνεται στην Εικόνα 22. Μπορεί όμως να σημειωθεί μια μικρής τάξης ατομική διάταξη, δηλαδή σε μια περιοχή του 1 nm, οπότε θεωρούνται πολυκρυσταλλικά ή νανοκρυσταλλικά υλικά. Παρατηρούνται αποκλίσεις των διατομικών αποστάσεων και των γωνιών των δεσμών C-C. Σε αυτή τη μορφή του άνθρακα, η συντριπτική πλειοψηφία των δεσμών είναι συνήθων sp^2 και οι υπόλοιποι sp^3 . Δεν εμφανίζονται δεσμοί sp^1 .



Εικόνα 22. Δομή άμορφου άνθρακα

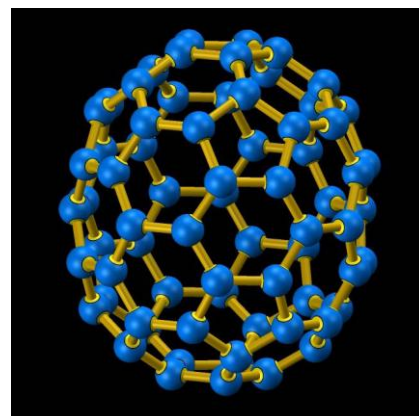
2.2.4. Φουλερένια (Fullerenes)

Η δομή του φουλερένιου ανακαλύφθηκε από τους Kroto & Smalley το 1985, επίτευγμα που τους απέφερε και το βραβείο Nobel το 1996. Είχαν διαπιστώσει πως κατά την εξάχνωση του γραφίτη από ακτινοβολία laser, δημιουργείται ένα ασυνήθιστα σταθερό σωματίδιο που περιέχει 60



Εικόνα 23. Δομή φουλερίνων C60

άτομα C. Έτσι πρότειναν μια πολυγωνική δομή για αυτό το μόριο με 60 κορυφές και 32 έδρες, από τις οποίες 12 πενταγωνικές και 20 εξαγωνικές. Η δομή αυτή, που μοιάζει με μπάλα ποδοσφαίρου, απεικονίζεται στην Εικόνα 23. Το C₆₀ μόριο που δημιουργείται όταν ένα άτομο άνθρακα τοποθετείται σε κάθε κορυφή της συγκεκριμένης δομής, έχει όλα τα σθένη ικανοποιημένα με δύο απλούς δεσμούς και έναν διπλό. Το φουλερένιο C₆₀ ονομάστηκε Buckminsterfullerene επειδή έμοιαζε με τους θόλους που είχε κατασκευάσει ο αρχιτέκτονας R. Buckminster Fuller του οποίου οι μελέτες ελήφθησαν υπόψη [10]. Μετέπειτα, στις αρχές της δεκαετίας του 1990, αναπτύχθηκαν απλές μέθοδοι για ευρεία παραγωγή φουλερίνιων από τον W.Kratscmer. Τα πιο διαδεδομένα φουλερένια είναι το C₆₀, το C₇₀, το C₇₂, το C₇₆, το C₇₈, το C₈₄ και το C₁₀₀.



Εικόνα 24. Δομή φουλερίνιων C₇₀

2.2.5. Υαλώδης άνθρακας (Glassy Carbon)

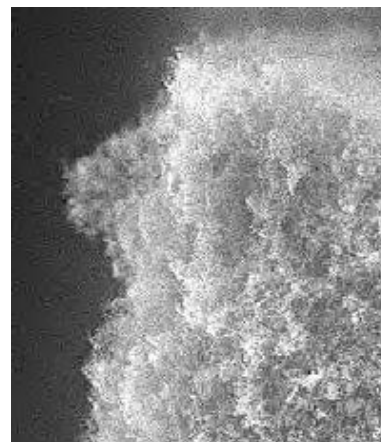
Ο υαλώδης άνθρακας είναι η μορφή του άνθρακα που συνδυάζει υαλώδεις και κεραμικές ιδιότητες. Παράγεται κατά τη θερμική κατεργασία οργανικών πρόδρομων ενώσεων σε θερμοκρασίες που υπερβαίνουν τους 3000° C. Διακρίνεται για την αντίστασή του σε υψηλές θερμοκρασίες, για την χημική σταθερότητά του και τη μη διαπερατότητά του σε αέρια και υγρά. Είναι σκληρό και εύθραυστο και μοιάζει με το γυαλί. Χρησιμοποιείται ευρέως ως υλικό ηλεκτροδίου στην ηλεκτροχημεία και σε διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (πυρόλυση κτλ).



Εικόνα 25. Υαλώδης άνθρακας

2.2.6. Νανοαφρός άνθρακα (Carbon Nanofoam)

Ο νανοαφρός άνθρακα ανακαλύφθηκε το 1997 από τον A.V. Rode. Αποτελείται από χαμηλής πυκνότητας συσσωμάτωμα ατόμων άνθρακα που συνδέονται μεταξύ τους όχι μόνο σε εξαγωνική διάταξη, αλλά και επταγωνική, με sp^2 και sp^3 δεσμούς.. Όσο περισσότεροι sp^3 δεσμοί υπάρχουν τόσο λιγότερο ηλεκτρικά αγώγιμος είναι ο νανοαφρός. Είναι γνωστός για τις φερομαγνητικές του ιδιότητες. Πρόκειται για μορφή άνθρακα, με χαμηλή πυκνότητα ($\sim 2 \text{ Kg} / \text{m}^3$) κοκκώδη και ηλεκτρικά μη αγώγιμη [16]. Η Εικόνα 26 απεικονίζει μια στιγμιότυπο μικροσκοπίου σάρωσης νανοαφρού άνθρακα.

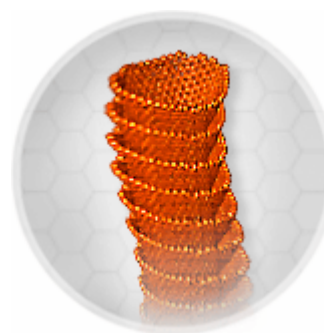


Εικόνα 26. Νανοαφρός άνθρακα

2.2.7. Νανοϊνες άνθρακα (Carbon Nano Fibers, CNFs)

Οι νανοϊνες άνθρακα αντιπροσωπεύουν μια αξιοσημείωτη κατηγορία δομών άνθρακα και σχετίζονται στενά με τους νανοσωλήνες άνθρακα, όσο αφορά στη

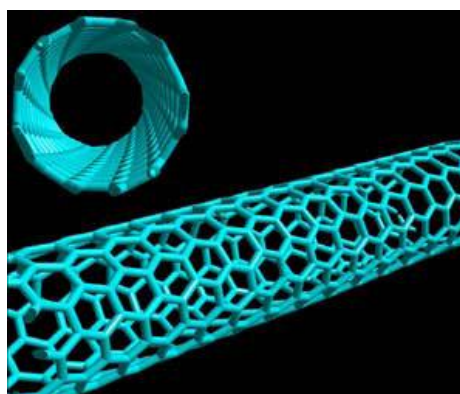
δομή και τις ιδιότητές τους. Η πιο συνήθης μορφή τους είναι κυλινδρική και απεικονίζεται στην Εικόνα 27. Ονομάζεται δομή 'ψαροκόκκαλο' ή δομή 'κολλημένες κούπες', κατά την οποία τα τοιχώματά της αποτελούνται από γραφιτικά πλέγματα υπό γωνία. Οι νανοϊνες μπορούν να δημιουργηθούν από διάφορες πηγές άνθρακα, η καθμία από τις οποίες προκαλεί διαφορετική μορφολογία στη διατομή των παραγόμενων ινών. Ο προτιμητέος προσανατολισμός των γραφιτικών επιπέδων είναι ο παράλληλος στον άξονα της ίνας, διότι έτσι αυξάνει η μηχανική αντοχή της. Παρασκευάζονται συνήθως από μια καταλυτική διαδικασία βασισμένη σε νανοσωματίδια (διαμέτρου ~ 10 nm) τα οποία έχουν υπερκορεστεί με άνθρακα από την πυρόλυση ενός υδρογονάνθρακα περίπου στους 1050° C . Η διάμετρός τους συνήθως κυμαίνεται από 10 έως 100 nm.



Εικόνα 27. Νανοίνα άνθρακα με δομή 'ψαροκόκκαλο'

2.2.8. Νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon NanoTubes, CNTs)

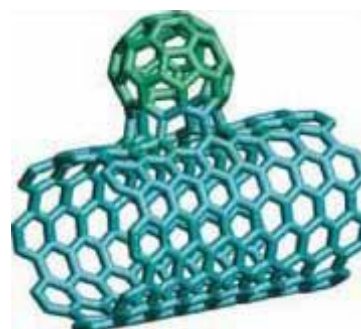
Οι νανοσωλήνες άνθρακα ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Ιάπωνα φυσικό S. Iijima αν και είχαν παρατηρηθεί και νωρίτερα. Είναι ομόκεντροι κύλινδροι γραφίτη, κλειστοί σε τουλάχιστον ένα άκρο με ημισφαιρική δομή, όπως τα φουλερένια . Οι νανοσωλήνες μπορεί να είναι πολυτοιχωματικοί (Multi Walled Carbon NanoTubes, MWCNTs) με ένα κεντρικό σωλήνα να περιβάλλεται από ένα ή περισσότερα στρώματα γραφίτη ή μονοτοιχωματικοί (Single Walled Carbon NanoTubes, SWCNTs), όπου υπάρχει μόνο ένας σωλήνας και καθόλου επιπλέον στρώματα γραφίτη (Εικόνα 28). Λόγω των εξαιρετικών τους δομικών, ηλεκτρονικών και μηχανικών τους ιδιοτήτων, έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον του ερευνητικού κόσμου [16].



Εικόνα 28. Μονοφλοιικός νανοσωλήνας άνθρακα (SWCNT)

2.2.9. Νανοβλαστοί άνθρακα (Carbon NanoBuds)

Οι νανοβλαστοί άνθρακα ανακαλύφθηκαν το 2006 και πρόκειται για ένα υλικό που συνδυάζει δυο αλλοτροπικές μορφές άνθρακα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 29 : το φουλερένιο και το νανοσωλήνα άνθρακα. Στους νανοβλαστούς, τα φουλερένια συνδέονται ομοιοπολικά με την εξωτερική επιφάνεια των νανοσωλήνων. Εμφανίζουν ιδιότητες και των δυο μορφών. Ωστόσο, εμφανίζουν βελτιωμένη χημική ενεργότητα και καλύτερα χαρακτηριστικά εκπομπής πεδίου, λόγω του μεγάλου αριθμού των κέντρων εκπομπής ηλεκτρονίων που διαθέτουν τα φουλερένια [16].



Εικόνα 29. Νανοβλαστός άνθρακα

2.3. ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (CNTs)

2.3.1. Ιστορική αναδρομή

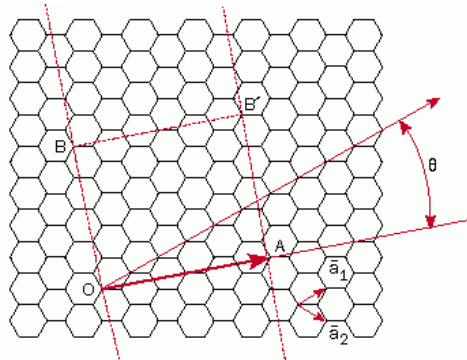
Η βιβλιογραφία αναφέρει ότι η πρώτη ίνα άνθρακα παρασκευάστηκε από τον T.A.Edison για την χρησιμοποίησή της σε ηλεκτρικό λαμπτήρα τον 19^ο αιώνα . Η πρώτη νύξη για την κυλινδρική φύση των νανοϊνών του άνθρακα γίνεται από τους Radushkevich και Lukyanovich το 1952, δεκατρία χρόνια μετά την εμπορική παραγωγή ηλεκτρονικών μικροσκοπίων διέλευσης (Transmission Electron Microscopes, TEM), τα οποία επέτρεπαν την παρατήρηση της δομής και της μορφολογίας των νανοϊνών. Από τις TEM εικόνες της εργασίας τους, πιστοποιείται η παραγωγή πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων άνθρακα διαμέτρου περίπου 50 nm. Το 1953 η ομάδα του Davis δημοσίευσε στο Nature μια εργασία της που ανέφερε την παραγωγή δομών άνθρακα που έμοιαζαν με νανοσωλήνες άνθρακα και προήλθαν από την διάσπαση του μονοξειδίου του άνθρακα σε καταλύτη οξειδίου του σιδήρου . Ακολουθεί η δημοσίευση των Hillert και του Lange το 1958 , που αναφέρουν την παραγωγή ομόκεντρων κυλίνδρων άνθρακα με διάφορες μορφολογίες, όπως οι σπειροειδείς και οι διακλαδώσεις. Τη δεκαετία του 1970 με την βελτίωση της ανάλυσης των μικροσκοπίων, η ομάδα του Baker δημοσιεύει δύο εργασίες στις οποίες κάνουν λόγο για ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα με διάσπαση του ακετυλενίου σε μεταλλικούς καταλύτες, όπως ο σίδηρος , το κοβάλτιο, το νικέλιο, το χρώμιο, αλλά και προτείνουν πιθανούς μηχανισμούς ανάπτυξης που είναι έως σήμερα οι δυο επικρατέστεροι. Η επανάσταση στο χώρο όμως προήλθε από τη δημοσίευση του Ιάπωνα Iijima το 1991 στο περιοδικό Nature. Παρατήρησε ότι ο νηματοειδής άνθρακας που παράγεται κατά την εξάχνωση των ηλεκτροδίων άνθρακα με την μέθοδο εκκένωσης ηλεκτρικού τόξου έχει σωληνοειδή μορφή διαμέτρου της τάξης του νανομέτρου και αποτελείται από δύο ή περισσότερα κυλινδρικά τοιχώματα (πολυτοιχωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα). Η διάμετρος αυτής της νανοδομής κυμαινόταν από 4 ως 30 nm και το μήκος της προσέγγιζε το 1 μm. Την περίοδο αυτή η επιστημονική κοινότητα είχε στραφεί προς την νανοτεχνολογία, αφού είχε προηγηθεί και η πολύ σημαντική ανακάλυψη των φουλερενίων το 1985. Η δημοσίευση αυτής της εργασίας σε ένα τόσο διάσημο περιοδικό που είχαν πρόσβαση ακόμα και οι θεωρητικοί φυσικοί, προκάλεσε τη στροφή του ενδιαφέροντος προς τις νέες δομές του άνθρακα. Το 1993, ο Iijima και ο Ichihashi παράλληλα με την ομάδα του Bethune, δημοσιεύουν στο Nature σχεδόν ταυτόχρονα την ανάπτυξη μονοτοιχωματικών νανοσωλήνων άνθρακα. Από τότε έχουν δημοσιευτεί πολλές μελέτες που στοχεύουν κυρίως στην μαζική ανάπτυξη νανοσωλήνων με επιθυμητές φυσικές ιδιότητες[19,1,6,20].

2.3.2. Δομή νανοσωλήνων άνθρακα

Μονοτοιχωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα (SWCNTs)

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

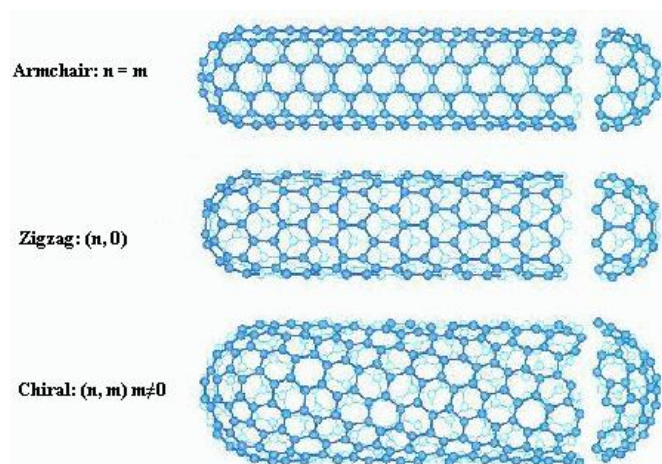
τυλίγεται το εξαγωνικό γραφικό φύλλο καθορίζεται από το διάνυσμα chiral, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 30.



Εικόνα 30. Γραφικό πλέγμα και απεικόνιση διανύσματος chiral

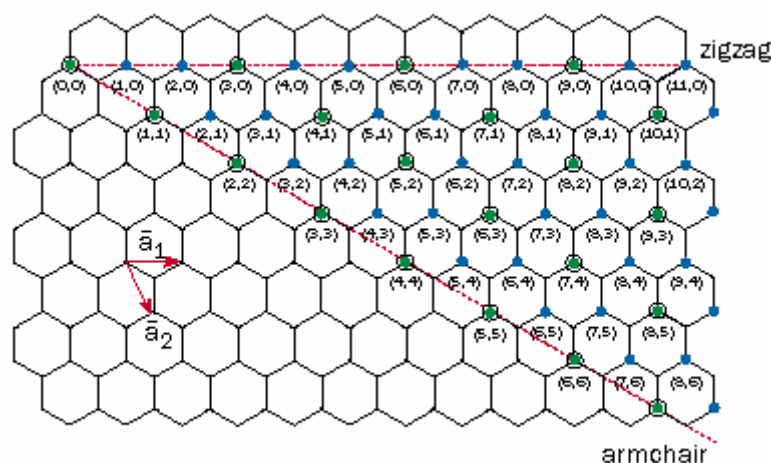
Επιλέγονται δύο άτομα στο γραφικό πλέγμα, O και A. Έπειτα τυλίγεται το φύλλο, ώστε το O να συμπέσει με το A και το B με το B'. Το διάνυσμα chiral έχει αρχή το O, πέρας το A και το μήκος του ισούται με την περιφέρεια του νανοσωλήνα. Η διεύθυνση του νανοσωλήνα είναι πάντα κάθετη με το διάνυσμα chiral (Ch), το οποίο καθορίζεται από τα μοναδιαία διανύσματα του διδιάστατου γραφικού πλέγματος, a_1 και a_2 , ως $Ch = n a_1 + m a_2$, όπου n και m ακέραιοι. Η γωνία θ είναι η γωνία του διανύσματος Ch με το διάνυσμα a_1 [20].

Για $m=0$ ($\theta = 0^\circ$) ο αντίστοιχος νανοσωλήνας ονομάζεται 'zigzag'. Αν $m=n$ ($\theta=30^\circ$), τότε προκύπτει ο 'armchair' νανοσωλήνας, ενώ για $m \neq n$ ($0 < \theta < 30^\circ$) έχουμε τον 'chiral νανοσωλήνα'. Ένας από τους κύριους σκοπούς των ερευνητών είναι να συνθέσουν μονοφλοιικούς νανοσωλήνες άνθρακα με προκαθορισμένους δείκτες m και n . Στην Εικόνα 31 φαίνονται οι τρεις δομές των μονοτοιχωματικών νανοσωλήνων άνθρακα[21].



Εικόνα 31. Armchair, Zigzag και Chiral νανοσωλήνες άνθρακα

Όλες οι πιθανές δομές των μονοτοιχωματικών νανοσωλήνων άνθρακα απεικονίζονται στην Εικόνα 32. Ο περιορισμός αφορά στην γωνία του διανύσματος chiral ($\theta \leq 30^\circ$ ή $m \leq n$)



Εικόνα 32. Πιθανές δομές μονοφλοιικών νανοσωλήνων άνθρακα

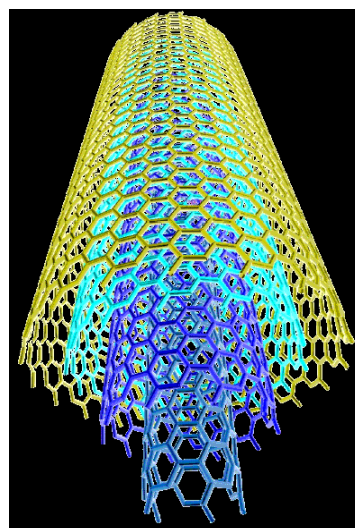
Οι ακέραιοι m και n εκτός από την δομή και τη διάμετρο του νανοσωλήνα υποδηλώνουν και τις ηλεκτρονικές του ιδιότητες. Όταν το πηλίκο $(n-m)/3$ είναι ακέραιος αριθμός, ο νανοσωλήνας παρουσιάζει μεταλλική συμπεριφορά (πράσινοι κύκλοι στην Εικόνα 32) ενώ σε κάθε άλλη περίπτωση είναι ημιαγωγός (μπλε σημεία στην Εικόνα 32) παρατηρούμε ότι όλοι οι armchair νανοσωλήνες είναι μεταλλικοί[21].

Πολυτοιχωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs)

Οι πολυτοιχωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνται από μια σειρά από γραφιτικά φύλλα, τα οποία είναι τυλιγμένα ομοκεντρικά το ένα μέσα στο άλλο, όπως φαίνεται στην Εικόνα 33. Η διάμετρός τους συνήθως κυμαίνεται μεταξύ των 3 και των 250 νανομέτρων. Η απόσταση μεταξύ των τοιχωμάτων τους προσεγγίζει την απόσταση μεταξύ δύο γραφιτικών φύλλων (0.335 nm)[20].

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν προσελκύσει τα τελευταία χρόνια οι πολυτοιχωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα που περιλαμβάνουν δυο γραφιτικά φύλλα (Double-Walled Carbon Nano-Tubes, DWCNTs). Οι ιδιότητες τους είναι παρόμοιες με αυτές των μονοτοιχωματικών.

Παρουσιάζουν το πλεονέκτημα ότι τροποποιούνται χημικά πιο εύκολα από τους μονοφλοιϊκούς, στους οποίους για να προστεθεί χημικά μια ομάδα χρειάζεται να σπάσουν ορισμένοι διπλοί δεσμοί. Με αυτόν τον τρόπο προκαλούνται κενά στη δομή των SWCNTs και συνεπώς μεταβάλλονται οι ηλεκτρικές και οι μηχανικές τους ιδιότητες. Σε αντίθεση, στους DWCNTs τροποποιείται μόνο το εξωτερικό τοίχωμα [16].



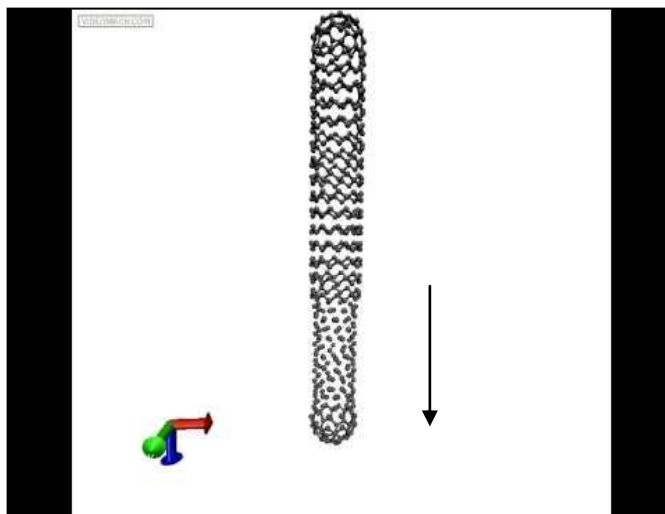
Εικόνα 33. Δομή πολυφλοιικού νανοσωλήνα άνθρακα

2.3.3. Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα

Όπως προαναφέρθηκε, οι νανοσωλήνες άνθρακα επιδεικνύουν μοναδικές ιδιότητες που τους επιτρέπουν να χρησιμοποιούνται σε μια σειρά από εφαρμογές. Εκτός των μηχανικών, δομικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων, παρουσιάζουν αξιοσημείωτες θερμικές και οπτικές ιδιότητες. [17]

Μηχανικές ιδιότητες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι τα πιο ελαφριά και ανθεκτικά υλικά. Η ειδική τους επιφάνεια αγγίζει τα $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, η πυκνότητά τους κυμαίνεται στα $1.3 \text{ g}/\text{cm}^3$ και η αντοχή που επιδεικνύουν σε εφελκυσμό πηγάζει από τους ομοιοπολικούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα στο πλέγμα τους. Έχει αναφερθεί ότι ένας MWCNT παρουσιάζει αντοχή σε εφελκυσμό ίση με 150 GPa. Αυτό μεταφράζεται στην ικανότητα ενός καλωδίου με διατομή 1 mm^2 να αντέχει βάρος 15000 Kg[21].



Εικόνα 34.
Νανοσωλήνας άνθρακα δέχεται εφελκυστική καταπόνηση

Επίσης οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας Young κατά την αξονική διεύθυνση. Στο σύνολό τους, είναι πολύ ευλύγιστοι λόγω του μεγάλου τους μήκους. [17]

Ηλεκτρικές ιδιότητες

Όπως προαναφέρθηκε, οι μονοτοιχωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν είτε μεταλλική είτε ημιαγώγιμη συμπεριφορά, ανάλογα με το αντιπροσωπευτικό διάνυσμα chiral. Οι διαφορές στις ηλεκτρικές ιδιότητες προκαλούνται από την μοριακή δομή που οδηγεί σε διαφορετικό ενεργειακό χάσμα μεταξύ τους. Επειδή μόνο ένα από τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους κάθε ατόμου άνθρακα είναι ελεύθερο να κινηθεί και η γεωμετρία του σωλήνα περιορίζει την κίνηση αυτή στην αξονική του διεύθυνση, ο νανοσωλήνας άνθρακα λειτουργεί σαν βαλλιστικός αγωγός με κβαντική συμπεριφορά. Συνεπώς κάθε ηλεκτρόνιο που εισέρχεται από το ένα άκρο του, εξέρχεται από το άλλο άκρο του σωλήνα και η ροή των ηλεκτρονίων γίνεται μόνο σε αυτή την κατεύθυνση, χωρίς να παρατηρείται σκέδασή τους. Η ηλεκτρική τους αντίσταση καθορίζεται από κβαντομηχανική προσέγγιση, είναι ελάχιστη και είναι ανεξάρτητη του μήκους του νανοσωλήνα. Στους πολυφλοιϊκούς νανοσωλήνες άνθρακα, το ρεύμα ανακατανέμεται ανομοιόμορφα προς τους ξεχωριστούς σωλήνες που τους απαρτίζουν, λόγω αντιδράσεων ανάμεσα στα τοιχώματά τους. Έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι οι SWCNTs μπορούν να μεταφέρουν πυκνότητα ρεύματος μεγαλύτερη από $107 \text{ A}/\text{cm}^2$ και η ειδική τους αντίσταση είναι της τάξης του $10^{-4} \text{ }\Omega\text{-cm}$ στους 300 K. Στην θεωρία, οι μεταλλικοί νανοσωλήνες μπορούν να μεταφέρουν πυκνότητα ρεύματος της τάξης του $4 \times 10^9 \text{ A}/\text{cm}^2$, το οποίο είναι 1000 φορές μεγαλύτερη από τα μέταλλα,

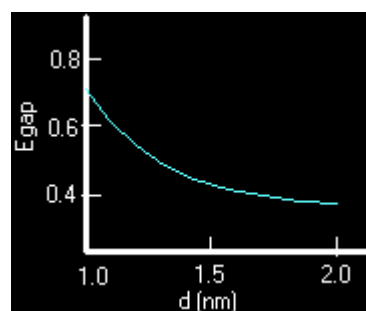
όπως ο χαλκός. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων επηρεάζονται από την ύπαρξη ατελειών. Ένα σύνηθες αποτέλεσμα είναι η μειωμένη αγωγιμότητα δια μέσω της ελαττωματικής περιοχής του νανοσωλήνα. Στους armchair νανοσωλήνες που παρουσιάζουν μεταλλική συμπεριφορά, μια αταξία στη δομή, όπως η εισαγωγή πενταγώνων ή επταγώνων, μπορεί να προκαλέσει στην περιοχή αυτή να γίνει ημιαγώγιμη. Λόγω του μεγάλου λόγου του μήκους προς τη διάμετρό τους, (μεγαλύτερος από 1000:1) παρουσιάζουν μεγάλο συντελεστή εκπομπής ηλεκτρονίων, όταν βρεθούν σε ηλεκτρικό πεδίο. Οι DWCNTs επιδεικνύουν χαμηλή τάση πεδίου και υψηλότερη σταθερότητα εκπομπής από τους SWCNTs. Επίσης, η απόδοση των διπλοτοιχωματικών νανοσωλήνων άνθρακα στην εκπομπή πεδίου εξαρτάται από την διάμετρο τους νανοσωλήνα [17,20].

Θερμικές ιδιότητες

Όλοι οι νανοσωλήνες άνθρακα θεωρούνται πολύ καλοί θερμικοί αγωγοί κατά μήκος τους και καλοί μονωτές πλευρικά του άξονά τους. Οι υψηλής συχνότητας δονήσεις του δεσμού C-C παρέχουν θερμική αγωγιμότητα μεγαλύτερη και από αυτήν του διαμαντιού. Το 1999 βρέθηκε ότι η θερμική αγωγιμότητά τους εξαρτάται από την θερμοκρασία σχεδόν γραμμικά. Την ίδια χρονιά υπολογίστηκε η θερμική αγωγιμότητα ενός (10,10) νανοσωλήνα να αγγίζει τα 2980 W/K m [34]. Ένα χρόνο αργότερα, η ομάδα του Berber υπολόγισε μια ασυνήθιστα υψηλή τιμή περίπου στα 6600 W/K m σε θερμοκρασία δωματίου για έναν μονοφλοιϊκό νανοσωλήνα άνθρακα. Ας σημειωθεί ότι ο χαλκός, που είναι ευρέως γνωστός για τη πολύ καλή του θερμική αγωγιμότητα, μεταδίδει 385 W/ K m. Επίσης, έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι η θερμική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων άνθρακα μειώνεται εκθετικά με την συγκέντρωση των ατομικών κενών στο πλέγμα τους. Η μέγιστη θερμική τους ευστάθεια εκτιμάται περίπου στους 2800° C στο κενό και στους 750° C στον αέρα. Όπως θα μελετηθεί στη συνέχεια της διατριβής, η θερμική τους σταθερότητα μειώνεται με την ύπαρξη ατελειών στη δομή τους, αλλά και με την μείωση της διαμέτρου τους. [17]

Οπτικές ιδιότητες

Το ενεργειακό χάσμα στους μεταλλικά αγωγίμους νανοσωλήνες άνθρακα είναι ίσο με 0.0 eV. Σε εκείνους όμως που εμφανίζουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά η τιμή του ενεργειακού χάσματος εξαρτάται από την διάμετρό τους, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 35 [36]. Έχει αναφερθεί ότι σε μεγαλύτερες διαμέτρους εξαφανίζεται η οπτική τους ενεργότητα. Ερευνητές έχουν υπολογίσει θεωρητικά ότι πρέπει να υπάρχει ένα μικρό χάσμα και στους μεταλλικά αγωγίμους νανοσωλήνες στο επίπεδο Fermi, λόγω της καμπυλότητάς τους και της αλληλεπικάλυψης των π/σ δεσμικών και π^*/σ^* αντιδεσμικών τροχιακών [17].



Εικόνα 35.
Εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος από τη διάμετρο του νανοσωλήνα

Χημική ενεργότητα

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

χημική ενεργότητα. Ομοιοπολική χημική τροποποίηση είτε στα πλευρικά τοιχώματα, είτε στα 'καπάκια' του νανοσωλήνα είναι δυνατή. Για παράδειγμα, η διαλυτότητα των νανοσωλήνων σε διάφορους διαλύτες μπορεί να ελεγχθεί με αυτόν τον τρόπο[17].

2.3.4. Μέθοδοι παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα

Ουσιαστικά υπάρχουν τρεις θεμελιώδεις τρόποι για τη σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα οι οποίοι χρησιμοποιούν διάφορες ενώσεις άνθρακα, τη θερμότητα και καταλύτες (κυρίως μέταλλα) και μέσα από μια σειρά διεργασιών επιτυγχάνεται η δομή του νανοσωλήνα.

Οι SWCNTs και MWCNTs συντίθενται με τις μεθόδους :

- Τοξοειδής Ηλεκτρική εκκένωση (Arc Discharge Method)
- Εξάχνωση με τη Βοήθεια Ακτίνας Λείζερ (Laser Ablation)
- Χημική Απόθεση Αερίου (Chemical Vapor Deposition, CVD)

Κάθε μια από τις παραπάνω μεθόδους έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που λαμβάνονται υπόψη ανάλογα με τις εκάστοτε ανάγκες.

2.3.5. Εφαρμογές νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ένα παράδειγμα κλασικής νανοτεχνολογίας. Με διάμετρο λίγων νανομέτρων, αποτελούν μόρια που μπορούν να κατεργαστούν είτε με φυσικό είτε με χημικό τρόπο. Έτσι ανοίγει ο δρόμος για μια πληθώρα εφαρμογών, όπως στα σύνθετα υλικά, στην ηλεκτρονική, στη διαχείριση ενέργειας και στην χημική επεξεργασία[20].

Στα σύνθετα υλικά

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν την δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν ως πρόσθετα σε άλλα υλικά βελτιώνοντας την αντοχή τους μειώνοντας παράλληλα το βάρος τους. Ο στόχος είναι να δημιουργηθεί μια διεπιφάνεια μεταξύ των νανοσωλήνων και της μήτρας του πολυμερούς, καθώς οι νανοσωλήνες είναι πολύ λείοι και έχουν μικρή διάμετρο, περίπου ίση με αυτήν της πολυμερικής αλυσίδας. Επίσης, τα συναθροίσματα των νανοσωλήνων συμπεριφέρονται διαφορετικά σε φορτία από τους διακριτούς νανοσωλήνες, λόγω ολίσθησης των σωλήνων στους πολυφλοϊικούς και φθοράς τους στα 'σχοινιά' των μονοτοιχωματικών. Για αυτό το λόγο, θα πρέπει πρώτα να διαχωριστούν, ώστε να μην παρατηρείται διολίσθηση. Παραδείγματα τέτοιων εφαρμογών είναι η ενσωμάτωσή τους σε στρατιωτικές στολές, σε αλεξίσφαιρα γιλέκα, στους προφυλακτήρες των οχημάτων, στους σκελετούς των ποδηλάτων, στις ρακέτες αντισφαίρισης, στα μπαστούνια του golf κ.α. Επίσης, χρησιμοποιείται ως ενισχυτικό στην παραγωγή τσιμέντου, μειώνοντας τη θερμική αγωγιμότητά του έως 20 % και αυξάνοντας την αντοχή του περίπου κατά 70 %[21].

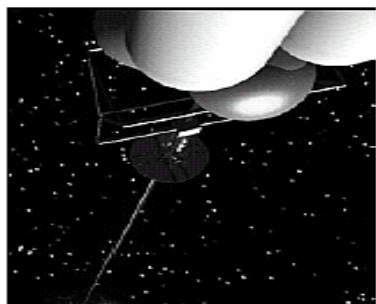
Λόγω των ηλεκτρικών τους ιδιοτήτων, η προσθήκη των νανοσωλήνων στα υλικά τα καθιστά αγωγίμα. Αυτό βρίσκει εφαρμογή στην δημιουργία υλικών που απορροφούν την ακτινοβολία ραντάρ ('stealth' εφαρμογές) και άλλων που επιτρέπουν την ηλεκτροστατική βαφή τους, όπως στη βιομηχανία αυτοκινήτων. Επίσης, έχουν



Εικόνα 36. Διαστημικό όχημα της Nasa (Morphing Glider)

κατασκευαστεί υφάσματα που ελέγχουν ηλεκτρονικά την κατάσταση του ανθρώπου που τα φορά, όπως τη θερμοκρασία και τους παλμούς του. Έρευνες διεξάγονται και για κατασκευή τεχνητών μυών από νανοσωλήνες.

Όσο αφορά στις διαστημικές εφαρμογές των νανοσωλήνων άνθρακα, η Nasa τους έχει χρησιμοποιήσει στην κατασκευή διαστημικών οχημάτων, όπως φαίνεται στην Εικόνα 36.

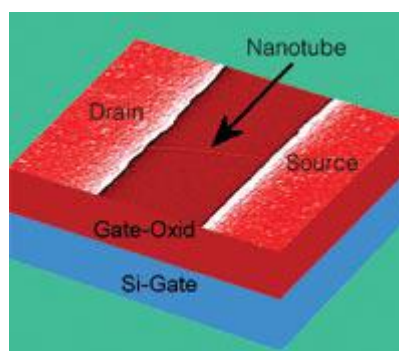


Εικόνα 37. Διαστημικός ανεγκυστήρας

Μια φιλόδοξη εκμετάλλευση των ιδιοτήτων τους προγραμματίζεται να γίνει επίσης με την κατασκευή του ανεγκυστήρα του διαστήματος στα επόμενα χρόνια, ο οποίος θα αποτελείται από νήμα νανοσωλήνων που θα συνδέει τη γη με ένα γεωσταθερό αντικείμενο στο διάστημα (Εικόνα 37).

Στα ηλεκτρικά κυκλώματα

Τα μικρότερα ολοκληρωμένα κυκλώματα οδηγούν σε μεγαλύτερες ταχύτητες. Συνεπώς, οι επιστημονικές έρευνες στοχεύουν σε μικρότερης διάστασης κυκλώματα. Ένα μικροκύκλωμα από νανοσωλήνα άνθρακα φαίνεται στην Εικόνα 38. Θέτοντας σε μη αγώγιμη κατάσταση τους ημιαγωγούς νανοσωλήνες και με την εφαρμογή κατάλληλης τάσης καταστρέφουμε μόνο τους μεταλλικούς CNTs, οπότε δημιουργείται δίκτυο από ημιαγωγούς νανοσωλήνες που μετατρέπονται σε μονωτές και αντιστρόφως. Το πρώτο τρανζίστορ από νανοσωλήνες άνθρακα δημιουργήθηκε από την IBM το 2001[17].



Εικόνα 38.

Τρανζίστορ από νανοσωλήνα άνθρακα

Επίσης, λόγω του υψηλού λόγου του μήκους προς τη διάμετρό τους, της σταθερότητάς τους σε υψηλή πυκνότητα ρεύματος και της χαμηλής τάσης εκπομπής ηλεκτρονίων, οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι οι ιδανικοί υποψήφιοι για χρήση σε ηλεκτρονικά μικροσκόπια καθώς και στις διατάξεις σε οθόνες υγρών κρυστάλλων για μεγάλη απόδοση και μικρή κατανάλωση ρεύματος [17].

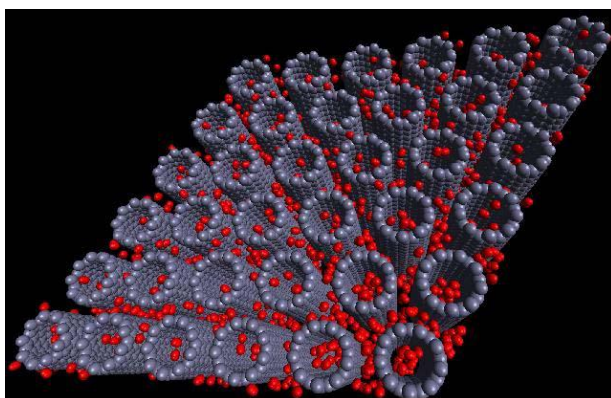
Για αποθήκευση ενέργειας

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν εκείνα τα χαρακτηριστικά που είναι επιθυμητά σε ένα υλικό για να χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδιο σε μπαταρίες και πυκνωτές, δύο τεχνολογίες με διαρκώς αυξανόμενη σημασία. Οι νανοσωλήνες παρουσιάζουν μεγάλη ειδική επιφάνεια (έως και $1000 \text{ m}^2/\text{g}$), λεία επιφάνεια, καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, μεγάλη χημική σταθερότητα και κυρίως η γραμμική τους γεωμετρία καθιστά την επιφάνειά τους προσιτή σε μεγάλο βαθμό στον ηλεκτρολύτη. Έχει αναφερθεί ότι οι νανοσωλήνες παρουσιάζουν την υψηλότερη αντίστροφη χωρητικότητα από όλα τα είδη του άνθρακα για χρήση σε μπαταρίες λιθίου.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν βρει επίσης εφαρμογές στα ηλεκτρόδια στα κελιά καυσίμου, όπου γίνεται αξιοποίηση της μεγάλης θερμικής τους αγωγιμότητας και της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας. Η απόδοση ενός κελιού καυσίμου

καθορίζεται από τον ρυθμό μεταφοράς ηλεκτρονίων στα ηλεκτρόδια άνθρακα, ο οποίος είναι ο υψηλότερος στους νανοσωλήνες, με βάση τη ιδανική Nernstian συμπεριφορά. Πρόσφατα, ερευνητές συνέθεσαν ηλεκτρόδια κελιών καυσίμων που αποτελούνται από υπόστρωμα μονοφλοιικών νανοσωλήνων άνθρακα, με καταλύτη σωματίδια Pt μεγέθους 2-3 nm και ηλεκτρολύτη H_3PO_4 . Το συγκεκριμένο κελί συνδυάζει πολύ καλή απόδοση με μικρές διαστάσεις και βάρος[21].

Επίσης, οι νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιούνται για την αποθήκευση αερίων και κυρίως υδρογόνου. Το πλεονέκτημα του υδρογόνου, ως πηγή ενέργειας, είναι το γεγονός ότι προϊόν καύσης του είναι το νερό. Ακόμη το υδρογόνο μπορεί εύκολα να ανακτηθεί. Συνεπώς, χρειάζεται ένα σύστημα αποθήκευσης υδρογόνου, ικανοποιώντας τους περιορισμούς που αφορούν στον όγκο και το βάρος του. Οι δυο συχνότερες μέθοδοι για αποθήκευσή του στους νανοσωλήνες άνθρακα, είναι η φυσική προσρόφησή του ή η χημική προσρόφησή του σε αυτούς. Στην πρώτη περίπτωση αυτό γίνεται με το υδρογόνο να διατηρεί τη μοριακή του δομή και να συνδέεται στην επιφάνεια με δυνάμεις Van Der Waals. Στη δεύτερη γίνεται με το ατομικό υδρογόνο να δημιουργεί χημικούς δεσμούς με τους άνθρακες των νανοσωλήνων. Το υδρογόνο μπορεί να αποθηκευτεί στους νανοσωλήνες με διάφορους τρόπους: Στο εσωτερικό τους, στην επιφάνεια των μονοτοιχωματικών ή στην εξωτερική επιφάνεια των πολυτοιχωματικών, μεταξύ των εσωτερικών επιφανειών των πολυτοιχωματικών, καθώς και μεταξύ των νανοσωλήνων όταν αυτοί βρίσκονται υπό τη μορφή συστοιχίας (Εικόνα 39). Το μέγιστο ποσό του ροφημένου υδρογόνου που έχει αναφερθεί είναι περίπου ίσο με 3.3 % της μάζας του αντίστοιχου μονοτοιχωματικού νανοσωλήνα και ελαττώνεται συναρτήσει της



διαμέτρου και του αριθμού των τοιχωμάτων του [17].

Εικόνα 39. Αποθήκευση υδρογόνου στους νανοσωλήνες άνθρακα

Βιολογικές - Ιατρικές εφαρμογές

Λόγω της ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας και της δυνατότητας της χημικής τροποποίησής τους με λειτουργικές ομάδες, οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μοριακοί αισθητήρες ανίχνευσης ή 'εξερευνητές' με πιθανές εφαρμογές στη χημεία, τη βιολογία και την ιατρική. Η ειδική αντίσταση των μονοτοιχωματικών νανοσωλήνων έχει βρεθεί ότι μεταβάλλεται αισθητά με έκθεση τους σε αέριο περιβάλλον που περιέχει NO_2 , NH_3 , και O_2 . Ενδιαφέρουσα εφαρμογή επίσης αποτελεί η ηλεκτρική διέγερση μέσω μονοτοιχωματικών νανοσωλήνων άνθρακα του εγκεφαλικού κυκλώματος και η αναγέννηση των νευρώνων για την επαναφορά λειτουργιών που έχουν χαθεί.

Έχουν χρησιμοποιηθεί ακόμα ως 'νανοοχήματα' για την μεταφορά αντικαρκινικών ουσιών σε κακοήγη κύτταρα. Ο χημικά τροποποιημένος νανοσωλήνας επιτρέπει τη μείωση της δόσης του φαρμάκου με το να εντοπίζει τη διανομή του και να την αποδεσμεύει ελεγχόμενα. Έτσι περιορίζονται τα έξοδα των φαρμακευτικών εταιρειών και των πελατών. Το φάρμακο μεταφέρεται είτε μέσα στον νανοσωλήνα είτε προσκολλημένο στα τοιχώματά του. Ας σημειωθεί ότι οι χημικά τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν μεγάλη κλίση στο να διασχίζουν τις μεμβράνες των κυττάρων και δεν έχει αναφερθεί να έχουν τοξική επίδραση πάνω τους.

Άλλες εφαρμογές

Οι νανοσωλήνες άνθρακα, λόγω της μεγάλης ειδικής τους επιφάνειας και της ικανότητάς τους να προσκολλούν σχεδόν κάθε χημικό είδος στα τοιχώματά τους, χρησιμοποιούνται ευρέως ως καταλυτικά υποστρώματα. Επίσης χρησιμοποιούνται για την μεταφορά και την απαγωγή θερμότητας στην ηλεκτρονική και ειδικά στα μικροκυκλώματα. Άλλες εφαρμογές αφορούν στη χρήση τους στα φωτοβολταϊκά κελιά και την δημιουργία νανοπορώδων μεμβρανών π.χ. για καθαρισμό και αφαλάτωση νερού.

2.4 ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

2.4.1 Ιστορική αναδρομή

Ίνες άνθρακα παρασκευάστηκαν για πρώτη φορά το 1879 από τον T. Edison με πυρόλυση κυτταρινικών ινών. Αυτές οι ίνες όμως είχαν πολύ μικρή μηχανική αντοχή, αλλά χρησιμοποιήθηκαν ως νήματα πυρακτώσεως σε ηλεκτρικούς λαμπτήρες. Πολύ μικρή ομοιότητα με αυτές τις ίνες έχουν οι ίνες άνθρακα της σύγχρονης τεχνολογίας, οι οποίες εμφανίζουν πολύ υψηλή μηχανική αντοχή και πολύ υψηλό μέτρο ελαστικότητας και ταυτόχρονα χαμηλή πυκνότητα. [1]

Για πρώτη φορά παρασκευάστηκαν εύκαμπτες ίνες άνθρακα το 1959 πάλι με βάση την κυτταρίνη (στη μορφή rayon). Το 1961 ο A. Shindo παρασκεύασε ίνες άνθρακα με βάση το πολυακρυλονιτρίλιο, ανοίγοντας έτσι πρακτικά τον δρόμο για την ανάπτυξη ενός νέου υλικού τεχνολογικής σημασίας. Την ανάπτυξη αυτή διευκόλυνε γύρω στα 1960 η ανάγκη για νέα υλικά της αεροναυπηγικής και της διαστημικής βιομηχανίας, όπου είχε διαπιστωθεί ότι οι ίνες υάλου (που από το 1941 εφαρμόζονταν σε άλλους τομείς ως “ενισχυμένος πολυεστέρας με ίνες υάλου”) δεν μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ουσιαστικά σε αυτές τις βιομηχανίες λόγω του χαμηλού μέτρου ελαστικότητάς τους, παρά την υψηλή μηχανική αντοχή τους. Αυτό συνετέλεσε στην εντατικοποίηση της έρευνας σχετικά με νέα υλικά, καρπός της οποίας υπήρξε η ανάπτυξη των υψηλού μέτρου ελαστικότητας ινών βορίου και ινών άνθρακα. Έτσι έγινε ένα σημαντικό βήμα για την εφαρμογή πολυμερών ενισχυμένων με ίνες για την κατασκευή σημαντικά ελαφρότερων και ανθεκτικότερων αντικειμένων, τα οποία υφίστανται έντονες και ποικίλες απαιτήσεις καταπονήσεων [1].

Οι ίνες άνθρακα με βάση το PAN αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό των παραγομένων ινών άνθρακα (περισσότερο από το 70% της παγκόσμιας παραγωγής). Στην δεκαετία του 1970 προτάθηκε η παραγωγή ινών άνθρακα από πίσσα και εισήλθαν στην παραγωγή τέτοιου είδους ίνες άνθρακα, οι οποίες εκτιμάτο ότι για λόγους φθηνής πρώτης ύλης θα αντικαθιστούσαν τελικά πλήρως το PAN. Παρόλα αυτά, οι συγκεκριμένες ίνες δεν έχουν καταφέρει να ανταγωνιστούν τις ίνες άνθρακα από PAN σε επίπεδο αντοχής σε εφελκυσμό (αν και έχουν γενικά μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας), ενώ και στο επίπεδο κόστους η διαφορά τους είναι μικρή (και μάλιστα, οι ίνες άνθρακα από μεσοφασική πίσσα έχουν αρκετά μεγαλύτερο κόστος από τις ίνες άνθρακα από PAN, με τυπικά κόστη 90 \$/ kg και 60 \$/kg, αντίστοιχα [2]) με αποτέλεσμα οι ίνες άνθρακα από πίσσα να δρουν συμπληρωματικά στις ίνες άνθρακα από PAN και όχι ανταγωνιστικά.

Γενικά οι ίνες άνθρακα είναι ένα από τα σπουδαιότερα υλικά που χρησιμοποιούνται σε τομείς υψηλής τεχνολογίας, χάρις στον συνδυασμό πάρα πολύ καλών ιδιοτήτων, όπως χαμηλή πυκνότητα, υψηλή αντοχή, καλή αντίσταση σε χημικούς και περιβαλλοντικούς παράγοντες και ικανότητα να αντέχουν στις υψηλές θερμοκρασίες. Χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο ως μέσο ενίσχυσης με χαμηλής πυκνότητας μήτρες, αλλά οι εφαρμογές τους είναι στην πραγματικότητα πολύ ευρύτερες και τα πεδία εφαρμογών τους ολοένα και διευρύνονται [7].

2.4.2 Δομή ινών άνθρακα

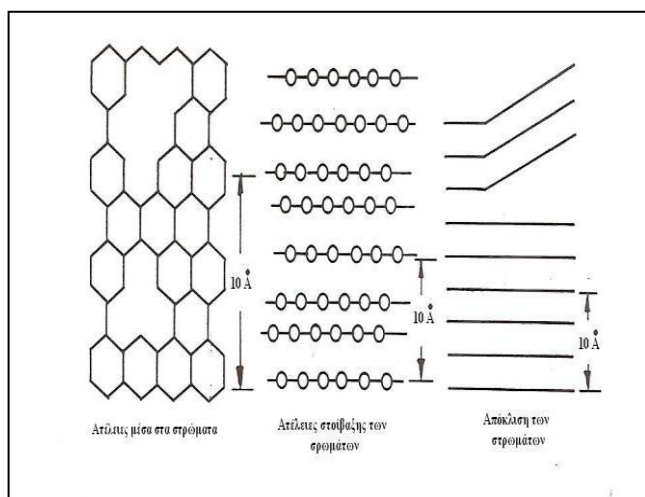
Για την μελέτη της δομής και της μορφολογίας των ινών άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί πάρα πολλές πειραματικές μέθοδοι, στις οποίες διακρίνονται μέθοδοι ανάλυσης ακτίνων Χ, περίθλασης ηλεκτρονίων, οπτικοί χαρακτηρισμοί, διάφορες μικροσκοπίες και φασματοσκοπίες.

Οι ίνες άνθρακα από PAN έχουν μακροσκοπικά ινώδη δομή, παρόμοια με αυτή της πρόδρομης ίνας, αλλά αποτελούμενη από στρώματα άνθρακα, ενώ από την κρυσταλλική δομή των ινών άνθρακα απουσιάζει τρισδιάστατη τάξη, έτσι χαρακτηρίζονται ως «τυρβοστατικό γραφίτη» (turbostatic graphite), όπως φαίνεται στην Εικόνα 41.

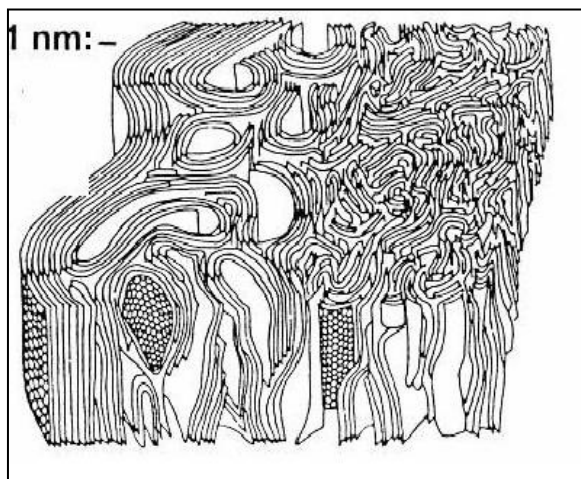
Οι ατέλειες πλέγματος (lattice defects) στην γραφιτική δομή

αυξάνουν την αντοχή σε κάμψη των ινών άνθρακα σε σχέση με τον κρυσταλλικό γραφίτη. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 40, υπάρχουν τρεις

βασικοί τύποι ατελειών, συγκεκριμένα ατέλειες μέσα στα στρώματα (defects within the layer), ατέλειες ανάμεσα στα στρώματα, (κυρίως ελαττώματα στοίβαξης των στρωμάτων / stacking faults, που αυξάνουν τις αποστάσεις πλέγματος) και απόκλιση των στρωμάτων (disclinations). Τα δύο πρώτα είδη ατελειών είναι συνήθως συνδυασμένα, δηλαδή οι ατέλειες μέσα στα γραφιτικά στρώματα προκαλούν ελαττώματα στοίβαξης και μεγαλύτερες αποστάσεις πλέγματος. Με αυτές τις ατέλειες προκαλείται ατελής αποεντοπισμός (delocalization) των ηλεκτρονίων και παρεμποδίζεται η διατμητική παραμόρφωση (shear deformation) στην διεύθυνση των στρωμάτων. Στην περίπτωση της απόκλισης των στρωμάτων η



Εικόνα 40. Ατέλειες πλεγμάτων που εμφανίζονται στις ίνες άνθρακα

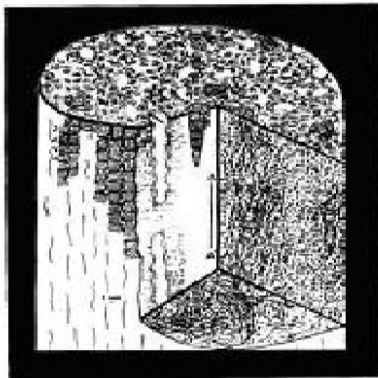


Εικόνα 41. Μοντέλο δομής ινών άνθρακα κατά Johnson, όπου διακρίνονται τα τυρβοστατικά επίπεδα του γραφίτη [24]

διάτμηση παρεμποδίζεται λόγω της γεωμετρίας. Σε αυτή την περίπτωση, πρέπει οι αποκλίσεις να συνδυάζονται επίσης με ατέλειες μέσα στα στρώματα και ελαττώματα στοίβαξης, αλλιώς μπορεί να ενεργήσουν ως σημεία έναρξης ρωγμών (crack initiators)[9].

Η πλήρης περιγραφή της μικροσκοπικής δομής των ινών άνθρακα από PAN προκύπτει από συνδυασμό μεθόδων όπως

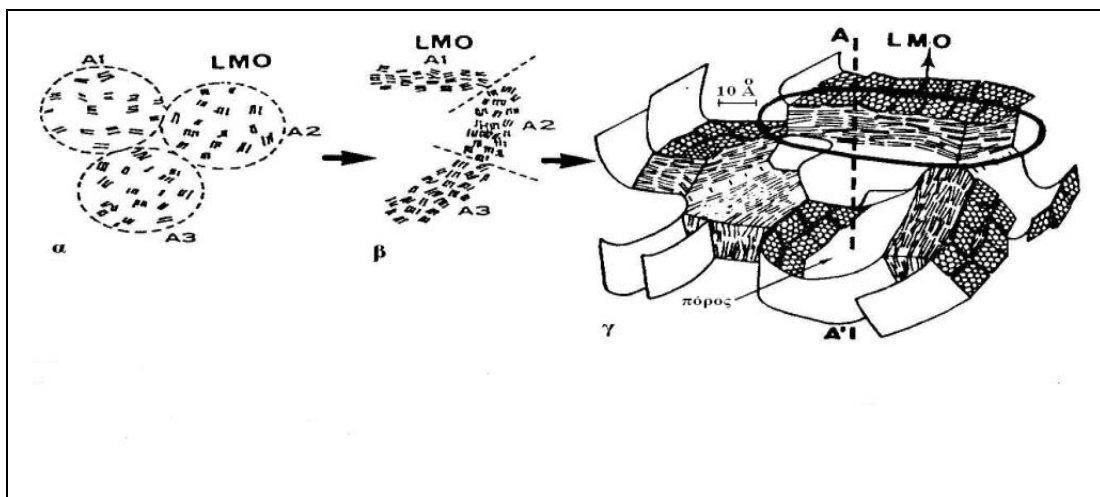
η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (transmission electron microscopy, TEM) στις διάφορες διαμορφώσεις της και η μικροσκοπία σάρωσης σηραγγισμού (scanning tunneling microscopy, STM). Πρώτα προσδιορίστηκε η δομή των ινών άνθρακα υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό, διότι από αυτές προκύπτουν και οι ίνες άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας. Στην Εικόνα 42 φαίνεται η δομή των ινών άνθρακα υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό. Έχει λοιπόν βρεθεί, ότι στο βασικότερο επίπεδο οργάνωσης, οι ίνες άνθρακα από PAN αποτελούνται από βασικές δομικές μονάδες (basic structural units, BSU), οι οποίες έχουν δομή καμπυλωμένων πολυαρωματικών ανθρακικών στρωμάτων και μέγεθος 1 nm ή και μικρότερο. Στο πιο υψηλό επίπεδο οργάνωσης, τα BSU οργανώνονται στις τρεις διαστάσεις με αζιμουθιακή αταξία, σε



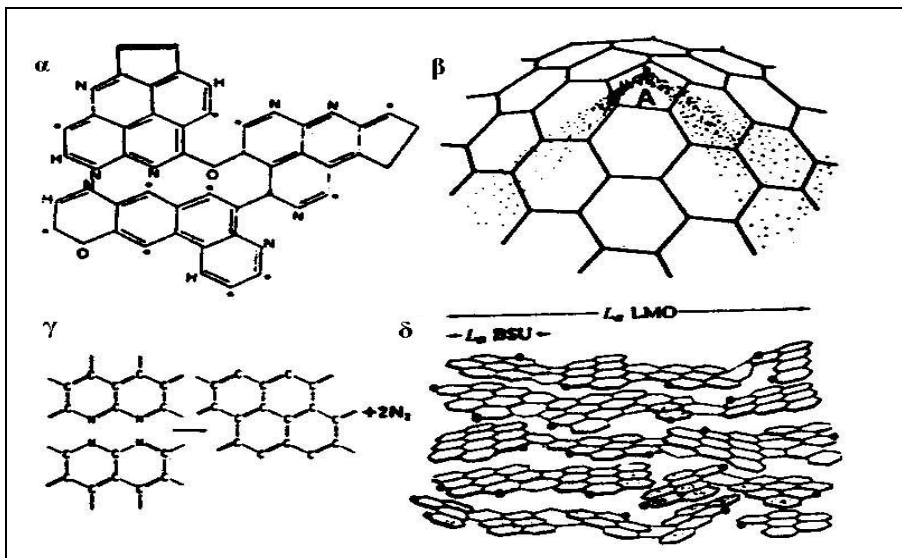
Εικόνα 42. Δομή ινών άνθρακα υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό

περιοχές τοπικού μοριακού προσανατολισμού (local molecular orientation, LMO), οι οποίες τείνουν να διατάσσονται παράλληλα προς τον άξονα της ίνας σε συστραμμένα, διπλωμένα ή περιπλεγμένα φύλλα. Κατ' αυτόν τον τρόπο δημιουργούνται επιμήκεις πόροι παράλληλοι προς τον άξονα της ίνας, όπως φαίνεται στην Εικόνα 43. Δεδομένου ότι τα BSU είναι τυρβοστατικά και, επίσης, δεν είναι συνεκτικά στα LMO, διότι η διεύθυνση του κύριου άξονά τους είναι τυχαία, οι ίνες άνθρακα είναι τυρβοστατικές. Τα γειτονικά φύλλα, όταν έρχονται σε επαφή μεταξύ τους με αζωτούχες εξέχουσες ακμές (μη προσανατολισμένα BSU), συνδέονται ισχυρά

μεταξύ τους όταν απομακρύνεται το άζωτο (με τον μηχανισμό που έχει προτείνει ο Watt). Όμως, το άζωτο που απομένει εξασφαλίζει την ευκινησία των LMO. Από την πλευρική συνοχή προέρχεται η υψηλή αντοχή στον εφελκυσμό, ενώ από την ευκινησία των LMO προέρχεται το μικρό μέτρο ελαστικότητας [9].



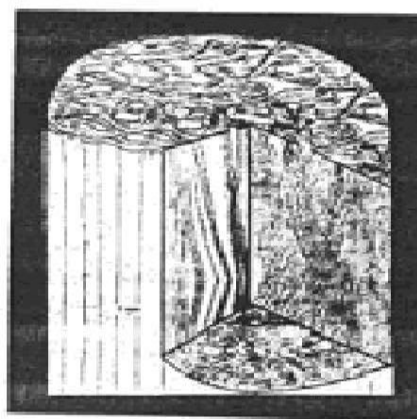
Εικόνα 43. Αναδιατάξεις των βασικών δομικών μονάδων (BSU) μέσα στις περιοχές τοπικού μοριακού προσανατολισμού (LMO) κατά την διάρκεια της ανθρακοποίησης (α) δημιουργία LMO ως απλά σύνολα BSU (A1, A2, A3), (β) διάταξη των BSU μέσα στις LMO (οργάνωση των συνόλων σε προσανατολισμένες μονάδες), (γ) δημιουργία πόρων με σύνδεση των LMO.



Εικόνα 44. (α) Πιθανό μοντέλο αφυδρογόνωσης οξειδωμένων ινών PAN, (β) δημιουργία καμπυλότητας από ένα πεντάγωνο, (γ) μηχανισμός έκλυσης αζώτου κατά Watt, (δ) σχέδιο μιας μικρής LMO που περιέχει BSU με αζωτούχες ακμές (με τελείες σημειώνονται τα άτομα του αζώτου)

Στην περίπτωση των ινών άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας δεν υπάρχουν μεγάλες διαφορές της δομής, όπως φαίνεται στην Εικόνα 44. Αυτό που γίνεται, είναι ότι τα BSU συγχωνεύονται σε διαταραγμένες, αλλά συνεχείς, ομάδες στρωμάτων, έχοντας κρατήσει περίπου το ίδιο μέγεθος των LMO. Τα διαπλεγμένα φύλλα αποτελούνται από ξεχωριστές ομάδες, ισομετρικές μα διπλωμένες και πλεγμένες, παράλληλες προς τον άξονα της ίνας.

Τα φύλλα έχουν τυχαίο προσανατολισμό στον πυρήνα της ίνας, αλλά προχωρώντας προς την επιδερμίδα αποχτούν την τάση να δημιουργήσουν ομόκεντρες επιφάνειες. Επίσης, η επιφάνεια των ινών έχει κυματιστή μορφή, με περίοδο 1.5- 3 nm. Όμως, υπάρχουν ακόμα οι σταθερές αποκλίσεις που εξασφαλίζουν την μόνιμη καμπύλωση των στρωμάτων και εμποδίζουν την γραφίτοποίηση. Δεδομένου ότι τα φύλλα είναι καλύτερα οργανωμένα, έχουν λιγότερες ελαττωματικές περιοχές και έτσι λιγότερες περιπτώσεις πλευρικής δέσμευσης, για αυτό η αντοχή σε εφελκυσμό συχνά μειώνεται. Για τον ίδιο λόγο, η αύξηση της διαμέτρου των ομάδων αυξάνει πάρα πολύ το μέτρο ελαστικότητας, ενώ στην αύξηση συνεισφέρει και ο βελτιωμένος προσανατολισμός των ινιδίων. Παλαιότερα για τις ίνες άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας είχε προταθεί το μοντέλο ταινιών (ribbon model, Εικόνα 46), το οποίο όμως πλέον δεν θεωρείται ότι περιγράφει την πραγματικότητα [9].

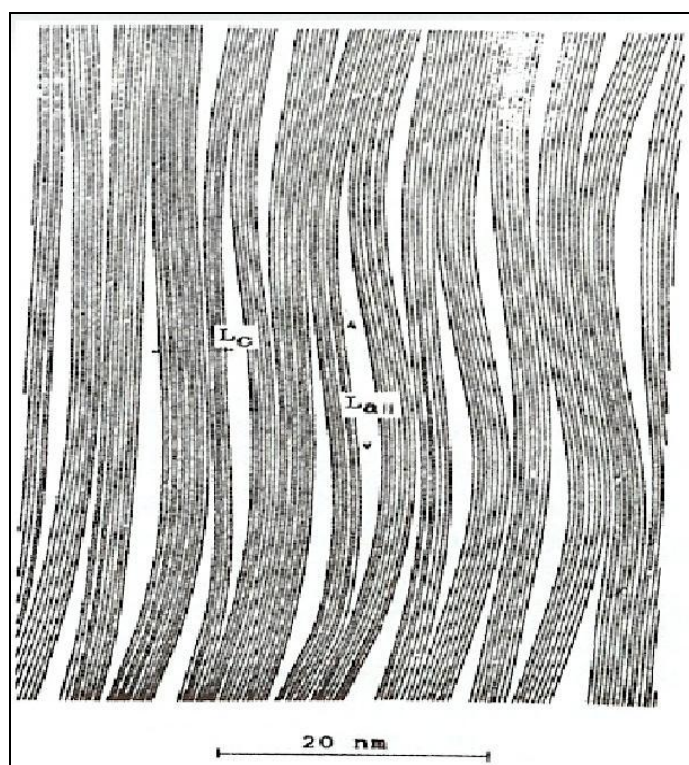


Εικόνα 45. Δομή ινών άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας

Στις ίνες άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας, οι μέσες αποστάσεις ανάμεσα στα στρώματα είναι 0.34- 0.37 nm, αρκετά μεγαλύτερες από αυτή του καθαρού

γραφίτη και οι διαστάσεις των κρυσταλλιτών είναι $L_a \sim 16-23$ nm και $L_c \sim 6.2-7.0$ nm, πολύ μικρότερες από αυτές του καθαρού γραφίτη.

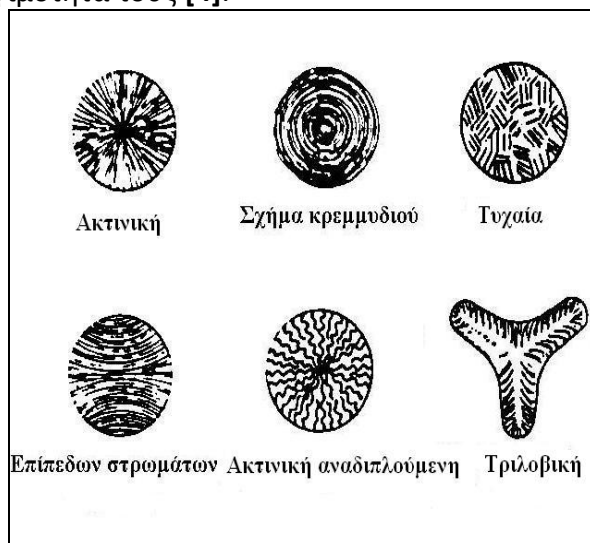
Γενικά, η μέση απόσταση ανάμεσα στα στρώματα (συμβολισμός: $\bar{c}/2$) είναι συνάρτηση της πρώτης ύλης και της θερμοκρασίας ανθρακοποίησης. Για παράδειγμα, σε ίνες άνθρακα προερχόμενες από ίνες PAN ανθρακοποιημένες στους 1300° C είναι 0.357 nm και μειώνεται στην τιμή των 0.345 nm όταν η τελική θερμοκρασία επεξεργασίας φτάνει τους 3000° C, ενώ για ίνες άνθρακα προερχόμενες από πίσσα είναι 0.358 nm για ανθρακοποίηση στους 1500° C και μειώνεται στην τιμή των 0.339 nm για επεξεργασία μέχρι τους 3000° C. Σημειώνεται, ότι για τον κανονικό γραφίτη είναι: $(\bar{c}/2) = 0.335$ nm [9].



Εικόνα 46. Δομικό μοντέλο ταινιών (ribbon model)

Οι ίνες άνθρακα από πίσσα αποτελούνται κατά κύριο λόγο από αξονικά προσανατολισμένα γραφενικά επίπεδα στρώματα, τα οποία έχουν διαφορετικές εγκάρσιες μορφολογίες (transverse microstructures). Όπως φαίνεται στην Εικόνα 47, η δομή της διατομής μπορεί να είναι είτε τυχαία, είτε πολυστρωματική (σχήμα κρεμμυδιού), επίπεδη, ακτινική ή ακτινική αναδιπλούμενη. Οι μορφολογίες αυτές αναπτύσσονται κατά την διάρκεια της ινοποίησης της πίσσας και διατηρούνται και στα επόμενα στάδια της παραγωγής. Όπως ήδη αναφέρθηκε, διαφορετικές διατομές μπορούν να δημιουργηθούν μεταβάλλοντας τις συνθήκες ροής, την θερμοκρασία και την γεωμετρία της φιλέρας. Η δομή των ινών άνθρακα από μεσοφασική πίσσα αποτελείται από στρώματα αποτελούμενα από γραφενικά επίπεδα προσανατολισμένα υπό γωνία ως προς τον άξονα της ίνας (μεταξύ $2-15^\circ$). Τα στρώματα μπορεί να είναι είτε επίπεδα, είτε διπλωμένα. Οι κρυσταλλικές διαστάσεις των στρωμάτων (L_a και L_c) είναι 54- 87 nm και 13- 30 nm, ενώ η διαστρωματική απόσταση (d_{002}) είναι 0.338- 0.340 nm. Η στρωματική δομή κάνει τις ίνες πιο ευαίσθητες σε ατέλειες. Οι ίνες άνθρακα με τυχαία ή αξονική μορφολογία

διατομής έχουν υψηλότερη αντοχή σε εφελκυσμό και συμπίεση, ενώ αυτές με πολυστρωματική διατομή διακρίνονται για το μέτρο ελαστικότητας, την θερμική και την ηλεκτρική αγωγιμότητά τους [4].



Εικόνα 48. Διατομές ινών άνθρακα προερχόμενων από πίσσα

2.4.3. Ιδιότητες ινών άνθρακα

Οι μηχανικές ιδιότητες των ινών άνθρακα μεταβάλλονται ανάλογα με την τελική θερμοκρασία ανθρακοποίησης και το είδος της πρώτης ύλης. Στις ίνες PAN η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνει μέχρι μια θερμοκρασία επεξεργασίας (χοντρικά τους 1500 °C, αν και η θερμοκρασία εξαρτάται από το αρχικό πολυμερές), πέραν από την οποία μειώνεται. Αντίθετα, στις ίνες από πίσσα, η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνεται συναρτήσει της θερμοκρασίας ανθρακοποίησης, αν και παραμένει πάντοτε μικρότερη της αντίστοιχης των ινών από PAN. Τέλος, το μέτρο ελαστικότητας αυξάνει σε σχέση με την θερμοκρασία ανθρακοποίησης και για τα δύο είδη πρόδρομων ινών. Συγκεκριμένα για τις ίνες άνθρακα από PAN, στην θερμοκρασία των 600 °C το μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζει ένα σημείο καμπής (πριν από αυτή την θερμοκρασία η αύξηση του μέτρου ελαστικότητας είναι σταδιακή, ενώ μετά από αυτή την θερμοκρασία η αύξηση είναι ραγδαία) [9].

Οι μηχανικές ιδιότητες των ινών άνθρακα εξαρτώνται και από το πρόδρομο υλικό. Ήδη αναφέρθηκε, ότι η αντοχή σε εφελκυσμό των ινών άνθρακα έχει γραμμική εξάρτηση με την ποσότητα $\sigma^* \epsilon^{1/2}$ των πρόδρομων ινών PAN (σ : αντοχή σε εφελκυσμό, ϵ : επιμήκυνση). Έχει βρεθεί επίσης, ότι για επεξεργασία διαφορετικών ινών PAN σε ίδια τελική θερμοκρασία, σχεδιάζοντας το μέτρο ελαστικότητας της ίνας άνθρακα ως προς το μέτρο ελαστικότητας της πρόδρομης ίνας PAN, προέκυψε ευθεία γραμμή που περνάει από την αρχή των αξόνων. Η κλίση της καμπύλης είναι περίπου 20. Οι ίνες άνθρακα από μεσοφασική πίσσα που αποτελούνται από πυκνά δομημένες γραφίτικές στοιβάδες, έχουν υψηλή πυκνότητα (>2.0 g/cm³) και μέτρο ελαστικότητας κοντά σε αυτό του τέλειου γραφίτη (600-700 GPa), μεγαλύτερο από το μέτρο ελαστικότητας των ινών άνθρακα από PAN. Η σύγκριση της διαδικασίας παραγωγής ινών άνθρακα από ίνες PAN και ίνες μεσοφασικής πίσσας και έγινε αναφορά στις εξελίξεις που έχουν προκύψει από την έρευνα στα δύο πρόδρομα υλικά, έδειξε ότι το στάδιο που επιδρά ιδιαίτερα στις ιδιότητες των ινών άνθρακα είναι αυτό της παραγωγής των πρόδρομων ινών.

Θεωρείται, ότι η εκτεταμένη μελέτη της διαδικασίας ινοποίησης στις ίνες άνθρακα με πρόδρομο υλικό τη μεσοφασική πίσσα, έκανε δυνατό τον καλύτερο έλεγχο της δομής των παραγομένων ινών, με αλλαγές στον μοριακό προσανατολισμό των παραγομένων ινών. Αυτό δεν έχει γίνει στις ίνες άνθρακα παραγόμενες από PAN, όπου έχουν μελετηθεί εκτεταμένα το θέμα της σταθεροποίησης και της ανθρακοποίησης, αλλά όχι όσο πρέπει η διαδικασία ινοποίησης. Το αποτέλεσμα είναι ότι οι ίνες άνθρακα από μεσοφασική πίσσα έχουν βελτιωθεί πάρα πολύ τα τελευταία χρόνια και μπορεί να ελεγχθεί η παραγωγή τους με τρόπο που να παράγονται ίνες με συγκεκριμένες ιδιότητες, ενώ οι ίνες άνθρακα από PAN, εκτός της μεγαλύτερης ευκολίας παραγωγής, υπερέχουν σε θέματα αντοχής σε εφελκυσμό [9].

Εκτός από τις πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες, οι ίνες άνθρακα παρουσιάζουν και μια σειρά από άλλες ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Οι πιο σημαντικές είναι η υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα (που, μάλιστα, στην περίπτωση των ινών άνθρακα από αέρια φάση φτάνει τα $2000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), η καλή διαστατική σταθερότητα (λόγω του πολύ μικρού συντελεστή θερμικής διαστολής), η χημική αδράνεια, η πολύ μεγάλη αντοχή έναντι διαβρωτικών παραγόντων, η βιοσυμβατότητα και η υψηλή διαπερατότητα στις ακτίνες Χ. Επίσης, ενδιαφέρον έχει η θερμοκρασιακή εξάρτηση της αγωγιμότητας των ινών άνθρακα, η οποία πρόσφατα περιγράφηκε χρησιμοποιώντας ετερογενές μοντέλο ηλεκτρικής αγωγιμότητας, τροποποιημένο έτσι ώστε να λαμβάνει υπόψη την ιδιαίτερη δομή των ινιδίων της ίνας άνθρακα. Η αρχική προσέγγιση για τον υπολογισμό της αγωγιμότητας (μοντέλο Kaiser- Graham) θεωρεί την ύπαρξη δύο φάσεων, μιας μακριάς ημι- μεταλλικής και μιας κοντύτερης διαταραγμένης, που είναι δομημένα κατά την αξονική διεύθυνση, με εναλλαγή περιοχών των δύο φάσεων, σε ημι- ινίδια (quasi- fibrils). Η τροποποίηση γίνεται με την παραδοχή ότι οι ημι- μεταλλικές περιοχές χωρίζονται με παρεμβολή της διαταραγμένης φάσης και στην διεύθυνση της διατομής. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχουν ημι- ινίδια αποτελούμενα μόνο από διαταραγμένο υλικό. Η προσαρμογή των δεδομένων της θερμοκρασιακής εξάρτησης της αγωγιμότητας γίνεται με χρήση εξισώσεων, που θεωρούν είτε μονοδιάστατες, είτε τρισδιάστατες μεταφορές φορτίων σε στερεά. Όλες οι καμπύλες που προκύπτουν έχουν πολύ καλή προσαρμογή στα πειραματικά αποτελέσματα. Θεωρείται ότι, η εξαφάνιση κάποιων χαρακτηριστικών της καμπύλης θερμοκρασιακής εξάρτησης αγωγιμότητας, που συμβαίνει με την αύξηση της τελικής θερμοκρασίας παραγωγής των ινών άνθρακα, μπορεί να εξηγηθεί από το ετερογενές μοντέλο που προτείνεται. Η ειδική θερμοκρασιακή συμπεριφορά της αγωγιμότητας της ίνας άνθρακα εξαρτάται από την δημιουργία ή/ και καταστροφή των διαφορετικών φάσεων της ίνας συναρτήσει της τελικής θερμοκρασίας παραγωγής[9].

Με πυρόλυση του PAN παράγεται σιδηρομαγνητική φάση, αν και η ποσότητα του μαγνητικώς ενεργού πυρολυμένου υλικού είναι μικρή, περίπου 1 % (w/w). Στο φάσμα IR των πυρολυμένων υλικών εμφανίζονται συγκεκριμένες κορυφές που μπορούν να αποδοθούν σε αρωματικές πολυκυκλικές δομές ή σε οργανικές δραστικές ομάδες. Οι μαγνητικές ιδιότητες φαίνεται να συσχετίζονται με την ύπαρξη ριζών, όπως ρίζες νιτροξειδίου και ρίζες εμφωλιασμένες ανάμεσα στα άτομα άνθρακα των δομών γραφιτικού τύπου[8].

2.4.4. Πρόδρομα υλικά για την παραγωγή ινών άνθρακα

Πολυακρυλονιτρίλιο (PAN)

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

Η θερμική σταθερότητα των ινών PAN αναγνωρίστηκε αμέσως μετά την ανάπτυξή τους στην δεκαετία του 1940. Εκείνη την περίοδο, οι μόνες γνωστές ίνες που δεν τήκονταν κάτω από τις θερμοκρασίες εξανθράκωσης, οπότε μπορούσαν να διατηρήσουν τον ινώδη χαρακτήρα σε αυτές τις θερμοκρασίες, ήταν οι ίνες ομοπολυμερούς PAN και οι κυτταρινικές ίνες. Η πρώτη αναφορά στην βιβλιογραφία ότι οι ίνες PAN μπορούν να καταστούν αντιτυρικές με θερμική επεξεργασία στους 200 °C, σε αδρανή ατμόσφαιρα ή αέρα, έγινε το 1950. Λίγο αργότερα εισήχθησαν στην αγορά αντιτυρικά υφάσματα με βάση τις ίνες PAN, με την κοινή ονομασία «μαύρο ορλόν». Η πρώτη εκτεταμένη μελέτη στην ανθρακοποίηση και γραφίτοποίηση του PAN έγινε από τον Shindo στην Ιαπωνία το 1959, όπου αμέσως φάνηκε η αξία της οξειδωτικής θερμικής επεξεργασίας πριν την ανθρακοποίηση. Αν και οι μηχανικές ιδιότητες των πρώτων ινών άνθρακα από PAN ήταν πολύ καλύτερες από τις αντίστοιχες ίνες άνθρακα από rayon εκείνης της εποχής, με τα σημερινά δεδομένα δεν μπορούν να θεωρηθούν ούτε υψηλής αντοχής, αλλά ούτε υψηλού μέτρου ελαστικότητας. Ένα από τα προβλήματα ήταν, ότι δεν υπήρχαν εκείνη την εποχή κατάλληλες πρόδρομες ίνες PAN για μετατροπή σε ίνες άνθρακα. Είτε περιείχαν λάθος συμμενομερές, είτε η δομή τους ήταν ακατάλληλη, είτε είχαν πάρα πολλές ατέλειες και ακαθαρσίες. Η κατάλληλη ίνα υπήρχε στην Βρετανία και η μελέτη της από την ομάδα των Watt, Johnson et al. στο Royal Aircraft Establishment (RAE) αποτέλεσε την βάση για την ανάπτυξη ινών άνθρακα υψηλής ποιότητας. Το 1965 αυτή η ομάδα ερευνητών έδειξε, ότι για την παραγωγή ινών άνθρακα μεγάλης αντοχής και υψηλού μέτρου ελαστικότητας είναι απαραίτητος ο τανυσμός των ακρυλικών ινών κατά την σταθεροποίηση. Η ίδια ομάδα ανακάλυψε, ότι εκτός από την παραγωγή ινών άνθρακα υψηλού μέτρου με επεξεργασία στους 2500 °C (που τις ονόμασαν τύπου I), με θερμική επεξεργασία στην περιοχή 1000-1500 °C παράγονται ίνες άνθρακα με πολύ μεγαλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό, ίνες που ονόμασαν τύπου II.

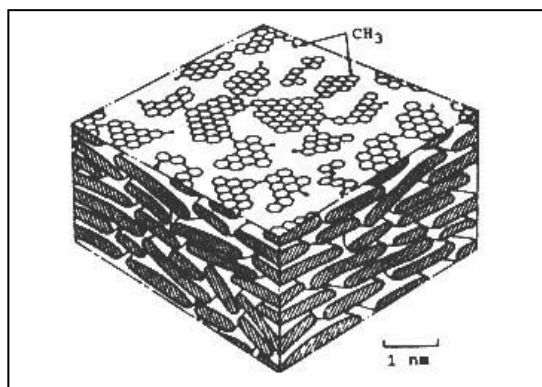
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στις ιδιότητες των ινών άνθρακα από PAN μεγάλο ρόλο παίζουν οι ιδιότητες των πρόδρομων ινών PAN, που με την σειρά τους εξαρτώνται από το αρχικό πολυμερές και τις συνθήκες ινοποίησης. Το PAN που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ινών άνθρακα υψηλής αντοχής ή υψηλού μέτρου ελαστικότητας είναι συμπολυμερές μεγάλου μοριακού βάρους (μέσο μοριακό βάρος $\sim 2.6 \cdot 10^5$), όπου τουλάχιστον 90 % του περιεχομένου είναι δομικές μονάδες ακρυλονιτρίλιου. Συνήθη συμμενομερή είναι ο ακρυλικός μεθυλεστέρας, το ιτακονικό οξύ, το μεθακρυλικό οξύ, η ακρυλαμίδα, τα άλατα τεταρτοταγούς αμμωνίου ή αμίνης ή συνδυασμός κάποιων από τα παραπάνω. Σχετικά με τις συνθήκες ινοποίησης έχει βρεθεί, ότι ακρυλικές ίνες προερχόμενες από ινοποίηση μέσω διαλυμάτων ανόργανων αλάτων αποτελούν, από πολλές πλευρές, καλύτερο

πρόδρομο υλικό για την παραγωγή ινών άνθρακα. Το τρισδιάστατο πλέγμα των ινιδίων που υπάρχει στις ίνες PAN, το οποίο είναι γενικά παράλληλα διευθετημένο ως προς τον άξονα της ίνας, φαίνεται ότι είναι ο πρόδρομος του γραφενικού (graphene) πλέγματος που αναπτύσσεται με την ανθρακοποίηση. Για την παραγωγή ινών άνθρακα χρησιμοποιούνται ακρυλικές ίνες από υγρή, ξηρά και ινοποίηση τήγματος, αν και πλέον οι μεγαλύτεροι παραγωγοί ινών άνθρακα χρησιμοποιούν ως μέθοδο ινοποίησης του PAN τον ξηρό ψεκασμό/ υγρά κλώση, που οδηγεί σε βελτιωμένες ίνες άνθρακα. Οι συνθήκες ινοποίησης επιδρούν και αυτές στις ιδιότητες των τελικών ινών. Για παράδειγμα, έχει βρεθεί, πως για βελτίωση των παραγόμενων ινών άνθρακα είναι απαραίτητο η ινοποίηση να γίνει σε συνθήκες καθαρού δωματίου. Για την παραγωγή υψηλής ποιότητας ινών άνθρακα είναι απαραίτητη η χρήση πρόδρομων ινών PAN με μικρή διάμετρο (0.7- 1.2 denier), καλύτερο δυνατόν προσανατολισμό, μεγαλύτερο κατά το δυνατόν κρυσταλλικό περιεχόμενο και μικρή ενέργεια ενεργοποίησης για την κυκλοποίηση. Για αυτούς τους λόγους, οι ίνες PAN που χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες για την παραγωγή ινών άνθρακα παράγονται κάτω από ειδικές ελεγχόμενες συνθήκες και ονομάζονται διεθνώς SAF (special acrylic fibers). Όμως, πρέπει να σημειωθεί ότι η μορφολογία που αναπτύσσεται κατά την ινοποίηση μπορεί να είναι πολύ διαφορετική, ανάλογα με τις συνθήκες αυτής της διεργασίας. Οι πρόδρομες ίνες με διαφορετικές μορφολογίες, πάρα την ίδια χημική σύσταση και το ίδιο ντενιέ, μπορεί να χρειάζονται αρκετά διαφορετικές συνθήκες σταθεροποίησης και ανθρακοποίησης προκειμένου να παράγουν ίνες άνθρακα με καλές μηχανικές ιδιότητες [9].

Μεγάλο ρόλο στην παραγωγή ινών άνθρακα παίζει και η επεξεργασία μετά την ινοποίηση των πρόδρομων ακρυλικών ινών. Για παράδειγμα, έχει αναφερθεί, ότι η τροποποίηση με υπερμαγγανικό κάλιο οδηγεί σε πλήρη γραφίτοποίηση σε θερμοκρασία χαμηλότερη κατά 200 °C. Η επεξεργασία των τροποποιημένων ινών σε θερμοκρασίες άνω των 2000 °C δίνει ίνες με μεγαλύτερη πυκνότητα, καλύτερο προτιμώμενο προσανατολισμό (preferred orientation), μικρότερο βαθμό τυχαίοποίησης (degree of randomness), μεγαλύτερο μέγεθος στοίβαξης (stacking size), μικρότερη ηλεκτρική αντίσταση και υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας (βελτίωση της τάξης 20- 40 % σε κάθε περίπτωση), αλλά όμως μικρότερη αντοχή σε εφελκυσμό. Η πιθανότερη εξήγηση για τα παραπάνω είναι, ότι το μαγγάνιο δρα ως καταλύτης για την γραφίτοποίηση και στο τελικό προϊόν το μαγγάνιο είναι τοποθετημένο στα όρια των κρυσταλλικών επιπέδων, οπότε και δημιουργεί ισχυρούς χημικούς δεσμούς με τα π-βενζενικά συμπλέγματα του άνθρακα ανάμεσα σε δύο γραφίτικά στρώματα (δίνοντας ένα σύνθετο τύπου σάντουιτς) [9].

Πίσσα

Η διεργασία της παραγωγής ινών άνθρακα από πίσσα στηρίζεται στην παρατήρηση που έκανε ο Otani το 1963, δηλαδή ότι κάποιες πίσσες είναι ινοποίησιμες και μπορούν να μετατραπούν σε ίνες άνθρακα. Η εισαγωγή τέτοιων ινών άνθρακα στην αγορά, οι οποίες ανήκουν στην κατηγορία των ινών χαμηλού μέτρου ελαστικότητας, έγινε το 1970. Το 1976 κατασκευάστηκαν οι πρώτες ίνες υψηλού μέτρου ελαστικότητας με βάση την μεσοφασική



Εικόνα 49. Δομή μεσοφασικής πίσσας

πίσσα. Οι πίσσες αποτελούν μια ευρεία κατηγορία πολυαρωματικών και κυκλοαλειφατικών υδρογονανθράκων (με 3-8 συγκολλημένους δακτυλίους) που περιέχουν γραμμικές αλειφατικές πλευρικές αλυσίδες, όπως φαίνεται στην Εικόνα 48. Προέρχονται από την διύλιση του πετρελαίου, την καταστροφική απόσταξη του γαιάνθρακα ή των φυσικών ασφάλτων, από την πυρόλυση του PVC, ή από την πυρόλυση ενός αριθμού καθαρών ενώσεων, όπως το ναφθαλένιο, τα μεθυλοναφθαλένια, τα ανθρακένια κλπ. Πίσσα μπορεί να παραχθεί ακόμα και από αζωτούχες πρώτες ύλες, δηλαδή και από το PAN. Η πίσσα από PAN προκύπτει με θέρμανση μέχρι τους 300 °C σε ατμόσφαιρα αργού. Σε μια τέτοια περίπτωση, δημιουργούνται αρωματικές δομές πυριδινικού τύπου, αλλά σε υψηλότερες θερμοκρασίες μετατρέπονται σταδιακά σε τετραεδρικό άζωτο. Όταν γίνεται οξείδωση μετά την πυρόλυση της πίσσας του PAN, τα πυριδινικά άζωτα μετατρέπονται σε πυριδονικά. Τα μοριακά βάρη των πολυαρωματικών είναι μεταξύ 200 και 1000 και εξαιτίας τις μεγάλης διασποράς στο μέγεθος που εμφανίζουν οι φυσικές πίσσες (προερχόμενες πχ. από ορυκτό άνθρακα ή πετρέλαιο), η τήξη τους γίνεται σε ευρεία περιοχή. Η παρατεταμένη θέρμανση στους 400- 500 °C μιας ισοτροπικής πίσσας με υψηλό αρωματικό περιεχόμενο (διεργασία που αναφέρεται ως θερμικός πολυμερισμός), παράγει ένα ανισότροπο, υγροκρυσταλλικό υλικό, χαρακτηριζόμενο ως μεσοφασική πίσσα, αποτελούμενο από πολυαρωματικές δομές. Η αντίδραση διαμόρφωσης, όπως και ο βαθμός μετατροπής της μεσοφασικής πίσσας εξαρτάται από τον λόγο υδρογόνου προς άνθρακα των αρωματικών πισσών και την θερμοκρασία της κατεργασίας. Εκτός από τον θερμικό πολυμερισμό, μεσοφασική πίσσα μπορεί να παραχθεί και με άλλες τεχνικές, όπως εκχύλιση με διαλύτη, υπερκρίσιμη εκχύλιση, ή καταλυτικό πολυμερισμό [9].

Η πίσσα ινοποιείται μέσω τήγματος. Όμως, παρ' ότι η ινοποίηση μέσω τήγματος είναι- φαινομενικά- πιο απλή διεργασία σε σχέση με την ινοποίηση μέσω διαλύματος του PAN, οι τεχνικές δυσκολίες που δημιουργεί η πρώτη ύλη είναι πάρα πολύ μεγάλες. Οι πίσσες που χρησιμοποιούνται τήκονται σε υψηλές θερμοκρασίες (αναφέρονται θερμοκρασίες της τάξης των 360 °C), ενώ αν το χρησιμοποιούμενο υλικό είναι μίγμα ισοτροπικής και ανισοτροπικής πίσσας, τότε ελλοχεύει ο κίνδυνος να γίνει διαχωρισμός φάσεων κατά την ινοποίηση. Η ρεολογική συμπεριφορά των πισσών χαρακτηρίζεται ως αυτή των ψευδοπλαστικών υγρών με θιζοτροπικό χαρακτήρα. Χαρακτηριστική είναι η πολύ υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης ροής των πισσών (100- 200 kJ/mol, την στιγμή που ο πολυεστέρας έχει 54 kJ/mol), κάτι που καθιστά την ρεολογική τους συμπεριφορά εξαιρετικά ευαίσθητη στην θερμοκρασία [9].

Η διάμετρος της ίνας ελέγχεται από τις τεχνικές παραμέτρους της ινοποίησης (όπως την ταχύτητα περιτύλιξης), αλλά το πιο σημαντικό είναι, ότι είναι δυνατόν να μεταβληθεί η μορφολογία της διατομής της ίνας αλλάζοντας τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της ροής και της φιλιέρας. Μάλιστα, σε αυτό το επίπεδο έχουν προταθεί και θεωρητικά μοντέλα για την πρόβλεψη της διατομής ινών άνθρακα από πίσσα, χρησιμοποιώντας θεωρίες για την ιξωδοελαστική συμπεριφορά νηματικών υγρών κρυστάλλων σε συνδυασμό με την γεωμετρική θεώρηση εισαγωγής ατελειών δομής στην διατομή της ίνας. Τα αποτελέσματα δείχνουν, ότι μπορεί να προβλεφθεί η δημιουργία δύο δομών: της επίπεδης ακτινικής (planar radial) και της επίπεδης πολικής (planar polar). Η πρώτη δομή (επίπεδη ακτινική) προτιμάται στις χαμηλές θερμοκρασίες και με παχύτερες ίνες, ενώ η δημιουργία της

δεύτερης δομής προωθείται από την ύπαρξη υψηλών θερμοκρασιών και λεπτότερων ινών.

Προκειμένου οι ίνες πίσσας να μην τακούν ή συγκολληθούν μεταξύ τους κατά την θερμική επεξεργασία υψηλών θερμοκρασιών, είναι απαραίτητη η σταθεροποίησή τους. Κατ' αναλογία με τις ίνες PAN, η σταθεροποίηση γίνεται με θέρμανση για 2-3 h γύρω στους 250°C, σε ατμόσφαιρα αέρα, αν και σε αυτή την περίπτωση ο τανυσμός των ινών δεν είναι απαραίτητος. Η σταθεροποίηση εξαρτάται από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης (T_g) της πίσσας: οι πίσσες με υψηλό T_g σταθεροποιούνται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, όπου η διάχυση του οξυγόνου γίνεται ταχύτερα και άρα απαιτείται μικρότερος χρόνος κατεργασίας. Αν η σταθεροποίηση γίνει σε ανεπαρκή χρόνο, δημιουργείται βαθμίδα συγκέντρωσης οξυγόνου κατά την ακτίνα της ίνας και μπορεί να δημιουργηθεί φαινόμενο επιδερμίδας- πυρήνα [9].

Κυτταρίνη

Οι ίνες άνθρακα από αναγεννημένη κυτταρίνη (rayon) ήταν οι πρώτες που παρήχθησαν εμπορικά και παρέμειναν κυρίαρχες μέχρι και τις αρχές της δεκαετίας του 1970. Αν και πλέον η πλειοψηφία των παραγόμενων ινών άνθρακα προέρχεται είτε από ίνες PAN είτε από μεσοφασική πίσσα, η πυρόλυση των κυτταρινικών ινών και η ανάπτυξη ινών άνθρακα με μεγάλο μέτρο ελαστικότητας από αυτές είναι σημαντική από την πλευρά της βασικής χημείας της ανθρακοποίησης. Για την παραγωγή ινών άνθρακα χρησιμοποιείται μια ειδική, υψηλής κρυσταλλικότητας ίνα, η οποία δεν πρέπει να περιέχει ατέλειες ή εγκλείσματα. Στην αρχή γίνεται θερμοκρασιακή επεξεργασία χαμηλής θερμοκρασίας (200- 400°C), κατά προτίμηση σε ατμόσφαιρα αέρα για να σταθεροποιηθούν οι ίνες, ακολουθούμενη από πυρόλυση στους 1000 °C σε αδρανή ατμόσφαιρα. Κατά τα αρχικά στάδια της διάσπασης της λευογλυκοζάνης υπάρχει έκλυση H_2O , CO , CO_2 , CH_4 κλπ. αερίων, ενώ στην συνέχεια γίνεται επαναδιάταξη των επιπέδων. Η έκλυση αυτών των αερίων σημαδεύει τον τραυματισμό του βασικού κορμού της ίνας και προκαλούν την απώλεια μεγάλης ποσότητας άνθρακα από την ίνα, για αυτό και η τελική απόδοση σε εξανθράκωμα της κυτταρίνης είναι μόλις 10- 15%. Αυτά είναι τα πιο σπουδαία στάδια της παραγωγής ινών άνθρακα από κυτταρίνη. Η υψηλή κρυσταλλική τάξη του πρόδρομου υλικού χάνεται εξαιτίας της διάσπασης των γλυκοζιδικών δεσμών κατά την πυρόλυση, με αποτέλεσμα γραμμική συρρίκνωση της τάξης του 20- 25 % και μείωση της διατομής κατά 40- 60 %. Οι ίνες άνθρακα από κυτταρίνη είναι μικρής πυκνότητας (1.6- 1.7 g/ cm^3), μικρής αντοχής σε εφελκυσμό (400- 600 GPa) και με μέτρο ελαστικότητας 30- 50 GPa. Τέτοιου είδους ίνες είναι καλές μόνο για μη κατασκευαστικές εφαρμογές, όπως ως ενεργοποιημένες ίνες άνθρακα. Η κατεργασία των πρόδρομων υλικών με οξέα κατά Lewis ή αμμωνία περιορίζει την αποικοδόμηση της λευογλυκοζάνης, μειώνει την δημιουργία πίσσας και αυξάνει την απόδοση σε εξανθράκωμα. Οι ιδιότητες των ινών άνθρακα από κυτταρίνη βελτιώνονται με περαιτέρω θερμική κατεργασία στους 2500- 3000 °C, ιδιαίτερα, όταν η θερμική κατεργασία γίνει υπό τάση (γραφίτιοποίηση υπό τάση). Σε αυτή την θερμοκρασιακή περιοχή οι ίνες εμφανίζουν πλαστικότητα και έτσι, με την εφαρμογή τάσης, είναι δυνατός ο προσανατολισμός των γραφιτικών επιπέδων. Αν και τέτοιες ίνες έχουν καλές μηχανικές ιδιότητες, είναι όμως εξαιρετικά ακριβές .

Άλλα πρόδρομα υλικά

Εκτός των προαναφερθέντων υλικών, οι ίνες άνθρακα μπορούν να παραχθούν και από την ανθρακοποίηση υλικών, όπως ίνες πολυ(βινυλικής αλκοόλης), βουταδιένιο, φαινολικές ρητίνες, πολυαμίδια, πολυφαινυλένιο, πολυβενζιμιδαζόλες, πολυαιθυλένιο, πολυπροπυλένιο και πολυβινυλοχλωρίδιο. Επίσης, ένας άλλος τρόπος παραγωγής ινών άνθρακα είναι η καταλυτική χημική εναπόθεση ατμών (ανεπτυγμένες από ατμούς ίνες άνθρακα, vapor grown carbon fibers- VGCF), κατά την οποία γίνεται καταλυτική διάσπαση ενός υδρογονάνθρακα όπως το βενζόλιο, το μεθάνιο ή το προπάνιο στους 100-1500 °C παρουσία καταλύτη (μέταλλο μετάπτωσης- Fe, Ni ή Co- ή οργανομεταλλική ένωση- π.χ. φερροκένιο) [9].

Για την παραγωγή γενικής χρήσεως ινών άνθρακα έχει προταθεί η χρήση λιγνίνης. Οι αναφερόμενες στην βιβλιογραφία μέθοδοι χρησιμοποιούν μη εμπορικούς τύπους λιγνίνης, αλλά ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζει η επιλογή λιγνίνης από εμπορικά διαθέσιμους τύπους της. Σε ένα σχετικό άρθρο, προτάθηκε μια βελτιωμένη μέθοδος και εξετάστηκε, κατά πόσο είναι δυνατή η παραγωγή ινών από kraft- λιγνίνη μαλακού ξύλου (softwood kraft lignin- SWKL) και σκληρού ξύλου (hardwood kraft lignin- HWKL) και λιγνίνη τύπου Alcell. Η λιγνίνη μαλακού ξύλου δεν είναι δυνατόν να νηματοποιηθεί, γι' αυτό και δεν μπορεί να δώσει ίνες άνθρακα. Οι άλλοι δύο τύποι είναι δυνατόν να νηματοποιηθούν, ειδικότερα δε με την προσθήκη πολυαιθυλενοξειδίου- PEO διευκολύνεται η θερμική ινοποίηση. Όμως, τα μίγματα HWKL/ PEO με περιεκτικότητα σε PEO πάνω από 5 % και όλα τα μίγματα Alcell/ PEO είναι θερμικά ασταθή και παρουσιάζουν συγκόλληση των ινιδίων κατά την περαιτέρω ανθρακοποίηση. Πριν την ινοποίηση, οι λιγνίνες υφίστανται θερμική προκατεργασία, προκειμένου εν πρώτοις να απομακρυνθούν οι πτητικές ακαθαρσίες που θα διατάρασσαν την συνοχή της ίνας στην επακόλουθη ινοποίηση και κατά δεύτερον να μειωθεί η περιεκτικότητα σε υδροξύλια και οι συνεπαγόμενες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, συμπυκνώνοντας το μόριο της λιγνίνης. Η ινοποίηση με την ακόλουθη σταθεροποίηση (στους 250 °C για 1 h) προκαλεί αλλαγή του χαρακτήρα των λιγνινών, από αυτή του θερμοπλαστικού σε αυτόν του θερμοσκληρυνόμενου. Αυτό επιτρέπει στις ίνες με βάση την λιγνίνη να διατηρούν την ινώδη μορφή και κατά την διάρκεια της ανθρακοποίησης. Η συνολική απόδοση των ινών άνθρακα με βάση την λιγνίνη είναι 40 % για την λιγνίνη τύπου Alcell και 45 % για την kraft λιγνίνη, μεγαλύτερη από την απόδοση της πετρωλαϊκής πίσσας (33.4 %). Οι θερμοκρασίες και οι χρόνοι σταθεροποίησης και ανθρακοποίησης είναι χαρακτηριστικοί για ισοφασικές πίσσες χαμηλού σημείου τήξεως. Οι μετρούμενες μηχανικές ιδιότητες των ινών από λιγνίνη είναι ίσες ή και ανώτερες σε σχέση με τις τιμές μηχανικών ιδιοτήτων για τις αναφερόμενες στην βιβλιογραφία ίνες άνθρακα, παραγόμενες από μη εμπορικούς τύπους λιγνίνης [9].

2.4.5. Ανθρακοποίηση

Η ανθρακοποίηση των σταθεροποιημένων ινών γίνεται σε θερμοκρασίες πάνω από 1000 °C σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου (συνήθως άζωτο), ενώ για την παραγωγή ινών άνθρακα πολύ υψηλού μέτρου ελαστικότητας γίνεται και γραφίτοποίηση, δηλ. θερμική επεξεργασία πάνω από τους 2000 °C, μέχρι και τους 3000 °C, σε ατμόσφαιρα αργού ή κενό. Το άζωτο δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως

αδρανές αέριο πάνω από τους 2000 °C γιατί αντιδρά με τον άνθρακα προς παραγωγή κυανογενίου (cyanogen).

Κατά την ανθρακοποίηση, οι σταθεροποιημένες ίνες χάνουν το σύνολο του μη ανθρακικού περιεχομένου τους με την μορφή πτητικών αερίων. Τα εκλυόμενα αέρια είναι:

- 1) Με βάση το άζωτο: υδροκυάνιο (HCN, κυρίως μεταξύ 600 και 900 °C), αμμωνία (NH₃, κυρίως μεταξύ 350 και 700 °C) και άζωτο (N₂, κυρίως πάνω από τους 1100 °C).
- 2) Με βάση το οξυγόνο: διοξείδιο του άνθρακα (CO₂, κυρίως μεταξύ 300 και 400 °C), μονοξείδιο του άνθρακα (CO, κυρίως πάνω από τους 700 °C) και νερό (H₂O, κυρίως μεταξύ 300 και 500 °C).
- 3) Αλλά απαέρια: μεθάνιο (CH₄, μεταξύ 500 και 600 °C) και υδρογόνο (H₂, κυρίως πάνω από τους 700 °C).

Η ανθρακοποίηση πρέπει να γίνεται με ελεγχόμενο χαμηλό ρυθμό, έτσι ώστε τα εκλυόμενα αέρια να μην δημιουργήσουν ατέλειες στις παραγόμενες ίνες. Όμως, στις ίνες υψηλής αντοχής είναι απαραίτητο να διατηρηθεί ένα ποσοστό αζώτου στην δομή, προκειμένου να υπάρχει μεγαλύτερη μοριακή κινητικότητα, για αυτό και σε αυτού του τύπου τις ίνες άνθρακα η ανθρακοποίηση γίνεται με γρήγορο ρυθμό.

Η μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων των ινών κατά την ανθρακοποίηση συσχετίζεται με την απομάκρυνση του αζώτου. Συγκεκριμένα, με την ανθρακοποίηση οξειδωτικά θερμικά επεξεργασμένων ινών σε θερμοκρασίες μεταξύ 500 °C και 2500 °C, βρέθηκε ότι η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνει μέχρι τους 1700 °C και μετά μειώνεται, ενώ υπάρχει και μια ελαφρά καθυστέρηση της αύξησης στην περιοχή 700- 800 °C. Επίσης, το μέτρο ελαστικότητας μεγαλώνει συνεχώς, η συρρίκνωση μήκους σταματά στους 1000 °C και η συρρίκνωση της διαμέτρου στους 1700 °C. Εμφανίζονται δύο περιοχές απότομης απώλειας μάζας, η πρώτη στην περιοχή 350- 800 °C και η δεύτερη στην περιοχή 900- 1000 °C. Η δεύτερη περιοχή συνδέεται μέσω της στοιχειακής ανάλυσης με την απότομη απομάκρυνση του αζώτου). Η ανάλυση της κορυφής N1s του XPS δείχνει την μεταβολή των δεσμών του αζώτου, ξεκινώντας από την αρχική κορυφή των νιτριλίων ($\equiv\text{N}$) για την αρχική ίνα, στην κορυφή του δευτεροταγούς αζώτου ($=\text{N}-$) για τις πλήρως σταθεροποιημένες, στην σταδιακή δημιουργία της κορυφής τριτοταγούς αζώτου - $\text{N}<$ (το οποίο δείχνει την δημιουργία δομής αποτελούμενης από τρία πλευρικά εξάγωνα συνδεόμενα με άζωτο), όπως και την εμφάνιση μικρής κορυφής οφειλόμενης σε οξυγονούχες ενώσεις του αζώτου. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η σύγκριση του ατομικού λόγου (atomic ratio) αζώτου προς άνθρακα που υπολογίζεται από το XPS και τον αντίστοιχο που υπολογίζεται από την στοιχειακή ανάλυση, δεδομένου ότι ο πρώτος εκφράζει την επιφάνεια και ο δεύτερος την συνολική μάζα. Στην περιοχή 700- 900°C, το άζωτο είναι πολύ λιγότερο ως προς τον άνθρακα στην επιφάνεια σε σχέση με την κύρια μάζα, ενώ θεωρείται ότι και η χημική δέσμευση του αζώτου είναι διαφορετική στην επιφάνεια (όπου επικρατεί το τριτοταγές άζωτο) από ότι στην κύρια μάζα (θεωρείται ότι εκεί το άζωτο θα είναι δευτεροταγές)- αν και αυτό το συμπέρασμα δεν μπορεί να επαληθευτεί. Σε αυτές τις διαφορές του αζώτου μεταξύ επιφάνειας και μάζας, οι οποίες δημιουργούν τάσεις στο εσωτερικό της ίνας, αποδίδεται η καθυστέρηση της αύξησης της αντοχής σε εφελκυσμό στην περιοχή 700- 800 °C [9].

Η συνηθισμένη πρακτική για την ανθρακοποίηση είναι να περνούν οι σταθεροποιημένες ίνες από ένα αυξανόμενο θερμοκρασιακό προφίλ, δίνοντας χρόνους παραμονής μερικών λεπτών. Για την βελτίωση των παραγόμενων ινών άνθρακα, έχουν προταθεί διάφορες βελτιώσεις ή προσθήκες στην διεξαγωγή της ανθρακοποίησης. Μια τέτοια πρόταση είναι η ανθρακοποίηση να πραγματοποιείται σε δυο στάδια. Η ανθρακοποίηση ινών PAN σε δυο διαδοχικούς συνεχόμενους φούρνους ανθρακοποίησης, σε θερμοκρασίες 800 °C και 1200 °C αντίστοιχα, έδειξε ότι για κάθε ταχύτητα διέλευσης στον δεύτερο φούρνο εμφανίζεται μέγιστο αντοχής σε εφελκυσμό σε κάποια ταχύτητα του πρώτου φούρνου. Όσο μεγαλύτερη η ταχύτητα διέλευσης στο πρώτο στάδιο ανθρακοποίησης, σε τόσο μικρότερη ταχύτητα διέλευσης στο δεύτερο στάδιο θα εμφανιστεί το μέγιστο. Αντίστοιχη συμπεριφορά εμφανίζει και στο μέτρο ελαστικότητας. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πολύ στενή σχέση των δομών που υπάρχουν στους 800 °C (ενδιάμεση δομή ανθρακοποίησης) με αυτών στους 1200°C (τελική δομή ανθρακοποίησης) [9]. Η πρακτική αυτή είναι που έχει υιοθετηθεί πλέον από τους περισσότερους κατασκευαστές ινών άνθρακα από PAN. Στο πρώτο στάδιο η θέρμανση μέχρι τους 600 °C περίπου γίνεται αργά (ταχύτητα θέρμανσης μικρότερη από 5 °C/min), διότι σε αυτή την περιοχή γίνεται η έκλυση των περισσότερων αερίων (HCN, N₂, H₂ κλπ) τα οποία, αν εκλυθούν απότομα, θα δημιουργήσουν μεγάλο αριθμό ατελειών. Στο δεύτερο στάδιο, μεταξύ 600 °C και 1500 °C, η θέρμανση μπορεί να γίνει με ταχύτερους ρυθμούς, διότι η πιθανότητα η ίνα να υποστεί ζημιά είναι μικρή [9].

Μια άλλη τροποποίηση που παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον είναι η εφαρμογή μαγνητικού πεδίου κατά το στάδιο της ανθρακοποίησης σταθεροποιημένων ακρυλικών ινών. Με ανθρακοποίηση πρόδρομης ίνας στους 1455 K σε ατμόσφαιρα αργού, παρουσία μαγνητικού πεδίου της τάξης των 5 T και στην συνέχεια γραφίτιοποίηση στους 2273 K, αυξάνει την αντοχή σε εφελκυσμό κατά 14 %. Από την ανάλυση κατανομής Weibull επιβεβαιώνεται ότι το μαγνητικό πεδίο εξαφανίζει τις επιφανειακές ατέλειες που εμφανίζονται στις ίνες άνθρακα [9].

Για την καταγραφή καλής ποιότητας φασμάτων υλικών που σχετίζονται με την παραγωγή των ινών άνθρακα, όπως και τον μη καταστροφικό έλεγχο των δομικών μεταβολών κατά τα διάφορα στάδια παραγωγή ινών άνθρακα, χρησιμοποιείται και η πρόσφατα ανεπτυγμένη μέθοδος της φασματοσκοπίας υπερύθρου με αντικατοπτρισμό (mirage- FTIR, M-FTIR). Το σημαντικό με αυτή την μέθοδο είναι, ότι μπορεί να μετρήσει άμεσα (δηλαδή όχι με κάποια αραιώση, όπως στην μέθοδο παστίλιας KBr) τα φάσματα των σκουρόχρωμων -και ισχυρά απορροφητικών στο υπέρυθρο- ινών άνθρακα. Σε δοκιμή που έγινε, με οξειδωτική θερμική επεξεργασία, προ-, μερική- και πλήρη- ανθρακοποίηση, με την μέθοδο του M-FTIR έγινε δυνατό να παρατηρηθούν οι μεταβολές της δομής σε όλα τα στάδια της επεξεργασίας [9].

Ένα εξαιρετικό αναλυτικό εργαλείο για την μελέτη των αντιδράσεων της πυρόλυσης και της ανθρακοποίησης του PAN είναι το *in situ* ¹H NMR. Μέσω αυτής της μεθόδου έγινε δυνατό, στην ανθρακοποίηση χαμηλών θερμοκρασιών, να κατηγοριοποιηθούν η σταθερότητα και η αντίσταση στην δημιουργία εξανθρακώματος (char resistance) δειγμάτων προθερμασμένων σε αέρα, καθώς και η επίδραση των αντιδράσεων κυκλοποίησης που προκύπτουν από τέτοιες επεξεργασίες .

2.4.6. Κατηγορίες ινών άνθρακα

Ένας τρόπος με τον οποίο είναι δυνατόν να χωριστούν σε κατηγορίες οι ίνες άνθρακα, είναι ανάλογα με το είδος του πρόδρομου υλικού. Έτσι υπάρχουν οι ίνες άνθρακα προερχόμενες από PAN, από μεσοφασική ή ισοτροπική πίσσα, από κυτταρίνη ή από άλλες πρώτες ύλες, ενώ τα τελευταία χρόνια έχουν συντεθεί ίνες άνθρακα από αντίδραση αερίων (γνωστές ως ίνες άνθρακα από αέρια φάση- *varor grown carbon fibers*). Η πρώτη ύλη είναι και αυτή που καθορίζει και σε μεγάλο βαθμό τις ιδιότητες της τελικής ίνας άνθρακα. Για παράδειγμα, οι ίνες από μεσοφασική πίσσα έχουν πολύ υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τις αντίστοιχες από ισοτροπική πίσσα, με τις τελευταίες όμως να είναι πιο φτηνές από τις πρώτες. Εκτός αυτού του διαχωρισμού, οι ίνες άνθρακα κατηγοριοποιούνται και βάσει άλλων στοιχείων. Διαχωρισμός γίνεται μεταξύ των ινών άνθρακα που παράγονται σε θερμοκρασίες 1000- 1500 °C και αυτών που θερμαίνονται πάνω από τους 2000 °C, που αναφέρονται συνήθως ως γραφιτικές ίνες, αν και αυτή η κατηγοριοποίηση δεν είναι αποδεκτή από όλους. Επίσης, για τις ίνες άνθρακα από ίνες PAN διακρίνονται οι τύποι I, II και III, με τον τύπο I να περιλαμβάνει ίνες επεξεργασμένες μέχρι 1200 °C, τον τύπο II αποτελούμενο από ίνες επεξεργασμένες πάνω από τους 1000 °C και μέχρι τους 1700 °C, ενώ ο τύπος III περιλαμβάνει ίνες επεξεργασμένες πάνω από τους 1500 °C και μέχρι τους 2800 °C. Στις ΗΠΑ οι ίνες άνθρακα χωρίζονται σε δύο ευρείες κατηγορίες: υψηλών επιδόσεων (HP) και γενικής επίδοσης (GP). Επιπλέον, οι ίνες HP διακρίνονται σε υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό (HT) και υψηλού μέτρου ελαστικότητας (HM) [9,18].

Παλαιότερα είχε προταθεί να κατηγοριοποιηθούν οι ίνες άνθρακα με βάση την μέγιστη θερμοκρασία της θερμικής επεξεργασίας. Με βάση μια τέτοια κατάταξη οι κατηγορίες των ινών άνθρακα ήταν:

- Επεξεργασία με μέγιστη θερμοκρασία μέχρι 1400° C: χαμηλής θερμικής επεξεργασίας, lht (low heat treated).
- Επεξεργασία με μέγιστη θερμοκρασία ξεκινώντας από τους 1300°C μέχρι 2000°C: μέσης θερμικής επεξεργασίας, iht (intermediate heat treated).
- Επεξεργασία με μέγιστη θερμοκρασία πάνω από 2000° C: υψηλής θερμικής επεξεργασίας, hht (highly heat treated).

Αν και η ονοματολογία αυτή έχει υιοθετηθεί από την IUPAC, οι κατηγορίες αυτές δεν χρησιμοποιούνται ιδιαίτερα και η κατάταξη με βάση την θερμοκρασία επεξεργασίας δεν έχει τύχει ευρείας αποδοχής.

Η πιο συνηθισμένη κατηγοριοποίηση των ινών άνθρακα γίνεται με βάση τις μηχανικές τους ιδιότητες. Ειδικότερα, διακρίνονται οι εξής κατηγορίες:

- Υπερ- υψηλού μέτρου ελαστικότητας (ultra- high modulus, UHM, μέτρο ελαστικότητας >450 GPa)
- Υψηλού μέτρου ελαστικότητας (high modulus, HM, μέτρο ελαστικότητας 350- 450 GPa)
- Μέσου μέτρου ελαστικότητας (intermediate modulus, IM, μέτρο ελαστικότητας 200- 350 GPa)
- Χαμηλού μέτρου, υψηλής αντοχής (high tensile, HT, μέτρο ελαστικότητας <100 GPa, αντοχή σε εφελκυσμό > 3.0 GPa)
- Υπερ- υψηλής αντοχής (super- high tensile, SHT, αντοχή σ' εφελκυσμό >4.5 GPa).

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

Μια άλλη κατηγορία ινών άνθρακα είναι οι ημι-ανθρακικές ίνες (quasi- carbon fiber), δηλαδή μερικώς ανθρακοποιημένες ίνες PAN, που παράγονται με ισοθερμοκρασιακή πυρόλυση οξειδωμένων ινών PAN σε διάφορες θερμοκρασίες, στην περιοχή 400- 950 °C. Η αντίσταση στην οξείδωση των ημι- ανθρακικών ινών αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης. Η οξειδωτική συμπεριφορά των ημι- ανθρακικών ινών ακολουθεί δύο διαφορετικούς μηχανισμούς, ανάλογα της θερμοκρασίας πυρόλυσης. Οι υπολογιζόμενες τιμές ενέργειας ενεργοποίησης για την οξείδωση των ημι- ανθρακικών ινών είναι μεταξύ 115.5- 161.5 kJ mol⁻¹, φανερώνοντας ότι η οξείδωση είναι ελεγχόμενη από την χημική αντίδραση και όχι από την διάχυση [35].

2.4.7. Εφαρμογές ινών άνθρακα

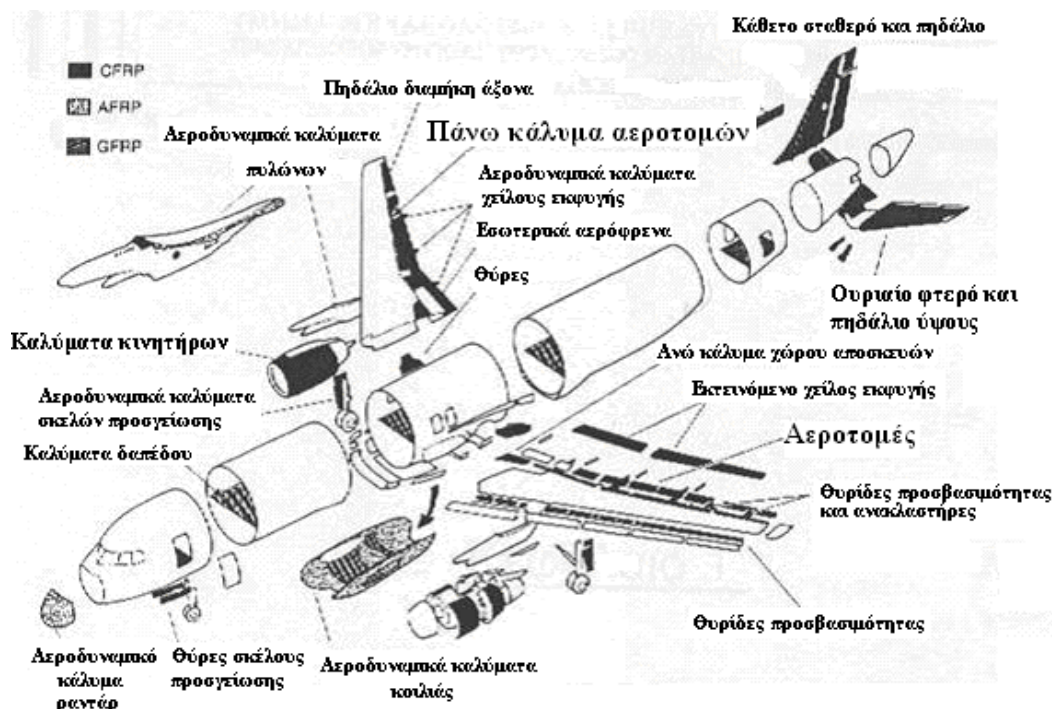
Οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο ως μέσο ενίσχυσης σε σύνθετα υλικά. Μπορούν να συνδυαστούν με σχεδόν κάθε είδους μήτρα, δηλαδή με πολυμερή, κεραμικά, ανθρακικά, τσιμέντα και μέταλλα, για την παραγωγή συνθέτων υλικών με διαφορετικές τελικές εφαρμογές. Οι περισσότερες εφαρμογές είναι με πολυμερικές μήτρες, όπου, για καλύτερη συνάφεια μεταξύ ίνας και μήτρας, οι ίνες υφίστανται ειδικές επιφανειακές κατεργασίες.

Οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται γενικά ως σύνθετο υλικό μαζί με κάποιο φέρον υλικό (matrix). Συνήθως το τελευταίο είναι κάποια ρητίνη, οπότε το σύνθετο υλικό ονομάζεται « ενισχυμένο πολυμερές με ίνες άνθρακα» (carbon fibre reinforced polymers, CFRP). Τέτοια υλικά χρησιμοποιούνται στη σύγχρονη τεχνολογία, π.χ. σε πολλά κατασκευαστικά τμήματα των υπερηχητικών αεροπλάνων, διαστημικών οχημάτων, δορυφόρων κλπ, όπου εξοικονόμηση βάρους οδηγεί σε μεγαλύτερες διαδρομές και μεγαλύτερο ωφέλιμο φορτίο. Η αυτοκινητοβιομηχανία επιδιώκει την χρησιμοποίηση αυτών των υλικών για τον σκελετό, τις πόρτες, τους τροχούς, τα φρένα κλπ, ακόμα και για την αντικατάσταση εσωτερικών τμημάτων της μηχανής. Περισσότερο από 50 kg ινών άνθρακα υπολογίζεται ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή κάθε αυτοκινήτου με σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας όχι μόνο κατά την κατασκευή του αυτοκινήτου, αλλά ακόμα περισσότερο κατά την χρήση του λόγω μικρότερης καταναλώσεως πετρελαίου, εφόσον τέτοια υλικά αντικαταστήσουν αντίστοιχα μεταλλικά τμήματα. Άλλες εφαρμογές αφορούν τον τομέα των σπορ, την κατασκευή δεξαμενών υψηλών πιέσεων για αέρια, για προστατευτικούς σωλήνες στην εξόρυξη πετρελαίου από τη θάλασσα, την κατασκευή περιοδικά κινούμενων τμημάτων (π.χ. διαφόρων μηχανών) κλπ. Επίσης στην ανθρώπινη χειρουργική οι ίνες άνθρακα με τη μορφή των ενισχυμένων πολυμερών θα έχουν στο μέλλον ένα σημαντικό ρόλο. Ένα παράδειγμα αποτελούν πλάκες οστών στην οστεοσύνθεση λόγω της δυνατότητας να προσαρμοστούν οι μηχανικές ιδιότητες του CFRP στις ειδικές ανάγκες ελαστικής συμπεριφοράς των οστών. Ακόμα CFRP υλικά χρησιμοποιούνται σε χειρουργικά εργαλεία, όπου επίσης αξιοποιείται το πρόσθετο πλεονέκτημα ότι ούτε ο άνθρακας, ούτε το πολυμερές απορροφούν την X- ακτινοβολία και έτσι μπορούν να ληφθούν βελτιωμένες φωτογραφίες X- ακτινοβολίας "in situ" κατά τη διάρκεια της εγχειρήσεως [1].

Οι τρεις κύριοι, βέβαιοι, τομείς που εφαρμόζονται οι ίνες άνθρακα είναι ο τομέας εφαρμογών υψηλής τεχνολογίας. Σε αυτό τον τομέα περιλαμβάνεται εκτός των άλλων η αεροδιαστημική τεχνολογία, η οποία είναι και αυτή που έχει επωφεληθεί

περισσότερο από τις ίνες άνθρακα. Το καλύτερο παράδειγμα είναι το διαστημικό λεωφορείο. Αν και σχεδιάστηκε την δεκαετία του 1970 με βάση ουσιαστικά τα συμβατικά υλικά, δεν θα είχε κατασκευαστεί ποτέ χωρίς τις θύρες του θαλάμου φορτίου από σύνθετα υλικά ινών άνθρακα [9]. Άλλοι τομείς που εφαρμόζονται οι ίνες άνθρακα είναι η πυρηνική τεχνολογία, ο τομέας των εφαρμογών γενικής μηχανικής και μεταφορών, που περιλαμβάνει μηχανολογικό εξοπλισμό όπως ρουλεμάν, έλικες και σασί αυτοκινήτων, ο τομέας των αθλητικών ειδών, που περιλαμβάνει μπαστούνια του γκολφ, ρακέτες τένις, ποδήλατα κλπ. Στο Πίνακα 3 φαίνονται αναλυτικά πως εφαρμόζονται οι ίνες άνθρακα σε σχέση με τις ιδιότητες τους [9].

Το 1993 η ζήτηση ινών άνθρακα στις ΗΠΑ ήταν 2.8×10^3 tn, από τους οποίους το μισό περίπου πήγε σε εφαρμογές αεροδιαστημικής και το 23 % για αθλητικά είδη. Σε κάθε ένα από αυτούς τους τομείς, οι απαιτήσεις για τις ιδιότητες των ινών άνθρακα είναι θεμελιωδώς διαφορετικές. Για παράδειγμα, η μεγάλης κλίμακας χρήση των ινών άνθρακα για αεροπλάνα (Εικόνα 49) και διαστημικά οχήματα προέρχεται από τις επιδόσεις του υλικού και την μικρότερη κατανάλωση καυσίμου που επιφέρει η χρήση τους, ενώ ο παράγοντας κόστος του υλικού δεν είναι πρώτης προτεραιότητας. Αντίθετα, οι εφαρμογές γενικής μηχανικής και μεταφορών κυριαρχούνται από περιορισμούς κόστους του υλικού και την ανάγκη παραγωγής με υψηλούς ρυθμούς, ενώ οι απαιτήσεις για επιδόσεις δεν είναι τόσο υψηλές.



Εικόνα 50. Τα μέρη ενός αεροσκάφους που αποτελούνται από σύνθετα υλικά με ίνες άνθρακα. CFRP: πλαστικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα, AFRP: πλαστικά ενισχυμένα με αραμιδικές ίνες, GFRP: πλαστικά ενισχυμένα με ίνες γυαλιού.

Ένα άλλος τομέας εφαρμογών των ινών άνθρακα στηρίζεται στην εξαιρετική θερμοανθεκτικότητά τους. Σε αυτή την κατηγορία εντάσσονται οι εφαρμογές σε φρένα αεροπλάνων και μεγάλων οχημάτων (όπου λόγω της τριβής αναπτύσσονται θερμοκρασίες πάνω από 2000 °C, στις οποίες αντέχουν μόνο τα σύνθετα υλικά τύπου ίνες άνθρακα/ ανθρακοποιημένη μήτρα), σε τμήματα οργάνων ακριβείας όπως τηλεσκόπια και κεραίες ραντάρ (όπου λόγω του πολύ μικρού συντελεστή θερμικής διαστολής τα τμήματα διατηρούν επακριβώς τις διαστάσεις τους ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες), όπως επίσης και σε θερμικές ασπίδες στους κώνους επανεισόδου των πυραύλων (όπου το φορτίο πρέπει να προστατευτεί κατά την επανεισόδο του στην ατμόσφαιρα από τις υψηλές θερμοκρασίες και τις δυσμενείς αεροδυναμικές συνθήκες) [9].

Τα σύνθετα υλικά των ινών άνθρακα έχουν βρει εφαρμογές και στην τεχνολογία χαμηλών θερμοκρασιών. Η καταλληλότητα των ινών άνθρακα για κρυογενικές εφαρμογές στηρίζεται στο γεγονός, ότι τα σύνθετα υλικά τους διατηρούν αμετάβλητες μέχρι και σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες τις τιμές αντοχής που έχουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μάλιστα, η διεπιφανειακή τάση διάτμησης (interlaminar shear stress, ILSS) βελτιώνεται, όταν η θερμοκρασία μειώνεται. Επιπλέον, οι ίνες άνθρακα έχουν πολύ καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Κατά ένα παράδοξο τρόπο, σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες οι ιδιότητες αυτές σχεδόν εξαφανίζονται, επειδή η συνεισφορά των ηλεκτρονίων σχεδόν μηδενίζεται. Αυτές οι ιδιότητες προσφέρουν δυνατότητες εφαρμογής σε παλμικούς υπεραγωγίμους ηλεκτρομαγνήτες [9].

Πίνακας 3. Εφαρμογές και χαρακτηριστικά συνθέτων υλικών ινών άνθρακα στην βιομηχανία

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΟΥ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΥΝ
-----------	--------------------------------

Αεροδιαστημική, οδικές, σιδηροδρομικές και ναυτικές μεταφορές, αθλητικά είδη	Υψηλή αντοχή και ειδική αντοχή, χαμηλή πυκνότητα
Πύραυλοι, φρένα αεροπλάνων και αεροδιαστημικές κεραιές	Μεγάλη διαστατική σταθερότητα, μικρός συντελεστής θερμικής διαστολής, μεγάλη αντίσταση στην φθορά
Ηχητικές εγκαταστάσεις, ηχεία υψηλής πιστότητας, ρομποτικοί βραχίονες	Καλή αντικραδασμική συμπεριφορά, αντοχή, ανθεκτικότητα
Κουκούλες αυτοκινήτων, καλούπια και βάσεις για ηλεκτρονικό εξοπλισμό, βελόνες για πικαπ	Ηλεκτρική αγωγιμότητα
Χειρουργικά εργαλεία και εξοπλισμός για ακτινογραφικά μηχανήματα X, εμφυτεύματα, εφαρμογές προσθετικής χειρουργικής	Βιολογική αδράνεια και υψηλή διαπερατότητα ακτίνων X
Μηχανές υφαντουργίας, γενική μηχανική	Αντοχή στην κόπωση, αυτο-λίπανση, καλή αντικραδασμική συμπεριφορά
Χημική βιομηχανία, πυρηνικές εφαρμογές, βαλβίδες, στρόφιγγες	Χημική αδράνεια, υψηλή αντίσταση στην διάβρωση
Κρυογενικές εφαρμογές	Διατήρηση μηχανικών ιδιοτήτων σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα
Δακτύλιοι συγκράτησης μεγάλων γεννητριών, ραδιολογικός εξοπλισμός	Ηλεκτρομαγνητικές ιδιότητες

Στον τομέα των δομικών κατασκευών, οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικό του τσιμέντου σε κατασκευές με υψηλές απαιτήσεις αντοχής και ειδικά σε σεισμογενείς περιοχές. Προκειμένου να μπορούν να αναμειχθούν καλύτερα με το τσιμέντο, οι ίνες άνθρακα για αυτές τις εφαρμογές είναι κομμένες ως κοντές ίνες (short fibers, μήκους περίπου 5 mm) και όχι συνεχείς (continuous). Τα σύνθετα μήτρας τσιμέντου ενισχυμένης με κοντές ίνες άνθρακα (short carbon fiber cement-matrix composites), εμφανίζουν ελκυστικές ιδιότητες στον εφελκυσμό και στην κάμψη (attractive tensile and flexural properties), μικρή συρρίκνωση κατά την ξήρανση (drying shrinkage), υψηλή ειδική θερμότητα, χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, υψηλή αντίσταση στην διάβρωση και ασθενή θερμοηλεκτρική συμπεριφορά (thermoelectric behavior). Επιπλέον, διευκολύνουν την καθοδική προστασία των ατσάλινων ράβδων ενίσχυσης του τσιμέντου και έχουν την ικανότητα να αισθάνονται την δικιά τους επιμήκυνση (strain), φθορά και θερμοκρασία .

Μια άλλη εφαρμογή των συνθέτων υλικών ινών άνθρακα είναι ως υλικά για ασπίδες προστασίας από τις ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες (electromagnetic interference shielding, EMI shielding), για την προστασία ψηφιακών ηλεκτρονικών κυκλωμάτων και τον περιορισμό των βλαβερών ηλεκτρομαγνητικών εκπομπών. Σε αυτή την εφαρμογή οι ίνες άνθρακα είναι κυρίαρχες, λόγω της χαμηλής τους

πυκνότητας, του υψηλού μέτρου ελαστικότητας, της υψηλής αντοχής σε εφελκυσμό και της υψηλής διαθεσιμότητάς τους. Σε σχέση με τις ίνες υάλου που αποτελούν την εναλλακτική λύση, οι ίνες άνθρακα είναι πιο ελκυστικές λόγω της ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας, η οποία συνδέεται με την ικανότητα προστασίας από τις ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες.

Λόγω της μεγάλης τους ανθεκτικότητας σε χημικούς παράγοντες και παράγοντες διάβρωσης, οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται ως προστατευτικά υλικά στην χημική βιομηχανία, για παράδειγμα στην κατασκευή αγωγών μεταφοράς πυκνών οξέων που δεν παραμορφώνονται από το βάρος τους ή στην κατασκευή φυγοκέντρων αερίων που χρησιμοποιούνται στον εμπλουτισμό του ουρανίου. Πρέπει όμως να σημειωθεί, ότι η πραγματικά μεγάλη αντίσταση των ινών άνθρακα σε διαβρωτικούς παράγοντες δεν έχει γίνει πλήρως εκμεταλλεύσιμη, λόγω του ότι οι μήτρες ενίσχυσης συνήθως δεν είναι αδρανείς. Επίσης, λόγω των ηλεκτρικών ιδιοτήτων τους, οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται για την προστασία από ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες, για επιφάνειες αεροπλάνων ανθεκτικές στους κεραυνούς και για αγωγίμες μεγάλες επιφάνειες διαστημικών κατασκευών. Τέλος, εξαιτίας της βιολογικής τους αδράνειας (οι ίνες άνθρακα έχουν την καλύτερη βιοσυμβατότητα από όλα τα μέχρι τώρα γνωστά υλικά), χρησιμοποιούνται στην ιατρική, ως υποκατάστατα τενόντων, στα τεχνητά μέλη, στην οστεοσυνθετική και ενδοπροσθετική χειρουργική. Επίσης, λόγω της χαμηλής απορροφητικότητας των ινών άνθρακα στην ακτινοβολία Χ, έχουν χρησιμοποιηθεί σε όργανα και διατάξεις ακτινογραφίας και τομογραφίας του ανθρώπινου σώματος, όπως στην κατασκευή κρεβατιών για τους ασθενείς σε ηλεκτρονικούς τομογράφους[9].

Εκτός από τις προαναφερόμενες ίνες άνθρακα, υπάρχει και η κατηγορία των ενεργοποιημένων ινών άνθρακα (activated carbon fibers, ACF), στις οποίες συνδυάζονται χαρακτηριστικά όπως υψηλή ειδική επιφάνεια και μικροπορώδη δομή με στενή κατανομή μεγέθους πόρων, οι οποίες βρίσκουν εφαρμογή κυρίως στον τομέα της προστασίας του περιβάλλοντος (πχ. στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από απόβλητα κλπ.). Στις ενεργοποιημένες ίνες άνθρακα, η σπουδαιότερη ιδιότητα είναι η ειδική επιφάνειά τους. Παράγονται από κυτταρίνη, αναγεννημένη κυτταρίνη (rayon), φαινολικές ρητίνες, PAN και πίσσα, με θερμική επεξεργασία σε σχετικά χαμηλότερες θερμοκρασίες και με ενεργοποίηση των ανθρακοποιημένων ινών με κάποιο υγρό ή αέριο αντιδραστήριο.

Τέλος, σε ένα άλλο επίπεδο, με συνδυασμό τεχνικής παραγωγής ινών άνθρακα και τεχνικής επιστρώσεως (templating) σε υπόστρωμα πυριτίου, έγινε δυνατή η παραγωγή καθαρά μεσοπορώδους άνθρακα [9].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΡΗΤΙΝΗ ΝΕΟΛΑΚΗ

3.1. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Τα πολυμερή είναι υλικά τα οποία σχηματίζονται από τη χημική συνένωση πολλών μικρών δομικών μονάδων κυρίως ενώσεις υδρογονανθράκων με αποτέλεσμα να προκύπτουν μόρια μεγάλου μοριακού βάρους, τα μακρομόρια. Οι δομικές αυτές μονάδες ονομάζονται μονομερή και η επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση με την οποία τα μόρια ενός ή περισσότερων μονομερών ενώνονται προς σχηματισμό του μακρομορίου καλείται πολυμερισμός. Για παράδειγμα ένα μακρομόριο πολυαιθυλενίου αποτελείται από 'n' δομικές μονάδες αιθυλενίου (-CH₂-CH₂-) οι οποίες προκύπτουν από τη διάσπαση του διπλού δεσμού μεταξύ των ατόμων άνθρακα του μονομερούς, το οποίο είναι το αιθυλένιο (CH₂=CH₂). Έτσι προκύπτει το μακρομόριο n(-CH₂-CH₂-)[3].

Τα πολυμερή χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες βάσει της οργάνωσης της κύριας αλυσίδας:

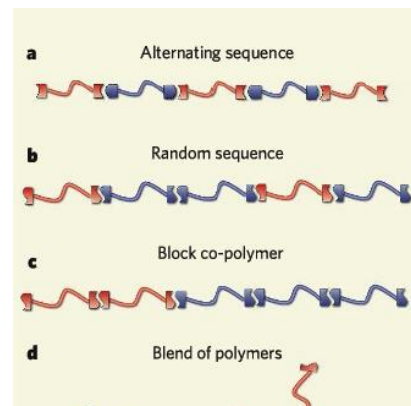
• **Ομοπολυμερή:** Πολυμερή τα οποία αποτελούνται από την ίδια επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα, όπως φαίνεται και παρακάτω.

Μονομερές = A

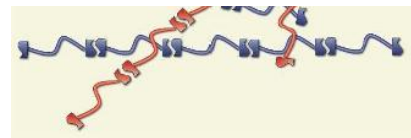
Πολυμερές = AAAAAAAAAA.....

• **Συμπολυμερή:** Ονομάζονται τα πολυμερή τα οποία προκύπτουν από το συνδυασμό δύο ή περισσότερων δομικών μονάδων και μπορεί να είναι διαφόρων τύπων, εκ των οποίων οι βασικότεροι είναι οι παρακάτω:

- α. Εναλλασσόμενο συμπολυμερές
- β. Τυχαίο συμπολυμερές
- γ. Ανδρομερές συμπολυμερές
- δ. Ενοφθαλμισμένο συμπολυμερές



Σχήμα 1. Κατηγορίες πολυμερών



Τα πολυμερή χωρίζονται ανάλογα με τις θερμομηχανικές τους ιδιότητες σε τρεις βασικές κατηγορίες:

• **Θερμοπλαστικά:**

Αποτελούνται συνήθως από γραμμικά μακρομόρια τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους με ασθενείς δεσμούς van der Waals και παράγονται με πολυμερισμό συμπύκνωσης ή προσθήκης. Τα θερμοπλαστικά όταν θερμανθούν λόγω της μείωσης της έντασης των διαμοριακών δυνάμεων γίνονται μαλακά και εύκαμπτα, ενώ με περαιτέρω θέρμανση μετατρέπονται σε ιξώδη ρευστά. Τα υλικά αυτά είναι επαναμορφοποιήσιμα καθώς όταν ψυχθούν στερεοποιούνται στην εκάστοτε επιθυμητή μορφή. Η διαδικασία ψύξης θέρμανσης ενός θερμοπλαστικού είναι αντιστρεπτή, γεγονός που καθιστά τα θερμοπλαστικά εν μέρει φιλικά προς το

περιβάλλον, καθώς μπορούν να ανακυκλωθούν. Στην πραγματικότητα, η διαδικασία ψύξης θέρμανσης είναι εν μέρει αντιστρεπτή με αποτέλεσμα το υλικό να υποβαθμίζεται συναρτήσει των κύκλων αυτής της διαδικασίας μέχρις ότου να μην είναι πλέον κατάλληλα για χρήση. Τα θερμοπλαστικά βρίσκουν ευρύτατες εφαρμογές σε προϊόντα καθημερινής χρήσης, όπως σε συσκευασίες τροφίμων, μπουκάλια και δοχεία απορρυπαντικών. Τα πιο συνηθισμένα θερμοπλαστικά είναι το πολυαιθυλένιο χαμηλής και υψηλής πυκνότητας (LDPE & HDPE), το πολυπροπυλένιο (PP) και το πολύ-βινυλοχλωρίδιο (PVC). [3]

• **Θερμοσκληρυνόμενα:**

Αποτελούνται από μη γραμμικά και σχετικά μικρά μακρομόρια τα οποία παράγονται με χημική αντίδραση σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο έχει να κάνει με τη δημιουργία των μακρομοριακών αλυσίδων και το δεύτερο με τη μορφοποίησή τους υπό την επίδραση πίεσης ή θερμοκρασίας, όπου και αναπτύσσονται σταυροδεσμοί. Τελικά προκύπτει ένα δύσκαμπτο υλικό με αρκετά πυκνή δικτυωτή δομή, το οποίο αφότου στερεοποιηθεί δεν επιδέχεται καμία επεξεργασία. Στα θερμοσκληρυνόμενα ανήκουν οι εποξικές και οι πολυεστερικές ρητίνες που χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές. [1]

• **Ελαστομερή:**

Αποτελούνται από γραμμικά μακρομόρια με διακλαδωμένες αλυσίδες. Είναι μια πολύ ξεχωριστή κατηγορία των πολυμερών καθώς χαρακτηρίζονται όχι μόνο για τη πολύ μεγάλη ελαστική παραμόρφωση (υπερελαστικότητα) αλλά και για τη μεγάλη βισκοελαστική παραμορφωσιμότητα. Μπορούν, επομένως, να δεχτούν πολύ μεγάλες ελαστικές παραμορφώσεις και μάλιστα πολλά ελαστομερή διατηρούν αυτές τις ιδιότητες για ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. Στα ελαστομερή ανήκουν το φυσικό και το συνθετικό καουτσούκ, το τελευταίο από τα οποία χρησιμοποιείται στα ελαστικά αυτοκινήτων[1].

Τα πολυμερή χωρίζονται ακόμη και σύμφωνα με την σύστασή τους, τον τρόπο δηλαδή των συνδέσεων των αλυσίδων τους. Επομένως οι αλυσίδες των πολυμερών ανάλογα με την μοριακή αρχιτεκτονική που παρουσιάζουν έχουν τον κορμό αλλά ενδεχομένως και τον υποκαταστάτη τους ο οποίος είναι ίδιος με τον υποκαταστάτη του μονομερούς τους. Έτσι χωρίζονται σε:

- α. Μη διακλαδωμένη αλυσίδα
- β. Αλυσίδα με μικρού μήκους διακλαδώσεις
- γ. Αλυσίδα με μεγάλου μήκους διακλαδώσεις
- δ. Αλυσίδα με αστεροειδούς μορφή διακλαδώσεις
- ε. Αλυσίδα με κτενόμορφες διακλαδώσεις

3.2. ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΦΑΙΝΟΛΗΣ-ΦΟΡΜΑΛΔΕΪΔΗΣ

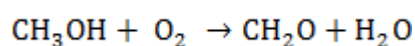
3.2.1. Φαινόλη – Φορμαλδεΐδη

Οι ενώσεις αυτές αποτελούν την πρώτη ύλη για την παραγωγή φαινοπλαστικών.

Η λεγόμενη φαινόλη ανήκει στην γενική κατηγορία των φαινολών και αντιστοιχεί στον τύπο: C_6H_5OH . Σε καθαρή κατάσταση η φαινόλη, είναι λευκή και κρυσταλλική και έχει χαρακτηριστική οσμή. Είναι γενικά δηλητηριώδης, ενώ παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα στο νερό και όξινο χαρακτήρα. Για τον όξινο χαρακτήρα της, μάλιστα ονομάζεται και φαινικό οξύ. Η φαινόλη αλλοιώνεται

εύκολα στον αέρα, ενώ παρασκευάζεται με μια από τις γενικές μεθόδους αν τήξουμε με καυστικό νάτριο το βενζοσουφλονικό οξύ, σε θερμοκρασία περίπου 300° C ή με οξείδωση, με παρουσία κατάλληλων καταλυτών, του βενζολίου σε υψηλές θερμοκρασίες. Η φαινόλη που λαμβάνεται με απόσταξη της πισσαοφάλτου του ορυκτού άνθρακα, αν και δεν είναι τόσο καθαρή, αντιπροσωπεύει σήμερα το 10% της παγκόσμιας παραγωγής. Εκτός των άλλων, τέλος, η φαινόλη έχει βακτηριδιοκτόνο δράση αλλά η τοξικότητά της περιορίζει τη χρήση της[17].

Η φορμαλδεΐδη από την άλλη μεριά, είναι η απλούστερη αλειφατική αλδεΐδη, αέρια και έχει σημείο ζέσεως -21° C. Η φορμαλδεΐδη, είναι άχρωμο αέριο ενώ έχει ερεθιστική οσμή και είναι πολύ δραστική, διαλύτη στην αλκοόλη και στο νερό. Παρασκευάζεται βιομηχανικώς δε, με οξείδωση της μεθανόλης σε αέρια φάση με παρουσία καταλύτη από χαλκό ή άργυρο:



Η φορμαλδεΐδη χρησιμοποιείται συνήθως, με την μορφή του υδατικού της διαλύματος, περιεκτικότητας περίπου 37% σε φορμαλδεΐδη, το οποίο είναι γνωστό ως φορμαλίνη ή φορμόλη. Η φορμόλη περιέχει και λίγη μεθυλική αλκοόλη ως σταθεροποιητικό. Η φορμαλδεΐδη τέλος, παρουσιάζει αντισηπτικές και απολυμαντικές ιδιότητες.

Η πρώτη ύλη όπως αναφέρθηκε, για την παραγωγή φαινοπλαστικών είναι η φαινόλη και η φορμαλδεΐδη.

Υποκατάστατα της φαινόλης που μπορούν να χρησιμοποιηθούν είναι οι υποκαταστημένες φαινόλες ή πολυφαινόλες όπως η m-κρεζόλη, η ρεζορκίνη, η υδροκινόνη κ.τ.λ. Οι πολυφαινόλες χρησιμοποιούνται συνήθως για παραγωγή ειδικών ρητινών, όπως οι ρητίνες οξειδοαναγωγής.

Υποκατάστατα της φορμαλδεΐδης για τον πολυμερισμό μπορεί να είναι θεωρητικά οποιοσδήποτε αλδεΐδες. Στην πράξη όμως χρησιμοποιείται μόνο η φουρφουρόλη (φουρανοπλαστικά προϊόντα) σε ορισμένες εφαρμογές.

Η φορμαλδεΐδη συμπεριφέρεται σαν ένα διδραστικό μονομερές ενώ η φαινόλη συμπεριφέρεται σαν ένα τριδραστικό μονομερές. Έτσι η φαινόλη αντιδρά στη θέση παρά και στις δύο θέσεις όρθο, ως προς το υδροξύλιο. Οι δύο θέσεις μετά, αντιδρούν μόνο κάτω από ειδικές συνθήκες που γενικά δεν βρίσκονται στις αντιδράσεις των ρητινών. Έτσι η φαινόλη και η φορμαλδεΐδη μπορούν να αντιδράσουν σε μια τρισδιάστατη δομή πλέγματος[17].

Οι υποκαταστημένες φαινόλες από την άλλη, όπως η ο- ή η ρ- κρεζόλη είναι διδραστικές και μπορούν να αντιδράσουν κάτω από συνήθεις συνθήκες και να δώσουν μόνο γραμμικά πολυμερή χωρίς διασταυρώσεις. Η m-κρεζόλη τέλος σαν τριδραστική μπορεί να αντιδράσει και να δώσει δομή πλέγματος.

Η αντίδραση φαινόλης φορμαλδεΐδης ακολουθεί τα τρία αξιώματα του Kienle (1930): α) υψηλού μοριακού βάρους οργανικά σύνθετα σχηματίζονται μόνο όταν τα μόρια που αλληλεπιδρούν έχουν περισσότερες από μια ενεργές θέσεις, β) η αλληλοσύνδεση των μορίων προχωρά σύμφωνα με τυχαίες επαφές οποιονδήποτε δύο ανεξάρτητων μορίων και οι θέσεις των ενεργών σημείων καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τις φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς που προκύπτει, όπως για παράδειγμα τη σκληρότητα, την ελαστικότητα, την θερμική συμπεριφορά κ.τ.λ.

Οι αντιδράσεις φαινόλης - φορμαλδεΐδης διαφοροποιούνται και χωρίζουν τις φαινολικές ρητίνες σε δύο μεγάλες κατηγορίες: α) ανάλογα με το pH της κατάλυσης, συγκεκριμένα αν πρόκειται για όξινο ή αλκαλικό καταλύτη, και β) η αναλογία φαινόλης/ φορμαλδεΐδης, ειδικά το αν πρόκειται για ένα ή λιγότερο από ένα mole φαινόλης.

Η παρουσία καταλύτη κρίνεται απαραίτητη για την αύξηση του ρυθμού της αντιδράσεως, λόγω του ότι η αντίδραση πολυμερισμού φαινόλης – φορμαλδεΐδης είναι βραδεία ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ανάλογα με τον καταλύτη που χρησιμοποιείται, για την επιτάχυνση του ρυθμού της αντίδρασης, οι αντιδράσεις πολυμερισμού φαινόλης –φορμαλδεΐδης, διακρίνονται στις εξής δύο κατηγορίες:

1. Αλκαλικές αντιδράσεις
2. Όξινες αντιδράσεις

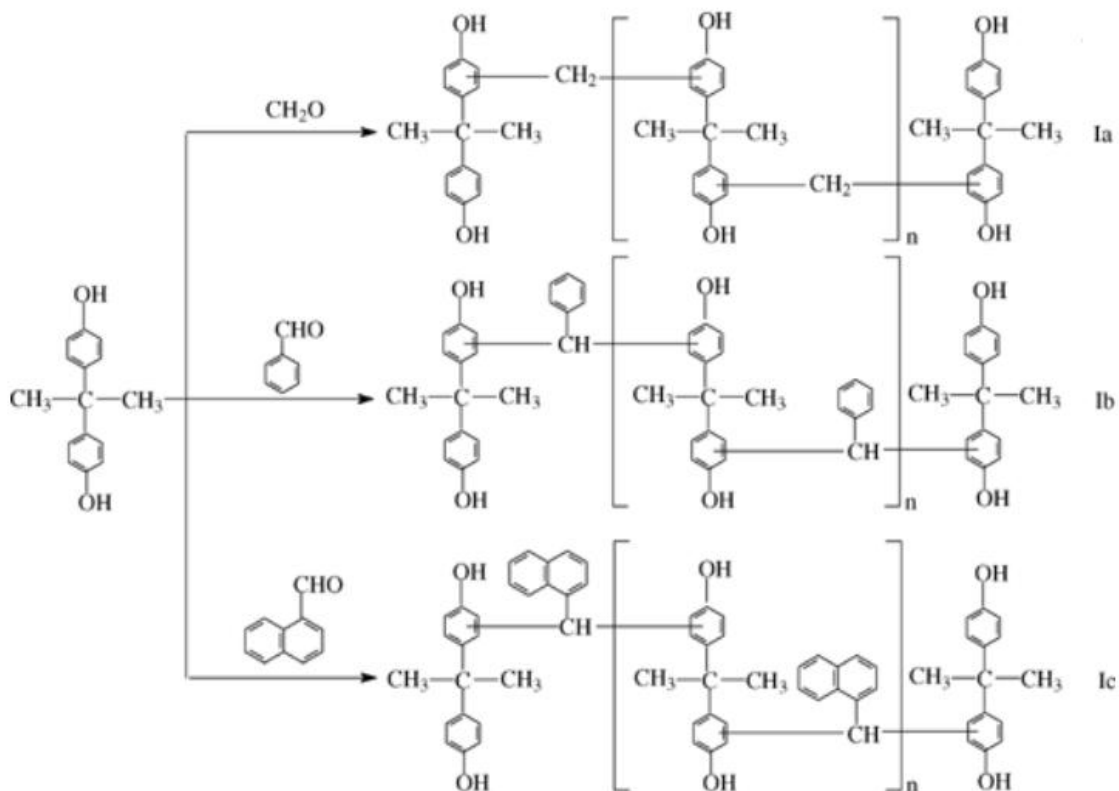
Συνηθισμένοι αλκαλικοί καταλύτες είναι το Na_2CO_3 , NaOH , NH_4OH ενώ σαν όξινοι καταλύτες χρησιμοποιούνται συνήθως το HCl , H_2SO_4 , οξαλικό οξύ, κ.λ.π.

Το είδος του καταλύτη που χρησιμοποιείται στην εκάστοτε περίπτωση, επιδρά στην πορεία της αντιδράσεως όσο και στις τελικές ιδιότητες του λαμβανόμενου προϊόντος.

3.2.2. Αλκαλική αντίδραση

Η αλκαλική αντίδραση είναι η περίπτωση σταδιακού πολυμερισμού, που χρησιμοποιείται αλκαλικός καταλύτης, όπως έχει ήδη αναφερθεί. Τα μέγεθος του μορίου στην αλκαλική αντίδραση, ελέγχεται από την χρησιμοποιούμενη στοιχειομετρία του μίγματος της αντίδρασης.

Όταν η αναλογία ανάμιξης είναι ένα mole φαινόλης με ένα ή περισσότερα moles φορμαλδεΐδης η αντίδραση γίνεται σε pH πάνω από 8 και οι κυριότερες πιθανές αντιδράσεις συνοψίζονται παρακάτω:



Σχήμα 2. Αντίδραση φαινόλης - φορμαλδεΐδης

Στην περίπτωση των αλκαλικών αντιδράσεων, οι συνηθέστερες τιμές της μοριακής αναλογίας φαινόλης/φορμαλδεΐδης είναι 1/1,2 έως 1/1,5. Σε ορισμένες περιπτώσεις όμως, η ποσότητα αυξάνει της φορμαλδεΐδης αυξάνει αναλογικά, αρκετά σημαντικά, με αποτέλεσμα να παίρνει τιμές από 1/2 έως 1/3.

Ανάλογα με την έκταση της αντίδρασης, το λαμβανόμενο προϊόν, μπορεί να ανήκει σε μια από τις παρακάτω κατηγορίες:

Ρητίνη α' βαθμίδας συμπύκνωσης (Ρεζόλη)

Οι ρητίνες αυτές, αποτελούνται από μικρού μοριακού βάρους προϊόντα, που μπορούν να θεωρηθούν σαν τα πραγματικά μονομερή, σε περίπτωση περαιτέρω αντίδρασης πολυμερισμού. Οι ρητίνες αυτές είναι διαλυτές σε υδατικά διαλύματα αλκαλίων. Τα διαλύματα αυτά που προκύπτουν, δεν παρουσιάζουν μεγάλο χρόνο ζωής, σε συνθήκες θερμοκρασίες[17].

Ρητίνη β' βαθμίδας συμπύκνωσης (Ρεζιτόλη)

Αποτελούνται από μόρια πολυμερούς τα οποία είναι κατά κανόνα γραμμικά με μια μικρή αναλογία διασταυρωμένων συνδέσμων. Οι συνδέσεις των αρωματικών πυρήνων είναι κατά ένα μέρος μεταξύ μεθυλενικών ομάδων και κατά ένα μέρος μεταξύ αιθερικών ομάδων.

Οι θέσεις συνδέσεων ως προς το φαινολικό υδροξύλιο, στις ρητίνες αυτές, είναι: ο-, ο- ή ρ-, ρ- σε τυχαία κατανομή.

Οι ρητίνες αυτές είναι αδιάλυτες σε υδατικά διαλύματα αλκαλίων ενώ είναι πλήρως ή εν μέρει διαλυτές σε οξυγονούχους οργανικούς διαλύτες. Είναι επίσης σκληρές, εύθραυστες και θερμοπλαστικές.

Ρητίνη γ' βαθμίδας συμπύκνωσης (Ρεζίτης)

Οι ρητίνες αυτές λαμβάνονται από τα προϊόντα της β' βαθμίδας και είναι όμοιες με αυτές. Οι ρητίνες αυτές είναι αδιάλυτες σε οργανικούς διαλύτες, δύστηκτες, θερμοσκληρινόμενες και τα μόρια τους έχουν την μορφή πυκνού πλέγματος. Τέλος οι ρητίνες αυτές αποσυντίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες.

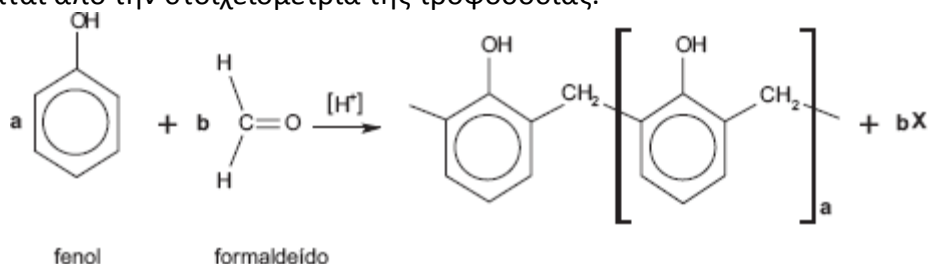
3.2.3. Όξινη αντίδραση

Αναφερόμαστε στην περίπτωση του σταδιακού πολυμερισμού στην οποία χρησιμοποιείται όξινος καταλύτης. Στην περίπτωση των αντιδράσεων αυτής της κατηγορίας χρησιμοποιούνται αρκετά μικρότερες ποσότητες φορμαλδεΐδης, με επικρατέστερο τον λόγο φαινόλης/φορμαλδεΐδης την 1/0,8.

Η σχηματιζόμενη ρητίνη, κατά την όξινη αντίδραση σταδιακού πολυμερισμού αποχωρίζεται σαν αδιάλυτη φάση στο νερό και ονομάζεται νεολάκη (νονολας). Εκτενέστερη αναφορά στην νεολάκη γίνεται αμέσως στη συνέχεια [17].

Νεολάκη

Η νεολάκη είναι ρητίνη δύο σταδίων και δεν φέρει ελεύθερες μεθυλομάδες. Η σύνδεση των αρωματικών πυρήνων γίνεται μέσω μεθυλενικών ομάδων, σε θέση ο-, ο- ή ο-, ρ- σε τυχαία κατανομή. Το τελικό μέγεθος του μορίου της νεολάκης εξαρτάται από την στοιχειομετρία της τροφοδοσίας.



3.2.4. Παραγωγή νεολάκης

Δύο είναι τα κυριότερα βήματα που διακρίνονται κατά το σχηματισμό των φαινολικών ρητινών, με χρήση όξινου καταλύτη. Το πρώτο από αυτά, είναι η προσθήκη φορμαλδεΐδης σε μια ελεύθερη ενεργή θέση (ο, ο ή ρ) του φαινολικού δακτυλίου για να δώσει μεθυλόλη. Το δεύτερο βήμα είναι η συμπύκνωση του μεθυλενίου με μια ελεύθερη ενεργή θέση άλλου ενεργού δακτυλίου ή με μια μεθυλόλη ώστε να σχηματιστεί «γέφυρα» από μεθυλένιο (στην περίπτωση που έχουμε συμπύκνωση με δύο μεθυλολών τότε παράγεται πρώτα «γέφυρα» από αιθέρα).

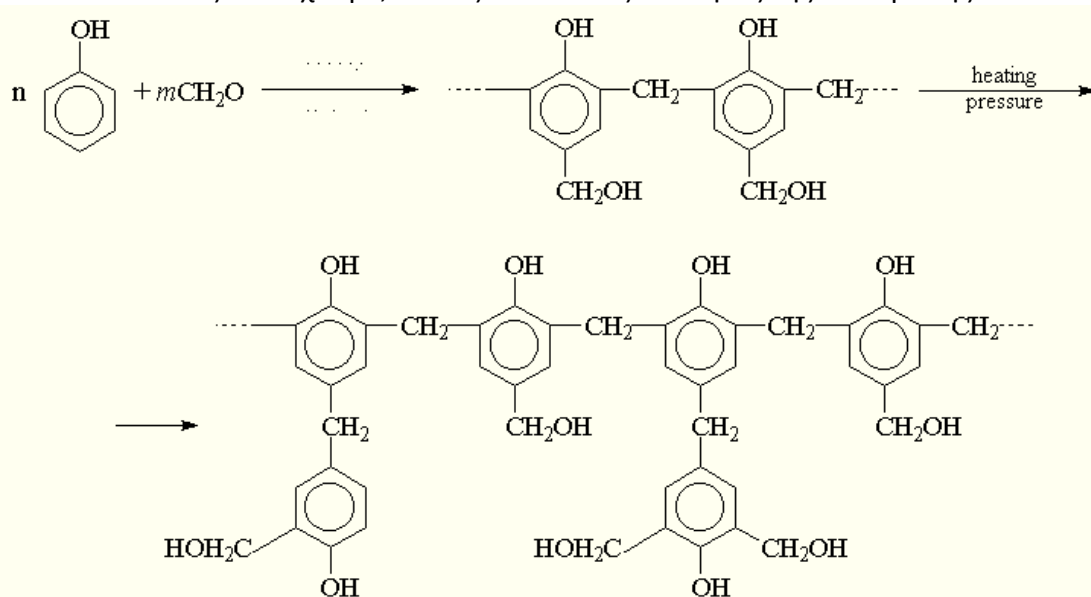
Τα πιθανά διαφορετικά μοριακά είδη που έχουμε κατά τον πολυμερισμό φαινόλης φορμαλδεΐδης αναλύονται παρακάτω. Αυτά τα μοριακά είδη περιέχουν τα μονομερή και όλους τους πιθανούς σχηματισμούς με τους οποίους οι φαινολικοί

δακτύλιοι μπορούν να είναι παρόντες στο αντιδρών μίγμα (σαν απλά είδη ή σαν μέρος μοριακών αλυσίδων).

Η χημεία της νεολάκης χαρακτηρίζεται από υψηλή ταχύτητα συμπυκνώσεως. Αυτό υπονοεί ότι η συγκέντρωση των μεθυλο-φαινόλων θα είναι χαμηλή σε όλη την διάρκεια της αντίδρασης. Έτσι τα παραπάνω αναφερόμενα είδη, P, Q, R, S, και Τα μπορούν να αγνοηθούν.

Οι συγκεντρώσεις των μοριακών ειδών εκφράζονται σαν σχετικές τιμές λαμβάνοντας υπόψη την αρχική συγκέντρωση της φαινόλης A_0 . Για παράδειγμα σαν A ορίζεται ο λόγος μεταξύ πραγματικής και αρχικής συγκέντρωσης της φαινόλης.

Οι εσωτερικές θέσεις είναι λιγότερο ενεργές σε σχέση με τις εξωτερικές λόγω της στερεικής παρεμπόδισης που εμφανίζεται. Αυτή η διαφορά στην ενεργότητα είναι δύσκολο να μετρηθεί και εξαρτάται από τους συγκεκριμένους εκάστοτε τύπους που έχουμε, καθώς και από τις συνθήκες της αντίδρασης.



Σχήμα 4. Παραγωγή νεολάκης

3.3. ΣΚΛΗΡΥΝΣΗ ΦΑΙΝΟΛΙΚΩΝ ΡΗΤΙΝΩΝ

Διακρίναμε τις φαινολικές ρητίνες στις ρητίνες ενός σταδίου (ρεζόλες), καθώς και στις ρητίνες δύο σταδίων (νεολάκες).

- Σκλήρυνση ρητινών ενός σταδίου

Η σκλήρυνση των ρεζολών γίνεται με θέρμανση στους 150°C περίπου. Έτσι η ρητίνη Α' βαθμίδας (ρεζόλη) δίνει τη ρητίνη Β' βαθμίδας (ρεζιτόλη) που μετατρέπεται στη ρητίνη Γ' βαθμίδας (ρεζιτής). Ανάλογα με τη θερμοκρασία σκλήρυνσης, προκύπτει και διαφορετική δομή μορίου για την αρχικά σχηματιζόμενη ρεζιτόλη[17].

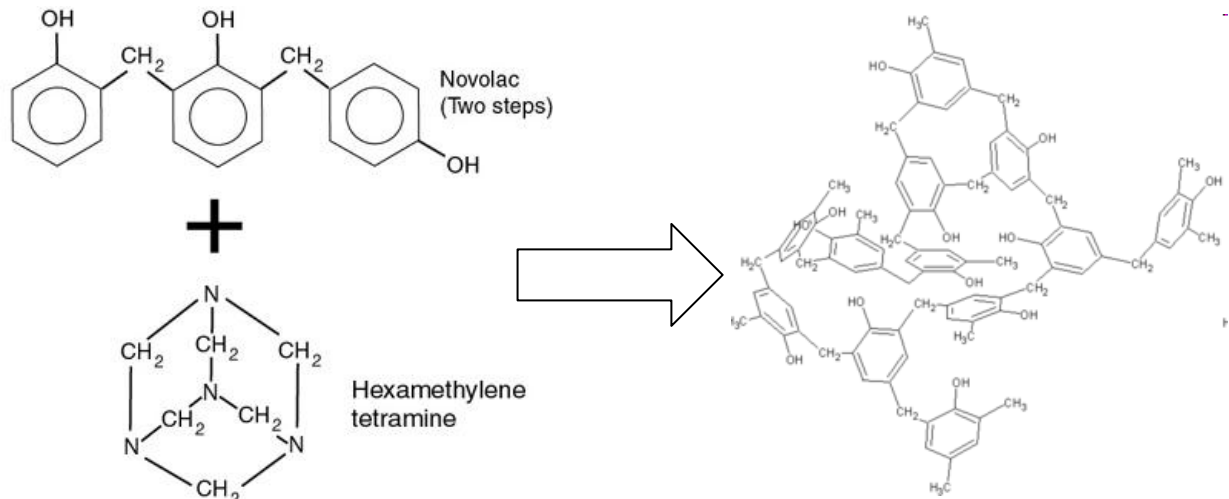
- Σκλήρυνση νεολάκης

Η σκλήρυνση της νεολάκης γίνεται με προσθήκη εξαμεθυλενοτετραμίνης (hexa) με σκοπό τη σύνδεση των αρωματικών δακτυλίων της νεολάκης μέσω γεφυρών αιθυλενίου. Αυτές οι συνδέσεις γίνονται κατά προτίμηση στη θέση 4 του φαινολικού συγκροτήματος με απομάκρυνση αμμωνίας.

Συνήθως επτά μέρη βάρους νεολάκης, αντιδρούν με δύο μέρη βάρους hexa ενώ πιο μικρές αναλογίες hexa (<1,2%) μπορούν να δώσουν δομή τρισδιάστατου

πλέγματος. Η σκλήρυνση της νεολάκης, μπορεί να επιτευχθεί είτε σε κλειστά, είτε σε ανοιχτά κατά τη θέρμανση, καλούπια. Η εξάλειψη των πτητικών αποτέλεσε ένα από τα προβλήματα που έπρεπε να εξαλειφθούν κατά τη σκλήρυνση με χρήση κλειστών καλουπιών.

Οι Burns και Orrell ήταν δύο από τους πρώτους που πειραματίστηκαν στη σκλήρυνση νεολάκης εμπορίου με hexa, με χρήση DTA και TG, σε ατμοσφαιρική πίεση στα τέλη της δεκαετίας του '60.



Σχήμα 5. Σκλήρυνση νεολάκης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Σύμφωνα με όσα έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται κατανοητό πως τα σύνθετα υλικά πρωταγωνιστούν πλέον σε πολλούς τομείς της ζωής μας. Παρόλο που δεν αποτελούν σίγουρα την οικονομικότερη επιλογή σε σχέση με άλλα πιο παραδοσιακά υλικά, έχουν πλέον επικρατήσει σε πολλές εφαρμογές εξαιτίας του συνδυασμού ιδιοτήτων που παρουσιάζουν. Ακόμη προτιμούνται λόγω της μοναδικότητας που συχνά εμφανίζουν αλλά και λόγω των αυξημένων τεχνολογικών απαιτήσεων που έχει επιβάλλει η εποχή μας. Προκειμένου να γίνει καλύτερη εξοικονόμηση βάρους και ενέργειας αλλά και να πετύχουμε μέγιστες μηχανικές αντοχές, στις περισσότερες εφαρμογές υψηλής τεχνολογίας, χρησιμοποιούνται σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με ίνες άνθρακα και νανοσωλήνες. Γι αυτούς όλους τους λόγους, το βλέμμα της παγκόσμιας επιστημονικής κοινότητας έχει στραφεί προς την εξέλιξη και βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων των σύνθετων υλικών. Η ρητίνη νεολάκη, όπως και η ευρύτερη κατηγορία των φαινολικών ρητινών επιλέγεται ως μήτρα για τα σύνθετα λόγω των ακόλουθων ιδιοτήτων της: είναι χαμηλού κόστους, είναι θερμικός μονωτής, προσφέρει ηχομόνωση, έχει χαμηλή αναφλεξιμότητα, βοηθά στην απόσβεση κραδασμών και χρησιμοποιείται για την κατασκευή συνθέτων υλικών άνθρακα – άνθρακα, καθώς κατά την πυρόλυση η θερμική της αποικοδόμηση είναι ελεγχόμενη.

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

Στα πλαίσια του σκοπού αυτής της εργασίας θα επιδιωχθεί η κατασκευή συνθέτων υλικών δύο κατηγοριών:

- Σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη και μέσο ενίσχυσης νανοσωλήνες άνθρακα
- Σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη και μέσο ενίσχυσης νανοσωλήνες άνθρακα και ίνες άνθρακα.

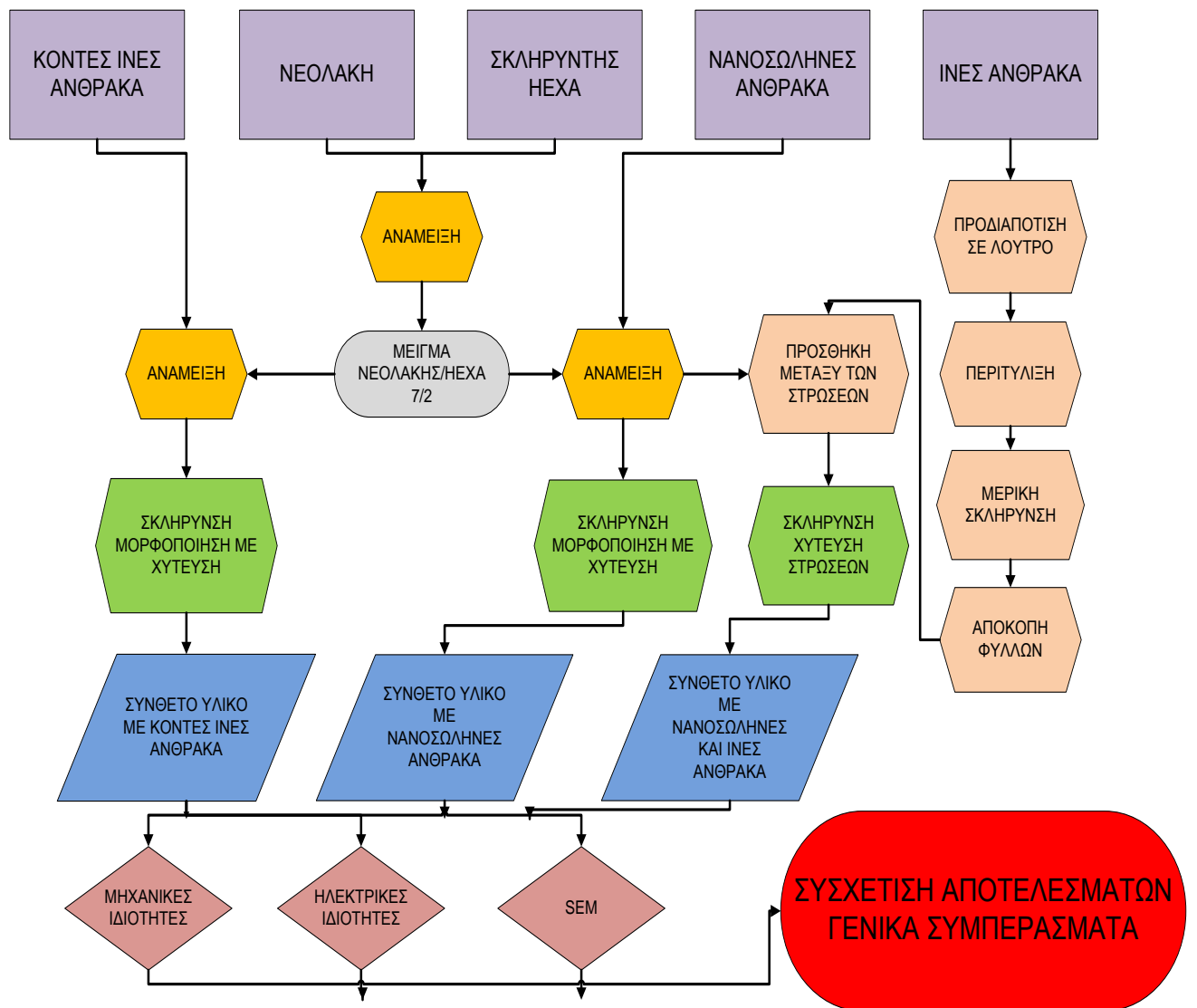
Θα κατασκευασθούν επίσης και σύνθετα υλικά ίδιας μήτρας με την προσθήκη 5 % v/v κοντών ινών άνθρακα, για λόγους σύγκρισης.

Η μεθοδολογία που θα ακολουθηθεί στην παρούσα εργασία αφορά στην κατασκευή συνθέτων υλικών με ή χωρίς ίνες άνθρακα σε συνδυασμό με προσθήκη αγώγιμων νανοσωλήνων άνθρακα σε διάφορα ποσοστά. Η κατασκευή των συνθέτων υλικών των δυο κατηγοριών θα γίνει σε δύο ειδών καλούπια: τα σύνθετα της πρώτης κατηγορίας σε καλούπι κλειστού τύπου, ενώ τα σύνθετα υλικά της δεύτερης κατηγορίας σε καλούπι ανοικτού τύπου. Στην κατηγορία των συνθέτων με μήτρα νεολάκη και μέσο ενίσχυσης νανοσωλήνες άνθρακα, οι νανοσωλήνες άνθρακα αναμειγνύονται στην ρητίνη και το μείγμα ρητίνης – σκληρυντή – νανοσωλήνων άνθρακα εισάγεται και μορφοποιείται σε καλούπι κλειστού τύπου σε θερμοπρέσσα. Η μέθοδος που εφαρμόζεται για την κατασκευή συνθέτων υλικών με ίνες άνθρακα είναι η προδιαπότιση ινών (“pre-preg”) και η μερική σκλήρυνσή τους,

η αποκοπή σε φύλλα και τελικά η προσθήκη των ιών άνθρακα στο σύνθετο υλικό. Οι νανοσωλήνες άνθρακα αναμειγνύονται στην ρητίνη και το μείγμα ρητίνης – σκληρυντή – νανοσωλήνων άνθρακα εισάγεται ανάμεσα στα φύλλα ιών άνθρακα. Η διαδικασία μορφοποίησης του συνθέτου θα γίνει με τη βοήθεια θερμοπρέσσας για ταυτόχρονη σκλήρυνση και μορφοποίηση του στο εκάστοτε καλούπι.

Για τα σύνθετα υλικά που θα κατασκευασθούν, ακολούθως θα προσδιορισθούν οι μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών και συγκεκριμένα η αντοχή σε κάμψη και η αντοχή σε διάτμηση, καθώς επίσης και η ηλεκτρική αγωγιμότητα με συνεχές ρεύμα. Θα μελετηθεί η μορφολογία των συνθέτων υλικών μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM).

Όλη η διαδικασία που θα ακολουθηθεί παριστάνεται διαγραμματικά στο παρακάτω διάγραμμα ροής.



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5ο

ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΝΕΟΛΑΚΗΣ – ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ –ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

5.1. ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ - ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ

ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ

Για την παραγωγή των σύνθετων υλικών χρησιμοποιήθηκαν ίνες άνθρακα, νανοσωλήνες άνθρακα, νεολάκη και εξαμεθυλενοτετραμίνη. Αναλύονται παρακάτω οι ιδιότητες κάθε αντιδραστηρίου:

Νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon nanotubes)

Οι νανοσωλήνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των σύνθετων υλικών είναι πολυτοιχωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα από την εταιρία Aldrich. Περιέχουν κατά μέσο όρο 10-15 γραφιτικές στιβάδες και είναι κατασκευασμένοι με την μέθοδο χημικής εναπόθεσης ατμών. Η μέση πυκνότητα τους είναι περίπου 2.1 g/mL στους 25 °C.

Ίνες άνθρακα (Carbon Fibers)

Οι ίνες άνθρακα είναι προϊόν ιαπωνικής προέλευσης της εταιρίας SGL CARBON GROUP. Ο αριθμός των μονοϊνιδίων είναι περίπου 6000 και η πυκνότητα τους είναι $\rho_c = 1,80 \text{ g/cm}^3$. Συνολικά η περιεκτικότητα σε άνθρακα είναι περίπου 95% και χαρακτηρίζονται ως ίνες υψηλής αντοχής. Παρακάτω δίνονται κάποια στοιχεία όπως αυτά αναγράφονται στην συσκευασία τους:

Αντοχή σε εφελκυσμό: 3800 MPa

Μέτρο ελαστικότητας: 230 GPa

Επιμήκυνση θραύσης: 1,6%

Νεολάκη (Novolac)

Η νεολάκη που χρησιμοποιήθηκε δεν ήταν προϊόν εμπορίου αλλά παρασκευάστηκε στο εργαστήριο. Οι παραγόμενες φαινόλες όπως φέρονται στο εμπόριο είναι γενικά διαλυτές και μπορούν να τήκονται (θερμοπλαστικά). Κατά την παραπέρα επεξεργασία τους υφίστανται την κυρίως σκλήρυνση σχηματίζοντας διασταυρώσεις και έτσι το τελικό χρησιμοποιούμενο προϊόν είναι θερμοσκληρυνόμενο. Παραθέτονται επομένως κάποιες πληροφορίες από την διαδικασία παραγωγής της[3].

Η ρητίνη νεολάκη παράγεται με σταδιακό πολυμερισμό (περίπτωση πολυσυμπύκνωσης) μεταξύ φαινόλης και φορμαλδεΐδης παρουσία οξέος με την φορμαλδεΐδη ευρισκόμενη σε υποστοιχειομετρική αναλογία. Τα προϊόντα που παράγονται κατά την πολυσυμπύκνωση αυτή παρουσία βάσεως με υποστοιχειομετρική αναλογία της φορμαλδεΐδης, ονομάζονται ρεζόλες (resole). Έτσι η παραγόμενη νεολάκη έχει φαινολικές ακραίες ομάδες. Η νεολάκη είναι σταθερή κατά την αποθήκευση της για μεγάλο διάστημα επομένως δεν υπήρχε

πρόβλημα αλλοίωσης της κατά την διάρκεια των πειραμάτων της παρούσας διατριβής. Το τελικό προϊόν είναι θερμοπλαστικό και επομένως τήκεται και είναι διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες όπως σε αλκοόλες, κετόνες, εστέρες όπως και σε αραιά καυστικά διαλύματα.

Εξαμεθυλενοτετραμίνη (Hexamethylenetetramine)

Για να σκληρυνθεί η νεολάκη έπρεπε να προστεθεί και ο σκληρυντής που στην συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία είναι η εξαμεθυλενοτετραμίνη. Χρησιμοποιήθηκε λοιπόν εξαμεθυλενοτετραμίνη από το εμπόριο σε καθαρότητα 99.5%

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΣΥΣΚΕΥΕΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΑ

Ζυγός ακριβείας

Γουδί πορσελάνης

Θερμοπρέσσα

Μήτρα μορφοποίησης

Κλειστή μήτρα μορφοποίησης

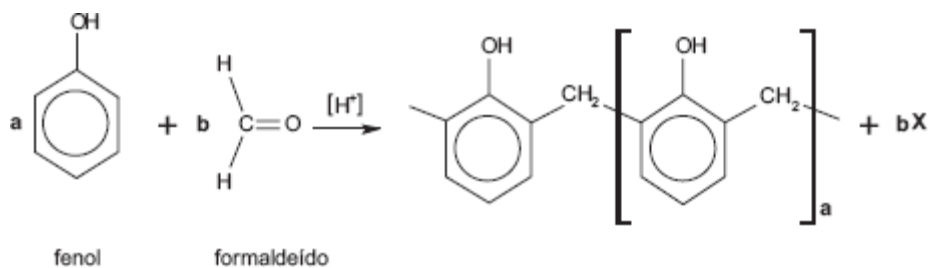
Εργαστηριακή διάταξη προδιαπότισης ινών

5.2. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

5.2.1. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΝΕΟΛΑΚΗΣ

Τα προϊόντα που παράγονται κατά την πολυσυμπύκνωση της φαινόλης με την φορμαλδεΐδη ευρισκόμενη σε υποστοιχειομετρική αναλογία και παρουσία οξέως ονομάζονται νεολάκες. Σε όξινο υδατικό διάλυμα το οξυγόνο του καρβονυλίου της φορμαλδεΐδης πρωτονιώνεται αμέσως και σχηματίζει ένα μεσομερές κατιόν. Έπειτα το καρβено-κατιόν αντιδρά με την φαινόλη, σχηματίζοντας με τον αρωματικό πυρήνα ένα π-σύμπλοκο το οποίο μετατρέπεται μια σ-ένωση. Η ενδιάμεσα δημιουργούμενη μεθυλολοφαινόλη σε όξινο διάλυμα ευρίσκεται ως οξόνιο-ιόν, που απομάκρυνση ύδατος μετατρέπεται σε ένα δραστικό κατιόν βενζυλίου. Το τελευταίο με περίσσεια φαινόλης σχηματίζει αμέσως ένα παράγωγο διφαινυλομεθανίου[3].

Επειδή τα ιόντα καρβενίου και οξονίου είναι πολύ δραστικά γίνεται γρήγορα η αντίδραση προς το σταθερό παράγωγο του διφαινυλομεθανίου. Έτσι δεν είναι απομονώσιμο κανένα ενδιάμεσο προϊόν. Τα σχηματιζόμενα παράγωγα του διφαινυλομεθανίου συμπυκνώνονται παραπέρα με φορμαλδεΐδη και φαινόλη προς ενώσεις πολλαπλών πυρήνων, που συνδέονται με γέφυρες μεθυλενίου. Για να μην οδηγείται η αντίδραση εξ αρχή σε διασταυρωμένα μακρομόρια τίθεται στην αρχική αναλογία φαινόλης – φορμαλδεΐδης μια περίσσεια φαινόλης. Έτσι, παραγόμενη νεολάκη έχει φαινολικές ακραίες ομάδες και σε αντίθεση με τις ρεζόλες είναι σταθερή κατά την αποθήκευση της για μεγάλο χρονικό διάστημα.



Σχήμα 6. Παραγωγή νεολάκης

Διάταξη και απαιτούμενα όργανα

Για την παραγωγή της νεολάκης χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη πειραματική διάταξη. Η διάταξη αυτή βρίσκεται στον απαγωγό για λόγους ασφαλείας και αποτελείται από:

- Υάλινος αντιδραστήρας χωρητικότητας 1 L ή 2 L, στον οποίο προσαρμόζεται ειδικό κάλυμμα που φέρει 4 υποδοχές, στις οποίες προσαρμόζονται ο αναδευτήρας, ο κάθετος ψυκτήρας, ο σωλήνας εισαγωγής αζώτου και το θερμοστοιχείο.
- Αναδευτήρας: Ο αναδευτήρας ήταν ειδικά κατασκευασμένος από μέταλλο επικαλυμμένο με Teflon. Η περιστροφική κίνηση του αναδευτήρα μεταδίδεται από έναν ηλεκτρικό κινητήρα, ο οποίος παρέχει τη δυνατότητα ρύθμισης της ταχύτητας περιστροφής.
- Υποδοχή τροφοδοσίας: Από την υποδοχή αυτή, με τη βοήθεια ενός χωνιού γίνεται η τροφοδοσία του αντιδραστήρα με τις πρώτες ύλες.
- Θερμαντικός μανδύας: Ο θερμαντικός μανδύας χρησιμοποιείται για την ομοιογενή θέρμανση του αντιδρώντος μίγματος.
- Προχοΐδα

Απαιτούμενα αντιδραστήρια:

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για αντιδραστήρα 2 L είναι τα εξής:

1. Φαινόλη [4.62 mol= 434 g] (Merck 1002061000, p.a)
2. Διάλυμα φορμαλδεΐδης 37 % w/w [324 g διαλύματος= 120 g φορμαλδεΐδης= 1.28 mol] (Riden de Haën 33220, p.a)
3. Οξαλικό οξύ σε αναλογία 1.5 % κ.β. ως προς τη φαινόλη [6.48 g] (Riden de Haën 33220, p.a)
4. Νερό αποσταγμένο 500ml
όπου φαινόλη/ φορμαλδεΐδη= 3.6/ 1 mol/ mol.

Πειραματική διαδικασία:

Ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται διαδοχικά με τα παραπάνω αντιδραστήρια (1, 2 και 3). Στη συνέχεια, τίθεται σε λειτουργία το σύστημα ανάδευσης και θέρμανσης (η μέγιστη θερμοκρασία ρυθμίζεται στους 130 - 140 °C). Μόλις η θερμοκρασία του αντιδρώντος μίγματος φτάσει τους 130 °C (περίπου σε 45 min),

ξεκινά ο πολυμερισμός, ο οποίος συνεχίζεται σε αυτή τη θερμοκρασία για 1,5 h. Μετά το πέρας των 1,5 h, η θέρμανση διακόπτεται, προστίθενται το αποσταγμένο νερό και το σύστημα αφήνεται να ψυχθεί για 10 min προς πλήρη διαχωρισμό των φάσεων. Μόλις η θερμοκρασία φτάσει περίπου στους 50 °C, το όλο σύστημα αποσυνδέεται και αποχύνεται η διαχωρισθείσα υδάτινη φάση. Η εναπομένουσα φάση αποχύνεται σε φόρμα αλουμινίου και ξηραίνεται στους 150 °C μέχρι σταθερού βάρους (για περίπου 20 min). Κατά την απόψυξή της στερεοποιείται και προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως μήτρα στα σύνθετα υλικά κονιοποιείται προς λεπτή σκόνη (κόκκοι < 300 μm).

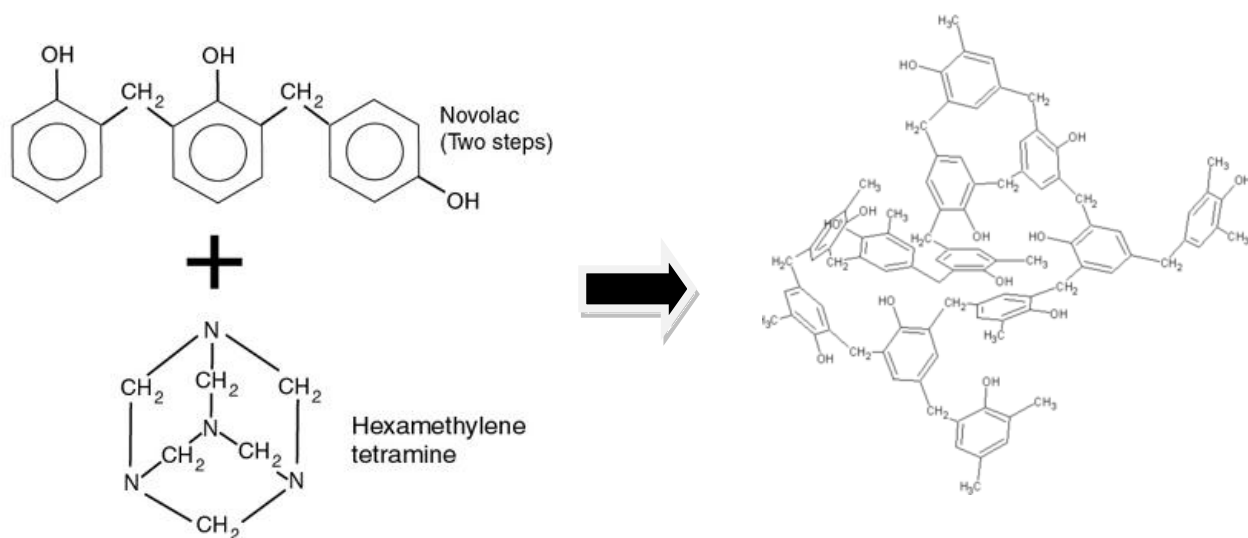
Η απόδοση του πολυμερισμού υπολογίζεται με βάση την εξίσωση:

$$\text{Απόδοση (\%)} = \frac{\text{g πολυμερούς}}{\text{g μονομερών}} \times 100$$

Οι αποδόσεις των δύο πολυμερισμών υπολογίστηκαν 80-85 %.

5.2.2 ΣΚΛΗΡΥΝΣΗ ΝΕΟΛΑΚΗΣ

Η σκλήρυνση της νεολάκης γίνεται με προσθήκη εξαμεθυλενοτετραμίνης με σκοπό να συνδεθούν οι αρωματικοί δακτύλιοι της νεολάκης μέσω γεφυρών μεθυλενίου. Αυτές οι συνδέσεις γίνονται κατά προτίμηση στη θέση 4 του φαινολικού συγκροτήματος με απομάκρυνση της αμμωνίας.



Σχήμα 7. Σκλήρυνση νεολάκης

5.3. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Αρχικά γίνεται προετοιμασία των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται για την μορφοποίηση του σύνθετου.

Για καλύτερη ομοιογένεια στην δομή του δοκιμίου που παράγουμε αλλά και καλύτερη ανάμιξη των συστατικών που περιέχει, κονιορτοποιείται η έτοιμη ρητίνη νεολάκη με την βοήθεια του γουδιού πορσελάνης. Έπειτα αφού περάσει από κόσκινο < 300 μm ώστε να είμαστε σίγουροι για την κοκκομετρία του, ζυγίζεται και τοποθετείται σε σκεύος ανάμιξης. Ακολουθείται η ίδια διαδικασία και για τον σκληρυντή, την εξαμεθυλενοτετραμίνη. Αφού έχουμε προετοιμάσει τα αντιδραστήρια υπολογίζονται οι ποσότητες που πρέπει να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή των δοκιμίων. Ως δεδομένο λαμβάνουμε πάντα πως η αναλογία νεολάκης και εξαμεθυλενοτετραμίνης πρέπει να είναι 7/2 w/w.

Έτσι γίνεται αρχικά ο υπολογισμός αυτής της ποσότητας και έπειτα γίνεται ο υπολογισμός των νανοσωλήνων άνθρακα που πρέπει να χρησιμοποιηθούν για κάθε περιεκτικότητα που παράγουμε. Ο υπολογισμός αυτός γίνεται σε κατά βάρος περιεκτικότητα επί του συνολικού ποσού μίγματος που χρησιμοποιούμε. Αφού υπολογίσουμε την ποσότητα των νανοσωλήνων άνθρακα, τους προσθέτουμε απευθείας στο μίγμα χωρίς κάποια περαιτέρω επεξεργασία. Έπειτα, ακολουθεί η πλήρη ανάμιξη των συστατικών του μίγματος με σκοπό την ομοιογένεια.

5.3.1. ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΔΙΑΠΟΤΙΣΗΣ ΙΝΩΝ «PRE PREG»

Η μέθοδος προδιαπότισης ινών «Pre Preg» είναι μέχρι σήμερα η πιο διαδεδομένη μέθοδος προετοιμασίας των ινών για την μορφοποίηση των ινωδών σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει αρχικά την εμφύσηση των ινών, που θα προστεθούν έπειτα στο σύνθετο υλικό, σε λουτρό που περιέχει το υλικό της μήτρας. Επομένως αφού τοποθετήσουμε έναν αριθμό παράλληλων ινών στην διάταξη της προδιαπότισης, μέσω ενός συστήματος τροχαλιών εμβαπτίζονται σε ένα διάλυμα που περιέχει την θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη τον σκληρυντή και έναν διαλύτη. Έπειτα μέσω τροχαλιών πάλι τοποθετούνται σε μία πλάκα προκαθορισμένης γεωμετρίας όπου τυλίγονται χωρίς να έρχονται τα στρώματα των ινών σε επαφή μεταξύ τους. Για να μπορέσουμε να ρυθμίσουμε την απόσταση που θα έχουν μεταξύ του οι ίνες πάνω στην πλάκα χρησιμοποιούμε μια τροχαλία με σταθερό βήμα περιτύλιξης. Αφού ολοκληρωθεί αυτή η διαδικασία, η πλάκα με τις προδιαποτισμένες ίνες οδηγείται σε φούρνο όπου με την διαδικασία της θέρμανσης απομακρύνεται ο διαλύτης. Ως αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι η μορφή των ινών που βρίσκονται μαζί με την ρητίνη σε κατάσταση μερικής σκλήρυνσης σαν ημιάκαμπτα φύλλα και πλέον είναι ευκολότερη η χρήση τους για την μορφοποίηση του σύνθετου[4].

Σε βιομηχανική κλίμακα χρησιμοποιούνται μεγάλες διατάξεις προδιαπότισης όπου τοποθετούνται



Εικόνα 51. Μηχάνημα παραγωγής pre-preg ινών

φύλλα ινών σε πρέσα αρχικά, ώστε να έχουν ομοιόμορφο πάχος. Έπειτα η προδιαπότιση τους στο διάλυμα ρητίνης- σκληρυντή γίνεται είτε μέσω λουτρού είτε μέσω ψεκαστικού συστήματος. Παράλληλα με την όλη διαδικασία γίνεται και η θέρμανση τους για την σκλήρυνση. Έτσι μέσω ενός και μόνο μηχανήματος μετατρέπονται τα φύλλα των ινών σε ημιάκαμπτα φύλλα έτοιμα για την μορφοποίηση του σύνθετου υλικού.

Για την συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν για την προδιαπότιση ινών άνθρακα διάλυμα νεολάκης – hexa σε αναλογία 14/1 έπειτα και σαν διαλύτης χρησιμοποιήθηκε νερό και μεθανόλη σε αναλογία 4/1. Το τελικό διάλυμα είχε περιεκτικότητα 20% w/v νεολάκη-hexa. Η διάταξη της προδιαπότισης που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο παρουσιάζεται στην Εικόνα 53, ώστε να γίνει πιο κατανοητό το σύστημα τροχαλιών, η θέση του λουτρού και η τροχαλία που χρησιμοποιήθηκε για να ορίσει το βήμα στην πλάκα περιτύλιξης. Πιο συγκεκριμένα αποτελείται από:

α) Έναν άξονα ώστε να τοποθετείται το ρολό που περιέχει τις εμπορικές ίνες που χρησιμοποιήθηκαν με σκοπό να κινείται ελεύθερα κατά την διάρκεια της διαδικασίας

β) Λουτρό διαβροχής που τοποθετείται το διάλυμα ρητίνης – σκληρυντή – διαλύτη

γ) Μεταλλική πλάκα περιτύλιξης με μήκος 20cm πλάτος 22cm και πάχος 0,8cm

Πριν ξεκινήσει η διαδικασία η πλάκα περιτυλίγεται με αλουμινόχαρτο και ψεκάζεται με σπρέι Teflon ώστε να είναι πιο εύκολη η αποκόλληση των ινών μετά την σκλήρυνση τους.



Εικόνα 52. Διαβρεγμένες ίνες αφού αποκόπηκαν από την πλάκα αλουμινίου

Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία της περιτύλιξης, προστίθεται στην πλάκα με τις ίνες επιπλέον σκόνη νεολάκης – hexa σε ίδια αναλογία και οδηγείται στον φούρνο σε θερμοκρασία 60° C για 3 ώρες. Έπειτα επαναλαμβάνεται η διαδικασία αυτή και για την άλλη πλευρά των ινών και τοποθετείται πάλι στο φούρνο για το ίδιο διάστημα.



Εικόνα 53. Εργαστηριακή διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για προδιαπότιση των ινών

5.3.2. Υπολογισμός του απαιτούμενου αριθμού ινών άνθρακα για τα σύνθετα υλικά

Στην παρούσα εργασία κατασκευάστηκαν δοκίμια συνθέτων με 15 % v/v ίνες άνθρακα. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά οι υπολογισμοί έτσι ώστε να βρεθεί ο αριθμός των ινών ανά δοκίμιο. Σημειώνεται, ότι η πυκνότητα των ινών άνθρακα είναι $\rho_c=1.77 \text{ g/cm}^3$. Μία ίνα άνθρακα μήκους 21 cm ζυγίζει 0.3408 g. Το μήκος του καλουπιού, επομένως και των δοκιμίων είναι 21 cm, ενώ το πλάτος τους είναι 1.7 cm ή 1 cm (καθώς το καλούπι είναι κατασκευασμένο έτσι ώστε να προκύπτουν δύο διπλά δοκίμια διαφορετικού πλάτους, δύο με πλάτος 1.7 cm και άλλα δύο με 1 cm). Το πάχος των δοκιμίων εξαρτάται κυρίως από τον αριθμό των στρωμάτων pre-preg που χρησιμοποιούνται. Δεδομένου ότι επιθυμούμε να κατασκευαστούν δοκίμια πάχους 0.3 cm ο υπολογισμός του αριθμού των στρωμάτων των ινών πραγματοποιείται ως εξής:

Όγκος των δοκιμίων:

Μικρό δοκίμιο: $1 \text{ cm} \times 21 \text{ cm} \times 0.3 \text{ cm} = 6.30 \text{ cm}^3$

Μεγάλο δοκίμιο: $1.7 \text{ cm} \times 21 \text{ cm} \times 0.3 \text{ cm} = 10.71 \text{ cm}^3$

Μάζα ινών άνθρακα που απαιτείται για σύνθετο με 15 % v/v:

Μικρό δοκίμιο: $6.30 \times 15 \% \times \rho_c = 6.30 \text{ cm}^3 \times 0.15 \times 1.77 \text{ g/cm}^3 = 1.673 \text{ g}$

Μεγάλο δοκίμιο: $10.71 \times 15 \% \times \rho_c = 10.71 \text{ cm}^3 \times 0.15 \times 1.77 \text{ g/cm}^3 = 2.844 \text{ g}$

Αριθμός ινών άνθρακα που απαιτείται για σύνθετο με 15 % v/v:

Μικρό δοκίμιο: $1.673 \text{ g} / \text{μάζα ίνας } 21 \text{ cm} = 1.673 \text{ g} / 0.3408 \text{ g} = 4.91 \approx 5 \text{ ίνες}$

Μεγάλο δοκίμιο: $2.844 \text{ g} / 0.3408 \text{ g} = 8.35 \approx 8 \text{ ίνες}$

Με αυτό τον τρόπο υπολογίστηκε ο απαιτούμενος αριθμός ινών για την κατασκευή συνθέτου υλικού με 15 % v/v ίνες άνθρακα. Σύμφωνα με το βήμα του

κοχλία της πλάκας, δοκίμιο πλάτους 1 cm αντιστοιχεί σε 3 ίνες άνθρακα, ενώ δοκίμιο πλάτους 1.7 cm οι ίνες αντιστοιχεί σε 4 ίνες.

Γνωρίζοντας τον ακριβή αριθμό των ινών που απαιτούνται για την κατασκευή των συνθέτων υλικών αλλά και τον αριθμό των ινών που αντιστοιχούν στο εκάστοτε πλάτος του καλουπιού (3 και 4 ίνες για το μικρό και μεγάλο δοκίμιο, αντίστοιχα), είναι δυνατό να υπολογιστεί ο αριθμός των στρωμάτων pre-preg που τοποθετείται στο καλούπι κάθε φορά και οδηγείται προς τελική μορφοποίηση με εφαρμογή πίεσης εν θερμώ.

5.3.3. Τελική μορφοποίηση του συνθέτου

Η μορφοποίηση γίνεται σε μεταλλικό καλούπι, Εικόνα 54, με τη χρήση θερμοπρέσσας (Carver, Model 3856 CE), Εικόνα 55. Το καλούπι είναι κατασκευασμένο, έτσι ώστε να προκύπτουν δύο διπλά δοκίμια μήκους 21 cm, δύο με πλάτος 1 cm και άλλα δύο με πλάτος 1.7 cm. Το πάχος των δοκιμίων καθορίζεται από την ομοιόμορφη πίεση, που ασκείται στο καλούπι, εντός της θερμοπρέσσας. Το



Εικόνα 54. Μεταλλικό καλούπι ανοιχτού τύπου για την μορφοποίηση του τελικού συνθέτου

καλούπι είναι ανοιχτό στα άκρα, ώστε να απομακρύνεται η περίσσεια της ρητίνης και τα διάφορα τμήματά του συγκρατούνται με ειδικές βίδες.

Τα φύλλα pre-preg τοποθετούνται διαδοχικά στο καλούπι ως στρώσεις, με την προσθήκη ενδιάμεσα αυτών

μίγματος (60 g μίγματος) νεολάκης/Hexa. Έτσι, αρχικά στο

καλούπι τοποθετείται μίγμα, στη συνέχεια τοποθετείται το κατάλληλο φύλλο pre-preg, ακολουθεί πάλι μίγμα, άλλο ένα φύλλο pre-preg και τέλος ακολουθεί προσθήκη του υπόλοιπου μίγματος. Για την ευκολότερη αποκόλληση του συνθέτου υλικού από το καλούπι, πριν τοποθετηθεί οτιδήποτε σε αυτό, όλα τα μεταλλικά του τμήματα ψεκάζονται με αντικολλητικό σπρέι (Teflon).

Στη συνέχεια, το καλούπι τοποθετείται στην πρέσα, η οποία βρίσκεται ήδη στη θερμοκρασία των 150 °C. Σημειώνεται ότι, δεν ασκείται πίεση από την αρχή, αφού απαιτείται κάποιος χρόνος προκειμένου να φτάσει η θερμοκρασία του καλουπιού σε αυτήν των 150 °C (περίπου 20 min). Η παραπάνω διαδικασία είναι απαραίτητη, ώστε να μη διαφύγει το μίγμα από τα ελεύθερα άκρα του καλουπιού, λόγω της απότομης αύξησης της πίεσης. Μετά το πέρας των 20 min, η θερμοκρασία της πρέσας ρυθμίζεται στους 175 °C και ασκείται σταθερή πίεση ίση με 9 MPa. Σε αυτές τις συνθήκες το καλούπι παραμένει για 40 min.

Μετά από την πάροδο των 40 min η θέρμανση διακόπτεται και το καλούπι αφήνεται να ψυχθεί υπό πίεση έως τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με αυτό τον τρόπο αποφεύγεται η δημιουργία ρωγμών στο σύνθετο υλικό. Μετά την πάροδο περίπου 2 h, θεωρείται ότι η ψύξη έχει προχωρήσει σε αρκετά μεγάλο βαθμό, οπότε και το καλούπι αποσυμπιέζεται, απομακρύνεται από τη θερμοπρέσα και αφήνεται να ψυχθεί ελεύθερο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Όταν επέλθει ψύξη του καλουπιού, αυτό αποσυναρμολογείται και αφαιρούνται τα δοκίμια του συνθέτου υλικού. Εκτιμάται η ποιότητα των δοκιμίων (ομοιόμορφο πάχος, χρώμα κ.λ.π.) και τα δοκίμια μπορούν να μετρηθούν ως προς τις ηλεκτρικές και τις μηχανικές τους ιδιότητες.



Εικόνα 55. Θερμοπρέσα

Το πρόγραμμα θερμοπίεσης είναι κρίσιμης σημασίας για την εξασφάλιση της επιτυχημένης παραγωγής του συνθέτου υλικού, η οποία επηρεάζεται καθοριστικά από το σωστό συγχρονισμό παρατήρησης του βαθμού σκλήρυνσης της ρητίνης του μίγματος και εφαρμογής της πίεσης από τον κατασκευαστή. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται σε αυτό το σημείο, καθώς η πρόωρη πίεση του δοκιμίου οδηγεί σε σημαντική απώλεια ρητίνης. Από την άλλη πλευρά, η πίεση που εφαρμόζεται όταν το σημείο πήγματος της ρητίνης έχει ξεπεραστεί, οδηγεί σε καταστροφή του δοκιμίου, με πλευρική απώλεια στρώματων pre-preg. Άλλωστε, δεν πρέπει να παραβλέπεται το γεγονός ότι τα στρώματα του pre-preg είναι ήδη μερικώς σκληρυμένα όταν τοποθετούνται στην πρέσα, σε αντίθεση με τα ενδιάμεσα στρώματα ρητίνης.

Εξαιτίας των δυσκολιών όμως που παρουσιάστηκαν στην διαδικασία παραγωγής δοκιμίων μόνο με νανοσωλήνες άνθρακα, χωρίς ίνες άνθρακα ως πρόσθετα, χρησιμοποιήθηκε καλούπι κλειστού τύπου. Το καλούπι αυτό αποτελείται από τρεις στρώσεις μετάλλου, η πάνω και η κάτω είναι κατασκευασμένες από μόλυβδο και η ενδιάμεση από ανοξείδωτο χάλυβα. Οι εξωτερικές πλάκες μετάλλου χρησιμοποιούνται με σκοπό την στεγανοποίηση της διάταξης προκειμένου η ρητίνη να μην χύνεται έξω από το καλούπι και να μην έχουμε απώλεια της, γι αυτό τον λόγο επιλέχθηκε ο μόλυβδος όπου φημίζεται για την πλαστικότητα του και την ευκαμψία του, ενώ η ενδιάμεση πλάκα από σκληρό χάλυβα είναι



Εικόνα 56.

Αστοχία υλικού κατά την διαδικασία αποκόλλησης του από το πρώτο καλούπι που χρησιμοποιήθηκε

κατασκευασμένη με δύο κενά ενδιάμεσα σε σχήμα ορθογωνίου με στρογγυλεμένες γωνίες ώστε να χύνεται μέσα το προς σκλήρυνση μίγμα. Όλα τα φύλλα αλείφονταν με PVA ώστε να γίνεται ευκολότερη η αποκόλληση μεταξύ τους αλλά και των δοκιμίων.

Τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν μόνο με νανοσωλήνες άνθρακα ως πρόσθετο ήταν αρκετά ψαθυρά και η αποκόλληση τους από το πρώτο καλούπι ήταν σχεδόν αδύνατη. Παράλληλα, η θερμοκρασία που χρησιμοποιήθηκε για την



Εικόνα 57 . Μεταλλικό καλούπι κλειστού τύπου για την μορφοποίηση του τελικού συνθέτου

σκλήρυνση του σύνθετου ήταν 140° C και η αναμονή για να φτάσει την επιθυμητή θερμοκρασία ήταν 10 min και άλλο τόσο για την διαδικασία της σκλήρυνσης του. Η πίεση που εφαρμόστηκε ήταν η ίδια και στα δύο διαφορετικά καλούπια που

χρησιμοποιήθηκαν. Η πλήρωση του δεύτερου καλουπιού δεν περιελάμβανε στρώσεις εφόσον όλο το μίγμα ήταν εξαρχής ομοιογενές και πιεζόταν απλά ώστε να χωρέσει μεγάλη ποσότητα ρητίνης υπό μορφής σκόνης.

Το τελικό προϊόν ήταν αρκετά ομοιογενές όμως σε ορισμένες περιπτώσεις παρουσίαζε κάποια κενά από φυσαλίδες αμμωνίας που παράγεται από την σκλήρυνση. Επιλέχθηκε να μην μετρηθεί μηχανικά όποιο δοκίμιο δεν είχε ομοιόμορφη δομή προκειμένου να αποφύγουμε άστοχες μετρήσεις.



Εικόνα 58. Σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη - Hexa, 15 % v/v ίνες άνθρακα

5.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Στον κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται όλες οι περιπτώσεις των συνθέτων υλικών που κατασκευάστηκαν και δίνονται συνοπτικά οι κωδικοί τους με βάση την περιεκτικότητα των συνθέτων σε ίνες άνθρακα («συνεχούς» μήκους ή κοντές ίνες) και σε νανοσωλήνες άνθρακα.

Αναλυτικότερα, κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, κατασκευάστηκαν, σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που έχει περιγραφεί στις προηγούμενες ενότητες (βλ. κεφάλαια 5.2 και 5.3) σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκης και σκληρυντή “hexa” που περιείχαν ως ενισχυτικό μέσο διάφορα ποσοστά w/w περιεκτικότητας νανοσωλήνων άνθρακα, σύνθετα υλικά με την ίδια μήτρα, ίδια περιεκτικότητα νανοσωλήνων άνθρακα αλλά και με την προσθήκη 15 % v/v ινών άνθρακα. Τα σύνθετα υλικά αυτά τα χωρίζουμε, λοιπόν, σε δύο ομάδες:

- Σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη και μέσο ενίσχυσης νανοσωλήνες άνθρακα
- Σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη και μέσο ενίσχυσης νανοσωλήνες άνθρακα και ίνες άνθρακα.

Κατασκευάστηκαν ακόμα και σύνθετα υλικά ίδιας μήτρας με την προσθήκη 5 % v/v κοντών ινών άνθρακα, για λόγους σύγκρισης.

Για την διευκόλυνση της κατηγοριοποίησης τους, αλλά και για λόγους συντομογραφίας προτιμήθηκε η χρήση κωδικού για κάθε σύνθετο υλικό που κατασκευάστηκε. Ο κωδικός περιλαμβάνει δύο ή τρία μέρη που διαχωρίζονται μεταξύ τους με παύλα. Αρχικά αναφέρεται η μήτρα που χρησιμοποιήθηκε όπου ήταν κοινή για όλα τα σύνθετα υλικά. Έτσι χρησιμοποιήθηκε το γράμμα «N», από τον όρο «νεολάκη» ή “nonolac”, εφόσον όλα τα σύνθετα είχαν ως μήτρα νεολάκη και σκληρυντή. Έπειτα, το επόμενο μέρος του κωδικού περιγράφει το ενισχυτικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε. Αν το ενισχυτικό μέσο ήταν νανοσωλήνες άνθρακα, χρησιμοποιείται η αγγλική συντομογραφία του “Carbon Nanotubes”, «CNT», και έπειτα η επί της εκατό βάρος κατά βάρος περιεκτικότητα που προστέθηκε. Στην περίπτωση που το ενισχυτικό μέσο ήταν ίνες άνθρακα χρησιμοποιήθηκε πάλι η αγγλική συντομογραφία τους «CF» από τον αγγλικό όρο “Carbon Fibers” και έπειτα η επί τις εκατό όγκο κατ’ όγκο περιεκτικότητα που προστέθηκε. Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκαν και τα δύο ως ενισχυτικά μέσα, επιλέχθηκε να εμφανίζεται στο δεύτερο μέρος του κωδικού η χαρακτηριστική συντομογραφία για τους νανοσωλήνες άνθρακα και έπειτα στο τρίτο μέρος η συντομογραφία για τις ίνες άνθρακα. Τέλος, για την ειδική περίπτωση των κοντών ινών, χρησιμοποιήθηκε η συντομογραφία του “Short Carbon Fibers”, δηλαδή γράφτηκε «SCF».

Στον Πίνακα 4 που ακολουθεί παρουσιάζονται τελικώς τα σύνθετα υλικά που κατασκευάστηκαν.

Πίνακας 4. Σύνθετα υλικά που κατασκευάστηκαν

ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ	ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ CNT (% w/w)	ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ CF (% v/v)
N-CF15	0	15
N-CNT0.5-CF15	0,5	15
N-CNT1-CF15	1	15
N-CNT2.5-CF15	2,5	15
N-CNT5-CF15	5	15
N-CNT7.5-CF15	7,5	15
N-CNT10-CF15	10	15
N-SCF5	0	5 (κοντές ίνες)
N	0	0
N-CNT0.5	0,5	0
N-CNT1	1	0
N-CNT2.5	2,5	0
N-CNT5	5	0
N-CNT10	10	0

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6ο

ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

6.1. ΔΟΚΙΜΗ ΣΕ ΚΑΜΨΗ

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ακολουθεί τα πρότυπα κατά ASTM D 790-71 ή DIN EN ISO 178 ή DIN 53 452. Όλα τα δοκίμια των συνθέτων υλικών που κατασκευάστηκαν είχαν μήκος 21 cm, τα μεγάλα δοκίμια είχαν πλάτος 1.7 cm και 1 cm τα μικρά, ενώ το πάχος τους ήταν περίπου 0.3 cm. Για τον υπολογισμό της αντοχής σε κάμψη χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των τριών σημείων (Σχήμα 8), όπου το φορτίο P ασκείται στο μέσο της απόστασης των σημείων στήριξης L_s . Η απόσταση μεταξύ των σημείων στήριξης ήταν 10 cm. Η δύναμη μετράται με δυναμόμετρο ακριβείας 9.81 N και το βέλος της κάμψης με βελόμετρο ακριβείας εκατοστού του mm.

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

$$\sigma_B = \frac{3 \times P_{max} \times L_s}{2 \times b \times d}$$

όπου:

σ_B : αντοχή σε κάμψη (MPa)

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

L_s : απόσταση των σημείων στήριξης (mm)

b: πλάτος του δοκιμίου (mm)

d: πάχος του δοκιμίου (mm)

6.2. ΔΟΚΙΜΗ ΣΕ ΔΙΑΤΜΗΣΗ

Η αντοχή σε διάτμηση των δοκιμίων των συνθέτων υλικών έγινε βάση της αντοχής σε κάμψη, με ελαττωμένη απόσταση των σημείων στήριξης ως προς το πάχος του δοκιμίου, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM-NORM.D 2344-65 T (Σχήμα 8). Όλα τα δοκίμια που μετρήθηκαν είχαν μήκος 21 cm, πλάτος 1.7 cm (αφού στη δοκιμή σε διάτμηση χρησιμοποιούνται μόνο τα μεγάλα δοκίμια) και πάχος περίπου 0.3 cm. Έτσι, όπως προαναφέρθηκε, η μέθοδος αυτή αντιστοιχεί σε αυτήν της κάμψης τριών σημείων, με τη μόνη διαφορά ότι τα σημεία στήριξης απέχουν πολύ μικρότερη απόσταση μεταξύ τους, περίπου 10 mm. Και αυτή η δοκιμή πραγματοποιούνταν και στα τέσσερα δοκίμια από το κάθε σύνθετο υλικό που περιέχονταν στο καλούπι.

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

$$T_B = \frac{0.75 \times P_{max}}{b \times d}$$

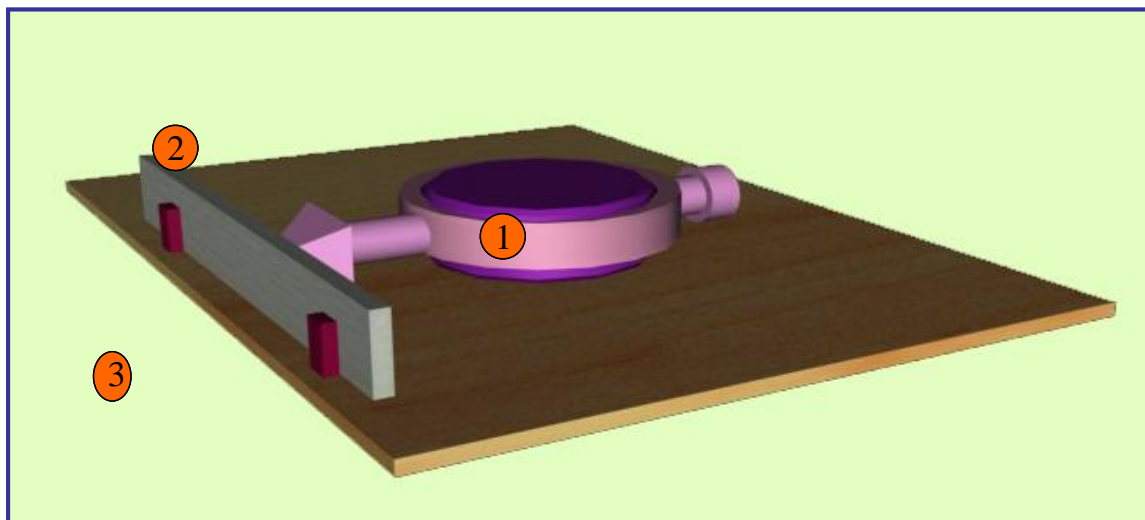
όπου:

T_B : αντοχή σε διάτμηση (MPa)

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

b : πλάτος του δοκιμίου (mm)

d : πάχος του δοκιμίου (mm)



Σχήμα 8. Διάταξη μέτρησης δοκιμής σε κάμψη και διάτμηση

(1) Αναλογικό- Μηχανικό βελόμετρο (επιμηκυνσιόμετρο)

(2) Δοκίμιο

(3) Μεταβλητή απόσταση σημείων στήριξης, όπου οι αποστάσεις είναι 100 mm προκειμένου για τη δοκιμή σε κάμψη και 10 mm για τη δοκιμή σε διάτμηση

Σημειώνεται ότι, υπέστησαν δοκιμή αντοχής σε κάμψη και σε διάτμηση τουλάχιστον τέσσερα δοκίμια από κάθε περίπτωση. Από τις τιμές αυτές προσδιορίστηκαν οι μέσοι όροι, οι οποίοι και αναφέρονται στους παρακάτω πίνακες.



Σχήμα 9. Διάταξη μέτρησης δοκιμής σε κάμψη και διάτμηση

Στην παραπάνω εικόνα (Σχήμα 9) απεικονίζεται η διάταξη μέτρησης της δοκιμής σε κάμψη και σε διάτμηση με την οποία μετρήθηκαν όλα τα σύνθετα που κατασκευάστηκαν για την παρούσα εργασία. Συγκεκριμένα, έτσι όπως φαίνονται τα σημεία στήριξης μετράται η αντοχή σε κάμψη, ενώ μειώνοντας την απόσταση των σημείων αυτών μετράται η αντοχή σε διάτμηση.

6.3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

Τα σύνθετα υλικά, τόσο με ίνες και νανοσωλήνες άνθρακα, όσο και αυτά χωρίς ίνες άνθρακα, μετρήθηκαν ως προς την αντοχή τους σε διάτμηση (T_B) και σε κάμψη (σ_B). Τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων φαίνονται στον Πίνακα 5. Επειδή σε κάθε δοκίμιο έγιναν τουλάχιστον δύο μετρήσεις, στον Πίνακα 5 των μηχανικών δοκιμών αναγράφεται η μέγιστη τιμή που μετρήθηκε. Για λόγους σύγκρισης μετρήθηκε δοκίμιο μόνο με νεολάκη (μέτρηση αντοχής σε διάτμηση), καθώς και σύνθετο υλικό νεολάκης – κοντών ινών άνθρακα, ενώ δεν ήταν εφικτή η μέτρηση αντοχής σε κάμψη στα δοκίμια N-CNT10-CF15 και N-CNT10, γιατί σε πολύ υψηλές περιεκτικότητες νανοσωλήνων άνθρακα, τα δοκίμια γίνονταν υπερβολικά ψαθυρά με αποτέλεσμα να μην μπορεί να διασωθεί κατά την διαδικασία της αποκόλλησης κομμάτι υλικού μεγαλύτερο από 3 cm. Έτσι αναγκαστικά μπορούσαμε να μετρήσουμε μόνο αντοχή σε διάτμηση.

Πίνακας 5. Αποτελέσματα μέγιστων μετρήσεων αντοχής σε διάτμηση (T_B) και σε κάμψη (σ_B) για τα σύνθετα υλικά

ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ	ΑΝΤΟΧΗ T_B (MPa)	ΑΝΤΟΧΗ σ_B (MPa)
N-CF15	7,77	214,77
N-CNT0.5-CF15	8,71	214,77
N-CNT1-CF15	9,29	294,64
N-CNT2.5-CF15	10,59	321,27
N-CNT5-CF15	8,24	228,08
N-CNT7.5-CF15	8,82	228,08
N-CNT10-CF15	7,53	-
N-SCF5	4,01	25,75
N	0,02	-
N-CNT0.5	1,90	12,44
N-CNT1	1,19	23,09
N-CNT2.5	1,85	7,11*
N-CNT5	0,51*	57,70
N-CNT10	1,43	-

* : μη αξιόπιστη μέτρηση - : δυσκολία κατασκευής δοκιμίου

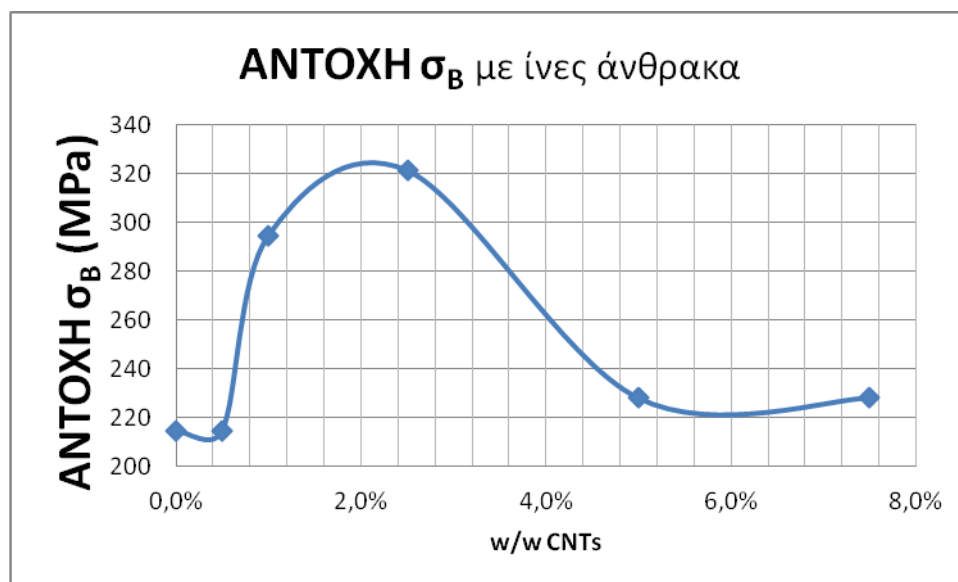
Πίνακας 6. Μέσος όρος μετρήσεων αντοχής σε κάμψη και διάτμηση. Αποκλίσεις από την μέγιστη και ελάχιστη τιμή

ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ	ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ T_B	ΑΠΟΚΛΙΣΗ		ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ σ_B	ΑΠΟΚΛΙΣΗ	
		min (%)	max (%)		min (%)	max (%)
N-CF15	7,42	3,17	4,75	174,84	15,23	22,84
N-CNT0.5-CF15	8,47	2,77	2,77	177,50	16,50	21,00
N-CNT1-CF15	9,14	2,14	1,71	229,86	15,83	28,18
N-CNT2.5-CF15	10,31	4,18	2,66	272,46	16,29	17,91
N-CNT5-CF15	8,16	1,92	0,96	228,08	-	-
N-CNT7.5-CF15	8,32	9,42	6,12	228,08	-	-
N-CNT10-CF15	7,53	-	-	-	-	-
N-SCF5	3,02	21,76	32,64	24,86	7,14	3,57
N	0,02	-	-	-	-	-
N-CNT0.5	1,85	2,54	2,54	8,89	19,97	39,95
N-CNT1	0,99	15,75	19,68	22,20	8,00	4,00
N-CNT2.5	1,68	9,35	10,28	4,45	59,85	59,85
N-CNT5	0,39	23,99	29,99	26,63	73,30	116,62
N-CNT10	1,43	-	-	-	-	-

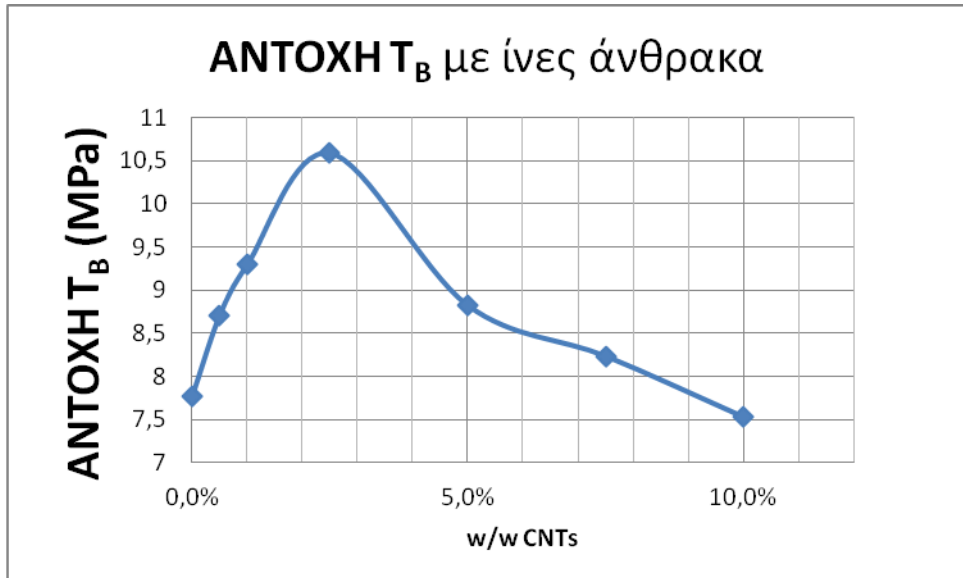
Όπως προαναφέρθηκε, σε κάθε δοκίμιο που κατασκευάστηκε, όπου αυτό ήταν εφικτό, μετρήθηκαν παραπάνω από μια μετρήσεις. Για τα συμπεράσματα και τον σχολιασμό των αποτελεσμάτων, χρησιμοποιήθηκε η μέγιστη μέτρηση, δεδομένου ότι το κάθε υλικό μπορεί να φτάσει ως το μέγιστο ποσό αντοχής. Παρόλα ταύτα, είναι απαραίτητο να αναφερθεί και ο μέσος όρος για όλες τις μετρήσεις που πάρθηκαν για κάθε δοκίμιο που κατασκευάστηκε ξεχωριστά. Επομένως, στον παραπάνω πίνακα (Πίνακας 6) αναφέρονται οι τιμές του μέσου όρου των μετρήσεων που υπολογίστηκε για κάθε δοκίμιο, καθώς επίσης και η απόκλιση από τις μέγιστες και ελάχιστες τιμές. Για ορισμένα όμως δοκίμια δεν ήταν εφικτός ο υπολογισμός της μέγιστης και ελάχιστης απόκλισης, εφόσον δεν υπήρχαν παραπάνω μετρήσεις ώστε να υπολογιστεί ή για ορισμένα δοκίμια, όπως το N-CNT10, δεν μπορέσαμε να μετρήσουμε καθόλου αντοχή σε κάμψη, εφόσον τα δοκίμια δεν ξεπερνούσαν τα 3 cm σε μήκος.

Παραθέτονται τα αποτελέσματα από τις υψηλότερες τιμές αντοχής που μετρήθηκαν για κάθε σύνθετο υλικό σε διαγράμματα, με σκοπό την πιο παραστατική τους απεικόνιση και τον καλύτερο σχολιασμό των αποτελεσμάτων.

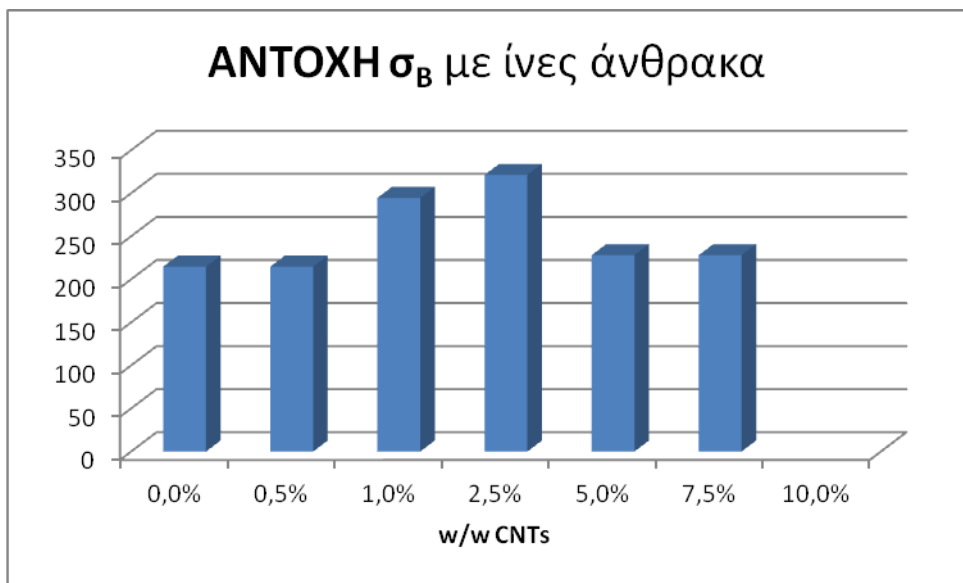
A. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΜΨΗΣ ΚΑΙ ΔΙΑΤΜΗΣΗΣ ΓΙΑ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΝΕΟΛΑΚΗΣ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΜΕ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ



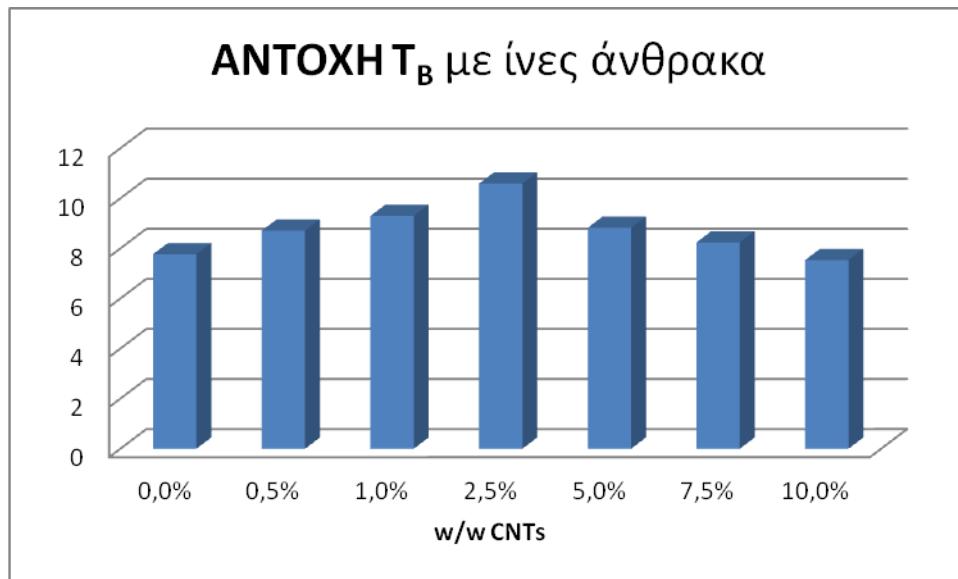
Σχήμα 10. Αντοχή σε κάμψη συνθέτων υλικών νεολάκης, νανοσωλήνων άνθρακα, ινών άνθρακα συναρτήσει της % w/w περιεκτικότητάς τους σε CNTs



Σχήμα 11. Αντοχή σε διάτμηση συνθέτων υλικών νεολάκης, νανοσωλήνων άνθρακα, ιών άνθρακα συναρτήσει της % w/w περιεκτικότητάς τους σε CNTs



Σχήμα 12. Αντοχή σε κάμψη συνθέτων υλικών νεολάκης, νανοσωλήνων άνθρακα, ιών άνθρακα συναρτήσει της % w/w περιεκτικότητάς τους σε CNTs



Σχήμα 13. Αντοχή σε διάτμηση συνθέτων υλικών νεολάκης, νανοσωλήνων άνθρακα, ινών άνθρακα συναρτήσει της % w/w περιεκτικότητάς τους σε CNTs

Στα παραπάνω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων που πάρθηκαν για τα σύνθετα νεολάκης που κατασκευάστηκαν με πρόσθετο νανοσωλήνες άνθρακα σε διαφορές περιεκτικότητες κατά βάρος, αλλά και με ίνες άνθρακα σε σταθερό ποσοστό, 15 % v/v.

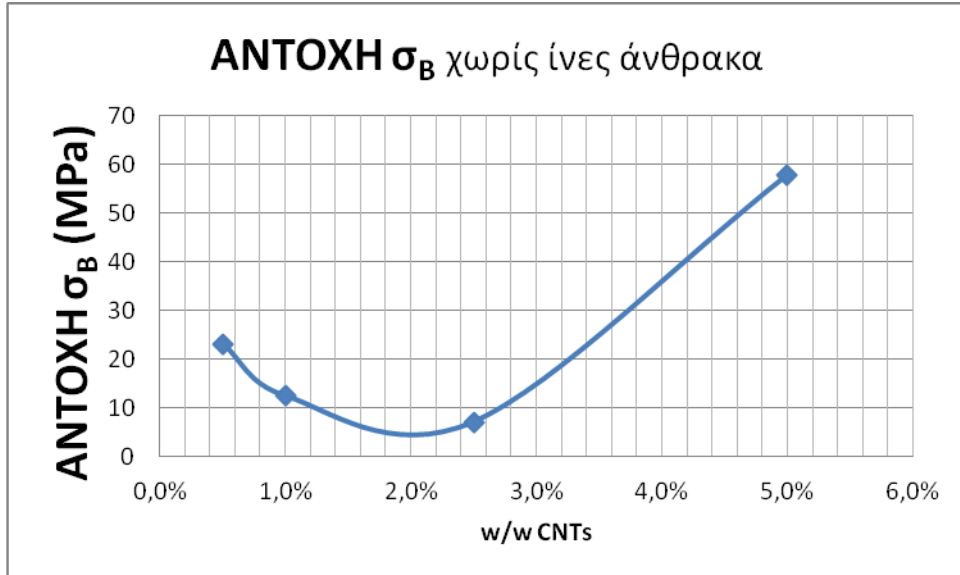
Είναι σαφές ότι με προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα αυξάνεται η αντοχή σε κάμψη και διάτμηση, σε σχέση με το σύνθετο υλικό μήτρας νεολάκης – ινών άνθρακα. Η μεγαλύτερη αύξηση παρατηρείται σε ποσοστό 1-2,5 % w/w CNT. Η μέγιστη τιμή των μηχανικών αντοχών για τα δοκίμια που παράχθηκαν, βρίσκεται στην τιμή των 2,5% w/w νανοσωλήνων άνθρακα. Ο μηχανισμός δράσης των νανοσωλήνων άνθρακα είναι πιθανό ο εξής: Στην ρητίνη νεολάκη καλύπτονται οι κενοί χώροι από τους νανοσωλήνες και έτσι δημιουργείται η βέλτιστη γεωμετρία ανάμεσα σε ρητίνη και ίνες άνθρακα.

Για μεγαλύτερα ποσοστά του 2,5 % w/w CNTs, εμφανίζεται, μια σαφής μείωση των μηχανικών αντοχών, όσο συνεχίζουμε και αυξάνουμε την περιεκτικότητα των νανοσωλήνων. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην ασυνέχεια που δημιουργείται μικροσκοπικά στο σύνθετο υλικό. Η παρουσία τριών υλικών στο τελικό σύνθετο, δημιουργεί ούτως ή άλλως πολλαπλές διεπιφάνειες ανάμεσά τους. Οι διεπιφάνειες μειώνουν τις μηχανικές αντοχές του τελικού σύνθετου, ειδικά από ένα συγκεκριμένο ποσοστό και άνω, όπου χάνεται η σύνδεση που προσφέρει η μήτρα νεολάκης στα μέσα ενίσχυσης (νανοσωλήνες – ίνες άνθρακα). Έτσι γίνεται το υλικό ψαθυρό. Αυτό αποτυπώνεται και στις μηχανικές αντοχές του σύμφωνα με τις μετρήσεις.

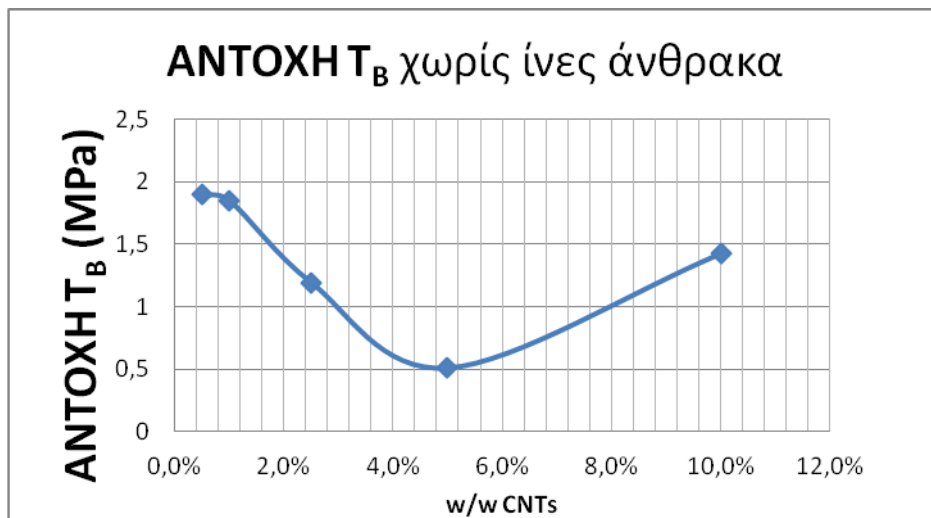
Συγκεντρωτικά, η αντοχή σε κάμψη και διάτμηση των συνθέτων υλικών με νανοσωλήνες άνθρακα – ίνες άνθρακα είναι πολύ υψηλότερες από την αντίστοιχη

των συνθέτων νεολάκης με ίνες άνθρακα. Τα σύνθετα υλικά νεολάκης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα με ποσοστό 2,5 % w/w εμφανίζουν τις βέλτιστες αντοχές σε κάμψη και διάτμηση σχετικά με τα σύνθετα νεολάκης– ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα, σε περιεκτικότητες από 0,5 έως 10% w/w CNT..

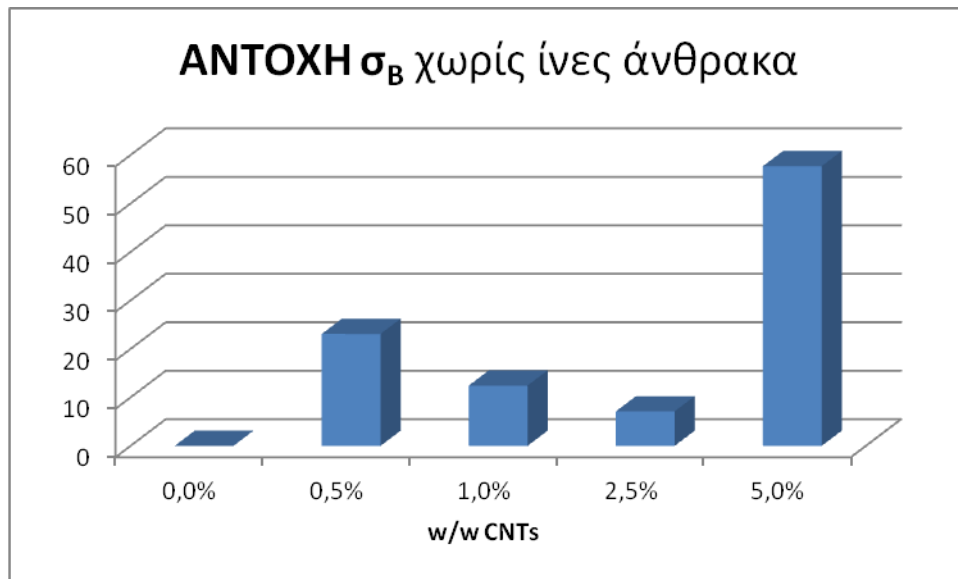
Β. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΜΨΗΣ ΚΑΙ ΔΙΑΤΜΗΣΗΣ ΓΙΑ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΝΕΟΛΑΚΗΣ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΧΩΡΙΣ ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ



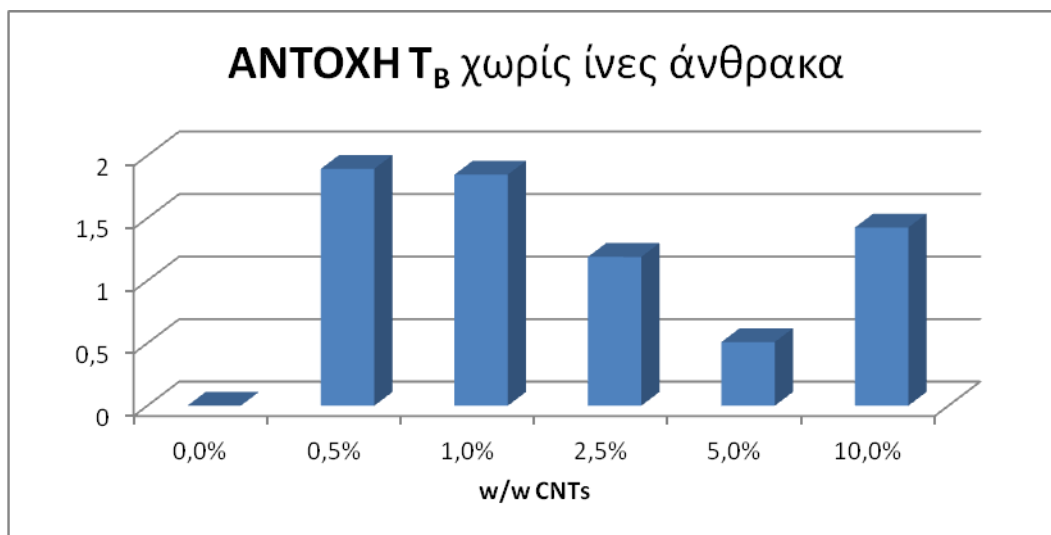
Σχήμα 14 Αντοχή σε κάμψη συνθέτων υλικών νεολάκης, νανοσωλήνων άνθρακα χωρίς ίνες άνθρακα συναρτήσει της % w/w περιεκτικότητάς τους σε CNTs



Σχήμα 15. Αντοχή σε διάτμηση συνθέτων υλικών νεολάκης, νανοσωλήνων άνθρακα χωρίς ίνες άνθρακα συναρτήσει της % w/w περιεκτικότητάς τους σε CNTs



Σχήμα 16. Αντοχή σε κάμψη συνθέτων υλικών νεολάκης, νανοσωλήνων άνθρακα χωρίς ίνες άνθρακα συναρτήσει της % w/w περιεκτικότητάς τους σε CNTs

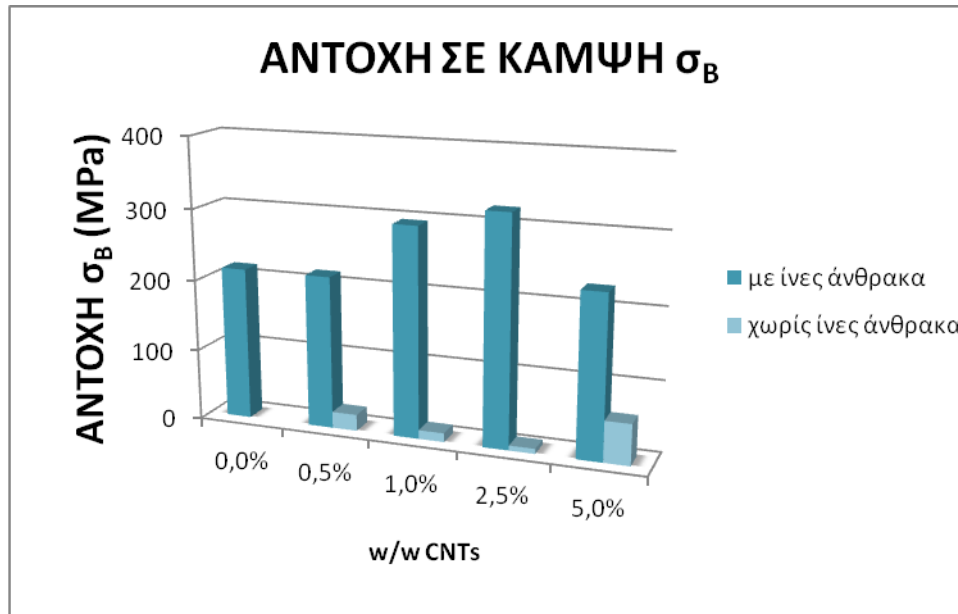


Σχήμα 17. Αντοχή σε διάτμηση συνθέτων υλικών νεολάκης, νανοσωλήνων άνθρακα χωρίς ίνες άνθρακα συναρτήσει της % w/w περιεκτικότητάς τους σε CNTs

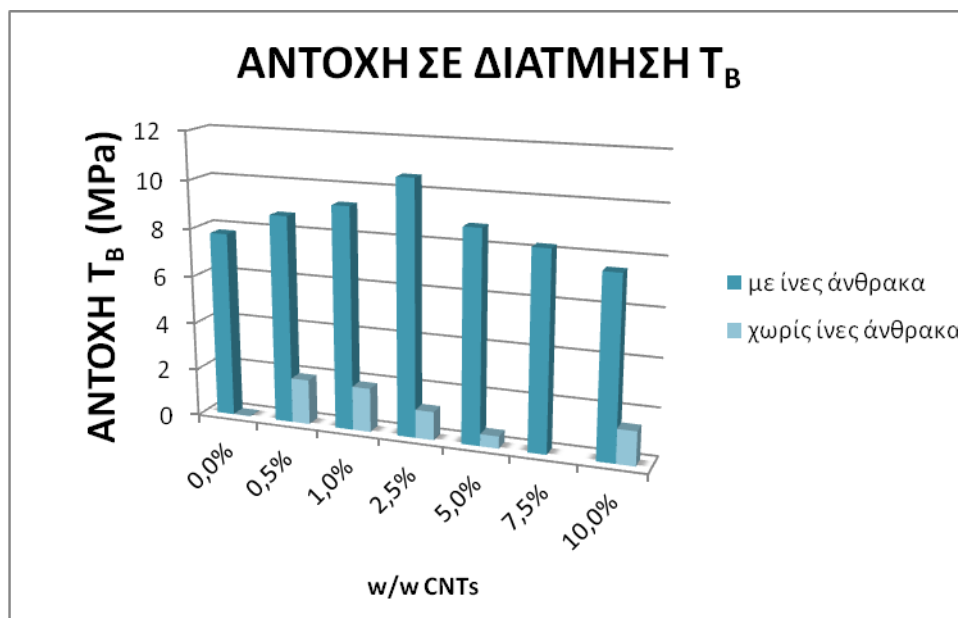
Τα παραπάνω διαγράμματα απεικονίζουν τις μηχανικές ιδιότητες δοκιμίων που κατασκευάστηκαν από πολυμερική μήτρα νεολάκης με πρόσθετα μόνο νανοσωλήνες άνθρακα, χωρίς ίνες άνθρακα.

Η αντοχή σε κάμψη των συνθέτων υλικών με νανοσωλήνες άνθρακα είναι πολύ υψηλότερες από αυτές της ξεχωριστής σκληρυμένης μήτρας. Θεωρώντας ως αρχικό σύνθετο υλικό αυτό με νανοσωλήνες άνθρακα 0,5 % w/w παρατηρείται αύξηση της αντοχής σε κάμψη κατά 360 % για το σύνθετο υλικό με 5 % w/w νανοσωλήνες άνθρακα. Η αντοχή σε διάτμηση για τα σύνθετα υλικά με νανοσωλήνες άνθρακα είναι ασυγκρίτως υψηλότερη σε σχέση με αυτή της ξεχωριστής σκληρυμένης ρητίνης. Συγκρίνοντας την αντοχή σε διάτμηση του σύνθετου υλικού με 0,5 % CNT με τα υπόλοιπα σύνθετα υλικά παρατηρείται μείωση, η οποία ανέρχεται σε 24,7 % για το σύνθετο υλικό με 10 % CNT.

**Γ. ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΜΨΗΣ ΚΑΙ ΔΙΑΤΜΗΣΗΣ ΓΙΑ ΣΥΝΘΕΤΑ
ΥΛΙΚΑ ΝΕΟΛΑΚΗΣ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΜΕ Ή ΧΩΡΙΣ ΙΝΕΣ
ΑΝΘΡΑΚΑ**



Σχήμα 18. Συγκριτικό διάγραμμα αντοχής σε κάμψη συνθέτων υλικών νεολάκης - νανοσωλήνων άνθρακα χωρίς ίνες άνθρακα με σύνθετα υλικά νεολάκης – νανοσωλήνων άνθρακα-ινών άνθρακα



Σχήμα 19. Συγκριτικό διάγραμμα αντοχής σε διάτμηση συνθέτων υλικών νεολάκης - νανοσωλήνων άνθρακα χωρίς ίνες άνθρακα με σύνθετα υλικά νεολάκης – νανοσωλήνων άνθρακα-ινών άνθρακα

Όπως φαίνεται στα Σχήματα 18 και 19, οι τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων των συνθέτων νεολάκης – νανοσωλήνων άνθρακα είναι πολύ μικρότερες σε σχέση με τα σύνθετα που περιείχαν και ίνες άνθρακα.

Επομένως μπορούμε να καταλήξουμε στο εξής συμπέρασμα, ότι το ποσοστό 2,5 % w/w νανοσωλήνων άνθρακα παρουσιάζει τις βέλτιστες μηχανικές αντοχές των σύνθετων υλικών που περιέχουν ίνες άνθρακα, όμως αν θέλουμε να βελτιώσουμε τις μηχανικές αντοχές ενός σύνθετου υλικού μήτρας νεολάκης μόνο με πρόσθετο νανοσωλήνων άνθρακα, θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε μεγαλύτερο ποσοστό από 5% w/w.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7ο

ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

7.1. ΜΕΘΟΔΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΜΕ ΣΥΝΕΧΕΣ ΡΕΥΜΑ

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

$$R = \frac{V}{I}$$

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

$$\sigma = \frac{1}{R}$$

Η ηλεκτρική αντίσταση των διαφόρων υλικών κυμαίνεται σε μια περιοχή τιμών λόγω των διαφορετικών φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των υλικών αυτών. Προκειμένου, λοιπόν, να μειωθούν τα σφάλματα στις μετρήσεις είναι απαραίτητο, η αντίσταση να μετράται με διαφορετικές τεχνικές. Στο παρακάτω Σχήμα (Σχήμα 20) παρουσιάζονται οι περιοχές μέτρησης των σημαντικότερων τεχνικών μέτρησης αντιστάσεων [1,2]:

Περιοχή μέτρησης (Ω)	10^{-3}	10^0	10^3	10^6	10^9	10^{12}	10^{15}	10^{18}	
Μέθοδοι μέτρησης	Γέφυρα Thomson								
	Γέφυρα Wheatstone								
	Μετρήσεις ρεύματος - τάσης								
	Ποτενσιοστατικές μετρήσεις								
							Στατικές μετρήσεις		

Σχήμα 20. Μέθοδοι μέτρησης ηλεκτρικής αντίστασης

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

Ειδική αντίσταση διέλευσης

Η ειδική αντίσταση διέλευσης δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$P = \frac{V \times A}{I \times h}$$

όπου A είναι η επιφάνεια μέτρησης και h είναι η απόσταση των ηλεκτροδίων.

Στην ηλεκτροτεχνία για την ειδική αντίσταση υπάρχουν δύο διαφορετικές μονάδες μέτρησης. Στους μεταλλικούς αγωγούς η μονάδα μέτρησης που χρησιμοποιείται είναι:

$$\rho = \frac{\text{αντίσταση} \times \text{διατομή}}{\text{μήκος}}$$

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

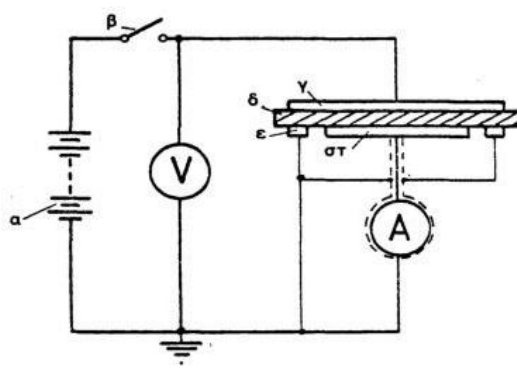
$$\rho_D = \frac{\text{αντίσταση} \times \text{επιφάνεια}}{\text{απόσταση ηλεκτροδίων}}$$

Επομένως η ειδική αγωγιμότητα σ ισούται με το αντίστροφο της ειδικής αντίστασης ρ_D και μετριέται σε μονάδες $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ή S/cm [19].

Αντίσταση επιφάνειας

Όταν η μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης γίνεται στην επιφάνεια του μετρούμενου υλικού τότε η αναφερόμενη αντίσταση είναι η επιφανειακή. Η επιφανειακή αντίσταση δίνεται από τον παρακάτω τύπο[19]:

$$\rho = \frac{\text{επιφανειακή αντίσταση} \times \text{πλάτος ηλεκτροδίων}}{\text{απόσταση ηλεκτροδίων}}$$



Σχήμα 21. Αρχή μέτρησης της αντίστασης διέλευσης

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

Μέθοδος μέτρησης ειδικής αντίστασης

Γενικά δύο είναι οι μέθοδοι ειδικής αντίστασης, η μέθοδος των δύο και των τεσσάρων ακροδεκτών. Για την συγκεκριμένη διπλωματικά διατριβή επιλέχθηκε η μέθοδος των δύο σημείων εφόσον η γεωμετρία του δοκιμίου και οι διαστάσεις του ήταν γνωστές.

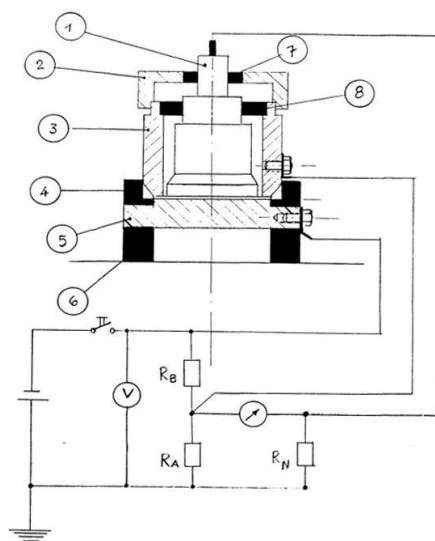
Μέθοδος των δύο ακροδεκτών

Η συσκευή μέτρησης της αντίστασης αυτής αποτελείται από:

1. Ηλεκτρόδιο προστατευόμενο από τις ηλεκτρικές επιδράσεις του περιβάλλοντος, κατασκευασμένο από βηρύλλιο
2. Προστατευτικό κάλυμμα από ορείχαλκο
3. Προστατευτικό ηλεκτρόδιο από ορείχαλκο για την ηλεκτρική προστασία του κυρίως ηλεκτροδίου
4. Δακτύλιο οδήγησης του προστατευτικού ηλεκτροδίου από μονωτικό υλικό
5. Απροστάτευτο ηλεκτρόδιο από βηρύλλιο
6. Στηρίγματα από μονωτικό υλικό
7. Δακτύλιος οδήγησης από μονωτικό υλικό
8. Δακτύλιος οδήγησης από τεφλόν

Ο τρόπος συνδεσμολογίας με τη γέφυρα Wheatstone απεικονίζεται στην Σχήμα 22. Αν η R_x , η αντίσταση διέλευσης του αγώγιμου υλικού (μέσω του ηλεκτροδίου), τότε ισχύει ότι:

$$R_x = R_B \times \frac{R_N}{R_A}$$



Σχήμα 22. Συσκευή μέτρησης αντίστασης διέλευσης δύο ακροδεκτών με τη γέφυρα Wheatstone

Στις μετρήσεις με τη γέφυρα Wheatstone πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τα παρακάτω:

1. Οι αντιστάσεις R_A , R_B , R_N πρέπει να είναι μεγαλύτερες από την άγνωστη αντίσταση
2. Η αντίσταση R_B μεταβάλλεται στην περιοχή των δεκαδικών βαθμίδων
3. Η αντίσταση R_A μεταβάλλεται προς εξισορρόπηση (το γαλβανόμετρο δείχνει 0) σε μικρή περιοχή αντίστασης ($R_B/R_A = 1000/10, 100/1, 10/1$ κ.λ.π.)
4. Η αντίσταση R_N παραμένει μεταβλητή κατά τη διάρκεια της μέτρησης

5. Σύμφωνα με τα διεθνή πρότυπα, η τάση V που εφαρμόζεται πρέπει να είναι της τάξης των 100 V. Αυτό βέβαια, εφόσον είναι επιτρεπτό από τη γέφυρα και εφόσον οι αντιστάσεις αντέχουν τη ροή του ρεύματος που θα δημιουργηθεί.

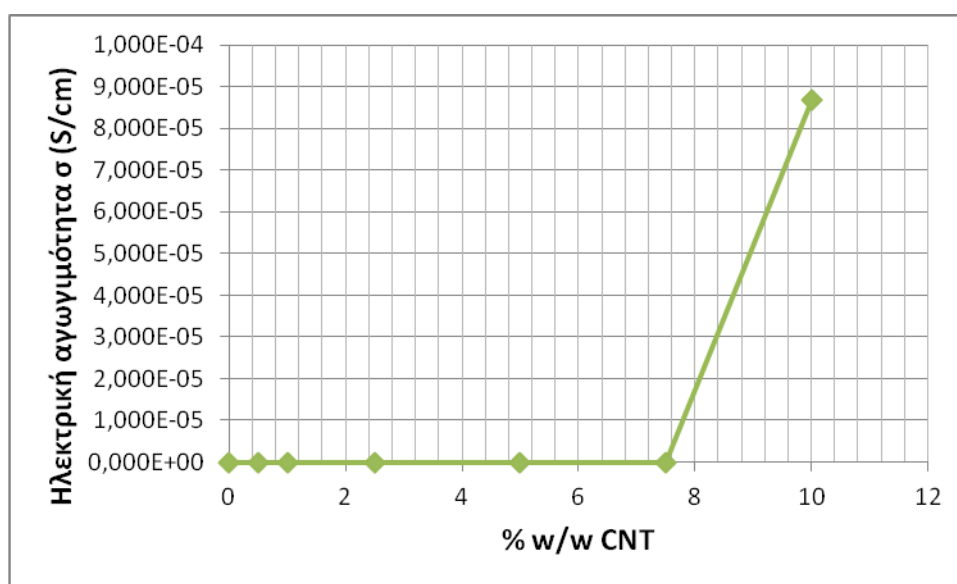
7.2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται οι μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας για τα σύνθετα υλικά N-CF15, N-CNT0,5-CF15, N-CNT1-CF15, N-CNT2,5-CF15, N-CNT5-CF15, N-CNT7,5-CF15 και N-CNT10-CF15.

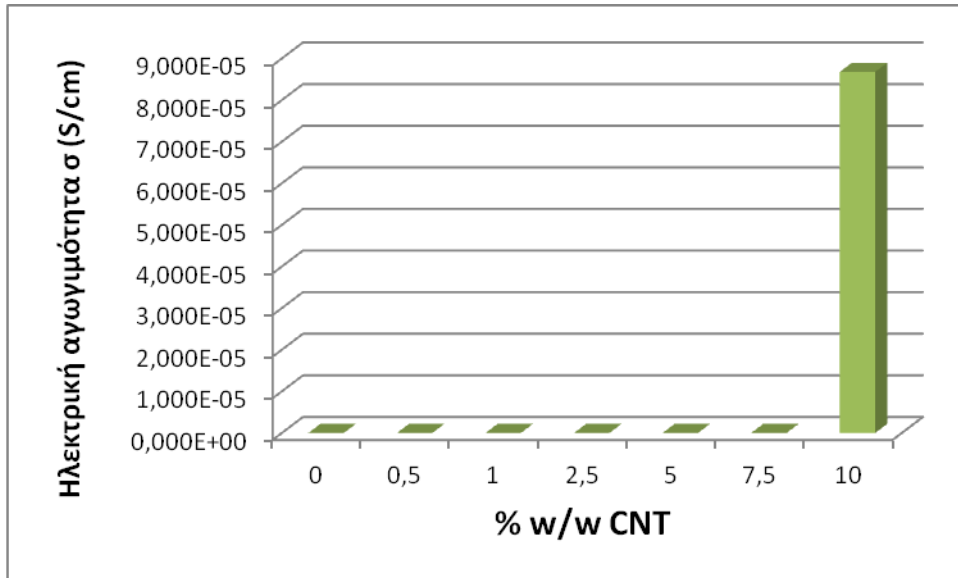
Πίνακας 7. Μετρήσεις Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας

ΚΩΔΙΚΟΣ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ	CNT (% w/w)	σ (S/cm)	LOG(σ)
N-CF15	0	2,361E-09	-8,62689
N-CNT0.5-CF15	0,5	3,148E-09	-8,50196
N-CNT1-CF15	1	3,148E-09	-8,50196
N-CNT2.5-CF15	2,5	3,148E-09	-8,50196
N-CNT5-CF15	5	7,165E-09	-8,14479
N-CNT7.5-CF15	7,5	9,398E-09	-8,02694
N-CNT10-CF15	10	8,676E-05	-4,06166

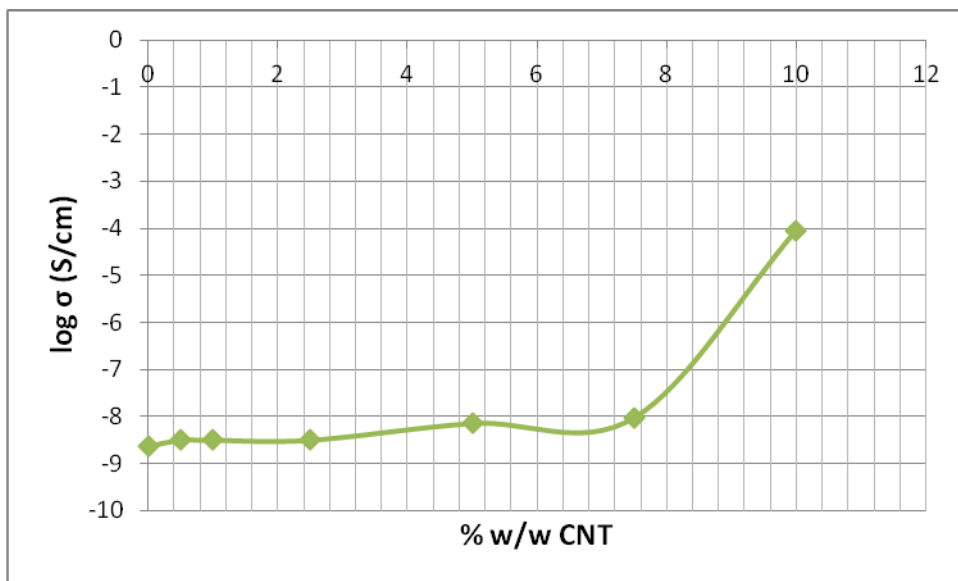
Σύμφωνα με τις παραπάνω μετρήσεις, κατασκευάζονται τα διαγράμματα (βλ. Σχήματα 23-26) ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναρτήσει της % w/w περιεκτικότητας του συνθέτου σε νανοσωλήνες άνθρακα, για να γίνει πιο εύκολη η εξαγωγή συμπερασμάτων για την συνεισφορά των CNTs στην συνολική αγωγιμότητα του συνθέτου.



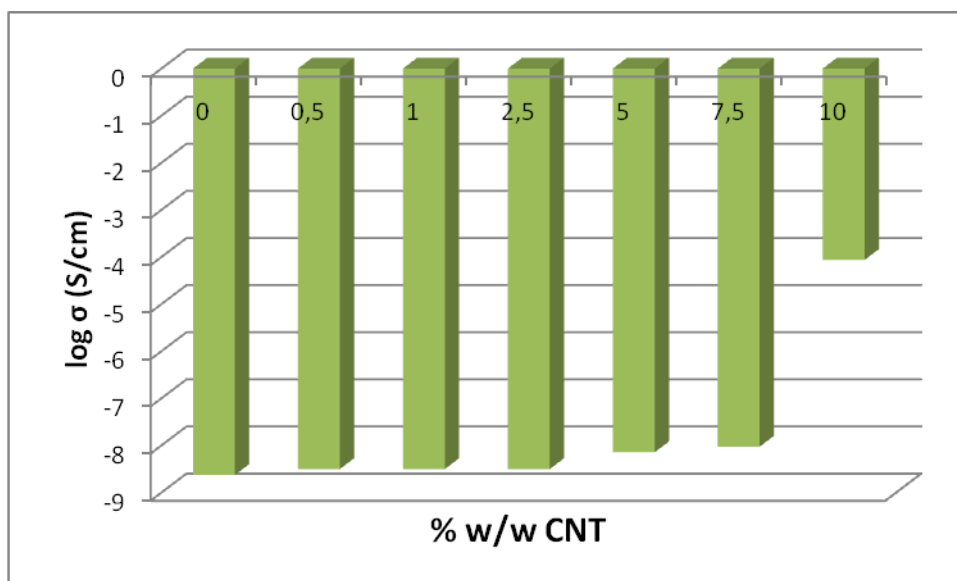
Σχήμα 23. Ηλεκτρική αγωγιμότητα συνθέτων υλικών νεολάκης, νανοσωλήνων άνθρακα, ιών άνθρακα συναρτήσει της % w/w περιεκτικότητάς τους σε CNTs



Σχήμα 24. Ηλεκτρική αγωγιμότητα συνθέτων υλικών νεολάκης, νανοσωλήνων άνθρακα, ιών άνθρακα συναρτήσει της % w/w περιεκτικότητάς τους σε CNTs



Σχήμα 25. Λογάριθμος ηλεκτρικής αγωγιμότητας συνθέτων υλικών νεολάκης, νανοσωλήνων άνθρακα, ιών άνθρακα συναρτήσει της % w/w περιεκτικότητάς τους σε CNTs



Σχήμα 26. Λογάριθμος ηλεκτρικής αγωγιμότητας συνθέτων υλικών νεολάκης, νανοσωλήνων άνθρακα, ινών άνθρακα συναρτήσει της % w/w περιεκτικότητάς τους σε CNTs

Από τα διαγράμματα αυτά γίνεται κατανοητό πως για περιεκτικότητες μικρότερες του 7.5% w/w νανοσωλήνων άνθρακα η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι της τάξης του 10^{-9} , ενώ για περιεκτικότητα 10% w/w νανοσωλήνων άνθρακα, η αγωγιμότητα που μετρήθηκε είναι της τάξης του 10^{-5} .

Δηλαδή σε μικρά ποσοστά νανοσωλήνων άνθρακα, η αγωγιμότητα είναι αρκετά μικρή, ίση με την αγωγιμότητα του συνθέτου υλικού χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα, άρα συμπεραίνεται πως το σύνθετο υλικό παραμένει μονωτής (η νεολάκη ως πολυμερική μήτρα είναι ηλεκτρικός μονωτής), ενώ από ένα ποσοστό και πάνω η αγωγιμότητα αυξάνει απότομα. Το ποσοστό αυτό αποτελεί το κατώφλι αγωγιμότητας του συνθέτου υλικού.

Αυτό μπορεί εύκολα να εξηγηθεί αν κατανοήσουμε αρχικά ότι στο σύνθετο υλικό που κατασκευάσαμε οι ίνες άνθρακα και οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι τα μόνα υλικά που μπορούν να μεταφέρουν ηλεκτρικό φορτίο.

Η απότομη αύξηση είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας γεφυρών μεταφοράς ηλεκτρικού ρεύματος από την μήτρα του συνθέτου υλικού μέσω των νανοσωλήνων άνθρακα προς τις αγώγιμες ίνες άνθρακα. Συμπεράνουμε λοιπόν, ότι δημιουργούνται αγώγιμοι δρόμοι μέσα στην μήτρα – μονωτή, με την προσθήκη 10% w/w CNTs, και το σύνθετο υλικό αποκτά αγωγιμότητα ημιαγωγού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8ο

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ

8.1. ΓΕΝΙΚΗ ΑΡΧΗ

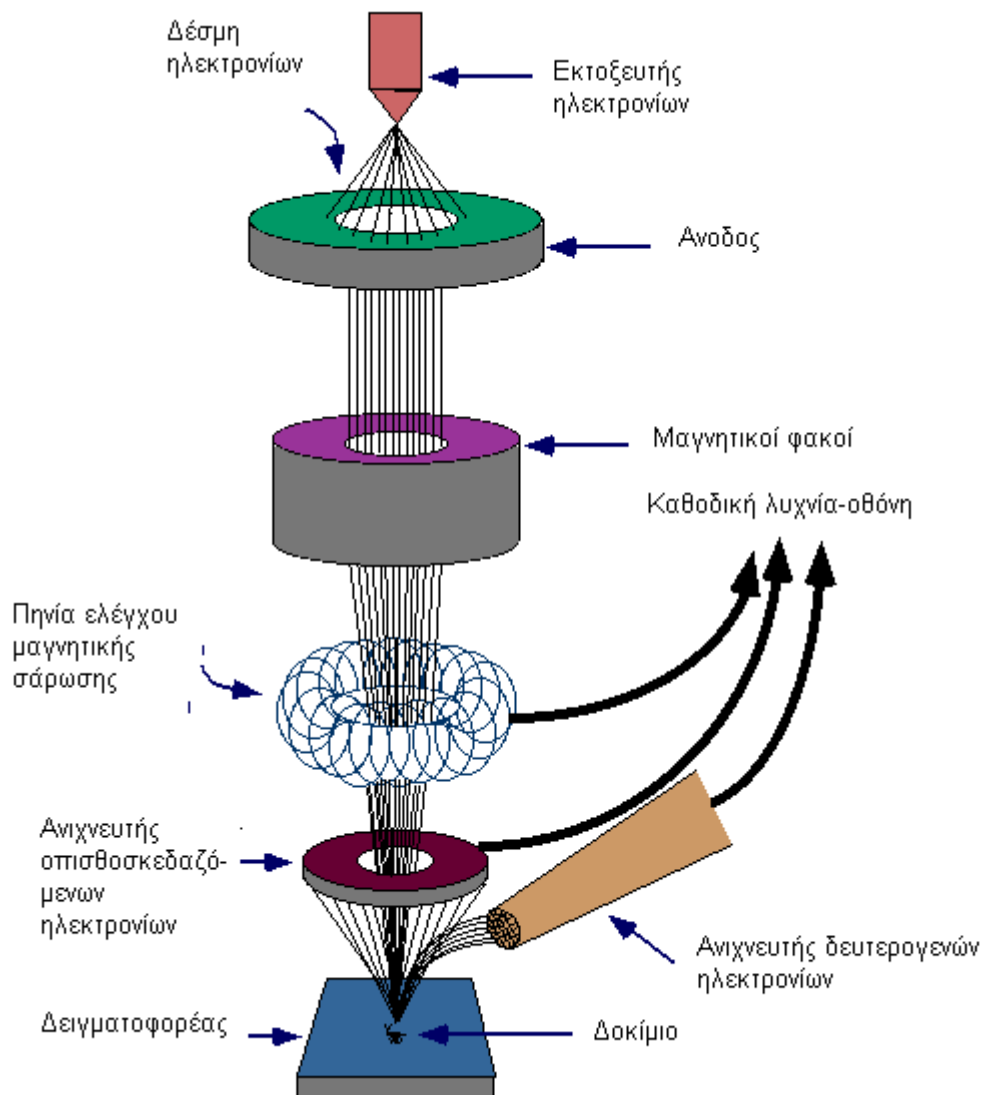
Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών.

Η ικανότητα των οπτικών μικροσκοπιών περιορίζεται λόγω της φύσης του φωτός σε επίπεδα μεγεθύνσεων έως 1000x και σε διακριτική ικανότητα έως 0.2 μm. Στις αρχές της δεκαετίας του '30 υπήρχε ήδη η ανάγκη για εξέταση του εσωτερικού του κυττάρου (πυρήνας, μιτοχόνδρια κλπ.) που απαιτούσε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες του 10,000x. Η απαίτηση αυτή οδήγησε στην ανακάλυψη και εφαρμογή των ηλεκτρονικών μικροσκοπιών. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης ή διαπερατότητας (TEM, Transmission Electron Microscope) ήταν το πρώτο είδος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου και στη συνέχεια ακολούθησε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscope).

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίον αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπομένων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διείσδυσης.

8.2. ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που απαρτίζουν το μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα ανίχνευσης και τέλος το σύστημα κενού (Σχήμα 27)



Σχήμα 27. Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

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

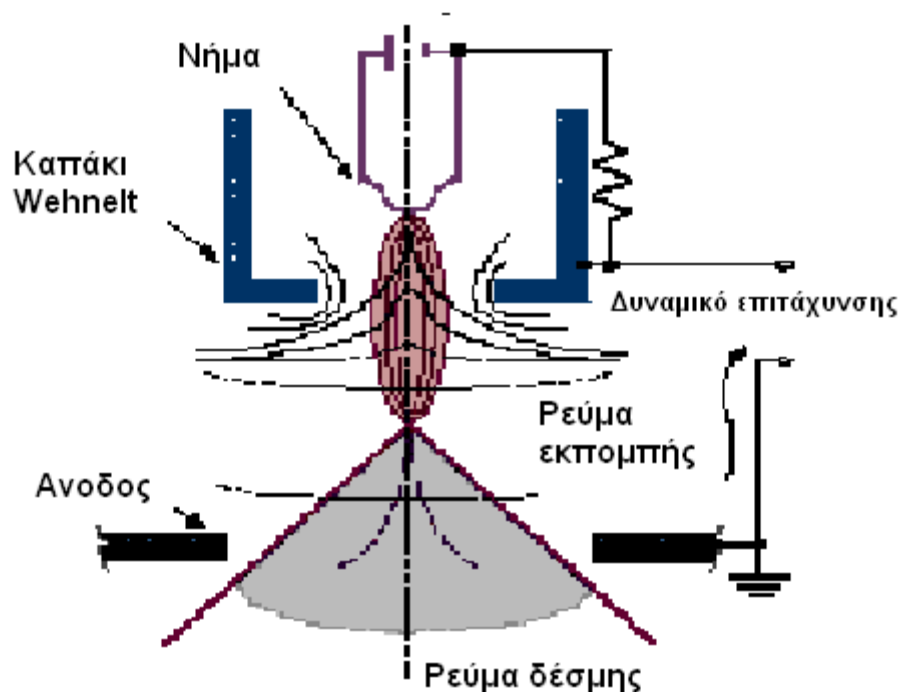
Τα παραπάνω στάδια ισχύουν για όλους τους τύπους ηλεκτρονικών μικροσκοπίων. Στη συνέχεια θα αναφερθούμε με περισσότερες λεπτομέρειες σε αυτά.

Πηγή ηλεκτρονίων

Τα ηλεκτρόνια παράγονται συνήθως από νήμα βολφραμίου, το οποίο λειτουργεί σαν κάθοδος. Μέσα από το νήμα περνάει ρεύμα (filament current). Καθώς το ρεύμα αυξάνεται, εκπέμπονται ηλεκτρόνια τα οποία κατευθύνονται προς την άνοδο στην οποία εφαρμόζεται δυναμικό $\sim 0.1-30$ KV (accelerating voltage). Η

άνοδος, που είναι θετική, δημιουργεί ισχυρές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα να κατευθύνει και να επιταχύνει τα ηλεκτρόνια, ελέγχει δηλαδή την ενέργειά τους.

Καθώς αυξάνεται το ρεύμα του νήματος, φθάνει σε ένα σημείο που δεν εκπέμπονται πλέον άλλα ηλεκτρόνια. Αυτή η κατάσταση ονομάζεται κορεσμός του νήματος (filament saturation). Αν το ρεύμα του νήματος αυξηθεί επιπλέον, έχουμε υπερθέρμανση και εξαχνωση του βολφραμίου. Ακόμα όμως και στο σημείο κορεσμού, μέρος του βολφραμίου εξαχνώνεται και γι' αυτό με την πάροδο του χρόνου το νήμα λεπταίνει.



Σχήμα 28 Διάγραμμα εκπομπής δέσμης

Ο αριθμός ηλεκτρονίων στην δέσμη ορίζεται σαν ρεύμα εκπομπής (emission current). Καθορίζεται από την απόσταση ανάμεσα στην άκρη του νήματος (filament tip) και του ανοίγματος που υπάρχει στο διάφραγμα (Wehnelt cap aperture). Όσο πιο κοντά είναι τόσο περισσότερα ηλεκτρόνια έλκονται και τόσο μεγαλύτερο γίνεται το ρεύμα εκπομπής.

Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από την άνοδο και περνούν μέσα από ένα ηλεκτρομαγνητικό φακό συμπύκνωσης (condenser lens) που τα μετατρέπει σε δέσμη (Στάδιο απομεγέθυνσης). Η ισχύς αυτού του φακού καθορίζει την διάμετρο της δέσμης (spot size). Άλλοι ηλεκτρομαγνητικοί φακοί ελέγχουν την εστίαση της δέσμης πάνω στην επιφάνεια του δείγματος.

Σύστημα κενού

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

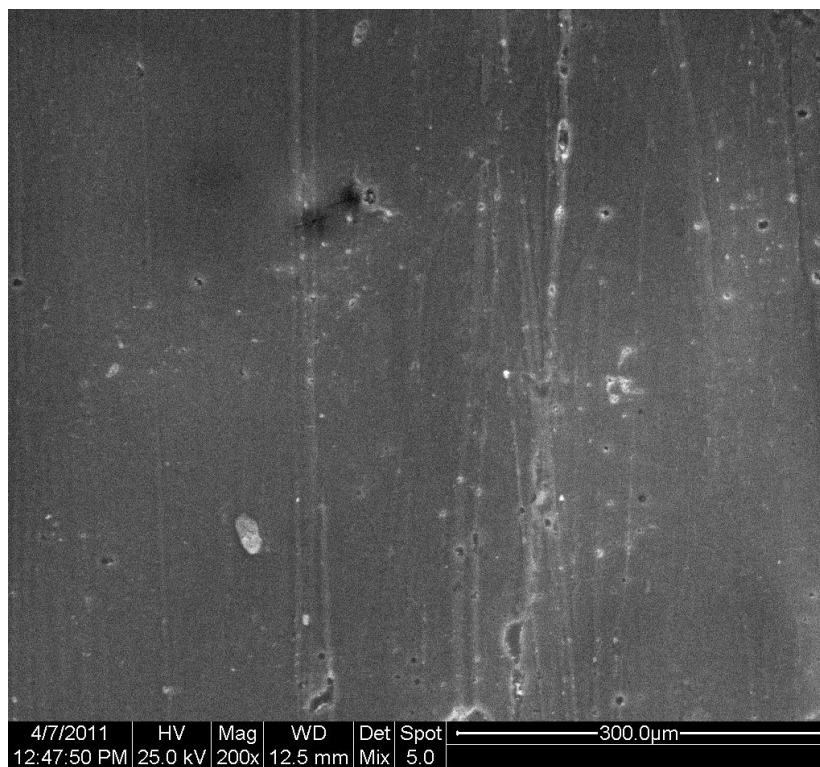
Σύστημα ανίχνευσης

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

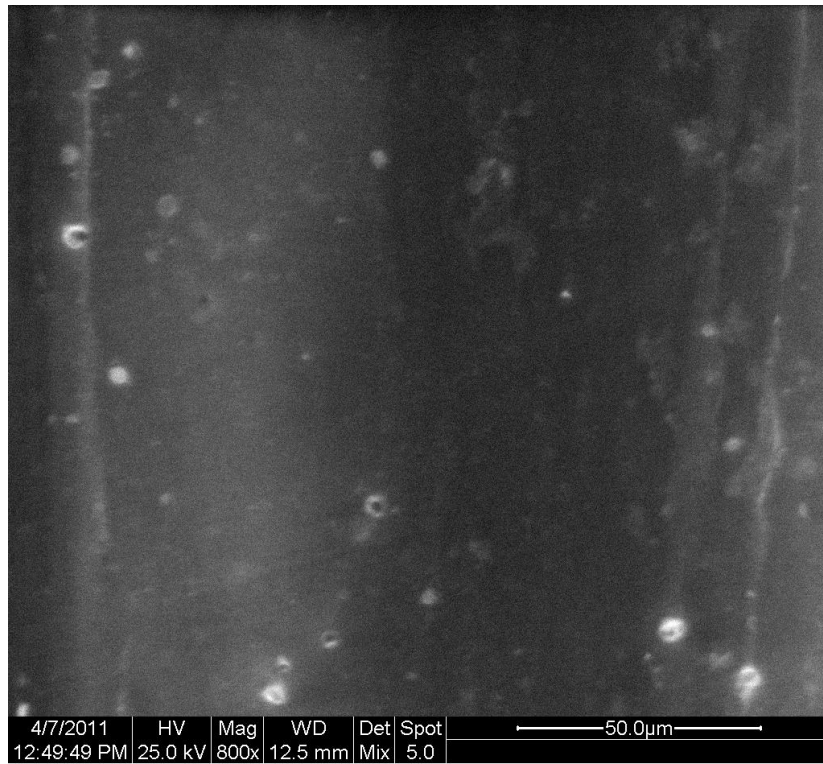
8.3. ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΕΣ ΑΠΟ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ

Τα σύνθετα υλικά που κατασκευάστηκαν μελετήθηκαν με την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης, είτε στην εξωτερική κατά μήκος επιφάνειά τους είτε στην εσωτερική εγκάρσια επιφάνεια τους (στην διατομή των ιών). Παρουσιάζονται οι εικόνες μόνο για σύνθετα με ίνες και νανοσωλήνες άνθρακα (N-CNT1-CF15, N-CNT2,5-CF15, N-CNT5-CF15, N-CNT7,5-CF15).

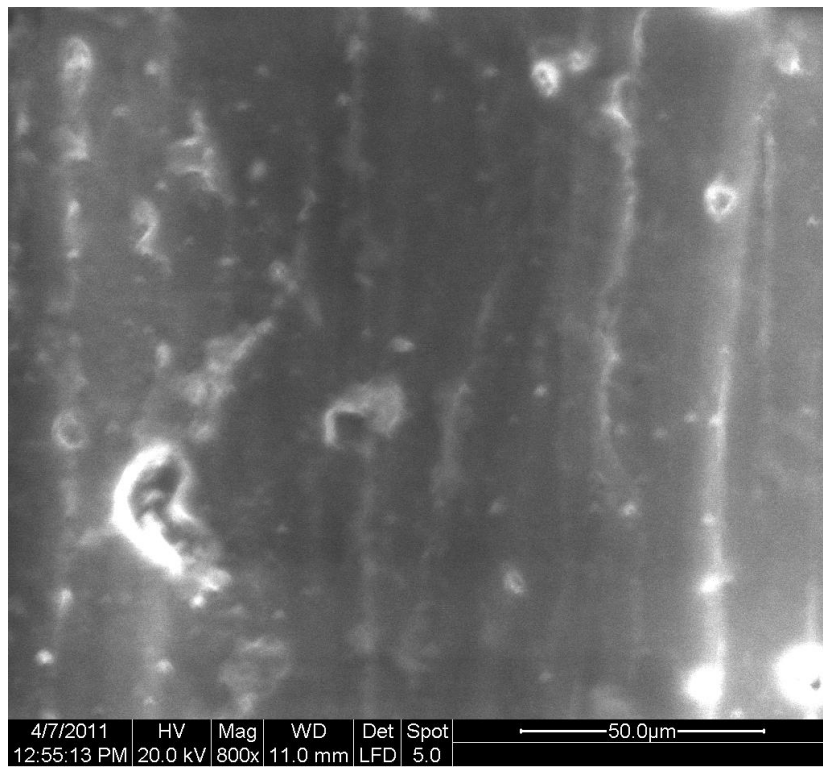
A) Φωτογραφίες από την εξωτερική κατά μήκος επιφάνεια των συνθέτων υλικών N-CNT1-CF15



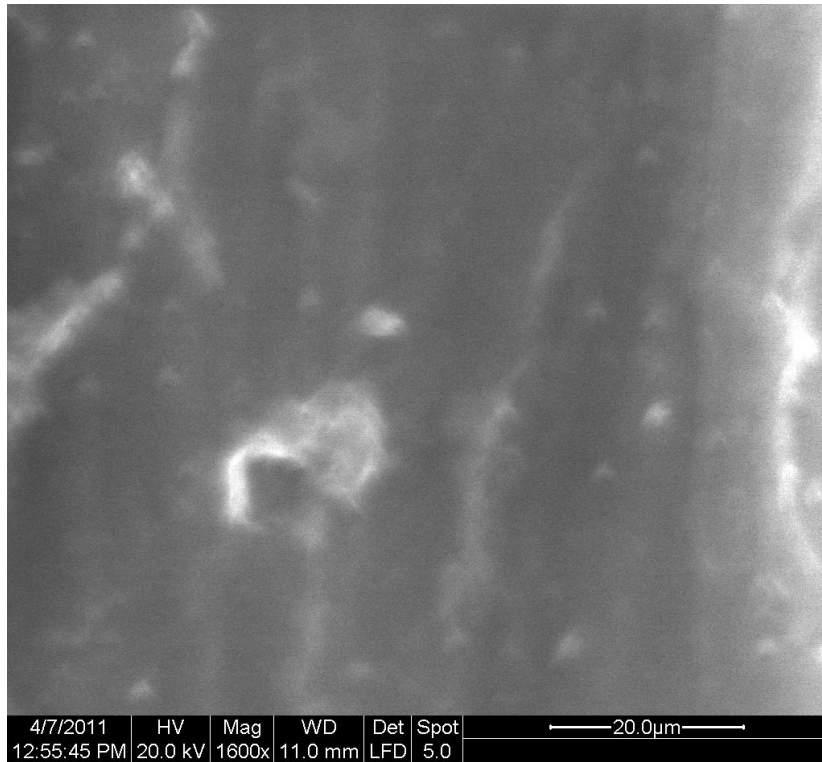
Σχήμα 29. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT1-CF15 (μεγέθυνση x200)



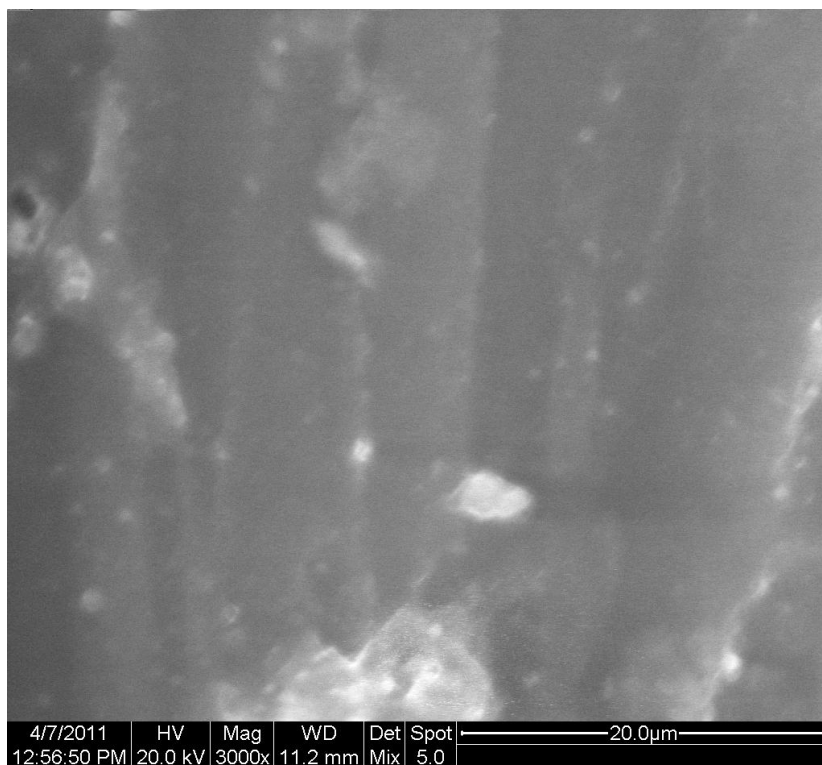
Σχήμα 30. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT1-CF15 (μεγέθυνση x800)



Σχήμα 31. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT1-CF15 (μεγέθυνση x800)

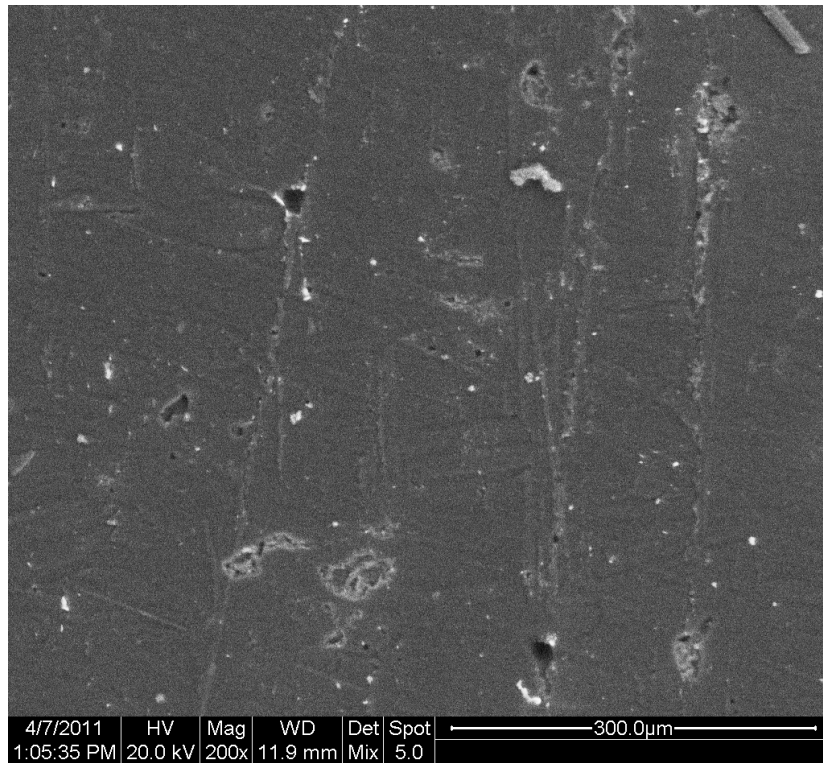


Σχήμα 32. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT1-CF15 (μεγέθυνση x1600)

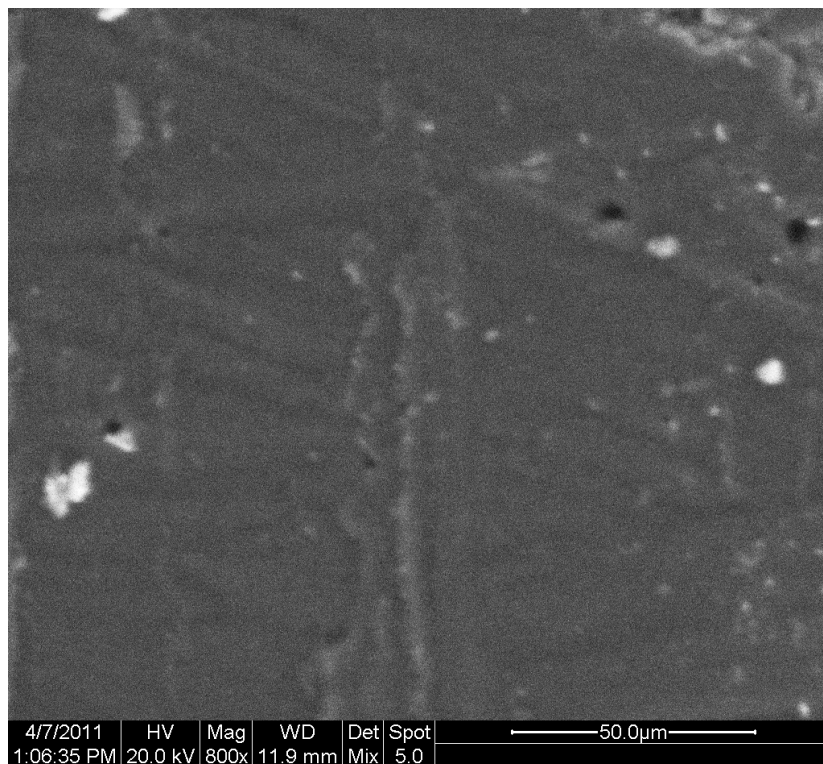


Σχήμα 33. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT1-CF15 (μεγέθυνση x3000)

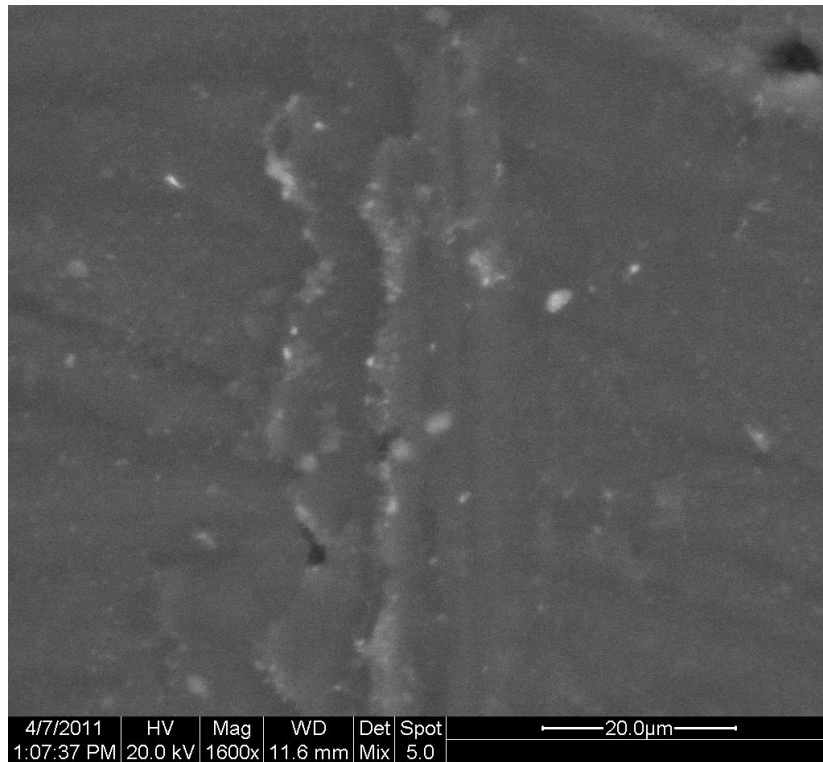
N-CNT2,5-CF15



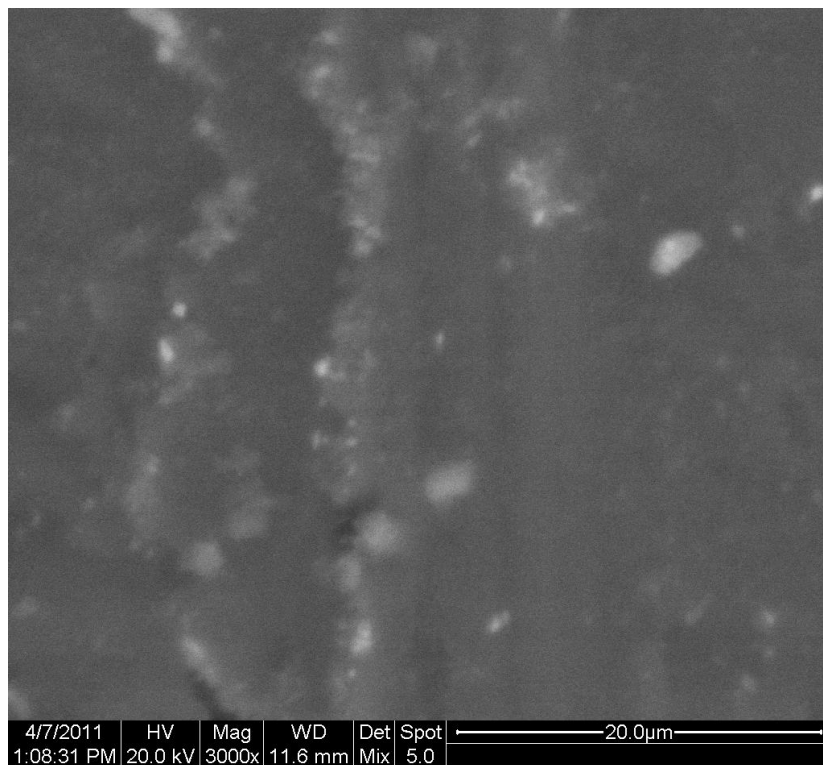
Σχήμα 34. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT2,5-CF15 (μεγέθυνση x200)



Σχήμα 35. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT2,5-CF15 (μεγέθυνση x800)

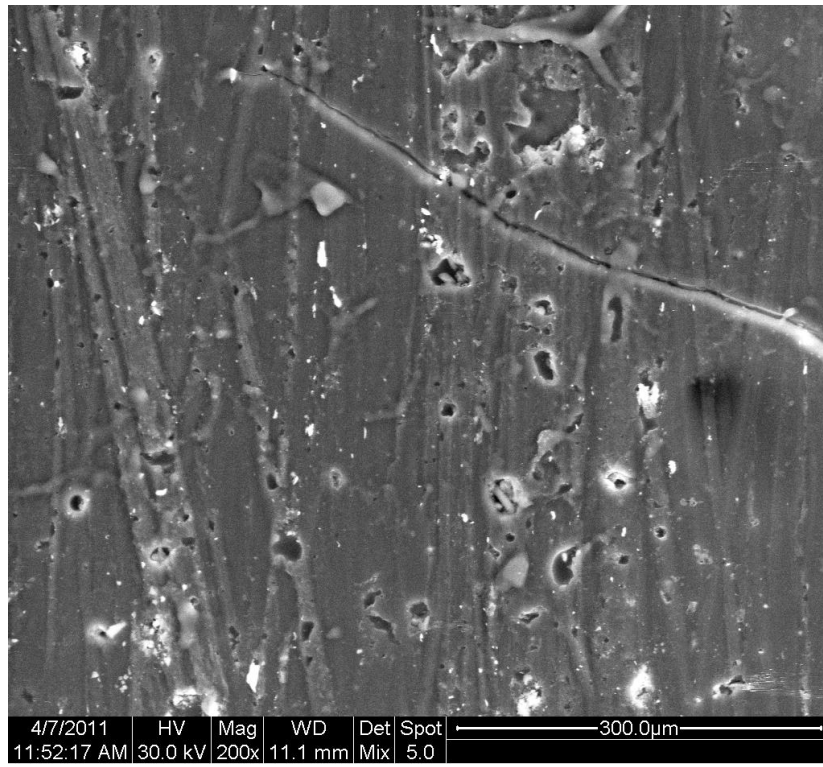


Σχήμα 36. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT2,5-CF15 (μεγέθυνση x1600)

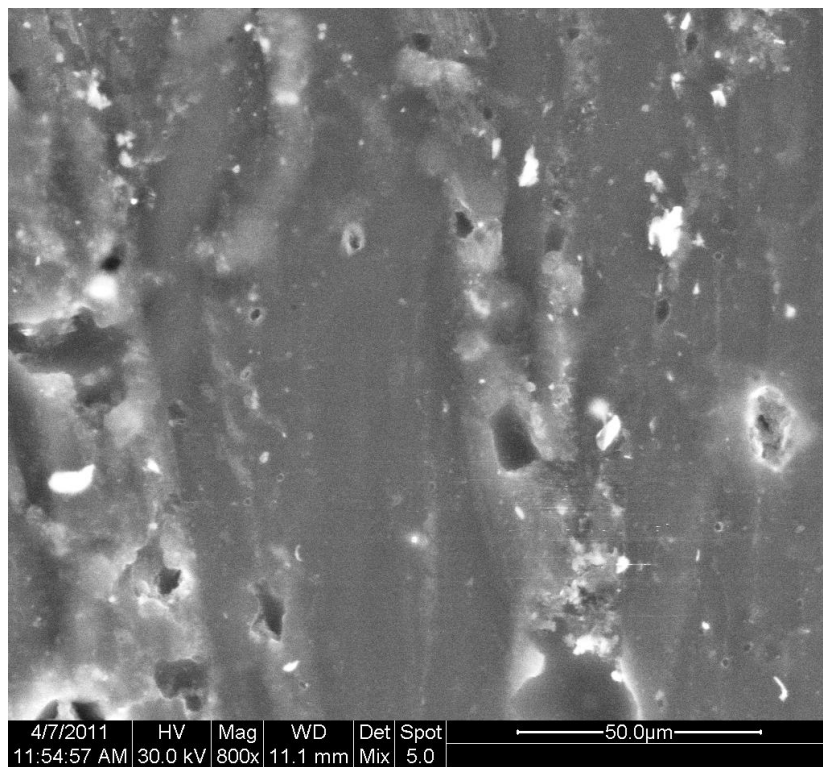


Σχήμα 37. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT2,5-CF15 (μεγέθυνση x3000)

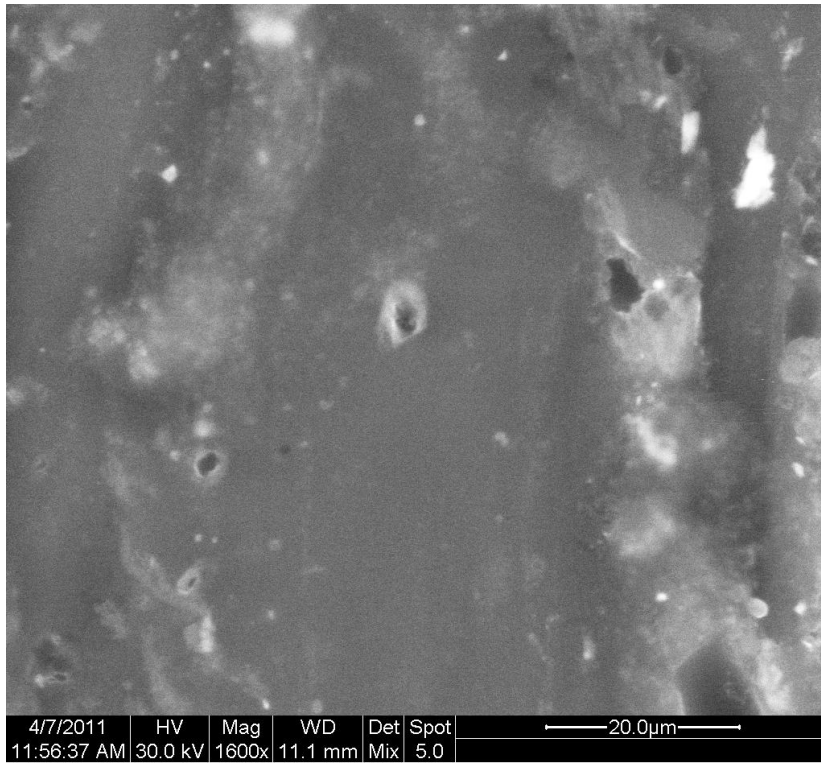
N-CNT5-CF15



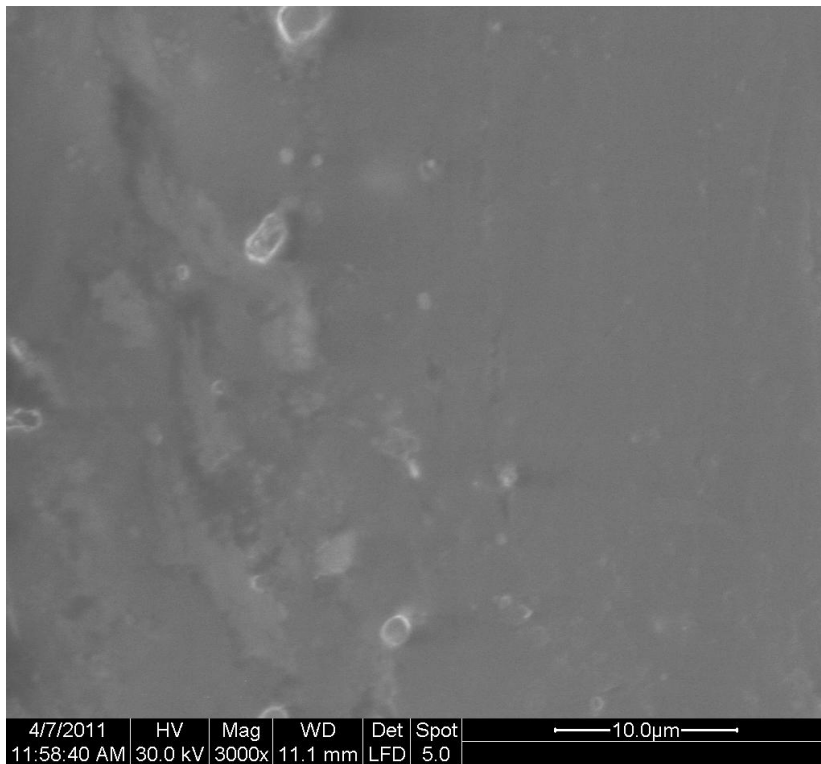
Σχήμα 38. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT5-CF15 (μεγέθυνση x200)



Σχήμα 39. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT5-CF15 (μεγέθυνση x800)

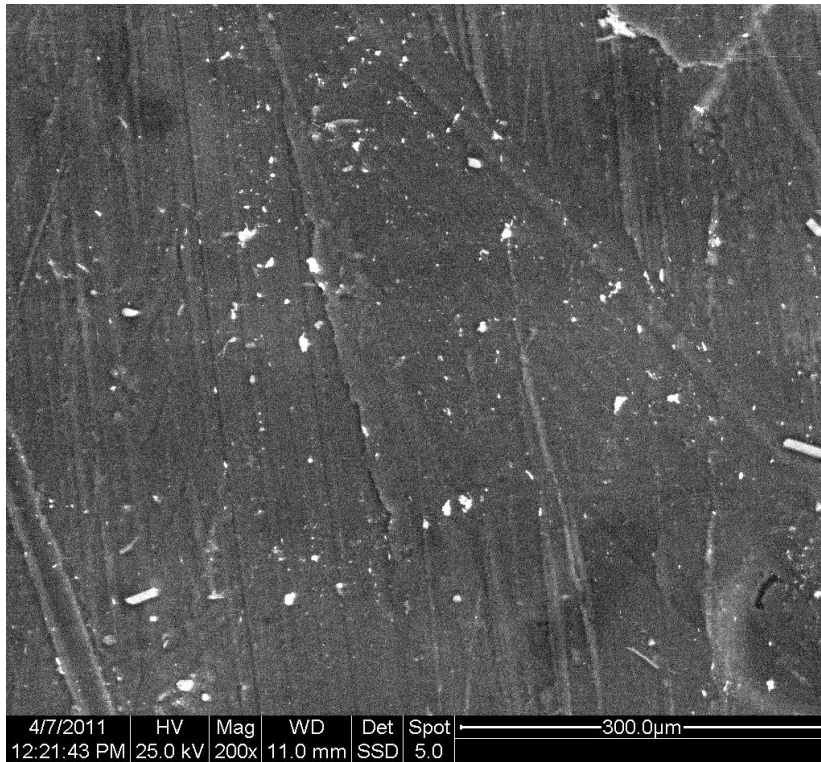


Σχήμα 40. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT5-CF15 (μεγέθυνση x1600)

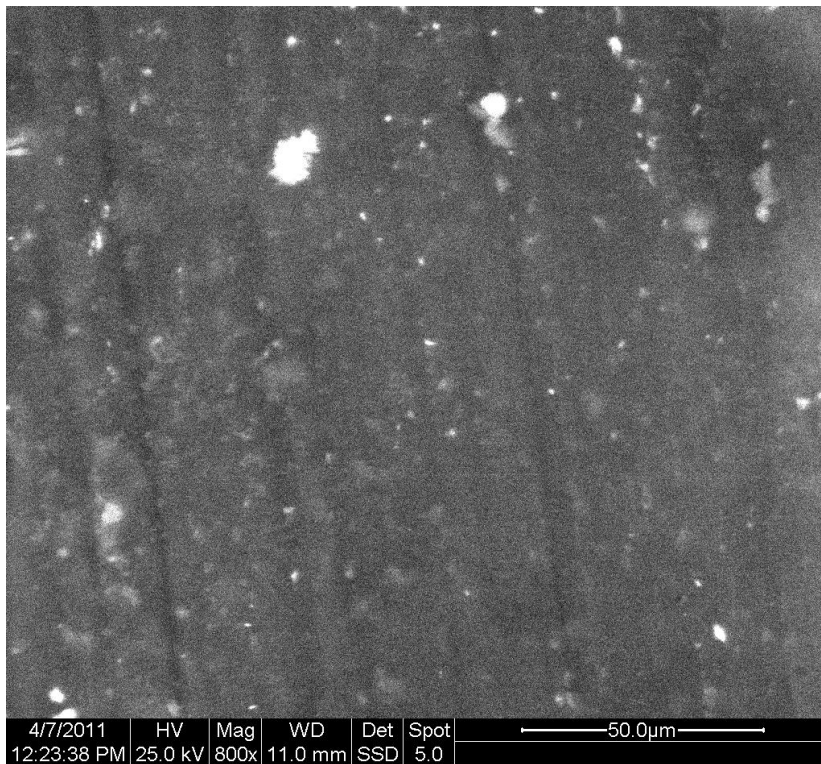


Σχήμα 41. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT5-CF15 (μεγέθυνση x3000)

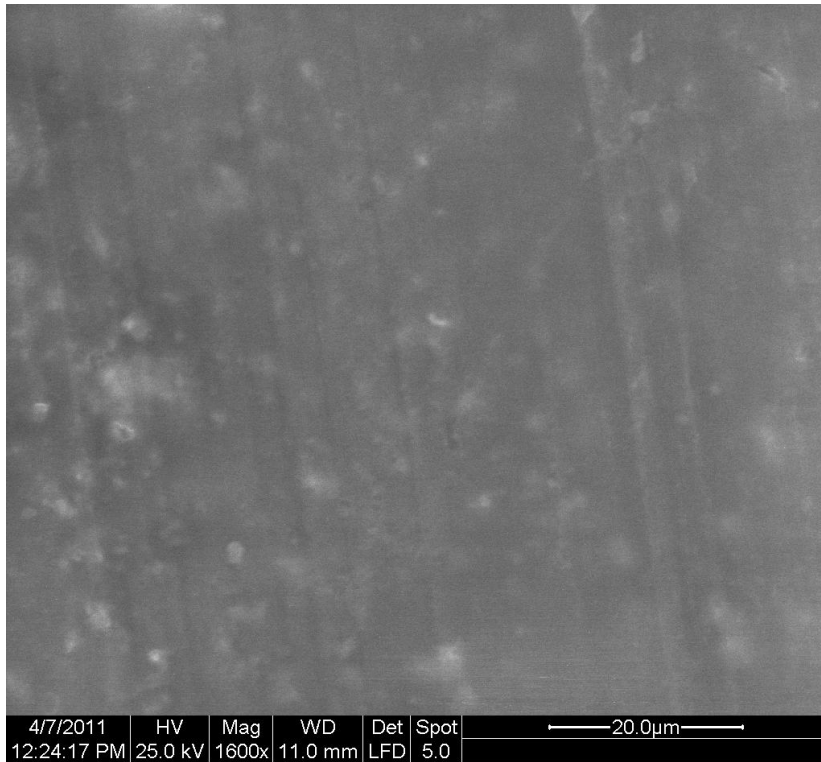
N-CNT7,5-CF15



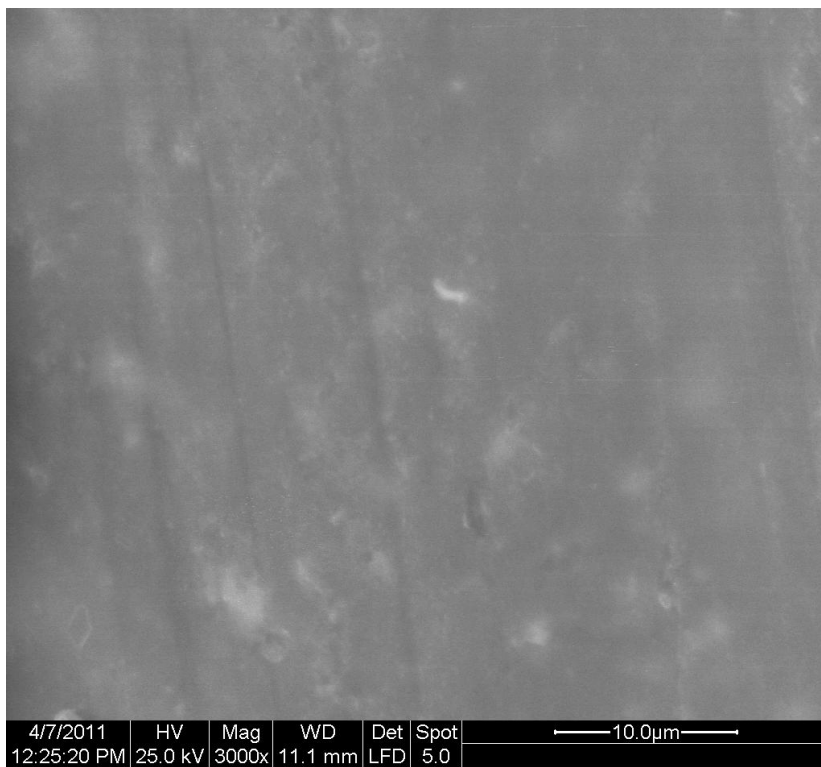
Σχήμα 42. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT7,5-CF15 (μεγέθυνση x200)



Σχήμα 43. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT7,5-CF15 (μεγέθυνση x800)



Σχήμα 44. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT7,5-CF15 (μεγέθυνση x1600)



Σχήμα 45. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT7,5-CF15 (μεγέθυνση x3000)

ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΩΝ SEM ΣΤΗΝ ΕΞΩΤΕΡΙΚΗ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Από τα Σχήματα 29 μέχρι 45, συμπεραίνουμε ότι η επιφάνεια των συνθέτων υλικών παρουσιάζει έντονο πορώδες, συγκεκριμένα η ρητίνη νεολάκη. Αυτό οφείλεται στην διαδικασία μορφοποίησης του συνθέτου υλικού στη θερμοπρέσσα, όπου κατά την θέρμανση της νεολάκης εκλύεται αμμωνία.

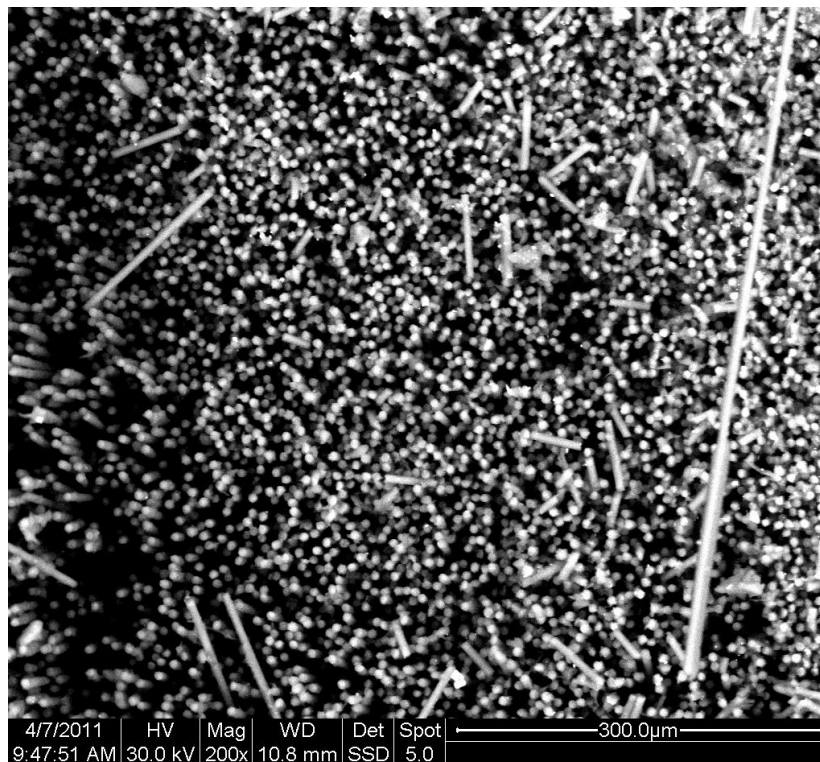
Συγκρίνοντας τα Σχήματα 29, 34, 38 και 42, που αφορούν τα τέσσερα σύνθετα υλικά που μελετήθηκαν με SEM, σε μεγέθυνση x200, εξάγεται το συμπέρασμα ότι όταν αυξάνεται η % w/w περιεκτικότητα του συνθέτου σε νανοσωλήνες άνθρακα, αυξάνεται και το πορώδες της επιφάνειάς του. Από τις φωτογραφίες των συνθέτων και στις μεγαλύτερες μεγεθύνσεις (x800, x1600, x3000), διαπιστώνεται το ίδιο.

Επίσης, στα Σχήματα 33, 37, 41 και 45, όπου εμφανίζονται οι φωτογραφίες των συνθέτων x3000, γίνονται ορατοί οι νανοσωλήνες άνθρακα στην μάζα της ρητίνης.

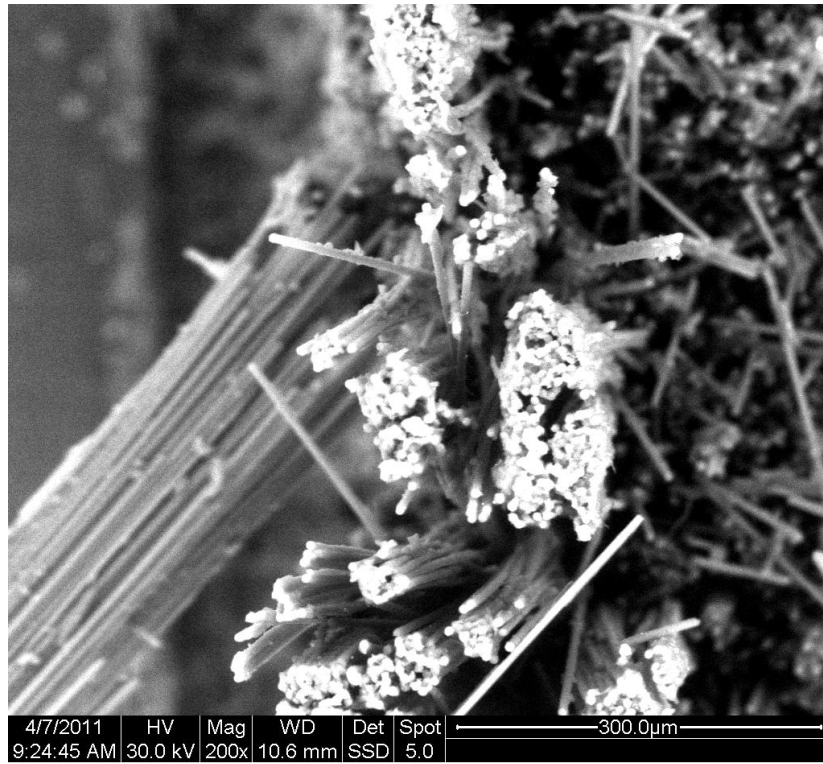
B) Φωτογραφίες από την εσωτερική εγκάρσια επιφάνεια των συνθέτων υλικών

Παρουσιάζεται μια διάταξη του σύνθετου υλικού, όπου φαίνεται η εσωτερική εγκάρσια επιφάνεια του (διατομή των ινών), σε δοκίμιο που προέκυψε μετά από αποκοπή (με πριονισμό) του αρχικού συνθέτου.

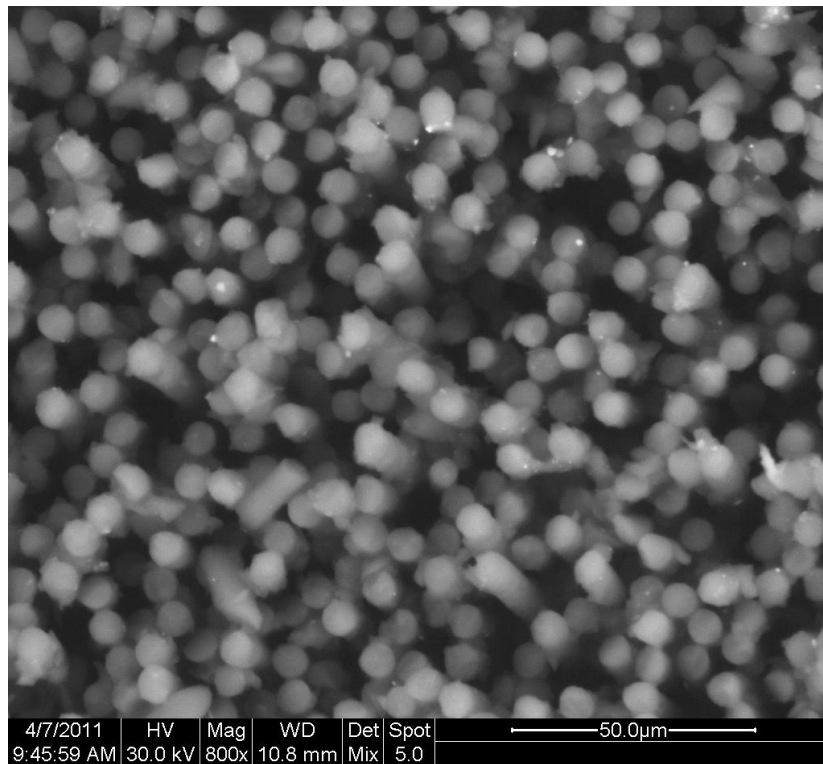
N-CNT1-CF15



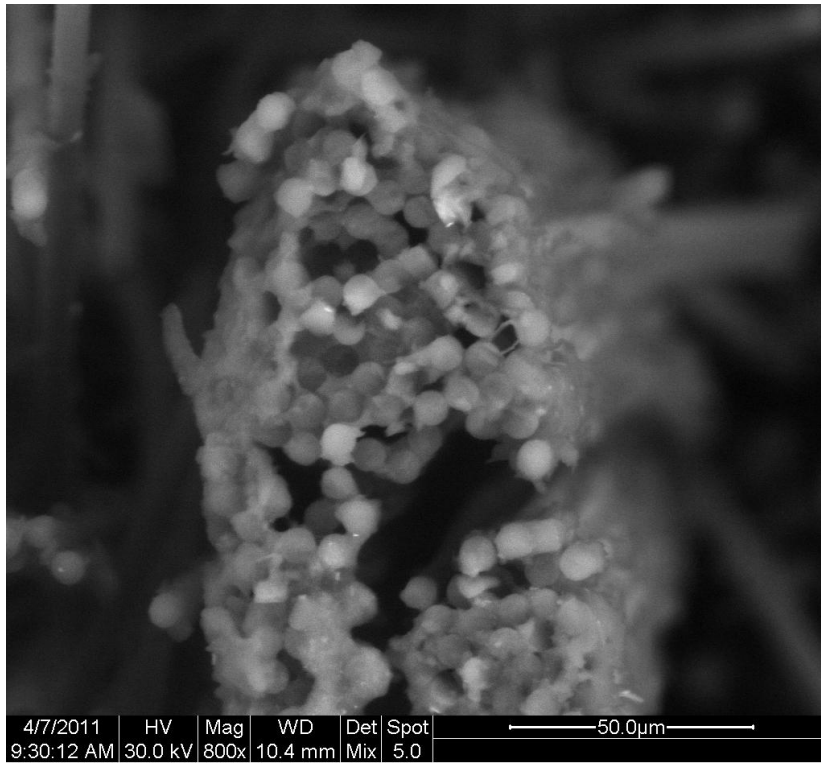
Σχήμα 46. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT1-CF15 (μεγέθυνση x200)



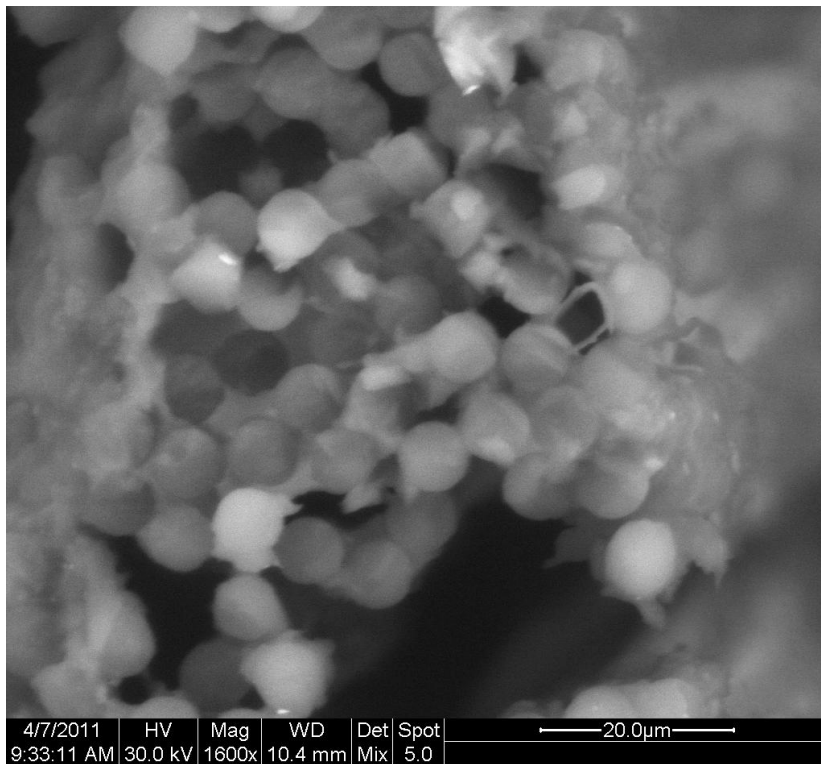
Σχήμα 47. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT1-CF15 (μεγέθυνση x200)



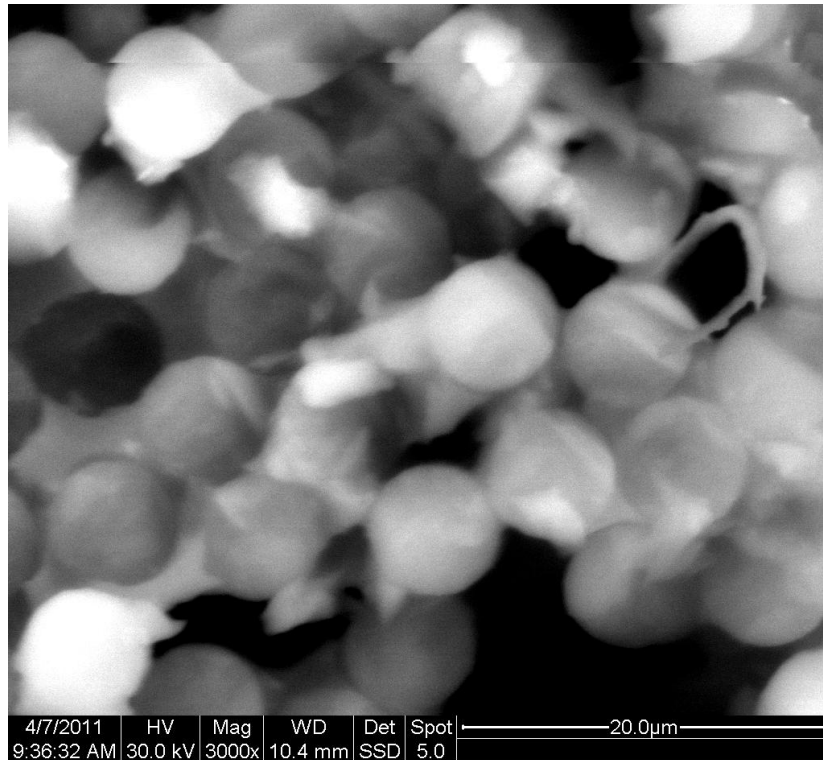
Σχήμα 48. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT1-CF15 (μεγέθυνση x800)



Σχήμα 49. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT1-CF15 (μεγέθυνση x800)

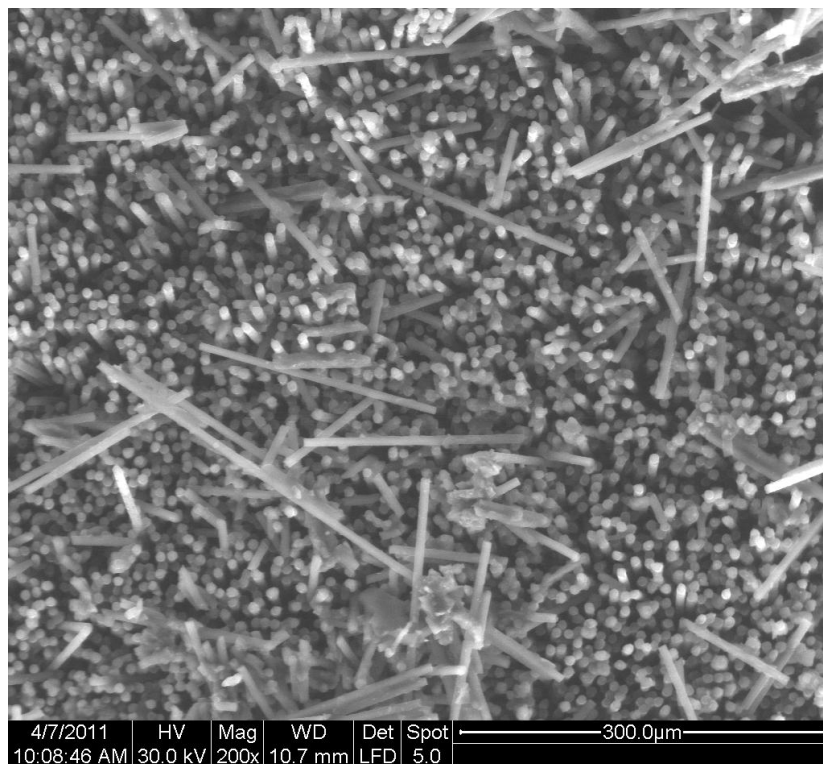


Σχήμα 50. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT1-CF15 (μεγέθυνση x1600)

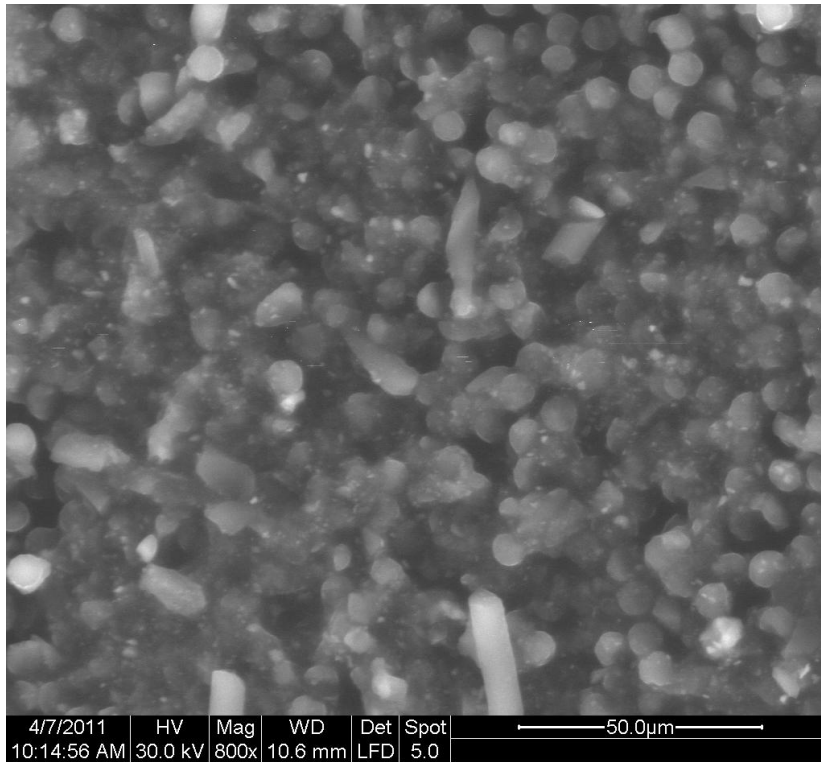


Σχήμα 51 . Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT1-CF15 (μεγέθυνση x3000)

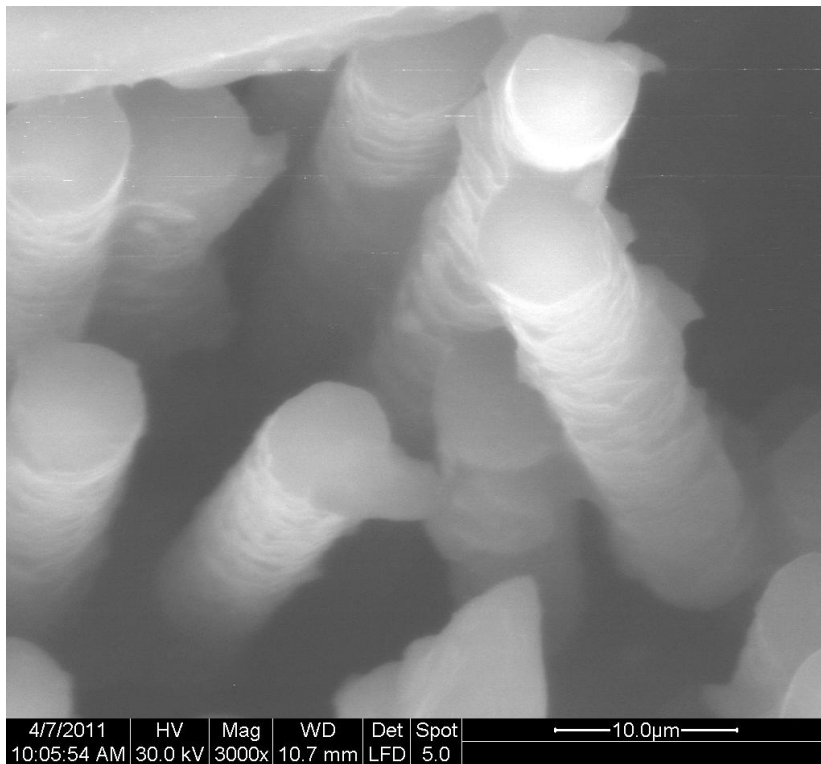
N-CNT2,5-CF15



Σχήμα 52. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT2,5-CF15 (μεγέθυνση x200)

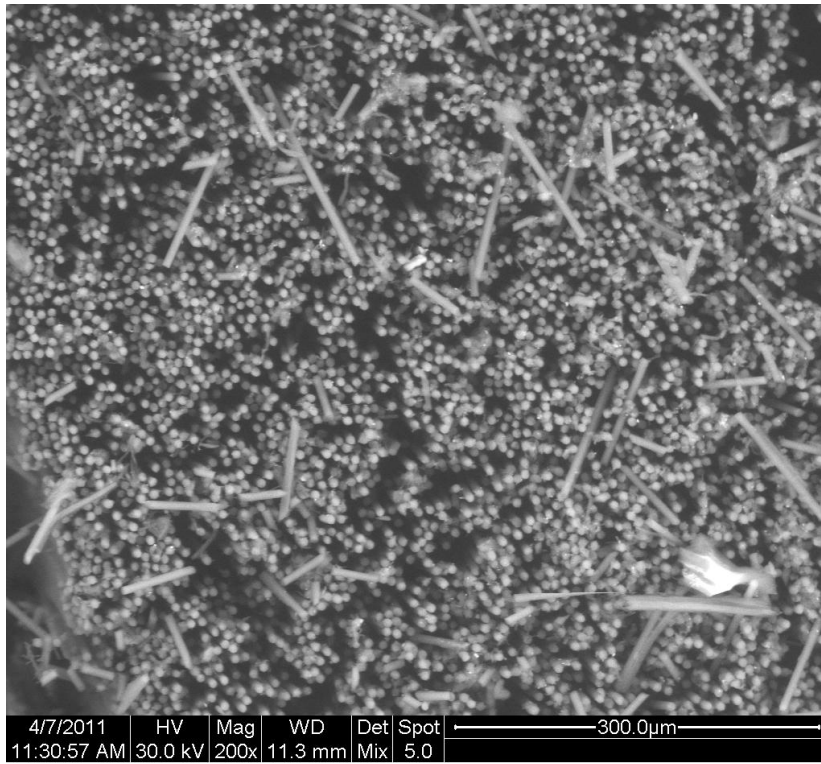


Σχήμα 53. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT2,5-CF15 (μεγέθυνση x800)

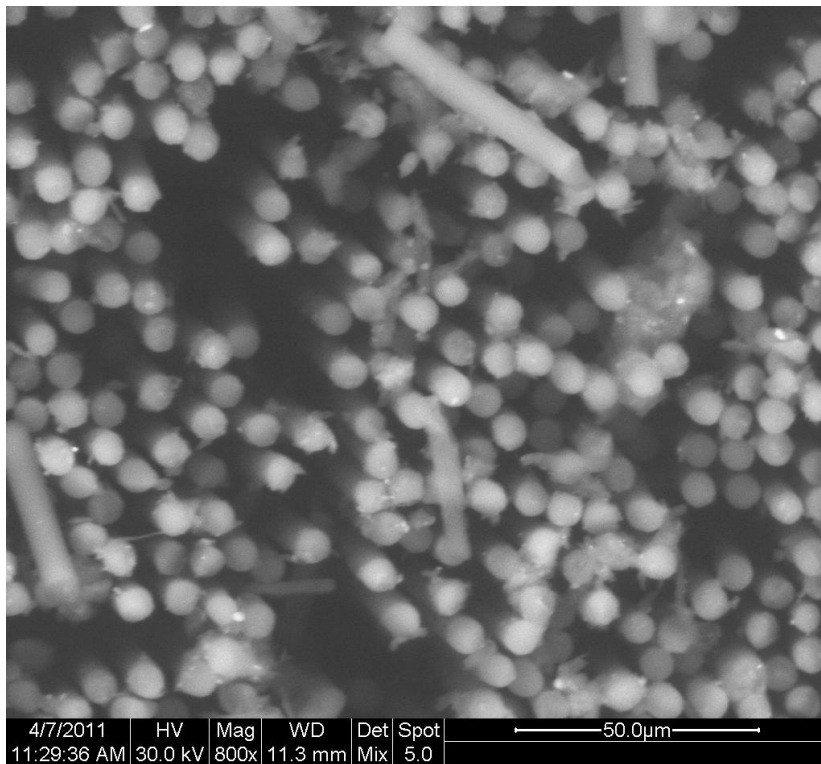


Σχήμα 54. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT2,5-CF15 (μεγέθυνση x3000)

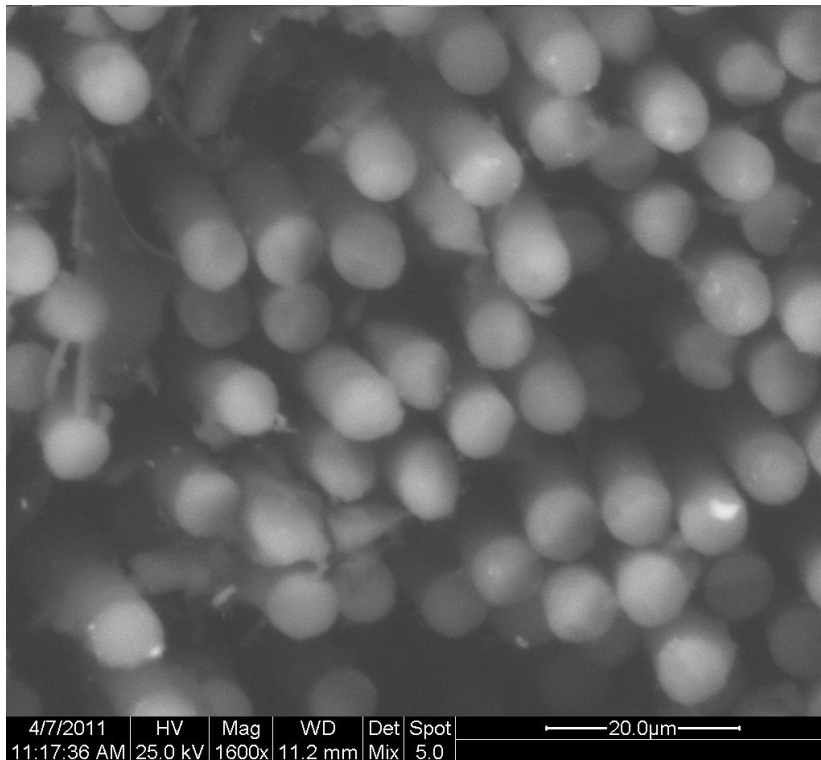
N-CNT5-CF15



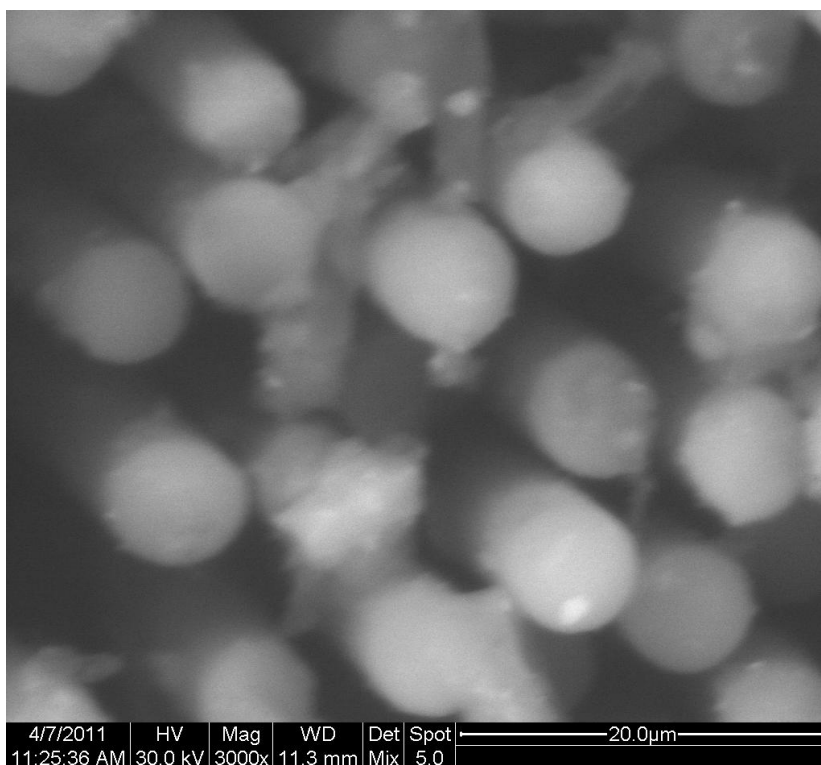
Σχήμα 55. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT5-CF15 (μεγέθυνση x200)



Σχήμα 56. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT5-CF15 (μεγέθυνση x800)

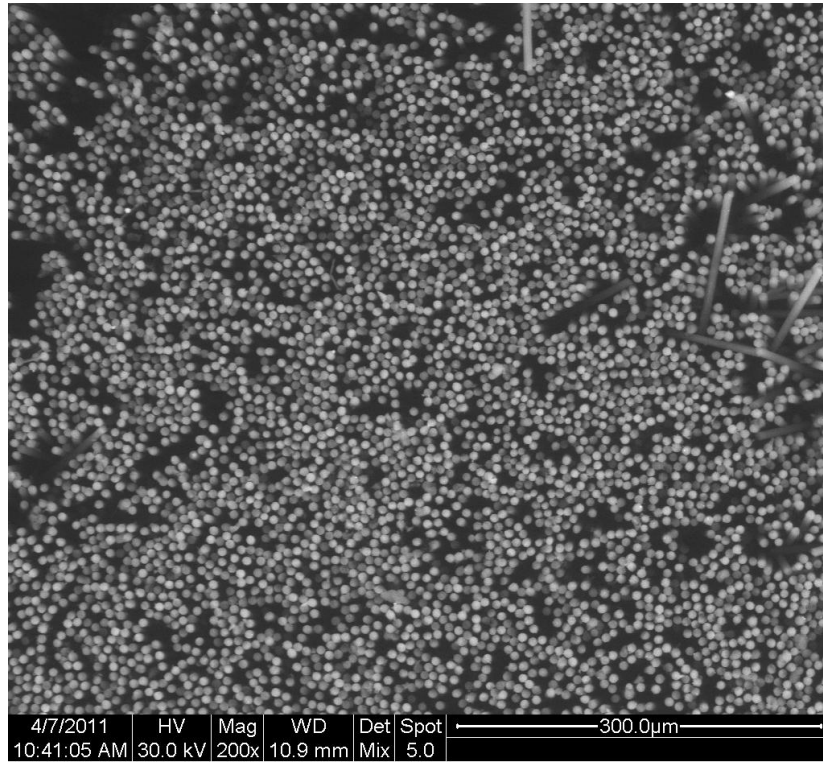


Σχήμα 57. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT5-CF15 (μεγέθυνση x1600)

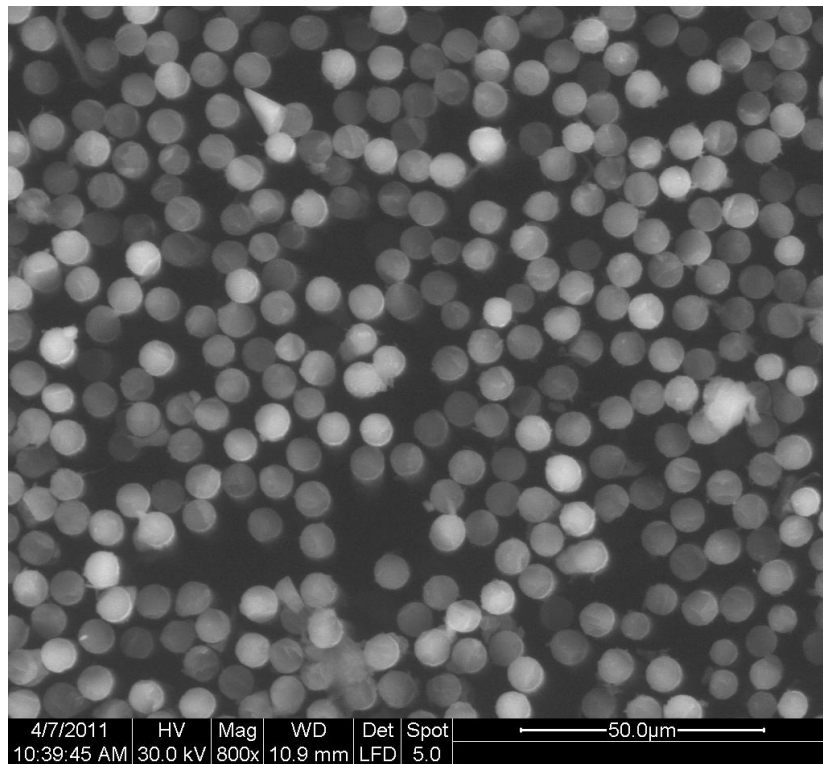


Σχήμα 58. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT5-CF15 (μεγέθυνση x3000)

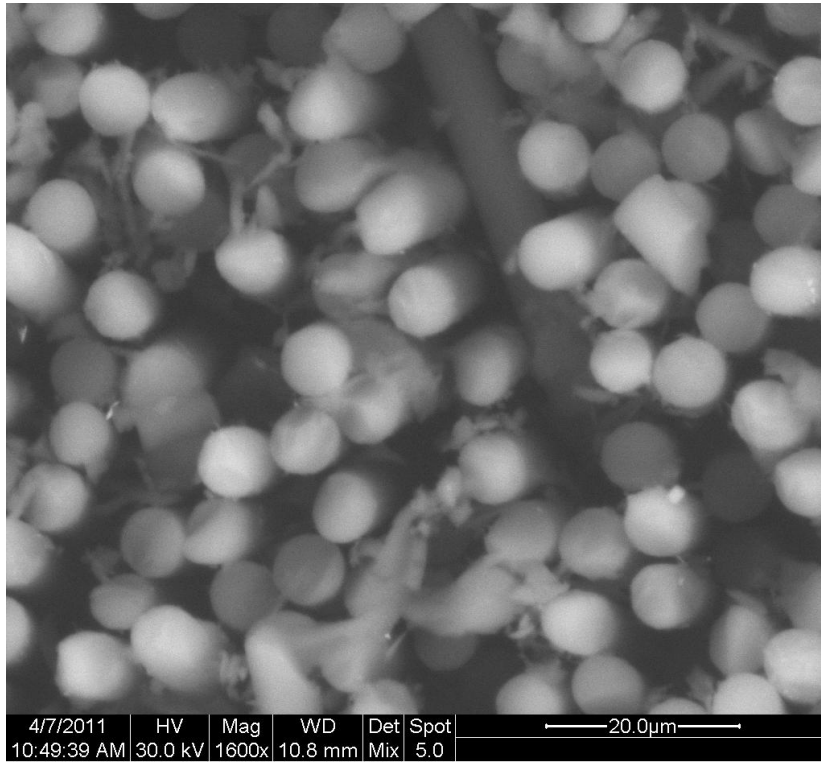
N-CNT7,5-CF15



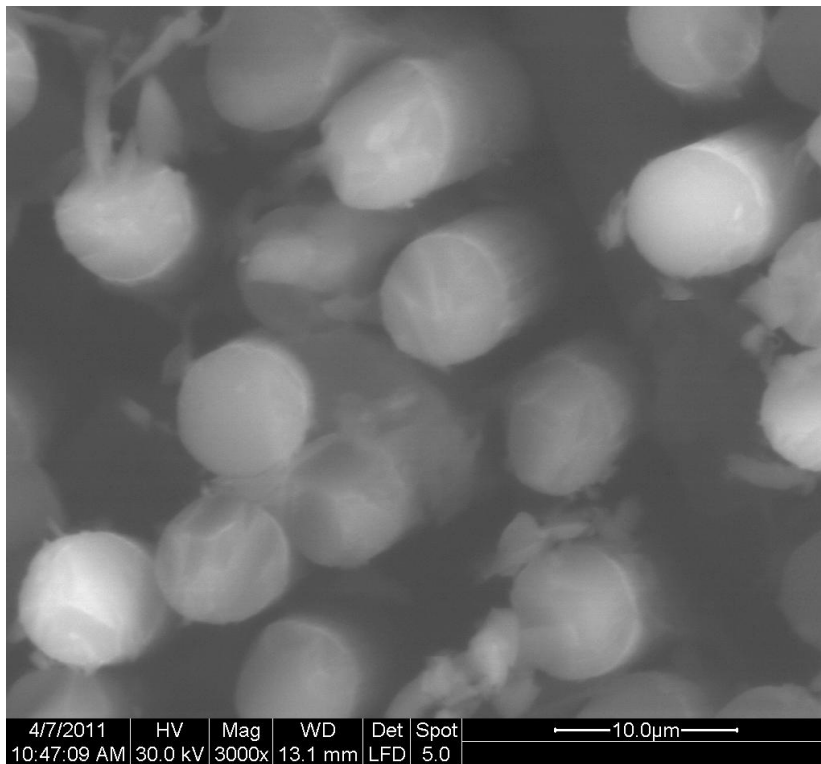
Σχήμα 59. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT7,5-CF15 (μεγέθυνση x200)



Σχήμα 60. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT7,5-CF15 (μεγέθυνση x800)



Σχήμα 61. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT7,5-CF15 (μεγέθυνση x1600)



Σχήμα 62. Φωτογραφία SEM για το σύνθετο υλικό N-CNT7,5-CF15 (μεγέθυνση x3000)

ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΩΝ SEM ΣΤΗΝ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΕΓΚΑΡΣΙΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Από τα Σχήματα 46 μέχρι 62, φαίνεται ξεκάθαρα η διατομή του μέσου ενίσχυσης των συνθέτων υλικών. Φαίνεται συγκεκριμένα, η νεφροειδής ή κυκλική διατομή των ινών άνθρακα.

Επίσης συγκρίνοντας φωτογραφίες με ίδια μεγέθυνση των τεσσάρων διαφορετικών συνθέτων υλικών, διαπιστώνεται ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα διευκολύνουν τον προσανατολισμό των ινών άνθρακα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρεμβάλλονται μεταξύ των ινών και διευκολύνουν την παραλληλότητα των τελευταίων. Οπότε όσο αυξάνεται το ποσοστό των νανοσωλήνων στο σύνθετο υλικό, τόσο αυξάνεται η παραλληλότητα αυτή, όπως γίνεται σαφές από τις φωτογραφίες SEM.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9ο

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

9.1. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Κατασκευή συνθέτων υλικών

Κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, κατασκευάστηκαν, σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που έχει περιγραφεί (βλ. κεφάλαια 5.2 και 5.3) σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκης και σκληρυντή “hexa” που περιείχαν ως ενισχυτικό μέσο διάφορα ποσοστά w/w περιεκτικότητας νανοσωλήνων άνθρακα, σύνθετα υλικά με την ίδια μήτρα, ίδια περιεκτικότητα νανοσωλήνων άνθρακα αλλά και με την προσθήκη 15 % v/v ινών άνθρακα. Τα σύνθετα υλικά αυτά τα χωρίζουμε, λοιπόν, σε δύο κύριες κατηγορίες:

- α) Σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη και μέσο ενίσχυσης νανοσωλήνες άνθρακα
- β) Σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη και μέσο ενίσχυσης νανοσωλήνες άνθρακα και ίνες άνθρακα.

Κατασκευάστηκαν ακόμα και σύνθετα υλικά ίδιας μήτρας με την προσθήκη 5 % v/v κοντών ινών άνθρακα, για λόγους σύγκρισης.

Μηχανικές ιδιότητες

α) Σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη και μέσο ενίσχυσης νανοσωλήνες άνθρακα

Η αντοχή σε κάμψη των συνθέτων υλικών με νανοσωλήνες άνθρακα είναι πολύ υψηλότερες από αυτές της ξεχωριστής σκληρυμένης μήτρας. Θεωρώντας ως αρχικό σύνθετο υλικό αυτό με νανοσωλήνες άνθρακα 0,5 % w/w παρατηρείται αύξηση της αντοχής σε κάμψη κατά 360 % για το σύνθετο υλικό με 5 % w/w νανοσωλήνες άνθρακα. Η αντοχή σε διάτμηση για τα σύνθετα υλικά με νανοσωλήνες άνθρακα είναι ασυγκρίτως υψηλότερη σε σχέση με αυτή της ξεχωριστής σκληρυμένης ρητίνης. Συγκρίνοντας την αντοχή σε διάτμηση του σύνθετου υλικού με 0,5 % CNT με τα υπόλοιπα σύνθετα υλικά παρατηρείται μείωση, η οποία ανέρχεται σε 24,7 % για το σύνθετο υλικό με 10 % CNT.

β) Σύνθετα υλικά με μήτρα νεολάκη και μέσο ενίσχυσης νανοσωλήνες άνθρακα και ίνες άνθρακα

Είναι σαφές ότι με προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα αυξάνεται η αντοχή σε κάμψη και διάτμηση, σε σχέση με το σύνθετο υλικό μήτρας νεολάκης – ινών άνθρακα. Η μεγαλύτερη αύξηση παρατηρείται σε ποσοστό 1 έως 2,5 % w/w CNT. Η μέγιστη τιμή των μηχανικών αντοχών για τα σύνθετα που παράχθηκαν, βρίσκεται στην τιμή των 2,5% w/w νανοσωλήνων άνθρακα.

Για μεγαλύτερα ποσοστά του 2,5 % w/w CNTs, εμφανίζεται, μια σαφής μείωση των μηχανικών αντοχών, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα των νανοσωλήνων. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην ασυνέχεια που δημιουργείται μικροσκοπικά στο σύνθετο υλικό. Η παρουσία τριών υλικών στο τελικό σύνθετο, δημιουργεί ούτως ή άλλως πολλαπλές διεπιφάνειες ανάμεσά τους. Οι διεπιφάνειες

μειώνουν τις μηχανικές αντοχές του τελικού σύνθετου, ειδικά από ένα συγκεκριμένο ποσοστό και άνω, όπου χάνεται η σύνδεση που προσφέρει η μήτρα νεολάκης στα μέσα ενίσχυσης (νανοσωλήνες – ίνες άνθρακα). Έτσι γίνεται το υλικό ψαθυρό. Αυτό αποτυπώνεται και στις μηχανικές αντοχές του σύμφωνα με τις μετρήσεις.

Συγκρίνοντας σύνθετα υλικά με ίδιο ποσοστό νανοσωλήνων άνθρακα με ή χωρίς ίνες άνθρακα, οι τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων είναι πολύ μικρότερες σε σχέση με τα δοκίμια που περιείχαν και ίνες άνθρακα.

Το ποσοστό 2,5 % w/w νανοσωλήνων άνθρακα παρουσιάζει τις βέλτιστες μηχανικές αντοχές των σύνθετων υλικών που περιέχουν ίνες άνθρακα, όμως αν θέλουμε να βελτιώσουμε τις μηχανικές αντοχές ενός σύνθετου υλικού μήτρας νεολάκης μόνο με πρόσθετο νανοσωλήνων άνθρακα, θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε ποσοστό 5% w/w.

Ηλεκτρικές ιδιότητες

Για περιεκτικότητες μικρότερες του 7.5% w/w νανοσωλήνων άνθρακα η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι της τάξης 10^{-9} S/cm, ενώ για περιεκτικότητα 10% w/w νανοσωλήνων άνθρακα, η αγωγιμότητα που μετρήθηκε είναι της τάξης 10^{-5} S/cm.

Δηλαδή σε μικρά ποσοστά νανοσωλήνων άνθρακα, η αγωγιμότητα είναι αρκετά μικρή, ίση με την αγωγιμότητα του συνθέτου υλικού χωρίς νανοσωλήνες άνθρακα, άρα συμπεραίνεται πως το σύνθετο υλικό παραμένει μονωτής (η νεολάκη ως πολυμερική μήτρα είναι ηλεκτρικός μονωτής), ενώ από ένα ποσοστό και πάνω η αγωγιμότητα αυξάνει απότομα. Το ποσοστό αυτό αποτελεί το κατώφλι αγωγιμότητας του συνθέτου υλικού.

Αυτό μπορεί εύκολα να επεξηγηθεί αν κατανοήσουμε αρχικά ότι στο σύνθετο υλικό που κατασκευάσαμε οι ίνες άνθρακα και οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι τα μόνα υλικά που μπορούν να μεταφέρουν ηλεκτρικό φορτίο.

Η απότομη αύξηση είναι αποτέλεσμα της δημιουργίας γεφυρών μεταφοράς ηλεκτρικού ρεύματος από την μήτρα του σύνθετου υλικού μέσω των νανοσωλήνων άνθρακα προς τις αγώγιμες ίνες άνθρακα. Συμπεράνουμε λοιπόν, ότι δημιουργούνται αγώγιμοι δρόμοι μέσα στην μήτρα – μονωτή, με την προσθήκη 10% w/w CNTs, και το σύνθετο υλικό αποκτά αγωγιμότητα ημιαγωγού.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Τα σύνθετα υλικά που κατασκευάστηκαν μελετήθηκαν με την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης, είτε στην εξωτερική κατά μήκος επιφάνειά τους είτε στην εσωτερική εγκάρσια επιφάνεια τους (στην διατομή των ινών).

Από τις εικόνες SEM στην εξωτερική κατά μήκος επιφάνεια των συνθέτων υλικών, συμπεραίνουμε ότι η επιφάνεια των συνθέτων υλικών παρουσιάζει έντονο πορώδες, συγκεκριμένα η ρητίνη νεολάκη. Αυτό οφείλεται στην διαδικασία μορφοποίησης του συνθέτου υλικού στη θερμοπρέσσα, όπου κατά την θέρμανση της νεολάκης εκλύεται αμμωνία. Παρατηρείται ότι όταν αυξάνεται η % w/w περιεκτικότητα του συνθέτου σε νανοσωλήνες άνθρακα, αυξάνεται και το πορώδες της επιφάνειάς του.

Από τις εικόνες SEM στην εσωτερική εγκάρσια επιφάνεια τους (στην διατομή των ινών) των σύνθετων υλικών, φαίνεται ξεκάθαρα η διατομή του μέσου ενίσχυσης των συνθέτων υλικών (νεφροειδής ή κυκλική διατομή των ινών

άνθρακα). Επίσης, διαπιστώνεται ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα διευκολύνουν τον προσανατολισμό των ινών άνθρακα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρεμβάλλονται μεταξύ των ινών και διευκολύνουν την παραλληλότητα των τελευταίων. Οπότε όσο αυξάνεται το ποσοστό των νανοσωλήνων στο σύνθετο υλικό, τόσο αυξάνεται η παραλληλότητα αυτή, όπως γίνεται σαφές από τις φωτογραφίες SEM.

Συσχέτιση αποτελεσμάτων

Όσον αφορά στα σύνθετα υλικά νεολάκης – νανοσωλήνων άνθρακα – ινών άνθρακα, από τις μετρήσεις αντοχής σε κάμψη και διάτμηση σε συνδυασμό με τις μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας των συνθέτων υλικών, τα σύνθετα υλικά νεολάκης – νανοσωλήνων άνθρακα – ινών άνθρακα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής:

1. Σύνθετα υλικά νεολάκης – ινών άνθρακα και σύνθετα υλικά νεολάκης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα με ποσοστό 0,5 % w/w
2. Σύνθετα υλικά νεολάκης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα με ποσοστό 1-2,5 % w/w
3. Σύνθετα υλικά νεολάκης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα με ποσοστό 5-7,5 % w/w
4. Σύνθετα υλικά νεολάκης – ινών άνθρακα – νανοσωλήνων άνθρακα με ποσοστό 10 % w/w

Τα υλικά της 2^{ης} κατηγορίας εμφανίζουν βελτιωμένες αντοχές σε κάμψη και διάτμηση σχετικά με όλες τις άλλες ομάδες υλικών. Η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα όμως είναι παρόμοια με αυτή των υλικών της 1^{ης} ομάδας.

Τα υλικά της 4^{ης} κατηγορίας εμφανίζουν την μέγιστη ηλεκτρική αγωγιμότητα (αγωγιμότητα ημιαγωγού), όμως είναι πολύ ψαθυρά και εμφανίζουν μειωμένες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τις άλλες ομάδες.

9.2. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Μετά το πέρας της παρούσας διπλωματικής εργασίας, προτείνονται για περαιτέρω έρευνα στον Τομέα των συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας και μέσου ενίσχυσης ινών άνθρακα και νανοσωλήνων άνθρακα τα εξής:

- Κατασκευή σύνθετων υλικών πολυεστερικής μήτρας με μέσο ενίσχυσης ινών άνθρακα και νανοσωλήνων άνθρακα
- Κατασκευή σύνθετων υλικών μήτρας εποξειδικής ρητίνης με μέσο ενίσχυσης ινών άνθρακα και νανοσωλήνων άνθρακα
- Βελτίωση της διαδικασίας μορφοποίησης των συνθέτων υλικών, ιδιαίτερα στην περίπτωση των συνθέτων υλικών νεολάκης – νανοσωλήνων άνθρακα.
- Κατασκευή και χρήση διάταξης κενού για την τελική μορφοποίηση συνθέτων υλικών.
- Χρήση δυσδιάστατου πλέγματος ινών άνθρακα ως μέσο ενίσχυσης σε σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας.
- Κατασκευή συνθέτων υλικών πολυμερικής μήτρας με νανοσωλήνες άνθρακα εργαστηριακής παρασκευής.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Ι. Σιμιτζής, Γ. Τσαγκάρης, Λ. Ζουμπουλάκης, “ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ”, ΕΜΠ, Αθήνα, 2010, σελ. Α΄ μέρους 1 – 105, σελ. Β΄ μέρους 11 – 59.
- [2] Ι. Σιμιτζής, “ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ (ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ)”, ΕΜΠ, Αθήνα, 2010, σελ. 2 – 13.
- [3] Π.Α. Ταραντίλη, ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ, ΕΜΠ, Αθήνα, 2009, σελ. 9 – 22, 38 – 41, 93 – 106.
- [4] Wikipedia
- [5] Venner J. G.; Carbon and Graphite fibers, in Kirk- Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, J. Wiley, New York, 2004
- [6] Tennent, H., Carbon fibrils, method for producing same and compositions containing same, US Patent 14,663,230 (5 May 1987), p.p. 408-428
- [7] Fitzer, E.; Carbon fibres and their composites, Springer Verlag, Berlin, 1985, pp.4-45, 62-77.
- [8] Σ. Σούλης, “Όξειδωτική Σταθεροποίηση Ακρυλικών Ινών για την Παραγωγή Ινών Άνθρακα”, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π., Αθήνα, 2005
- [9] Μ. Πιζάνια,
- [10] Μαρία Όξενκιουν – Πετροπούλου, “ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ”, Β΄ Έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, (2008), σελ. 269 – 279, 321 – 347.
- [11] Γιάννης Δ. Χρυσουλάκης, Δημήτρης Ι. Παντελής, “ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ”, 2η έκδοση, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, (2008), σελ. 593 – 610.
- [12] Φυλλάδιο Εργαστηριακής Άσκησης “Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων-χ scanning electron microscope with energy dispersive x-ray spectrometer (sem-edax)” Μ. Κουή, Θ. Λυμπεροπούλου.
- [13] ΜΑΡΙΑΝΘΗΣ Μ. ΛΑΠΠΑ, «Σύνθετα υλικά ινών άνθρακα-πολυφαινυλενίων – νεολάκης με ειδικές ηλεκτρικές ιδιότητες», Μεταπτυχιακή εργασία, Ιούνιος 2007
- [14] Theodosiou, T.C., Saravanos, D.A, Molecular mechanics based finite element for carbonnanotube modeling, Proceedings of MNT for Aerospace Applications, CANEUS2006, Toulouse (2006), p.p. 121-134.
- [15] Παπανικολάου, Γ., Μουζάκης, _, “Σύνθετα Υλικά”, 1η Έκδοση, Κλειδάριθμος, Πάτρα (2007), p.p. 407.
- [16] Weis, P., Geology, 8 (1980), p.p. 296-297
- [17] Α.Λεγάκη, Σύνθεση φαινολικών ισοεναλλακτικών ρητινών, Αθήνα 2000

- [18] Newell, J.A.; Carbon fibers, in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, J. Wiley, New York, 2004, από την σελίδα του Διαδικτύου: <http://www.mrw.interscience.wiley.com/epst/articles/pst039/frame.html>
- [19] M.S. Dresselhaus and M. Endo , Top.Appl.Phys. 80 (2001) 11-28
- [20] **C. Vallés, M. Pérez-Mendoza, W.K. Maser, M.T. Martínez, L. Alvarez, J.L. Sauvajol and A.M. Benito** «Effects of partial and total methane flows on the yield and structural characteristics of MWCNTs produced by CVD»
- [21] **Yue-Ying Fan, Adam Kaufmann, Alexander Mukasyan and Arvind Varma**«Single- and multi-wall carbon nanotubes produced using the floating catalyst method: Synthesis, purification and hydrogen up-take»