



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

---

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ  
ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΜΕ  
ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΓΙΑ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ  
ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ  
ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

---

ΠΑΡΩΝΗΣ ΕΥΘΥΜΙΟΣ

ΠΤΥΧΙΟΥΧΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ

ΠΑΤΡΩΝ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ:

ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ, ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ ΛΟΥΚΑΣ

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2022





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

---

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΑΠΟΤΙΜΗΣΗ  
ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΜΕ  
ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΓΙΑ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗ  
ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ  
ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

ΠΑΡΩΝΗΣ ΕΥΘΥΜΙΟΣ

ΠΤΥΧΙΟΥΧΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ  
ΠΑΤΡΩΝ

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΗΤΡΩΟΥ: 51120028

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΧΑΡΙΤΙΔΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ, ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΖΟΥΜΠΟΥΛΑΚΗΣ ΛΟΥΚΑΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ, ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΜΑΝΩΛΑΚΟΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΕΜΠ, ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΑΘΗΝΑ, ΙΟΥΝΙΟΣ 2022





# Περίληψη

Στη παρούσα διπλωματική εργασία, στόχο αποτελεί η ανάπτυξη νέων διαλυμάτων κολλαρίσματος (sizing) με νανοσωματίδια, τα οποία είναι συμβατά με εποξειδικές ρητίνες και θα χρησιμεύσουν στην κατασκευή πολυλειτουργικών σύνθετων υλικών, τα οποία είναι ενισχυμένα με ίνες άνθρακα.

Ο όρος Sizing αναφέρεται σε μια πολυμερική επίστρωση, της οποίας σκοπός είναι η επικάλυψη της ίνας άνθρακα και η προστασία της κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας της, ενώ η εισαγωγή των νανοσωματιδίων και η προσκόλλησή τους στην επιφάνεια της ίνας, είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος για τη βελτίωση της πρόσφυσης μεταξύ ίνας άνθρακα και πολυμερικής μήτρας, μέσω της ενίσχυσης των διεπιφανειακών δεσμών που αναπτύσσονται. Επίσης η προσθήκη νανοσωματιδίων στο sizing βελτιώνει τις μηχανικές ιδιότητες του σύνθετου.

Για τη διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκε εμπορικό υδατικό πολυμερικό διάλυμα sizing, εμπορική ίνα άνθρακα καθώς και εμπορικά υδατικά διαλύματα νανοσωματιδίων CNTs και FLG τα οποία είναι επιφανειακά τροποποιημένα με πλάσμα για τη δημιουργία ομάδων ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $NH_3$ ).

Αφού διερευνήθηκε η διασπορά των νανοσωματιδίων, πραγματοποιήθηκε ανάμιξη με το εμπορικό διάλυμα sizing. Συνολικά παρασκευάστηκαν 18 διαλύματα sizing με νανοσωματίδια, διαφορετικής περιεκτικότητας και χημικής τροποποίησης.

Για την διαδικασία χρησιμοποιήθηκε μια διάταξη ανεπτυγμένη στο εργαστήριο για την καταβύθιση και αποστράγγιση της ίνας σε διαλύματα sizing. Η διάταξη περιλαμβάνει δυο συσκευές. Η μια συσκευή ονομάζεται dip coater και χρησιμεύει στην καταβύθιση της ίνας στο διάλυμα sizing, ενώ η δεύτερη ονομάζεται nip roller και στόχος της είναι η αποστράγγιση της ίνας. Το φιλμ επικάλυψης της ίνας, το οποίο θα δημιουργηθεί, είναι αποτέλεσμα τριών παραγόντων, οι οποίοι είναι το ιξώδες του διαλύματος, η αποστράγγιση της ίνας και τα τριχοειδή φαινόμενα.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε αφαίρεση του sizing της εμπορικής ίνας άνθρακα σε φούρνο έψησης και σε θερμοκρασία  $600^{\circ}C$ . Η διερεύνηση της θερμοκρασίας, πραγματοποιήθηκε μέσω της μεθόδου της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA).

Ετοιμάστηκαν συνολικά 21 δείγματα. Τα 18 εμβαπτίστηκαν στα διαλύματα με νανοσωματίδια που παρασκευάστηκαν, ένα δείγμα στο εμπορικό διάλυμα και τα άλλα δυο αφορούν την reference ίνα και την desized ίνα. Ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) και της γωνίας επαφής (contact angle).

Κατόπιν ακολούθησε ο εμποτισμός της ίνας σε εποξειδική ρητίνη με σκληρυντή προκειμένου να μελετηθούν οι μηχανικές ιδιότητες διάτμησης και εφελκυσμού του σύνθετου υλικού.

Από τα αποτελέσματα τα διαλύματα sizing που έδειξαν την καλύτερη διαβροχή ινών καθώς και καλύτερη μηχανική συμπεριφορά είναι αυτά με τους νανοσωληνές άνθρακα και το γραφένιο, τα οποία είναι χημικά τροποποιημένα με  $N_2$  και με περιεκτικότητα  $0,1\%wt$ .

# Abstract

In the present master thesis, the aim is to develop new nanoparticle sizing solutions, which are compatible with epoxy resins and will be used in the manufacture of multifunctional composite materials, which are reinforced with carbon fibers.

The term Sizing refers to a polymeric coating, the purpose of which is to coat the carbon fiber and protect it during processing, while the introduction of nanoparticles and their adhesion to the fiber surface, is an effective way to improve the adhesion between the carbon fiber and the polymeric matrix, through the strengthening of the interfacial bonds that develop. Also the addition of nanoparticles to the sizing will improve the mechanical properties of the composite.

Commercial aqueous polymeric sizing solution, commercial carbon fiber as well as commercial aqueous solutions of CNTs and FLG nanoparticles which were surface-modified with plasma to form groups (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) were used to conduct the experiment.

After the dispersion of the nanoparticles was investigated, mixing with the commercial sizing solution was performed. A total of 18 nanoparticle sizing solutions of different content and chemical modification were prepared.

A laboratory-developed apparatus was used for the procedure to precipitate and drain the fiber in sizing solutions. The procedure includes two devices. One device is called a dip coater and serves to immerse the fiber in the sizing solution, while the second is called a nip roller and its purpose is to drain the fiber. The fiber coating film that will be created is the result of three factors which are the viscosity of the solution, the drainage of the fiber and the capillary effects.

The sizing of the commercial carbon fiber was then removed in an oven at 600°C. The temperature investigation was confirmed by the method of thermobarometric analysis (TGA).

A total of 21 samples were prepared. The 18 were immersed in the sizing with nanoparticles, one sample in the commercial sizing solution and the other two samples were the reference fiber and the desized fiber. This was followed by characterization of the samples by scanning electron microscopy (SEM) and contact angle.

This was followed by the impregnation of the fiber in an epoxy resin with a hardener in order to study the mechanical shear and tensile properties of the composite material.

From the results the sizing solutions that showed better affinity as well as better mechanical behavior are those with CNTs and FLG, which were functionalized with N<sub>2</sub> and with a concentration of 0.1% wt in total formulation.

# Πρόλογος

Η παρούσα εργασία αποτελεί μία διπλωματική εργασία στα πλαίσια των μεταπτυχιακών σπουδών μου στο τμήμα Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Πριν την έναρξη της παρούσας εργασίας, αισθάνομαι την επιθυμία να ευχαριστήσω ανθρώπους που γνώρισα, συνεργάστηκα μαζί τους και διαδραματίσαν πολύ σημαντικό ρόλο στην πραγματοποίησή της. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους επιβλέποντες καθηγητές της εργασίας, τον καθηγητή Χαριτίδη Κωνσταντίνο, καθώς και τον καθηγητή Ζουμπουλάκη Λουκά για την πολύτιμη καθοδήγησή τους και την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν κατά το εγχείρημα αυτό. Στην συνέχεια, ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στον, υποψήφιο διδάκτορα του τμήματος των Χημικών Μηχανικών, Σεμιτέκολο Διονύση για την καθοριστική του βοήθεια, ο οποίος με υποστήριξε σε κάθε φάση της πορείας μου και μου μετέφερε τις γνώσεις του όποτε και αν αυτό χρειαζόταν, καθώς και τις υποψήφιες διδάκτορες Κοντιζά Άρτεμις και Ποδάρα Χριστίνα για την υποστήριξη σε διάφορες φάσεις της συγκεκριμένης εργασίας. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη μητέρα μου Γιαννούλα για την παρότρυνσή της να συνεχίσω τις σπουδές μου, τις οποίες είχα αναβάλει για μεγάλο χρονικό διάστημα, την αδερφή μου Δέσπω-Βαία, που με υπομονή και κουράγιο μου προσέφερε την απαραίτητη ηθική συμπαράσταση για την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας και τέλος να αφιερώσω όλη αυτή τη προσπάθεια στον πατέρα μου Θεόδωρο, ο οποίος δε βρίσκεται πλέον στη ζωή.

Παρώνης Ευθύμιος  
Αθήνα, Ιούνιος 2022

---

© (2022) Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο. All rights Reserved. Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν το συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευτεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

# Περιεχόμενα

<b>I</b>	<b>ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	<b>9</b>
<b>1</b>	<b>ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ</b>	<b>10</b>
1.1	Παραγωγή ινών άνθρακα από πρόδρομες ενώσεις με βάση το PAN . . . . .	12
1.2	Δομή ινών άνθρακα . . . . .	16
1.3	Ιδιότητες ινών άνθρακα . . . . .	18
1.4	Εφαρμογές ινών άνθρακα . . . . .	20
<b>2</b>	<b>SIZING ΚΑΙ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ</b>	<b>22</b>
2.1	Επιφανειακή τροποποίηση ινών άνθρακα . . . . .	22
2.1.1	Αποτελέσματα επιφανειακής τροποποίησης . . . . .	24
2.2	Sizing . . . . .	24
2.2.1	Sizing με νανοσωματίδια . . . . .	26
2.2.2	Προετοιμασία διαλυμάτων με νανοσωματίδια . . . . .	31
<b>II</b>	<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ</b>	<b>35</b>
<b>3</b>	<b>ΣΚΟΠΟΣ</b>	<b>36</b>
3.1	Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν . . . . .	38
3.2	Διερεύνηση διασποράς CNTs και FLG . . . . .	40
3.3	Διερεύνηση θερμοκρασίας desizing . . . . .	45
3.4	Διερεύνηση περιεκτικότητας του διαλύματος sizing σε στερεά . . . . .	49
3.5	Παρασκευή διαλυμάτων sizing με νανοσωματίδια . . . . .	53
<b>III</b>	<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ</b>	<b>58</b>
<b>4</b>	<b>ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ</b>	<b>59</b>
4.1	Γωνία επαφής (contact angle) . . . . .	59
4.2	Μηχανικές ιδιότητες σύνθετου ινώδους υλικού . . . . .	61
4.2.1	Δημιουργία σύνθετου υλικού με εμφάνιση σε εποξειδική ρητίνη . . . . .	61
4.2.2	Χαρακτηρισμός σύνθετου υλικού μέσω διάτμησης . . . . .	63
4.2.3	Χαρακτηρισμός σύνθετου υλικού μέσω εφελκυσμού . . . . .	69
4.3	Συμπεράσματα . . . . .	77

# Κατάλογος Σχημάτων

1.1	Ιστορική αναδρομή παραγωγής ινών άνθρακα [6] . . . . .	11
1.2	Χημική δομή του PAN [9] . . . . .	11
1.3	Διαδικασία κατασκευής ινών άνθρακα από πρόδρομες ενώσεις με βάση το PAN [9] . . . . .	13
1.4	Μηχανισμός κυκλοπής προδρόμων πολυμερών με βάση το PAN [9] . . . . .	14
1.5	Δομή του γραφίτη [9] . . . . .	15
1.6	Τυπική αντοχή εφελκυσμού των ινών άνθρακα με βάση το PAN σε σχέση με τη μέγιστη θερμοκρασία ανθρακοποίησης [9] . . . . .	16
1.7	Διάταξη ατόμων άνθρακα στις επίπεδες στρώσεις του γραφίτη [20] . . . . .	16
1.8	Τυρβοστατικός γραφίτης (turbostratic graphite) [20] . . . . .	17
1.9	Ατέλειες εντός των στρωμάτων, ατέλειες στοίβαξης, απόκλιση στρωμάτων [20] . . . . .	18
1.10	Αριστερά: ίνα άνθρακα με υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό. Δεξιά: ίνα άνθρακα με υψηλό μέτρο ελαστικότητας [20] . . . . .	19
2.1	Μέθοδοι χημικής τροποποίησης της επιφάνειας ινών άνθρακα [30]. . . . .	23
2.2	Στάδια παραγωγής ινών άνθρακα [25]. . . . .	25
2.3	Δομές νανοσωλήνων άνθρακα [42]. . . . .	27
2.4	Αναπαράσταση του γραφιτικού πλέγματος και των αναδιπλώσεων αυτού [42]. . . . .	27
2.5	Διαφορετικοί τύποι νανοσωλήνων που προέρχονται από διαφορετική αναδίπλωση του γραφιτικού φύλλου [42]. . . . .	28
2.6	Δεσμοί $sp^2$ που δημιουργούν τα γειτονικά άτομα άνθρακα στο κρυσταλλικό πλέγμα του γραφενίου και τα τροχιακά $2p_z$ στα οποία κινείται το τέταρτο ηλεκτρόνιο κάθε ατόμου άνθρακα [43]. . . . .	29
2.7	α) ΝΣΑ ενθυλακωμένος σε κυλινδρικό μικκύλιο της επιφανειοδραστικής ουσίας, β) Ημι-μυκηλιακή προσρόφηση επιφανειοδραστικών μορίων σε ΝΣΑ, γ) Τυχαία προσρόφηση επιφανειοδραστικών μορίων σε ΝΣΑ [69]. . . . .	33
3.1	Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας. . . . .	37
3.2	Nano solutions. . . . .	38
3.3	Σχηματική διαδικασία τροποποίησης πλάσματος (HAYDALE). . . . .	39
3.4	Διασπορά FLG σε υδατικό διάλυμα. . . . .	40
3.5	Διασπορά CNTs σε υδατικό διάλυμα. . . . .	41
3.6	Λουτρό υπερήχων 3510 BRANSON. . . . .	42
3.7	Αποτελέσματα διασποράς CNTs μετά από λουτρό υπερήχων. . . . .	42
3.8	Συσκευή υπερήχησης UP-200ST. . . . .	43
3.9	Αποτελέσματα υπερήχησης με χρήση της επιφανειοδραστικής ουσίας SDS. . . . .	44
3.10	Αποτελέσματα υπερήχησης με χρήση της επιφανειοδραστικής ουσίας PVP. . . . .	44
3.11	Αποτελέσματα υπερήχησης με χρήση της επιφανειοδραστικής ουσίας TRITON X 100. . . . .	44
3.12	Εικόνα μικροσκοπίου ιδανικής διασποράς. . . . .	45

3.13 Φούρνος έψησης ίνας άνθρακα. . . . .	46
3.14 α) REF – CF β) 350 – CF γ) 400 – CF. . . . .	46
3.15 α) CF – 600 – 2 β) CF – 600 – 1 γ) CF – 600 – 0.75 δ) CF – 600 – 0.5 ε) CF – 600 – 0.35 στ) CF – 600 – 0.2. . . . .	47
3.16 Επιβεβαίωση desizing μέσω TGA στους 600 °C. . . . .	49
3.17 Διαλύματα sizing Michelman με περιεκτικότητες σε στερεά 1%, 2.5%, και 5%. . . . .	50
3.18 Δείγματα desized ίνας άνθρακα. . . . .	51
3.19 α) Διαδικασία εμβάπτισης ίνας στο sizing Michelman β) Λογισμικό διαδικασίας. . . . .	52
3.20 α) Sizing 5% σε στερεά β) Sizing 2.5% σε στερεά γ) Sizing 1% σε στερεά. . . . .	52
3.21 Διαλύματα sizing με προσθήκη CNTs α) με επιφανειακές τροποποιήσεις O <sub>2</sub> – N <sub>2</sub> – NH <sub>3</sub> σε περιεκτικότητα 0.05% β) με επιφανειακές τροποποιήσεις O <sub>2</sub> – N <sub>2</sub> – NH <sub>3</sub> σε περιεκτι- κότητα 0.1% και γ) με επιφανειακές τροποποιήσεις O <sub>2</sub> – N <sub>2</sub> – NH <sub>3</sub> σε περιεκτικότητα 0.25%. . . . .	54
3.22 Διαλύματα sizing με προσθήκη FLG α) με επιφανειακή τροποποίηση O <sub>2</sub> σε περιεκτι- κότητες 0.05% - 0.1% - 0.25% β) με επιφανειακή τροποποίηση N <sub>2</sub> σε περιεκτικότητες 0.05% - 0.1% - 0.25% και γ) με επιφανειακή τροποποίηση NH <sub>3</sub> σε περιεκτικότητες 0.05% - 0.1% - 0.25%. . . . .	54
3.23 Διαδικασία sizing εργαστηριακής κλίμακας. . . . .	55
3.24 Δείγματα ίνας άνθρακα μετά τη διαδικασία sizing με νανοσωματίδια. . . . .	56
3.25 Εικόνα από SEM. Διασπορά νανοσωματιδίων, νανοσωληνών και γραφενίου επάνω στην ίνα άνθρακα. α) FLG N <sub>2</sub> β) FLG NH <sub>3</sub> γ) FLG O <sub>2</sub> δ) CNT N <sub>2</sub> ε) CNT NH <sub>3</sub> στ) CNT O <sub>2</sub> . . . . .	57
4.1 Η γωνία διαβροχής θ και οι επιφανειακές τάσεις για μία σταγόνα υγρού που βρίσκεται πάνω σε μία οριζόντια στερεή επιφάνεια [71]. . . . .	60
4.2 Δακτύλιος εποξειδικών ρητινών [72]. . . . .	61
4.3 Γλυκιδυλικοί αιθέρες [72]. . . . .	61
4.4 Γλυκιδυλικοί εστέρες [72]. . . . .	61
4.5 Γλυκιδυλικές αμίνες [72]. . . . .	62
4.6 Γραμμικές αλειφατικές [72]. . . . .	62
4.7 Κύκλο - αλειφατικές [72]. . . . .	62
4.8 Ίνες άνθρακα με sizing, μετά από την εμβάπτιση σε εποξειδική ρητίνη. . . . .	63
4.9 Κάμψη τριών σημείων. . . . .	63
4.10 Διάταξη διάτμησης, με κάμψη τριών σημείων. . . . .	64
4.11 Ίνα άνθρακα, κατά τη διάρκεια της διάτμησης. . . . .	64
4.12 Μέση τιμή της διατμητικής τάσης σε CNTs για τις διάφορες τροποποιήσεις και περιε- κτικότητες. . . . .	65
4.13 Μέση τιμή της διατμητικής τάσης σε FLG για τις διάφορες τροποποιήσεις και περιεκτι- κότητες. . . . .	66
4.14 Μέση τιμή της διατμητικής τάσης ινών με διαφορετικό sizing. . . . .	69
4.15 Διάταξη εφελκυσμού. . . . .	70
4.16 Ίνα άνθρακα α) πριν και β) μετά την δοκιμή εφελκυσμού. . . . .	70
4.17 Μέση τιμή της εφελκυστικής τάσης σε CNTs για τις διάφορες τροποποιήσεις και περιε- κτικότητες. . . . .	71
4.18 Μέση τιμή της εφελκυστικής τάσης σε FLG για τις διάφορες τροποποιήσεις και περιε- κτικότητες. . . . .	72
4.19 Μέση τιμή της εφελκυστικής τάσης ινών με διαφορετικό sizing. . . . .	74

4.20	Διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης για την βιομηχανική ίνα, την desized και την ίνα Michelman. . . . .	75
4.21	Μεταβολή της αντοχής θραύσης του σύνθετου για μεγάλες τιμές του $V_f$ . . . . .	76
4.22	Διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης για ίνες με sizing με νανοσωλήνες άνθρακα τροποποιημένους με άζωτο και ολιγοστρωματικά φύλλα γραφενίου. . . . .	77

# Κατάλογος Πινάκων

1.1	Ιδιότητες ινών άνθρακα. . . . .	20
3.1	Sizing solution Michelman hydrosize hp206. . . . .	38
3.2	Εμπορική ίνα άνθρακα. . . . .	38
3.3	Πίνακας διερεύνησης περιεκτικότητας σε στερεά. . . . .	50
3.4	Διαλύματα sizing με CNTs. . . . .	53
3.5	Διαλύματα sizing με FLG . . . . .	54
4.1	Η γωνία επαφής. . . . .	60
4.2	Διάτμηση CNTs. . . . .	65
4.3	Διάτμηση FLG. . . . .	66
4.4	Διατμητική τάση. . . . .	68
4.5	Εφελκυσμός CNTs. . . . .	71
4.6	Εφελκυσμός FLG. . . . .	72
4.7	Εφελκυστική τάση. . . . .	73



Μέρος Ι

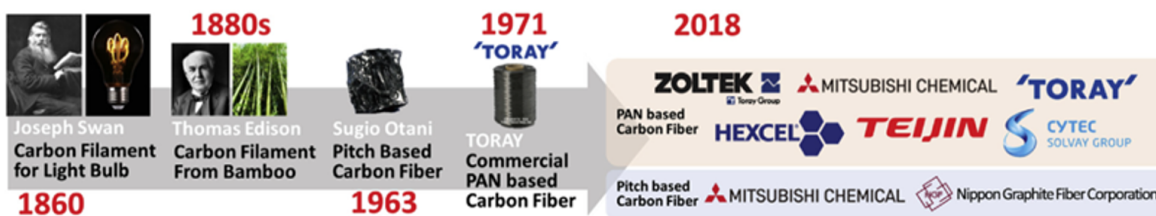
**ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

# Κεφάλαιο 1

## ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

### Ιστορική αναδρομή

Οι ίνες άνθρακα (Carbon Fibres: CF) εφευρέθηκαν από τον Joseph Swan το 1860 [1]. Αρχικά, υλικά όπως βαμβάκι και μπαμπού χρησιμοποιήθηκαν ως πρόδρομες ενώσεις για την παραγωγή ινών άνθρακα. Το 1879 ο Edison για την κατασκευή νήματος λαμπτήρα πυρακτώσεως χρησιμοποίησε μπαμπού για την παραγωγή ίνας άνθρακα [2]. Αργότερα, παρόλο που οι πρόδρομες ενώσεις κυτταρίνης (Rayon) χρησιμοποιήθηκαν για τη μαζική παραγωγή CF, η δυσκολία της διαδικασίας καθώς και η μικρή μηχανική αντοχή τους ήταν εμπόδια στη συνέχιση της χρήσης τους [1]. Οι ίνες με βάση το πολυακρυλονιτρίλιο αναπτύχθηκαν για πρώτη φορά από τον Dupont τη δεκαετία του 1940 για χρήση στις υφαντικές ίνες. Η θερμική σταθερότητά τους ήταν ένας σημαντικός παράγοντας για την επέκταση της εφαρμογής τους. Αργότερα, διεξήχθη περαιτέρω έρευνα σχετικά με τη θερμική επεξεργασία των ινών PAN (πολυακρυλονιτρίλιο). Στις αρχές της δεκαετίας του 1960, οι ίνες PAN ανθρακοποιήθηκαν και γραφίτοποιήθηκαν για πρώτη φορά από τον Shindo στο Κυβερνητικό Ινστιτούτο Βιομηχανικών Ερευνών, στην Οσάκα, Ιαπωνία, και αυτές, στις αρχές της δεκαετίας του 1960 [3]. Η διαδικασία περιλάμβανε τη χρήση τάσης τόσο στα στάδια σταθεροποίησης όσο και στα στάδια ενανθράκωσης. Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1960, οι Watt και Johnson στο Royal Aircraft Establishment, στην Αγγλία, και οι Bacon και Hoses στο Union Carbide, στις ΗΠΑ, ανέπτυξαν επίσης μια μέθοδο για την παραγωγή ινών άνθρακα από το PAN [4]. Το 1963, ο Otani στο Πανεπιστήμιο Gunma άρχισε να χρησιμοποιεί την πίσσα ως πρόδρομη ένωση για τα CF. Το δίπλωμα ευρεσιτεχνίας του Shindo χορηγήθηκε στην Toray το 1970 από το Ιαπωνικό Υπουργείο Διεθνούς Εμπορίου και Βιομηχανίας (MITI) για την παραγωγή ινών άνθρακα Torayca με βάση το PAN. Το 1971, η Toray εισήγαγε την εμπορική ίνα άνθρακα, T300, με βάση το πολυακρυλονιτρίλιο. Με συνεχείς ερευνητικές προσπάθειες και ανάπτυξη παραγωγής, μία από αυτές τις ίνες, που παράγεται από την Toray στην Ιαπωνία και ονομάζεται T1000, παρουσιάζει μέγιστη αντοχή εφελκυσμού 7 GPa. Η Toray έπειτα λανσάρει έναν άλλο τύπο CF που βασίζεται σε PAN που ονομάζεται ίνες της σειράς M, οι οποίες έχουν μεγαλύτερο μέτρο εφελκυσμού έως και 500 GPa. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι εφελκυστικές ιδιότητες των CF είναι άμεση συνάρτηση των μικροδομών τους, οι οποίες διαφοροποιούν επίσης τις ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες [5]. Επειδή η πίσσα είναι διαφορετικό είδος υλικού σε σύγκριση με το PAN όσον αφορά τις χημικές δομές και τις φυσικές ιδιότητες, είναι ευρέως γνωστό ότι τα CF τα οποία έχουν ως πρόδρομη ένωση την πίσσα εμφανίζουν διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες και μικροδομές. Στις μέρες μας, αρκετές εταιρείες παράγουν ίνες άνθρακα στην εμπορική αγορά και περίπου 10000 τόνοι CF παράγονται ετησίως. Περισσότερο από το 90% των CF βασίζονται σε PAN και το υπόλοιπο περίπου 10% είναι CF με βάση τη πίσσα.



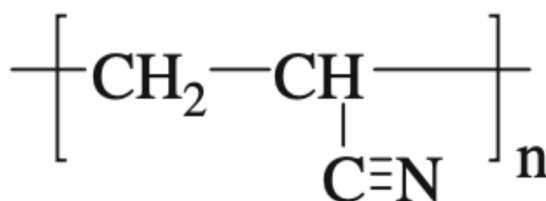
Σχήμα 1.1: Ιστορική αναδρομή παραγωγής ινών άνθρακα [6]

Τα χαρακτηριστικά που πρέπει να διαθέτουν οι πρόδρομες ενώσεις για την κατασκευή ινών άνθρακα είναι η υψηλή απόδοση άνθρακα και οικονομική επεξεργασία. Σύμφωνα με αυτά, οι τέσσερις πρόδρομες ενώσεις που χρησιμοποιούνται ευρέως είναι οι ακόλουθες: [7]

- Ακρυλικοί πρόδρομοι: Η απαρχή της χρήσης τους έγινε από εταιρείες που παρήγαγαν ακρυλικές ίνες κλωστοϋφαντουργίας μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης των ακρυλικών ινών. Έτσι οι κατασκευαστές μπόρεσαν εύκολα να προσαρμόσουν την υπάρχουσα τεχνολογία με σκοπό την ενίσχυση υλικών στην αυτοκίνηση, αεροδιαστημική, ψυχαγωγική και διάφορες άλλες βιομηχανίες [8]. Οι ακρυλικοί πρόδρομοι περιέχουν περισσότερο από 85% μονομερές ακρυλονιτρίλιο.
- Κυτταρινικές πρόδρομες ενώσεις: Περιέχουν 44,4% άνθρακα. Η αντίδραση είναι πιο περίπλοκη από την απλή αφυδάτωση και η απόδοση άνθρακα είναι περίπου 25-30%.
- Πρόδρομες ουσίες με βάση την πίσσα: Έχουν απόδοση 85%. Οι προκύπτουσες ίνες άνθρακα παρουσιάζουν υψηλό συντελεστή λόγω της πιο γραμμικής φύσης τους. Από την άλλη πλευρά έχουν χειρότερη συμπίεση και εγκάρσιες ιδιότητες σε σύγκριση με τις ίνες άνθρακα με βάση το PAN.
- Άλλες μορφές πρόδρομων ενώσεων: Το βινυλιδενοχλωρίδιο και οι φαινοχρεσινικές πρόδρομες ενώσεις για την κατασκευή ινών άνθρακα έχουν διερευνηθεί, αλλά δεν βρέθηκε ότι είναι εμπορικά βιώσιμες.

### Πρόδρομες ενώσεις με βάση το PAN

Το σχήμα δείχνει τη χημική δομή του PAN.



Σχήμα 1.2: Χημική δομή του PAN [9]

Οι πρόδρομες πολυμερικές ενώσεις με βάση το PAN ταξινομούνται κυρίως σε καθαρά ομοπολυμερή και συμμομερή. Γενικά, τα συμμομερή χρησιμοποιούνται ευρέως σε πρόδρομες ενώσεις πολυμερών που βασίζονται σε PAN για την κατασκευή ινών άνθρακα [10], ενώ το προϊόν ομοπολυμερούς PAN είναι

δύσκολο να επεξεργαστεί σε CF, επειδή το αρχικό οξειδωτικό στάδιο δεν μπορεί να ελεγχθεί λόγω της ξαφνικής και γρήγορης ανάπτυξης θερμότητας. Τα συμμονομερή υπερτερούν κατά τη σταθεροποίηση της διαδικασίας και ενισχύουν σημαντικά την κινητικότητα της πολυμερικής αλυσίδας με αποτέλεσμα καλύτερο προσανατολισμό και μηχανικές ιδιότητες της πρόδρομης ένωσης και των ινών άνθρακα.

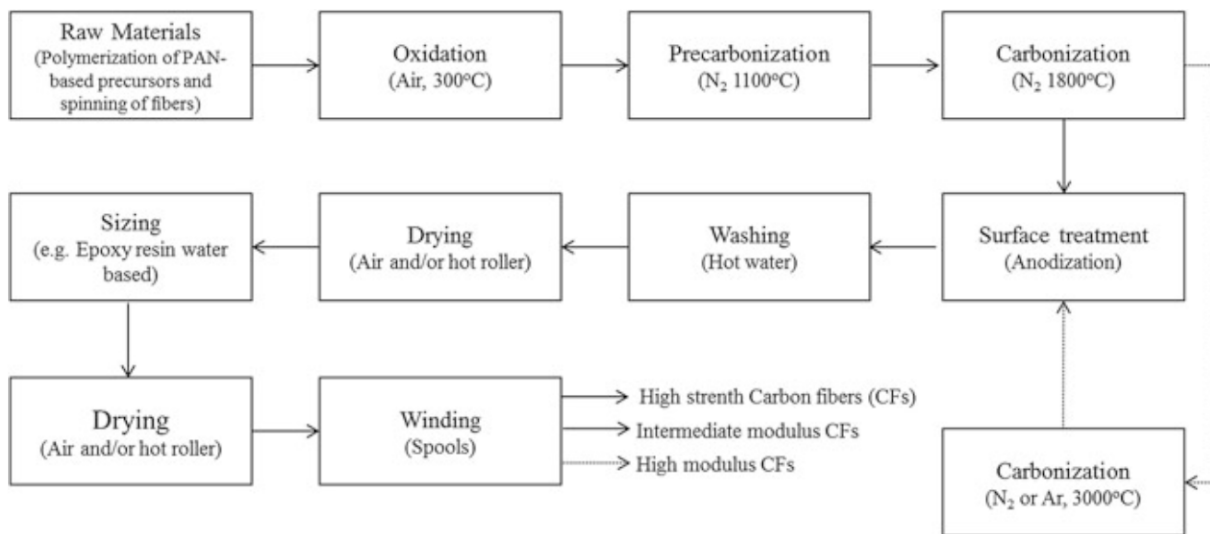
Εστέρες βινυλίου όπως ο μεθακρυλικός (MA) και ο μεθακρυλικός μεθυλεστέρας (MMA) θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως συμμονομερή στο ακρυλονιτρίλιο [11]. Αυτά τα συμμονομερή δρουν ως πλαστικοποιητές και σπάνε την δομή για να δημιουργηθεί πολυμερές πιο γρήγορα διαλυτό στον περιεχόμενο διαλύτη, άρα και βελτιώνουν την ποιότητα της περιέλιξης, μετατρέπουν την μορφολογία της ίνας και όπου χρειάζεται βελτιώνουν τον ρυθμό της διάχυσης της βαφής στην ίνα. Θα μπορούσαν βέβαια να χρησιμοποιηθούν στο ελάχιστο για την επίτευξη των καλών ιδιοτήτων της ίνας άνθρακα, καθώς επηρεάζουν το βήμα κυκλοποίησης.

Καρβοξυλικά οξέα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως αποτελεσματικά συμμονομερή αφού η παρουσία τους επηρεάζει την ευκολία της οξείδωσης, την εξώθερμη ικανότητα, την απόδοση άνθρακα της πρόδρομης ένωσης. Ιτακονικά και μεθακρυλικά οξέα είναι επιβεβαιωμένα τα πιο αποτελεσματικά συμμονομερή για την μείωση της εξωθερμικότητας. Η αποτελεσματικότητα των συμμονομερών ακολουθεί την σειρά: Ιτακονικά οξέα > μεθακρυλικά οξέα > ακρυλικά οξέα > ακρυλαμίδιο [12]. Η ανωτερότητα των ιτακονικών οξέων προέρχεται από την παρουσία δύο ομάδων καρβοξυλικών οξέων που αυξάνουν την πιθανότητα της αντίδρασης με ομάδα νιτριλίου. Αν μία καρβοξυλομάδα ενός ιτακονικού οξέος απομακρυνόταν από μια γειτονική ομάδα νιτριλίου λόγω της απώθησης διπόλου-διπόλου, η άλλη καρβοξυλομάδα θα μπορούσε να μετακινηθεί κοντά σε μια ομάδα νιτριλίου, διευκολύνοντας έτσι τη συμμετοχή στη διαδικασία κυκλοποίησης [13].

## 1.1 Παραγωγή ινών άνθρακα από πρόδρομες ενώσεις με βάση το PAN

Η επιλογή του πολυακρυλονιτριλίου ως καλύτερη πρόδρομη ένωση για την παραγωγή ανθρακονημάτων οφείλεται στο συνδυασμό εφελκυστικών και θλιπτικών ιδιοτήτων του καθώς και στην μεγάλη του απόδοση στην παραγωγή άνθρακα. Όσον αφορά την παραγωγή ινών από αυτή την ένωση, αυτή περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια, που σχηματικά αναπαρίστανται στην εικόνα που έπεται.

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



Σχήμα 1.3: Διαδικασία κατασκευής ινών άνθρακα από πρόδρομες ενώσεις με βάση το PAN [9]

Ακολουθεί η ανάλυση των τεσσάρων κυρίων σταδίων παραγωγής ινών άνθρακα από πρόδρομες ουσίες με βάση το PAN (η ανάλυση της διαδικασίας της επιφανειακής τροποποίησης των ινών άνθρακα καθώς και του sizing γίνεται στο επόμενο κεφάλαιο της παρούσας εργασίας):

1. Πολυμερισμός πρόδρομων ενώσεων με βάση το PAN και περιέλιξη ινών: Η πρόδρομος ένωση πολυμερούς PAN έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως η βασική ραχοκοκαλιά της χημικής δομής για την περιέλιξη των πρόδρομων ινών.

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

- Πολυμερισμός διαλύματος: Αρχικά στη συγκεκριμένη μέθοδο πραγματοποιείται διάλυση μονομερών ακρυλονιτριλίου, συμμενομερών, καθώς και ενός καταλύτη παρουσία ενός διαλύτη ο οποίος δεν αντιδρά. Ο διαλύτης αυτός απορροφά τη θερμότητα που παράγεται από τη χημική αντίδραση του πολυμερισμού και έτσι μπορεί να ελεγχθεί ο ρυθμός της αντίδρασης. Η διαδικασία αυτή χρησιμοποιείται συνήθως προκειμένου να παραχθούν υγροί τύποι πολυμερών λόγω του ότι ο διαλύτης, ο οποίος περισσεύει είναι δύσκολο να αφαιρεθεί. [14]
- Bulk πολυμερισμός: Η μέθοδος αυτή διακρίνεται για την απλότητά της, καθώς και για την αμεσότητα με την οποία μπορεί να γίνει η σύνθεση πολυμερών. Εδώ η πολυμερική αντίδραση διεξάγεται με την προσθήκη ενός εκκινητή ο οποίος είναι διαλυτός, σε καθαρό και υγρό μονομερές. Μετά τη διάλυση του εκκινητή στο μονομερές, η αντίδραση ξεκινά με προσφορά θερμότητας ή με την έκθεση του διαλύματος σε ακτινοβολία. Κατά την πρόοδο της αντίδρασης παρατηρείται ότι το μίγμα γίνεται παχύρρευστο. Με αυτή τη μέθοδο μπορεί να επιτευχθεί ένα αρκετά ικανοποιητικό εύρος σχετικά με την κατανομή του μοριακού βάρους ενώ η αντίδραση πολυμερισμού είναι εξώθερμη. Συνήθως αυτή η μέθοδος χρησιμεύει για παραγωγή πρόδρομων ενώσεων με βάση το PAN μικρής κλίμακας, όπου είναι εύκολη η αφαίρεση της θερμότητας της αντίδρασης. [15]
- Πολυμερισμός γαλακτώματος: Αυτή η μέθοδος αποτελεί ένα είδος ριζικού πολυμερισμού, όπου συνήθως δημιουργείται ένα γαλάκτωμα με συστατικά νερό, μονομερές ακρυλονιτριλίου

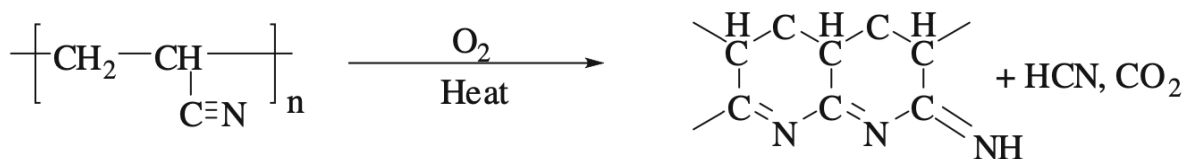
και κάποια επιφανειοδραστική ένωση. Η επιφανειοδραστική ουσία προκαλεί τον λεπτό διασκορπισμό του μονομερούς στο μέσο αντιδράσεως, που στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι το νερό. Οι πρόδρομες ενώσεις οι οποίες έχουν ως βάση το PAN παρασκευάζονται εμπορικά με χρήση της μεθόδου πολυμερισμού γαλακτώματος. [49]

- Πολυμερισμός υδατικής διασποράς: Αυτή η μέθοδος χρησιμεύει προκειμένου να παρασκευαστούν σωματίδια πολυμερούς μονοδιασποράς σε μικρο και υπομικροκλίμακα σε ένα μόνο βήμα. Στη συγκεκριμένη μέθοδο πολυμερισμού, τα υλικά τα οποία λαμβάνουν χώρα, διαλύονται στο μέσο αντίδρασης κατά το αρχικό στάδιο του πολυμερισμού. Εν συνεχεία, σχηματίζονται αδιάλυτα σφαιρικά σωματίδια πολυμερούς, τα οποία σταθεροποιούνται με τη χρήση στερεοχημικών μορίων και κατόπιν διασκορπίζονται στο μέσο αντίδρασης. Πρόδρομες ενώσεις με βάση το PAN θα ήταν δυνατόν να παρασκευαστούν με τη χρήση της συγκεκριμένης μεθόδου πολυμερισμού με ένα ιοντικό μονομερές έτσι ώστε να επιτευχθεί μια μικρή και ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους σωματιδίων με μέση διάμετρο περίπου  $3 \pm 1,5 \mu\text{m}$  [15].
2. Θερμική σταθεροποίηση (οξειδωση): Αυτή η διαδικασία είναι κρίσιμη για την απόκτηση ανθρακονημάτων υψηλής ποιότητας και μπορεί να διαρκέσει έως και αρκετές ώρες, ανάλογα με τη θερμοκρασία, τη διάμετρο του προδρόμου και τα χαρακτηριστικά του [16]. Κατάλληλες συνθήκες όπως ρυθμός θερμοότητας, χρόνος και θερμοκρασία πρέπει να επιτευχθούν για την βέλτιστη σταθεροποίηση κάθε προδρόμου.

Αρχικά, οι ίνες περιελίσσονται, προτανίζονται και παραμένουν τανυσμένες καθ' όλη της διάρκεια της παραγωγής. Ο τανυσμός είναι πολύ σημαντικός, έτσι ώστε να μην χαθεί, ούτε ο μοριακός, ούτε ο ινώδης προσανατολισμός έως και την τελική θερμική κατεργασία. Είναι απαραίτητο να περιοριστεί η πιθανότητα χαλάρωσης ή σχάση των μοριακών αλυσίδων κατά το στάδιο της ανθρακοποίησης.

Στη συνέχεια, ακολουθεί η θερμική κατεργασία σε δύο στάδια. Πρώτα, η ίνα εισέρχεται με αργό και σταθερό ρυθμό, σε φούρνο, παρουσία οξυγόνου, στους  $240^\circ\text{C}$ , όπου λαμβάνει χώρα η εξώθερμη αντίδραση της κυκλοποίησης των ομάδων νιτριλίου. Στη συνέχεια, περνάει στο δεύτερο στάδιο, σε θερμοκρασία  $300^\circ\text{C}$ , όπου γίνεται κυκλοποίηση των κυανομάδων. Δηλαδή μετατροπή του τριπλού δεσμού  $C - N$  σε διπλό, δίνοντας την μορφή ανεμόσκαλας. Παράλληλα, γίνεται αφυδρογόνωση, οδηγώντας σε σχηματισμό  $C = C$  στον κορμό του μακρομορίου. Η δομή της ανεμόσκαλας είναι επιθυμητή, ώστε η ίνα να παραμείνει "άτηκτη" και να μην δημιουργηθούν χαλαρώσεις σε θερμοκρασίες άνω της υαλώδους μετάβασης [17].

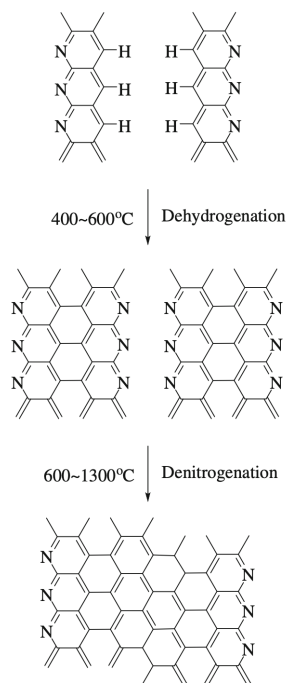
Γενικά, ο πιο ευρέως γνωστός μηχανισμός αντίδρασης φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα:



Σχήμα 1.4: Μηχανισμός κυκλοποίησης προδρόμων πολυμερών με βάση το PAN [9]

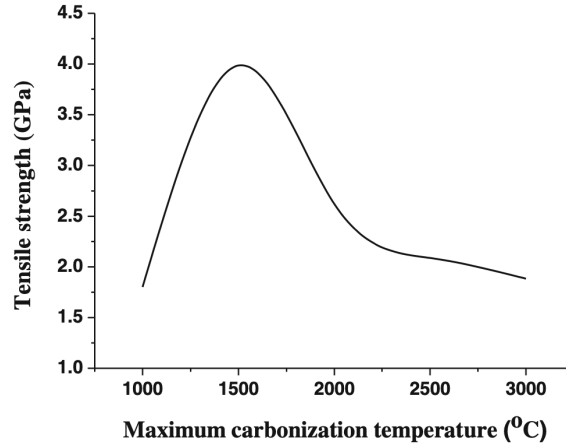
3. Ανθρακοποίηση: Στο στάδιο αυτό, η ίνα εκτίθεται σε θερμοκρασίες εύρους  $300-1600^\circ\text{C}$ , υπό αδρανή ατμόσφαιρα όπως του αζώτου. Η ίνα με βάση το PAN πυρολύεται με σκοπό τον σχηματισμό ανόργανου πολυμερούς άνθρακα, του οποίου η δομή είναι παρόμοια με εκείνη του γραφίτη.

Η ακόλουθη εικόνα δείχνει σχηματικά την δομή του γραφίτη.



Σχήμα 1.5: Δομή του γραφίτη [9]

Οι συνθήκες ανθρακοποίησης, όπως ο χρόνος παραμονής σε μια θερμοκρασία, επιλέγονται σύμφωνα με τις επιθυμητές ιδιότητες της τελικής ίνας. Κατά την ανθρακοποίηση, ετεροάτομα, όπως  $N_2$ , το  $H_2$  και ενώσεις όπως  $H_2O$ ,  $HN_3$  και  $HCN$ , απομακρύνονται με τη μορφή πτητικών αερίων, οδηγώντας στη δομή του τυρβοστατικού γραφίτη. Στο τέλος της διαδικασίας ανθρακοποίησης, μόνο το 50% του αρχικού βάρους της πολυμερικής ίνας έχει μετατραπεί σε ίνα άνθρακα και είναι μια διαδικασία ταχεία καθώς δεν απαιτεί χαμηλούς ρυθμούς έκθεσης. Με το πέρας της ανθρακοποίησης, η ίνα παρουσιάζει υψηλή εφελκυστική αντοχή. Το σχήμα δείχνει την τυπική αντοχή εφελκυσμού (GPa) των ιών άνθρακα με βάση το PAN ανάλογα με τη μέγιστη θερμοκρασία ανθρακοποίησης [18].

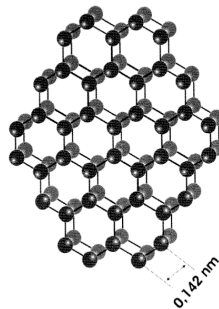


Σχήμα 1.6: Τυπική αντοχή εφελκυσμού των ινών άνθρακα με βάση το PAN σε σχέση με τη μέγιστη θερμοκρασία ανθρακοποίησης [9]

4. Γραφίτιοποίηση: Πρόκειται για το τελικό στάδιο, κατά το οποίο η ίνα βελτιώνεται μηχανικά ως προς την ακαμψία της. Πραγματοποιείται, όταν η εφαρμογή της απαιτεί υψηλό μέτρο ελαστικότητας. Η γραφίτιοποίηση ξεκινάει από τους  $2500^{\circ}\text{C}$  έως και τους  $3000^{\circ}\text{C}$ , σε αδρανή ατμόσφαιρα αργού. Δομικά, καθώς η ίνα βρίσκεται υπό τάση, βελτιώνεται ο προσανατολισμός των γραφίτινων φύλλων και αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η ίνα να παρουσιάζει βελτιωμένη ακαμψία. Επίσης, όταν λαμβάνει χώρα και τανυσμός κατά τη γραφίτιοποίηση παρουσιάζεται η γραμμική εξάρτηση μεταξύ εφελκυστικής αντοχής και μέτρου ελαστικότητας. Ο ρυθμός θέρμανσης και ο χρόνος συγκράτησης κατά την ανθρακοποίηση διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο της προδρόμου και τις συνθήκες σταθεροποίησης [19].

## 1.2 Δομή ινών άνθρακα

Η διάμετρος των ινών άνθρακα κυμαίνεται από 6 έως και 10  $\mu\text{m}$  και αποτελούνται από κρυσταλλίτες γραφίτη του τύπου turbo static, η οποία είναι μία αλλοτροπική μορφή του άνθρακα. Σε έναν μονοκρυσταλλο άνθρακα, τα άτομα έχουν εξαγωνική διάταξη σε επίπεδα διατεταγμένα το ένα πάνω στο άλλο, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Σχήμα 1.7: Διάταξη ατόμων άνθρακα στις επίπεδες στρώσεις του γραφίτη [20]

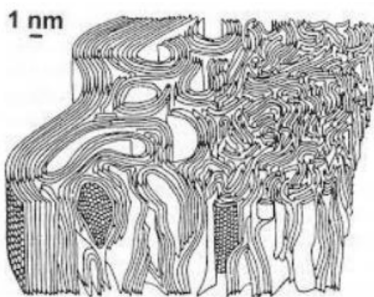
Τα άτομα του κάθε επιπέδου συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς, ενώ τα επίπεδα συνδέονται μεταξύ τους με αδύναμες ενώσεις Van der Waals. Οι βασικές κρυσταλλικές μονάδες



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

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

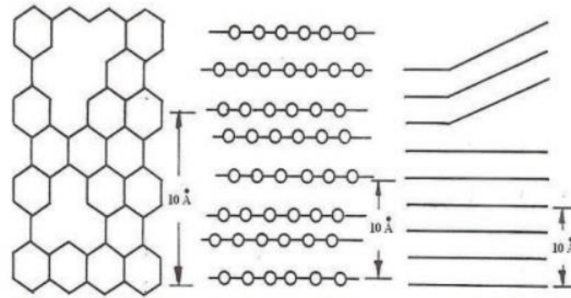
Για τη μελέτη των ινών άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες τεχνικές ανάλυσης ακτίνων X, περίθλασης ηλεκτρονίων, μικροσκοπίες και φασματοσκοπίες. Συγκεκριμένα οι ίνες άνθρακα με βάση το PAN έχουν μακροσκοπική δομή παρόμοια με αυτή της πρόδρομης ίνας. Η διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι η ίνα άνθρακα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



Σχήμα 1.8: Τυρβοστατικός γραφίτης (turbostratic graphite) [20]

Η αντοχή των ινών άνθρακα σε κάμψη, αυξάνεται από τις ατέλειες του πλέγματος της γραφιτικής δομής του τυρβοστατικού γραφίτη σε σχέση με αυτή του κρυσταλλικού γραφίτη. Οι ατέλειες αυτές διακρίνονται στους τρεις ακόλουθους τύπους, όπως φαίνονται στην εικόνα:

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



Σχήμα 1.9: Ατέλειες εντός των στρωμάτων, ατέλειες στοιβάξης, απόκλιση στρωμάτων [20]

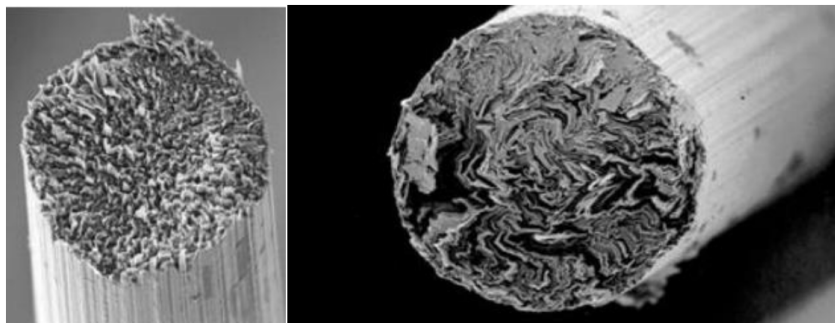
Οι ατέλειες εντός των στρωμάτων και ανάμεσα στα στρώματα, συνήθως συνδυάζονται, καθώς η ύπαρξη ατελειών μέσα στα γραφιτικά στρώματα, προκαλεί ελαττώματα στοιβάξης, αλλά και μεγαλύτερες αποστάσεις πλέγματος. Έτσι προκαλείται ατελής αποεντοπισμός των  $\pi$  - ηλεκτρονίων, γεγονός που παρεμποδίζει τη διατμητική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

### 1.3 Ιδιότητες ινών άνθρακα

Η τελική θερμοκρασία ανθρακοποίησης καθορίζει τις μηχανικές ιδιότητες των ινών άνθρακα. Συγκεκριμένα στις ίνες άνθρακα με βάση το PAN υπάρχει μία οριακή θερμοκρασία, περίπου  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , παρόλο που η ακριβής θερμοκρασία εξαρτάται από το αρχικό πολυμερές, μέχρι την οποία η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνεται και πέρα από αυτήν μειώνεται. Από την άλλη πλευρά, στις ίνες από πίσσα, η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας ανθρακοποίησης αν και πάντα παραμένει σε χαμηλά επίπεδα σε σχέση με τις ίνες από PAN. Και για τα δύο είδη των προαναφερθέντων ινών, το μέτρο ελαστικότητας αυξάνεται, συναρτήσει της θερμοκρασίας ανθρακοποίησης. Στις ίνες άνθρακα με βάση το PAN, πριν από τους  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  το μέτρο ελαστικότητας αυξάνεται σταδιακά, στους  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  παρουσιάζεται σημείο καμψής και έπειτα αυξάνεται ραγδαία [21].

Επιπλέον, οι μηχανικές ιδιότητες των ινών άνθρακα καθορίζονται από το είδος της πρόδρομης ένωσης. Η σχέση μεταξύ της αντοχής των ινών σε εφελκυσμό και της ποσότητας των προδρόμων ινών PAN είναι γραμμική. Έχει αποδειχθεί ότι κατά την επεξεργασία διαφορετικών ινών άνθρακα με βάση το PAN, μέχρι την ίδια τελική θερμοκρασία, το μέτρο ελαστικότητας της ίνας προς το μέτρο ελαστικότητας της πρόδρομης ίνας, γραφικά δημιουργούν μία ευθεία που διέρχεται από την αρχή των αξόνων. Συγκρίνοντας τις ίνες άνθρακα από PAN με αυτές από πίσσα, βρέθηκε ότι οι δεύτερες αφού αποτελούνται από πυκνά δομημένες γραφιτικές στοιβάδες, έχουν υψηλή πυκνότητα (μεγαλύτερη από  $2.0\text{ g/cm}^3$ ) και το μέτρο ελαστικότητάς τους πλησιάζει αυτό του τέλειου γραφίτη ( $600 - 700\text{ GPa}$ ), άρα είναι και μεγαλύτερο από αυτό των ινών με βάση το PAN [22].

Στην ακόλουθη εικόνα φαίνεται η μορφολογία δύο ινών άνθρακα. Η αριστερή παρουσιάζει μία ίνα άνθρακα με υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό και η δεξιά με υψηλό μέτρο ελαστικότητας [23].



Σχήμα 1.10: Αριστερά: ίνα άνθρακα με υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό. Δεξιά: ίνα άνθρακα με υψηλό μέτρο ελαστικότητας [20]

Το στάδιο που επιδρά ιδιαίτερα στις ιδιότητες των ινών άνθρακα είναι αυτό της παραγωγής των πρόδρομων ινών. Σχετικά με τις ίνες άνθρακα από μεσοφασική πίσσα, έχει γίνει εκτενής μελέτη της διαδικασίας ινοποίησης στις ίνες άνθρακα που καθιστά εφικτό τον καλύτερο έλεγχο της δομής των παραγόμενων ινών, μέσω αλλαγών του μοριακού προσανατολισμού. Κάτι τέτοιο δεν έχει συμβεί για τις ίνες άνθρακα με βάση το PAN. Έτσι οι ίνες άνθρακα από μεσοφασική πίσσα έχουν βελτιωθεί κατά πολύ τα τελευταία χρόνια, άρα μπορεί και να ελεγχθεί η παραγωγή τους, ώστε να παράγονται ίνες με συγκεκριμένες ιδιότητες. Από την άλλη πλευρά, οι ίνες με βάση το PAN παράγονται ευκολότερα και έχουν μεγαλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό [24].

Άλλες ιδιότητες, εκτός από τις μηχανικές, που κάνουν τις ίνες άνθρακα χρήσιμες είναι η υψηλή ηλεκτρική και θερμική τους αγωγιμότητα, η καλή διαστατική σταθερότητα, λόγω του μικρού συντελεστή θερμικής διαστολής, η χημική αδράνεια, η μεγάλη αντοχή τους στη διάβρωση, η βιοσυμβατότητα και η υψηλή τους διαπερατότητα σε ακτίνες X. Στον ακόλουθο πίνακα φαίνεται μία σύνοψη των ιδιοτήτων ινών άνθρακα [25].

Πίνακας 1.1: Ιδιότητες ινών άνθρακα.

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

Οι ίνες άνθρακα αποτελούν χημικώς αδρανές υλικό με υψηλή αντίσταση σε πολλά οξέα, άλατα και διαλύτες, εκτός των οξειδωτικών μέσων. Αυτός είναι και ο λόγος που δεν ενέχουν κίνδυνο για την υγεία, εκτός από ορισμένους ερεθισμούς στο δέρμα που είναι πιθανοί λόγω του μεγέθους των ινιδίων. Δεν απορροφούν σχεδόν καθόλου νερό. Οι ίνες είναι θερμικά σταθερές απουσία οξυγόνου μέχρι τους 3000 °C.

#### 1.4 Εφαρμογές ινών άνθρακα

Οι κυριότεροι τομείς στους οποίους βρίσκει εφαρμογή η χρήση των ινών άνθρακα είναι η βιομηχανία, η βιοϊατρική και η αεροναυπηγική.

Αρχικά, στον τομέα της ιατρικής οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται σε επιδέσμους, καθώς συνεισφέρουν στην αποφυγή της δυσσομίας, στην μείωση της προσρόφησης των αναισθητικών, στις χειρουργικές μάσκες και στον καθαρισμό του αίματος [26].

Στην βιοϊατρική οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται ως εμφυτεύματα τενόντων και σε συνδέσμους στα γόνατα. Η τεχνική αυτή έχει εφαρμοστεί σε πρόβατα και κουνέλια, μέσω ινών άνθρακα με βάση το PAN, οι οποίες παρουσιάζουν μεγάλο βαθμό βιοσυμβατότητας. Επίσης η ενίσχυση του φωσφορικού ασβεστίου με ίνες άνθρακα δείχνει πολύ θετικά στοιχεία στην χρήση του κατά την αντικατάσταση των οστών [26].

Στον τομέα της βιομηχανίας, οι ίνες άνθρακα, οι οποίες έχουν υποστεί οξείδωση, χρησιμοποιούνται στον ρουχισμό εργασίας ως αντιαναφλεκτικά υλικά που προστατεύουν τους εργαζομένους από σπινθήρες και τηγμένα μέταλλα. Επιπλέον χρησιμοποιούνται στην μόνωση καλωδίων, αφού μπορούν να δεχτούν υψηλές θερμοκρασίες για χρόνο άνω των πέντε λεπτών, χωρίς να αναφλεχθούν [26].

Στην αυτοκινητοβιομηχανία, οι ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται ως υλικά τριβής και μέσα ενίσχυσης σε φαινολικές ρητίνες, για την αντικατάσταση του αμιάντου, με στόχο την παραγωγή του συμπλέκτη και των φρένων. Υφάσματα ενεργού άνθρακα αξιοποιούνται σε αμυντικές εφαρμογές, οι οποίες σχετίζονται με πυρηνικά, βιολογικά και χημικά υλικά. Από αυτά κατασκευάζονται φίλτρα υφασμάτων ενεργού άνθρακα για αναπνευστήρες, μάσκες και κλειστά συστήματα κλιματισμού. Ακόμα έχουν τη χρήση προσροφητικών υλικών σε οργανικά μόρια, ατμό και ακαθαρσίες [9]. Μία εκ των ιδιοτήτων τους είναι ο έλεγχος των οσμών, η ανάκτηση διαλυτών, ο καθαρισμός υγρών, όπως η αφαίρεση  $Cl_2$  από το νερό. Ακόμα συνεισφέρουν στην ανάκτηση πολύτιμων μετάλλων όπως ο χρυσός από υγρά απόβλητα [26].

Στην αεροναυπηγική οι ίνες άνθρακα έχουν πυροπροστατευτική χρήση, είτε στα καθίσματα των αεροσκαφών, είτε ως μονωτικό υλικό μεταξύ της εξωτερικής επιφάνειας του αεροσκάφους και των πάνελ της καμπίνας του. Η δράση αυτή οδηγεί σε προστασία από πυρκαγιά, υψηλή θερμική μόνωση και χαμηλά επίπεδα εκπεμπόμενου καπνού [26]. Πιο συγκεκριμένα, σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται εκτεταμένα στο Eurofighter, στα πτερύγια, στην άτρακτο, στα χείλη προσβολής και στο πηδάλιο διευσθύνσεως. Συνολικά περίπου το 40% του βάρους της δομικής κατασκευής του Eurofighter αποτελείται από σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα [27].

Στην αεροδιαστημική, σύνθετα πολυμερή ενισχυμένα με ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται για την κατασκευή βασικών δομικών τμημάτων διαστημόπλοιων, κεραιών και άλλων διαμορφώσεων. Το όφελος από τη χρήση των σύνθετων υλικών δεν είναι μόνο η εξοικονόμηση βάρους, αλλά και ο χαμηλός συντελεστής θερμικής διαστολής που έχουν κατά μήκος των ινών των υλικών που εξασφαλίζει μεγάλη σταθερότητα στο σχήμα κατά τη διάρκεια της διαστημικής πτήσης που είναι εκτεθειμένα σε μεγάλες θερμοκρασιακές μεταβολές (από  $-100^{\circ}C$  έως  $+100^{\circ}C$  ανάλογα αν είναι στη σκιά τους σκάφους ή εκτεθειμένα στις ακτίνες του ήλιου) [28].

Τέλος οι ίνες άνθρακα βρίσκουν εφαρμογή σε κυψέλες καυσίμων ως ηλεκτρόδια για την βελτίωση της απόδοσής τους, καθώς μετατρέπουν τη χημική ενέργεια σε ηλεκτρική. [9].

## Κεφάλαιο 2

# SIZING ΚΑΙ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

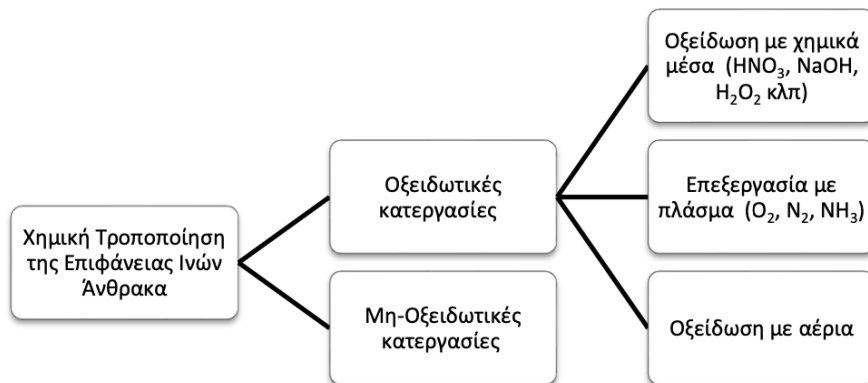
Η επιφανειακή τροποποίηση, καθώς και το sizing ινών άνθρακα διερευνούνται κυρίως για τον προσδιορισμό του μηχανισμού σχηματισμού της διεπιφάνειας, δηλαδή της κοινής επιφάνειας μεταξύ μήτρας και ενισχυτικής φάσης. Ο στόχος αυτού του κεφαλαίου είναι η ανασκόπηση της επιφανειακής επεξεργασίας και του sizing των ινών άνθρακα που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή σύνθετων υλικών.

Οι ίνες άνθρακα βρίσκονται στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος διότι βρίσκουν εφαρμογή συνδυαστικά με διαφορετικά υλικά μήτρας, λόγω των ιδιοτήτων τους, της δυνατότητας επεξεργασίας όπως και της ανακυκλωσιμότητάς τους. Ωστόσο, σημαντικό τμήμα της διαδικασίας παραγωγής είναι η επιφανειακή τροποποίηση και το sizing. Ο σχεδιασμός μιας κατάλληλης μεθόδου επιφανειακής επεξεργασίας είναι η διασφάλιση ότι η υψηλή αντοχή των CF διατηρείται αφενός κατά το χειρισμό και αφετέρου κατά την κατασκευή σύνθετων υλικών. Η μέθοδος sizing είναι εξίσου σημαντική για τη διασφάλιση του σχηματισμού διεπαφής CF-μήτρας.

### 2.1 Επιφανειακή τροποποίηση ινών άνθρακα

Είναι ευρέως γνωστό ότι η επιφανειακή τροποποίηση των ινών άνθρακα είναι απαραίτητη για τη βελτίωση της πρόσφυσης μεταξύ των ινών και της μήτρας. Οι διεπιφανειακές ιδιότητες των σύνθετων υλικών ενισχυμένων με CF επηρεάζονται σημαντικά από τα χαρακτηριστικά διεπιφάνειας. Είναι απαραίτητο να σχηματιστεί επαρκής πρόσφυση μεταξύ ίνας και μήτρας, κατά προτίμηση μέσω ενός χημικού δεσμού στη μήτρα. Η κακή σύνδεση ίνας και μήτρας οδηγεί σε αναποτελεσματική μεταφορά φορτίου και επομένως στην υποβάθμιση του σύνθετου υλικού [33].

Η επεξεργασία της επιφάνειας των ινών άνθρακα έχει ως στόχο την απομάκρυνση της λείας και χημικώς αδρανούς πολυμερικής στιβάδας που περιβάλλει την ίνα και τον εμπλουτισμό της επιφάνειας με χημικά λειτουργικές ομάδες. Το 1997 ο Tang κατηγοριοποίησε τις μεθόδους επιφανειακής τροποποίησης ινών άνθρακα σε οξειδωτικές και μη οξειδωτικές [29].



Σχήμα 2.1: Μέθοδοι χημικής τροποποίησης της επιφάνειας ινών άνθρακα [30].

Η επιλογή κατάλληλων μεθόδων επεξεργασίας επιφάνειας επενεργούν ποικιλοτρόπως. Για παράδειγμα αυξάνουν την επιφάνεια της ίνας, δημιουργούν επιπλέον λειτουργικές χημικές ομάδες επιφάνειας, ενώ οι ηλεκτρικές ιδιότητες των συστατικών στην επιφάνεια βοηθούν στην αλληλεπίδραση CF - μήτρας και ενισχύουν παράλληλα άλλες ιδιότητες. Για παράδειγμα, οι μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών CF/πολυμερούς θα μπορούσαν να βελτιωθούν μέσω της διεπαφής μεταξύ των ινών άνθρακα και του πολυμερούς χρησιμοποιώντας ορισμένες μεθόδους τροποποίησης της επιφάνειας CF. Διάφοροι οξειδωτικοί παράγοντες και αέρια έχουν χρησιμοποιηθεί για την επιφανειακή επεξεργασία της ίνας, όπως το πλάσμα, η ηλεκτροχημική οξείδωση και οι υγρές χημικές και θερμικές επεξεργασίες [34].

## Οξείδωση

Μια διαδικασία με την οποία είναι δυνατόν να τροποποιηθεί η επιφάνεια της ίνας άνθρακα είναι η ξηρή οξείδωση, η οποία γίνεται παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα, οξυγόνου ( $O_2$ ) ή όζοντος ( $O_3$ ) καθώς και διοξειδίου του άνθρακα ( $CO_2$ ) ως οξειδωτικά αέρια. Η οξείδωση των ινών άνθρακα έχει εφαρμοστεί προκειμένου να ενισχυθεί ο δεσμός ίνας-μήτρας. Τα πλεονεκτήματα της οξείδωσης στον αέρα περιλαμβάνουν το χαμηλό κόστος, την απλή λειτουργία, την έλλειψη ρύπανσης και την εξαιρετική ομοιογένεια, που την καθιστούν μία από τις καλύτερες προσεγγίσεις.

Η αποτελεσματικότητα της χημικής κατεργασίας στην βελτίωση των ιδιοτήτων της ίνας άνθρακα εξαρτάται από την συγκέντρωση του οξειδωτικού μέσου, τον χρόνο επεξεργασίας, την θερμοκρασία και την ίδια την ίνα άνθρακα. Η οξείδωση επιτυγχάνεται και με υγρά αντιδραστήρια όπως το νιτρικό οξύ και το υδροχλωρικό οξύ. Απαραίτητη προϋπόθεση για την οξείδωση των ινών άνθρακα είναι η αφαίρεση της τελικής επίστρωσης [31, 32].

## Επεξεργασία με πλάσμα

Πρόκειται για μία ιδιαίτερα επιτυχημένη διαδικασία για μία πληθώρα υλικών, συμπεριλαμβανομένων των ινών άνθρακα. Η αλληλεπίδραση του πλάσματος με επιφάνειες που περιέχουν άνθρακα τις καθιστά εξαιρετικά ενεργές. Ανάλογα με τα χρησιμοποιούμενα αέρια στη ζώνη πλάσματος, μπορούν να παραχθούν ελεύθερες ρίζες ή ιόντα που προκαλούν αποκοπή, σταυροδεσμούς ή αντιδράσεις οξείδωσης [35].

### 2.1.1 Αποτελέσματα επιφανειακής τροποποίησης

Παρά το υψηλό τους κόστος τους, οι ίνες άνθρακα ευνοούνται κυρίως για την προσαρμογή τους σε σύνθετα υλικά υψηλών επιδόσεων. Ωστόσο, η επιφάνεια τους είναι χημικώς αδρανής γεγονός που οδηγεί στην ανεπαρκή πρόσφυση των διαφορετικών υλικών και επομένως δημιουργείται ασθενέστερη σύνδεση από την αναμενόμενη. Είναι σημαντικό να κατεργάζονται σωστά, έτσι ώστε να διερευνηθεί το πλήρες δυναμικό τους στα σύνθετα υλικά [36].

Με την αφαίρεση της τελικής επίστρωσης και την κατεργασία της επιφάνειας του ενισχυτικού μέσου, ενισχύεται η τραχύτητα της ίνας, με αποτέλεσμα την αύξηση των σημείων επαφής και κατ' επέκταση την καλύτερη προσκόλληση του ενισχυτικού μέσου με τη μήτρα.

Επιπλέον μετά την χημική κατεργασία η επιφάνεια είναι έτοιμη να αντιδράσει με τα κατάλληλα χημικά αντιδραστήρια και να δημιουργηθούν δραστικές λειτουργικές ομάδες που προωθούν την καλή χημική σύνδεση με την μήτρα του σύνθετου υλικού.

Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως οι περισσότερες από τις μεθόδους κατεργασίας φέρνουν και τις δύο αλλαγές ταυτόχρονα. Είναι ενδιαφέρον ότι οι επιφανειακές τροποποιήσεις και ειδικότερα η αφαίρεση της πολυμερικής επίστρωσης συνεισφέρει αρνητικά, υποβαθμίζοντας τις μηχανικές ιδιότητες των ινών. Ωστόσο τα θετικά αποτελέσματα που αναφέρονται παραπάνω επέρχονται στο σύνθετο καθώς ευνοείται η πρόσδεση των δύο υλικών.

Η τελική αντοχή του σύνθετου υλικού εξαρτάται από την καθαρή συνεισφορά των δύο παραπάνω αποτελεσμάτων. Είναι επομένως επιτακτική η βελτιστοποίηση της έκτασης της τροποποίησης για να πάρει τη μέγιστη πιθανή βελτίωση η απόδοση των ιδιοτήτων των σύνθετων.

Η επιτυχία της επιφανειακής τροποποίησης αναδεικνύεται στους ακόλουθους τομείς:

- Αύξηση της υγρής διασποράς των ινών στη μήτρα, μέσω αφαίρεσης του ασθενούς οριακού στρώματος, όπως τα μόρια αερίων που απορροφώνται στην επιφάνεια.
- Ανάπτυξη δυνάμεων van der waals, που επιτρέπουν στα μόρια της μήτρας να εμπλέκονται φυσικά με το μοριακό δίκτυο του πολυμερούς επικάλυψης, μέσω της χημικής τροποποίησης των ινών ή μέσω διάχυσης εντός της μήτρας.
- Ενίσχυση της μηχανικής σύνδεσης μεταξύ των ινών άνθρακα και της μήτρας, που συνήθως γίνεται μέσω δημιουργίας μιας πορώδους επιφάνειας, μέσα στην οποία μπορούν να διεισδύσουν μόρια της ρητίνης.
- Αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας, η οποία θα δημιουργήσει νέες ενεργές θέσεις στην επιφάνεια των ινών για επακόλουθη χημική σύνδεση με είδη που δεν αντέδρασαν στη ρητίνη της εποξειδικής μήτρας.
- Η ύπαρξη ενός λεπτού παράγοντα σύζευξης, που δεσμεύεται χημικά τόσο με τη μήτρα, όσο και με την ίνα και λειτουργεί ως γέφυρα σύνδεσης [37].

## 2.2 Sizing

Το "Sizing" είναι μια λεπτή, ομοιογενής πολυμερική επίστρωση, η οποία εφαρμόζεται στην επιφάνεια των ινών άνθρακα, κατά τη διαδικασία παραγωγής τους για την προστασία των νημάτων κατά το χει-

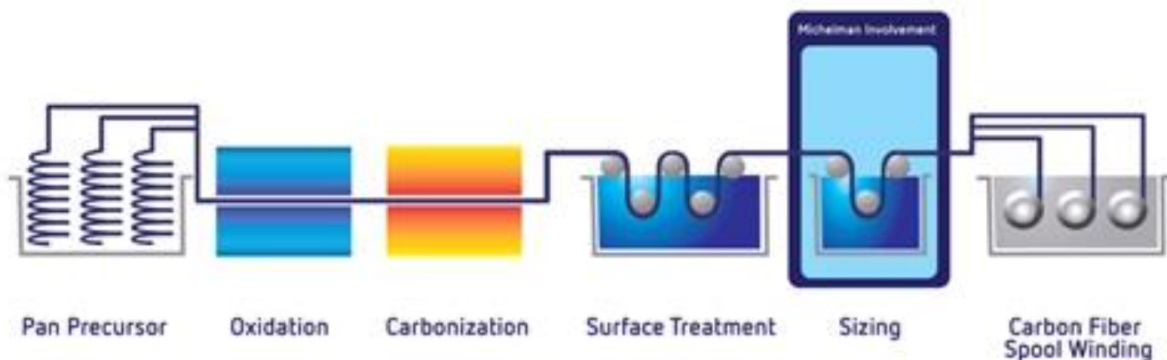


ρισμό και την επεξεργασία τους. Οι εμπορικά διαθέσιμες ίνες είναι επιφανειακά επικαλυμμένες με ένα στρώμα sizing, το οποίο συνήθως είναι είτε διάλυμα είτε γαλάκτωμα αποτελούμενο από πολυμερικά συστατικά. Το sizing θα μπορούσε να αλλάξει τον χειρισμό της ίνας, ο οποίος περιλαμβάνει την προστασία της ίνας, την ευθυγράμμιση της, καθώς και την ικανότητα διαβροχής της.

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

Το τελικό στάδιο επίστρωσης της ίνας έχει εξέχουσα σημασία, διότι σε αυτό αποδίδεται ένα μεγάλο πλήθος των ιδιοτήτων των ινών άνθρακα. Παρά το γεγονός ότι οι ίνες άνθρακα χρειάζονται μόνο ένα μικρό ποσοστό επίστρωσης, από 0,5% έως 5% του βάρους τους, αυτό έχει σημαντικό αποτέλεσμα στην προστασία των ινών, στην ευκολότερη επεξεργασία τους σε ενδιάμεσες μορφές, όπως πλέξεις και υφάσματα, αλλά και στον προσδιορισμό των ιδιοτήτων του τελικού σύνθετου υλικού, όπως είναι η βελτιωμένη πρόσφυση μεταξύ της ίνας και της μήτρας, οι καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, η αντίσταση στη χημική διάβρωση, η αδιαβροχοποίηση, καθώς και η θερμική σταθερότητα [29].

Γενικά η διαδικασία παραγωγής των ινών άνθρακα πραγματοποιείται σε έξι στάδια όπως φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα, με το sizing να εισέρχεται στα τελικά στάδια της διαδικασίας [25].



Σχήμα 2.2: Στάδια παραγωγής ινών άνθρακα [25].

### Συστατικά sizing

Οι εταιρείες παραγωγής ινών άνθρακα δημιουργούν τις δικές τους μοναδικές φόρμουλες sizing, έτσι ώστε οι ίνες να αποκτήσουν τα καλύτερα δυνατά χαρακτηριστικά, καθώς και τις επιθυμητές ιδιότητες. Τα συστατικά από τα οποία αποτελούνται οι φόρμουλες επίστρωσης περιλαμβάνουν συστατικά όπως νερό, παράγοντες σύζευξης σιλάνιου οι οποίοι είναι υπεύθυνοι για τη σταθεροποίηση της επίστρωσης, διαφόρους παράγοντες σχηματισμού φιλμ (μεμβράνης), οι οποίοι έχουν ισχυρές υδρόφιλες ιδιότητες και περιλαμβάνουν πολυβινυλοπυρρολιδόνη (PVP), ακρυλικά, ακρυλαμίδια και συμπολυμερή τα οποία υπάρχουν σε διαλυμένη μορφή, σε μορφή γαλακτώματος ή διεσπαρμένα στο διάλυμα και μια σειρά πρόσθετων ή τροποποιητικών παραγόντων όπως επιφανειοδραστικές ουσίες αντιαφριστικά κ.α [38].

Οι επιφανειοδραστικές ουσίες είναι ενώσεις που μειώνουν την επιφανειακή τάση μεταξύ δύο υγρών, μεταξύ αερίου και υγρού ή μεταξύ υγρού και στερεού. Τα επιφανειοδραστικά μπορούν να λειτουργήσουν ως διαβρεκτικά ή διασκορπιστικά. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες είναι συνήθως οργανικές ενώσεις που είναι αμφίφιλες, δηλαδή περιέχουν τόσο υδρόφοβες ομάδες (τις ουρές τους), όσο και υδρόφιλες ομάδες (τα κεφάλια τους). Ως εκ τούτου, ένα επιφανειοδραστικό περιέχει τόσο ένα αδιάλυτο στο νερό (ή λιποδιαλυτό) συστατικό, όσο και ένα υδατοδιαλυτό συστατικό. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες θα διαχέονται στο νερό και θα προσροφώνται στις διεπαφές μεταξύ αέρα και νερού ή στη διασύνδεση μεταξύ λαδιού και νερού, στην περίπτωση που το νερό αναμειγνύεται με λάδι. Η αδιάλυτη στο νερό υδρόφοβη ομάδα μπορεί να επεκταθεί εκτός της φάσης νερού, στον αέρα ή στη λιπαρή φάση, ενώ η υδατοδιαλυτή ομάδα κεφαλής παραμένει στην υδάτινη φάση [39].

Πλαστικοποιητές (Plasticizers ή plasticisers) είναι πρόσθετα που αυξάνουν την πλαστικότητα (plasticity) ή ρευστότητα ενός υλικού. Οι κύριες εφαρμογές είναι για πλαστικά. Οι πλαστικοποιητές λειτουργούν με την ενσωμάτωσή τους μεταξύ των αλυσίδων των πολυμερών, διατάσσοντάς τες μακριά (αυξάνοντας τον «ελεύθερο όγκο») και χαμηλώνοντας συνεπώς σημαντικά τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης για το πλαστικό και καθιστώντας το πιο μαλακό. Για πλαστικά όπως για παράδειγμα το PVC, όσο περισσότερο πλαστικοποιητής προστίθεται, τόσο πιο χαμηλή θα είναι η θερμοκρασία ψυχρής κάμψης (cold flex temperature) τους. Αυτό σημαίνει ότι το πλαστικό θα είναι πιο εύκαμπτο και θα αυξηθεί η αντοχή του ως αποτέλεσμα. Οι πλαστικοποιητές καθιστούν εφικτή την επίτευξη βελτιωμένων χαρακτηριστικών επεξεργασίας της ένωσης, ενώ δίνουν επίσης ευκαμψία στο τελικό προϊόν. Επίσης αντιστατικοί παράγοντες, οι οποίοι περιλαμβάνουν ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία υλικών ή των επιφανειών τους, προκειμένου να επιτευχθεί η μείωση της συσσώρευσης στατικού ηλεκτρισμού. Κοινοί αντιστατικοί παράγοντες περιλαμβάνουν αλειφατικές αμίνες (προαιρετικά αιθοξυλιωμένα) και αμίδια, τεταρτοταγούς αμμωνίου άλατα (π.χ. χλωριούχο μπηχενοτριμμώνιο ή κοκοφοινικελαιοαμιδοπροπυλοβεταΐνη), εστέρες του φωσφορικού οξέος, πολυαιθυλενογλυκόλη εστέρες, ή πολυόλες. Οι παραδοσιακοί μεταστατικοί αντιστατικοί παράγοντες περιλαμβάνουν αλκυλοφαινόλες μακράς αλυσίδας, αιθοξυλιωμένες αμίνες και εστέρες γλυκερίνης, όπως μονοστεατική γλυκερίνη [40].

Αντιαφριστικοί παράγοντες οι οποίοι είναι χημικά πρόσθετα που μειώνουν και παρεμποδίζουν τον σχηματισμό του αφρού σε βιομηχανικές διεργασίες ανάμειξης υγρών. Οι συνήθως χρησιμοποιούμενοι παράγοντες είναι αδιάλυτα λάδια, πολυδιμεθυλοσιλοξάνια και άλλες σιλικόνες, κάποιες αλκοόλες, στεατικά και γλυκόλες. Το πρόσθετο χρησιμοποιείται για να αποτρέψει τον σχηματισμό αφρού ή προστίθεται για να διασπάσει έναν αφρό που έχει ήδη σχηματιστεί.

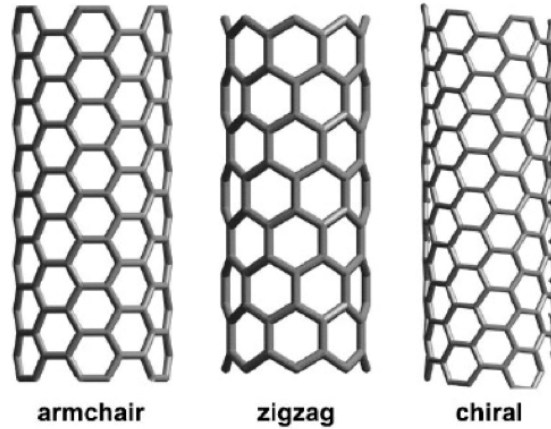
Αυτά τα συστατικά αναμειγνύονται προσεκτικά μαζί και παραδίδονται στην ίνα για να ταιριάζουν απόλυτα με τις απαιτήσεις των στοχευμένων εφαρμογών.

### 2.2.1 Sizing με νανοσωματίδια

Η προσθήκη νανοσωματιδίων, όπως νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) και λίγων στρώσεων γραφενίου (FLG) στα υδατικά πολυμερικά διαλύματα, τα οποία χρησιμοποιούνται για το sizing των ινών άνθρακα, παρατηρήθηκε ότι βελτιώνουν τις τελικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού. Η βελτίωση των ιδιοτήτων του, όπως μηχανικές και ηλεκτρικές οφείλεται στη μικροδομή των νανοσωματιδίων [41].

## Δομή και ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι σωληνοειδή μόρια άνθρακα, των οποίων οι δύο διαστάσεις ανήκουν στη νανοκλίμακα και προέρχονται από την ιδεατή αναδίπλωση φύλλων γραφίτη. Οι πολλαπλού τοιχώματος νανοσωλήνες αποτελούν συνάθροιση ομοαξονικών νανοσωλήνων απλού τοιχώματος. Ανάλογα με τον τρόπο αναδίπλωσης του φύλλου γραφίτη μπορεί να προκύψουν νανοσωλήνες άνθρακα διαφορετικής δομής. Στις δύο ακραίες περιπτώσεις αναδίπλωσης προκύπτουν οι δομές «ανακλίντρου» και "zig-zag", ενώ κάθε διαφορετική αναδίπλωση σε άλλη διεύθυνση δίνει ενδιάμεσες δομές.

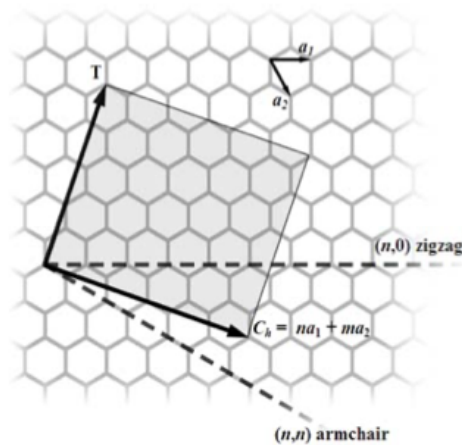


Σχήμα 2.3: Δομές νανοσωλήνων άνθρακα [42].

Η ατομιστική δομή των νανοσωλήνων περιγράφεται από το χειρόμορφο άνυσμα και την κρίσιμη γωνία  $\theta$ :

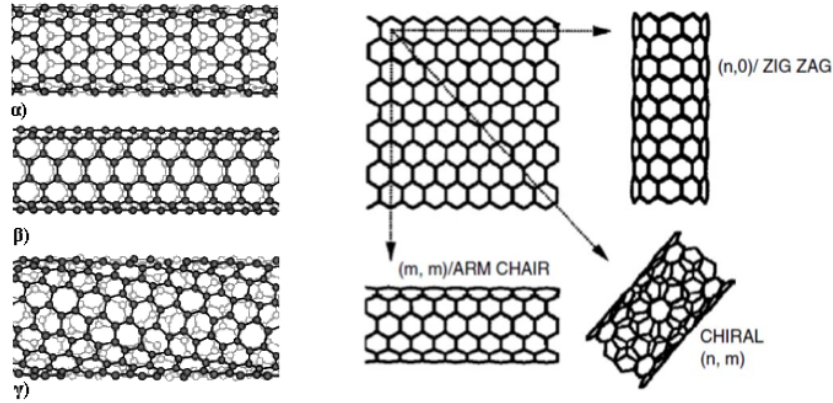
$$\vec{C}_{h(n,m)} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (2.1)$$

Το χειρόμορφο άνυσμα ορίζεται από τους ακεραίους  $n$  και  $m$  και τα ανύσματα, τα οποία είναι τα μοναδιαία διανύσματα του γραφιτικού πλέγματος όπως φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα:



Σχήμα 2.4: Αναπαράσταση του γραφιτικού πλέγματος και των αναδιπλώσεων αυτού [42].

Η γωνία  $\theta$  ορίζεται ως η γωνία μεταξύ των ανυσμάτων, δηλαδή η γωνία που σχηματίζει το χειρόμορφο άνυσμα με τη "zig-zag" διεύθυνση. Οι τρεις τύποι αναδίπλωσης που παρουσιάζονται στην ακόλουθη εικόνα είναι α) "zig-zag" ( $m = 0$ ) β) armchair ( $n = m$ ) και γ) chiral ( $n \neq m \neq 0$ ).



Σχήμα 2.5: Διαφορετικοί τύποι νανοσωλήνων που προέρχονται από διαφορετική αναδίπλωση του γραφενικού φύλλου [42].

Η γωνία  $\theta$  καθώς και η διάμετρος του νανοσωλήνα, μπορούν να υπολογιστούν με βάση τους ακέραιους  $n$  και  $m$  μέσω των ακόλουθων εξισώσεων:

$$\sin\theta = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (2.2)$$

$$d_t = \frac{\alpha}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (2.3)$$

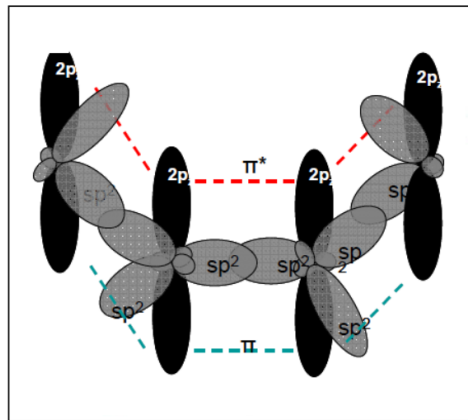
όπου  $\alpha$  είναι το μήκος του μοναδιαίου διανύσματος ( $|\alpha_1| = |\alpha_2| = 0.246nm$ ).

Αναφορικά με τις μηχανικές τους ιδιότητες, οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι από τα ισχυρότερα υλικά στην φύση και το μέτρο ελαστικότητας του Young για τους νανοσωλήνες είναι 1.1 έως 1.3  $TPa$ . Σχετικά με τις ηλεκτρικές ιδιότητες, όταν  $|n - m| = 3i$ , όπου  $i$  ακέραιος αριθμός, τότε οι νανοσωλήνες έχουν χαρακτηριστικά μετάλλου. Αντίθετα, όταν  $|n - m| \neq 3i$ , τότε παρουσιάζουν χαρακτηριστικά ημιαγωγού με ενεργειακό χάσμα αντιστρόφως ανάλογο της διαμέτρου. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα, οφείλονται στο φαινόμενο σήραγγας, σύμφωνα με το οποίο, ένα σωματίδιο με κινητική ενέργεια  $E$ , μπορεί να διαπεράσει ένα υψηλότερο από την κινητική του ενέργεια φράγμα δυναμικού, ύψους  $V$ . Σε αντίθεση με την κλασική φυσική όπου το συγκεκριμένο φαινόμενο είναι απαγορευμένο, στην κβαντική μηχανική, που διέπει το μικρόκοσμο, τα σωματίδια συμπεριφέρονται και ως κύματα με αποτέλεσμα τέτοια φαινόμενα να είναι επιτρεπτά. Ως προς τις θερμικές ιδιότητες, η θερμική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων άνθρακα φτάνει ως τα  $6600Wm^{-1}K^{-1}$  και είναι μία από τις μεγαλύτερες που έχουν παρατηρηθεί.

### Δομή και ιδιότητες φύλλων γραφενίου

Ο δισδιάστατος κρύσταλλος του γραφενίου αποτελείται από άτομα άνθρακα ισχυρώς συνδεδεμένα μεταξύ τους, τα οποία είναι τοποθετημένα πάνω στις κορυφές κανονικών εξαγώνων, δημιουργώντας κυψελοειδή

δομή. Το κάθε άτομο άνθρακα δημιουργεί τρεις ομοιοπολικούς δεσμούς υβριδισμού  $sp^2$  με τα γειτονικά άτομα άνθρακα του ίδιου επιπέδου, όπως φαίνεται παρακάτω:



Σχήμα 2.6: Δεσμοί  $sp^2$  που δημιουργούν τα γειτονικά άτομα άνθρακα στο χρυσταλλικό πλέγμα του γραφενίου και τα τροχιακά  $2p_z$  στα οποία κινείται το τέταρτο ηλεκτρόνιο κάθε ατόμου άνθρακα [43].

Η θερμική αγωγιμότητα που εμφανίζει το γραφένιο, κοντά σε θερμοκρασία δωματίου, κυμαίνεται μεταξύ των τιμών  $K = 4840 \pm 440W/mK$  και  $5300 \pm 480W/mK$ . Αυτές οι τιμές είναι μεγαλύτερες από την θερμική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων άνθρακα. Σχετικά με τις μηχανικές ιδιότητες, το γραφένιο θεωρείται το πιο σκληρό υλικό στη φύση, πιο σκληρό ακόμη και από το διαμάντι. Το όριο θραύσης λόγω εφελκυσμού είναι 200 φορές μεγαλύτερο από ένα υποθετικό φιλμ ατσαλιού, ίδιου πάχους με αυτό του γραφενίου, με μια τάση εφελκυσμού η οποία φθάνει το  $1 TPa$ . Επίσης το γραφένιο είναι πολύ ελαφρύ, ζυγίζοντας μόνο  $0,77 mg$  το τετραγωνικό μέτρο. Το μέτρο ελαστικότητας Young είναι ίσο με  $0,5 TPa$ , τιμή η οποία διαφέρει από την αντίστοιχη του ακατέργαστου γραφίτη. Αυτές οι υψηλές τιμές καθιστούν το γραφένιο πολύ σκληρό και εύκαμπτο υλικό. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφενίου, οφείλονται επίσης στο φαινόμενο σήραγγας.

### Sizing με CNTs και FLG

Η συνηθέστερη μέθοδος εισαγωγής νανοσωματιδίων σε σύνθετα υλικά είναι η διασπορά τους στο νερό και η ανάμιξή τους με το τελικό υλικό. Στο παρόν κεφάλαιο αναλύονται οι διάφοροι τρόποι εισαγωγής και διασποράς νανοσωματιδίων και έπειτα παρουσιάζονται οι διατάξεις που χρησιμοποιούνται. Ως μέσο διασποράς επιλέγεται μία κοινώς χρησιμοποιούμενη επιφανειοδραστική ουσία με υψηλή αποτελεσματικότητα στη διασπορά νανοσωματιδίων. Οι σημαντικές παράμετροι της υδατικής διασποράς νανοσωματιδίων είναι οι ακόλουθοι:

- διάρκεια υπερήχησης αιωρήματος νανοσωματιδίων,
- ευστάθεια παραγόμενων αιωρημάτων,
- αναλογία τασιενεργούς ουσίας προς ποσότητα νανοσωματιδίων,
- ισχύς υπερήχησης,
- τύπος μέσου διασποράς και
- περιεκτικότητα νανοσωματιδίων

Για να χαρακτηριστεί η διασπορά των νανοσωματιδίων χρησιμοποιούνται δύο τεχνικές, η φασματοσκοπία υπεριώδους - ορατού (UV - Vis) και η περιθλασιμετρία υγρής κατάστασης με τη χρήση λέιζερ (LMLD). Στην πρώτη περίπτωση αναφερόμαστε σε μία απλή αλλά αξιόπιστη μέθοδο με το μειονέκτημα ότι δεν παρέχει πληροφορίες για το μέγεθος των συσσωματωμάτων. Έτσι αναπτύχθηκε η δεύτερη μέθοδος η οποία μας πληροφορεί για το μέγεθος και την κατανομή των νανοσωματιδίων. Πρόκειται για μία μέθοδο με εφαρμογές στη φαρμακευτική βιομηχανία [44].

### **Διεπιφανειακοί δεσμοί**

Ως διεπιφάνεια ενισχυτικού μέσου – μήτρας ορίζεται η κοινή επιφάνεια μεταξύ των δυο συστατικών υλικών. Ως διεπιφάνεια αναφέρεται και η περιοχή που βρίσκεται πολύ κοντά στην κοινή επιφάνεια. Οι μηχανικές και φυσικές ιδιότητες της διεπιφάνειας διαφέρουν και από αυτές της μήτρας και από αυτές των εγκλεισμάτων.

Στην εποχή της ταχείας ανάπτυξης της νανοτεχνολογίας, η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων έχει σημειώσει πρόοδο στη βελτίωση της πρόσφυσης ινών-μήτρας σε θερμοσκληρυνόμενα και θερμοπλαστικά σύνθετα ενισχυμένα με ίνες άνθρακα, τα οποία θα μπορούσαν όχι μόνο να βελτιώσουν τις μηχανικές ιδιότητες αλλά και τη χημική αλληλεπίδραση με τη διεπιφάνεια. Ως εκ τούτου, ο συνδυασμός νανοσωματιδίων και διαλύματος πολυμερούς ως υβριδικό sizing προάγει τη διεπιφανειακή πρόσφυση της ίνας άνθρακα και της πολυμερικής μήτρας [45]. Ως τυπικά μονοδιάστατα και δισδιάστατα νανοσωματίδια με βάση τον άνθρακα, οι επιφανειακά τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα [46] και τα ολιγοστρωματικά φύλλα γραφενίου [47] χρησιμοποιούνται ευρέως για τη βελτίωση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των επιφανειών [48].

Ο μηχανισμός ενίσχυσης της διεπιφάνειας των CNTs και FLG αποδίδεται κυρίως στη μικροδομή, η οποία μπορεί να ενισχύσει την τραχύτητα της επιφάνειας και να δημιουργήσει δεσμούς ενδοδιάχυσης, καθώς και μηχανικούς, ηλεκτροστατικούς και χημικούς στη διεπαφή. Ακολουθεί η περιγραφή των δεσμών αυτών.

Ο ηλεκτροστατικός δεσμός εμφανίζεται μεταξύ της ενισχυτικής φάσης και της μήτρας όταν οι επιφάνειές τους είναι αντίθετα φοτισμένες ηλεκτρικά. Ως αποτέλεσμα αναπτύσσονται ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των συστατικών του σύνθετου υλικού, που εξαρτώνται από το ποσό των φορτίων στις επιφάνειες. Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις είναι μικρής εμβέλειας και θεωρούνται αποτελεσματικές, για ένα σύνθετο, μόνο σε έκταση μερικών ατομικών αποστάσεων.

Ο χημικός δεσμός σχηματίζεται ανάμεσα σε μια χημική ομάδα στην επιφάνεια της ενισχυτικής φάσης και μια άλλη συζυγή ομάδα στην επιφάνεια της μήτρας. Η δημιουργία αυτού του δεσμού προκύπτει από την πραγματοποίηση χημικών αντιδράσεων. Η ισχύς του δεσμού είναι συνάρτηση του αριθμού (ανά μονάδα επιφάνειας) και του τύπου των δεσμών.

Δεσμός ενδοδιάχυσης (interdiffusion) ανάμεσα σε δύο επιφάνειες μπορεί να σχηματιστεί από την ενδοδιάχυση των ατόμων ή των μορίων κατά μήκος της διεπιφάνειας, δηλαδή μόρια από την μια φάση εισρέουν στο μοριακό δίκτυο της άλλης φάσης. Το βασικό χαρακτηριστικό του μηχανισμού της ενδοδιάχυσης είναι ότι πρέπει να υφίσταται θερμοδυναμική ισορροπία ανάμεσα στα δύο συστατικά. Η αντοχή του δεσμού σε σύνθετα με θερμοσκληρυνόμενες πολυμερικές μήτρες, εξαρτάται από το ποσοστό των διασταυρώσεων πλέγματος που σχηματίζονται κατά την σκλήρυνση, τον αριθμό των μορίων, την παρουσία διαλυτών, καθώς και από την αντοχή των δεσμών ανάμεσα στα μόρια [72].

## 2.2.2 Προετοιμασία διαλυμάτων με νανοσωματίδια

### Διασπορά νανοσωματιδίων σε υδατικά διαλύματα

Λόγω των υψηλών ελκτικών δυνάμεων Van der Waals που δρουν στις επιφάνειες των νανοσωματιδίων με βάση τον άνθρακα, όπως για παράδειγμα της τάξης των  $500 \text{ eV}/\mu\text{m}$  επαφής CNT-CNT [49], των πολύ μεγάλων επιφανειών τους και των υψηλών λόγων μορφής, τα νανοσωματίδια τείνουν να εμπλέκονται χωρίς εξωτερικά ερεθίσματα ως εκ τούτου να εμφανίζονται εξαιρετικά πεπλεγμένα στη φυσική τους μορφή [50]. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τις υδρόφοβες επιφάνειες τους οδηγεί στο σχηματισμό συσσωματωμάτων όταν τα νανοσωματίδια έρχονται σε επαφή με τους περισσότερους διαλύτες [51]. Αυτό προκαλεί μεγάλα προβλήματα στην ενσωμάτωσή τους σε συνεχή μέσα και μήτρες όπου η ομοιογένεια διασποράς των νανοσωματιδίων είναι απαραίτητη για την πλήρη εκμετάλλευση όχι μόνο των ιδιοτήτων τους αλλά και των δυνατοτήτων μεταφοράς και ανίχνευσης τάσεων. Δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι η επίτευξη καλά διασπαρμένων αιωρημάτων νανοσωματιδίων αποτελεί επί του παρόντος μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις στον τομέα των νανο - συνθετών υλικών [52], η οποία ξεκίνησε από τις πολυμερικές μήτρες.

Για να ξεπεραστεί το παραπάνω πρόβλημα είναι απαραίτητη η ανεύρεση τρόπων διασποράς των νανοσωματιδίων με βάση τον άνθρακα σε υδατικά πολυμερικά διαλύματα. Η διασπορά νανοσωματιδίων σε υδατικά διαλύματα επιτυγχάνεται με τη χρήση φυσικών μεθόδων, χημικών μεθόδων ή με συνδυασμό αυτών.

Οι φυσικές μέθοδοι χρησιμοποιούν υπερήχους, διότι η μηχανική ανάδευση και η εφαρμογή υψηλών διατμητικών δυνάμεων για παράδειγμα δεν είναι αποτελεσματικές λόγω του χαμηλού ιξώδους του υδατικού διαλύματος [53]. Για τον λόγο αυτό, η μηχανική ανάδευση χρησιμοποιείται μόνο ως προκαταρκτική διεργασία για το αώρημα των νανοσωματιδίων [54]. Αντιθέτως, η διασπορά με υπερήχους παρέχει ενέργεια ώστε να υπερβληθούν οι αλληλεπιδράσεις Van der Waals.

Η εφαρμογή υπερήχων σε υλικά νανομεγέθους μεταφέρει την τάση σε κύματα πίεσης για να σχηματίσει ένα πεδίο σπηλαίωσης. Με τον τρόπο αυτόν, παράγονται εκατομμύρια μικρές φυσαλίδες [55]. Η ενέργεια που απελευθερώνεται αιθροιστικά από αυτές, επιταχύνει την απεμπλοκή των συσσωματωμάτων. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιείται κατά τη διαδικασία αυτή αποτελείται από δύο εξαρτήματα, το υπερηχητικό λουτρό και το υπερηχητικό ηχόδιο. Το ηχόδιο υπερήχων έχει τη δυνατότητα να παράξει πυκνότερη ενέργεια με χαμηλότερες συχνότητες. Για το λόγο αυτό είναι πιο αποτελεσματικό κατά τη διασπορά νανοσωματιδίων. Η ισχύς και η διάμετρος των ηχοδίων της υπερηχητικής μηχανής, καθορίζονται από την ποσότητα των προϊόντων της διασποράς [56, 57].

Ο Grossiord [58] χρησιμοποίησε δωδεκυλο - θειικό νάτριο (SDS) για τη μελέτη της διαδικασίας απεμπλοκής των συσσωματωμάτων νανοσωματιδίων σε απιονισμένο νερό μέσω μίας σειράς χρόνων υπερήχων. Χρησιμοποιήθηκε υπερηχητικό ηχόδιο και τεχνικές φασματοσκοπίας UV-Vis και cryo - TEM για τον προσδιορισμό του βαθμού διασποράς. Για συνολική ενέργεια κάτω από  $10.000 \text{ J}$ , ο βαθμός απεμπλοκής αυξάνονταν ταυτόχρονα με την αύξηση της ενέργειας, ενώ ο βαθμός απολέπισης έφτασε σε πλατό για ενέργεια ίση με  $100.000 \text{ J}$ . Από την μελέτη με cryo - TEM φάνηκε ότι ο βαθμός διασποράς δεν παίρνει ποτέ την τιμή 100%, γεγονός που συμφωνεί με το αποτέλεσμα του Strano [59], ο οποίος υποστήριζε ότι υπάρχει δυναμική ισορροπία μεταξύ των συσσωματωμάτων νανοσωματιδίων και μεμονωμένων νανοσωματιδίων. Ο Yu, το 2007, μελέτησε επίσης τη διασπορά νανοσωματιδίων σε υδατικό διάλυμα SDS σε διάφορους χρόνους υπερήχησης μέσω ηχοδίου, σύμφωνα με τον οποίο, τα νανοσωματίδια απομπλέκονται βαθμιαία και απομακρύνονται από τη μορφή συσσωματωμάτων με την αύξηση της ενέργειας

των υπερήχων. Η απορρόφηση UV - Vis έδειξε βέλτιστο αποτέλεσμα στα 3000  $J/ml$ . Επιπλέον αποτέλεσμα της προαναφερθείσας έρευνας είναι η αυξημένη ανάγκη που προκύπτει για ενέργεια υπερήχων, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των νανοσωματιδίων στο υδατικό διάλυμα. Όταν η συγκέντρωση αυτή όμως γίνει μεγαλύτερη του 1,4%, τα νανοσωματίδια δεν είναι δυνατόν να διασπαρούν ομοιογενώς. Ο Chen [60], το 2014, χρησιμοποίησε μία UE 250  $J/ml$  ως βέλτιστη τιμή σε αιωρήματα νανοσωματιδίων που περιέχουν λειτουργικές ομάδες  $-COOH$  και επιφανειοδραστικό μέσο με βάση εμπορικό πολύ - ακρυλικό με συγκεκριμένους τύπους πολύ - καρβοξυλικών αλυσίδων.

Η υπερήχηση μπορεί να προκαλέσει θραύση των νανοσωματιδίων κάνοντάς τα βραχύτερα, επιδεινώνοντας έτσι τις μηχανικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού. Επομένως είναι σημαντικός ο έλεγχος της υπερηχητικής ενέργειας. Πρέπει λοιπόν να διατυπωθεί η επιρροή της έντασης επεξεργασίας υπερήχων στην ποιότητα διασποράς και το μήκος του σωλήνα και για να επιτευχθεί αυτό χρειάζεται η γνώση της ακριβούς ποσότητας της δόνησης που μεταφέρεται στα νανοσωματίδια. Το τελευταίο μελέτησε ο Dassios [61] μεταβάλλοντας πειραματικές παραμέτρους όπως το πλάτος του κύματος αλλά και εξαρτώμενες από τον χρήστη παραμέτρους, όπως το βάθος εμβάπτισης του ηχοδίου. Παρατήρησε ότι η ισχύς αυξάνονταν γραμμικά σε σχέση με το πλάτος κύματος σε κάθε βάθος βύθισης. Επίσης η βύθιση του ηχοδίου φάνηκε να είναι σημαντική για το ρυθμό μεταφοράς ενέργειας στα νανοσωματίδια. Επί του παραδείγματος, η ισχύς που προσδίδεται στα νανοσωματίδια από ένα πλήρως βυθισμένο ηχοδίο που λειτουργεί στο 75% περίπου του πλάτους κύματος, ισούται με την ποσότητα ισχύος που προσδίδεται από ένα κατά το ήμισυ βυθισμένο ηχοδίο που λειτουργεί στο 100%. Αυτό σημαίνει ότι η επιλογή του βάθους βύθισης και του εύρους του κύματος είναι απαραίτητα προϋπόθεση για την επίτευξη του σωστού ρυθμού ενέργειας στα νανοσωματίδια του αιωρήματος, ώστε να γίνει ο διαχωρισμός αποφεύγοντας τις παρενέργειες ανεπαρκούς ή υπερβολικής υπερήχησης.

Το βέλτιστο επίπεδο ενέργειας υπερήχων για τη διασπορά των νανοσωματιδίων δεν αφορά τόσο στη συγκέντρωσή τους. Παρόλα αυτά, όταν αυτή φτάσει μία οριακή τιμή, δεν μπορεί η διασπορά να γίνει επιτυχώς. Παρατηρείται ότι ο βαθμός διασποράς των νανοσωματιδίων, άρα και η απαιτούμενη ενέργεια εξαρτάται από την τεχνολογία που χρησιμοποιήθηκε κατά την παραγωγή τους. Έχει προταθεί η εφαρμογή σχετικά χαμηλής ενέργειας με μεγαλύτερο χρόνο υπερήχησης.

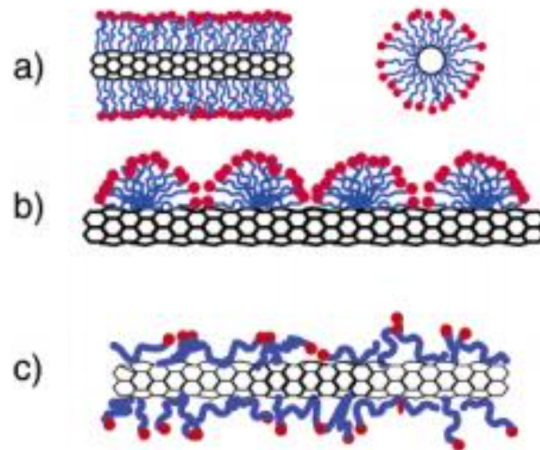
Έχει παρατηρηθεί ότι η επεξεργασία με υπερήχους οδηγεί σε προσωρινή διασπορά των νανοσωματιδίων, λόγω των υπάρχοντων δυνάμεων VAN der Waals. Για να αποφευχθεί η επανασυσσωμάτωση απαιτείται συνήθως η χημική τροποποίηση του υδατικού διαλύματος ή και των νανοσωματιδίων [62]. Η χημική τροποποίηση νανοσωματιδίων μέσω ομοιοπολικών δεσμών χρησιμοποιείται συχνά για την τροποποίηση της επιφάνειας των νανοσωματιδίων μέσω της προσθήκης πολικών λειτουργικών ομάδων όπως υδροξυλομάδες, καρβοξυλομάδες και καρβονυλομάδες. Μία δεύτερη μέθοδος τροποποίησης είναι η οξείδωση με ανόργανα οξέα, όπως νιτρικό και θειικό [63].

Πειραματικά, είναι η συχνό, η υπερήχηση να συνδυάζεται με την εφαρμογή επιφανειοδραστικών ουσιών στο υδατικό διάλυμα. Για τη διασπορά των νανοσωματιδίων, ο μηχανισμός χρήσης επιφανειοδραστικών ουσιών βασίζεται στην φυσική προσρόφηση ουσιών με μακριές αλυσίδες προκειμένου να σχηματιστεί δεσμός μεταξύ των νανοσωματιδίων και των επιφανειοδραστικών ουσιών. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες χρησιμεύουν στην πρόληψη της επανασυσσωμάτωσης, τη βελτίωση της διαβρεξιμότητας των νανοσωματιδίων καθώς και τη διατήρηση της σταθερότητας τους διαλύματος. Ο Lin [64] μελέτησε τη σχέση της προσρόφησης των νανοσωματιδίων και ποικίλων επιφανειοδραστικών ουσιών. Αποφάνθηκε ότι η προσρόφηση επηρεάζεται από τη δομή της επιφανειοδραστικής ουσίας [65, 66, 67].



## Διασπορά μέσω επιφανειοδραστικών ουσιών

Τα νανοσωματίδια διαπεύρονται μέσω ποικίλων επιφανειοδραστικών μέσων, όπως για παράδειγμα το δωδεκυλο - βενζολο - σουλφονικό νάτριο (SDBS), πολυμερή πολυ - ακρυλικού οξέος, SDS, πολυ - βινυλο - πυρρολιδόνη (PVP), αραβικό κόμμι (AG), pluronic F - 127, δεοξυχολικό νάτριο (NaDC), αιθοξυλιωμένη οκτυφαινόλη (triton X - 100) και εξαδεκυλο - τριμεθυλο - βρωμιούχο αμμώνιο (CTAB). Τα νανοσωματίδια μπορούν να απορροφήσουν είτε στα πλευρικά τοιχώματα, είτε στο άκρο τους, το υδρόφοβο τμήμα της επιφανειοδραστικής ουσίας, μέσω δυνάμεων Van der Waals., σύνδεσης p - p ή δέσμευσης CH - p. Η υδατο - διαλυτότητα και η ηλεκτροστατική απώθηση προέρχονται από το υδρόφιλο τμήμα της επιφανειοδραστικής ουσίας. Η περιοχή και η ισχύς της ηλεκτροστατικής απώθησης καθορίζονται από την πυκνότητα των πολυμερών στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων, καθώς και από το μήκος των πολυμερικών αλυσίδων. Στην διεθνή βιβλιογραφία μελετώνται 3 διαμορφώσεις επιφανειοδραστικών μορίων στις επιφάνειες των ΝΣΑ. Η τυχαία προσρόφηση, η ημικυκλική προσρόφηση και η ενθυλάκωση σε κυλινδρικό μικκύλιο της επιφανειοδραστικής ουσίας. Σε κάποιες περιπτώσεις η χημική σύνδεση των νανοσωλήνων άνθρακα (ΝΣΑ) και της επιφανειοδραστικής ουσίας μπορεί να επιτευχθεί μέσω μίας χημικής αντίδρασης εμβολής έπειτα από μακροχρόνια υπερήχηση [68]. Στην ακόλουθη εικόνα παρουσιάζονται οι μηχανισμοί με τους οποίους οι επιφανειοδραστικές ουσίες συνεισφέρουν στην διασπορά των ΝΣΑ.



Σχήμα 2.7: α) ΝΣΑ ενθυλακωμένος σε κυλινδρικό μικκύλιο της επιφανειοδραστικής ουσίας, β) Ημικυκλική προσρόφηση επιφανειοδραστικών μορίων σε ΝΣΑ, γ) Τυχαία προσρόφηση επιφανειοδραστικών μορίων σε ΝΣΑ [69].

Η συγκέντρωση της επιφανειοδραστικής ουσίας και το είδος της, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη βελτίωση της αποδοτικότητας της διασποράς. Επί του παρόντος εξετάζεται μία αναλογία επιφανειοδραστικού μέσου προς νανοσωματίδια που κυμαίνεται από 0.2/1 έως 520/1. Η ομοιογένεια του αιωρήματος νανοσωματιδίων επιτυγχάνεται μέσω υψηλότερων συγκεντρώσεων επιφανειοδραστικής ουσίας, αλλά τέτοιες περιεκτικότητες δεν είναι κατάλληλες για περαιτέρω επεξεργασία των νανοσωματιδίων σε σύνθετα υλικά [70].

Έχει λοιπόν προταθεί η χρήση των επιφανειοδραστικών ουσιών σε χαμηλές συγκεντρώσεις ταυτόχρονα με αντι-αφριστικούς παράγοντες, όπως για παράδειγμα το φωσφορικό τρι-βουτύλιο (TBP). Παρόλα αυτά, η ποσότητα του αέρα που έχει παγιδευτεί, είναι άγνωστη [56].

Εν κατακλείδι, η επιλογή της κατάλληλης επιφανειοδραστικής ουσίας, καθώς και παραμέτρων υπερήχων είναι σημαντική. Για την διασπορά των νανοσωματιδίων υπάρχουν ευνοϊκές επιφανειοδραστικές ουσίες, οι οποίες όμως είναι πιθανό να μην είναι συμβατές με τη μήτρα. Επιπλέον αν η ενέργεια υπερήχων είναι χαμηλή, υπάρχει η πιθανότητα να μην διασπαρούν ομοιογενώς τα νανοσωματίδια, ενώ αν είναι υψηλή, μπορεί να προκληθεί σύντμηση.

Μέρος II

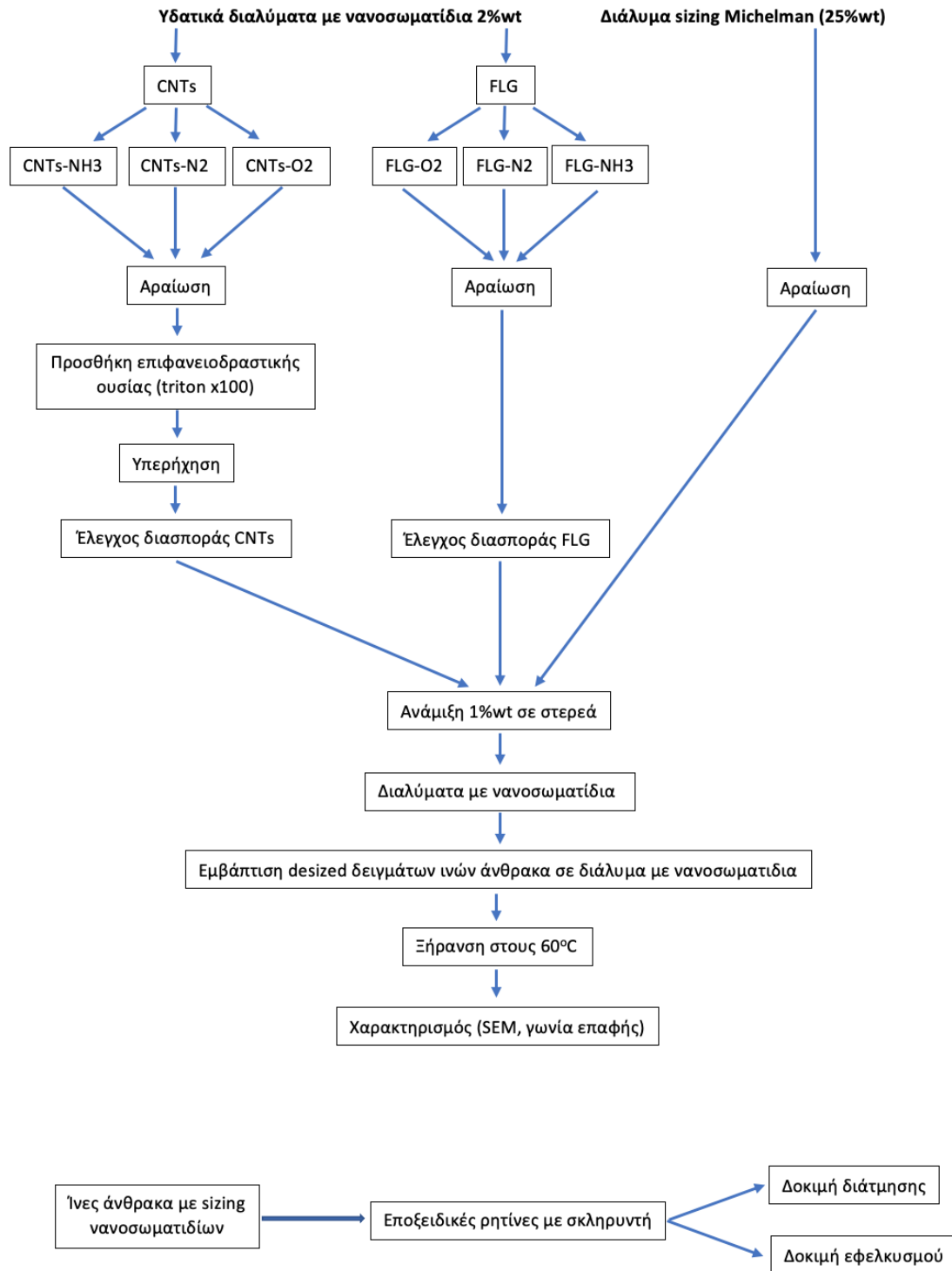
# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

## Κεφάλαιο 3

# ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η περιγραφή της δημιουργίας διαλυμάτων sizing με προσθήκη επιφανειακά τροποποιημένων νανοσωματιδίων CNTs και FLG για την επικάλυψη τροποποιημένης ίνας άνθρακα και της επίδρασης που έχουν τα νανοσωματίδια στην ενίσχυση της διεπιφάνειας, καθώς και του καθοριστικού ρόλου που διαδραματίζουν στον προσδιορισμό των ιδιοτήτων του τελικού σύνθετου υλικού. Συνεισφέρουν για παράδειγμα στη βελτιωμένη πρόσφυση μεταξύ της ίνας και της μήτρας, έχουν ως αποτέλεσμα καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, αντίσταση στη χημική διάβρωση, αδιαβροχοποίηση, καθώς και θερμοική σταθερότητα και βελτίωση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε.



Σχήμα 3.1: Διάγραμμα ροής πειραματικής διαδικασίας.

### 3.1 Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν

Κατά τη πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε Sizing solution Michelman hydrosize hp206, το οποίο περιέχει θερμοπλαστικά μονομερή των οποίων τα χαρακτηριστικά θα αναλυθούν στη συνέχεια. Τα στερεά όπως αναφέρεται και στην ακόλουθη εικόνα περιέχονται στο πολυμερικό διάλυμα σε ποσοστό από 24 έως 26% και για τη διπλωματική χρησιμοποιήσαμε το μέσο όρο των τιμών αυτών, δηλαδή περίπου 25% wt solids.

Πίνακας 3.1: Sizing solution Michelman hydrosize hp206.

Φυσικές ιδιότητες Hydrosize HP 206	
Εμφάνιση	Λευκό γαλάκτωμα
Τύπος στερεών	Θερμοπλαστικά μονομερή
Περιεκτικότητα σε στερεά (%)	24 - 26%
pH	6.5 - 8.5
Συμβατότητα	Θερμοπλαστικά και θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή

Η ίνα άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε είναι εμπορική και προήλθε από την εταιρεία Toray 6k(6000 filaments) FT300B 6000-40D και τα τεχνικά χαρακτηριστικά αναφέρονται ακολούθως.

Πίνακας 3.2: Εμπορική ίνα άνθρακα.

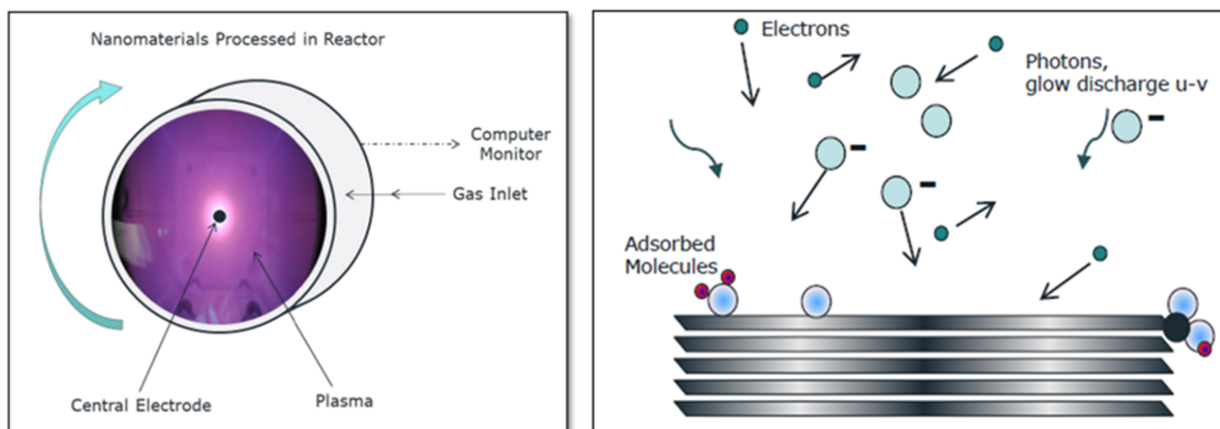
Χαρακτηριστικά ίνας άνθρακα FT300B 6000 40D	
Πυκνότητα	1.76 g/cm <sup>3</sup>
Βάρος	396 g/1000 m
Ποσοστό σε κολλάρισμα (%)	0.70%
Διάμετρος μονοϊνιδίου	7 μm
Θερμική αγωγιμότητα	0.025 Cal/cm s °C
Ηλεκτρική αντίσταση	1.7 10 <sup>-3</sup> Ω cm

Τα υδατικά διαλύματα με νανοσωματίδια, ήταν εμπορικά και παρελήφθησαν από την εταιρεία Haydale.



Σχήμα 3.2: Nano solutions.

Η HAY πρωτοπορεί στην επεξεργασία πλάσματος και στη χρήση και εφαρμογή νανοϋλικών, με εξειδίκευση στην παροχή εξατομικευμένων επιλογών λειτουργικότητας σε ένα ευρύ φάσμα τομέων εφαρμογής. Το γραφένιο και πολλά άλλα νανοϋλικά μπορεί να είναι δύσκολο να διασκορπιστούν σε διαφορετικά μέσα, όπως ρητίνες ή διαλύτες, λόγω χημικών ασυμβατοτήτων. Για να επιτραπεί στα νανοϋλικά να αλληλεπιδρούν με μια μήτρα ξενιστή και να προσφέρουν ανώτερες ιδιότητες, τα νανοϋλικά συχνά απαιτούν λειτουργικότητα με ειδικά ταιριασμένες χημικές ομάδες. Η HAY επιτυγχάνει το παραπάνω χρησιμοποιώντας την πατενταρισμένη διαδικασία τροποποίησης πλάσματος HDPlas®, η οποία είναι μια διαδικασία χαμηλής θερμοκρασίας και χαμηλής πίεσης που προσφέρει μια λιγότερο επιθετική επιλογή επεξεργασίας σε ορισμένες από τις εναλλακτικές μεθόδους υγρής χημείας που μπορούν να βλάψουν τη μορφολογία των νανοϋλικών. Ένα αέριο ή υγρό διεργασίας ρέει σε έναν περιστρεφόμενο θάλαμο κενού ο οποίος είναι προφορτωμένος με το επιθυμητό νανοϋλικό. Εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό δυναμικό και το αέριο/υγρό διαχωρίζεται στα συστατικά μέρη του, δίνοντας μια χαρακτηριστική, συχνά μωβ λάμψη. Τα διασπασμένα ιόντα βομβαρδίζουν το νανοϋλικό, παράγοντας χημικές ομάδες στην επιφάνεια που συνδέονται ομοιοπολικά.



Σχήμα 3.3: Σχηματική διαδικασία τροποποίησης πλάσματος (HAYDALE).

Η HAY παρέχει τροποποιημένες υδατικές διασπορές νανοϋλικών (FLG και CNTs) για τη δημιουργία διαλύματος sizing για την επικάλυψη ινών. Δημιουργήθηκαν έξι διαλύματα 250 g χρησιμοποιώντας τροποποιημένα FLG και CNTs, με οξυγόνο άζωτο και αμμωνία. Όλες οι διασπορές διαμορφώθηκαν σε 2 %wt. Τα FLG και CNTs της ίδιας τροποποίησης να μπορούν να αναμειχθούν για τη δημιουργία υβριδικών συστημάτων.

Ακολούθως χρησιμοποιήθηκαν εποξειδική ρητίνη και εποξειδικό σκληρυντικό της εταιρείας Resoltech.

Στη συνέχεια αναφέρονται τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας:

- Ζυγοί ακριβείας
- Ογκομετρικοί κύλινδροι
- Σιφώνια πλήρωσης
- Δοκιμαστικοί σωλήνες

- Ποτήρια ζέσεως
- Δειγματοληπτικά φυαλίδια
- Συσκευή μαγνητικής ανάδευσης με θερμοαντική πλάκα

### 3.2 Διερεύνηση διασποράς CNTs και FLG

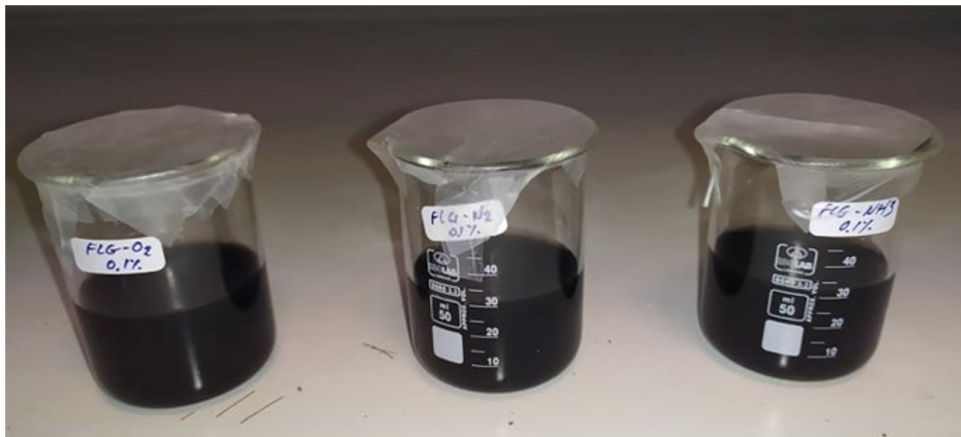
Αρχικά, τα CNTs (Carbon Nano Tubes) και των FLG (Few layers graphene) αραιώθηκαν διαδοχικά με την προσθήκη απιονισμένου νερού. Η συγκέντρωσή τους μεταβλήθηκε από 2%wt σε 0.1%wt και κατόπιν σε 0.05%wt. Σε 1.6 ml από κάθε κατηγορία τροποποιημένων CNTs και FLG σύγκέντρωσης 2%wt, προστέθηκαν 30.4 ml απιονισμένου νερού έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση να είναι ίση με 0.1%wt

Χρησιμοποιήθηκε ο ακόλουθος τύπος για την αραιώση:

$$C_i V_i = C_f V_f \quad (3.1)$$

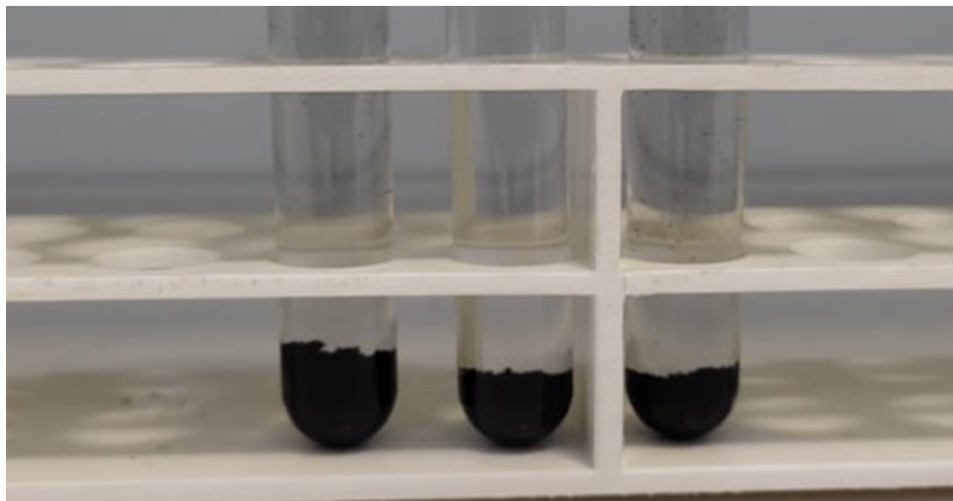
όπου  $C_i$  είναι η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος,  $V_i$  ο αρχικός όγκος του διαλύματος,  $C_f$  η τελική συγκέντρωση του διαλύματος και  $V_f$  ο τελικός όγκος του διαλύματος.

Τα διαλύματα που παρήχθησαν, τοποθετήθηκαν σε ποτήρια ζέσεως, όπως φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα.



Σχήμα 3.4: Διασπορά FLG σε υδατικό διάλυμα.





Σχήμα 3.5: Διασπορά CNTs σε υδατικό διάλυμα.

Κατόπιν πραγματοποιήθηκε μαγνητική ανάδευση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ τα δείγματα τοποθετήθηκαν εκ νέου σε δειγματοληπτικά φιαλίδια.

Για τα FLG όταν έφτασαν σε συγκέντρωση  $0.1\%wt$ , παρατηρήθηκε οπτικά ότι η διασπορά τους ικανοποιητική, διότι δεν φάνηκε κάποια χροκίδωση ή συσσωμάτωση, όπως είναι εμφανές και στην παραπάνω εικόνα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η επιφανειακή τους τροποποίηση με άζωτο, οξυγόνο και αμμωνία, όπως αυτά παραλήφθηκαν από την Haydale, ήταν ικανοποιητική ώστε να διασπαρούν επαρκώς στο υδατικό διάλυμα. Για τον λόγο αυτό, τα FLG δεν χρησιμοποιήθηκαν περαιτέρω για διερεύνηση της διασποράς.

Από την άλλη πλευρά, τα CNTs, τα οποία αν και ήταν επίσης επιφανειακά τροποποιημένα από την Haydale με άζωτο, οξυγόνο και αμμωνία, υπήρχε φτωχή διασπορά. Παρουσιάστηκε δηλαδή χροκίδωση και συσσωματώματα. Αυτό οδήγησε σε περαιτέρω αραιώση των διαλυμάτων μέχρι η τελική συγκέντρωση να γίνει ίση με  $0.05\%wt$ , μέσω της προσθήκης απιονισμένου νερού.

Προκειμένου να διασπείρουμε ομοιογενώς τα CNTs, κάναμε μία διερεύνηση με επιφανειοδραστικές ουσίες, για να αποφανθούμε, σχετικά με το ποια θα προκαλέσει βέλτιστη διασπορά στο υδατικό διάλυμα. Οι μη ιονισμένες επιφανειοδραστικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι ακόλουθες:

- Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)
- Cetrimonium Bromide (CTAB)
- Polyvinylpyrrolidone (PVP)
- TRITON X 100

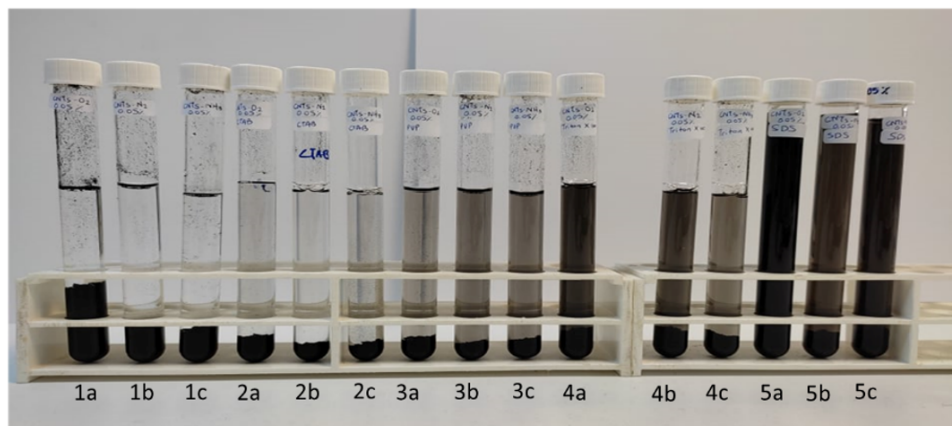
Ακολούθως τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες και εμβαπτίστηκαν σε λουτρό υπερήχων για 60 λεπτά. Η συσκευή η οποία χρησιμοποιήθηκε για τη διαδικασία είναι η 3510 BRANSON.



Σχήμα 3.6: Λουτρό υπερήχων 3510 BRANSON.

Στην ακόλουθη εικόνα διακρίνονται τα αποτελέσματα της προσθήκης των επιφανειοδραστικών ουσιών.

After 1h of sonication in 3510 BRANSON sonication bath:



- |                  |                 |
|------------------|-----------------|
| 1. No surfactant | 4. Triton X 100 |
| 2. CTAB          | 5. SDS          |
| 3. PVP           |                 |

Σχήμα 3.7: Αποτελέσματα διασποράς CNTs μετά από λουτρό υπερήχων.

Τα CTAB και PVP απορρίφθηκαν, λόγω της δημιουργίας κροκιδώσης και συσσωματωμάτων. Τη βέλτιστη διασπορά έδειξαν τα SDS και TRITON X 100. Η διερεύνηση της διασποράς των νανοσωλήνων συνεχίστηκε για την ανάδειξη της βέλτιστης τασιενεργής ουσίας. Για το σκοπό αυτό κρίθηκε απαραίτητη η χρήση του ultra-sonicator UP-200ST της εταιρείας Hielscher.

Η διασπορά και η αποσυσσωμάτωση στερεών σε υγρά είναι μια πολύ σημαντική εφαρμογή των συσκευών υπερήχων. Οι υπέρηχοι είναι ικανοί να δημιουργήσουν υψηλές δυνάμεις διάτμησης που διασπούν

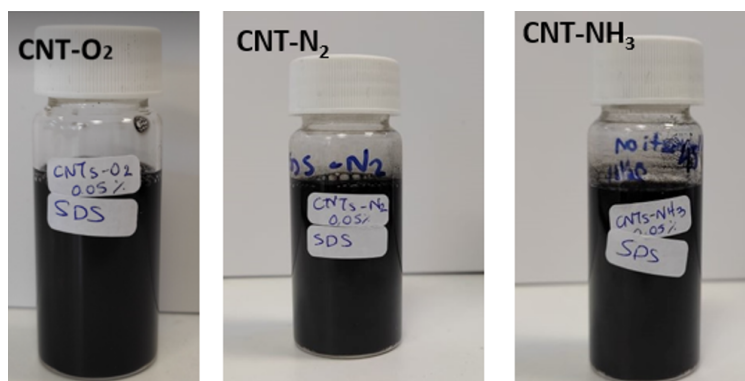
τα συσσωματώματα νανοσωματιδίων σε μεμονωμένα διασκορπισμένα νανοσωματίδια. Τα μεμονωμένα σωματίδια συγκρατούνται μεταξύ τους από ελκτικές δυνάμεις διαφόρων φυσικών και χημικών φύσεων, συμπεριλαμβανομένων των δυνάμεων van der Waals και της επιφανειακής τάσης του υγρού. Η μηχανική καταπόνηση, η οποία εφαρμόζεται διασπά τα διάφορα συσσωματώματα των σωματιδίων τα οποία δύναται να σχηματιστούν. Επίσης, υγρό πιέζεται μεταξύ των σωματιδίων. Κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας υγρών με τη βοήθεια υπερήχων, τα ηχητικά κύματα, τα οποία διαδίδονται στα υγρά έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία εναλλασσόμενων κύκλους υψηλής πίεσης και χαμηλής πίεσης. Με αυτό τον τρόπο ασκείται μηχανική καταπόνηση στις ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις (π.χ. δυνάμεις van der Waals). Η σπηλαίωση με υπερήχους σε υγρά δημιουργεί πίδακες υγρών υψηλής ταχύτητας μέχρι και  $1000\text{ km/h}$ . Οι πίδακες αυτοί πιέζουν υγρό μεταξύ των σωματιδίων και τα διαχωρίζουν το ένα από το άλλο. Τα μικρότερα σωματίδια επιταχύνονται με αποτέλεσμα τη σύγκρουσή τους με υψηλές ταχύτητες. Αυτό καθιστά τον υπέρηχο ένα αποτελεσματικό μέσο για τη διασπορά και την αποσυσσωμάτωση σωματιδίων μεγέθους μικρο και νάνο κλίμακας.

Το ηχόδιο το οποίο χρησιμοποιήθηκε ήταν διαμέτρου  $3\text{ mm}$  και η άκρη του εφαρμόστηκε  $0.5\text{ cm}$  μακριά από τον πάτο του ποτηριού ζέσεως. Η μέγιστη ισχύς της συσκευής είναι τα  $200\text{ W}$  ενώ η μέγιστη συχνότητα κύματος είναι  $26\text{ kHz}$ . Εφαρμόστηκε παλμική λειτουργία ( $1\text{sec} : \text{on} / 1\text{sec} : \text{off}$ ), ενώ το πλάτος (amplitude) ρυθμίστηκε στο 60%. Η υπερήχηση του κάθε διαλύματος διήρξε  $45\text{ min}$ .

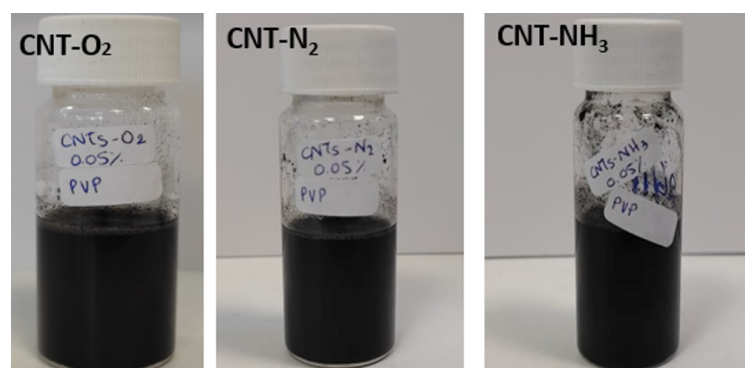


Σχήμα 3.8: Συσκευή υπερήχησης UP-200ST.

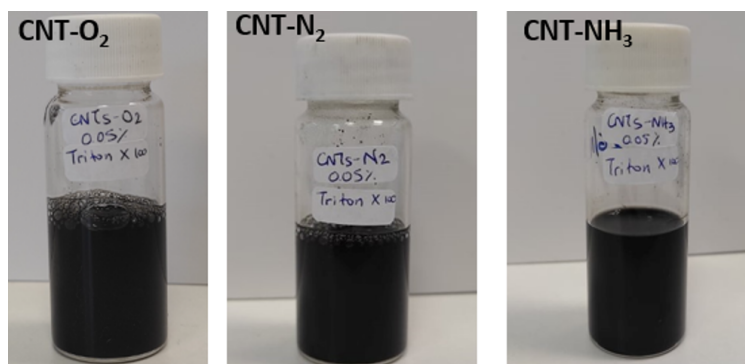
Τα αποτελέσματα μετά την υπερήχηση  $45\text{ min}$  φαίνονται στις παρακάτω εικόνες.



Σχήμα 3.9: Αποτελέσματα υπερήχησης με χρήση της επιφανειοδραδτικής ουσίας SDS.



Σχήμα 3.10: Αποτελέσματα υπερήχησης με χρήση της επιφανειοδραδτικής ουσίας PVP.

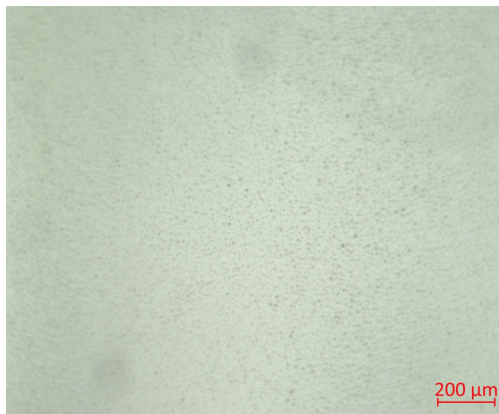


Σχήμα 3.11: Αποτελέσματα υπερήχησης με χρήση της επιφανειοδραδτικής ουσίας TRITON X 100.

Αμέσως μετά τη διαδικασία της υπερήχησης, πραγματοποιείται μια οπτική επιθεώρηση έτσι ώστε να ελεγχθεί η κατάσταση διασποράς των νανοσωλώνων, καθώς και η σταθερότητα της διασποράς μετά την καθίζηση (1 ημέρα). Όταν τα αποτελέσματα της οπτικής επιθεώρησης είναι θετικά, γίνεται μικροσκοπική παρατήρηση. Η διασπορά θεωρείται αποδεκτή όταν το μέγεθος των συσσωματωμάτων είναι μικρότερο από 10  $\mu\text{m}$ , αφού προηγουμένως το υδατικό διάλυμα έχει ανακινηθεί πριν να παρατηρηθεί. Η τέλεια διασπορά αντιστοιχεί σε μέγεθος συσσωματωμάτων μικρότερο των 5  $\mu\text{m}$  και προϋποθέτει ότι δεν θα υπάρχει καθίζηση μετά το πέρας ενός μήνα. Η αποδεκτή ή καλή διασπορά των διαλυμάτων τα

καθιστά κατάλληλα να χρησιμοποιηθούν για την δημιουργία ενός ιδανικού sizing με νανοσωματίδια.

Το αποτέλεσμα ιδανικής διασποράς των νανοσωλήνων, που παρατηρήθηκε μέσω του μικροσκοπίου, παρουσιάζεται ακολούθως:



Σχήμα 3.12: Εικόνα μικροσκοπίου ιδανικής διασποράς.

Μέσω οπτικής παρατήρησης λοιπόν, καταλήσαμε στο TRITON X 100. Συμπερασματικά, η προσθήκη του TRITON X 100 βρέθηκε ότι έχει την μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα όσον αφορά τη διασπορά των CNTs και των τριών επιφανειακών τροποποιήσεων, σε σύγκριση με την προσθήκη του PVP και του SDS.

### 3.3 Διερεύνηση θερμοκρασίας desizing

Σύμφωνα με την επιστημονική βιβλιογραφία και τα διπλώματα ευρεσιτεχνίας, το sizing, το οποίο επικαλύπτει τις ίνες άνθρακα μπορεί να αφαιρεθεί με τη χρήση διαφόρων τεχνικών. Είναι σύνηθες, οι ερευνητές αρκετές φορές να εμβαπτίζουν την ίνα άνθρακα με sizing σε ακετόνη για παρατεταμένη χρονική περίοδο ή χρησιμοποιώντας την εκχύλιση Soxhlet. Ωστόσο, έχει επίσης αναφερθεί ότι η εκχύλιση με διαλύτη μπορεί να μην αφαιρέσει πλήρως το sizing. Επίσης, δημιουργούνται διάφορα προβλήματα όταν χρησιμοποιείται οργανικός διαλύτης λόγω εμφάνισης δυνητικά εκρηκτικών και επιβλαβών ατμοσφαιρών καθώς και του ότι αρκετές φορές το κόστος της διαδικασίας αυτής είναι δυσανάλογο της αποτελεσματικότητας. Άλλες διαδικασίες που μελετήθηκαν περιλαμβάνουν θερμική επεξεργασία σε ατμοσφαιρικό αέρα μέσω ειδικών φούρνων, υπέρυθρης ακτινοβολίας ή πυρόλυσης του sizing σε ατμόσφαιρα αζώτου στους 600 °C. Στη βιβλιογραφία, η απομάκρυνση του sizing μέσω θερμικής επεξεργασίας στον αέρα ή το άζωτο προτιμάται γενικά έναντι άλλων μεθόδων.

Στην εργασία χρησιμοποιήθηκε ο φούρνος έψησης της εταιρείας RADROUND, ο οποίος προσαρτήθηκε στη γραμμή παραγωγής sizing εργαστηριακής κλίμακας της εταιρείας IZUMI. Η θερμοκρασία εντός του φούρνου έψησης δύναται να φτάσει τους 800°C.

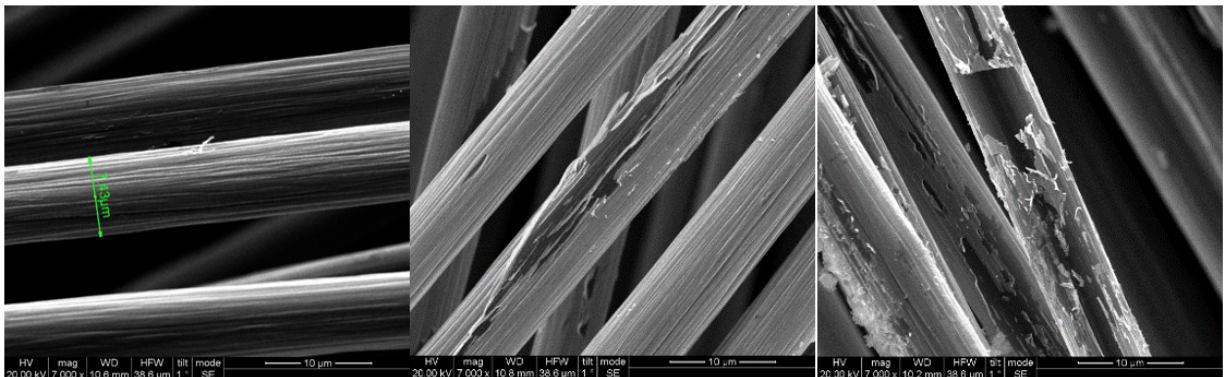
Ενώ η ίνα άνθρακα περνάει κατά μήκος του φούρνου, χωρίς να ακουμπάει στα τοιχώματα, αποφεύγεται κάθε επιμόλυνση της. Ο ρυθμός με τον οποίο η ίνα διέρχεται από τον φούρνο κυμαίνεται από 0.2 *m/min* μέχρι 2 *m/min*.





Σχήμα 3.13: Φούρνος έψησης ίνας άνθρακα.

Προκειμένου να απομακρυνθεί το sizing της βιομηχανικής ίνας άνθρακα η θερμοκρασία αρχικά ρυθμίστηκε στους  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  και έπειτα στους  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Για τη διασφάλιση της θερμοκρασίας desizing πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης όπου έγινε σύγκριση των εικόνων SEM της ίνας πριν τη θερμική επεξεργασία αλλά και στους  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  και  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

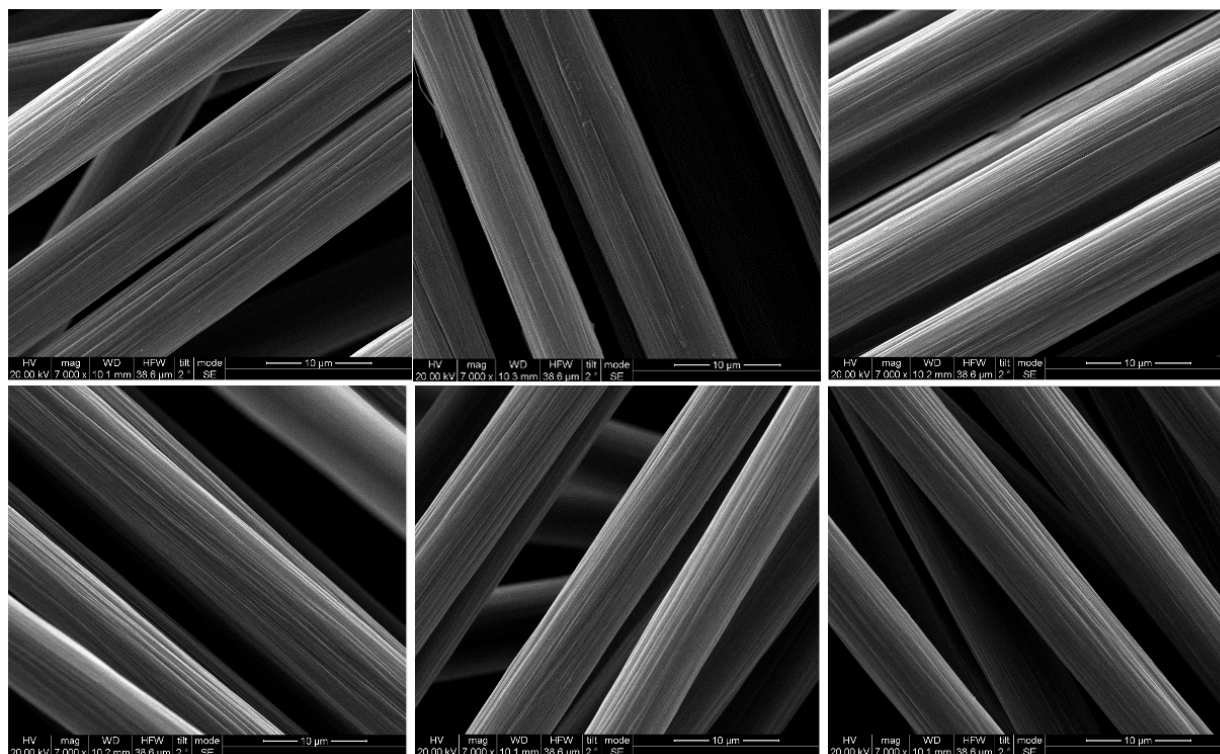


Σχήμα 3.14: α) REF – CF β) 350 – CF γ) 400 – CF.

Στους  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  παρατηρείται ότι έχει ξεκινήσει η αποκόλληση του πολυμερικού φιλμ επίστρωσης, ενώ στους  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  ο βαθμός απολέπισης είναι μεγαλύτερος. Συμπερασματικά, οι θερμοκρασίες αυτές σε συνδυασμό με το χρόνο παραμονής της ίνας στο φούρνο έψησης δεν είναι επαρκείς για να γίνει αποτελεσματικό desizing.

Η θερμοκρασία στην οποία το desizing παρουσίασε ικανοποιητικά αποτελέσματα, σε οποιοδήποτε ρυθμό

διέλευσης της ίνας άνθρακα εντός του φούρνου έψησης, βρέθηκε να είναι οι 600 °C. Παρακάτω παρουσιάζονται οι εικόνες από SEM στη συγκεκριμένη θερμοκρασία από διαφορετικούς ρυθμούς διέλευσης.



Σχήμα 3.15: α)  $CF-600-2$  β)  $CF-600-1$  γ)  $CF-600-0.75$  δ)  $CF-600-0.5$  ε)  $CF-600-0.35$  στ)  $CF-600-0.2$ .

Τελικά, η θερμοκρασία αφαίρεσης του sizing παρατηρήθηκε ότι διαδραματίζει σημαντικότερο ρόλο από τον χρόνο παραμονής μέσα στον φούρνο. Παρόλα αυτά, μέσω της θερμικής επεξεργασίας, το sizing φαίνεται να αποσυντίθεται εύκολα. Τα μονοϊνίδια, τα οποία επικαλύπτονται με παράγοντα sizing, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.14 α) παρουσιάζονται συνδεδεμένα μεταξύ τους και λεία. Αντίθετως τα μονοϊνίδια, στα οποία το sizing έχει αφαιρεθεί, αποκαλύπτουν μία ραβδωτή επιφάνεια καθαρή, η οποία μοιάζει με αυτή της εργοστασιακής τους κατάστασης, δηλαδή πριν από την εφαρμογή του. Επίσης κρίνοντας από τις εικόνες SEM, οι επιφάνειες CF παρέμειναν αμετάβλητες κατά από έκθεση τους σε θερμοκρασία ίση με 600 °C.

Για την ακριβή διερεύνηση της θερμοκρασίας του desizing χρησιμοποιήθηκε, όπως θα αναλυθεί και ακολούθως, η θερμοβαρυσμετρική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA). Η θερμοβαρυσμετρική ανάλυση είναι η τεχνική που μετρά τη μάζα του δείγματος, όταν αυτό θερμαίνεται σε ελεγχόμενο περιβάλλον. Η καρδιά του οργάνου είναι ένας αναλυτικός ζυγός μέσα σε ένα φούρνο και για το λόγο αυτό το TGA όργανο καλείται και θερμοζυγός (Thermobalance). Η θερμοβαρυσμετρική ανάλυση χρησιμοποιείται κυρίως για τη μελέτη της θερμικής διάσπασης και της θερμικής σταθερότητας υλικών, όταν αυτά θερμαίνονται κάτω από διάφορες συνθήκες. Επίσης χρησιμοποιείται για τη μελέτη της κινητικής των φυσικοχημικών δράσεων, που εμφανίζονται κατά τη θερμική καταπόνηση ενός δείγματος.

Κατά την TGA ανάλυση το υπό εξέταση δείγμα θερμαίνεται σε ελεγχόμενες συνθήκες (περιβάλλον αε-

ρίου, ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας, τελική θερμοκρασία) και καταγράφεται συνεχώς το βάρος του, η θερμοκρασία του και ο χρόνος. Από τα αποτελέσματα της TΓΑνάλυσης είναι δυνατό να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με τη θερμοκρασία που πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση (για δυναμική καταπόνηση), το χρόνο που πραγματοποιήθηκε μια αντίδραση (για ισοθερμοκρασιακή καταπόνηση), την κινητική των αντιδράσεων διάσπασης και τις ποσότητες των σωμάτων που αντέδρασαν. Από τις δύο προαναφερθείσες παρατηρήσεις είναι δυνατόν να εξαχθούν ποιοτικά κυρίως συμπεράσματα, ενώ από τις τελευταίες μπορούν να γίνουν ποσοτικοί υπολογισμοί. Σημαντικές παράμετροι στην θερμοβαρυμετρική ανάλυση είναι ο ρυθμός θέρμανσης του δείγματος, η αρχική και τελική θερμοκρασία του φούρνου, ο χρόνος ισοθερμοκρασιακής καταπόνησης, το περιβάλλον αερίου μέσα στο φούρνο και η ποσότητα του αναλυόμενου δείγματος. Τα κύρια μέρη ενός σύγχρονου TΓΑναλυτή είναι ο ζυγός, ο φούρνος και το σύστημα ελέγχου των λειτουργικών παραμέτρων επεξεργασίας δεδομένων (datahandling) [40]. Τα συμπεράσματα από τις TΓΑνάλυσεις βασίζονται στη μελέτη των TΓθερμογραφημάτων. Στα γραφήματα αυτά απεικονίζεται η μεταβολή βάρους του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του δείγματος ή το χρόνο ανάλυσης του. Ένα σημαντικό εργαλείο για την ερμηνεία των TΓγραφημάτων είναι η πρώτη παράγωγος της καμπύλης βάρους του θερμοζυγού DTG. Η φυσική σημασία της πρώτης παραγώγου, είναι ο ρυθμός μεταβολής βάρους ενός δείγματος κατά τη θέρμανσή του. Η καμπύλη αυτή βοηθά σημαντικά την ερμηνεία των καμπυλών TΓ, λύνοντας προβλήματα υπερκαλυπτόμενων θερμικών αντιδράσεων.

Από τη μελέτη των γραφημάτων προκύπτουν βασικές πληροφορίες σχετικά με τη θερμική συμπεριφορά ενός υλικού. Τέτοιες πληροφορίες είναι: η θερμοκρασία έναρξης, λήξης και μεγίστου ρυθμού μεταβολής βάρους. Για τον υπολογισμό των θερμοκρασιών έναρξης και λήξης της αντίδρασης που προκαλεί τη μεταβολή βάρους, ακολουθείται μια ειδική διαδικασία που περιγράφεται κατά ASTM ως εξής:

1. Προσδιορίζεται το σημείο μεγίστου ρυθμού της αντίδρασης από την DTG καμπύλη.
2. Χαράσσεται εφαπτόμενη γραμμή στην καμπύλη βάρους σε σημείο πριν την έναρξη της αντίδρασης.
3. Χαράσσεται η εφαπτόμενη γραμμή στη καμπύλη βάρους σε σημείο μετά το πέρας της αντίδρασης.
4. Χαράσσεται εφαπτόμενη γραμμή στην καμπύλη βάρους στο σημείο μεγίστου ρυθμού.

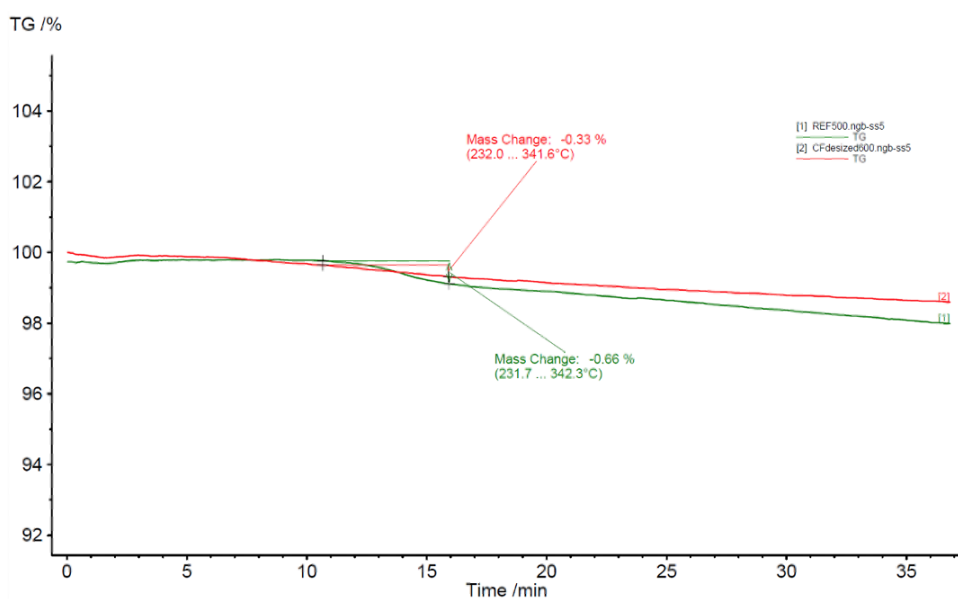
Η τομή των εφαπτόμενων γραμμών από τα βήματα 2 και 4 ορίζουν το σημείο έναρξης της αντίδρασης, και η τομή των εφαπτόμενων γραμμών από τα βήματα 3 και 4 ορίζουν το πέρας της αντίδρασης. Για τον υπολογισμό πρέπει να βρεθούν το σημείο έναρξης, λήξης και μεγίστου ρυθμού αντίδρασης όπως παραπάνω. Η απώλεια ή η αύξηση βάρους υπολογίζεται με αφαίρεση του βάρους του δείγματος, που αντιστοιχεί στο σημείο έναρξης, από το βάρος που αντιστοιχεί στο σημείο λήξης της αντίδρασης. Με βάση την απώλεια βάρους γίνεται η ποσοτική ανάλυση με τη μέθοδο βαρυμετρικής ανάλυσης.

Το sizing είναι ένα φιλμ πολυμερική επίστρωσης. Κάτω από το σημείο τήξεως τα πολυμερή παρουσιάζουν δύο φυσικές καταστάσεις: στην πλέον χαμηλή θερμοκρασία οι μακρομοριακές αλυσίδες μένουν ακίνητες (υαλώδης κατάσταση) και μετά από μία ορισμένη θερμοκρασία, ορισμένα τμήματα των αλυσίδων αρχίζουν να κινούνται (κινήσεις Brown), ενώ η συνολική αλυσίδα δεν μετακινείται (ιξωδοελαστική κατάσταση). Η θερμοκρασία κατά την οποία ένα πολυμερές περνά από την ιξωδοελαστική κατάσταση στην υαλώδη κατάσταση, ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μεταπτώσεως (TG), το δε φαινόμενο υαλώδης μετάπτωσης (glasstransition). Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζεται μόνο στα άμορφα και στα ημικρυσταλλικά πολυμερή.

Στην συνέχεια παρουσιάζεται το γράφημα που προκύπτει από την θερμοβαρυμετρική ανάλυση της ερ-



γοστασιακής ίνας άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε κατά την πειραματική μας διαδικασία και φαίνεται η απώλεια μάζας του sizing της ίνας, συναρτήσει του χρόνου και της θερμοκρασίας.



Σχήμα 3.16: Επιβεβαίωση desizing μέσω TGA στους 600 °C.

Παρατηρήθηκε απώλεια μάζας 0.66% στο δείγμα της αναφορικής ίνας άνθρακα στους 600 °C από τους 231.7 °C έως τους 342.3 °C, ενώ παράλληλα βλέπουμε στην πράσινη καμπύλη το χαρακτηριστικό σκαλοπάτι που εμφανίζεται εξαιτίας του πολυμερικού φιλμ το οποίο επικαλύπτει την ίνα άνθρακα, το οποίο οφείλεται στην ψυχρή κρυστάλλωση, μια εξώθερμη διαδικασία κατά την οποία οι αλυσίδες καθώς θερμαίνονται αποκτούν μικρή αλλά σημαντική ευκινησία που τις ωθεί να καταλάβουν πιο ευνοϊκές θέσεις και άρα αυξημένη κρυσταλλικότητα. Η απώλεια μάζας επιβεβαιώνεται και από τα τεχνικά χαρακτηριστικά της βιομηχανικής ίνας άνθρακα όπου και αναγράφεται ότι το ποσοστό βάρους του sizing ανέρχεται περίπου στο 0.7% του συνολικού βάρους της ίνας, ποσοστό που συμφωνεί με την απώλεια μάζας 0.66% που διαπιστώθηκε από το TGA.

Αντίστοιχα στην κόκκινη καμπύλη δεν παρατηρείται κάποιο σκαλοπάτι, σημάδι του ότι το desizing έχει πραγματοποιηθεί επιτυχώς στη θερμοκρασία των 600 °C, ενώ η απώλεια μάζας που εμφανίζεται από τους 232°C - 341.6 °C οφείλεται σε συστηματικό σφάλμα του οργάνου.

### 3.4 Διερεύνηση περιεκτικότητας του διαλύματος sizing σε στερεά

Προκειμένου να σχηματιστούν τα διαλύματα sizing, θα πρέπει να γίνει μία διερεύνηση, κατά την οποία να μελετηθεί η μέγιστη περιεκτικότητα των στερεών σωματιδίων (πολυμερικών και νανοσωματιδίων).

Για τη διερεύνηση της συγκέντρωσης σε στερεά, τα οποία θα περιέχονται στο διάλυμα sizing και στο οποίο θα εμβαπτιστεί η desized ίνα άνθρακα πραγματοποιήθηκαν αρχικά διαδοχικές αραιώσεις προσθέτοντας απιονισμένο νερό στο εμπορικό διάλυμα sizing της εταιρείας Michelman και παρασκευάστηκαν

τρία διαλύματα των 120 ml και με περιεκτικότητες σε στερεά 1%, 2.5%, και 5%. Οι αναλογίες αρχικού διαλύματος και απιονισμένου νερού φαίνονται στον παρακάτω πίνακα και ακολουθεί εικόνα με την παρασκευή των τριών διαλυμάτων.

Πίνακας 3.3: Πίνακας διερεύνησης περιεκτικότητας σε στερεά.

<b>Περιεκτικότητα δ/τος σε στερεά</b>	<b>Michelman 25% solids (ml)</b>	<b>Απιονισμένο νερό (ml)</b>
<b>5.0%</b>	24.0	96.0
<b>2.5%</b>	12.0	108.0
<b>1.0%</b>	4.8	115.2



Σχήμα 3.17: Διαλύματα sizing Michelman με περιεκτικότητες σε στερεά 1%, 2.5%, και 5% .

Για την εμβάπτιση χρησιμοποιήθηκαν δείγματα ίνας άνθρακα χωρίς sizing μήκους 33 cm, στον οποίων το άκρο προσδέθηκε βαριδίνο και τα οποία τοποθετήθηκαν επάνω σε διηθητικό χαρτί προκειμένου να αποφευχθεί κάποια επιμόλυνση της ίνας από εξωτερικούς παράγοντες. Η απουσία sizing οδηγεί στην απομάκρυνση των μονοϊνιδίων μεταξύ τους, γεγονός που δυσχεραίνει τον χειρισμό κατά την εμβάπτιση της ίνας στο διάλυμα. Η πρόσδεση του βαριδίου βοήθησε στην αποτελεσματικότερη βύθιση της ίνας στο διάλυμα, καθώς και στη συγκράτηση των μονοϊνιδίων.



Σχήμα 3.18: Δείγματα desized ίνας άνθρακα.

Για την εμφάνιση της ίνας χρησιμοποιήθηκε μια συσκευή η οποία ονομάζεται Dip Coater. Η δημιουργία ενός φιλμ επίστρωσης μέσω εμφάνισης είναι μια απλή, με σχετικά χαμηλό κόστος, αξιόπιστη και αναπαραγωγίσιμη μέθοδος, η οποία περιλαμβάνει την εναπόθεση ενός υγρού φιλμ με εμφάνιση του υποστρώματος σε διάλυμα που περιέχει υδρολυόμενες ενώσεις καθώς και την απόσυρσή του με σταθερή ταχύτητα.

Η διαδικασία εμφάνισης περιλαμβάνει τουλάχιστον τέσσερα στάδια, όπως παρουσιάζονται παρακάτω:

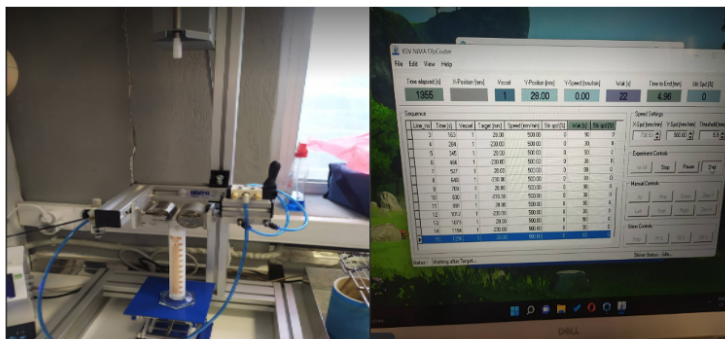
- Βύθιση
- Παραμονή
- Απόσυρση
- Ξήρανση

Ωστόσο, τα δύο κρίσιμα σημεία για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων του εναποτιθέμενου φιλμ είναι τα στάδια απόσυρσης και ξήρανσης. Το τελικό πάχος της μεμβράνης καθορίζεται κατά τη διάρκεια αυτών των σταδίων από την αλληλεπίδραση μεταξύ των δυνάμεων συμπαρασυρμού, των δυνάμεων αποστράγγισης και της ξήρανσης της μεμβράνης.

Τα φιλμ τα οποία σχηματίζονται εξαρτώνται από τρεις συνθήκες, οι οποίες είναι το ιξώδες του διαλύματος, η απορροή-αποστράγγιση του υγρού καθώς και τα τριχοειδή φαινόμενα. Οι μεταβάσεις μεταξύ αυτών των συνθηκών συμβαίνουν σε διάφορες τιμές της ταχύτητας απόσυρσης και του ιξώδους του διαλύματος. Ο συνδυασμός των τριών συνθηκών επίστρωσης καθορίζει τελικά το πάχος του φιλμ.

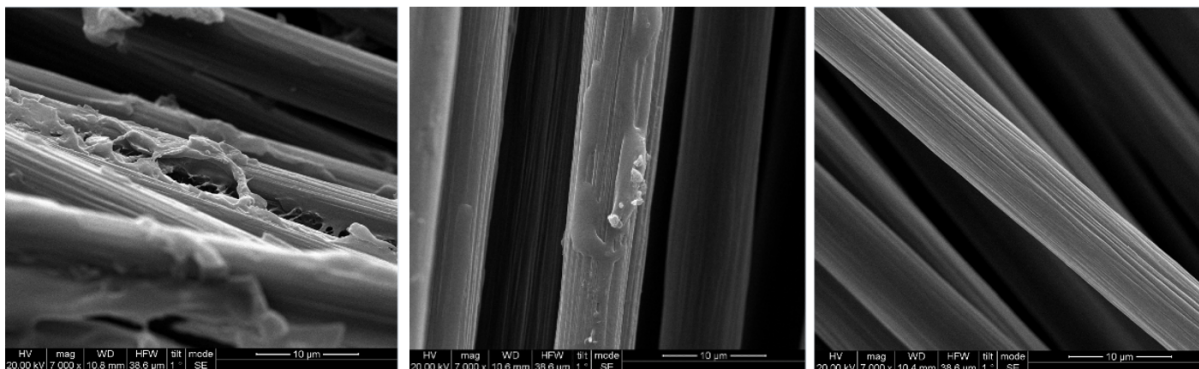
Στη συσκευή του Dip Coater προσαρτήθηκε μια άλλη, η οποία ονομάζεται nip roller. Ο σκοπός του είναι η παροχή αυξημένης πρόσφυσης μεταξύ των δυο κυλίνδρων και της ίνας άνθρακα, έτσι ώστε όταν το μηχάνημα διεργασίας τραβήξει την ίνα, να επιτευχθεί η απομάκρυνση του πλεονάζοντος διαλύματος sizing. Ένας από τους κυλίνδρους συνήθως είναι μεταλλικός και παραμένει ακίνητος, ενώ ο δεύτερος χρησιμοποιείται προκειμένου να πραγματοποιηθεί η συμπίεση και είναι από καουτσούκ. Την συμπίεση των κυλίνδρων προκάλεσε πεπιεσμένος αέρας ο οποίος ήταν αποθηκευμένος σε αεροφυλάκιο και το οποίο βρισκόταν σε σύνδεση με το nip roller. Η πίεση ρυθμίστηκε στα 0.5 bar.

Για τη λειτουργία του Dip Coater χρησιμοποιήθηκε ειδικό λογισμικό, μέσω του οποίου καθορίστηκαν μέγιστο μήκος βύθισης (όσο το μήκος του ογκομετρικού κυλίνδρου χωρητικότητας 120 ml που χρησιμοποιήθηκε κατά την εμβάπτιση), η ταχύτητα εμβάπτισης και απομάκρυνσης 500 mm/min, μέγιστος χρόνος παραμονής της ίνας στο διάλυμα sizing 30 sec, καθώς και οι επαναλήψεις της βύθισης.



Σχήμα 3.19: α) Διαδικασία εμβάπτισης ίνας στο sizing Michelman β) Λογισμικό διαδικασίας.

Τα δείγματα των ινών μετά την εμβάπτιση τοποθετήθηκαν σε φούρνο σε θερμοκρασία 60 °C προκειμένου να επιταχυνθεί η ξήρανση. Έπειτα ακολούθησε ο χαρακτηρισμός μέσω SEM έτσι ώστε να διαπιστωθεί ποια περιεκτικότητα εμφάνισε την καταλληλότερη ενθυλάκωση του sizing, καθώς και την πιο ομοιόμορφη μορφολογία.



Σχήμα 3.20: α) Sizing 5% σε στερεά β) Sizing 2.5% σε στερεά γ) Sizing 1% σε στερεά.

Όπως προέκυψε το καταλληλότερο διάλυμα εμφανίστηκε να είναι αυτό με περιεκτικότητα σε στερεά 1%wt. Στο διάλυμα με 5%wt παρατηρήθηκε περίσσεια υλικού, ενώ δε διακρίνεται ο διαχωρισμός των μονοϊνιδίων. Στο διάλυμα με 2.5%wt φαίνεται ο διαχωρισμός των μονοϊνιδίων, αλλά σε κάποια διαπιστώνεται πλεόνασμα sizing. Στο διάλυμα με περιεκτικότητα 1%wt παρατηρείται μια ομοιομορφία και ομοιογένεια στα μονοϊνίδια τα οποία έχουν επικαλυφθεί από το λεπτό πολυμερικό φιλμ. Επίσης η επιφάνειά τους είναι λεία.

### 3.5 Παρασκευή διαλυμάτων sizing με νανοσωματίδια

Για τη δημιουργία υβριδικών συστημάτων sizing με νανοσωματίδια λαμβάνοντας υπόψη όλα τα παραπάνω πραγματοποιήθηκε ανάμιξη του εμπορικού διαλύματος Michelman με κάθε ένα από τα επιφανειακά τροποποιημένα υδατικά διαλύματα. Η περιεκτικότητα σε στερεά καθορίστηκε στο 1 %wt σε όλα τα διαλύματα, ενώ οι τελικές συγκεντρώσεις σε filler για κάθε τροποποιημένο διάλυμα είναι 0.05 %wt, 0.1 %wt και 0.25 %wt. Ο όγκος όλων των διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν ήταν 120 ml.

Στα διαλύματα τα οποία περιείχαν τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα η διαδικασία περιελάμβανε τα ακόλουθα. Αρχικά αραιώθηκαν τα διαλύματα με τα CNTs προσθέτοντας απιονισμένο νερό, στη συνέχεια προστέθηκε η επιφανειοδραστική ουσία Triton X 100 και σε αναλογία 1:1 με τα CNTs, όπως συμπερασματικά κατέληξε η διερεύνηση διασποράς, έπειτα ακολούθησε μαγνητική ανάδευση για 5 min και πραγματοποιήθηκε υπερήχηση για 45 min όλων των διαλυμάτων με τα CNTs. Τέλος έγινε η ανάμιξη με το εμπορικό διάλυμα Michelman με μαγνητική ανάδευση για 5 min.

Στα διαλύματα τα οποία περιείχαν ολιγοστρωματικά φύλλα γραφενίου η διαδικασία περιελάμβανε τα ακόλουθα. Αρχικά αραιώθηκαν τα διαλύματα με τα FLG προσθέτοντας απιονισμένο νερό, στη συνέχεια αντίθετα με τα CNTs δε κρίθηκε απαραίτητη η χρήση επιφανειοδραστικής ουσίας αλλά ούτε και υπερήχησης λόγω ικανοποιητικής διασποράς τους. Τέλος ακολούθησε η ανάμιξη με το εμπορικό διάλυμα Michelman με μαγνητική ανάδευση για 5 min.

Συνολικά παρασκευάστηκαν 18 υβριδικά διαλύματα με νανοσωματίδια, εκ των οποίων 9 περιέχουν τροποποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) και 9 τροποποιημένα με ολιγοστρωματικά φύλλα γραφενίου (FLG).

Οι αναλογίες σε εμπορικό διάλυμα Michelman, απιονισμένο νερό, καθώς και οι διάφορες περιεκτικότητες των υβριδικών διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν ακολουθούν στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 3.4: Διαλύματα sizing με CNTs.

ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ SIZING ME CNTs							
	Επιφανειακές τροποποιήσεις CNTs	Συγκέντρωση σε filler (% wt)	Υδατικό δ/μα CNTs 2% wt (ml)	Εμπορικό δ/μα Michelman 25% wt (ml)	Απιονισμένο νερό (ml)	Συγκέντρωση σε CNTs (%wt)	Συγκέντρωση σε Triton X-100 (%wt)
CNTs	O <sub>2</sub>	0.05	3	4.32	112.68	0.05	0.05
	N <sub>2</sub>						
	NH <sub>3</sub>						
CNTs	O <sub>2</sub>	0.1	6	3.84	110.16	0.1	0.1
	N <sub>2</sub>						
	NH <sub>3</sub>						
CNTs	O <sub>2</sub>	0.25	15	2.4	102.6	0.26	0.26
	N <sub>2</sub>						
	NH <sub>3</sub>						



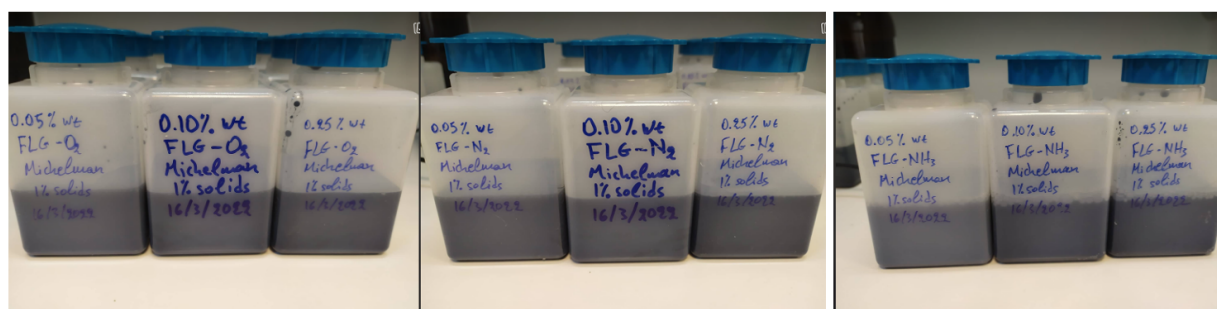
Πίνακας 3.5: Διαλύματα sizing με FLG .

ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ SIZING ΜΕ FLG						
	Επιφανειακές τροποποιήσεις FLG	Συγκέντρωση σε filler (%wt)	Υδατικό δ/μα FLG 2% wt (ml)	Εμπορικό δ/μα Michelman 25% wt (ml)	Απιονισμένο νερό (ml)	Συγκέντρωση σε FLG (%wt)
FLG	O <sub>2</sub>	0.05	3	4.56	112.44	0.05
	N <sub>2</sub>					
	NH <sub>3</sub>					
FLG	O <sub>2</sub>	0.1	6	4.32	109.68	0.1
	N <sub>2</sub>					
	NH <sub>3</sub>					
FLG	O <sub>2</sub>	0.25	15	3.6	101.4	0.26
	N <sub>2</sub>					
	NH <sub>3</sub>					

Τα παρασκευασμένα υβριδικά διαλύματα sizing φαίνονται στις παρακάτω εικόνες:



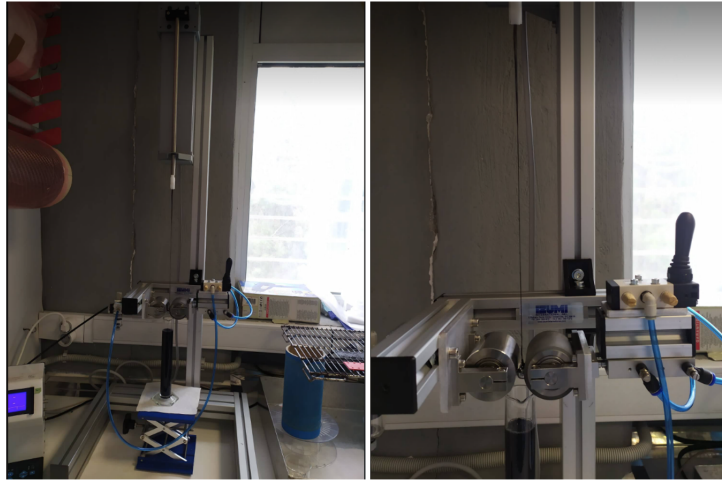
Σχήμα 3.21: Διαλύματα sizing με προσθήκη CNTs α) με επιφανειακές τροποποιήσεις O<sub>2</sub> – N<sub>2</sub> – NH<sub>3</sub> σε περιεκτικότητα 0.05% β) με επιφανειακές τροποποιήσεις O<sub>2</sub> – N<sub>2</sub> – NH<sub>3</sub> σε περιεκτικότητα 0.1% και γ) με επιφανειακές τροποποιήσεις O<sub>2</sub> – N<sub>2</sub> – NH<sub>3</sub> σε περιεκτικότητα 0.25%.



Σχήμα 3.22: Διαλύματα sizing με προσθήκη FLG α) με επιφανειακή τροποποίηση O<sub>2</sub> σε περιεκτικότητες 0.05% - 0.1% - 0.25% β) με επιφανειακή τροποποίηση N<sub>2</sub> σε περιεκτικότητες 0.05% - 0.1% - 0.25% και γ) με επιφανειακή τροποποίηση NH<sub>3</sub> σε περιεκτικότητες 0.05% - 0.1% - 0.25%.

Τα διαλύματα τοποθετήθηκαν σε ογκομετρικό κύλινδρο 120 ml, ενώ για κάθε διάλυμα από τα 18 προετοιμάστηκαν 9 δείγματα ίνας άνθρακα χωρίς sizing μήκους 33 cm, στον οποίων το άκρο προσδέθηκε βαρίδιο. Η διαδικασία της εμπάπτισης των ινών καθώς και οι συνθήκες και παράμετροι που όπως τα-

χύτητα εμβάπτισης και παραμονή της ίνας στο υβριδικό διάλυμα είναι αυτές που περιγράφονται παραπάνω.



Σχήμα 3.23: Διαδικασία sizing εργαστηριακής κλίμακας.

Κατόπιν όλα τα δείγματα, αφού στερεώθηκαν σε ειδικές πολυμερικές βάσεις, τοποθετήθηκαν σε φούρνο για επιτάχυνση της ξήρανσης σε θερμοκρασία  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

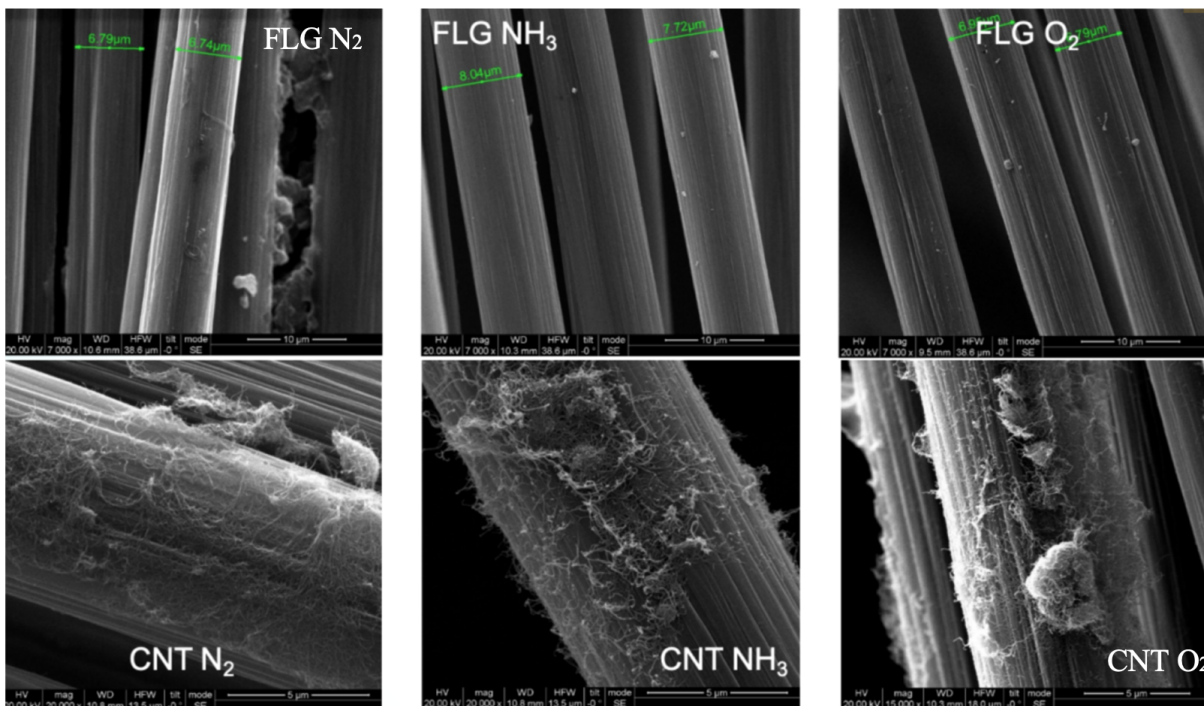
Το αποτέλεσμα αποτυπώνεται στην παρακάτω εικόνα.



Σχήμα 3.24: Δείγματα ίνας άνθρακα μετά τη διαδικασία sizing με νανοσωματίδια.

Στη συνέχεια δείγματα από τις εμποτισμένες ίνες στα διαλύματα με τα νανοσωματίδια στάλθηκαν για χαρακτηρισμό μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης τα αποτελέσματα φαίνονται στην παρακάτω εικόνα:





Σχήμα 3.25: Εικόνα από SEM. Διασπορά νανοσωματιδίων, νανοσωλήνων και γραφενίου επάνω στην ίνα άνθρακα. α) FLG N<sub>2</sub> β) FLG NH<sub>3</sub> γ) FLG O<sub>2</sub> δ) CNT N<sub>2</sub> ε) CNT NH<sub>3</sub> στ) CNT O<sub>2</sub>

Στις εικόνες διαπιστώνεται η προσκόλληση των νανοσωματιδίων πάνω στην επιφάνεια της ίνας άνθρακα για τα FLG και για τα CNTs σε όλες τις επιφανειακές τροποποιήσεις. Ωστόσο διαπιστώνεται μια ανομοιογένεια στη διασπορά κατά μήκος της ίνας, η οποία χρειάζεται διερεύνηση.

Μέρος ΙΙΙ  
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

## Κεφάλαιο 4

# ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΙΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

### 4.1 Γωνία επαφής (contact angle)

Ως γωνία επαφής ορίζεται η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ της εφαπτομένης της διεπιφάνειας υγρού, ατμού και της στερεής επιφάνειας. Η διεπιφάνεια στην οποία συνυπάρχουν στερεά, υγρή και αέρια φάση καλείται τριφασική διεπιφάνεια. Η γωνία επαφής αποτελεί το μέτρο διαβροχής μία στερεάς επιφάνειας από ένα υγρό. Το μέγεθος της γωνίας επαφής χαρακτηρίζει τη διαβροχή της επιφάνειας. Συγκεκριμένα, όσο πιο μικρή είναι η γωνία της επαφής τόσο μεγαλύτερη διαβροχή χαρακτηρίζει τη συγκεκριμένη επιφάνεια.

Η επιφανειακή τάση ενός υλικού, συνήθως υγρού  $\gamma_{LV}$ , είναι ένα μέτρο της δύναμης που απαιτείται για να αυξηθεί η επιφάνεια του υγρού και ορίζεται έτσι αριθμητικά να ισούται με το έργο που απαιτείται για να αυξηθεί η επιφάνεια του υγρού κατά μία μονάδα επιφάνειας. Έτσι, αν μία στήλη υγρού, χωριστεί σε δύο στήλες μικρότερου ύψους, τότε θα δημιουργηθούν δύο νέες επιφάνειες και το έργο  $W_c$  ανά μονάδα επιφάνειας που θα απαιτηθεί για να υπερνικηθεί η συνοχή μεταξύ των μοριακών στρωμάτων θα είναι:

$$W_c = 2\gamma_{LV} \quad (4.1)$$

Αντίστοιχα, όταν μεταξύ δύο διαφορετικών υλικών, όπως μεταξύ υγρού και στερεού δημιουργείται ένας δεσμός, τότε το έργο πρόσφυσης δίνεται από την εξίσωση Dupre ως εξής:

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (4.2)$$

όπου  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$  και  $\gamma_{LV}$  είναι οι επιφανειακές τάσεις μεταξύ στερεού - ατμών, στερεού - υγρού και υγρού - ατμών, αντίστοιχα.

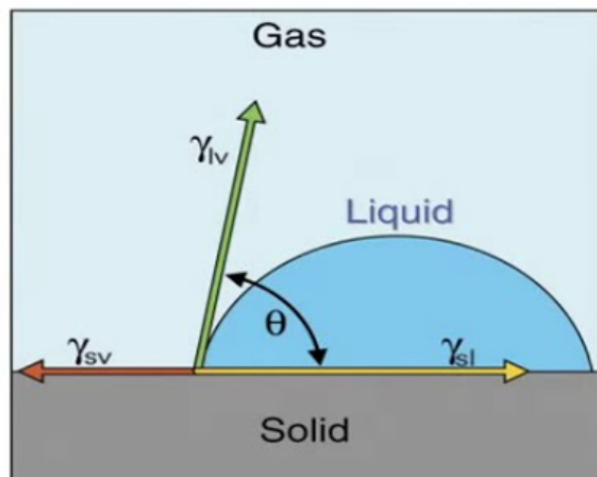
Αν θεωρήσουμε την περίπτωση της σταγόνας ενός υγρού που βρίσκεται πάνω σε οριζόντια επιφάνεια στερεού, τότε θα ισχύει η εξίσωση Young

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad (4.3)$$

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

$$W_A = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \quad (4.4)$$

Αν σκεφτούμε ότι η πρόσφυση καταστρέφεται, όταν η στρώση του υγρού απέχει από την επιφάνεια του στερεού απόσταση της τάξεως της εμβέλειας των ενδομοριακών δυνάμεων, τότε μπορούμε να έχουμε μία εικόνα της θεωρητικά προβλεπόμενης πρόσφυσης.



Σχήμα 4.1: Η γωνία διαβροχής  $\theta$  και οι επιφανειακές τάσεις για μία σταγόνα υγρού που βρίσκεται πάνω σε μία οριζόντια στερεή επιφάνεια [71].

Για τη μέτρηση της γωνίας, αφού πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός μονοϊνιδίων από κάθε κατηγορία που έχει αναφερθεί στα προηγούμενα κεφάλαια και ρίψη σταγόνων εποξειδικής ρητίνης σε αυτά, χρησιμοποιήθηκε οπτικό γωνιόμετρο. Τα αποτελέσματα των γωνιών επαφής φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4.1: Η γωνία επαφής.

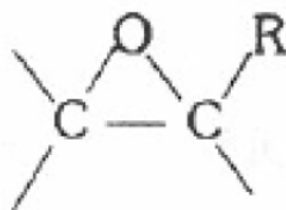
Contact Angle			CNTs			FLG		
	Desized	Michelman	O2	N2	NH3	O2	N2	NH3
Sample 1	45.9	42.8	49.3	40.1	43.7	44.1	36.5	31.1
Sample 2	42.9	40.4	40.3	41.4	43.3	41.1	48.9	32.5
Sample 3	44.7	44.5	46.2	43.4	44.5	41.0	44.5	42.2
Sample 4	45.4	45.1	40.3	44.1	42.7	45.7	32.9	62.8
Sample 5	49.1	-	38.8	44.2	44.6	-	38.9	55.7
Sample 6	48.3	-	-	-	-	-	37.9	-
AVG	46.1	43.2	43.0	42.6	43.8	43.0	39.9	44.9
STDEV	2.3	2.1	4.5	1.8	0.8	2.3	5.8	14.0
STDEV (%)	5.0%	4.9%	10.5%	4.2%	1.8%	5.4%	14.5%	31.3%

Με βάση των ανωτέρω πίνακα, οι μικρότερες γωνίας επαφής, μεταξύ ίνας άνθρακα και ρητίνης, παρατηρήθηκαν στα μονοϊνιδία που είχαν επικαλυφθεί με sizing που περιείχε νανοσωματίδια *CNTs* και *FLG* με επιφανειακή τροποποίηση αζώτου  $N_2$ . Η μέση τιμή της γωνίας επαφής που αντιστοιχεί στα νανοσωματίδια *CNTs* είναι  $42.6^\circ$  ενώ για *FLG* είναι  $39.9^\circ$ , γεγονός που καταδεικνύει καλύτερη πρόσφυση μεταξύ της ίνας άνθρακα και ρητίνης.

## 4.2 Μηχανικές ιδιότητες σύνθετου ινώδους υλικού

### 4.2.1 Δημιουργία σύνθετου υλικού με εμβάπτιση σε εποξειδική ρητίνη

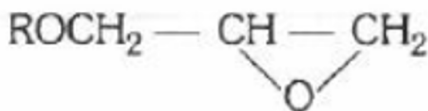
Κατά την παρασκευή σύνθετων υλικών χρησιμοποιούνται συχνά εποξειδικές ρητίνες, γεγονός που βρίσκει εφαρμογή σε πληθώρα τομέων. Με τον όρο εποξειδική ρητίνη αναφερόμαστε σε μία ομάδα πολυμερών τα οποία αποτελούνται από εποξειδικό μονομερές έπειτα από το πέρας μίας διρασιμής διαδικασίας. Για τη δημιουργία μίας εποξειδικής ρητίνης είναι απαραίτητα τρία συστατικά. Αρχικά χρειαζόμαστε δύο μονομερή, εποξειδικό και μη, τα οποία αντιδρούν δημιουργώντας έτσι ένα πολυμερές με χαμηλό μοριακό βάρος. Έπειτα το πολυμερές αυτό αντιδρά με το επόμενο συστατικό, δηλαδή τον σκληρυντή και έτσι παράγεται ένα πολυμερές που αποκτά δομή πλέγματος. Ο δακτύλιος που περιέχεται στις εποξειδικές ρητίνες έχει την ακόλουθη μορφή και στις περισσότερες περιπτώσεις, μία ρητίνη περιέχει περισσότερους από έναν εποξειδικούς δακτυλίους στο μόριό της



Σχήμα 4.2: Δακτύλιος εποξειδικών ρητινών [72].

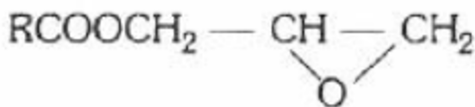
Το  $R$  παριστάνει το σημείο όπου συνδέεται το υπόλοιπο μόριο της ρητίνης. Η πολυμερισμένη μορφή των ρητινών δεν περιέχει κανέναν εποξειδικό δακτύλιο. Η κατηγορίες στις οποίες διακρίνονται οι εποξειδικές ρητίνες είναι οι παρακάτω:

- Γλυκιδυλικοί αιθέρες:



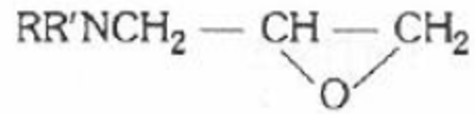
Σχήμα 4.3: Γλυκιδυλικοί αιθέρες [72].

- Γλυκιδυλικοί εστέρες:



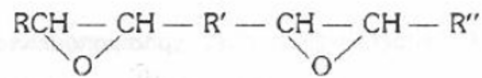
Σχήμα 4.4: Γλυκιδυλικοί εστέρες [72].

- Γλυκιδυλικές αμίνες:



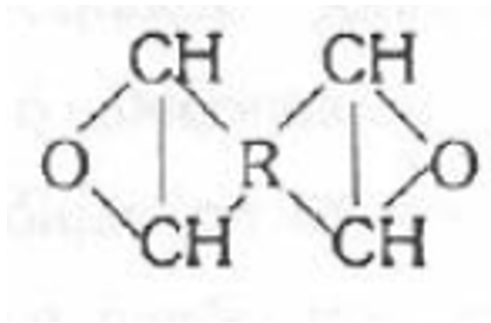
Σχήμα 4.5: Γλυκιδυλικές αμίνες [72].

- Γραμμικές αλειφατικές:



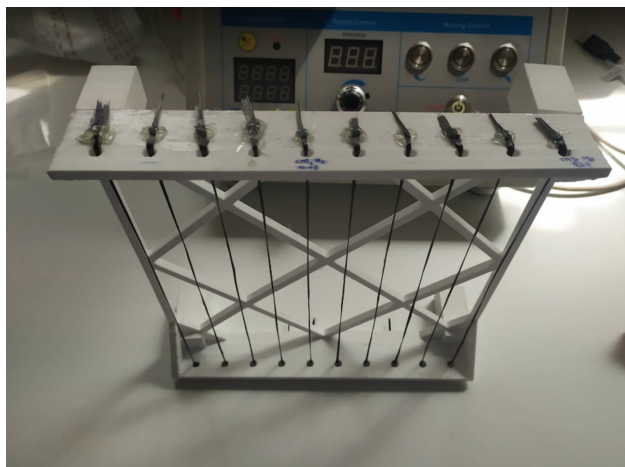
Σχήμα 4.6: Γραμμικές αλειφατικές [72].

- Κύκλο - αλειφατικές:



Σχήμα 4.7: Κύκλο - αλειφατικές [72].

Για τον χαρακτηρισμό των ινών άνθρακα με διάτμηση και εφελκυσμό, όλες οι κατηγορίες ινών άνθρακα που έχουμε προαναφέρει, εμποτίστηκαν σε εποξειδική ρητίνη έτσι ώστε να σχηματιστεί το σύνθετο υλικό. Η αναλογία εποξειδικής ρητίνης προς σκληρυντή που χρησιμοποιήθηκε, ήταν 100/35. Η ρητίνη η οποία χρησιμοποιήθηκε, ανήκει στα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή με ικανότητα σκλήρυνσης εντός λίγων ωρών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά την εμφάνιση οι ίνες τοποθετήθηκαν σε ειδική πολυμερική βάση με τρόπο τέτοιο ώστε να είναι ταυσημένες, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



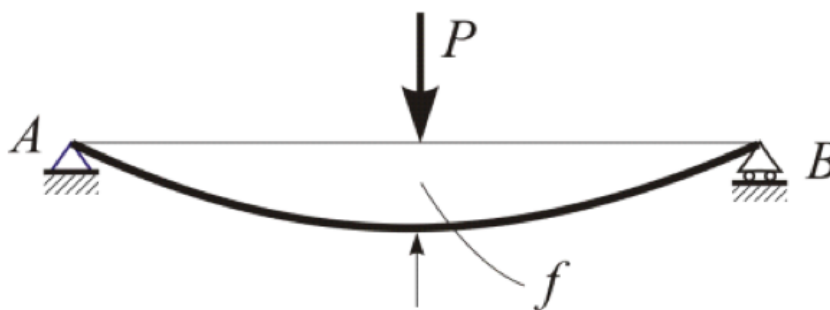
Σχήμα 4.8: Ίνες άνθρακα με sizing, μετά από την εμφάνιση σε εποξειδική ρητίνη.

Για την επιτάχυνση της διαδικασίας τα δοκίμια τοποθετήθηκαν σε φούρνο σε θερμοκρασία  $60^{\circ}C$ . Για τη διαδικασία της εμφάνισης χρησιμοποιήθηκε η ίδια οργάνολογία που χρησιμοποιήθηκε για το sizing.

#### 4.2.2 Χαρακτηρισμός σύνθετου υλικού μέσω διάτμησης

Διάτμηση ονομάζεται η καταπόνηση που εμφανίζεται σε ένα σώμα όταν δύο ίσες και αντίθετες δυνάμεις ενεργούν κάθετα στον άξονα του. Στη μηχανική διατμητική τάση ονομάζεται το πηλίκο της παράλληλης ή εφαπτομενικής δύναμης που εφαρμόζεται σε μια διατομή του υλικού προς την επιφάνεια της διατομής. Δηλαδή η διατμητική τάση είναι η τάση που είναι παράλληλη στο επίπεδο της διατομής. Η καμπτική τάση μειώνεται με τον λόγο μήκους έδρασης προς πάχος, η μέγιστη διατμητική τάση, είναι ανεξάρτητη από αυτόν.

Η αντοχή σε διάτμηση των δοκιμίων έγινε με βάση την αντοχή σε κάμψη, με ελαττωμένη απόσταση των σημείων στήριξης ως προς το πάχος του δοκιμίου. Η μέθοδος αυτή στηρίζεται σε αυτήν την κάμψης τριών σημείων, με τη μόνη διαφορά ότι τα σημεία στήριξης απέχουν μικρότερη απόσταση μεταξύ τους, περίπου  $10\text{ mm}$ .



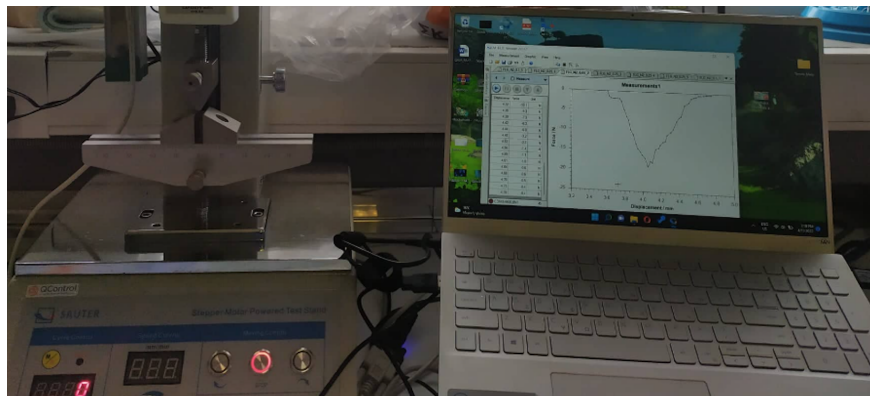
Σχήμα 4.9: Κάμψη τριών σημείων.

Η αντοχή σε διάτμηση δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

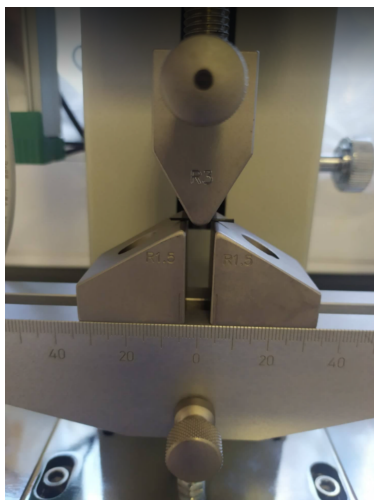
$$\tau_{max} = \frac{0,75P_{max}}{A} \quad (4.5)$$

όπου  $A$  το εμβαδόν διατομής του δοκιμίου και ισούται με  $A = \pi r^2$ , με  $r$  να αντιπροσωπεύει την ακτίνα της κυκλικής διατομής του δοκιμίου.

Η συσκευή με την οποία έγινε η δοκιμή διάτμησης είναι η SAUTER FH 500 με μέγιστη ικανότητα φόρτισης 500 N, ενώ η ελάχιστη δύναμη που μπορεί να ασκηθεί είναι 0.1 N. Η ταχύτητα καθόδου του εμβόλου καθορίστηκε σε 3 mm/min. Για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, χρησιμοποιήθηκε ειδικό λογισμικό μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή που ήταν συνδεδεμένος με το μηχάνημα, όπως φαίνεται και στην ακόλουθη εικόνα.



Σχήμα 4.10: Διάταξη διάτμησης, με κάμψη τριών σημείων.



Σχήμα 4.11: Ίνα άνθρακα, κατά τη διάρκεια της διάτμησης.

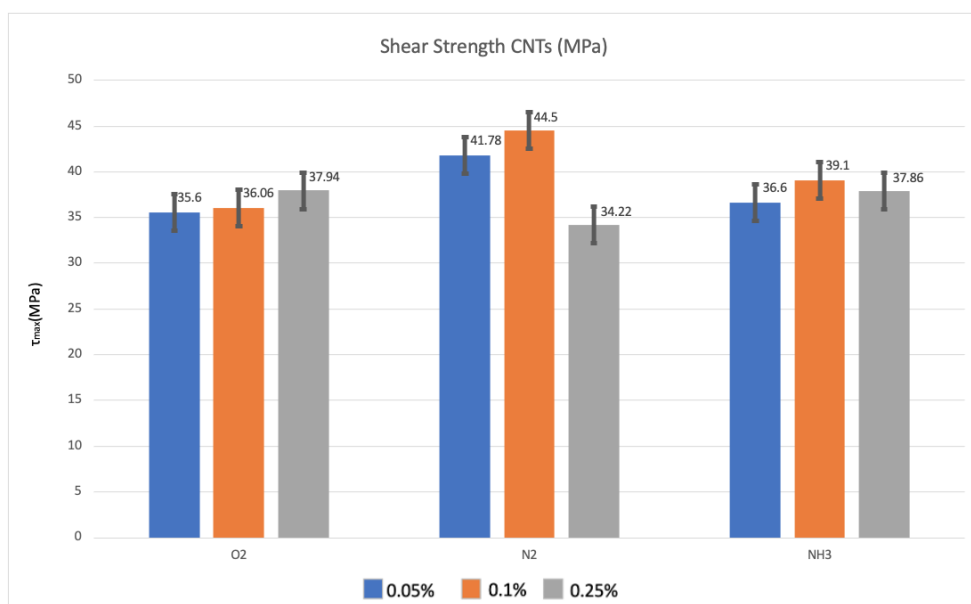
Τα αποτελέσματα της διάτμησης των ινών άνθρακα με τους νανοσωλήνες άνθρακα να έχουν το ρόλο των νανოსωματιδίων, για διάφορες περιεκτικότητες και τροποποιήσεις, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:



Πίνακας 4.2: Διάτμηση CNTs.

Διατμητική τάση $\tau_{max}(MPa)$	CNTs								
	O2			N2			NH3		
	0.05	0.10	0.25	0.05	0.10	0.25	0.05	0.10	0.25
Δείγμα 1	31.4	34.6	36.5	40.9	43.6	34.1	34.9	40.3	35.6
Δείγμα 2	42.9	43.8	36.1	43.9	42.9	31.0	33.4	39.8	37.5
Δείγμα 3	32.6	31.5	36.0	36.9	47.5	33.7	38.4	38.7	37.3
Δείγμα 4	35.8	38.1	44.7	46.8	47.6	40.1	38.7	33.9	37.9
Δείγμα 5	35.3	32.3	36.4	40.4	40.9	32.2	37.6	42.8	41.0
AVG	35.6	36.1	37.9	41.8	44.5	34.2	36.6	39.1	37.9
STDEV	4.5	5.0	3.8	3.7	3.0	3.5	2.3	3.3	2.0
STDEV(%)	13%	14%	10%	9%	7%	10%	6%	8%	5%

Το διάγραμμα που ακολουθεί βασίζεται στη μέση τιμή, κάθε τροποποίησης και περιεκτικότητας των CNTs, της διατμητικής τάσης που φαίνεται στον ανωτέρω πίνακα.



Σχήμα 4.12: Μέση τιμή της διατμητικής τάσης σε CNTs για τις διάφορες τροποποιήσεις και περιεκτικότητες.

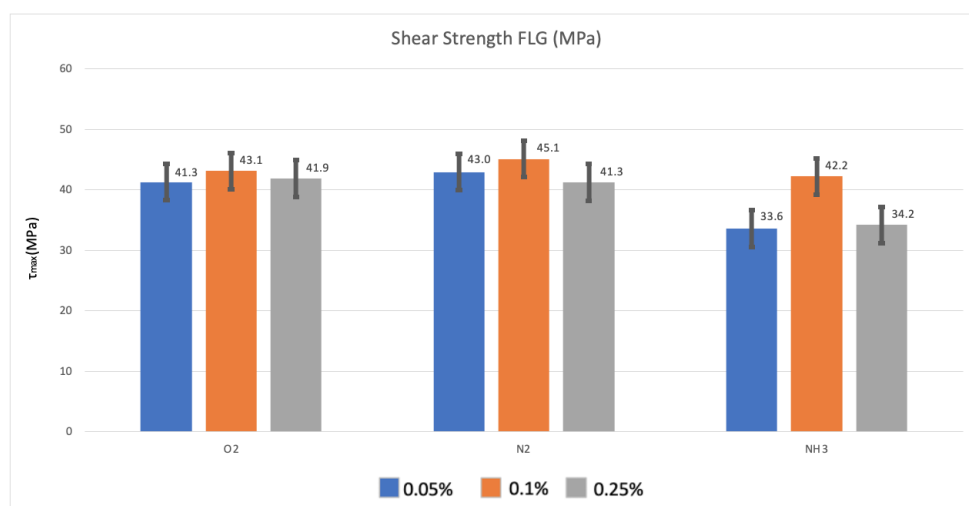
Με βάση τα αποτελέσματα των διατμητικών τάσεων που απεικονίζονται στον παραπάνω πίνακα, αλλά και στο ραβδόγραμμα συμπεραίνουμε τα ακόλουθα. Το sizing των δειγμάτων ινών άνθρακα με CNTs, τα οποία είχαν επιφανειακή τροποποίηση με οξυγόνο παρουσίασε διατμητική τάση  $37.9 \pm 3.8 MPa$  στην περιεκτικότητα 0.25%. Το sizing των δειγμάτων ινών άνθρακα με CNTs, τα οποία είχαν επιφανειακή τροποποίηση με άζωτο παρουσίασε διατμητική τάση  $44.5 \pm 3.0 MPa$  στην περιεκτικότητα 0.1%. Το sizing των δειγμάτων ινών άνθρακα με CNTs, οι οποίοι είχαν επιφανειακή τροποποίηση με αμμωνία παρουσίασε διατμητική τάση  $39.1 \pm 3.3 MPa$  στην περιεκτικότητα 0.1%. Συμπερασματικά, το sizing με τροποποίηση αζώτου στην περιεκτικότητα 0.1% είχε ως αποτέλεσμα την μέγιστη διατμητική τάση.

Τα αποτελέσματα της διάτμησης των ινών άνθρακα με τα FLG να έχουν το ρόλο των νανοσωματιδίων, για διάφορες περιεκτικότητες και τροποποιήσεις, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4.3: Διάτμηση FLG.

Διατμητική τάση $\tau_{max}$ (MPa)	FLG								
	O2			N2			NH3		
	0.05	0.10	0.25	0.05	0.10	0.25	0.05	0.10	0.25
<b>Δείγμα 1</b>	39.4	49.1	43.5	40.3	46.9	36.5	31.2	43.4	36.4
<b>Δείγμα 2</b>	43.8	34.8	47.1	40.0	44.1	41.9	30.8	44.1	36.1
<b>Δείγμα 3</b>	43.5	37.9	37.8	41.9	46.1	40.3	38.1	47.2	35.8
<b>Δείγμα 4</b>	37.6	49.7	39.8	50.0	40.7	42.9	32.9	37.8	31.7
<b>Δείγμα 5</b>	42.2	44.1	41.3	42.6	47.7	44.7	35.1	38.7	31.1
<b>AVG</b>	41.3	43.1	41.9	43.0	45.1	41.3	33.6	42.2	34.2
<b>STDEV</b>	2.7	6.6	3.6	4.1	2.8	3.1	3.0	3.9	2.6
<b>STDEV(%)</b>	7%	15%	9%	10%	6%	8%	9%	9%	8%

Το διάγραμμα που ακολουθεί βασίζεται στη μέση τιμή, κάθε τροποποίησης και περιεκτικότητας των FLG, της διατμητικής τάσης που φαίνεται στον ανωτέρω πίνακα.



Σχήμα 4.13: Μέση τιμή της διατμητικής τάσης σε FLG για τις διάφορες τροποποιήσεις και περιεκτικότητες.

Με βάση τα αποτελέσματα των διατμητικών τάσεων που απεικονίζονται στον παραπάνω πίνακα, αλλά και στο ραβδόγραμμα συμπεραίνουμε τα ακόλουθα. Το sizing των δειγμάτων ινών άνθρακα με FLG, τα οποία είχαν επιφανειακή τροποποίηση με οξυγόνο παρουσίασε διατμητική τάση  $43.1 \pm 6.6 \text{ MPa}$  στην περιεκτικότητα 0.1%. Το sizing των δειγμάτων ινών άνθρακα με FLG, τα οποία είχαν επιφανειακή τροποποίηση με άζωτο παρουσίασε διατμητική τάση  $45.1 \pm 2.8 \text{ MPa}$  στην περιεκτικότητα 0.1%. Το

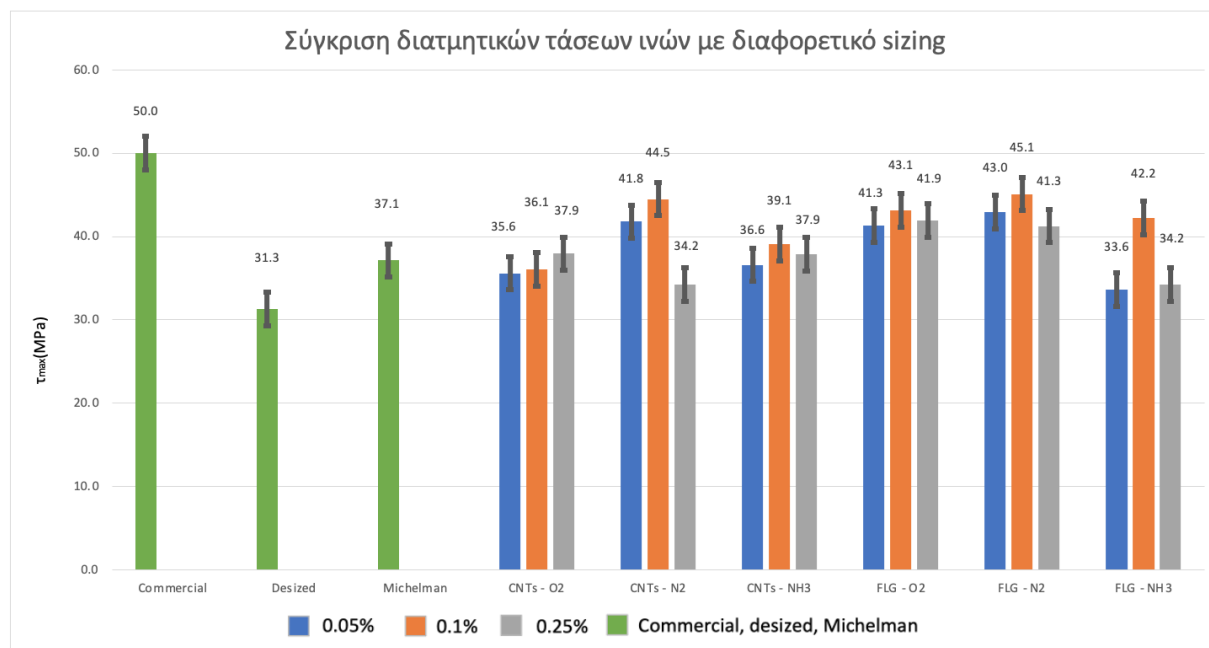
sizing των δειγμάτων ινών άνθρακα με FLG, οι οποίοι είχαν επιφανειακή τροποποίηση με αμμωνία παρουσίασε διατμητική τάση  $42.2 \pm 3.9 \text{MPa}$  στην περιεκτικότητα 0.1%. Συμπερασματικά, το sizing με τροποποίηση αζώτου στην περιεκτικότητα 0.1% είχε ως αποτέλεσμα την μέγιστη διατμητική τάση.

Ακολούθως, παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των διατμητικών τάσεων όλων των δειγμάτων για τα διάφορα ήδη sizing και τις διάφορες περιεκτικότητες.

Πίνακας 4.4: Διατμητική τάση.

Διατμητική $\tau_{max}$ (Μρα)									
	Commercial			Desized			Michelman		
Δείγμα 1	50.2			28.3			34.2		
Δείγμα 2	44.5			30.9			35.2		
Δείγμα 3	51.7			28.5			42.2		
Δείγμα 4	50.7			34.3			32.9		
Δείγμα 5	53			34.5			41.2		
AVG	50.0			31.3			37.1		
STDEV	3.3			3.0			4.3		
STDEV(%)	7%			10%			11%		
CNTs									
	O2			N2			NH3		
	0.05	0.1	0.25	0.05	0.1	0.25	0.05	0.1	0.25
Δείγμα 1	31.4	34.6	36.5	40.9	43.6	34.1	34.9	40.3	35.6
Δείγμα 2	42.9	43.8	36.1	43.9	42.9	31	33.4	39.8	37.5
Δείγμα 3	32.6	31.5	36	36.9	47.5	33.7	38.4	38.7	37.3
Δείγμα 4	35.8	38.1	44.7	46.8	47.6	40.1	38.7	33.9	37.9
Δείγμα 5	35.3	32.3	36.4	40.4	40.9	32.2	37.6	42.8	41
AVG	35.6	36.1	37.9	41.8	44.5	34.2	36.6	39.1	37.9
STDEV	4.5	5.0	3.8	3.7	3.0	3.5	2.3	3.3	2.0
STDEV(%)	13%	14%	10%	9%	7%	10%	6%	8%	5%
FLG									
	O2			N2			NH3		
	0.05	0.1	0.25	0.05	0.1	0.25	0.05	0.1	0.25
Δείγμα 1	39.4	49.1	43.5	40.3	46.9	36.5	31.2	43.4	36.4
Δείγμα 2	43.8	34.8	47.1	40	44.14	41.9	30.8	44.1	36.1
Δείγμα 3	43.5	37.9	37.8	41.9	46.1	40.3	38.1	47.2	35.8
Δείγμα 4	37.6	49.7	39.8	50	40.7	42.9	32.9	37.8	31.7
Δείγμα 5	42.2	44.1	41.3	42.6	47.7	44.7	35.1	38.7	31.1
AVG	41.3	43.1	41.9	43.0	45.1	41.3	33.6	42.2	34.2
STDEV	2.7	6.6	3.6	4.1	2.8	3.1	3.0	3.9	2.6
STDEV(%)	7%	15%	9%	10%	6%	8%	9%	9%	8%

Το διάγραμμα που ακολουθεί βασίζεται στη μέση τιμή της διατμητικής τάσης, κάθε τροποποίησης και περιεκτικότητας των ινών με διαφορετικό sizing, που φαίνεται στον ανωτέρω πίνακα.



Σχήμα 4.14: Μέση τιμή της διατμητικής τάσης ινών με διαφορετικό sizing.

Με βάση τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των διατμητικών τάσεων που απεικονίζονται στον παραπάνω πίνακα, αλλά και στο ραβδόγραμμα συμπεραίνουμε τα ακόλουθα. Μέγιστη διατμητική τάση,  $50.0 \pm 3.3 \text{MPa}$ , παρουσιάζει η βιομηχανική ίνα άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε, η οποία περιείχε sizing εκ κατασκευής. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, το δείγμα ίνας άνθρακα, το οποίο δεν έχει sizing, εμφάνισε τη χαμηλότερη διατμητική τάση, όπως αναμενόταν. Το δείγμα ίνας άνθρακα που περιείχε το εμπορικό sizing της εταιρείας Michelman παρουσίασε διατμητική τάση  $37.1 \pm 4.3 \text{MPa}$ . Τα δείγματα ινών άνθρακα τα οποία εμβαπτίστηκαν με υβριδικά συστήματα sizing και περιείχαν νανοσωματίδια CNTs και FLG παρουσίασαν μέγιστη διατμητική τάση στην επιφανειακή τροποποίηση με άζωτο και σε περιεκτικότητα 0.1% (CNTs - N2: 44.5 MPa, FLG - N2: 45.1 MPa).

#### 4.2.3 Χαρακτηρισμός σύνθετου υλικού μέσω εφελκυσμού

Εφελκυσμός ονομάζεται η εντατική κατάσταση κατά την οποία σε ένα σώμα ασκούνται δυνάμεις αντίθετης φοράς που τείνουν να το επιμηκύνουν. Ο εφελκυσμός είναι μία από τις δύο μονοαξονικές εντατικές καταστάσεις ενός παραμορφώσιμου στερεού σώματος. Η δοκιμή του εφελκυσμού είναι η συνηθέστερη μηχανική δοκιμή. Συνίσταται στην υποβολή δοκιμίου, του προς χαρακτηρισμό υλικού, σε εφελκυστική καταπόνηση κατά τη διάρκεια της οποίας καταγράφεται η προκαλούμενη επιμήκυνση.

Η αντοχή σε εφελκυσμό δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

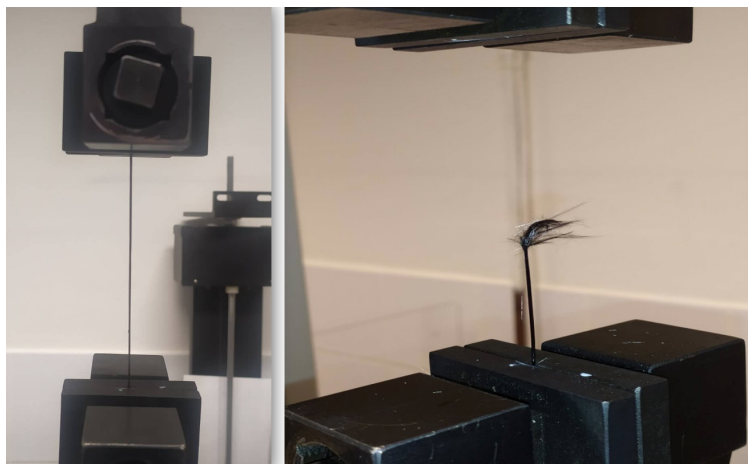
$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (4.6)$$

Σε δοκιμή εφελκυσμού, υποβλήθηκαν 5 δείγματα ίνας άνθρακα με όμοιο sizing με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της διατμητικής αντοχής, στο προηγούμενο κεφάλαιο. Τα δείγματα είχαν μήκος

10 cm και διάμετρο από 0.6 έως 1.1 mm. Ο ρυθμός εφελκυστικής δύναμης ήταν ίσος με 5 mm/min. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε ειδικό λογισμικό που βρίσκονταν σε σύνδεση με το μηχάνημα, όπως φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα:



Σχήμα 4.15: Διάταξη εφελκυσμού.



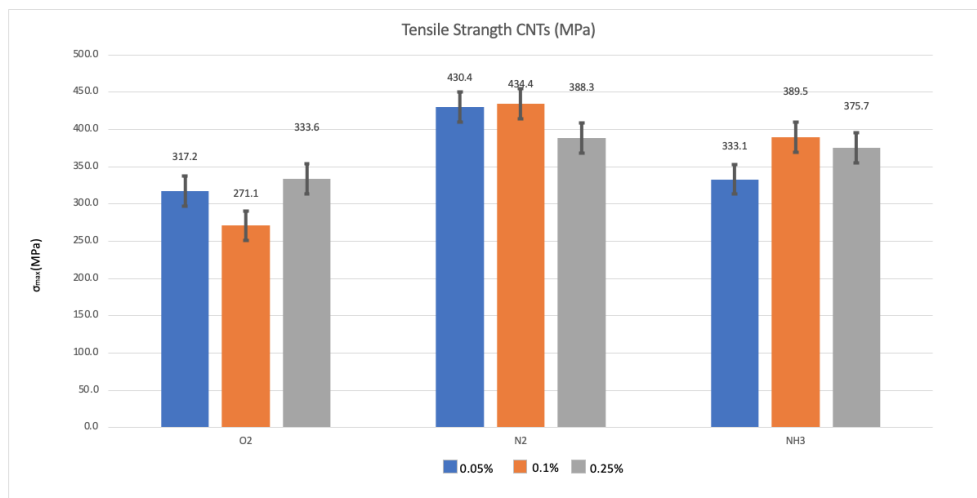
Σχήμα 4.16: Ίνα άνθρακα α) πριν και β) μετά την δοκιμή εφελκυσμού.

Τα αποτελέσματα του εφελκυσμού των ινών άνθρακα με τους νανοσωλήνες άνθρακα να έχουν το ρόλο των νανοσωματιδίων, για διάφορες περιεκτικότητες και τροποποιήσεις, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4.5: Εφελκυσμός CNTs.

Εφελκυστική τάση $\sigma_{max}$ (MPa)	CNTs								
	O2			N2			NH3		
	0.05	0.10	0.25	0.05	0.10	0.25	0.05	0.10	0.25
Sample 1	321.8	243.0	-	433.5	446.7	380.5	394.9	454.3	346.2
Sample 2	356.5	298.2	307.2	400.0	425.8	449.7	329.5	342.4	363.4
Sample 3	273.7	262.0	371.0	465.6	421.7	423.1	386.7	345.2	358.7
Sample 4	317.0	281.1	322.7	-	431.3	338.2	278.7	-	454.2
Sample 5	-	-	-	422.7	446.8	350.3	275.6	415.9	355.9
<b>AVG</b>	<b>317.2</b>	<b>271.1</b>	<b>333.6</b>	<b>430.4</b>	<b>434.4</b>	<b>388.3</b>	<b>333.1</b>	<b>389.5</b>	<b>375.7</b>
<b>STDEV</b>	<b>34.0</b>	<b>23.9</b>	<b>33.3</b>	<b>27.3</b>	<b>11.7</b>	<b>47.4</b>	<b>56.9</b>	<b>55.0</b>	<b>44.3</b>
<b>STDEV(%)</b>	<b>11%</b>	<b>9%</b>	<b>10%</b>	<b>6%</b>	<b>3%</b>	<b>12%</b>	<b>17%</b>	<b>14%</b>	<b>12%</b>

Το διάγραμμα που ακολουθεί βασίζεται στη μέση τιμή εφελκυστικής τάσης, κάθε τροποποίησης και περιεκτικότητας των CNTs, που φαίνεται στον ανωτέρω πίνακα.



Σχήμα 4.17: Μέση τιμή της εφελκυστικής τάσης σε CNTs για τις διάφορες τροποποιήσεις και περιεκτικότητες.

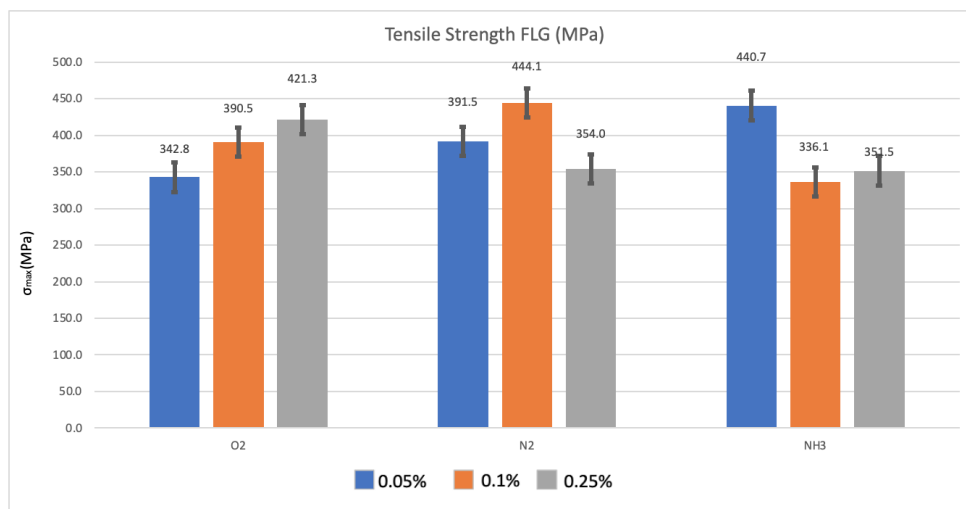
Με βάση τα αποτελέσματα των εφελκυστικών τάσεων που απεικονίζονται στον παραπάνω πίνακα, αλλά και στο ραβδόγραμμα συμπεραίνουμε τα ακόλουθα. Το sizing των δειγμάτων ινών άνθρακα με CNTs, τα οποία είχαν επιφανειακή τροποποίηση με οξυγόνο παρουσίασε εφελκυστική τάση  $333.6 \pm MPa$  στην περιεκτικότητα 0.25%. Το sizing των δειγμάτων ινών άνθρακα με CNTs, τα οποία είχαν επιφανειακή τροποποίηση με άζωτο παρουσίασε εφελκυστική τάση  $434.4 \pm 11.7MPa$  στην περιεκτικότητα 0.1%. Το sizing των δειγμάτων ινών άνθρακα με CNTs, οι οποίοι είχαν επιφανειακή τροποποίηση με αμμωνία παρουσίασε εφελκυστική τάση  $389.5 \pm 55.0MPa$  στην περιεκτικότητα 0.1%. Συμπερασματικά, το sizing με τροποποίηση αζώτου στην περιεκτικότητα 0.1% είχε ως αποτέλεσμα την μέγιστη εφελκυστική τάση.

Τα αποτελέσματα του εφελκυσμού των ινών άνθρακα με τα FLG να έχουν το ρόλο των νανοσωματιδίων, για διάφορες περιεκτικότητες και τροποποιήσεις, παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 4.6: Εφελκυσμός FLG.

Εφελκυστική τάση $\sigma_{max}$ (MPa)	FLG								
	O2			N2			NH3		
	0.05	0.10	0.25	0.05	0.10	0.25	0.05	0.10	0.25
Sample 1	385.0	-	414.0	369.2	497.7	325.1	646.0	334.6	355.3
Sample 2	353.0	392.0	-	370.0	413.2	-	344.1	386.9	329.3
Sample 3	335.0	398.0	467.0	-	448.6	336.6	475.6	286.8	360.7
Sample 4	325.0	326.0	466.0	385.6	-	400.2	296.9	-	360.5
Sample 5	316.0	446.0	338.0	441.0	417.0	-	-	336.0	-
<b>AVG</b>	<b>342.8</b>	<b>390.5</b>	<b>421.3</b>	<b>391.5</b>	<b>444.1</b>	<b>354.0</b>	<b>440.7</b>	<b>336.1</b>	<b>351.5</b>
<b>STDEV</b>	<b>27.3</b>	<b>49.3</b>	<b>60.8</b>	<b>33.9</b>	<b>39.1</b>	<b>40.5</b>	<b>156.4</b>	<b>40.9</b>	<b>15.0</b>
<b>STDEV(%)</b>	<b>8%</b>	<b>13%</b>	<b>14%</b>	<b>9%</b>	<b>9%</b>	<b>11%</b>	<b>35%</b>	<b>12%</b>	<b>4%</b>

Το διάγραμμα που ακολουθεί βασίζεται στη μέση τιμή, κάθε τροποποίησης και περιεκτικότητας των FLG, της εφελκυστικής τάσης που φαίνεται στον ανωτέρω πίνακα.



Σχήμα 4.18: Μέση τιμή της εφελκυστικής τάσης σε FLG για τις διάφορες τροποποιήσεις και περιεκτικότητες.

Με βάση τα αποτελέσματα των εφελκυστικών τάσεων που απεικονίζονται στον παραπάνω πίνακα, αλλά και στο ραβδόγραμμα συμπεραίνουμε τα ακόλουθα. Το sizing των δειγμάτων ινών άνθρακα με FLG, τα οποία είχαν επιφανειακή τροποποίηση με οξυγόνο παρουσίασε εφελκυστική τάση  $421.3 \pm 60.8 \text{ MPa}$  στην περιεκτικότητα 0.25%. Το sizing των δειγμάτων ινών άνθρακα με FLG, τα οποία είχαν επιφανειακή τροποποίηση με άζωτο παρουσίασε εφελκυστική τάση  $444.1 \pm 39.1 \text{ MPa}$  στην περιεκτικότητα 0.1%.



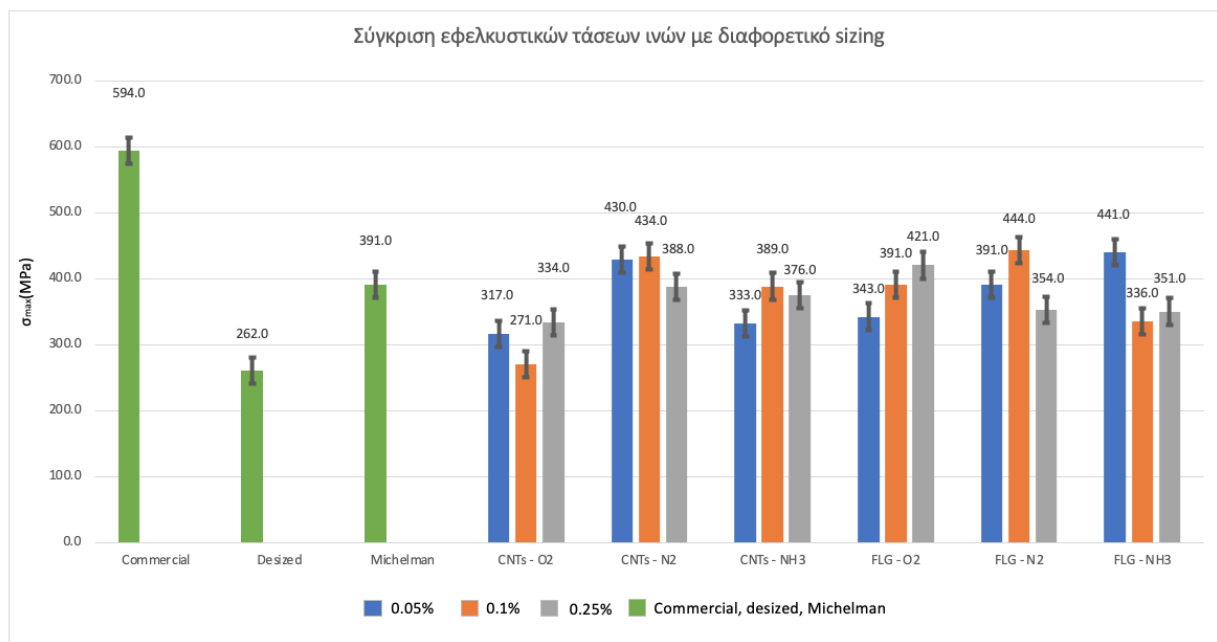
Το sizing των δειγμάτων ινών άνθρακα με FLG, οι οποίοι είχαν επιφανειακή τροποποίηση με αμμωνία παρουσίασε εφελκυστική τάση  $440.7 \pm 56.4 \text{MPa}$  στην περιεκτικότητα 0.05%. Συμπερασματικά, το sizing με τροποποίηση αζώτου στην περιεκτικότητα 0.1% είχε ως αποτέλεσμα την μέγιστη εφελκυστική τάση.

Ακολούθως, παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των εφελκυστικών τάσεων όλων των δειγμάτων για τα διάφορα ήδη sizing και τις διάφορες περιεκτικότητες.

Πίνακας 4.7: Εφελκυστική τάση.

Εφελκυστική τάση $\sigma_{\max}(\text{Mpa})$									
	Commercial			Desized			Michelman		
	Δείγμα 1	517.4			280.1			363.1	
Δείγμα 2	581.7			278.3			338.2		
Δείγμα 3	701.2			266.7			447.2		
Δείγμα 4	575.8			278.5			414.5		
Δείγμα 5	594.5			208.1			-		
AVG	594.0			262.0			391.0		
STDEV	67.0			31.0			49.0		
STDEV(%)	11%			12%			13%		
CNTs									
	O2			N2			NH3		
	0.05	0.1	0.25	0.05	0.1	0.25	0.05	0.1	0.25
Δείγμα 1	321.8	243.0	-	433.5	446.7	380.5	394.9	454.3	346.2
Δείγμα 2	356.5	298.2	307.2	400.0	425.8	449.7	329.5	342.4	363.4
Δείγμα 3	273.7	262.0	371.0	465.6	421.7	423.1	386.7	345.2	358.7
Δείγμα 4	317.0	281.1	322.7	-	431.3	338.2	278.7	-	454.2
Δείγμα 5	-	-	-	422.7	446.8	350.3	275.6	415.9	355.9
AVG	317.2	271.1	333.6	430.4	434.4	388.3	333.1	389.5	375.7
STDEV	34.0	23.9	33.3	27.3	11.7	47.4	56.9	55.0	44.3
STDEV(%)	11%	9%	10%	6%	3%	12%	17%	14%	12%
FLG									
	O2			N2			NH3		
	0.05	0.1	0.25	0.05	0.1	0.25	0.05	0.1	0.25
Δείγμα 1	385.0	-	414.0	369.2	497.7	325.1	646.0	334.6	355.3
Δείγμα 2	353.0	392.0	-	370.0	413.2	-	344.1	386.9	329.3
Δείγμα 3	335.0	398.0	467.0	-	448.6	336.6	475.6	286.8	360.7
Δείγμα 4	325.0	326.0	466.0	385.6	-	400.2	296.9	-	360.5
Δείγμα 5	316.0	446.0	338.0	441.0	417.0	-	-	336.0	-
AVG	342.8	390.5	421.3	391.5	444.1	354.0	440.7	336.1	351.5
STDEV	27.3	49.3	60.8	33.9	39.1	40.5	156.4	40.9	15.0
STDEV(%)	8%	13%	14%	9%	9%	11%	35%	12%	4%

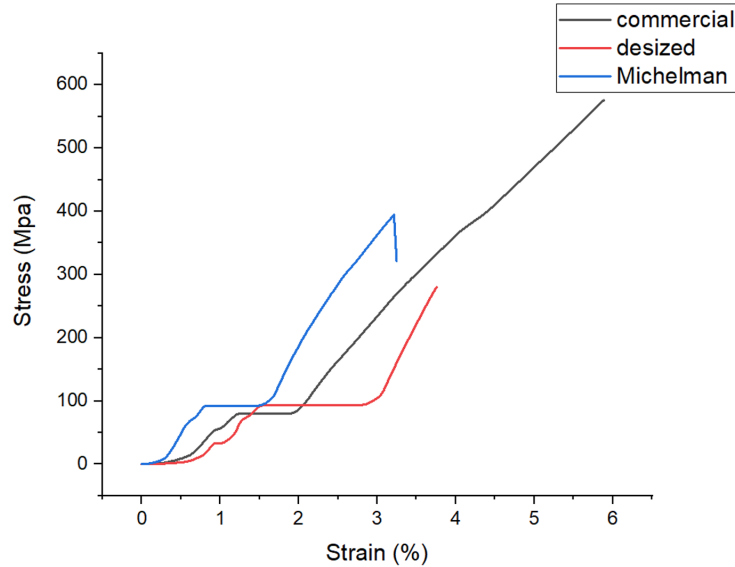
Το διάγραμμα που ακολουθεί βασίζεται στη μέση τιμή της εφελκυστικής τάσης, κάθε τροποποίησης και περιεκτικότητας των ινών με διαφορετικό sizing, που φαίνεται στον ανωτέρω πίνακα.



Σχήμα 4.19: Μέση τιμή της εφελκυστικής τάσης ινών με διαφορετικό sizing.

Με βάση τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των εφελκυστικών τάσεων που απεικονίζονται στον παραπάνω πίνακα, αλλά και στο ραβδόγραμμα συμπεραίνουμε τα ακόλουθα. Μέγιστη εφελκυστική τάση,  $594.1 \pm 66.8 \text{ MPa}$ , παρουσιάζει η βιομηχανική ίνα άνθρακα που χρησιμοποιήθηκε, η οποία περιείχε sizing εκ κατασκευής. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, το δείγμα ίνας άνθρακα, το οποίο δεν έχει sizing, εμφάνισε τη χαμηλότερη εφελκυστική τάση, όπως αναμενόταν. Το δείγμα ίνας άνθρακα που περιείχε το εμπορικό sizing της εταιρείας Michelman παρουσίασε εφελκυστική τάση  $390.8 \pm 49.3 \text{ MPa}$ . Τα δείγματα ινών άνθρακα τα οποία εμβαπτίστηκαν με υβριδικά συστήματα sizing και περιείχαν νανοσωματίδια CNTs παρουσίασαν μέγιστη εφελκυστική τάση στην επιφανειακή τροποποίηση με αμμωνία και σε περιεκτικότητα 0.1%, ενώ τα FLG παρουσίασαν μέγιστη εφελκυστική τάση στην επιφανειακή τροποποίηση με άζωτο και σε περιεκτικότητα 0.1% (CNTs - N2: 434 MPa, FLG - N2: 444 MPa). Πραγματοποιήθηκαν τα διαγράμματα τάσης - παραμόρφωσης για τις ίνες, αρχικά για τη βιομηχανική ίνα με sizing εκ κατασκευής, έπειτα για την ίνα με εμπορικό διάλυμα sizing της εταιρείας Michelman και τέλος για την ίνα στην οποία είχε αφαιρεθεί το sizing.

Ακολουθούν διαγράμματα τάσης παραμόρφωσης:



Σχήμα 4.20: Διάγραμμα τάσης παραμορφωσης για την βιομηχανική ίνα, την desized και την ίνα Michelman.

Η βιομηχανική ίνα παρουσίασε την μεγαλύτερη αντοχή μονοαξονικού εφελκυσμού με μέγιστη τάση κοντά στα 550 MPa. Η παραμόρφωσή της βρέθηκε κοντά στο 6%. Η ίνα η οποία είχε επικαλυφθεί με sizing της εταιρείας Michelman παρουσίασε αντοχή εφελκυσμού με μέγιστη τάση κοντά στα 320 MPa, ενώ η παραμόρφωσή της βρέθηκε αρκετά χαμηλότερα κοντά στο 3.5%. Η ίνα στην οποία είχε αφαιρεθεί το sizing παρουσίασε μικρότερη αντοχή εφελκυσμού όπως αναμενόταν συγκριτικά με τις άλλες δύο με μέγιστη τάση κοντά στα 260 MPa.

Και στα τρία διαγράμματα διαπιστώνεται κοντά στα 90 MPa ένα οριζόντιο πλατό. Γενικά οι εποξειδικές ρητίνες δεν επιδεικνύουν γραμμική καμπύλη τάσης- παραμόρφωσης και δύναται να παρουσιάσουν ισχυρά βισκοελαστική συμπεριφορά μέχρι τη θραύση τους. Σε τέτοιες συνθήκες η τάση, η οποία αναπτύσσεται σε ένα μονοαξονικό ινώδες υλικό και είναι παράλληλη προς τις ίνες θα δίνεται από τον τύπο:

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m (1 - V_f) \quad (4.7)$$

όπου  $\sigma_f$  και  $\sigma_m$  είναι οι τάσεις που αναπτύσσονται στην ίνα και στη μήτρα αντίστοιχα και το  $V_f$  δίνεται από την σχέση:

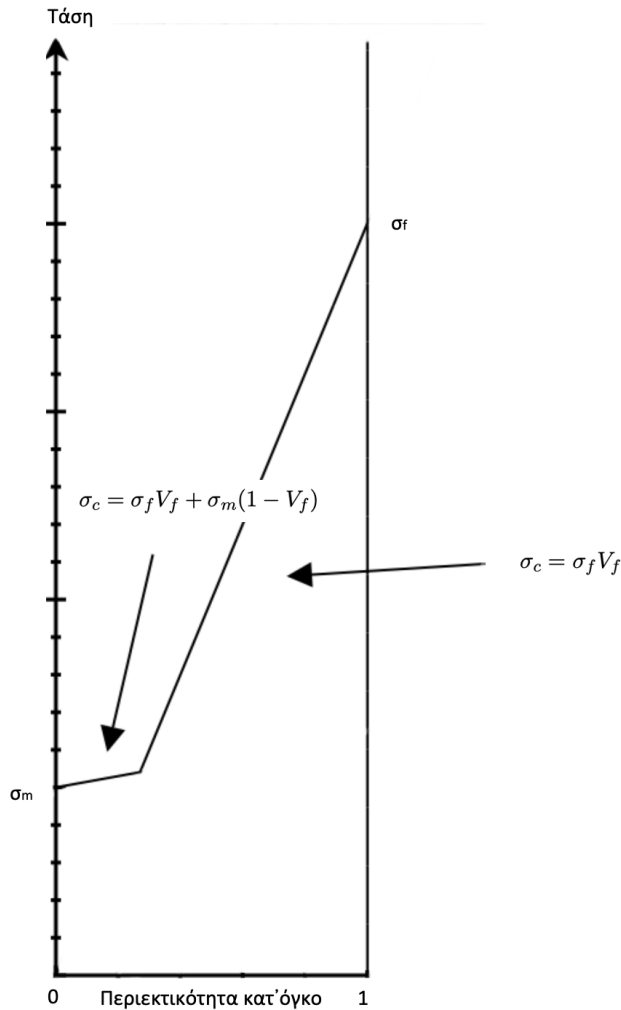
$$V_f = \frac{A_f}{A} \quad (4.8)$$

όπου  $A_f$  είναι το εμβαδόν της επιφάνειας της ενισχυτικής φάσης και  $A$  το συνολικό εμβαδόν του σύνθετου υλικού.

Η συμπεριφορά του σύνθετου εξαρτάται από τις παραμορφώσεις αστοχίας της μήτρας και της ίνας. Για μικρές τιμές του κλάσματος όγκου των ινών  $V_f$  η αντοχή του σύνθετου εξαρτάται κυρίως από τη τάση θραύσης της μήτρας  $\sigma_m$ . Η θραύση της μήτρας προηγείται και έπειτα όλη η φόρτιση μεταφέρεται στις ίνες άνθρακα, οι οποίες και θραύονται λόγω των μικρών τιμών του  $V_f$ .

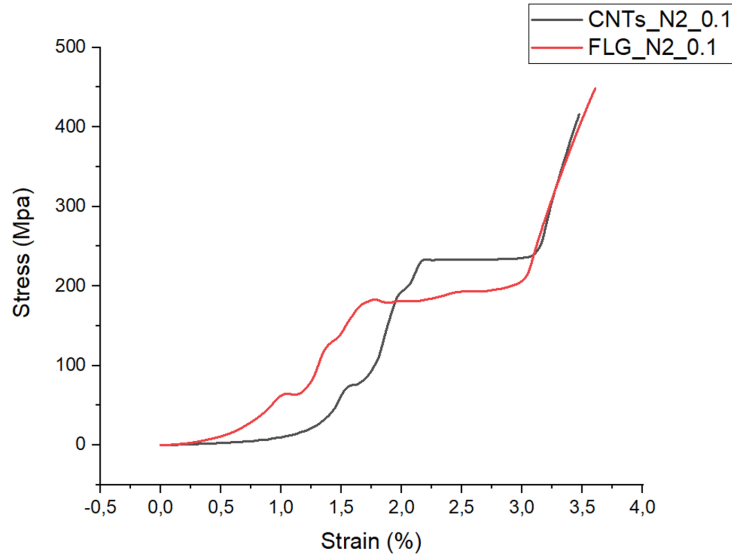
Για μεγάλες τιμές του ογκομετρικού κλάσματος των ινών, η μήτρα παραλαμβάνει σχετικά ένα μικρό μέρος του φορτίου, με αποτέλεσμα όταν αυτή αστοχήσει, το φορτίο το οποίο μεταφέρεται στις ίνες να μην είναι αρκετό για τη θραύση τους. Καθώς όμως συνεχίζεται η μεταφορά του φορτίου στις ίνες, το φορτίο που αναπτύσσεται στο σύνθετο αυξάνεται μέχρι την τιμή της τάσης θραύσης των ινών  $\sigma_f$ , όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα. Για μεγάλες τιμές του  $V_f$  η τάση στο σύνθετο δίνεται από τον τύπο:

$$\sigma_c = \sigma_f V_f \quad (4.9)$$



Σχήμα 4.21: Μεταβολή της αντοχής θραύσης του σύνθετου για μεγάλες τιμές του  $V_f$ .

Η δεύτερη περίπτωση δικαιολογεί τη δημιουργία του πλατό μετά την αστοχία της μήτρας, λόγω της μεγάλης τιμής του ογκομετρικού κλάσματος των ινών άνθρακα στο σύνθετο.



Σχήμα 4.22: Διάγραμμα τάσης παραμόρφωσης για ίνες με sizing με νανοσωλήνες άνθρακα τροποποιημένους με άζωτο και ολιγοστρωματικά φύλλα γραφενίου.

Παρατηρούνται τα διαγράμματα τάσης - παραμόρφωσης για τις ίνες οι οποίες περιέχουν sizing με νανοσωλήνες άνθρακα τροποποιημένους με άζωτο και συγκέντρωσης 0.1% και για τις ίνες οι οποίες περιέχουν sizing με ολιγοστρωματικά φύλλα γραφενίου τροποποιημένα με άζωτο και συγκέντρωσης 0.1%.

Η ίνα η οποία είχε επικαλυφθεί με sizing το οποίο περιείχε CNTs παρουσίασε αντοχή εφελκυσμού με μέγιστη τάση κοντά στα 420 MPa ενώ η παραμόρφωσή της βρέθηκε αρκετά χαμηλότερα κοντά στο 3.5%. Η ίνα η οποία είχε επικαλυφθεί με sizing το οποίο περιείχε FLG παρουσίασε αντοχή εφελκυσμού με μέγιστη τάση κοντά στα 450 MPa ενώ η παραμόρφωσή της βρέθηκε αρκετά χαμηλότερα κοντά στο 3.5%.

Η προσθήκη νανοσωματιδίων στο sizing και στην περίπτωση των CNTs αλλά και στα FLG, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της τάσης που απαιτείται για την αστοχία της μήτρας. Κοντά στα 200 MPa για τα FLG και κοντά στα 230 MPa για τα CNTs. Στη συνέχεια δημιουργείται πάλι το πλατό λόγω της μεγάλης τιμής του  $V_f$ , όπου το φορτίο μεταβιβάζεται στις ίνες μέχρι την τελική αστοχία του σύνθετου.

### 4.3 Συμπεράσματα

Από την πειραματική διαδικασία που συνόδευσε την παρούσα διπλωματική εργασία, καθώς και την αντίστοιχη θεωρητική μελέτη, διεξήχθησαν τα ακόλουθα συμπεράσματα.

Στη διασπορά των νανοσωματιδίων συνέβαλλε αφενός η επιφανειακή τροποποίησή τους (FLG) και αφετέρου ο συνδυασμός κατάλληλης επιφανειοδραστικής ουσίας, συγκεκριμένης αναλογίας, με την υπερήχηση (CNTs).

Η θερμοκρασία desizing της εμπορικής ίνας άνθρακα πραγματοποιήθηκε επιτυχώς στους 600 °C, γεγονός που επιβεβαιώθηκε μέσω θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης, αλλά και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

Η ιδανική περιεκτικότητα των υβριδικών διαλυμάτων sizing, σε στερεούς παράγοντες, διαπιστώθηκε σε 1%wt μετά από εξέταση της μορφολογίας των ινών άνθρακα, ως προς την ομοιομορφία, οι οποίες είχαν sizing με διαλύματα περιεκτικότητας 1%wt, 2.5%wt και 5%wt.

Η δημιουργία υβριδικών διαλυμάτων sizing με την προσθήκη νανοσωματιδίων (νανοσωλήνες άνθρακα και ολιγοστρωματικά φύλλα γραφενίου) είχαν σαν αποτέλεσμα τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του σύνθετου υλικού.

Τα διαλύματα με τελική συγκέντρωση 0.1%, στα οποία η προσθήκη νανοσωματιδίων ήταν με επιφανειακή τροποποίηση αζώτου εμφάνισαν συνολικά μεγαλύτερη αντοχή κατά τις δοκιμές διάτμησης και εφελκυσμού, ενώ κοντά ήταν και οι τιμές αυτών με επιφανειακή τροποποίηση με αμμωνία.

Περαιτέρω διερεύνηση απαιτείται για ομοιόμορφη κατανομή των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια της ίνας άνθρακα κατά τη διαδικασία του sizing.

# Βιβλιογραφία

- [1] O.J. Paranna, Engineering Chemistry, Tata Mcgraw Education (2009) p. 248
- [2] W.T. Sedgwick, H.W. Tyler, A Short History of Science, The Macmillan Company (1969), p. 190
- [3] A. Shindo, Japan Patent Publication No. (1962)4405 (1962), Patent Application No. (1959) 28287 (1959)
- [4] R. Bacon, T.N. Hoses, in High Performance Polymers, Their Origin and Development, ed. by R.B. Sanymour, G.S. Kirshambaum (Elsevier, New York, 1986), p. 342
- [5] D. Choi, H. S. Kil, S. Lee, "Fabrication of low-cost carbon fibers using economical precursors and advanced processing technologies", Carbon N. Y., Pt. 142, P 610–649, 2019, doi: 10.1016/j.carbon.2018.10.028.
- [6] Dalsu Choi, Hyun-Sig Kil, Sungho Fabrication of low-cost carbon fibers using economical precursors and advanced processing technologies. Science direct, 2019.
- [7] E. Hammel, X. Tnag, M. Trampert, T. Schmitt, K. Mauthner, A. Eder, Carbon 42, 1153 (2004)
- [8] P. Rajalingam, G. Radhakrishnan, JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys. C31, 301 (1991)
- [9] Soo-Jin Park, "Carbon Fibers", Springer, Dordrecht, 2015, pp. 254-258
- [10] J.B. Donnet, O.P. Bahl, Encyclopedia of Physical Science and Technology, vol. 2 (Academic Press, New York, 1987), p. 515
- [11] G.T. Sivy, M.M. Coleman, Carbon 19, 127 (1981)
- [12] N. Grassie, R. McGuchan, Eur. Polym. J. 8, 257 (1972)
- [13] A.K. Gupta, D.K. Paliwal, and P. Bajaj, JMS-Rev. Part C: Polym, Rev., 31, 1 (1991)
- [14] J.B. Donnet, R.C. Bansal, Carbon Fibers, 2nd edn. (Marcel Dekker, New York, NY, USA 1990) pp. 1–145
- [15] X. Huang, Mateials 2, 2369 (2009)
- [16] O.P. Bahl, L.M. Manocha, Carbon 12, 417 (1974)
- [17] L.H. Peebles, Carbon Fiber—Formation, Structure, and Properties, Boca Raton (CRC Press, LA, 1995)
- [18] M.S.A. Rahaman, A.F. Ismail, A. Mustafa, Polym. Degrad. Stab. 92, 1421 (2007)

- [19] J. Mittal, R.B. Mathur, O.P. Bahl, M. Inagaki, *Carbon* 36, 893 (1998)
- [20] Oak Ridge, National Laboratory, Oak Ridge, *Carbon Materials for Advanced Technologies*, 1999.
- [21] M. J. and A. Abhiraman, "Conversion of acrylonitrile - Based precursor fibres to carbon fibres, pp. 278-300, (1987)
- [22] L. H. Peebles, "Carbon fibers: Structure and Properties", CRC Press, pp.3-100, (1995)
- [23] R. P. and W. Ruland, "Microstructure of PAN-base (polyacrylonitrile-base) carbon fibers", *J. Appl. Cryst.*, pp. 525-532, (1970)
- [24] J. L. , C. S. Martin, "In situ NMR investigation into the thermal degradation and stabilisation of PAN", *Polym. Deg. Stabil*, pp.407-412, (2001)
- [25] D.L. Chung, *Carbon Fiber Composites*, (Butterworth-Heinemann, Boston, MA, USA 1994), p. 3-65
- [26] Peter Morgan, *Carbon fibres and their composites*, Taylor and Francis Group, New York, 2005, pp. 951-1032
- [27] Quilter, *Composites in Aerospace Applications*, 2003
- [28] Paronis Efthimios, *Thermo-mechanical design of nano-reinforced materials of polymeric core*, 2020, pp. 45-49
- [29] Tang L.G., Kardos J.L. A Review of Methods for Improving the Interfacial Adhesion between Carbon Fiber and Polymer Matrix. *Polymer Composites* 18:1 (1997).
- [30] Tang L.G., Kardos J.L., A review of methods for improving the interfacial adhesion between carbon fiber and polymer matrix. *Polymer Composites* 18:1, 1997.
- [31] Tran M.Q., Ho K., Kalinka G. CFs reinforced poly (vinylidene fluoride): Impact of matrix modification on fiber/polymer adhesion. *Comp Sci Tech* 68: 1766-76 (2008).
- [32] Rand B., Robinson R. Surface Characteristics of CFs from pan. *Carbon* 15: 257-63 (1977).
- [33] Denise Bellisario, Fabrizio Quadrini, Leandro Iorio, Loredana Santo, Zhenxue Zhang, Xiaoying Li, Hanshan Dong, Dionisis Semitekolos, Georgios Konstantopoulos, Costas A.Charitidis, Microscopic testing of carbon fiber laminates with shape memory epoxy interlayer, *ScienceDirect*
- [34] Dionisis Semitekolos, Panagiotis Kainourgios, Craig Jones, Amit Rana, Elias P. Koumoulos, Costas A.Charitidis, Advanced carbon fibre composites via poly methacrylic acid surface treatment; surface analysis and mechanical properties investigation, *ScienceDirect*.
- [35] Surface modification and grafting of carbon fibers: A route to better interface, September 2018, Pages 75-101.
- [36] Jang J., Yang H. The effect of surface treatment on the performance improvement of CFs/polybenzoxazine composites. *J Mater Sci* 35:2297-2303 (2000).
- [37] K.K.C. Ho, S. Lamoriniere, G. Kalinka, E. Schulz, A. Bismarck Interfacial behavior between atmospheric-plasma-fluorinated carbon fibers and poly(vinylidene fluoride), *J. Colloid Interface Sci.*, 313 (2007), pp. 476-484.



- [38] Zhang Q, Liu J, Sager R, Dai L, Baur J. Hierarchical composites of carbon nanotubes on carbon fiber: influence of growth condition on fiber tensile properties. *Compos Sci Technol* 2009;69(5):594–601.
- [39] Drzal LT. The role of the fiber-matrix interphase on composite properties. *Vacuum* 1990;41(7–9):1615–8.
- [40] Pozegic TR, Hamerton I, Anguita JV, Tang W, Balocchi P, Jenkins P, et al. Low temperature growth of carbon nanotubes on carbon fibre to create a highly networked fuzzy fibre reinforced composite with superior electrical conductivity. *Carbon* 2014;74:319–28.
- [41] Giraud I, Franceschi-Messant S, Perez E, Lacabanne C, Dantras E. Preparation of aqueous dispersion of thermoplastic sizing agent for carbon fiber by emulsion/ solvent evaporation. *Appl Surf Sci* 2013;266:94–9.
- [42] Yingyan Zhang, C. M. Wang, V B C Tan, Assessment of Timoshenko Beam Models for Vibrational Behavior of Single-Walled Carbon Nanotubes using Molecular Dynamics, Researchgate, 2009.
- [43] Bhupesh Chandra. Synthesis and Electronic transport in known Chirality Single Wall Carbon Nanotubes. Columbia university (2009).
- [44] Dassios, K.G., et al., Optimization of sonication parameters for homogeneous surfactant-assisted dispersion of multiwalled carbon nanotubes in aqueous solutions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015. 119(13): p. 7506-7516.
- [45] N. Atar, E. Grossman, I. Gouzman, et al., Atomic-oxygen-durable and electrically- conductive CNT-POSS-polyimide flexible films for space applications[J], *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (22) (2015) 12047–12056
- [46] Y. Su, S. Zhang, X. Zhang, et al., Preparation and properties of carbon nanotubes/ carbon fiber/poly (ether ether ketone) multiscale composites[J], *Compos. Appl. Sci. Manuf.* 108 (2018) 89–98.
- [47] J. Chen, K. Wang, Y. Zhao, Enhanced interfacial interactions of carbon fiber reinforced PEEK composites by regulating PEI and graphene oxide complex sizing at the interface[J], *Compos. Sci. Technol.* 154 (2018) 175–186.
- [48] X. Zhang, X. Fan, C. Yan, et al., Interfacial microstructure and properties of carbon fiber composites modified with graphene oxide, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (3) (2012) 1543–1552.
- [49] Girifalco, L., M. Hodak, and R.S. Lee, Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential. *Physical Review B*, 2000. 62(19): p. 13104.
- [50] Harris, P.J., Carbon nanotube composites. *International Materials Reviews*, 2004. 49(1): p. 31-43.
- [51] Grossiord, N., et al., Time-dependent study of the exfoliation process of carbon nanotubes in aqueous dispersions by using UV - Visible spectroscopy. *Analytical chemistry*, 2005. 77(16): p. 5135 - 5139.
- [52] Xie, X.-L., Y.-W. Mai, and X.-P. Zhou, Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review. *Materials science and engineering: R: Reports*, 2005. 49(4): p. 89-112.

- [53] Singh, A.P., et al., Multiwalled carbon nanotube/cement composites with exceptional electromagnetic interference shielding properties. *Carbon*, 2013. 56: p. 86-96.
- [54] Ubertini, F., et al., Natural frequencies identification of a reinforced concrete beam using carbon nanotube cement-based sensors. *Engineering structures*, 2014. 60: p. 265-275.
- [55] Hielscher, T., Ultrasonic production of nano-size dispersions and emulsions. arXiv preprint arXiv:0708.1831, 2007.
- [56] Li, G.Y., P.M. Wang, and X. Zhao, Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites. *Cement and Concrete Composites*, 2007. 29(5): p. 377-382.
- [57] Tyson, B.M., et al., Carbon nanotubes and carbon nanofibers for enhancing the mechanical properties of nanocomposite cementitious materials. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2011. 23(7): p. 1028-1035.
- [58] Grossiord, N., et al., Time-dependent study of the exfoliation process of carbon nanotubes in aqueous dispersions by using UV-Visible spectroscopy. *Analytical chemistry*, 2005. 77(16): p. 5135-5139.
- [59] Strano, M.S., et al., The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2003. 3(1-2): p. 81-86.
- [60] Chen, S.J., et al., Predicting the influence of ultrasonication energy on the reinforcing efficiency of carbon nanotubes. *Carbon*, 2014. 77: p. 1-10.
- [61] Dassios, K.G., et al., Optimization of sonication parameters for homogeneous surfactant-assisted dispersion of multiwalled carbon nanotubes in aqueous solutions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015. 119(13): p. 7506-7516.
- [62] Szleifer, I. and R. Yerushalmi-Rozen, Polymers and carbon nanotubes— dimensionality, interactions and nanotechnology. *Polymer*, 2005. 46(19): p. 7803- 7818.
- [63] Li, G.Y., P.M. Wang, and X. Zhao, Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 2005. 43(6): p. 1239-1245.
- [64] Boul, P., et al., Reversible sidewall functionalization of buckytubes. *Chemical Physics Letters*, 1999. 310(3-4): p. 367-372.
- [65] Yu, J., et al., Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. *Carbon*, 2007. 45(3): p. 618-623.
- [66] Gotovac, S., et al., Effect of nanoscale curvature of single-walled carbon nanotubes on adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Nano Letters*, 2007. 7(3): p. 583- 587.
- [67] Islam, M., et al., High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water. *Nano letters*, 2003. 3(2): p. 269-273.
- [68] Krause, B., et al., Correlation of carbon nanotube dispersability in aqueous surfactant solutions and polymers. *Carbon*, 2009. 47(3): p. 602-612.

- [69] Yurekli, K., C.A. Mitchell, and R. Krishnamoorti, Small-angle neutron scattering from surfactant-assisted aqueous dispersions of carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 2004. 126(32): p. 9902-9903.
- [70] Inam, F., et al., Effects of dispersion surfactants on the properties of ceramic-carbon nanotube (CNT) nanocomposites. *Ceramics International*, 2014. 40(1): p. 511-516.
- [71] Jiaqi Guo, Ilari Filpponen, Leena-Sisko Johansson, Micro-patterns on nanocellulose films and paper by photo-induced thiol-yne click coupling: a facile method toward wetting with spatial resolution, 2018.
- [72] D. Hull, T. W. Clyne, *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge University Press, 1996.

# Efthymios Paronis

Curriculum Vitae

+30 (697) 346 3255  
✉ euthimiosparwnis@gmail.com

---

## Education

- 10/20 - 7/22 **Master of Science (90 ECTS) in Materials science and technology**,  
National Technical University of Athens, Athens, Greece
- 2003-2007, **Diploma (4-year degree, 240 ECTS) in Materials Science**, GPA:  
2017-2020 7.25/10, University of Patras, Patras, Greece
- 09/1998 - 07/2001 **High School**, Public High School, Neo Iraklio, Athens, Greece

---

## Research Experience

- 10/21 - 07/22 **Postgraduate Student**, National Technical University of Athens, under  
the supervision of Professors Charitidis Constantinos and Zoumpoulakis  
Loukas
- Diploma thesis**, "*Development of nano-enhanced sizing solutions for  
carbon fibres*"
- 11/19-03/20 **Undergraduate Student**, University of Patras, under the supervision of  
Professor Kostopoulos Vasilios
- Diploma thesis**, "*Thermo-mechanical design of nano-reinforced composite  
polymer material*"

---

## Research Conference

- 7/6/2022 **SpaceCarbon Final Conference**, *Topic: Lightweight high-performance  
materials for space applications*, "Development of nano-enhanced sizing  
solutions for carbon fibres"

---

## Work Experience

- 2007-2022 **Driving Instructor**

---

## Technical Skills

- **Programming Languages** (Beginner Level)  
Fortran
- **Scientific Programming** (Beginner Level)  
MATLAB
- **Operating Systems**  
Windows, macOS
- **Document Presentation**  
LaTeX, Microsoft Office

- **Data Analysis, Machine Learning and Visualization**  
Origin

---

### Languages

- **Greek:** Native
- **English:** Advanced Level
- **German:** B2 (Advanced Certificate)

---

### Interests

Hobbies: Music, Travelling, Traditional Dance, Social Media, Jogging

---

### Skills

Teamwork, Sociability, Good use of numerical data, Efficiency in stressful situations, Extrovert, Willingness to learn new things

Η παρούσα διπλωματική εργασία, παρουσιάστηκε στο διεθνές συνέδριο στην Πορτογαλία «SpaceCarbon Final Conference» στις 7 Ιουνίου 2022. Θέμα του συνεδρίου: «Lightweight high-performance materials for space applications». Τίτλος ομιλίας: «Development of nano-enhanced sizing solutions for carbon fibres».