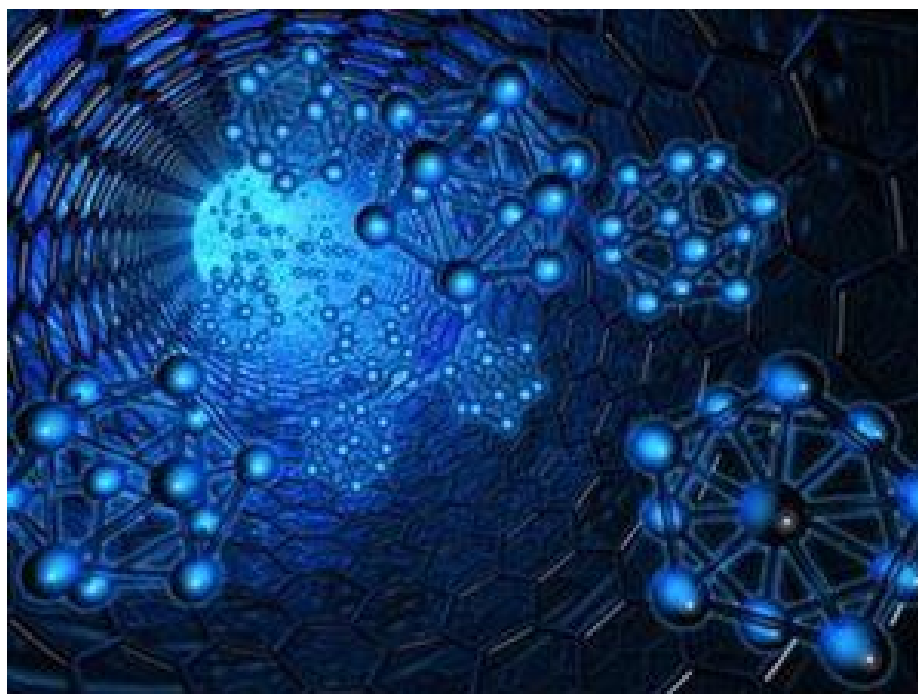


ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΩΝ  
ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ  
ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ**



**ΒΙΔΑΛΗΣ ΦΡΑΓΚΙΣΚΟΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: Δρ. ΤΣΩΛΟΥ ΓΕΩΡΓΙΑ (Π.Υ)**

**ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ  
ΠΑΤΡΑ 2018**

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν τεύχος αποτελεί την Πτυχιακή Εργασία που εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε. του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Δυτικής Ελλάδας και πραγματοποιεί μελέτη της μορφολογίας και των ιδιοτήτων των πολυμερών μεμβρανών ενισχυμένων με νανοσωλήνες άνθρακα. Ο προσδιορισμός των χαρακτηριστικών των νανοϋλικών πραγματοποιείται με τη χρήση των τεχνικών μεθόδων χαρακτηρισμού περίθλαση ακτινών Χ (XRD) και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (Scanning Electron Microscopy: SEM).

Αφορμή για την παρούσα πτυχιακή εργασία αποτέλεσε η πρόθεσή μου να ασχοληθώ με τα νανοϋλικά, που αν και βρίσκονται στη φύση και χρησιμοποιούνται εδώ και αιώνες, αντιπροσωπεύουν νέο πεδίο στην Επιστήμη των Υλικών αφού τα τελευταία χρόνια διερευνούνται διεξοδικά για ιδιότητες της ύλης στη νανοκλίμακα. Ελπίζω στο μέλλον να γίνει εφικτό κατά τη διάρκεια των εργαστηριακών μαθημάτων Τεχνολογίας Υλικών και Σύνθετων Υλικών να πραγματοποιούνται παρόμοια πειράματα με στόχο οι Μηχανολόγοι Μηχανικοί Τ.Ε. του Τ.Ε.Ι Δυτικής Ελλάδας να μπορούν να αντιληφθούν στην πράξη τις ιδιότητες των νανοϋλικών.

Από τη θέση αυτή θα ήθελα να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου στην Επιβλέπουσα Καθηγήτρια Δρ. Τσώλου Γεωργία, για τις πολύτιμες συμβουλές της και την αμέριστη συμπαράστασή της κατά την διεξαγωγή της παρούσας εργασίας. Την ευχαριστώ για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που μου προσέφερε για την πραγματοποίηση της εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την υπομονή και στήριξη που μου παρείχαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της πτυχιακής εργασίας αλλά και συνολικά κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

**Υπεύθυνη Δήλωση Σπουδαστή:** Ο κάτωθι υπογεγραμμένος σπουδαστής έχω επίγνωση των συνεπειών του Νόμου περί λογοκλοπής και δηλώνω υπεύθυνα ότι είμαι συγγραφέας αυτής της Πτυχιακής Εργασίας, έχω δε αναφέρει στην Βιβλιογραφία μου όλες τις πηγές τις οποίες χρησιμοποίησα και έλαβα ιδέες ή δεδομένα. Δηλώνω επίσης ότι, οποιοδήποτε στοιχείο ή κείμενο το οποίο έχω ενσωματώσει στην εργασία μου προερχόμενο από Βιβλία ή άλλες εργασίες ή το διαδίκτυο, γραμμένο ακριβώς ή παραφρασμένο, το έχω πλήρως αναγνωρίσει ως πνευματικό έργο άλλου συγγραφέα και έχω αναφέρει ανελλιπώς το όνομά του και την πηγή προέλευσης.

Ο σπουδαστής

Φραγκίσκος Βιδάλης

.....

Υπογραφή

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία μελετά τη μορφολογία και τις ιδιότητες των πολυμερικών μεμβρανών ενισχυμένων με νανοσωλήνες άνθρακα.

Αρχικά, στο θεωρητικό μέρος όπου αναλύονται τα σύνθετα υλικά μέσα από τον ορισμό τους, τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν, την κατηγοριοποίησή τους σε ινώδη και κοκκώδη σύνθετα καθώς και στις εφαρμογές που χρησιμοποιούνται. Στη συνέχεια αναλύονται οι μήτρες ενίσχυσης των σύνθετων υλικών και οι κατηγορίες αυτών. Επιπλέον, καταγράφονται οι τύποι και οι μορφές ινών στα ινώδη σύνθετα υλικά, δίνοντας έμφαση στις ίνες άνθρακα, ίνες γυαλιού και ίνες πολυμερούς. Έπειτα, αναφέρεται η νανοτεχνολογία και τα νανοϋλικά, ποια τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που παρουσιάζουν και ποιες οι κατηγορίες που διαχωρίζονται. Στην συνέχεια, δίνονται οι τεχνολογίες χαρακτηρισμού των νανοϋλικών όπως η περίθλαση ακτίνων x, φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων, ηλεκτρονικά μικροσκόπια δίνοντας ιδιαίτερη σημασία στα ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης και μικροσκόπια ατομικών δυνάμεων. Επιπλέον, αναλύονται οι πολυμερικές μεμβράνες, δίνεται ο ορισμός τους, οι διεργασίες και η δομή τους, ο τρόπος κατασκευής καθώς και η ανάπτυξή τους με νανοσωλήνες άνθρακα.

Στο πειραματικό μέρος δίνεται ο σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας όπου μελετάται η μορφολογία και οι ιδιότητες των πολυμερικών μεμβρανών ενισχυμένων με νανοσωλήνες άνθρακα, καταγράφεται η παρασκευή των σύνθετων πολυμερικών μεμβρανών καθώς και η μεθοδολογία ανάμιξης τήγματος. Επίσης δίνονται οι μηχανικές ιδιότητες του τελικού πειραματικού δείγματος των πολυμερικών μεμβρανών. Τέλος, καταγράφονται τα συμπεράσματα της παρούσας πτυχιακής εργασίας καθώς και η βιβλιογραφία που χρησιμοποιήθηκε για την εκπόνησή της.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	ii
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ .....	4
1.1. ΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	4
1.2. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ .....	5
1.3. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ .....	7
1.3.1. Ινώδη σύνθετα υλικά.....	9
1.3.2. Κοκκώδη σύνθετα υλικά.....	10
1.4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ .....	12
2. ΜΗΤΡΕΣ ΚΑΙ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ .....	15
2.1. ΜΗΤΡΕΣ (MATRIX).....	15
2.2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΜΗΤΡΩΝ .....	16
2.2.1. Οργανικές μήτρες.....	16
2.2.2. Μεταλλικές μήτρες .....	18
2.2.3. Κεραμικές μήτρες.....	19
2.3. ΤΥΠΟΙ ΚΑΙ ΜΟΡΦΕΣ ΙΝΩΝ ΣΤΑ ΙΝΩΔΗ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ.....	20
2.3.1. Ίνες άνθρακα .....	23
2.3.1.1. Ίνες άνθρακα με βάση το PAN.....	23
2.3.1.2. Δομή των ινών άνθρακα .....	25
2.3.2. Ίνες γυαλιού.....	26
2.3.2.1. Τύποι ινών γυαλιού .....	26
2.3.2.2. Παραγωγή ινών γυαλιού.....	27
2.3.2.3. Δομή των ινών γυαλιού .....	28
2.3.3. Ίνες πολυμερούς.....	29
2.3.3.1. Παραγωγή πολυμερικών ινών .....	30
2.3.3.2. Δομή πολυμερικών ινών.....	31
2.3.4. Ενδεικτικά υλικά ινώδους ενίσχυσης .....	32
2.4. ΤΥΠΟΙ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΩΝ ΣΤΑ ΚΟΚΚΩΔΗ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ.....	33
3. ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΪΛΙΚΑ.....	36
3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	36
3.2. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ .....	37
3.2.1. Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα νανοσύνθετων υλικών .....	38
3.3. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΝΑΝΟΪΛΙΚΩΝ .....	39
3.3.1. Νανοϋλικά με βάση των άνθρακα.....	39
3.3.1.1. Γραφένιο.....	40
3.3.1.2. Νανოსωλήνες άνθρακα .....	43
3.3.2.1.1. Ιδιότητες νανοςωλήνων άνθρακα.....	46
3.3.2.1.2. Μέθοδοι παρασκευής νανοςωλήνων άνθρακα.....	47
4. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΝΑΝΟΪΛΙΚΩΝ .....	51

4.1.	ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XDR) .....	51
4.2.	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XPS).....	53
4.3.	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ.....	55
4.3.1.	Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης.....	56
4.4.	ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΔΥΝΑΜΕΩΝ (AFM) .....	64
5.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ .....	66
5.1.	ΟΡΙΣΜΟΣ .....	66
5.2.	ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ .....	66
5.3.	ΔΟΜΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ.....	67
5.3.1.	Συμμετρικές - Ισοτροπικές Μεμβράνες.....	68
5.3.2.	Ασύμμετρες - Ανισοτροπικές Μεμβράνες .....	69
5.4.	ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ .....	70
5.4.1.	Πολυμερικές μεμβράνες.....	70
5.5.	ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ.....	72
	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΜΕΡΟΣ.....	76
6.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ.....	77
6.1.	ΣΚΟΠΟΣ.....	77
6.2.	ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ.....	77
6.3.	ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΑΜΙΞΗΣ ΤΗΓΜΑΤΟΣ (MELTMIXINGMETHOD).....	78
6.3.1.	Μηχανικές Ιδιότητες (TensileTests) .....	79
	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	82
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	83

## Περιεχόμενα εικόνων

Εικόνα 1: Συγκριτική κλίμακα μήκους στην οποία παρουσιάζεται η τάξη μεγέθους του νανομέτρου .....	2
Εικόνα 2: Τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται τα σύνθετα υλικά.....	12
Εικόνα 3: Θερμοκρασιακά όρια χρήσης των υλικών της μήτρας.....	20
Εικόνα 4: Διάφοροι τύποι πλέξης νημάτων υφάσματος, με πλέξη fish και satin, διπλής διεύθυνσης με απλή πλέξη (plain weave), με διαγώνια πλέξη (twill) και μονής διεύθυνσης (unidirectional) .....	22
Εικόνα 5: Εξαγωνική γραφική δομή.....	25
Εικόνα 6: Σφαιρικά σωματίδια πυριτίας, SiO <sup>2</sup> , διαμέτρου 90-100 nm, με τις μεθόδους α) SEM και β) TEM. ....	33
Εικόνα 7: Τομείς Νανοτεχνολογίας.....	37
Εικόνα 8: Σχηματικό διάγραμμα του τρόπου τύλιξης του εξαγωνικού πλέγματος γραφίτη για το σχηματισμό νανοσωλήνα άνθρακα, Α) armchair, Β) zigzag και Γ) chiral διάταξη .....	44
Εικόνα 9: Α) δομή και Β) εικόνα TEM, νανοσωλήνα άνθρακα μονού τοιχώματος .....	45
Εικόνα 10: Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού και διπλού τοιχώματος,(SWCNTs, DWCNT's). Α) δομή Β) εικόνα TEM Μ σύμφωνα με τις στρώσεις 5, 2 και 7. ....	46
Εικόνα 11: Διαχωρισμός συστατικών μέσω πολυμερικής μεμβράνης.....	66
Εικόνα 12: Απεικόνιση από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM της άνω επιφάνειας μιας (α) μεμβράνης αναστροφής φάσεων (phase inversion membranes), (b) μεμβράνης εγχαραγμένων διαύλων (track etched membrane) και (c) μεμβράνης διογκωμένου υμενίου (expanded film membrane) [52].....	68
Εικόνα 13: Απεικόνιση από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM της διατομής μιας (α) μεμβράνης διαχωρισμού φάσεων, (b) ανισοτροπικής σύνθετης μεμβράνης λεπτού υμενίου .....	69
Εικόνα 14: Εργαστηριακός ταχυαναμείκτηρας, εφοδιασμένος με κυλινδρικό ρότορα, συνδεδεμένος με φιάλη προς δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας και δείγμα όπως βγαίνει από αυτόν .....	78
Εικόνα 15: Υδραυλική Θερμοπρέσα και φωτογραφία από το φιλμ που παρασκευάστηκε ....	78

## Περιεχόμενα Σχημάτων

Σχήμα 1: Βασικές κατηγορίες σύνθετων υλικών [9] .....	5
Σχήμα 2: Διάδοση ρωγμής σε (α)ομογενές υλικό και (β) διφασικό υλικό [10].....	7
Σχήμα 3: Ταξινόμηση συνθέτων υλικών με βάση το είδος της ενίσχυσης [13] .....	8
Σχήμα 4: Τύποι συνθέτων υλικών με ενισχυτικές ίνες [14].....	10
Σχήμα 5: Αναπαράσταση παραγωγής ενισχυτικών ινώνάνθρακα σε τρία στάδια [2], [9].....	24
Σχήμα 6: Στάδια παραγωγής ενισχυτικών ινών γυαλιού [2], [9], [16]. .....	28
Σχήμα 7:Δομή γυαλιού [23] .....	29
Σχήμα 8: Παραγωγή πολυμερικών ινών [9]. .....	31
Σχήμα 9: Δομή πολυμερικών ινών [8].....	31
Σχήμα 10: Σχηματική αναπαράσταση σχήματος κόκκων [34].....	35
Σχήμα 11: Κατανομή και προσανατολισμός σωματιδίων στα κοκκώδη σύνθετα υλικά [4].....	35
Σχήμα 12: Οι διάφορες μορφές του άνθρακα: α) γραφίτης, β) διαμάντι, γ) φουλερένιο, δ) νανοσωλήνας άνθρακα και ε) γραφένιο [32].....	40
Σχήμα 13: Δομή γραφενίου [31] .....	40
Σχήμα 14: Δισδιάστατη δομή γραφενίου. Φουλερενίου (0D), νανοσωλήνων (1D) ή να δημιουργήσει στοιβάδες για την 3D δομή του γραφίτη [37].....	41
Σχήμα 15: Απεικόνιση τεχνικής ηλεκτρικής εκκένωσης [31].....	48
Σχήμα 16: Απεικόνιση διάταξης μεθόδου ηλεκτρικής εκκένωσης [45].....	48
Σχήμα 17:Απεικόνιση μεθόδου εξάχνωσης με δέσμη λείζερ [31] .....	49
Σχήμα 18: Απεικόνιση διάταξης μεθόδου εξάχνωσης με δέσμη λείζερ [42].....	49
Σχήμα 19: Απεικόνιση διάταξης χημική εναπόθεση αερίου [45].....	50
Σχήμα 20: Μήκη κύματος διαφόρων ακτινοβολιών [49] .....	51
Σχήμα 21: Νόμος του Bragg για την περίθλαση [50].....	53
Σχήμα 22: Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-X (XPS) [48].....	54
Σχήμα 23: Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης – δείγματος [51].....	56
Σχήμα 24: (α)Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων και (β) Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων [51] .....	57
Σχήμα 25:Εκπομπή οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια [51]. .....	58
<b>Σχήμα 26:</b> Εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων [51].....	58
Σχήμα 27: Συνεχές φάσμα Ακτίνων Χ [51].....	59
Σχήμα 28: Κ και L γραμμές χαρακτηριστικών Ακτίνων -Χ [51].....	60
Σχήμα 29: Ηλεκτρόνια Auger [51].....	60
Σχήμα 30: Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου [51] .....	61
Σχήμα 31: Διάγραμμα εκπομπής δέσμης [51] .....	62
Σχήμα 32: Διάγραμμα εστίασης σε διαφορετικές αποστάσεις εργασίας [51] .....	63
Σχήμα 33: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM [48]. .....	64
Σχήμα 34: Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) [48].....	65
Σχήμα 35: Απεικόνιση της σύνθεσης CNT μεμβρανών: i) σύνθεση ενθυλακωμένης μεμβράνης με κάθετα ευθυγραμμισμένους νανοσωλήνες άνθρακα σε πολυστερένιο, ii)	

μέθοδος σύνθεσης για ενθυλάκωση κάθετα ευθυγραμμισμένων νανοσωλήνων άνθρακα σε Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , χρησιμοποιώντας τη μέθοδο CVD [52]. .....	74
Σχήμα 36: Διασπορά νανοσωλήνων άνθρακα mild σε PET.....	80
Σχήμα 37: Διασπορά νανοσωλήνων άνθρακα ntx σε PET.....	81



## Περιεχόμενα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Ιστορία των υλικών.....	1
Διάγραμμα 2: (α) Χαρακτηριστικές καμπύλες σ-ε , (β) Συσχετισμός ειδική αντοχής και ειδικής ακαμψίας για διάφορα υλικά ενισχυτικών ινών .....	32
Διάγραμμα 3: Αντιπροσωπευτικές καμπύλες τάσεων-παραμορφώσεων για καθαρό PET και των σύνθετων. ....	79

## Περιεχόμενα πινάκων

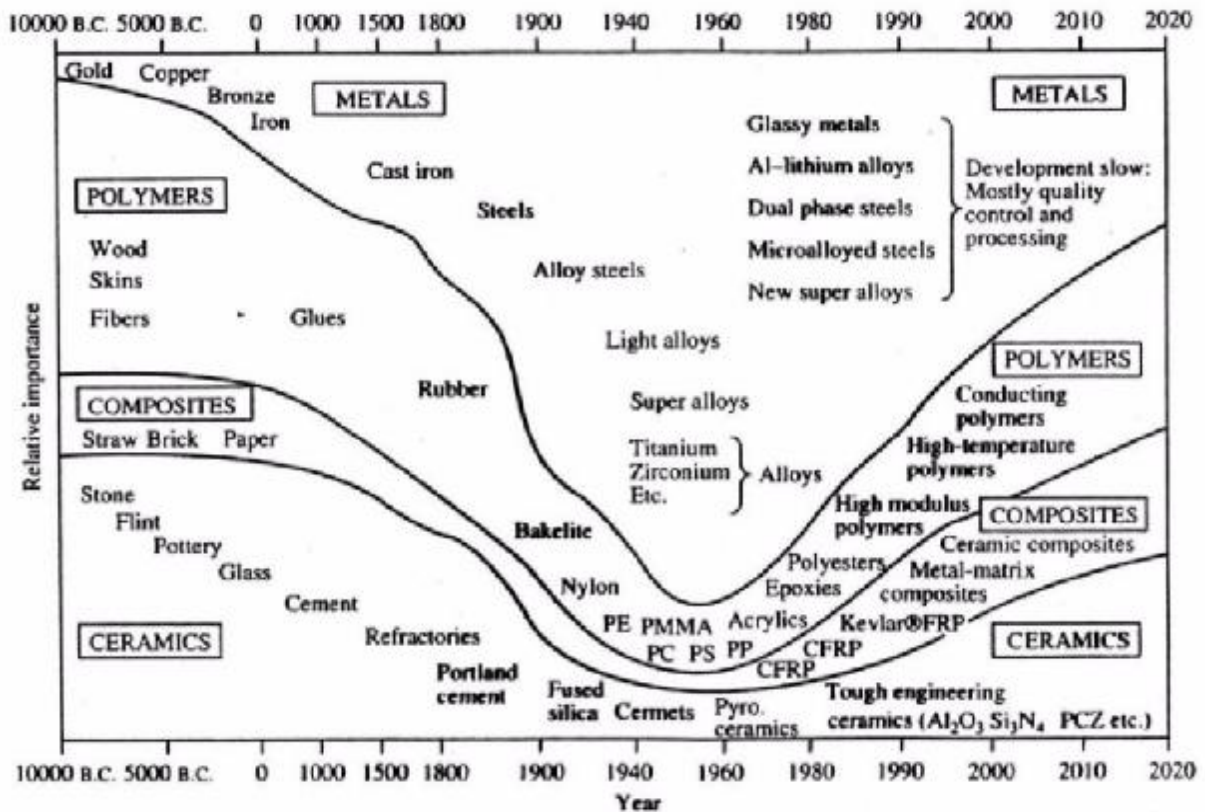
Πίνακας 1: Συγκριτικός πίνακας ειδικών ιδιοτήτων συνθέτων και παραδοσιακών υλικών....	6
Πίνακας 2: Παραδείγματα εφαρμογών των συνθέτων υλικών.....	14
Πίνακας 3: Πλεονεκτήματα - Μειονεκτήματα μεταλλικών μητρώων σε σχέση με τις οργανικές	19
Πίνακας 4: Σύγκριση ιδιοτήτων διαφόρων τύπων ινών .....	21
Πίνακας 5: Χαρακτηριστικές ιδιότητες ινών άνθρακα .....	24
Πίνακας 6: Χημική σύσταση και ιδιότητες ενισχυτικών ινών γυαλιού.....	27
Πίνακας 7: Ιδιότητες ινών Kevlar .....	30
Πίνακας 8: Ενδεικτικά Υλικά ινώδους ενίσχυση και η αντοχή αυτών σε εφελκυσμό .....	32
Πίνακας 9: Θερμική ευστάθεια ινών.....	32
Πίνακας 10: Παραμόρφωση θραύσης ινών .....	33
Πίνακας 11: Παραδείγματα - Εφαρμογές των κυριότερων κοκκωδών συνθέτων υλικών...34	
Πίνακας 12: Σύγκριση των τεσσάρων βασικών διεργασιών μεμβρανών.....	67
Πίνακας 13: Οργανικά υλικά που χρησιμοποιούνται συνηθέστερα στην βιομηχανία μεμβρανών .....	71
Πίνακας 14: Μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων PET/MWCNT .....	80

# ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εξέλιξη της επιστήμης των υλικών καθώς και η ανάπτυξη των τεχνολογικών κατεργασιών τους είναι τα θεμέλια που στηρίζουν την πρόοδο των υλικών σε όλους τους κλάδους της βιομηχανίας. Η πρόοδος των διάφορων τεχνικών απαιτεί ειδικευμένη γνώση στις νέες τεχνολογίες καθώς επίσης και στα υλικά που χρησιμοποιούνται. Ο λόγος των προαναφερόμενων απαιτήσεων είναι η κατανόηση των σχέσεων που δημιουργούνται μεταξύ μακροδομής και των ιδιοτήτων τους σε μακροσκοπική κλίμακα [1].

Η κατηγοριοποίηση των υλικών πραγματοποιείται συνήθως ως εξής [2]:

- Μέταλλα – κράματα
- Μη μεταλλικά ανόργανα υλικά
- Οργανικά υλικά

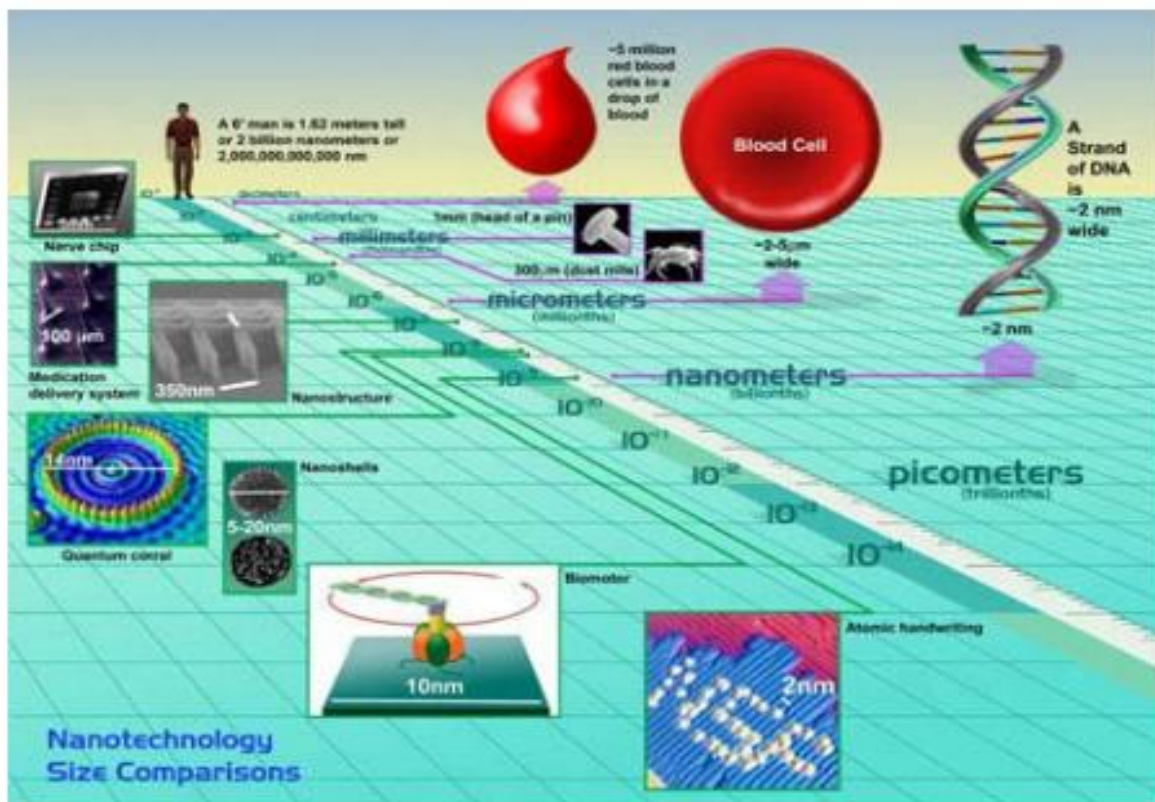


Διάγραμμα 1: Ιστορία των υλικών [3]

Ωστόσο, με το πέρασμα του χρόνου η διάκριση αυτή έχει αναδιαμορφωθεί διότι ο συνδυασμός των προαναφερόμενων υλικών οδηγεί στη δημιουργία νέων οικογενειών υλικών, με συνέπεια να καταργούνται τα όρια μεταξύ των διαφόρων κατηγοριών, με κύριο εκπρόσωπο τα σύνθετα υλικά [1].

Αυτό που θα πρέπει να σημειωθεί είναι ότι οι διαστάσεις των υλικών προσδιορίζονται σε μικρότερες κλίμακες με τη βοήθεια της νανοτεχνολογίας. Η έννοια της νανοτεχνολογίας

δόθηκε από τον Feynman Richard το 1959. Η νανοτεχνολογία είναι ο όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη δημιουργία και τη χρήση λειτουργικών δομών μεγέθους μεταξύ 1 και 100 νανομέτρων (nm), δηλαδή της τάξης του  $10^{-9}$  μέτρων [4].



**Εικόνα 1:** Συγκριτική κλίμακα μήκους στην οποία παρουσιάζεται η τάξη μεγέθους του νανομέτρου [7]

Σύμφωνα με τα προαναφερόμενα γίνεται κατανοητό ότι τα νανοϋλικά παρασκευάζονται σε μικρή κλίμακα. Τα μικροσκοπικά σωματίδια που αποτελούν τα υλικά δεν μπορούν να γίνουν αντιληπτά από το ανθρώπινο μάτι [5]. Με την πάροδο των χρόνων τα νανοϋλικά λαμβάνουν μέρος σχεδόν σε όλα τα προϊόντα της καθημερινής χρήσης (ηλεκτρονικά, φάρμακα, τρόφιμα κ.ά.) [6]. Αρκετά από τα νανοϋλικά βρίσκονται στη φύση, ωστόσο, υπάρχουν και αυτά τα οποία είναι από ανθρωπογενή παραπροϊόντα ή κατασκευάζονται για συγκεκριμένους σκοπούς [5].

Οι ιδιότητες που παρουσιάζουν τα νανοϋλικά συγκρινόμενα με τα υλικά μεγαλύτερων διαστάσεων είναι αρκετά διαφορετικές. Οι λόγοι δεν είναι μόνο το μικροσκοπικό τους μέγεθος, το σχήμα και επιφάνειά τους αλλά λόγω των φυσικών ή/και χημικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν. Οι διαφορές αυτές κάνουν τα νανοϋλικά να προορίζονται ολοένα για μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών στη μηχανολογία, στην τεχνολογία πληροφορικής, στην ιατρική και στη φαρμακευτική [5], [6].

Τα νανοϋλικά παρουσιάζουν ευεργετικές ιδιότητες άλλα οι επιστημονικές μελέτες είναι ελλιπείς διότι δεν έχουν ακόμα προσδιορίσει τους πιθανούς κινδύνους που μπορούν να επιφυλάσσουν για την ανθρώπινη υγεία, μερικά από τα αυτά. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στη χρήση αυτών των νανοϋλικών μέχρις ότου οι επιστημονικές μελέτες δώσουν σαφή αποτελέσματα [5] [7].

# **ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

# 1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

## 1.1. ΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Ο όρος «σύνθετο» χρησιμοποιείται για ένα σύστημα το οποίο αποτελείται από δύο ή περισσότερα διακριτά μέρη. Άρα όταν ένα υλικό αποτελείται από δύο ή περισσότερα διαφορετικά υλικά χαρακτηρίζεται ως σύνθετο υλικό (composite material). Ωστόσο, ο όρος «σύνθετο» σήμερα αναγνωρίζεται συνήθως για τα υλικά που συντίθενται από επιμέρους υλικά, τα οποία έχουν μεταξύ τους διαφορετικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες. Το αποτέλεσμα της ένωσης των υλικών δίνει ένα σύνθετο υλικό στο οποίο παρέχονται σημαντικά βελτιωμένες και διαφορετικές ιδιότητες από τα συστατικά του [8].

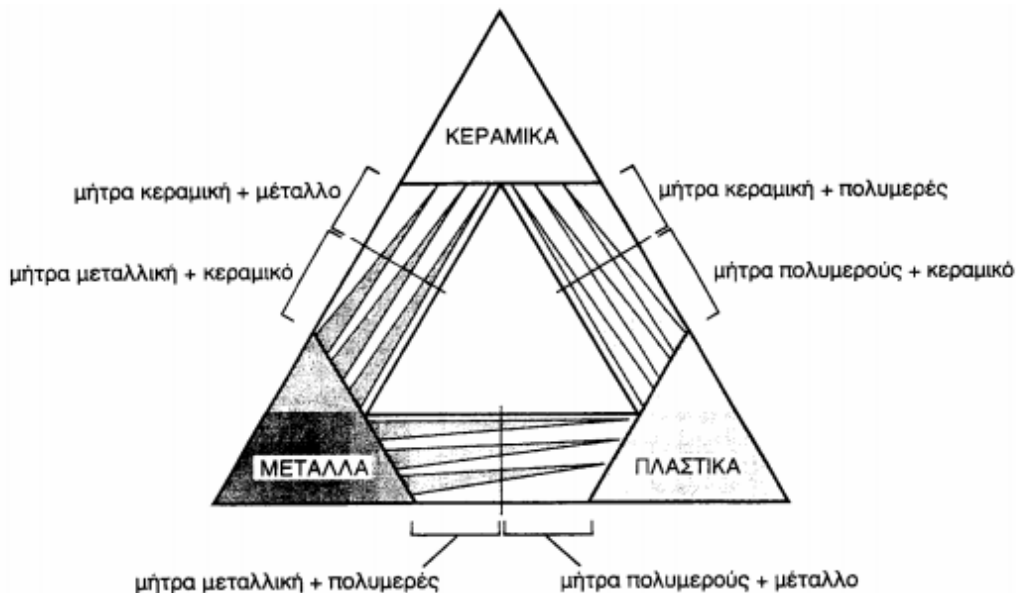
Η κατάταξη των υλικών στην κατηγορία των σύνθετων πραγματοποιείται σύμφωνα με τον ακόλουθο κανόνα. Το υλικό πρέπει να προκύπτει ως συνδυασμός συστατικών μερών, στα οποία οι ιδιότητες του ενός από τα μέρη αυτά να είναι σημαντικά μεγαλύτερες από του άλλου (τουλάχιστον 5πλάσιες) και η κατ' όγκο περιεκτικότητα του ενός να μην είναι πολύ μικρή (>10%) [8].

Ο βασικός ορισμός των σύνθετων υλικών δόθηκε από τον Agarwal (1990) και είναι ο εξής: «σύνθετα είναι τα υλικά, τα οποία μακροσκοπικά αποτελούνται από δύο ή περισσότερα χημικά ευδιάκριτα συστατικά μέρη που έχουν μια συγκεκριμένη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ τους». Τα συστατικά μέρη που απαρτίζουν ένα σύνθετο υλικό είναι τα ακόλουθα [4], [8].

- 1<sup>ο</sup> Συστατικό Μέρος: χαρακτηρίζεται ως συστατικό ενίσχυσης ή έγκλεισμα (filler) και προσδίδει στο σύνθετο βελτιωμένες μηχανικές κυρίως ιδιότητες.
- 2<sup>ο</sup> Συστατικό Μέρος: καλείται μήτρα (matrix), είναι συνήθως χαμηλής πυκνότητας και η συμμετοχή της στο σύνθετο εξασφαλίζει τη μέγιστη δυνατή εκμετάλλευση των ιδιοτήτων της ενίσχυσης.

Να σημειωθεί ότι πολλές φορές υπάρχει και 3<sup>ο</sup> συστατικό μέρος που θεωρείται ως μία ξεχωριστή ενδιάμεση φάση, η οποία έχει μεταβλητές ιδιότητες και αποτελεί τη γέφυρα μεταξύ της μήτρας και της ενίσχυσης. Η ενδιάμεση φάση έχει συγκεκριμένο μη μηδενικό πάχος και δημιουργείται κατά τη διάρκεια κατασκευής του συνθέτου υλικού [4]. Στη συνέχεια παρουσιάζεται ο συνδυασμός των βασικών οικογενειών υλικών (μεταλλικά, πολυμερικά και κεραμικά υλικά) καθώς και οι ομάδες σύνθετων που προκύπτουν.

Για τον άρτιο σχεδιασμό των σύνθετων υλικών απαιτούνται πειραματικές μελέτες με στόχο το συνδυασμό διαφόρων μετάλλων, κεραμικών και πολυμερών υλικών, δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο μια νέα γενιά υλικών. Το μεγαλύτερο ποσοστό των σύνθετων υλικών έχουν δημιουργηθεί για να εξυπηρετούν εφαρμογές που απαιτούν υλικά με καλές μηχανικές ιδιότητες, έχοντας συγκεκριμένα χαρακτηριστικά όπως η δυσκαμψία, η δυσθραυστότητα, η αντοχή σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, αλλά και σε υψηλές θερμοκρασίες [4].



**Σχήμα 1:** Βασικές κατηγορίες σύνθετων υλικών [9]

## 1.2. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Η αντικατάσταση των παραδοσιακών υλικών από τα σύνθετα υλικά πραγματοποιείται με ραγδαίους ρυθμούς. Τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται σε ολοένα περισσότερες εφαρμογές και κατασκευές. Η ταχεία αυτή αντικατάσταση οφείλεται στα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν τα σύνθετα υλικά έναντι των παραδοσιακών υλικών. Οι ιδιότητες και οι παράμετροι που παρουσιάζουν τα παραδοσιακά υλικά, καθώς και οι βελτιωμένες ιδιότητες, είναι οι λόγοι όπου τα σύνθετα υλικά κατατάσσονται σε μια κατηγορία με μεγάλη ζήτηση [3], [9].

Το βασικό πλεονέκτημα που παρουσιάζουν τα σύνθετα υλικά έναντι φυσικά των παραδοσιακών υλικών είναι οι βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες, με συνέπεια να υπάρχει η από κοινού συνεισφορά ινών και μήτρας στη βελτίωση της συνολικής μηχανικής συμπεριφοράς του σύνθετου [10]. Ο παράγοντας που έπαιξε καταλυτικό ρόλο στα σύνθετα υλικά είναι η δυνατότητα που παρέχεται στον σχεδιασμό της κατασκευής τους να δημιουργείται υλικό ανάλογα με τις ανάγκες που παρουσιάζονται κατά τη χρήση τους. Τα σύνθετα υλικά μπορούν να παρέχουν τις επιθυμητές ιδιότητες και ιδιαίτερα σε περίπτωση που ληφθεί υπόψη μια σειρά παραγόντων μπορεί να δημιουργηθεί ένα υλικό με τέλειες ιδιότητες και πολύ καλή μηχανική συμπεριφορά. [4] [9].

Οι ιδιότητες των σύνθετων υλικών που τα καθιστούν «καλύτερα» από τα παραδοσιακά υλικά είναι τα ακόλουθα [3] [4]:

- Χαμηλό βάρος
- Υψηλή αντοχή
- Μεγάλη δυσκαμψία
- Αντίσταση σε διάβρωση
- Αντίσταση σε φθορά
- Πολύ καλή συμπεριφορά σε κόπωση και κρούση
- Καλή θερμική αγωγιμότητα
- Θερμική μόνωση
- Ακουστική μόνωση
- Χαμηλό κόστος συντήρησης

Όμως ένα σύνθετο υλικό δεν έχει τη δυνατότητα να διαθέτει όλες τις παραπάνω ιδιότητες. Στην πραγματικότητα, δεν απαιτείται ποτέ ο συνδυασμός όλων των προαναφερόμενων ιδιοτήτων αλλά μερικών αυτών αφού κάθε υλικό κατασκευάζεται με σκοπό να διαθέτει κάποιες από αυτές [4].

Οι προαναφερόμενες ιδιότητες ορίζονται ως «ειδικές ιδιότητες» (specific properties) και είναι ο λόγος μιας ιδιότητας ενός υλικού προς την πυκνότητα του. Συγκεκριμένα στην περίπτωση που η τιμή της ειδικής ιδιότητας είναι υψηλή, τότε το υλικό παρουσιάζει χαμηλό βάρος. Αυτό έχει σαν συνέπεια να προτιμάται για κατασκευές όπου το βάρος έχει ζωτική σημασία και η ελάττωσή του προσδίδει αποδοτικότερες λειτουργίες καθώς μειώνεται αισθητά το κόστος [8].

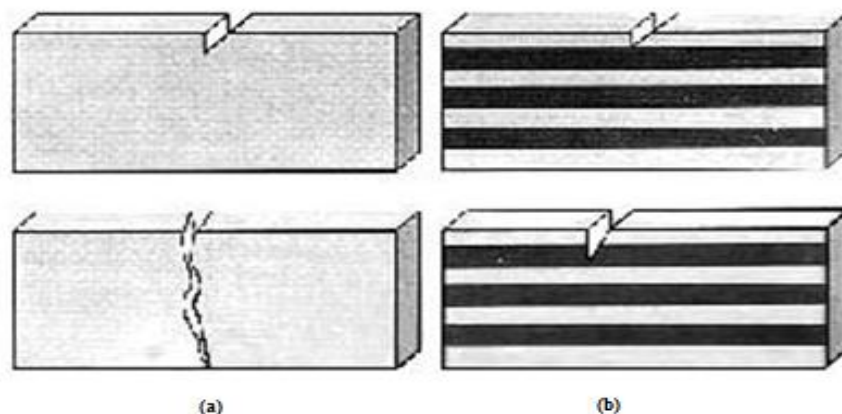
**Πίνακας 1:** Συγκριτικός πίνακας ειδικών ιδιοτήτων σύνθετων και παραδοσιακών υλικών [10]

Υλικό	$\rho$ (Mg/m <sup>3</sup> )	E (GPa)	Ts (MPa)	ευ (%)	$\alpha$ (10 <sup>-60</sup> C <sup>-1</sup> )	E/d	Ts/d
<b>Κράμα Al-Zn-Mg</b>	2.8	72	503	11	24	25.7	180
<b>Κράμα Χάλυβα</b>	7.85	207	2000	12-28	11	26.4	270
<b>Κράμα Ni</b>	8/18	204	1200	26	16	24.9	1100
<b>Nylon 6,6</b>	1.14	2	70	60	90	1.8	61
<b>Nylon/GRP (25%)</b>	1.47	14	207	2.2	25	9.5	141
<b>CFE-UD (60%)</b>	Long. 1.62	220	1400	0.8	-0.2	135	865
	Trans. 1.62	7	38	0,6	30	-	-
<b>GFP-UD (50%)</b>	Long. 1.93	38	750	1,8	11	19.7	390
	Trans. 1.93	10	22	0.2	-	-	-
<b>GFP-20% RandomPlanar</b>	1.55	8.5	110	2	25	5.5	71

Το μεγάλο βάρος των μεταλλικών υλικών τα κάνει ακατάλληλα για πολλές εφαρμογές, με συνέπεια η ανάπτυξη των σύνθετων υλικών να οδηγήσει στην επιτυχή αντικατάστασή τους αφού δίνεται δυνατότητα μείωσης του βάρους έως και 50% [8]. Ακόμα, τα σύνθετα υλικά χαρακτηρίζονται για την μεγάλη τους αντοχή σε φορτία χωρίς να παραμορφώνονται. Όλα τα ανωτέρω είναι συμπεράσματα πειραματικών μελετών που πραγματοποιήθηκαν σε ινώδη σύνθετα υλικά όπου διαπιστώθηκε θραύση των ινών και αστοχία όχι όμως καθ' όλη την μάζα διότι υπάρχουν ίνες που δεν είχαν αστοχήσει ακόμα. Οι ίδιες πειραματικές μελέτες οδήγησαν στην ένδειξη της ευαισθησίας στις εγκοπές καθώς και στην μη συνεχή διάδοση των ρωγμών. Συνέπεια αυτού είναι η αύξηση της αντοχής του υλικού κατά την κόπωση. Αξιοσημείωτο είναι ότι στη βιβλιογραφική ανασκόπηση παρατηρήθηκε ότι κατασκευές που αποτελούνται από σύνθετα υλικά παρουσιάζουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής συγκρινόμενα με τα μεταλλικά υλικά. [10]

Επιπλέον, τα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν σχετικά μεγάλη αντίσταση στην ηλεκτροχημική διάβρωση όχι όμως στην ηλιακή ακτινοβολία συγκρινόμενα με τα μεταλλικά υλικά. Δίνεται όμως η δυνατότητα προστασίας των συνθετών υλικών από την ηλιακή ακτινοβολία και την αποφυγή της υποβάθμισής του με την χρήση κατάλληλων υλικών προστασίας. Ακόμα, τα σύνθετα υλικά τύπου sandwich έχουν την δυνατότητα να απορροφούν μεγάλα ποσά ενέργειας. Τονίζεται ότι τα ινώδη σύνθετα διακρίνονται για την υψηλή αντοχή τους σε κρουστικά φορτία υψηλής ενέργειας, άρα και υψηλή σταθερότητα των κατασκευών. [11]





**Σχήμα 2:** Διάδοση ρωγμής σε (α)ομογενές υλικό και (β) διφασικό υλικό [10]

### 1.3. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Τα σύνθετα υλικά ταξινομούνται σύμφωνα με το κριτήριο χρήσης τους, το οποίο μπορεί να συνδέεται είτε με την φύση των επιμέρους υλικών, είτε με τον τύπο ενίσχυσης ή της μήτρας είτε με κάποια από τα βασικά χαρακτηριστικά του υλικού. Ωστόσο, η βασική ταξινόμηση των σύνθετων υλικών πραγματοποιείται σύμφωνα με το είδος του υλικού της μήτρας καθώς και του μεγέθους και της γεωμετρίας της φάσης ενίσχυσης. Η ταξινόμηση των σύνθετων υλικών σύμφωνα με το υλικό της μήτρας διακρίνεται στις ακόλουθες κατηγορίες [9], [10]:

- Πολυμερικής Μήτρας (Polymer Matrix Composites – PMC)
- Μεταλλικής Μήτρας (Metal Matrix Composites – MMC)
- Κεραμικής Μήτρας (Ceramic Matrix Composites – CMC)

Η ταξινόμηση μπορεί να πραγματοποιηθεί σύμφωνα με την τάξη μεγέθους της φάσης ενίσχυσης των σύνθετων υλικών. Οι τρεις μεγάλες κατηγορίες είναι οι εξής [10], [11], [12]:

- Μικροσύνθετα: ασυνεχής φάση της ενίσχυσης με τάξη μεγέθους  $10^{-6}$  m (π.χ. μεταλλικά κράματα, ενισχυμένα θερμοπλαστικά).
- Μακροσύνθετα: με τάξη μεγέθους του εγκλείσματος που κυμαίνεται από  $10^{-3}$  m έως 1m (π.χ. ενισχυμένο σκυρόδεμα, γαλβανισμένος χάλυβας).
- Νανοσύνθετα: δισπαρμένη φάση με τάξη μεγέθους που κυμαίνεται από  $10^{-9}$  m έως  $10^{-11}$  m (carbon black, σωματίδια πυριτιούχων ενώσεων (silicas), σωματίδια από πηλό (clays), νανο-ίνες άνθρακα (carbon nanofibers), νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes)).

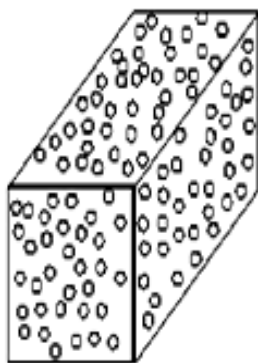
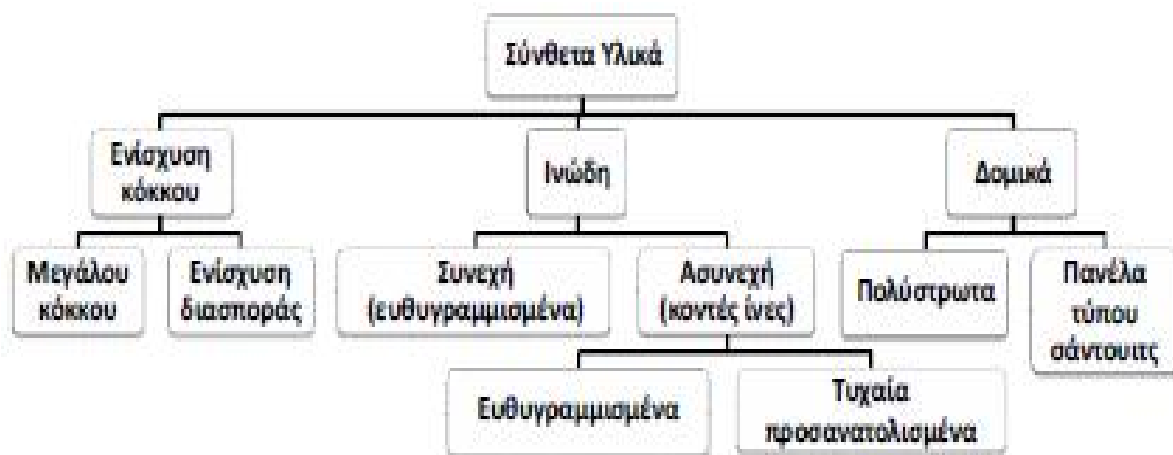
Τα σύνθετα υλικά διακρίνονται επίσης σύμφωνα με το είδος της ενίσχυσής τους. Οι κατηγορίες αυτές είναι τρεις και είναι οι ακόλουθες [9], [10]:

- Κοκκώδη σύνθετα υλικά (particulate composites): η σύνθεσή τους γίνεται από μικρά σωματίδια μεταλλικά ή μη, τα οποία είναι σε σχήμα κόκκου, και είναι δισπαρμένα μέσα στη μήτρα η οποία είναι κατασκευασμένη από άλλο υλικό. Τα κοκκώδη σύνθετα υλικά είναι ισχυρά και ανθεκτικά. Ωστόσο, είναι υλικά με υποδεέστερες μηχανικές ιδιότητες συγκρινόμενα με τα ινώδη. Αυτό γίνεται διότι

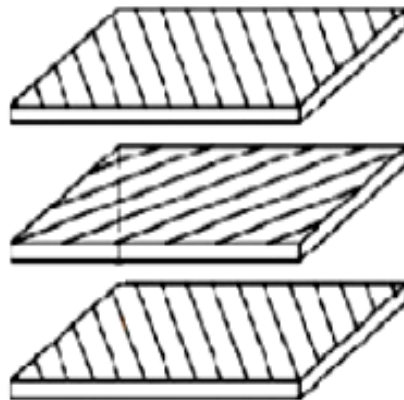
υπάρχει μικρότερη συνεισφορά σωματιδίων στη μηχανική συμπεριφορά του σύνθετου υλικού. Στις περιπτώσεις που πραγματοποιείται προσθήκη κόκκων σε πολυμερικές ή άλλων τύπων μήτρες δημιουργείται ένα μεγάλο εύρος νέων υλικών.

- Πολύστρωτα σύνθετα υλικά (laminated composites): το έγκλεισμα και η μήτρα έχουν τη μορφή είτε τρισδιάστατων φύλλων είτε πλακών, τα οποία τοποθετούνται σε διαδοχικές στρώσεις από το ίδιο ή διαφορετικό υλικό. Αυτό ο συνδυασμός έχει τη δυνατότητα να δώσει ένα σύνθετο υλικό με πολύ καλές ιδιότητες. Τα πολύστρωτα υλικά κατηγοριοποιούνται στα διμέταλλα, τα επιμεταλλωμένα μέταλλα, την ύαλο ασφαλείας και τα υλικά με επίστρωση πλαστικού.
- Ινώδη σύνθετα υλικά (fiber-reinforced composites): τα υλικά είναι ενισχυμένα υπό μορφή ινών εμποτισμένων μέσα σε συνεχή μήτρα, η οποία ενισχύεται με ίνες τυχαίου ή μη προσανατολισμού, κάποιου πιο ισχυρού υλικού. Τα ινώδη συνδυάζουν το υψηλό ειδικό μέτρο ελαστικότητας και την υψηλή ειδική αντοχή με την ευκολία στο σχεδιασμό τους.

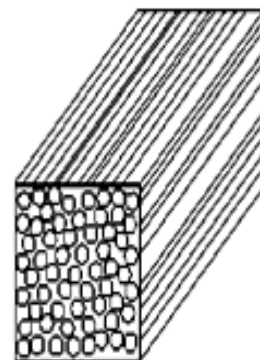
Σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν γίνεται κατανοητό ότι υπάρχει μεγάλος αριθμός εγκλεισμάτων τα οποία διαφέρουν σε σχήμα και μέγεθος. Οι τελικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών επηρεάζονται άμεσα από τις προαναφερόμενες διαφορές αλλά και από την φύση του υλικού και τον προσανατολισμό ενίσχυσης. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η περιεκτικότητα των εγκλεισμάτων επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την διαμόρφωση των ιδιοτήτων [9], [10], [11].



α) Κοκκώδη σύνθετα υλικά



β) Πολύστρωτα σύνθετα υλικά



γ) Ινώδη σύνθετα υλικά

**Σχήμα 3:** Ταξινόμηση σύνθετων υλικών με βάση το είδος της ενίσχυσης [13]

### 1.3.1. Ινώδη σύνθετα υλικά

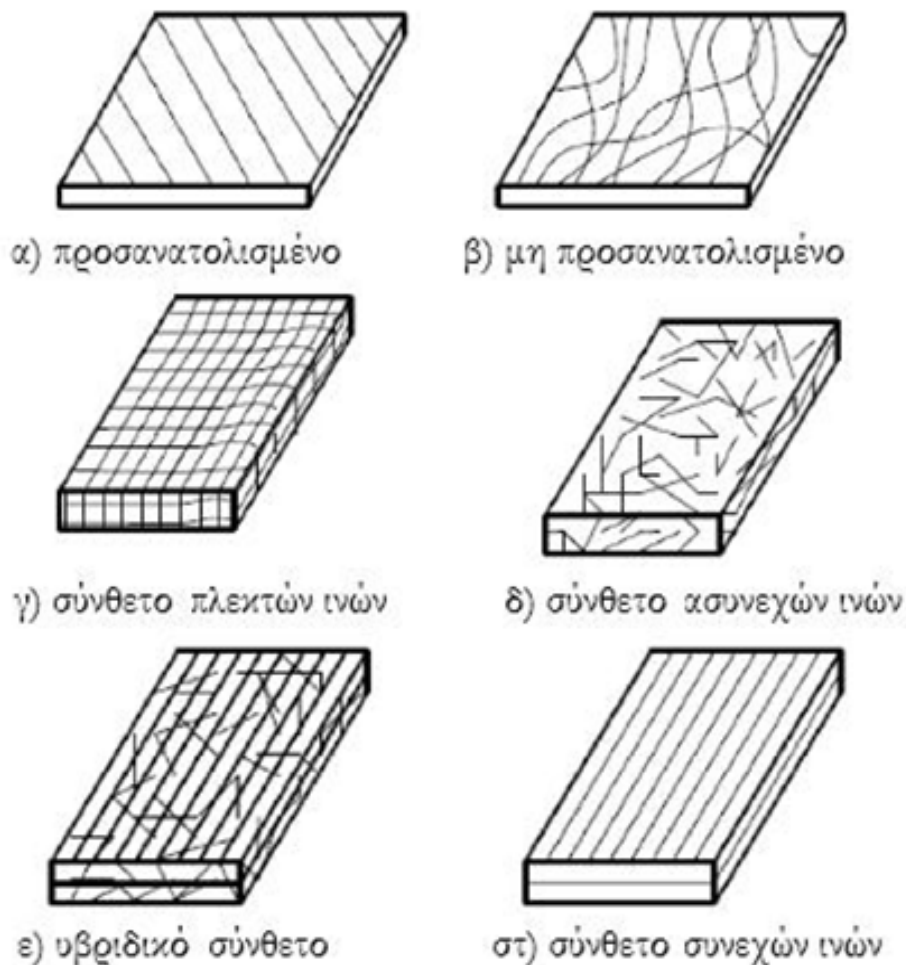
Ένα ινώδες σύνθετο υλικό (fiber-reinforced composite) αποτελείται από έγκλεισμα, το οποίο έχει την μορφή ινών και βρίσκεται μέσα σε μία μήτρα. Η μήτρα μπορεί να κατασκευαστεί από ένα μεγάλο εύρος υλικών είτε φυσικών, είτε τεχνητών [14].

Η σημαντικότερη κατηγορία των σύνθετων υλικών θεωρείται εκείνη όπου η διεσπαρμένη φάση είναι σε μορφή ίνας, διότι παρουσιάζει υψηλή αντοχή και δυσκαμψία. Τα προαναφερόμενα χαρακτηριστικά ονομάζονται ειδική αντοχή και ειδικό μέτρο ελαστικότητας αντίστοιχα καθώς επίσης έχουν και τους αντίστοιχους λόγους της εφελκυστικής αντοχής με το ειδικό βάρος και του μέτρο ελαστικότητας με το ειδικό βάρος, αντίστοιχα. Τα επιτεύγματα της τεχνολογίας οδηγούν σε ινώδη υλικά με εξαιρετικά υψηλές τιμές ειδικής αντοχής και μέτρου ελαστικότητας αλλά η παραγωγή τους έχει πραγματοποιηθεί με την χρήση χαμηλής πυκνότητας ινών και μητρικών υλικών [1].

Ο χαρακτηρισμός της ίνας γίνεται από το λόγο του μήκους προς την διάμετρο (aspect ratio,  $l/d$ ). Σύμφωνα με πειραματικές μελέτες οι ίνες των υλικών είναι ανθεκτικότερες από το εκάστοτε υλικό που βρίσκεται στη συνήθη μορφή. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην τελειότητα που παρουσιάζει η δομή της ίνας. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ότι οι κρύσταλλοι του υλικού της ίνας είναι ευθυγραμμισμένοι κατά τον διαμήκη άξονά της, ενώ ταυτόχρονα οι εσωτερικές ατέλειες στην ίνα είναι μειωμένες συγκρινόμενες με αυτές που υπάρχουν στο ίδιο υλικό στη συνήθη μορφή. Άρα γίνεται κατανοητό ότι η γεωμετρία της είναι παίζει σημαντικό ρόλο για τον υπολογισμό της αντοχής της όπου είναι και το βασικό κριτήριο για την χρήση της σε μία εφαρμογή [14].

Τα ινώδη σύνθετα υλικά διακρίνονται ανάλογα με το λόγο μήκους/διαμέτρου ( $l/d$ ) των ινών, με τον προσανατολισμό των ινών, με την τοποθέτηση και το συνδυασμό των ινών στο υλικό της μήτρας. Πιο συγκεκριμένα για κάθε μια από τις προαναφερόμενες κατηγορίες ισχύουν τα ακόλουθα [4], [14]:

1. Διάκριση των ινωδών σύνθετων υλικών σύμφωνα με τον λόγο μήκους/διαμέτρου ( $l/d$ ) των ινών:
  - Συνεχείς μεγάλου μήκους ίνες (continuous fibers), όταν  $l/d \geq 100$
  - Ασυνεχείς ή κοντές ίνες (discontinuous fibers), όταν  $l/d < 100$
  - Νημάτια ή τριχίτες (whiskers), με  $d < 1 \mu\text{m}$  και  $l$  περίπου ίσο με  $100 \mu\text{m}$  (νηματικοί μονοκρύσταλλοι)
2. Διάκριση των ινωδών σύνθετων υλικών σύμφωνα με τον προσανατολισμό των ινών:
  - Προσανατολισμένα (directional), των οποίων οι ίνες είναι συνεχείς και έχουν όλες την ίδια διεύθυνση
  - Μη προσανατολισμένα (random), των οποίων οι ίνες είναι τυχαία τοποθετημένες στο συνδετικό υλικό
3. Διάκριση των ινωδών σύνθετων υλικών σύμφωνα με τον τρόπο τοποθέτησης και το συνδυασμό των ινών στο υλικό της μήτρας:
  - Υφασμένες ίνες, οι οποίες αποτελούν συνεχές σώμα χωρίς επιμέρους στρώματα, οπότε δε παρουσιάζουν πιθανότητες αποκόλλησης
  - Συνεχείς ίνες, οι οποίες είναι πλεγμένες με διάφορους τρόπους
  - Μη υφασμένα συνεχή νήματα χωρίς προσανατολισμό
  - Στρώματα ασυνεχών ινών, τα οποία έχουν κοντές ίνες διάσπαρτες στη μήτρα και μη προσανατολισμένες
  - Υβριδικά, τα οποία αποτελούνται είτε από συνεχείς και ασυνεχείς ίνες, είτε από περισσότερους από έναν τύπο ινών
  - Συνεχών ινών, όπου στρώματα ινών και ρητίνης τοποθετούνται στην επιθυμητή διεύθυνση και συνδέονται αποτελώντας ένα σώμα.



**Σχήμα 4:** Τύποι σύνθετων υλικών με ενισχυτικές ίνες [14]

Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα ινώδη σύνθετα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δυσδιάστατα και τρισδιάστατα, δηλαδή αν οι ίνες έχουν τη δυνατότητα να δεχτούν φορτία σε δύο ή τρεις διαστάσεις. Επιπλέον, τα δυσδιάστατα διαχωρίζονται ανάλογα με τον τρόπο ύφανσης, ενώ τα τρισδιάστατα σύμφωνα με τη γωνία ενίσχυσης στην (z) διεύθυνση [14]

Το βασικό πλεονέκτημα των ινών είναι ότι δίνεται η δυνατότητα να τοποθετηθούν ανάλογα με τις ανάγκες που παρουσιάζονται σε κάθε εφαρμογή. Η ραγδαία αυτή ανάπτυξη των σύνθετων υλικών οφείλεται στο γεγονός ότι η διαδικασία κατασκευής τους θεωρείται απλή. Επιπλέον, παρέχει πολλές επιλογές στους κατασκευαστές δίνοντάς τους την ευκαιρία να επεμβαίνουν στη ποσοστιαία σύσταση του υλικού αλλά και στη γεωμετρία του [1-2].

Οι συνηθέστερες εφαρμογές των ινωδών σύνθετων υλικών είναι σε ηλεκτρικές συσκευές, σε οικιακά αντικείμενα, σε αθλητικά είδη, σε δομικά κατασκευαστικά στοιχεία και εξαρτήματα σχεδόν όλων των μέσων μεταφοράς, σε οικοδομικά προϊόντα, στην αεροναυπηγική, στην αεροδιαστημική κ.ά. [1],[11].

### 1.3.2. Κοκκώδη σύνθετα υλικά

Τα κοκκώδη σύνθετα υλικά δεν παρουσιάζουν την ίδια ανθεκτικότητα σε σχέση με τα ινώδη, αυτό οφείλεται στο ότι η συμβολή των σωματιδίων στην αντοχή του συνθέτου είναι μικρότερη [14].

Τα κοκκώδη σύνθετα παραμένουν πρώτα στην ζήτηση διότι είναι υλικά χαμηλού κόστους (φυσικά ορυκτά) και έχουν την δυνατότητα να χρησιμοποιούνται ως την αρχική ύλη για την παραγωγή κόκκων ενίσχυσης. Ωστόσο, ένας ακόμη παράγοντας είναι ότι τα σύνθετα με ενίσχυση μπορούν να παραχθούν μαζικά διότι η μορφοποίηση και η επεξεργασία τους πραγματοποιείται αυτόματα. Επιπλέον, δεν απαιτούν εξοπλισμό υψηλής τεχνολογίας με συνέπεια το κόστος για την παραγωγή τους να μην είναι αυξημένο [4].

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο βασικός παράγοντας που τα κοκκώδη σύνθετα υλικά προτιμούνται είναι η χαμηλή πυκνότητα που παρουσιάζουν. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να κατασκευάζονται σύνθετα υλικά με χαμηλή πυκνότητα έχοντας όμως βελτιωμένες τις ειδικές ιδιότητες. Ακόμα τα κοκκώδη σύνθετα υλικά θεωρείται ότι συμπεριφέρονται ως ισότροπα δηλαδή παρουσιάζουν πανομοιότυπες ιδιότητες σε όλες τις διευθύνσεις. Αυτό οφείλεται στα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των εγκλεισμάτων [1].

Οι ιδιότητες που παρουσιάζουν τα κοκκώδη σύνθετα υλικά είναι οι ακόλουθες [1]:

- Αύξηση της δυσκαμψίας του συνθέτου υλικού
- Ρύθμιση του συντελεστή θερμικής διαστολής
- Βελτίωση της θερμικής αντίστασης
- Αύξηση του φαινομένου του ερπυσμού
- Αύξηση της αντοχής σε φθορά και τριβή
- Βελτίωση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων
- Ρύθμιση των ρεολογικών ιδιοτήτων
- Βελτίωση του μέτρου ελαστικότητας της μήτρας
- Μείωση του κόστους

Ωστόσο, τα κοκκώδη σύνθετα υλικά κατηγοριοποιούνται είτε βάση του ενισχυτικού υλικού είτε βάση του μηχανισμού ενίσχυσης. Οι δύο κατηγορίες των κοκκωδών σύνθετων υλικών είναι οι ακόλουθες [15]:

- 1<sup>η</sup>: Κοκκώδη σύνθετα ενίσχυσης μεγάλων κόκκων

Ένα μεγάλο πλήθος πολυμερών που έχουν αναμιχθεί με πρόσθετα, είναι σύνθετα υλικά μεγάλων κόκκων. Ο όρος «μεγάλοι κόκκοι» χρησιμοποιείται με στόχο να δείξει την αλληλεπίδραση που υπάρχει μεταξύ του κόκκου και της μήτρας. Σε αυτή την περίπτωση δημιουργείται το πρόβλημα ότι δεν αναλύονται σε ατομικό ή μοριακό επίπεδο με συνέπεια να χρησιμοποιείται η μηχανή του συνεχούς μέσου.

Τα σωματίδια ενίσχυσης έχουν διάμετρο που κυμαίνεται σε λίγα μm και περιέχονται σε ποσοστό της τάξης του 25%. Η συγκέντρωσή τους είναι κατ' όγκο και κυμαίνεται από 60 έως 90%.

Το μεγαλύτερο ποσοστό αυτών των σύνθετων υλικών παρουσιάζει την κοκκώδη φάση πιο σκληρή και δύσκαμπτη σε σύγκριση με την μήτρα. Οι κόκκοι έχουν την δυνατότητα να εμποδίζουν την κίνηση του υλικού της μήτρας με συνέπεια να μην επιτρέπεται η γεινίαση του κάθε κόκκου. Στην πραγματικότητα η μήτρα μπορεί και μεταφέρει ένα μέρος της τάσης του φορτίου που ασκείται στους κόκκους, με συνέπεια οι κόκκοι να δέχονται ένα μέρος του φορτίου αυτού. Επιπλέον, η βελτίωση της μηχανικής συμπεριφοράς του υλικού εξαρτάται άμεσα από την ισχύ του δεσμού που παρουσιάζεται στην διεπιφάνεια μήτρα και κόκκων.

- 2<sup>η</sup>: Κοκκώδη σύνθετα ενίσχυσης διασποράς

Στα μέταλλα - κράματα μετάλλων, η ενίσχυση μπορεί να πραγματοποιηθεί με διασπορά λεπτών κόκκων ενός σκληρού και αδρανούς υλικού, ομοιόμορφα κατανεμημένου και περιεκτικότητας μερικών εκατοστών κατ' όγκο. Επιπλέον η διεσπαρμένη φάση μπορεί να είναι είτε μεταλλική είτε μη. Υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ κόκκων και μήτρας με συνέπεια να επηρεάζεται ανάλογα ο μηχανισμός

ενίσχυσης. Σημειώνεται ότι η ενίσχυση με διασπορά δεν είναι ισχυρή αλλά σε υψηλές θερμοκρασίες για μεγάλες χρονικές περιόδους παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα.

Στα κοκκώδη σύνθετα με ενίσχυση διασποράς, η ενισχυτική φάση βρίσκεται στο σύνθετο υλικό σε συγκεντρώσεις οι οποίες κυμαίνονται κάτω από το 15% κατ' όγκο. Οι κόκκοι έχουν διάμετρο που κυμαίνεται από 0.01 έως 0.1  $\mu\text{m}$  (10-100 nm) με συνέπεια η αλληλεπίδραση μεταξύ μήτρας και κόκκων να πραγματοποιείται σε ατομικό ή μοριακό επίπεδο. Η μήτρα αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος και δέχεται το εφαρμοζόμενο φορτίο ωστόσο, οι διεσπαρμένοι κόκκοι με την σειρά τους εμποδίζουν την ανάπτυξη των τάσεων. Αποτέλεσμα αυτού είναι η αποτροπή της πλαστικής παραμόρφωσης με συνέπεια η αντοχή σε διαρροή και σε εφελκυσμό καθώς και η σκληρότητα του συνθέτου να παρουσιάζουν σημαντική βελτίωση.

Η χημική σύσταση του υλικού επηρεάζει την επιλογή της μεθόδου για την ενίσχυση. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι η κονιορτοποίηση, όπου η σκόνη από το υλικό της μήτρας αναδεύεται με κάποια ποσότητα σωματιδίων ενίσχυσης και το μίγμα υποβάλλεται σε έψηση. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια κερδίζει έδαφος η τεχνική λείζερ με ταυτόχρονο ψεκασμό κεραμικής σκόνης σε μεταλλική επιφάνεια, όπου κατασκευάζεται ένα επιφανειακό στρώμα πάνω στο σύνθετο υλικό έχοντας εξαιρετική αντοχή.

#### 1.4. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Με το πέρασμα των χρόνων τα σύνθετα υλικά βρίσκουν ολοένα και περισσότερες εφαρμογές στην καθημερινή ζωή. Οι βασικοί κλάδοι που λαμβάνουν χώρα οι περισσότερες εφαρμογές είναι οι ακόλουθοι [2]:

- Αεροναυπηγική
- Αυτοκινητοβιομηχανία
- Ναυπηγική



**Εικόνα 2:** Τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται τα σύνθετα υλικά

Σε ολοένα και περισσότερες εφαρμογές γίνεται χρήση σύνθετων υλικών δίνοντας ιδιαίτερη βαρύτητα στις ιδιότητές τους, αφού παρέχεται η δυνατότητα να κατασκευάζονται υλικά με συγκεκριμένες ιδιότητες. Αξιοσημείωτη είναι η δυνατότητα εξοικονόμησης ενέργειας και καυσίμων αφού παρουσιάζει σημαντικές ανοιγμένες ανά μονάδα μάζας ιδιότητες.

Στις βιομηχανίες (αεροναυπηγική και αεροδιαστημική) γίνεται χρήση πολυμερικής μήτρας διότι έχει πολύ χαμηλό βάρος με συνέπεια να καθιστά τέτοια υλικά ιδανικά. Συγκεκριμένα στα διαστημόπλοια γίνεται χρήση ινωδών πολυμερών γιατί α) έχουν χαμηλό βάρος και β) μεγάλη αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες. Στην περίπτωση των αεροσκαφών η χρήση πολυμερών δεν πραγματοποιείται μόνο για το μικρότερο βάρος τους αλλά και για την εξοικονόμηση χώρου καθώς επίσης γίνεται και χρήση ινωδών πολυμερών με στόχο την επίτευξη συγκεκριμένων ιδιοτήτων [10], [16].

Ωστόσο, τα σύνθετα υλικά βρίσκουν εφαρμογή και στη ναυπηγική, αφού πολλά τμήματα των πλοίων και των σκαφών είναι κατασκευασμένα από αυτά. Ο λόγος είναι κοινός με τα αεροσκάφη αφού μειώνουν αισθητά το βάρος με αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας και μειώνοντας αισθητά το κόστος καυσίμων. Ο τομέας της ναυπηγικής παρουσιάζει επιστημονικό ενδιαφέρον διότι η χρήση των σύνθετων υλικών έρχεται αντιμέτωπη με προβλήματα όπως η αντίσταση στη διάβρωση από την επίδραση του θαλασσινού νερού, η συμπεριφορά σε σύνθετες καταπονήσεις και κρουστικά φορτία, αλλά και γενικότερα η σταθερότητα των ιδιοτήτων των κατασκευών σε βάθος χρόνου, καθώς παράγοντες όπως η υγρασιακή κόπωση, υποβαθμίζουν τις ιδιότητες των σύνθετων.

Ο μηχανοκίνητος αθλητισμός θεωρείται ως ο πρωτοπόρος τομέας που κάνει χρήση σύνθετων υλικών. Στην formula 1 πολλά τμήματα κατασκευάζονται από υφαντά ινών άνθρακα με ρητίνη (CFRP), αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση βάρους αλλά και τη μεγαλύτερη αντοχή σε φορτίσεις που δέχεται κατά τη διάρκεια των στροφών ή του φρεναρίσματος όταν έχει αναπτύξει πολύ μεγάλες ταχύτητες. Επιπλέον, και οι ενδυμασίες-στολές των οδηγών είναι ενισχυμένες με ίνες Kevlar για να υπάρχει μεγαλύτερη ασφάλεια κατά την έναρξη κάποιας φωτιάς ή κάποιας σύγκρουσης. Σημειώνεται ότι οι αυτοκινητοβιομηχανίες επενδύουν μεγάλα κεφάλαια στο μηχανοκίνητο αθλητισμό για τη χρήση νέων τεχνολογιών που αποσκοπεύει στις δυνατότητες των υλικών με στόχο τη χρήση τους σε αυτοκίνητα μαζικής παραγωγής.

Όμως κανένας από τους προαναφερόμενους τομείς δεν είναι σημαντικότερος από την ιατρική, όπου τα σύνθετα υλικά που χρησιμοποιούνται στον άνθρωπο αποτελούν πρόκληση για τους επιστήμονες. Αυτός είναι και ο λόγος που αναπτύχθηκε η βιοτεχνολογία, ένα μέρος της οποίας είναι και η επιστήμη των βιοϋλικών. Τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται με στόχο την κατασκευή τεχνητών βιοσυμβατών μοσχευμάτων με στόχο την αντικατάσταση ανθρώπινων οστών, ιστών ή οργάνων που παρουσιάζουν κάποια βλάβη. Η ανάπτυξη των πολυμερών και σύνθετων υλικών έδωσε απαντήσεις στην αναζήτηση βιοϋλικών, με συνέπεια να δίνεται η δυνατότητα για την κατασκευή τεχνητής καρδιάς, τεχνητών βαλβίδων, τεχνητού δέρματος, τεχνητών αρθρώσεων και κλειδώσεων. Επιπλέον, στον τομέα της οδοντιατρικής τα σύνθετα υλικά και ιδιαίτερα τα κοκκώδη χρησιμοποιούνται για οδοντιατρικά εμφυτεύματα τα οποία θεωρούνται ως η επανάσταση της επιστήμης.

Όλα τα προαναφερόμενα είναι μερικές από τις εφαρμογές των συνθέτων υλικών. Το εύρος των σύνθετων υλικών καθώς και οι δυνατότητες που παρέχουν για το συνδυασμό αυτών με στόχο την κατασκευή νέων υλικών παρέχουν αμέτρητες επιλογές στη χρήση τους [10], [16].

**Πίνακας 2:** Παραδείγματα εφαρμογών των συνθέτων υλικών [17]

<b>ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ</b>	<b>ΕΦΑΡΜΟΓΗ</b>
<b>Αεροναυπηγική/Αεροδιαστημική</b>	πτερύγια, σκελετός, αεροσκάφος, σύστημα, προσγείωσης, κεραίες, κώνοι
<b>Αυτοκινήτων</b>	τμήματα σκελετού, προφυλακτήρες, πλαίσιο οργάνων, άξονες, δισκόφρενα, αεροτομές
<b>Ναυπηγική</b>	σκαριά πλοίων, κατάστρωμα, κατάρτια
<b>Οικιακού εξοπλισμού</b>	οροφές, λουτρό, σκάλες, καρέκλες, κτλ.
<b>Χημικά</b>	σωλήνες, δεξαμενές, δοχεία υψηλής πίεσης
<b>Ηλεκτρική/Ηλεκτρονική</b>	διακόπτες, μονωτικά υλικά, μικροτσιπ, καταλυτικοί μετατροπείς
<b>Αθλητικών ειδών</b>	μπαστούνια golf, πέδιλα ski, ρακέτες τένις
<b>Ιατρική</b>	τεχνητοί σύνδεσμοι/αρθρώσεις/δέρμα, φακοί επαφής, βηματοδότες, καρδιακές βαλβίδες, γέφυρες δοντιών

Αυτό που θα πρέπει να σημειωθεί είναι ότι τα σύνθετα υλικά θα απασχολούν τη βιομηχανία και την επιστήμη για αιώνες. Η συνεργασία αυτών μπορεί να επιφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα για τον άνθρωπο και τον πλανήτη [10], [16].



## 2. ΜΗΤΡΕΣ ΚΑΙ ΕΝΙΣΧΥΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

### 2.1. ΜΗΤΡΕΣ (MATRIX)

Η μήτρα στα σύνθετα υλικά είναι η συνδετική ύλη είτε ανάμεσα στους κόκκους ενίσχυσης είτε στις ίνες ενίσχυσης [2]. Ο ρόλος της μήτρας είναι σημαντικός διότι με τη βοήθειά της πραγματοποιούνται οι ακόλουθες λειτουργίες [8]:

- Συγκράτηση του ενισχυτικού υλικού μεταξύ τους
- Προστασία του ενισχυτικού υλικού από εξωτερικούς παράγοντες (περιβαλλοντικές φθορές)
- Μεταβίβαση των μηχανικών τάσεων που ασκούνται συνολικά στο σύνθετο υλικό και το υλικό ενίσχυσης
- Ανακοπή της διάδοσης των ρωγμών, που ξεκινούν από θραύση των ινών.

Η μήτρα θα πρέπει να έχει κάποια συγκεκριμένα χαρακτηριστικά με στόχο να ικανοποιεί τον ρόλο της. Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι τα ακόλουθα [1-2], [8]:

- Ολκιμότητα
- Ανθεκτικότητα
- Σχετική ευκαμψία
- Σημείο τήξης μεγαλύτερο από τη μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας του συνθέτου υλικού.

Ωστόσο, οι προαναφερόμενες ιδιότητες της μήτρας θα πρέπει να παρουσιάζουν συμβατότητα με τις ιδιότητες που έχει το υλικό ενίσχυσης που χρησιμοποιείται. Το υλικό της μήτρας τις περισσότερες φορές παρουσιάζει χαμηλότερα επίπεδα πυκνότητας, αντοχής και δυσκαμψίας από το επιλεγμένο υλικό ενίσχυσης. Όπως έχει προαναφερθεί η αντοχή των συνθετών υλικών οφείλεται στο ενισχυτικό μέσο για αυτό και προτείνεται για μεγαλύτερη απόδοση να μεγιστοποιείται η περιεκτικότητά του μέσα στη μήτρα [11].

Σύμφωνα με τα παραπάνω προκύπτει ότι ο πρωταρχικός στόχος είναι η βελτίωση κατεργασίας της μήτρας καθώς και η σύνδεσή της με το ενισχυτικό μέσο. Όμως δίνεται και η απαραίτητη σημασία στη βελτίωση των ιδιοτήτων της δομής του σύνθετου υλικού, ιδιαίτερα σε αυτές που σχετίζονται με τη μήτρα [8], [11].

Από τη μήτρα και τη φύση της εξαρτάται η μέθοδος που θα χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή του σύνθετου υλικού. Στη μήτρα και στο ενισχυτικό μέσο δεν θα πρέπει να δημιουργούνται αλληλεπιδράσεις (π.χ. χημικές) μεταξύ τους, θα πρέπει να υπάρχει καλή φυσικοχημική πρόσφυση. Όταν υπάρχει πρόσφυση μεταξύ μήτρας και ενισχυτικού μέσου τότε η λειτουργία του υλικού θα είναι καλή. Όμως θα πρέπει να συνυπολογίζονται και οι ιδιότητες, που παρουσιάζει η μήτρα με το μέσο ενίσχυσης, που αφορούν το ιξώδες, τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) κ.ά. [1-2], [8], [11].

Οι τύποι μήτρας που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ενός σύνθετου υλικού είναι οι ακόλουθοι [2]:

- Οργανικές Μήτρες (Πολυμερικές Μήτρες)
- Μεταλλικές Μήτρες
- Κεραμικές Μήτρες

Αυτό που θα πρέπει να τονιστεί είναι ότι ο τύπος της μήτρας έχει τη δυνατότητα να επηρεάσει ιδιότητες του σύνθετου υλικού. Συνήθως οι ιδιότητες του σύνθετου υλικού που επηρεάζονται είναι χημικές, θερμικές, ηλεκτρικές και μηχανικές. Άρα η επιλογή της μήτρας εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως η θερμοκρασία του περιβάλλοντος καθώς και το περιβάλλον που θα χρησιμοποιείται το σύνθετο υλικό [11].

## 2.2. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΜΗΤΡΩΝ

### 2.2.1. Οργανικές μήτρες

Οι οργανικές μήτρες ή αλλιώς πολυμερικές μήτρες είναι οι πιο διαδεδομένες και χρησιμοποιούνται ευρέως για την κατασκευή σύνθετων υλικών. Τα σύνθετα υλικά αυτής της κατηγορίας δημιουργούνται από πολυμερές που είναι η μήτρα και από ίνες ή κόκκους που είναι το ενισχυτικό μέσο. Τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας (PMC) παρουσιάζουν πολύ καλές ιδιότητες σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος και η παραγωγή τους πραγματοποιείται εύκολα και με χαμηλό κόστος [11].

Η ταξινόμηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους όπως για παράδειγμα σύμφωνα με τον τύπο ενίσχυσής ή με το είδος του πολυμερικού υλικού που χρησιμοποιείται για μήτρα, όπου η τελευταία ταξινόμηση είναι η πιο διαδεδομένη [11]. Οι κατηγορίες σύμφωνα με το πολυμερές του υλικού της μήτρας είναι οι ακόλουθες [2]:

- Θερμοσκληρυνόμενες Μήτρες
- Θερμοπλαστικές Μήτρες
- Ελαστομερής Μήτρες

Στη συνέχεια του εδαφίου πραγματοποιείται ανάλυση των προαναφερόμενων κατηγοριών και σημειώνεται ότι οι πιο διαδεδομένες οργανικές μήτρες είναι οι θερμοσκληρυνόμενες [1-2], [4].

#### Ø Θερμοσκληρυνόμενες μήτρες

Στην περίπτωση των θερμοσκληρυνόμενων ρητινών, οι ρητίνες που είναι σε ρευστή μορφή αναμιγνύονται με σκληρυντές με συνέπεια να μετατρέπονται σε στερεά, τα οποία είναι άκαμπτα, ψαθυρά και σκληρά. Η μετατροπή αυτή πραγματοποιείται μέσω του σχηματισμού σταυροδεσμών (crosslinking), οι οποίοι σχηματίζουν ένα τρισδιάστατο δίκτυο, αρκετά ισχυρό, μεταξύ των μοριακών αλυσίδων. Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα κατά τη μορφοποίηση του σύνθετου υλικού. Το τρισδιάστατο δίκτυο που σχηματίζεται, δηλαδή η πυκνότητα των σταυροδεσμών καθώς και το μήκος των αλυσίδων, είναι υπεύθυνο για τις μηχανικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού. Ωστόσο, ρόλο παίζει και η μέθοδος κατασκευής του υλικού και ιδιαίτερα όταν πραγματοποιείται η θερμική κατεργασία (curing) η οποία καθορίζει την πυκνότητα των σταυροδεσμών [18].

Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή όταν θερμανθούν μορφοποιούνται και η διαδικασία αυτή είναι μη αναστρέψιμη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή πολυμερίζονται με συνέπεια όταν θερμανθούν πάλι να μην μπορούν να ρευστοποιηθούν. Όμως σε περίπτωση που η θερμοκρασία είναι πολύ υψηλή τότε υλικό αποσυντίθενται [19].

Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή χρησιμοποιούνται όταν απαιτούνται τα ακόλουθα [11],[19]:

- Καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, που οφείλονται στη θερμοσταθερότητά τους (υψηλό σημείο τήξης)
- Καλύτερες θερμικές ιδιότητες

- Υψηλή δυσκαμψία
- Επιφανειακή σκληρότητα
- Μειωμένη αναφλεξιμότητα

Κάποιες από τις πιο διαδεδομένες θερμοσκληρυνόμενες μήτρες που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή σύνθετου υλικού είναι οι ακόλουθες [4], [11], [18]:

- Εποξικές ρητίνες
- Ακόρεστοι πολυεστέρες (UP)
- Φαινόλες
- Βινυλεστέρες
- Πολυσουλφονικά
- Πολυϊμίδια

Οι προαναφερόμενες θερμοσκληρυνόμενες μήτρες καλύπτουν το μεγαλύτερο εύρος φυσικών και χημικών ιδιοτήτων. Σημειώνεται ότι οι πολυεστέρες και οι βινυλεστέρες ενισχύονται με ίνες υάλου. Οι εποξικές ρητίνες λόγω των ιδιοτήτων τους (καλές μηχανικές ιδιότητες, αντοχή σε υγρασία) χρησιμοποιούνται κυρίως στην αεροναυπηγική και σε εμπορικές εφαρμογές όμως είναι οι πιο ακριβές και έχουν μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας 200°C. Οι πολυϊμιδικές ρητίνες και οι φαινόλες χρησιμοποιούνται για εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών περίπου 230°C και 400°C αντίστοιχα, αλλά έχουν μειωμένες μηχανικές ιδιότητες. [2], [4], [11], [18], [19].

#### Ø Θερμοπλαστικές μήτρες

Οι θερμοπλαστικές ρητίνες χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους κατά την θέρμανση τους να γίνονται εύκαμπτες και μαλακές. Σε περίπτωση που θερμαίνονται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες έχουν τη δυνατότητα να ρέουν. Αυτό συμβαίνει διότι αποτελούνται από γραμμικά μακρομόρια που συνδέονται με ασθενείς δεσμούς (Van der Waals) μεταξύ τους με συνέπεια να χαλαρώνουν κατά την θέρμανση [4], [15], [18]

Κατά τη θέρμανση των θερμοπλαστικών ρητινών σε ανώτερες θερμοκρασίες από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T<sub>g</sub>) δίνεται η δυνατότητα μορφοποίησης του υλικού με ψύξη έχοντας όμως ανακτήσει εν μέρει τις αρχικές του ιδιότητες. Η διαδικασία αυτή, θέρμανση – ψύξη, μπορεί να πραγματοποιηθεί επ’ άπειρον χωρίς να δημιουργούνται μεγάλες διαφορές στις ιδιότητες του υλικού. Ωστόσο, όσο περισσότεροι οι κύκλοι θέρμανσης – ψύξης το υλικό υποβαθμίζεται ανάλογα βέβαια και με το πολυμερές. Σημειώνεται ότι για κάθε υλικό υπάρχει περιορισμός για το πλήθος των κύκλων που μπορούν να επαναληφθούν χωρίς να δημιουργηθεί υποβάθμιση των ιδιοτήτων [8], [18].

Οι θερμοπλαστικές ρητίνες σε αντίθεση με τις θερμοσκληρυνόμενες δε σχηματίζουν σταυροδεσμούς. Οι ιδιότητες που παρέχουν εξαρτώνται από τις ιδιότητες των μονομερών που σχηματίζουν αλυσίδες έχοντας όμως μεγάλο μοριακό βάρος. Στην περίπτωση των άμορφων θερμοπλαστικών ρητινών παρουσιάζεται μεγάλη συγκέντρωση μοριακών διαπλοκών που με την σειρά τους σχηματίζουν ένα τρισδιάστατο δίκτυο. Στην περίπτωση των ημικρυσταλλικών θερμοπλαστικών ρητινών δίνεται η δυνατότητα διευθέτησης των αλυσίδων. Όταν ένα θερμοπλαστικό υλικό θερμανθεί τότε γίνεται από δύσκαμπτο στερεό, ρευστό όμως στην συνέχεια μπορεί να μετατραπεί πάλι σε άμορφο ή ημικρυσταλλικό στερεό. Όμως η διαδικασία αυτή και κατά πόσο μπορεί να πραγματοποιηθεί η μετατροπή εξαρτάται από τις συνθήκες που λαμβάνει χώρα η μορφοποίηση και τις θερμοκρασίες που επικρατούν [11], [15], [18].

Τα θερμοπλαστικά υλικά χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές και ιδιαίτερα σε εφαρμογές ευρείας κατανάλωσης. Οι λόγοι που προτιμούνται είναι γιατί έχουν χαμηλό κόστος, μορφοποιούνται σχετικά εύκολα με κοινές μεθόδους μορφοποίησης πλαστικών και έχουν την δυνατότητα ανακύκλωσης [8].

Οι πιο διαδεδομένες θερμοπλαστικές μήτρες είναι οι ακόλουθες [2]:

- Πολυαιθυλένιο (PE)
- Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)
- Πολυπροπυλένιο (PP)
- Πολυστυρένιο (PS)
- Πολυαμίδια (Nylon)
- Πολυαιθερική κετόνη (PEK)
- Φαινυλο-σουλφίδιο (PPS).

Σημειώνεται ότι πειραματικές μελέτες θεωρούν ότι στο μέλλον θα δοθεί η δυνατότητα να χρησιμοποιούνται θερμοπλαστικές ρητίνες υψηλών θερμοκρασιών στον κλάδο της αεροναυπηγικής [4]. Τα υλικά που θα έχουν αυτή την δυνατότητα είναι τα εξής [18-19]:

- Πολυαιθερική αιθερική κετόνη (PEEK)
- Πολυφαινυλο-σουλφίδιο (PPS)
- Πολυαιθερικό ιμίδιο (PEI)

### Ø Ελαστομερείς μήτρες

Τα ελαστομερή υλικά είναι γραμμικά πολυμερή με διακλαδισμένες αλυσίδες οι οποίες δεν έχουν συγκεκριμένο προσανατολισμό. Τα ελαστομερή υλικά παρουσιάζουν μικρή δυσκαμψία με συνέπεια όταν δεχτούν κάποιο φορτίο να υποστούν παραμορφώσεις αλλά έχουν την δυνατότητα να επανέλθουν στο αρχικό τους σχήμα όταν το φορτίο σταματήσει να ασκείται πάνω τους. Τα πιο διαδεδομένα ελαστομερή είναι το καουτσούκ και οι σιλικόνες [23], [48].

Το καουτσούκ χρησιμοποιείται συνήθως στην αυτοκινητοβιομηχανία, συνήθως με το φυσικό και σύνθετο καουτσούκ κατασκευάζονται τα ελαστικά των αυτοκινήτων. Στην περίπτωση του φυσικού καουτσούκ (λάστιχο) δεν δίνεται η δυνατότητα να επανέρθει 100% στο αρχικό του μήκος μετά την αποφόρτιση, αυτό οφείλεται στα μακρομόρια που έχουν υποστεί πλαστική παραμόρφωση. Την λύση σε αυτό το πρόβλημα δίνει ο βουλκανισμός όπου το καουτσούκ θερμαίνεται με θείο. Η διαδικασία αυτή έχει ως συνέπεια τη δημιουργία σταυροδεσμών μεταξύ των μορίων άρα και την ενίσχυση της δομής του ελαστικού. Με αυτόν τον τρόπο ένα ελαστομερές αυξάνει τις μηχανικές του ιδιότητες αφού γίνεται πιο σκληρό, ανθεκτικό, αποκτά αντίσταση στη διάβρωση από λάδια, όζον και οξέα και γίνεται λιγότερο ευαίσθητο στις μεταβολές της θερμοκρασίας [8], [18].

### 2.2.2. Μεταλλικές μήτρες

Η μήτρα των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρα αποτελείται από όγκιμο μέταλλο, το οποίο έχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες με συνέπεια να είναι κατάλληλο σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών. Η μέγιστη επιτρεπόμενη θερμοκρασία που μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι οργανικές μήτρες είναι 300°C ενώ οι μεταλλικές μήτρες και συγκεκριμένα οι ανθρακούχες έχουν δυνατότητα χρήσης στους 500°C. Ωστόσο, οι μεταλλικές μήτρες έχουν και άλλα πλεονεκτήματα όπως ότι είναι μη εύφλεκτα υλικά και παρουσιάζουν αντίσταση στην υποβάθμιση από οργανικά ρευστά. Όμως, έχουν ένα βασικό μειονέκτημα που είναι το κόστος τους με συνέπεια η χρήση τους να είναι περιορισμένη [8]. Στον Πίνακα 3 δίνονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των μεταλλικών μητρών σε σύγκριση με τις οργανικές μήτρες [1].

**Πίνακας 3:** Πλεονεκτήματα - Μειονεκτήματα μεταλλικών μητρών σε σχέση με τις οργανικές [1].

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
<ul style="list-style-type: none"> <li>· Μεγαλύτερη ολκιμότητα και καλύτερες μηχανικές ιδιότητες</li> <li>· Βελτίωση μηχανικών ιδιοτήτων του συνθέτου σε καταπονήσεις ασκούμενες σε διευθύνσεις διαφορετικές από αυτές του προσανατολισμού των ινών</li> <li>· Βελτίωση της δυσκαμψίας και αύξηση του μέτρου ελαστικότητας του συνθέτου</li> <li>· Μείωση της ευαισθησίας του συνθέτου στην παρουσία διαλυτών και διεύρυνση των θερμοκρασιακών ορίων χρήσης του συνθέτου</li> <li>· Βελτίωση της θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας του συνθέτου για ειδικές εφαρμογές</li> <li>· Ευκολότερη σύνδεση τεμαχίων του συνθέτου υλικού (συγκόλληση, κόλληση).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>· Δημιουργία εύθραυστων μεσομεταλλικών ενώσεων στη διεπιφάνεια μετάλλου-ίνας συμβάλλουν στην αποκόλληση ινών από τη μήτρα, που οδηγεί στη μικρορωγμάτωση και τη θραύση των ινών</li> <li>· Μεγαλύτερη πυκνότητα και επομένως μεγαλύτερο βάρος της συνολικής κατασκευής</li> <li>· Φαινόμενα διάλυσης ινών στη μήτρα, σε υψηλές θερμοκρασίες</li> <li>· Ασυνέχεια της καμπύλης εφελκυσμού των συνθέτων υλικών στο όριο διαρροής της μήτρας</li> <li>· Δύσκολη παραγωγή συνθέτου υλικού και μεγαλύτερο κόστος</li> </ul>

Οι πιο διαδεδομένες μεταλλικές μήτρες είναι οι ακόλουθες [8]:

- Αλουμίνιο
- Μαγνήσιο
- Νικέλιο
- Τιτάνιο
- Χαλκός

Όσο αφορά την ενισχυτική φάση μπορεί να είναι είτε σε μορφή κόκκων είτε σε μορφή ινών. Οι ίνες που προτιμούνται για την ενίσχυση είναι άνθρακα, οξειδίο του αλουμινίου ( $TiO_2$ ), βορίου και καρβιδίου του πυριτίου ( $SiC$ ). Οι συγκεντρώσεις μεταξύ μήτρας και ενισχυτικού υλικού ποικίλει ανάλογα με την επιλογή του μετάλλου και της ενίσχυσης και μπορεί να κυμαίνεται από 10 έως 60% κατ' όγκο. Τα σύνθετα υλικά μεταλλική μήτρας έχουν πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες και δικαίως κατέχουν την πρώτη θέση σε ονομαστική εφελκυστική αντοχή. Επιπλέον, παρουσιάζουν καλές ιδιότητες σε χαρακτηριστικά όπως μεγάλη ολκιμότητα και υψηλό σημείο τήξης [8], [15], [19].

### 2.2.3. Κεραμικές μήτρες

Οι κεραμικές μήτρες παρουσιάζουν πλεονεκτήματα όπως υψηλή αντοχή στη διάβρωση και τη χημική προσβολή αλλά και μεγάλη στιβαρότητα. Οι κεραμικές μήτρες προστατεύουν το σύνθετο υλικό από φθορά μηχανική και οξειδωτική αλλά δεν έχουν την ικανότητα να προσδώσουν στο σύνθετο υλικό σταθερότητα στη φάση ενίσχυσης και δυσκαμψία. Επιπλέον, μπορούν να εξασφαλίσουν θερμομηχανική ισορροπία στο ενισχυτικό μέσο με στόχο να ελέγχονται οι διεπιφανειακές ιδιότητες και υπάρχει καλύτερη μηχανική συμπεριφορά στην κατακόρυφη φόρτιση [19].

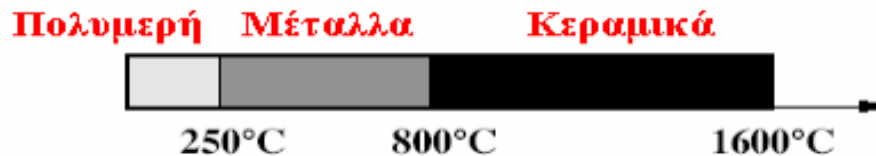
Σύμφωνα με τον Παντελή (1996) το σημαντικότερο πρόβλημα στη χρήση κεραμικών μητρών εντοπίζεται στη συνάφεια ενίσχυσης-μήτρας και οφείλεται στη μεγάλη διαφορά

μεταξύ των συντελεστών γραμμικής διαστολής της κεραμικής μήτρας και των συνήθων ενισχυτικών μέσων [2].

Ακόμα, αν δεν παρουσίαζαν το μειονέκτημα να είναι ευάλωτα για ψαθυρή θραύση θα ήτα κατάλληλα για να χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές με πολύ υψηλές θερμοκρασίες και τάσεις. Μόνο με την ενίσχυση της κεραμικής μήτρας μπορεί να περιοριστεί ή να βελτιωθεί εν μέρει η δυσθραυστότητα αυτών των σύνθετων υλικών. Η βελτίωση στις ιδιότητες θραύσης είναι συνέπεια των αλληλεπιδράσεων που δημιουργούνται μεταξύ των ρωγμών που αναπτύσσονται και του υλικού ενίσχυσης, το οποίο με την σειρά του εμποδίζει την ανάπτυξη ρωγμών [8].

Οι πιο διαδεδομένες μήτρες είναι του άνθρακα, όπου η παραγωγή τους βασίζεται στη πυρόλυση οργανικών μητρών σε υψηλή θερμοκρασία. Η δομή τους είναι ιδιαίτερη αφού αποτελούνται από κόκκους πυρολυτικού άνθρακα, οι όποιοι εξασφαλίζουν την καλή πρόσφυση ίνας – μήτρας αφού έχουν τη δυνατότητα να καλύπτουν τα κενά που δημιουργούνται μεταξύ τους. Οι εφαρμογές που χρησιμοποιούνται τέτοιοι τύποι μήτρας είναι το οπλισμένο σκυρόδεμα, οι ίνες αμιάντου, οι ίνες ύαλου καθώς και κατασκευές από γύψο με ενίσχυση ινών αμιάντου ή ύαλου [1].

Επιπλέον, τα σύνθετα υλικά που κατασκευάζονται με κεραμικές μήτρες χρησιμοποιούνται σε κατασκευές που δουλεύουν σε υψηλές θερμοκρασίες και αδρανές περιβάλλον (φρένα αεροσκαφών - αυτοκινήτων, κοπτικά μηχανήματα κ.ά.) [19].



Εικόνα 3: Θερμοκρασιακά όρια χρήσης των υλικών της μήτρας [20]

### 2.3. ΤΥΠΟΙ ΚΑΙ ΜΟΡΦΕΣ ΙΝΩΝ ΣΤΑ ΙΝΩΔΗ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Η ενίσχυση υλικών (πλαστικά, μεταλλικά, κεραμικά) πραγματοποιείται από ένα μεγάλο εύρος υλικών τα οποία είναι σε μορφή ινών. Η ενίσχυση αυτή τα κάνει να παρουσιάζουν καλές μηχανικές ιδιότητες δηλαδή να είναι ισχυρά, δύσκαμπτα και σκληρά. Τονίζεται ότι υπάρχουν και κάποια είδη ινών που έχουν και άλλες ιδιότητες όπως είναι καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, θερμική αντίσταση και χαμηλή πυκνότητα [10].

Οι ίνες θα πρέπει να παρέχουν την απαραίτητη ενίσχυση στη μήτρα διασφαλίζοντας έτσι τις μηχανικές ιδιότητες. Το υλικό για την κατασκευή των ινών επιλέγεται σύμφωνα με τα εξής [11]:

- Ελαστικότητας (E)
- Τάση θραύσης σε εφελκυσμό (Ultimate Tensile Strength),
- Δυσκαμψία (Stiffness)
- Δυσθραυστότητα (Toughness)
- Πυκνότητα ( $\rho$ )

Στα βελτιωμένα σύνθετα υλικά οι ίνες που χρησιμοποιούνται για ενίσχυση είναι από ανόργανα υλικά όπως μέταλλα και κεραμικά ή από οργανικά όπως πολυμερή [1].

Η κατασκευή των αεροσκαφών απαιτεί ενισχυτικό μέσο που θα του προσδώσει καλές μηχανικές ιδιότητες έχοντας όμως μικρή πυκνότητα. Οι πιο συνηθισμένοι τύποι ινών για τέτοιου είδους κατασκευές είναι οι ίνες αρωματικού πολυαμιδίου, βορίου, άνθρακα και γυαλιού. Υπάρχουν ωστόσο και άλλοι τύποι ινών όπως οι ίνες πυριτίου, πολυαιθυλενίου, χαλαζία, άνθρακα οι οποίες συνδυάζονται με ίνες αρωματικού πολυαμιδίου ή γυαλιού.

Υπάρχουν περιπτώσεις που οι ίνες βορίου μπορούν να αντικατασταθούν είτε με ίνες άνθρακα (γραφίτη) είτε με πυρίτιο, ο λόγος είναι διότι παρέχουν παρόμοιες ιδιότητες αλλά έχουν χαμηλότερο κόστος [4].

Στον Πίνακα 4 που ακολουθεί παρουσιάζεται μια σύγκριση διαφόρων τύπων ινών σύμφωνα με το ειδικό βάρος, την εφελκυστική τους αντοχή, την ειδική αντοχή, το μέτρο ελαστικότητας και το ειδικό μέτρο ελαστικότητας.

**Πίνακας 4:** Σύγκριση ιδιοτήτων διαφόρων τύπων ινών [13]

Υλικό	Ειδικό βάρος	Εφελκυστική αντοχή (GPa)	Ειδική αντοχή (GPa)	Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	Ειδικό μέτρο ελαστικότητας (GPa)
<b>Αραμίδιο (Kevlar 49)</b>	1.44	3.6-4.1	2.5-2.85	131	91
<b>Άνθρακας</b>	1.78-2.15	1.5-4.8	0.70-2.70	228-724	106-407
<b>Γυαλί τύπου E</b>	2.58	3.45	1.34	72.5	28.1
<b>Βόριο</b>	2.57	3.6	1.40	400	156
<b>Καρβίδιο του πυριτίου</b>	3.0	3.9	1.30	400	156
<b>UHMWPE (spectra 900)</b>	0.97	2.6	2.68	117	121

Σύμφωνα με την Μητρούση (2014) όλες οι προαναφερόμενες ίνες, εκτός από αυτές που είναι από βόριο, παράγονται ως θύσανοι λεπτών νημάτων, οι οποίοι μπορούν να μετατραπούν σε ταινίες μιας διεύθυνσης σε μορφή υφαντών ή πλεκτών υφασμάτων, σωληνοειδών πλεξούδων, χαρτιών και ψαθών ή κομμένα σε μικρά κομμάτια σε σχήμα «U». Έτσι, όλες οι προαναφερθείσες μορφές, εάν διαποτιστούν με ρητίνες δημιουργούν τα προεμποτισμένα υλικά (pregregs) [4].

Άρα χρησιμοποιώντας μίγματα ινών δίνεται η δυνατότητα να παραχθούν υβριδικά σύνθετα, ταινίες ή πλεξούδες. Το υλικό που θα χρησιμοποιηθεί μπορεί να είναι από θερμοσκληρυνόμενο ή θερμοπλαστικό πολυμερές. Αυτό έχει σαν συνέπεια να δίνεται μια μεγάλη ποικιλία υλικών που το κάθε ένα έχει συγκεκριμένες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες.

Σύμφωνα με τον Παπανικολάου και Μουζάκη (2007), την Μητρούση (2014) και τον Αρφαρίωτη (2015) οι βασικές μορφές ινών που χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία σύνθετων υλικών είναι οι ακόλουθες [4], [21]:

∅ *Θύσανοι λεπτών νημάτων:*

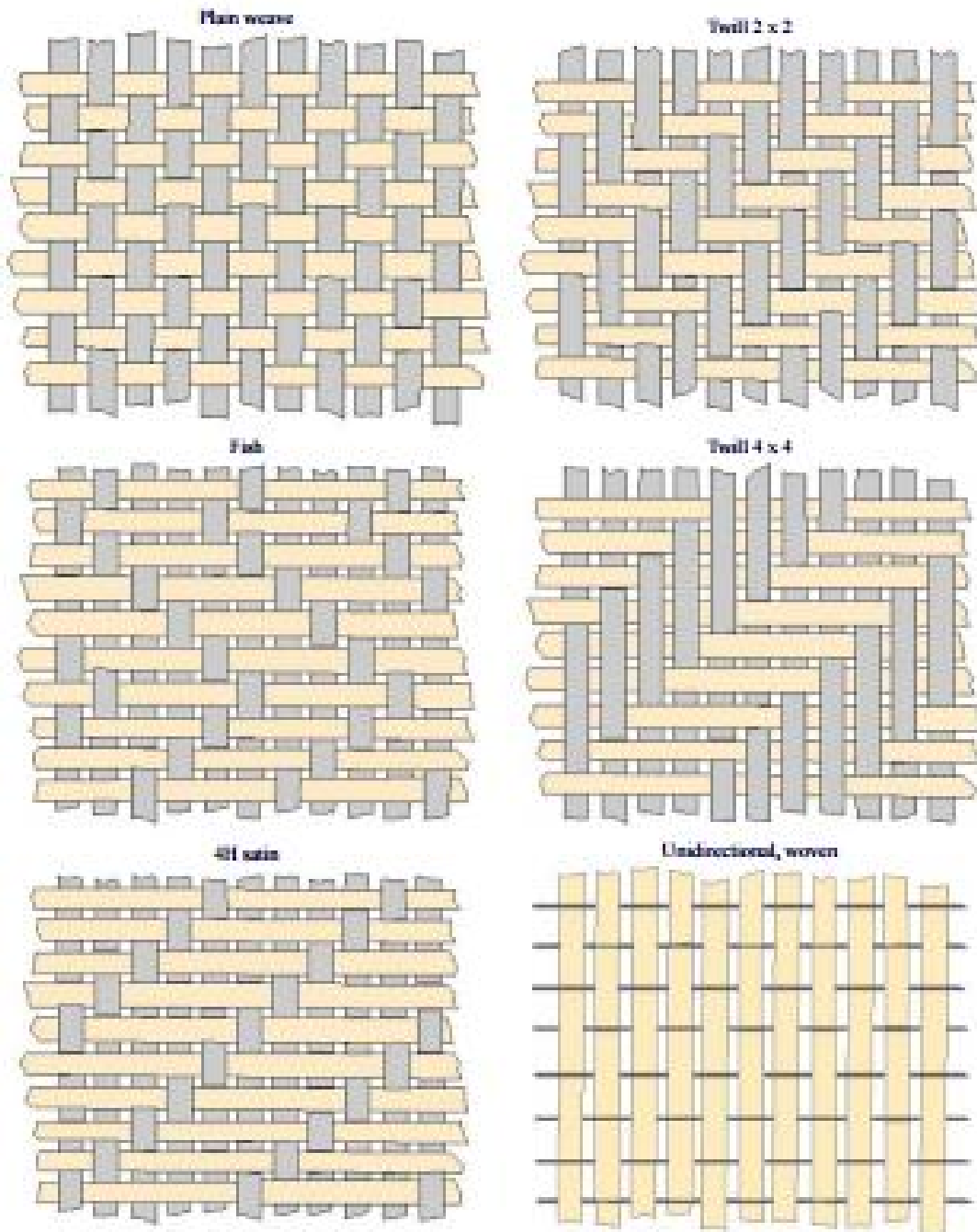
Επικρατούν διαφορετικές ονομασίες, οι οποίες είναι σύμφωνες με την κατασκευαστική διαδικασία που ακολουθείται. Οι ίνες άνθρακα και αρωματικού πολυαμιδίου κατασκευάζονται εκατοντάδες χιλιάδες νήματα σε ελεύθερα δέματα και ονομάζονται «tow». Οι ίνες γυαλιού κατασκευάζονται σε σχήμα πλεξούδα, οι οποίες αποτελούνται από 102 ή 104 νήματα και τοποθετούνται σε κυλινδρικά τύμπανα. Στην περίπτωση που οι πλεξούδες στριφτούν κατά την κατασκευή ονομάζονται «yarn».

∅ *Ταινίες μίας διεύθυνσης (μη υφαντές):*

Η σύνθεσή τους γίνεται με «tows» ή «rovings» και κατασκευάζονται με καλούπια με την μέθοδο του ψεκασμού με στόχο την αποφυγή κενών. Για την μη μετακίνηση των ινών γίνεται εμπλουτισμός με ρητίνη, η οποία είναι μερικώς πολυμερισμένη. Τονίζεται ότι η ρητίνη επικαλύπτεται με αποκαλυπτικό χαρτί για να μην υπάρξει κόλληση με τα άλλα επίπεδα της ταινίας.

∅ *Υφαντά ή ενισχυτικά υφάσματα:*

Αυτή η κατηγορία διακρίνεται σε πολλούς τύπους με χαρακτηριστικές πλέξεις. Οι βασικοί τύποι για την κατασκευή σύνθετων υλικών ευρείας χρήσης απεικονίζονται στην Εικόνα 4.



**Εικόνα 4:** Διάφοροι τύποι πλέξης νημάτων υφάσματος, με πλέξη fish και satin, διπλής διεύθυνσης με απλή πλέξη (plain weave), με διαγώνια πλέξη (twill) και μονής διεύθυνσης(unidirectional) [22]

Η απλή πλέξη είναι η συνηθέστερη, οι οριζόντιες και οι κάθετες ίνες διασταυρώνονται μεταξύ τους και τοποθετούνται εναλλάξ η μία πάνω στην άλλη. Επίσης αυτή η πλέξη θεωρείται αρκετά σταθερή. Όσον αφορά τη διαγώνια πλέξη παρουσιάζει μεγαλύτερη πυκνότητα στις ίνες ανά μονάδα επιφάνειας και έχει διαφορετικές όψεις στις δυο πλευρές του



υφάσματος. Σημειώνεται ότι η διαγώνια πλέξη χαρακτηρίζεται από μια διαγώνια γραμμή η οποία ονομάζεται «twill». Όσο αφορά την πλέξη «satin» η μπροστινή επιφάνεια κυριαρχείται από τις διαμήκεις θυσάνους ινών (wrap) και χαρακτηρίζεται από διαφορετική μορφή στην άλλη όψη. Αυτός ο τύπος πλέξης χρησιμοποιείται συνήθως στη βιομηχανία παραγωγής συνθέτων υλικών.

Στις προαναφερόμενες πλέξεις διασταυρώνονται οι ίνες σε 90°. Ωστόσο, υπάρχουν και περιπτώσεις όπου η πλέξη έχει κλίση η οποία μπορεί να είναι είτε 45° είτε 60° και το αποτέλεσμα είναι σύνθετα υλικά ισχυρότερα και πιο δύσκαμπτα.

Η απλή, η διαγώνια και η satin πλέξη έχουν τη δυνατότητα να κατασκευαστούν πάνω σε καμπύλα τμήματα και λόγω των νημάτων δεν στρεβλώνουν, με συνέπεια να δίνουν ένα πολύ καλό ενισχυτικό μέσο. Όμως θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε ένα σύνθετο υλικό το ενισχυτικό μέσο είναι λιγότερο από το 70% του όγκου του υλικού άρα γίνεται κατανοητό ότι οι ιδιότητες ενός συνθέτου υλικού με υφαντή ενίσχυση είναι πολύ χαμηλότερες από τις τιμές των αντίστοιχων ιδιοτήτων των ινών.

### **2.3.1. Ίνες άνθρακα**

Οι πιο διαδεδομένες ίνες είναι οι ίνες άνθρακα που ονομάζονται και ίνες γραφίτη. Ο λόγος που είναι τόσο διαδεδομένες είναι τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν αφού χαρακτηρίζονται για την υψηλή θερμοκρασιακή αντοχή αλλά και μεγάλο μέτρο ελαστικότητας σε εφελκυσμό. Επιπλέον, η συμπεριφορά τους απέναντι στην υγρασία σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος είναι αρκετά καλή αφού δεν παρουσιάζουν συμπτώματα διάβρωσης. Οι ίνες άνθρακα προτείνονται σε εφαρμογές που επιθυμούνται υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες όπως υψηλή αντοχή, μειωμένο βάρος, συγκράτηση θερμικής διαστολής καθώς επίσης και συμβατότητα των δύο ενωμένων υλικών [16].

Οι φυσικές ιδιότητες του άνθρακα κάνουν τα ανθρακονήματα (carbonfibers) να θεωρούνται από τα καλύτερα σύνθετα υλικά σε ότι αφορά τις μηχανικές ιδιότητες οι οποίες προκύπτουν από την δυνατότητά τους να σχηματίζουν ενδοατομικούς δεσμούς με άλλα άτομα του ίδιου στοιχείου. Ακόμα, οι ίνες άνθρακα αποτελούνται από ανισότροπους πολυκρυσταλλίτες που δημιουργούνται σύμφωνα με την διαδικασία παρασκευής καθώς και τις συνθήκες επεξεργασίας τους. Σύμφωνα με τον Παντελή (1996) η συνέπεια του προσανατολισμού των κρυσταλλιτών που είναι παράλληλοι στον άξονα των ανθρακονημάτων (carbonfibers) δηλαδή κατά μήκος τους, παρουσιάζει πλεονεκτήματα όπως η υψηλή αντοχή σε θραύση, υψηλή στιβαρότητα και χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής [2].

Η πρώτη ύλη των ινών άνθρακα μπορεί να είναι είτε ρητίνη φανικού οξέος, είτε κάποιο πολυμερές, είτε υδρογονάνθρακες. Όμως τα τελευταία χρόνια η παραγωγή ανθρακονημάτων πραγματοποιείται μόνο με πολυμερικές ίνες πολυακρυλονιτριλίου (PAN) και πίσσα (pitch) από πετρέλαιο ή κάρβουνο [2], [16].

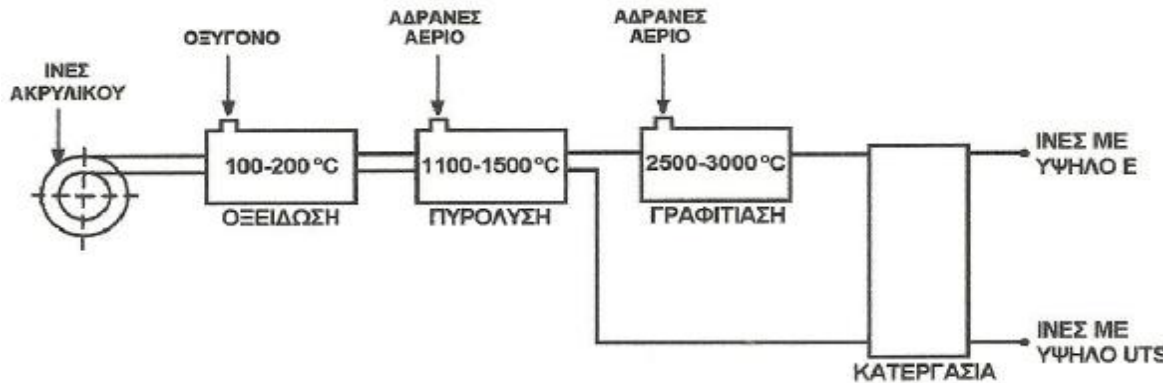
#### **2.3.1.1. Ίνες άνθρακα με βάση το PAN**

Όπως προαναφέρθηκε για την παραγωγή ανθρακονημάτων χρησιμοποιούνται μόνο πολυμερικές ίνες πολυακρυλονιτριλίου (PAN). Η παραγωγή των ινών άνθρακα από ίνες PAN πραγματοποιούνται σε τρία στάδια (Σχήμα 5) [2].

- 1<sup>ο</sup> Στάδιο: οξειδωση υπό τάση των ινών (PAN) στον αέρα και σε χαμηλή θερμοκρασία που κυμαίνεται από 100 έως 200°C. Η ταυτόχρονη εφαρμογή τάσης είναι απαραίτητη για την ευθυγράμμιση των αλυσίδων του πολυμερούς.
- 2<sup>ο</sup> Στάδιο: πυρόλυση υπό τάση, σε ουδέτερη ή αναγωγική ατμόσφαιρα σε θερμοκρασία που κυμαίνεται από 1000 έως 1500°C. Οι παραγόμενες ίνες χαρακτηρίζονται ως ίνες άνθρακα υψηλής αντοχής (high strength carbon fibers) και η

αντοχή τους φτάνει τα 3000 MPa.

- 3<sup>ο</sup> Στάδιο: θέρμανση σε ουδέτερη ή αναγωγική ατμόσφαιρα σε θερμοκρασία που κυμαίνεται από 2000 έως 3200°C. Εδώ πραγματοποιείται η γραφίτιωση, με ταυτόχρονη ανακρυστάλλωση, η οποία οδηγεί σε ισχυρό προσανατολισμό των κρυσταλλινών. Οι παραγόμενες ίνες σε αυτό το στάδιο ονομάζονται ίνες άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας (high modulus carbon fibers), το οποίο είναι 400 GPa και διαμέτρου 10μm.



**Σχήμα 5:** Αναπαράσταση παραγωγής ενισχυτικών ινών άνθρακα σε τρία στάδια [2], [9].

Στην συνέχεια ακολουθεί ο Πίνακας 5 με τα χαρακτηριστικά των ινών άνθρακα που έχουν παραχθεί σε δύο στάδια (οξειδωση και πυρόλυση) και σε τρία στάδια (οξειδωση, πυρόλυση, θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία).

**Πίνακας 5:** Χαρακτηριστικές ιδιότητες ινών άνθρακα [2]

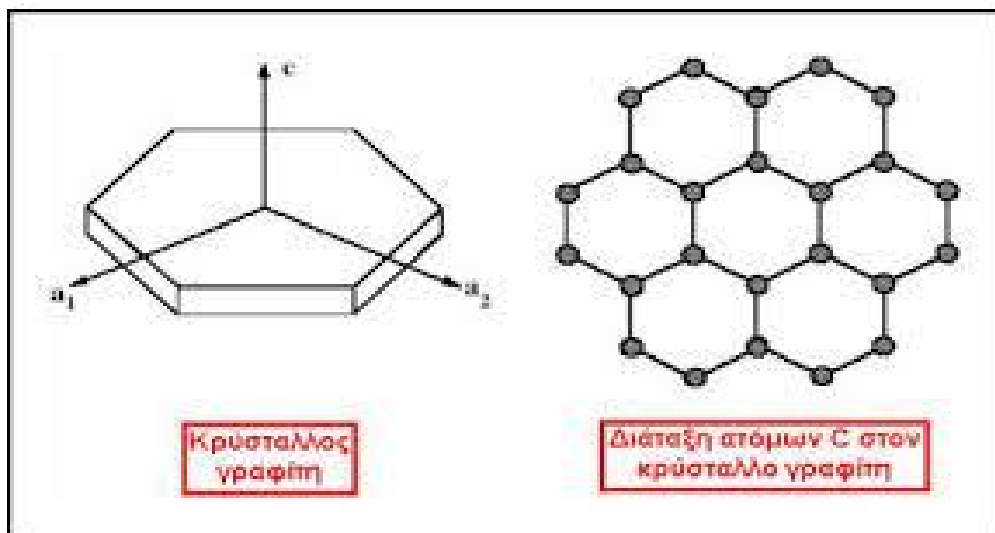
Χαρακτηριστικά	Ίνες υψηλής αντοχής	Ίνες υψηλού μέτρου ελαστικότητας
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	180-230	350-420
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	2500-3400	1900-2300
% περιεκτικότητα άνθρακα	95-98	99
Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	1.8	1.9
Μέγιστη θερμοκρασία χρήσης (°C)	2000	2500

Τα ανθρακονήματα μπορούν να χρησιμοποιούνται σε θερμοκρασία έως 500°C. Σημειώνεται ότι κατά τη διάρκεια του σχεδιασμού ενός σύνθετου υλικού θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τόσο η μέγιστη θερμοκρασία της μήτρας όσο και του ενισχυτικού μέσου. Οι ιδιότητες που παρουσιάζουν τα ανθρακονήματα επηρεάζονται από την αρχιτεκτονική των ινών του PAN, δηλαδή αν είναι μονοδιευθυντικές ίνες ή δυσδιάστατο πλέγμα ή τρισδιάστατο πλέγμα. Η διεύθυνση των ινών δείχνει το βαθμό ανισοτροπίας των ανθρακονημάτων που μπορεί να είναι από πλήρη ισοτροπία ως πλήρη ανισοτροπία [2].

Η δυνατότητα επιλογής από ένα εύρος τιμών, της θερμοκρασία κάθε σταδίου παράγωγης ανθρακωνημάτων, δίνει την δυνατότητα παραγωγής αυτών με διαφορετικό βαθμό γραφίτιωσης και διαφορετικών ιδιοτήτων όπως οι μηχανικές και οι φυσικές ιδιότητες, η θερμική και η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Τονίζεται ότι όσο πιο προσανατολισμένες είναι οι ίνες τόσο μεγαλύτερη περιεκτικότητα γραφίτη περιέχουν και πιο βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες [2].

### 2.3.1.2. Δομή των ινών άνθρακα

Η διάμετρος των ινών άνθρακα είναι μεταξύ 7 - 8  $\mu\text{m}$  και είναι τύπου «turbo static» κρυσταλλίτες γραφίτη, όπου αυτός ο τύπος είναι μια αλλοτροπική μορφή άνθρακα. Η διάταξη που επικρατεί στα άτομα ενός μονοκρυσταλλού άνθρακα είναι εξαγωνική. Ακόμα, τα άτομα είναι διατεταγμένα το ένα πάνω στο άλλο σε κανονική σειρά (ABAB). Η σύνδεση των ατόμων του άνθρακα δεν πραγματοποιούνται με τους ίδιους δεσμούς. Αναλυτικότερα, στις επίπεδες στρώσεις τα άτομα του άνθρακα συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς, οι οποίοι είναι οι πιο ισχυροί, ενώ οι επίπεδες στρώσεις συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς Van der Waals. Αποτέλεσμα αυτού είναι ότι οι κρυσταλλικές μονάδες είναι ανισότροπες. Το μέτρο Young κάθετα προς τις επίπεδες στρώσεις είναι  $30 \text{ GN/m}^2$ , η απόσταση μεταξύ των στρώσεων αυτών είναι  $0.335 \text{ nm}$ . Οι ίνες του τύπου «turbo static» ενώ έχουν αρκετές ομοιότητες με τον μονοκρυσταλλικό γραφίτη έχουν βασική διαφορά την διεύθυνση των στρώσεων όπου δεν παρουσιάζουν κανονική διάταξη και η απόσταση μεταξύ τους είναι περίπου  $0.34 \text{ nm}$  [8], [16].



Εικόνα 5: Εξαγωνική γραφική δομή [33], [61].

Οι στρώσεις των ινών παίζουν σημαντικό ρόλο στις μηχανικές ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα για να έχουν τη δυνατότητα οι ίνες άνθρακα να παρέχουν υψηλό μέτρο ελαστικότητας και μεγάλη αντοχή θα πρέπει οι επίπεδες στρώσεις γραφίτη να είναι τοποθετημένες κατά την διεύθυνση του άξονα της ίνας. Στην πραγματικότητα όμως οι κρυσταλλικές μονάδες είναι αρκετά μικρές, άτακτα τοποθετημένες και παρουσιάζουν ασυνέχειες στη δομή. Οι διαστάσεις που επικρατούν στις διαστρωματώσεις των επίπεδων στρώσεων γραφίτη προς την διεύθυνση της ίνας μετριοούνται με ακτίνες  $\chi$  (x-ray diffraction) και είναι μικρότερες των  $10 \text{ nm}$  [4],[10].

Όμως ο τρόπος κατασκευής των ινών επηρεάζει το βαθμό προσανατολισμού στρώσεων και αυτό με την σειρά του επηρεάζει το μέτρο των ινών άνθρακα. Όταν η δομή δεν είναι σωστή, δηλαδή υπάρχουν ατέλειες, τότε δημιουργούνται κενά αέρα διάφορων σχημάτων, που διατάσσονται κατά μήκος της ίνας. Τα κενά αυτά συγκεντρώνουν τις τάσεις που ασκούνται με συνέπεια να αποτελούν αδυναμία για την ίνα αφού μειώνεται η αντοχή. Όμως μπορούν να δημιουργηθούν και άλλες αδυναμίες οι οποίες αφορούν την παρασκευή των ινών. Οι αδυναμίες αυτές μπορεί να είναι κάποιες επιφανειακές ατέλειες και οι μακροκρύσταλλοι [8].

Οι εγκάρσιες και οι διατρητικές ιδιότητες της ίνας επηρεάζονται από την διάταξη που έχουν οι επίπεδες στρώσεις της ίνας. Στην περίπτωση που οι ίνες άνθρακα έχουν βάση PAN

και είναι Τύπου I (Type I-carbon fibres) παρουσιάζουν μια λεπτή επιδερμική επιφάνεια και το κέντρο τους αποτελείται από κρυσταλλίτες τυχαίου προσανατολισμού. Ωστόσο, υπάρχουν και περιπτώσεις όπου οι επίπεδες στρώσεις της ίνας έχουν ακτινική διάταξη. Οι διαφορές που παρουσιάζονται στην δομή έχουν σαν συνέπεια να έχουν οι ίνες διαφορετικές ιδιότητες [4], [8], [10].

### 2.3.2. Ίνες γυαλιού

Στα σύνθετα υλικά του 1940, δηλαδή στα σύνθετα υλικά της πρώτης γενιάς, ως ενισχυτικό μέσο χρησιμοποιούσαν ίνες γυαλιού. Ωστόσο, αυτή η τεχνική χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα. Οι ίνες γυαλιού θεωρούνται από το πιο διαδεδομένο ενισχυτικό τύπο ινών στα σύνθετα πολυμερικής μήτρας αφού έχουν και βασικό πλεονέκτημα το μειωμένο κόστος τους [2], [9].

Με την πάροδο των χρόνων έχουν πραγματοποιηθεί διαφορές δοκιμές για την κατασκευή ινών γυαλιού. Ο τύπος που θεωρείται πιο διαδεδομένος είναι οι ίνες γυαλιού βασισμένες στο διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) που περιέχουν και νάτριο, βόριο, ασβέστιο, σίδηρο και αλουμίνιο. Το αποτέλεσμα των προαναφερόμενων ενώσεων είναι άμορφες δομές που σε περίπτωση θέρμανσης σε υψηλές θερμοκρασίες αποκτούν πιο κρυσταλλική δομή έχοντας όμως χάσει ένα μέρος από την αντοχή τους [4].

Όμως και οι ίνες γυαλιού χαρακτηρίζονται από κάποια πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Το βασικό τους πλεονέκτημα είναι ότι παρέχουν ταυτόχρονα υψηλή αντοχή με χαμηλό κόστος, ενώ το χαμηλό μέτρο ελαστικότητας, η μικρή δυσκαμψία και η μικρή αντοχή τους σε σχέση με την φθορά της εκτριβής είναι κάποια από τα μειονεκτήματά τους. Σε περιοχές όπου συγκεντρώνονται οι τάσεις, παρατηρούνται εγχαράξεις και εκδορές στην επιφάνεια της ίνας με συνέπεια τη μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων και την μείωση της πρόσφυσης των ινών στην πολυμερική μήτρα [4], [8], [9], [10].

#### 2.3.2.1. Τύποι ινών γυαλιού

Υπάρχουν διάφοροι τύποι ινών, όπου ο καθένας χαρακτηρίζεται από διαφορετικές ιδιότητες, με συνέπεια να παρέχει διαφορετικές δυνατότητες. Ένας από αυτούς τους τύπους ινών γυαλιού είναι ο τύπος A όπου χρησιμοποιείται στην κατασκευή υαλοπινάκων παραθύρων, παρουσιάζει αντίσταση στα οξέα και χαμηλό κόστος, όμως δεν προτείνεται πλέον για την κατασκευή ινών [9],[10].

Οι ανάγκες που οδήγησαν στην δημιουργία διαφορών τύπων είναι οι απαιτήσεις για διαφορετικές ιδιότητες. Στην περίπτωση των ινών γυαλιού τύπου E, δημιουργήθηκαν με στόχο τις ειδικές ηλεκτρικές ιδιότητες που παρέχουν με σκοπό να χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές όπως κελύφη ραντάρ. Όμως παράγοντες με κάποιες παραλλαγές όπως συνθέσεις χωρίς φθόριο ή μαγνήσιο που είτε παράγονται λόγω της διαθεσιμότητάς τους είτε λόγω της περιορισμένης προμήθειάς τους. Στην περίπτωση των ινών του γυαλιού τύπου C κατασκευάστηκαν για την χημική αντίσταση που παρουσιάζουν. Επιπλέον, οι ίνες γυαλιού τύπου D κατασκευάστηκαν ως μια βελτιωμένη έκδοση ινών με βελτιωμένες ηλεκτρικές ιδιότητες, οι τύπου S ή R είναι οι νεότερες και κατασκευάστηκαν με μεγαλύτερη αντοχή και μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με του τύπου E για την ενίσχυση πλαστικών υλικών [23],[34], [9-10].

Στον Πίνακα 6 καταγράφεται η χημική σύσταση και οι ιδιότητες των τριών συνηθέστερων τύπων γυαλιού.

**Πίνακας 6:** Χημική σύσταση και ιδιότητες ενισχυτικών ινών γυαλιού [2]

Χαρακτηριστικά	Τύπος			
	E	R	S	SiO <sub>2</sub> καθαρή
Χημική σύσταση (%)				
SiO <sub>2</sub>	54	60	65	>99,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16	25	25	-
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	-	-	-
CaO	17	9	-	-
MgO	5	6	10	-
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	75	80	84	72
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	2100-3400	2500-4400	2800-4800	3500-8800
Πυκνότητα (g/cm <sup>3</sup> )	2,54	2,50	2,48	2,20
Θερμοκρασία τήξης (°C)	900-1200	1400-1600	1400-1600	1720
Μέγιστη θερμοκρασία χρήσης (°C)	550	650	650	750

Τα χαρακτηριστικά που παρουσιάζουν οι προαναφερόμενοι τύποι γυαλιών είναι τα ακόλουθα [4],[8]:

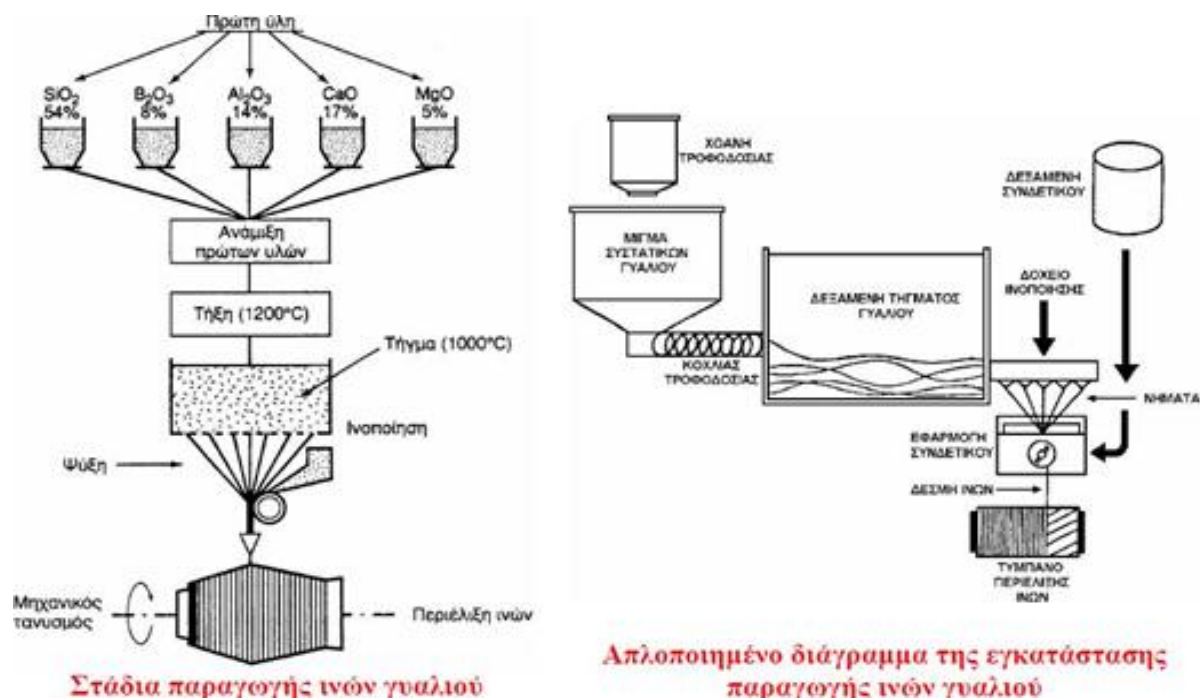
- E-glass (E=electrical): υαλονήματα με μεγάλη αντοχή και δυσκαμψία, πολύ καλές ηλεκτρικές ιδιότητες και καλή συμπεριφορά στις αλλαγές των καιρικών συνθηκών, αλλά παρουσιάζουν μέτρια αντοχή σε χημικά αντιδραστήρια.
- C-glass (C=corrosion): υαλονήματα που παρουσιάζουν μεγάλη αντίσταση στη χημική διάβρωση, καλές μηχανικές ιδιότητες αλλά οικονομικά ακριβότερες.
- S-glass (S=stiffness): υαλονήματα που παρουσιάζουν υψηλή δυσκαμψία και μεγάλη θερμική αντοχή αλλά οικονομικά ακριβότερες.

Στην περίπτωση που υπάρχουν μεγάλα ποσοστά SiO<sub>2</sub> (>99.5%) διακρίνονται μεγάλες τιμές στις μηχανικές ιδιότητες της ίνας καθώς και η δυνατότητα χρήσης του σύνθετου υλικού στις μέγιστες θερμοκρασίες. Αυτό έχει σαν συνέπεια ότι όταν απαιτούνται υψηλές μηχανικές ιδιότητες σε υψηλή θερμοκρασία, χρησιμοποιούνται ίνες από 100% καθαρή πυρίτια [8 -10].

### **2.3.2.2. Παραγωγή ινών γυαλιού**

Η παραγωγή των ινών γυαλιού πραγματοποιείται με εκβολή τήγματος γυαλιού διαμέσου της μήτρας, η οποία έχει διάτρητο πυθμένα όπου κάθε οπή έχει διάμετρο 1 έως 2 mm. Αρχικά τοποθετείται η πρώτη ύλη σε δεξαμενή όπου και τήκεται. Στην συνέχεια, αφού το γυαλί έχει μετατραπεί σε ρευστό ρέει μέσα στις οπές του πυθμένα, οι οποίες είναι είτε 102 είτε 104, με ταχύτητα 3000 - 4000 m/min. Οι παραγόμενες ίνες εκτείνονται μηχανικά μέχρι να φτάσουν διάμετρο που κυμαίνεται από 1 έως 15μm και στην συνέχεια ψεκάζεται με νερό για να ψυχθεί και να μορφοποιηθεί. Έπειτα οι ίνες διέρχονται από έναν ιμάντα όπου σε αυτό το σημείο πραγματοποιείται η επικάλυψη είτε με λιπαντικό είτε με κολλοειδή πρόσθετα με στόχο την καλύτερη πρόσφυση ινών και μήτρας. Στο τελικό στάδιο, οι ίνες τοποθετούνται ανά δέσμες των 204 νηματίων γύρω από τύμπανο, που περιστρέφεται με μεγάλη ταχύτητα (50 m/s). Τα υαλονήματα όπως είναι τυλιγμένα σε ρολά, υφίστανται ξήρανση και μετά είναι έτοιμα να υποβληθούν σε οποιαδήποτε διεργασία [8-10].

Τα στάδια παραγωγής των ινών γυαλιού απεικονίζονται στο Σχήμα 6.



**Σχήμα 6:** Στάδια παραγωγής ενισχυτικών ινών γυαλιού [2], [9], [16].

Πραγματοποιείται έλεγχος της διαμέτρου των ινών, ο οποίος πραγματοποιείται με την στάθμη του τήγματος στο εσωτερικό της δεξαμενής. Ωστόσο, σημαντικό ρόλο παίζει η πυκνότητα του υλικού, η διάμετρος των οπών, η θερμοκρασία καθώς και η ταχύτητα περιστροφής του τυμπάνου. Επιπλέον, κατά την παραγωγή των ινών θα πρέπει να αποφεύγεται η επαφή μεταξύ των ινών και η επαφή τους με ξένα αντικείμενα, διότι μπορούν να προκληθούν κακώσεις στις επιφάνειες των ινών. Για την αποφυγή τέτοιων κακώσεων επιστρώνονται προστατευτικές επικαλύψεις [4],[8], [9].

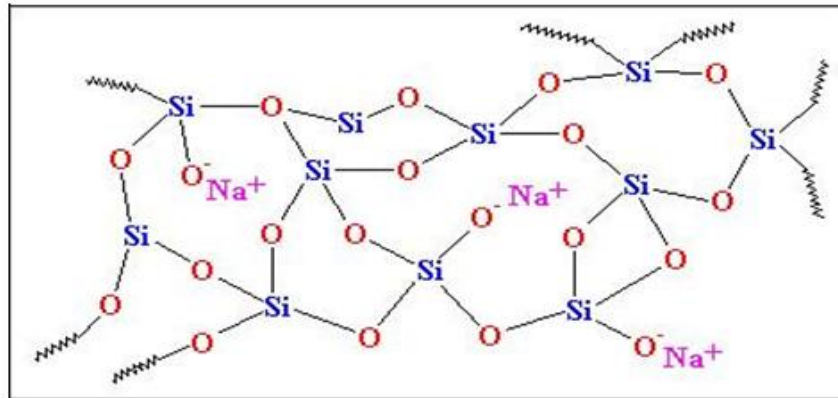
Τα πρόσθετα που είναι χημικά μπορεί να είναι είτε προσωρινά, είτε συμβατά. Τα χημικά πρόσθετα που ανήκουν στην κατηγορία των προσωρινών προσθέτων έχουν στόχο να προστατέψουν την ίνα αλλά μειώνουν αυτόματα την αντοχή της ίνας λόγω της τριβής με τις άλλες ίνες καθώς και με την σύνδεση των ινών που δημιουργείται κατά την πλέξη τους. Ωστόσο, τα προσωρινά πρόσθετα προσδίδουν στις ίνες αντιστατικές ιδιότητες ενώ όταν οι ίνες βρίσκονται σε κλιματιζόμενο περιβάλλον τα προσωρινά πρόσθετα απομακρύνονται. Όσον αφορά τα συμβατικά πρόσθετα, έχουν στόχο τη βελτίωση της αρχικής πρόσφυσης ρητίνης - γυαλιού και τη μείωση των δυσάρεστων επιπτώσεων των περιβαλλοντικών επιδράσεων [4], [8 -10].

### 2.3.2.3. Δομή των ινών γυαλιού

Η δομή των ινών του γυαλιού αναδεικνύουν την αντοχή και το μέτρο ελαστικότητας που παρουσιάζουν. Τα γυαλιά αποτελούνται από μη κρυσταλλικά πυριτικά περιέχοντας όμως και κάποια οξειδία τα οποία επηρεάζουν άμεσα τις ιδιότητές τους. Έτσι δημιουργείται ένα πλέγμα που αποτελείται από άτομα οξυγόνου γύρω από κάθε άτομο πυριτίου. Οι δεσμοί που συνδέονται είναι ομοιοπολικοί και είναι πολύ ισχυροί, ακόμα τα ιόντα νατρίου δημιουργούν ιοντικούς δεσμούς με άτομα του οξυγόνου, όμως σημειώνεται ότι δε συνδέονται αμέσως με το πλέγμα [4].

Τα οξειδία επηρεάζουν την αντοχή των δεσμών καθώς και τη δομή του πλέγματος. Αυτός είναι και ο λόγος που οι φυσικές και οι χημικές ιδιότητες των ινών γυαλιού ποικίλουν. Επιπλέον, η αντοχή των ινών εξαρτάται από την παραγωγή τους και τις συνθήκες που

επικρατούν.



**Σχήμα 7:** Δομή γυαλιού [23]

Ίνες που μόλις έχουν παρασκευασθεί και όπου έχουν ληφθεί όλα τα μέτρα προστασίας τους κατά την παρασκευή, έχουν αντοχή  $3.5 \text{ GNm}^{-2}$  και η διασπορά της αντοχής τους είναι πολύ μικρή. Ωστόσο, όταν έρχονται σε επαφή με υγρό περιβάλλον η αντοχή τους μειώνεται αφού η υγρασία απορροφάται από την επιφάνειά τους. Το πρόβλημα εντείνεται όταν οι ίνες έρθουν σε επαφή με οξέα. Σημειώνεται ότι η θερμοκρασία επηρεάζει άμεσα την αντοχή και το μέτρο ελαστικότητας με αποτέλεσμα στις ίνες να πραγματοποιείται στατική κόπωση. Ωστόσο η αντοχή των ινών εξαρτάται από τις βλάβες που προκύπτουν κατά το στάδιο της περιτυλίξης στο τύμπανο. Οι βλάβες αυτές μπορούν να μειωθούν όταν οι ίνες έχουν επικαλυφθεί με ειδικό υλικό το οποίο ονομάζεται size coating. Όμως δεν δύναται η δυνατότητα να αποφευχθούν όλες οι βλάβες, σίγουρα θα δημιουργηθούν κάποιες κατά μήκος της ίνας. Αυτό έχει σαν συνέπεια την διασπορά της αντοχής η οποία όπως έχει προαναφερθεί εξαρτάται από το μήκος των ινών. Οι βλάβες εμφανίζονται στο υλικό υπό την μορφή ρωγμών [4].

Η αποφυγή των βλαβών πραγματοποιείται με την επικάλυψη των ινών με νερό και γαλάκτωμα πολυμερούς. Όμως το είδος του επικαλυπτικού εξαρτάται από τον σκοπό που θα εξυπηρετήσουν οι ίνες διότι παρέχει τα ακόλουθα [4]:

- Προφυλάσσει την επιφάνεια των ινών από φθορά
- Συνδέει τις ίνες μεταξύ τους
- Λιπαίνει τις ίνες, έτσι ώστε να αντέχουν στην τάνυση
- Τους προσδίδει αντι-στατικές ιδιότητες
- Αυξάνει την πρόσφυση των ινών στην μήτρα

### 2.3.3. Ίνες πολυμερούς

Οι πολυμερικές ίνες είναι οι νεότερες ίνες. Οι πιο διαδεδομένες είναι οι ίνες από Nylon, πολυαιθυλένιο και Kevlar. Η παρασκευή των νημάτων Nylon και πολυεστέρα πραγματοποιούνται με φυγοκεντρική περιδίνηση τήγματος, ενώ στην περίπτωση των ακρυλικών και κυτταρινικών νημάτων η παρασκευή τους πραγματοποιείται με φυγοκεντρική περιδίνηση διαλύματος και τεχνικές καθίζησης ιζήματος. Η αντοχή που παρουσιάζει αυτός ο τύπος ινών δεν ξεπερνά τα  $10 \text{ Pa}$  και το μέτρο ελαστικότητας κυμαίνεται περίπου στα  $1000 \text{ Pa}$ . Το βασικό μειονέκτημα των πολυμερικών ινών είναι ότι δεν παρουσιάζουν υψηλή απόδοση, ωστόσο, το πλεονέκτημα του χαμηλού κόστους τις κάνει αρκετά δημοφιλής [8].



Με το πέρασμα των χρόνων κατασκευάστηκε μία πολυμερική ίνα η οποία παρουσιάζει υψηλή απόδοση. Η ίνα αυτή κατασκευάστηκε από την DuPont, ονομάστηκε Kevlar και παράγεται σε τρεις τύπους οι οποίοι είναι οι ακόλουθοι [1], [8-9]:

- Kevlar-29: Μέτρο ελαστικότητας 60GPa και αντοχή σε εφελκυσμό 3,6GPa.
- Kevlar-49: Μέτρο ελαστικότητας 120GPa και αντοχή σε εφελκυσμό 3,6GPa.
- Kevlar-149: Μέτρο ελαστικότητας 180GPa και αντοχή σε εφελκυσμό 3,4GPa.

Οι τρεις προαναφερόμενοι τύποι πολυμερικών ινών έχουν την ίδια πυκνότητα η οποία είναι  $1.45 \text{ g/cm}^3$ , όμως έχουν διαφορετικό μέτρο ελαστικότητας το οποίο οφείλεται στην ευθυγράμμιση των μοριακών αλυσίδων που με την σειρά του αυξάνει τη δυσκαμψία στη διεύθυνση του άξονα της ίνας [8], [24].

Στην συνέχεια ακολουθεί ο πίνακας με τις βασικές ιδιότητες των πολυμερικών ινών Kevlar.

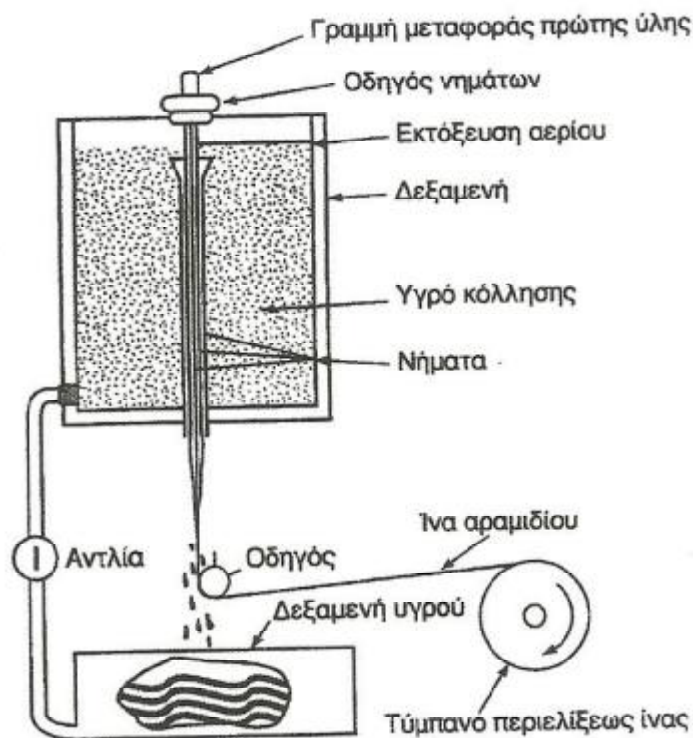
**Πίνακας 7: Ιδιότητες ινών Kevlar [24]**

<b>ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</b>	<b>Kevlar 29</b>	<b>Kevlar 49</b>	<b>Kevlar 149</b>
<b>Μέτρο ελαστικότητας (GPa)</b>	60	130	180
<b>Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)</b>	2700	3600	3400
<b>Επιμήκυνση θραύσης (%)</b>	4.5	2	-
<b>Πυκνότητα (<math>\text{g/cm}^3</math>)</b>	1.45	1.45	1.45
<b>Μέγιστη θερμοκρασία χρήσης (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	200	200	
<b>Θερμοκρασία αστοχίας (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	400	425	

### **2.3.3.1. Παραγωγή πολυμερικών ινών**

Η παραγωγή των πολυμερικών ινών μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με εκβολή (extrusion) είτε με περιδίνηση (spinning). Αρχικά η πρώτη ύλη είναι ένα όξινο διάλυμα πολυμερούς το οποίο υποβάλλεται με εκβολή μέσω ενός θερμαινόμενου καλούπιού. Το καλούπι είναι διάτρητο, έχοντας μικρές οπές για να διευκολύνεται η εξαέρωση του διαλύτη. Σημειώνεται ότι η αντοχή και η ακαμψία του προϊόντος βελτιώνεται με σύγχρονη επιβολή έκτασης (stretching) [8].



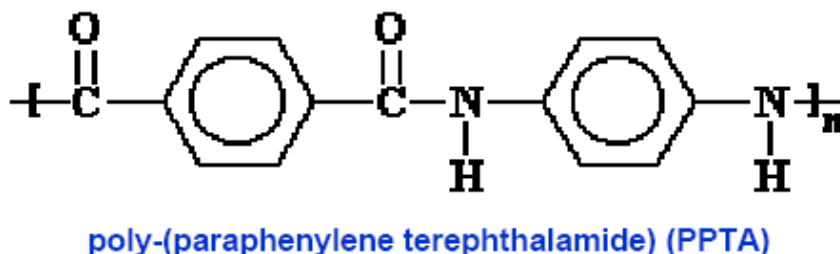


**Σχήμα 8:** Παραγωγή πολυμερικών ινών [9].

Ο κυλινδρικός φλοιός της ίνας περιτυλίγει και κρατά σταθερό το υλικό του πυρήνα δίνοντας στο προϊόν υψηλές αποδόσεις κατά την αξονική διεύθυνση. Όμως κατά την εγκάρσια διεύθυνση η συμπεριφορά του θεωρείται φτωχή. Στην περίπτωση της εφελκυστικής καταπόνησης το υλικό παρουσιάζει ελαστική συμπεριφορά με παραμόρφωση που κυμαίνεται περίπου έως 2%. Στην περίπτωση όμως της θλίψης το υλικό παρουσιάζει κάποια αδυναμία, όπου σε θλιπτική παραμόρφωση που κυμαίνεται στο 3% και πραγματοποιείται αστοχία η οποία είναι μη καταστρεπτική αφού έχει τη μορφή πτυχώσεων (kink bands) [8].

### 2.3.3.2. Δομή πολυμερικών ινών

Η δομή των πολυμερικών ινών είναι η αιτία που παρουσιάζουν υψηλές τιμές στις μηχανικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα οι ίνες Kevlar αποτελούνται από πολυμερικές δομικές αλυσίδες που δημιουργούν ένα πλέγμα, πολύ σταθερό και υπό την μορφή ταινίας (Σχήμα 9) [8].



**Σχήμα 9:** Δομή πολυμερικών ινών [8]

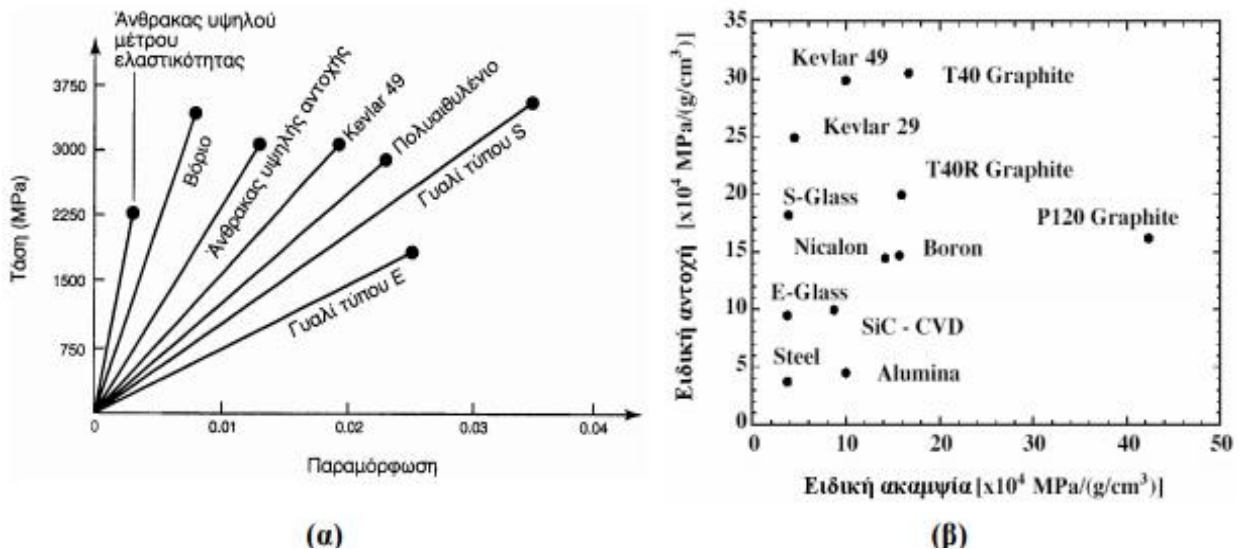
### 2.3.4. Ενδεικτικά υλικά ινώδους ενίσχυσης

Στη συνέχεια παρατίθενται πίνακες με τη συνοπτική καταγραφή χαρακτηριστικών υλικών ινώδους ενίσχυσης και την αντοχή που παρουσιάζουν στον Εφελκυσμό.

**Πίνακας 8:** Ενδεικτικά Υλικά ινώδους ενίσχυσης και η αντοχή αυτών σε εφελκυσμό [25]

Υλικό	Αντοχή εφελκυσμού (GPa)
<b>Βελόνες</b>	
Γραφίτης	20
Καρβίδιο του πυριτίου	20
Νιτρίδιο του πυριτίου	14
Αλούμινα	14-18
<b>Ίνες</b>	
Αραμίδιο (Kevlar-49)	3.5
E-Glass	3.5
Άνθρακας	1.5-5.5
Αλούμινα	2.1
Καρβίδιο του πυριτίου	3.9
<b>Μεταλλικά Σύρματα</b>	
Χάλυβας υψηλών αντοχών	4.1
Μολυβδένιο	1.4
Βολφράμιο	4.3

Έπειτα ακολουθεί η σύγκριση ως προς την ειδική αντοχή και ειδική ακαμψία των ενισχυτικών ινών.



**Διάγραμμα 2:** (α) Χαρακτηριστικές καμπύλες  $\sigma$ - $\epsilon$  , (β) Συσχετισμός ειδική αντοχής και ειδικής ακαμψίας για διάφορα υλικά ενισχυτικών ινών [9]

Στην συνέχεια ακολουθούν οι Πίνακες 9 και 10 όπου διακρίνεται η θερμική ευστάθεια ινών και η παραμόρφωση θραύσης ινών αντίστοιχα.

**Πίνακας 9:** Θερμική ευστάθεια ινών [9]

Ίνα	Tmax (° C)
Spectra	150
Kelvar	250
Glass	800
SiC	1000
Alumina	1370
Carbon	2000*

\*Σημείωση: Παρουσία οξυγόνου: Tmax=500°C

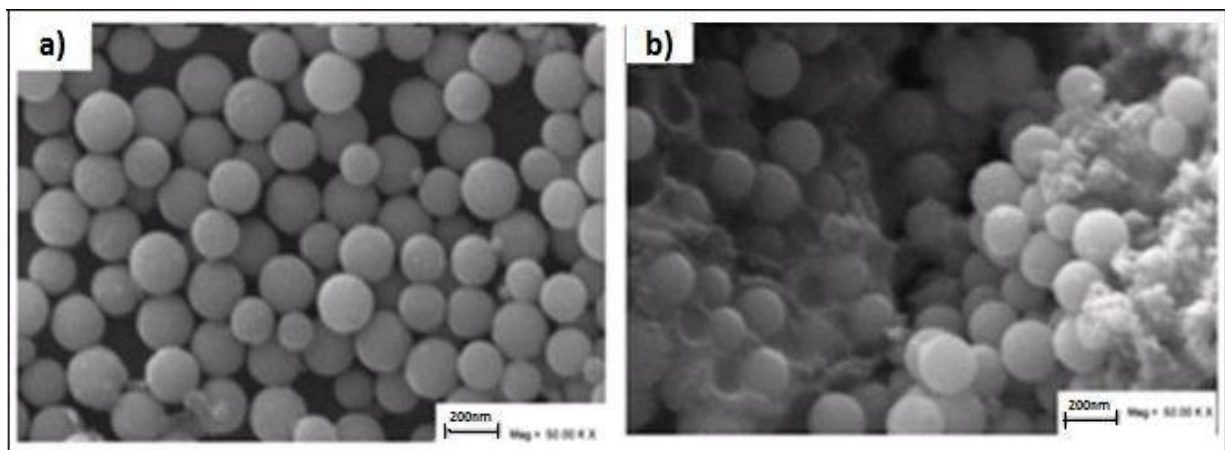
**Πίνακας 10:** Παραμόρφωση θραύσης ινών [9]

Ίνα	Παραμόρφωση θραύσης (%)
Kelvar	3-4
Glass	2
Carbon	1
Ceramic	<1

#### 2.4. ΤΥΠΟΙ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΩΝ ΣΤΑ ΚΟΚΚΩΔΗ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Τα εγκλείσματα είναι τα σωματίδια που χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση κοκκωδών σύνθετων υλικών. Τα εγκλείσματα ταξινομούνται σύμφωνα με το υλικό, τη γεωμετρία και το σχήμα. Τα σωματίδια ενίσχυσης διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, οι οποίες έχουν δημιουργηθεί σύμφωνα με το υλικό και είναι τα οργανικά και τα ανόργανα σωματίδια ενίσχυσης. Στην πρώτη κατηγορία, τα ανόργανα σωματίδια, ανήκουν τα οξειδία ( $Al_2O_3$ ), τα νιτρίδια ( $Si^3N^4$ ), τα ορυκτά και τα στοιχεία (τάλκης, το πυρίτιο, ο χαλκός κ.ά.). Στην δεύτερη κατηγορία, τα οργανικά σωματίδια ανήκουν τα καρβίδια ( $SiC$ ,  $B^4C$ ), αλλά και διάφορα υλικά (ελαιοπυρήνας, καρποί κ.ά.). Όμως, υπάρχουν και τα σύνθετα υλικά που χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά της μήτρας και έχουν τη μορφή κόκκων. Τέτοια υλικά είναι η πυρίτια ( $SiO^2$ ) και το carbon black [4].

Σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν γίνεται κατανοητό ότι υπάρχουν πολλές επιλογές για το συνδυασμό της μήτρας και του ενισχυτικού υλικού και κάθε συνδυασμός επιλέγεται σύμφωνα με την εφαρμογή που θα χρησιμοποιηθεί [4].



**Εικόνα 6:** Σφαιρικά σωματίδια πυριτίας,  $SiO^2$ , διαμέτρου 90-100 nm, με τις μεθόδους α) SEM και β) TEM [26].

Υπάρχουν τέσσερις κατηγορίες κοκκωδών σύνθετων υλικών και είναι οι ακόλουθες [4], [9]:

Ø *Υλικά μεταλλικού εγκλείσματος σε μεταλλική μήτρα:*

Τα υλικά μεταλλικού εγκλείσματος δεν ανήκουν στην κατηγορία των κραμάτων. Η μορφή των εγκλεισμάτων μέσα στην μήτρα είναι όπως και μέσα στα κράματα, δηλαδή σε μορφή κόκκων. Η ύπαρξη κόκκων δίνει την δυνατότητα τα υλικά να κατεργάζονται στις εργαλειομηχανές. Επιπλέον, πολλά από τα μέταλλα παράλο που παρουσιάζουν πολύτιμες ιδιότητες, έχουν ως βασικό μειονέκτημα να είναι εύθραυστα σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος (χρώμιο, βολφράμιο, μολυβδαίνιο κτλ.) με συνέπεια να προτιμούνται μέταλλα με όγκιμη συμπεριφορά στην θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σημειώνεται ότι το υλικό που κατασκευάζεται είναι όγκιμο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος όμως διαθέτει κάποιες ιδιότητες του εύθραυστου εγκλείσματος.

Ø *Υλικά μη μεταλλικού εγκλείσματος σε μεταλλική μήτρα:*

Τα υλικά μη μεταλλικού εγκλείσματος ονομάζονται κεραμομέταλλα και διακρίνονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη είναι τα κεραμομέταλλα με κόκκους οξειδίου και η δεύτερη κατηγορία τα κεραμομέταλλα με κόκκους καρβιδίου. Κάθε κατηγορία χρησιμοποιείται για συγκεκριμένες εφαρμογές αφού παρουσιάζουν συγκεκριμένες μηχανικές ιδιότητες καθώς και συγκεκριμένη αντοχή στην οξείδωση και στη διάβρωση.

Ø *Υλικά μη μεταλλικού εγκλείσματος σε μη μεταλλική μήτρα:*

Τα υλικά μη μεταλλικού εγκλείσματος μπορεί να είναι διάφορα όπως γυαλί, πέτρες κ.ά. τα οποία δημιουργούν ένα σύνθετο υλικό με ιδιότητες οι οποίες επηρεάζονται από το υλικό της μήτρας και του εγκλείσματος. Για παράδειγμα, το σκυρόδεμα αποτελείται από κόκκους άμμου και πέτρας που συνδυάζονται με τσιμέντο και νερό τα οποία με τη χημική αντίδραση δίνουν το τελικό προϊόν. Η αντοχή του σκυροδέματος εξαρτάται από τους κόκκους της πέτρας αλλά και το είδος του τσιμέντου που χρησιμοποιείται.

Ø *Υλικά μεταλλικού εγκλείσματος σε μη μεταλλική μήτρα:*

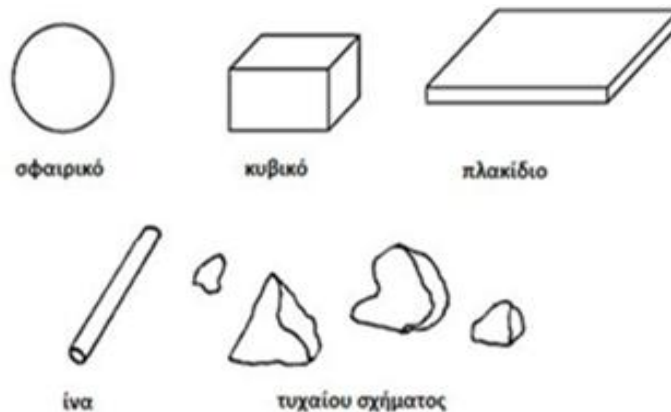
Τα υλικά μεταλλικού εγκλείσματος που χρησιμοποιούνται σε μη μεταλλικές μήτρες έχουν σκοπό την βελτίωση της θερμικής αγωγιμότητας, την αύξηση του συντελεστή θερμικής διαστολής και τη μείωση της φθοράς της μήτρας. Αρά το αποτέλεσμα είναι ένα σύνθετο υλικό ισχυρό, ανθεκτικό και με δυνατότητα να άγει τη θερμότητα και τον ηλεκτρισμό.

**Πίνακας 11:** Παραδείγματα - Εφαρμογές των κυριότερων κοκκωδών σύνθετων υλικών [2]

Μήτρα	Ενίσχυση	Εφαρμογές
Ag	CdO	Ηλεκτρικές επαφές υλικών
Al	Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	Πυρηνικοί αντιδραστήρες
Be	BeO	Αεροναυπηγικές και πυρηνικές εφαρμογές
Co	ThO <sup>2</sup> , Y <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	Μαγνητικό υλικό αντοχής σε ερπυσμό
Ni-20% Cr	ThO <sub>2</sub>	Μέρη κινητήρων μηχανών
Pb	PbO	Πλέγματα μπαταριών
Pt	ThO <sup>2</sup>	Νήματα, μέρη ηλεκτρικών συσκευών
W	ThO <sup>2</sup> , ZrO <sup>2</sup>	Νήματα, θερμαντικά σώματα
Co	WC	Αντιτριβικές εφαρμογές, κοπτικά εργαλεία

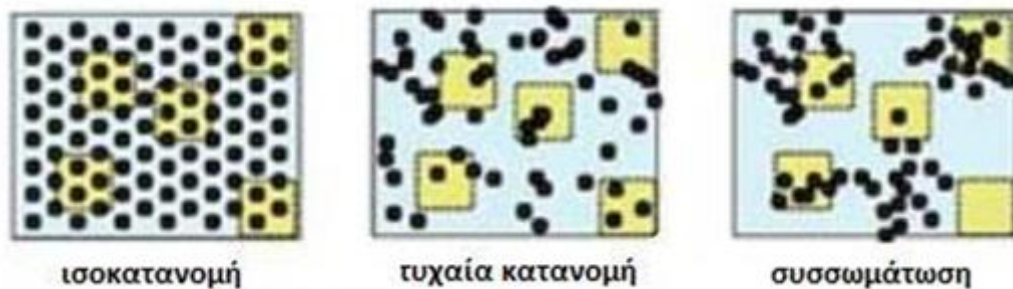
Με την επιλογή του κατάλληλου εγκλείσματος τα σύνθετα υλικά μπορούν να αποκτήσουν καλύτερες οπτικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές και μηχανικές ιδιότητες. Οι κόκκοι πρέπει να έχουν ομοιόμορφο μέγεθος σε όλες τις διευθύνσεις και να είναι ομοιογενώς κατανομημένοι διαμέσου της μήτρας με στόχο η ενίσχυση να έχει τα καλύτερα αποτελέσματα.

Επιπλέον, τα σωματίδια έχουν διάμετρο που κυμαίνεται από μερικά nm έως 100 μm. Το σχήμα των κόκκων μπορεί να είναι σφαιρικό, κυβικό, ελλειψοειδές, δισκοειδές, σε μορφή πλακιδίων και ινών, καθώς και τυχαίου σχήματος [45].



**Σχήμα 10:** Σχηματική αναπαράσταση σχήματος κόκκων [34]

Επίσης, ο προσανατολισμός των κόκκων μπορεί να έχει τυχαία ή συγκεκριμένη κατανομή. Ακόμα, το κλάσμα όγκου των δύο φάσεων έχει τη δυνατότητα να επηρεάσει τις ιδιότητες που παρουσιάζει το τελικό προϊόν.



**Σχήμα 11:** Κατανομή και προσανατολισμός σωματιδίων στα κοκκώδη σύνθετα υλικά [4]

Οι βασικές ιδιότητες των κόκκων είναι οι ακόλουθες [4]:

- Διακρίνονται για τις ισοτροπικές ιδιότητες
- Διακρίνεται αύξηση του μέτρου ελαστικότητας της μήτρας
- Διακρίνεται μείωση της διαπερατότητας της μήτρας
- Διακρίνεται μείωση της ολκιμότητας της μήτρας
- Διακρίνεται μεγαλύτερη αντοχή σε κατεργασίες όπως είναι ο εφελκυσμός, θλίψη και διάτμηση
- Αυξάνουν την δυνατότητα κατεργασίας του υλικού
- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλος πλήθος παρασκευών.

## 3. ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΪΛΙΚΑ

### 3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η νανοτεχνολογία είναι η επιστήμη η οποία ασχολείται με τη μελέτη της ύλης σε ατομικές, μοριακές και υπερμοριακές διαστάσεις [27]. Όπως έχει προαναφερθεί η έννοια της νανοτεχνολογίας δόθηκε από τον Feynman Richard το 1959 κατά τη διάρκεια μιας ομιλίας που έδωσε σε μία ετήσια συγκέντρωση της Αμερικανικής Ένωσης Φυσικών (Feynman, 1961). Ο Feynman έκανε χρήση μηχανικών εργαλείων για την κατασκευή μικρότερων εργαλείων και με αυτά τα εργαλεία κατασκεύασε μικρότερα εργαλεία και την διαδικασία την επανέλαβε έως ότου κατασκευάσει εργαλεία ατομικής κλίμακας. Αποτέλεσμα αυτού ήταν η κατασκευή μιας πυραμίδας η οποία κατέληξε ότι θα μπορούν να κατασκευαστούν οι νανομηχανές και οι νανοσυσκευές οι οποίες θα χρησιμοποιούνται με στόχο την ανάπτυξη μικροσκοπικών οργάνων και μεταποιητικών εργαλείων με ατομική ακρίβεια [28].

Ωστόσο, η νανοτεχνολογία ως τεκμηριωμένος όρος χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Norio Taniguchi το 1974. Η νανοτεχνολογία έδωσε και συνεχίζει να δίνει τη δυνατότητα κατασκευής νέων υλικών, συστημάτων και συσκευών που θα δουλεύουν σε κλίμα που θα κυμαίνεται από έως 100nm ( $10^{-9}$ m) [27]. Με το πέρασμα των χρόνων η νανοτεχνολογία θεωρείται ότι αποτελεί την νέα βιομηχανική επανάσταση καθώς είναι η εξέλιξη των ενισχυμένων νανοϋλικών. Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια το επιστημονικό ενδιαφέρον είναι μεγάλο και οι επενδύσεις για ανάπτυξη της επιστήμης αυτής είναι σημαντικές [24].

Οι παράγοντες που επηρεάζουν θετικά την εξέλιξη των νανοϋλικών είναι ότι στη νανοκλίμακα, οι ιδιότητες (φυσικές, χημικές και βιολογικές) των υλικών διαφέρουν σημαντικά συγκρινόμενες με τις ιδιότητες των ίδιων υλικών στον μακρόκοσμο. Λόγω της μεγάλης επιφάνειας επαφής που έχουν τα νανოსωματίδια επηρεάζεται άμεσα η κινητικότητά τους καθώς και οι προαναφερόμενες ιδιότητες που με την σειρά τους το υλικό παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά. Συμπερασματικά λοιπόν, η κλίμακα αυτή έχει τη δυνατότητα να διαφοροποιούνται οι θεμελιώδεις ιδιότητες των υλικών χωρίς όμως να αλλάζει η χημική τους σύσταση [4].

Οι εφαρμογές που προκύπτουν από τη νανοτεχνολογία ασχολούνται επιπλέον και με ένα μεγάλο φάσμα επιστημών και οι συνηθέστερες είναι οι ακόλουθες [24]:

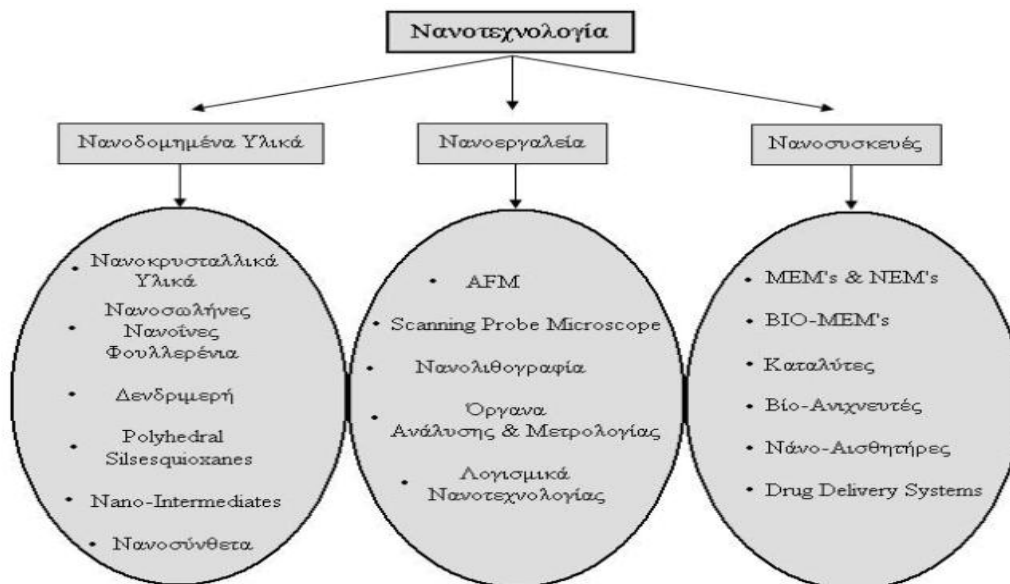
- Οργανική χημεία
- Μοριακή βιολογία
- Βιοϊατρική
- Ηλεκτρονική
- Πληροφορική
- Επιστήμη των υλικών

Αρά γίνεται κατανοητό ότι η νανοτεχνολογία είναι μια επιστήμη που δεν μπορεί να θεωρηθεί ανεξάρτητη αλλά ανήκει σε ένα σύνολο επιστημών που ασχολείται με μεγάλες τεχνολογικές καινοτομίες. Η νανοτεχνολογία παρουσιάζει μεγάλες δυνατότητες στο να καλύψει το κενό που έχει δημιουργηθεί στην κατανομή της ύλης [4].

Τα υλικά που έστω η μία διάσταση βρίσκεται στη νανοκλίμακα ονομάζονται νανοϋλικά και οι δομές νανοδομές. Οι βασικοί σταθμοί της νανοτεχνολογίας είναι η ανακάλυψη των δομών άνθρακα σε μορφή σφαίρας και σε μορφή νανωσωλήνων, που το κάθε ένα παρουσιάζει ιδιαίτερες ιδιότητες. Οι δομές άνθρακα σε μορφή σφαίρας ονομάζονται

και φουλερένια, ανακαλύφθηκαν από τους Harry Kroto, Richard Smalley και Robert Curl το 1985. Ωστόσο, ο όρος της νανοτεχνολογίας χρησιμοποιήθηκε μετά από κάποια χρόνια σε σχετικές εργασίες με σωληνές γραφενίου (νανοσωληνές άνθρακα CNTs), οι οποίες έθεταν νέες προτάσεις εφαρμογής σε ηλεκτρονικές συσκευές στη νανοκλίμακα [29].

Επιπλέον, αναπτύχθηκαν και τα νανοεργαλεία όπου χρησιμοποιούνται με στόχο να διαχειριστούν είτε ζητήματα νανοκλίμακας, είτε ζητήματα σε ατομικό επίπεδο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η εφεύρεση Scanning Tunneling Microscope (STM, μικροσκοπία σήραγγα) και του Μικροσκοπίου Ατομικής Δύναμης (AFM) που έδωσε την απεικόνιση μεμονωμένων ατόμων και δεσμών. Η χρήση της έγινε το 1989 με επιτυχία και πραγματοποιήθηκε χειραγώγηση μεμονωμένων ατόμων. Στα νανοεργαλεία περιλαμβάνονται όργανα ανάλυσης, όργανα μετρολογίας, τεχνικές κατασκευής και λογισμικά για την ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας. Επιπλέον, τα νανοεργαλεία δίνουν λύσεις στην χημική εναπόθεση ατμών, στις ρευστοδυναμικές νανοδιατάξεις και στη λιθογραφία. Ωστόσο, τα νανοεργαλεία υπόσχονται ότι θα βρίσκουν εφαρμογές σε ηλεκτρομηχανικά συστήματα NEMS και MEMS, σε αισθητήρες, σε ολοκληρωμένα κυκλώματα νανοκλίμακας (nanosensors και nanochips) και σε συστήματα μεταφοράς φαρμάκων (drug delivery systems) [4].



**Εικόνα 7:** Τομείς Νανοτεχνολογίας [24]

### 3.2. ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Νανoσύνθετο ορίζεται ένα υλικό όταν αποτελείται από δύο ή και περισσότερες συνιστώσες και τουλάχιστον η μία βρίσκεται σε νανοκλίμακα. Στα νανoσύνθετα κατατάσσονται τα υλικά όπου η μήτρα τους είναι κατασκευασμένη από κάποιο πολυμερές, κεραμικό ή μεταλλικό υλικό ενώ η ενίσχυση είναι νανο-έγκλεισμα δηλαδή βρίσκεται το έγκλεισμα σε νανοδιάσταση [4], [24].

Τα νανο-έγκλεισματα μπορεί να ανήκουν στις εξής κατηγορίες [24]:

- Νάνο-σωματίδια σε μορφή κόκκου, τα οποία είναι μηδενικής διάστασης
- Νάνο-ίνες και νανoσωληνές, τα οποία είναι μίας διάστασης (1D)
- Λεπτά επικαλυπτικά στρώματα (thin film coating, quantum wells) (2D)
- Ενσωματωμένα δίκτυα (embedded networks) και συμπολυμερή τα οποία μπορεί να είναι δύο ή τριών διαστάσεων (3D)



Τα νανοσύνθετα θεωρούνται ότι είναι η βελτιωμένη «έκδοση» των σύνθετων υλικών αφού έχουν τη δυνατότητα να παρέχουν ιδιότητες που τα σύνθετα υλικά δε μπορούν να προσεγγίσουν. Το προτέρημά τους αυτό δίνεται από το έγκλεισμα που περιέχουν και βρίσκεται σε νανοκλίμακα. Σημειώνεται ότι αρκεί το υλικό της μήτρας να ενισχυθεί με μικρή ποσότητα εγκλεισμάτων ενίσχυσης για να έχει βέλτιστες ιδιότητες το σύνθετο υλικό [4], [24].

Όμως οι ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών δεν εξαρτώνται μόνο από τις ιδιότητες που έχουν τα εγκλείσματα αλλά και από τη μορφολογία και τα χαρακτηριστικά της διεπιφάνειας εγκλείσματος-μήτρας. Όπως έχει προαναφερθεί η διεπιφάνεια που έχουν τα νανοσύνθετα υλικά είναι άπειρη αφού η επιφάνεια εγκλεισμάτων - μήτρας είναι τεράστια. Αυτό που θα πρέπει να σημειωθεί είναι ότι στα νανοσύνθετα υλικά και συγκεκριμένα στην νανοκλίμακά τους εμφανίζονται διάφορα φαινόμενα όπως μοριακά, ατομικά και πυρηνικά [4], [24].

### 3.2.1. Πλεονεκτήματα – Μειονεκτήματα νανοσύνθετων υλικών

Όλα τα υλικά σύνθετα και μη παρουσιάζουν πληθώρα πλεονεκτημάτων και μειονεκτημάτων μεταξύ τους. Τα νανοσύνθετα υλικά συγκρινόμενα με τα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν τα ακόλουθα πλεονεκτήματα [30]:

- Βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες
- Υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, μερικές φορές καλύτερη από αυτή των μετάλλων
- Άφλεκτα
- Φιλικότερα προς το περιβάλλον
- Θερμική σταθερότητα
- Χαμηλή πυκνότητα με συνέπεια να προκύπτουν νανοσύνθετα με ειδικές ιδιότητες πολύ υψηλές
- Υψηλή αντοχή σε έντονα τοξικό ή χημικό περιβάλλον, άρα ιδανικά για τη χρήση τους στον ανθρώπινο οργανισμό.
- Περιορισμένη διάχυση μορίων αέρα, διαφόρων αέριων υδρογονανθράκων και μορίων νερού.

Από τα προαναφερόμενα γίνεται κατανοητό ότι τα νανοσύνθετα υλικά παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με τα κοινά σύνθετα υλικά. Όμως παρουσιάζουν και κάποια μειονεκτήματα, τα οποία δεν είναι γενικεύσιμα. Συγκεκριμένα τα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν τα νανοσύνθετα υλικά είναι τα ακόλουθα [30]:

- Τα νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας παρουσιάζουν δυσκολία στην κατασκευή τους. Αυτό οφείλεται στο ότι τα νανο-εγκλείσματα έχουν την τάση να έλκονται μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waals, δημιουργώντας συσσωματώματα. Άρα για την εξασφάλιση των βέλτιστων ιδιοτήτων των νανοσύνθετων υλικών θα πρέπει τα εγκλείσματα να είναι ομοιόμορφα στην μήτρα. Η επίτευξη αυτού απαιτεί διεργασίες χρονοβόρες αλλά και ειδικευμένο εξοπλισμό.

Στην περίπτωση που τα νανο-εγκλείσματα δημιουργούν συσσωματώματα η μηχανική συμπεριφορά των νανοσύνθετων υλικών επηρεάζεται αρνητικά για τους ακόλουθους λόγους [4], [30]:

- Τα νανο-εγκλείσματα δεν έχουν την δυνατότητα να αποδώσουν τις βέλτιστες ιδιότητες, διότι οι διεπιφάνειες είναι υποβαθμισμένες σε σχέση με την κατά βάρος περιεκτικότητα.
- Τα συσσωματώματα παρουσιάζουν χαμηλή πυκνότητα, ακανόνιστη μορφή καθώς δεν έχουν πάντα συμπαγή δομή. Όλα αυτά οδηγούν στην μειωμένη αντοχή θραύσης και δυσκαμψίας.



- Τα συσσωματώματα που παρουσιάζουν πιο συμπαγή δομή έχουν την δυνατότητα να δρουν σα κόκκοι μικρο-κλίμακας με συνέπεια το νανοσύνθετο να εκφυλλίζεται σε μικρο-σύνθετο, με συνέπεια να ξεπερνάται η κατά βάρος περιεκτικότητα (5%) των νανο-εγκλεισμάτων και το κόστος να είναι πολύ υψηλό.

Άρα σύμφωνα με τα προαναφερόμενα γίνεται κατανοητό ότι για να παρέχει το νανοσύνθετο τις βέλτιστες ιδιότητες θα πρέπει να πραγματοποιείται ομοιογενής διασπορά των νανο-εγκλεισμάτων στην μήτρα καθώς και να αποφεύγεται το φαινόμενο της συσσωμάτωσης αυτών. Ωστόσο, για την πλήρη επιτυχία αυτών απαιτούνται χρονοβόρες διαδικασίες και εξειδικευμένος εξοπλισμός με συνέπεια το μεγάλο οικονομικό κόστος. Τα νανοσύνθετα υλικά όμως κατατάσσονται στην κατηγορία των νέων υλικών με συνέπεια να αναπτύσσονται νέοι μέθοδοι με στόχο την διευκόλυνση της κατασκευής τους καθώς και το μειωμένο κόστος [30].

Τα νανοϋλικά παρουσιάζουν μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον όχι μόνο για τις βέλτιστες ιδιότητές τους αλλά και τα αρνητικά αποτελέσματα που μπορούν να έχουν για τον άνθρωπο. Πειραματικές μελέτες πραγματοποιούνται με σκοπό να ανακαλυφθούν πλήρως αν υπάρχουν αρνητικές συνέπειες από την ατομική και μοριακή κλίμακα των νανοσύνθετων, αφού δίνεται η δυνατότητα να εισχωρήσουν στον ανθρώπινο οργανισμό με συνέπεια να δημιουργήσουν ασθένειες, καθώς και να εισχωρήσουν στην φύση με συνέπεια την ρύπανση αυτής. Αρά θα πρέπει να τηρούνται πλήρως οι κανόνες ασφαλείας καθώς και να γίνεται ορθολογική χρήση αυτών των υλικών έχοντας ως στόχο στην βελτίωση της ποιότητας ζωής του ανθρώπου και όχι μόνο το οικονομικό κέρδος. Οι επιστήμονες με την σειρά τους τονίζουν τα προαναφερόμενα δίνοντας έμφαση στους λόγους που κατασκευάζονται τα νανοϋλικά με στόχο να αποφευχθούν οι αρνητικές συνέπειες αλλά και η μη οικονομική εκμετάλλευση [30].

### 3.3. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΝΑΝΟΥΛΙΚΩΝ

Τα νανοϋλικά διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες αυτές είναι οι ακόλουθες [4]:

- Νανουλικά με βάση τον άνθρακα
- Κεραμικά νανοϋλικά

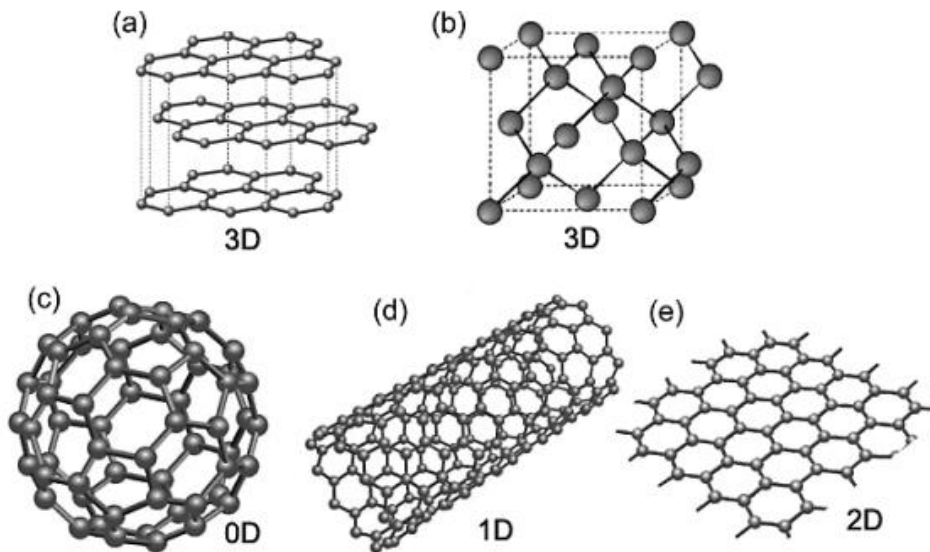
Ωστόσο, οι κατηγορίες αυτές διαχωρίζονται σε υποκατηγορίες, οι οποίες είναι για τα νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα, το γραφένιο και οι νανοσωλήνες άνθρακα ενώ στην κατηγορία των κεραμικών νανοϋλικών, οι υποκατηγορίες είναι το καρβίδιο του πυριτίου και το διοξείδιο του πυριτίου [4]. Στην παρούσα εργασία θα αναλυθεί μόνο η πρώτη κατηγορία, δηλαδή τα νανοϋλικά που έχουν βάση τον άνθρακα διότι το πειραματικό μέρος θα πραγματοποιηθεί βάση αυτών.

#### 3.3.1. Νανοϋλικά με βάση των άνθρακα

Ο άνθρακας είναι αμέταλλο χημικό στοιχείο, συμβολίζεται με το C, ανήκει στην ομάδα IV και στην 2<sup>η</sup> περίοδο του περιοδικού πίνακα, ο ατομικός του αριθμός είναι 6, άρα περιλαμβάνει 6 ηλεκτρόνια γύρω από τον πυρήνα του. Επιπλέον, είναι τετρασθενής και σχηματίζει συνήθως ομοιοπολικούς δεσμούς [31].

Ο άνθρακας παρουσιάζεται στη φύση σε τρισδιάστατη μορφή αλλά έχει τρεις αλλοτροπικές μορφές, οι οποίες είναι το διαμάντι, ο γραφίτης και ο άμορφος άνθρακας. Οι διαφορές των προαναφερόμενων είναι η πολυμορφία που παρουσιάζουν στην διάταξη των ατόμων άνθρακα καθώς και στη φύση των δεσμών μεταξύ τους [30].

Στην συνέχεια ακολουθεί το Σχήμα 12 όπου απεικονίζονται οι διάφορες μορφές άνθρακα. Ωστόσο, στην παρούσα εργασία θα αναλυθούν μόνο δύο τύποι: το γραφένιο και οι νανοσωλήνες άνθρακα.



**Σχήμα 12:** Οι διάφορες μορφές του άνθρακα: a) γραφίτης, b) διαμάντι, c) φουλερένιο, d) νανοσωλήνας άνθρακα και e) γραφένιο [32]

### 3.3.1.1. Γραφένιο

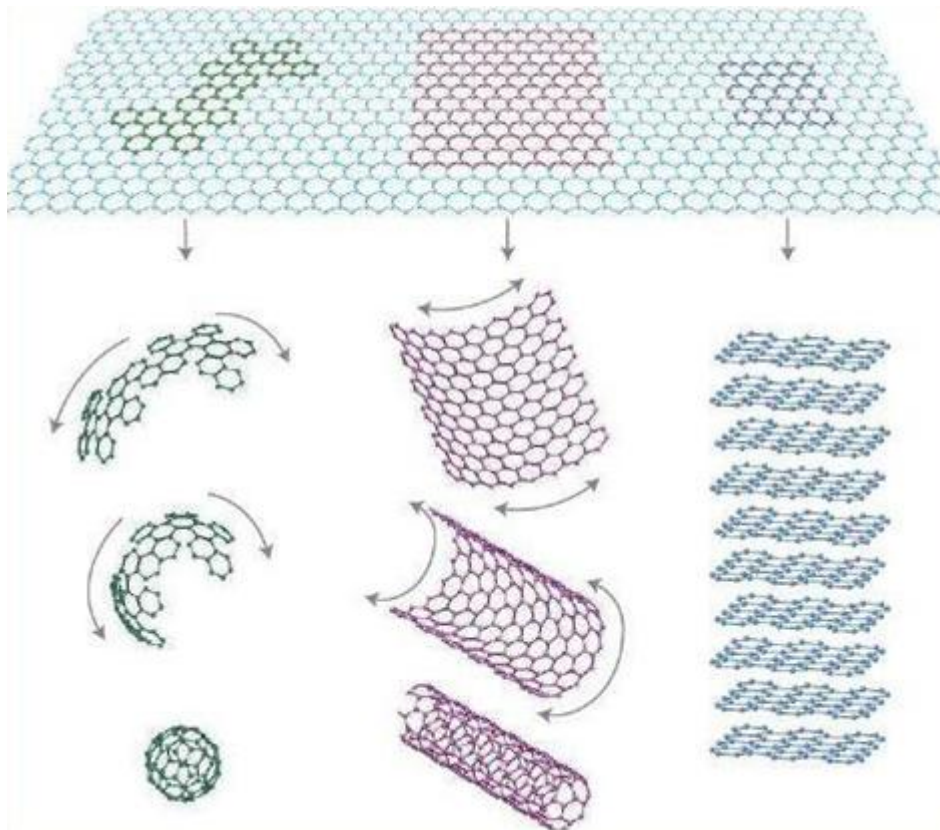
Το γραφένιο (graphen) όπως προαναφέρθηκε είναι μια κρυσταλλική αλλοτροπική μορφή άνθρακα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το γραφένιο είναι το πιο ισχυρό υλικό μέχρι και σήμερα και αυτό οφείλεται στην δομή του. Συγκεκριμένα το γραφένιο αποτελείται από ένα δυσδιάστατο πλέγμα (2D) ατόμων άνθρακα, που είναι διευθετημένα σε κυψελοειδή διάταξη (Σχήμα 13).



**Σχήμα 13:** Δομή γραφενίου [31]

Το γραφένιο σύμφωνα με τις πειραματικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί μπορεί να περιγραφεί και ως ένα στρώμα ατόμων άνθρακα το οποίο έχει πάχος που κυμαίνεται από 0,33 έως 1,6 nm και λόγο μήκους προς διάμετρο που ξεπερνά το 10000 [33 - 36]. Σύμφωνα με την Μητρούση (2014), το γραφένιο θεωρείται ως το δομικό υλικό που απαρτίζει τον γραφίτη (3D), το πολυστρωματικό γραφένιο (3D), τους νανοσωλήνες άνθρακα

(carbon nanotubes-1D) και το φουλερένιο (0D). Όλα τα προαναφερόμενα κατατάσσονται στις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα [4].



**Σχήμα 14:** Δυσδιάστατη δομή γραφενίου. Φουλερενίου (0D), νανοσωλήνων (1D) ή να δημιουργήσει στοιβάδες για την 3D δομή του γραφίτη [37]

Πραγματοποιώντας μια σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση, το 1987 εμφανίζεται ο όρος γραφένιο με στόχο να περιγραφεί μια στρώση γραφίτη η οποία βρίσκεται στο εσωτερικό πολλών φύλλων γραφίτη. Ωστόσο, ο όρος γραφένιο χρησιμοποιήθηκε για τις αρχικές περιγραφές των νανοσωλήνων άνθρακα. Το 1999 ο Ruoff και οι συνεργάτες του κατάφεραν να αποφλοιώσουν το γραφίτη και εισέπραξαν μια πολύστρωτη δομή, η οποία αποτελούνταν από πολλές στρώσεις γραφενίου. Όμως η απομόνωση της στρώσης του γραφενίου πραγματοποιήθηκε μετά από χρόνια και συγκεκριμένα το 2004 στο Πανεπιστήμιο του Manchester από τους Andre K. Geim και Konstantin S. Novoselov όπου η απομόνωση της στρώσης πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο του μικρομηχανικού σχισμού [35],[38]. Η ανακάλυψη αυτή βραβεύτηκε από την Σουηδική Ακαδημία με το Νόμπελ Φυσικής το 2010.

Το υψηλής ποιότητας γραφένιο πλεονεκτεί στα εξής χαρακτηριστικά, είναι ισχυρό, σχεδόν διαφανές, ελαφρύ καθώς και καλός αγωγός θερμότητας παρουσιάζοντας αγωγιμότητα παρόμοια με αυτήν του χαλκού. Επιπλέον, παρουσιάζει μοναδικές ιδιότητες όταν υπάρχει αλληλεπίδραση αυτού με άλλα υλικά καθώς και με το φως [4].

Η ενεργειακή συμπεριφορά του γραφενίου είναι μηδενικού ενεργειακού χάσματος ημιαγωγός με συνέπεια οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες να είναι εξαιρετικές. Σύμφωνα με μελέτες η ηλεκτρική αγωγιμότητα του γραφενίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος κυμαίνεται στα  $15000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Επιπλέον, παρουσιάζει πολύ καλές θερμικές ιδιότητες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ότι η υψηλή θερμική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πλησιάζει τα  $5 \times 10^3 \text{ W/mK}$ . Όσον αφορά τα φύλλα γραφενίου παρουσιάζουν ηλεκτρική αντίσταση που κυμαίνεται στα  $10^{-6} \text{ } \Omega\text{cm}$  [39].

Όμως το γραφένιο δε χαρακτηρίζεται μόνο για τις καλές ηλεκτρικές και θερμικές

ιδιότητες αλλά και για τις καλές μηχανικές ιδιότητες. Θεωρείται από τα πιο ισχυρά και δύσκαμπτα υλικά και αυτό οφείλεται στην καλή ποιότητα κρυστάλλων που έχει. Τα βασικά χαρακτηριστικά που επιβεβαιώνουν τις καλές μηχανικές ιδιότητες είναι η αντοχή θραύσης που είναι και το μέτρο ελαστικότητας που είναι 1TPa [40].

Άρα σύμφωνα με όσα προαναφέρθηκαν γίνεται κατανοητό ότι το γραφένιο θεωρείται κατάλληλο για πολλές εφαρμογές στον τομέα των νανοσύνθετων υλικών. Σύμφωνα με μελέτες η χρήση του ως μέσο ενίσχυσης σε πολυμερικές μήτρες βελτιώνει πραγματικά τις ιδιότητες (μηχανικές και ηλεκτρικές) του νανοσύνθετου υλικού [4], [31].

Το γραφένιο διακρίνεται σύμφωνα με τον αριθμό των στρώσεων, δηλαδή διακρίνεται σε γραφένιο μονού στρώματος και σε πολυστρωματικό γραφένιο. Η διαφορά των στρώσεων διακρίνεται στην δομή όπου το γραφένιο με μία στρώση αποτελείται από δυσδιάστατο πλέγμα ατόμων άνθρακα τα οποία είναι χωροθετημένα σε κυψελοειδή διάταξη ενώ το πολυστρωματικό γραφένιο αποτελείται από τρισδιάστατη δομή η οποία οφείλεται στο πλέγμα που έχει κάθε στρώση. Σε όποια μορφή και αν χρησιμοποιείται είτε μονού στρώματος είτε πολυστρωματικό το γραφένιο παρουσιάζει καλή αγωγιμότητα, μεγάλη επιφάνεια επαφής και χαμηλό κόστος.

Το πολυχρωματικό γραφένιο (graphene nanoplatelets, GNPs) μπορεί να αποτελείται από φύλλα των 2 έως και 100 τεμαχίων και το εμβαδόν της επιφάνειας είναι περίπου 1nm x 100nm. Σημειώνεται ότι το πολυστρωματικό γραφένιο παρουσιάζει μια ιδιομορφία στον τρόπο δόμησης αφού τα φύλλα δεν στοιχίζονται. Για την ανάλυση των στρώσεων του γραφενίου χρησιμοποιείται είτε ηλεκτρικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), είτε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διερχόμενης δέσμης (TEM). Όμως για την μέτρηση του πάχους κάθε στρώσης χρησιμοποιείται η μέθοδος της φασματοσκοπίας Raman [35], [41].

Τα βασικά πλεονεκτήματα που παρουσιάζει το πολυστρωματικό γραφένιο είναι η υψηλή θερμική αγωγιμότητα η οποία είναι περίπου 3000W/mK, η υψηλή αγωγιμότητα η οποία είναι περίπου  $10^6$ S/m, η χημική ευστάθεια, οι καλές μηχανικές ιδιότητες όπου παρουσιάζει μέτρο ελαστικότητας που φτάνει στο 1 TPa, αντοχή που κυμαίνεται από 10 έως 20 GPa, δυσκαμψία παρουσιάζει στα 300-400 N/m και αντοχή σε θραύση στα 42 N/m [39], [41].

Η παρασκευή του πολυστρωματικού γραφενίου παρουσιάζει ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον με συνέπεια να έχουν αναπτυχθεί διάφοροι μέθοδοι. Οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι είναι οι ακόλουθες [36], [40]:

- *Μηχανική αποφλοιώση (mechanical exfoliation)*: αυτή είναι η πρώτη μέθοδος που αναπτύχθηκε για την αποφλοιώση του γραφενίου, η απόδοσή της είναι μικρή με συνέπεια να την καθιστά ακατάλληλη για την σύνθεση ποσοτήτων γραφενίου. Κατά την πραγματοποίηση της αποφλοιώσης γίνεται είτε χημικό είτε μηχανικό σπάσιμο των ασθενέστερων δεσμών (Van der Waals) με συνέπεια τα στρώματα του γραφενίου να μην έχουν την δυνατότητα να συγκρατούνται μεταξύ τους, απομονώνοντας το γραφένιο από υψηλής καθαρότητας γραφίτη. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται με σκοπό να ελέγχονται οι αριθμοί των παραγόμενων στρωμάτων, να μειώνονται οι ατέλειες και ευελπιστεί στην δυνατότητα παραγωγής γραφενίου για βιομηχανικές εφαρμογές μεγάλης κλίμακας.
- *Χημική εναπόθεση αερίου (chemical vapor deposition, CVD)*: θεωρείται νέα μέθοδος και είναι σαφώς καλύτερη για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων πολυστρωματικού γραφενίου με χαμηλό κόστος. Η πρώτη επιτυχημένη παραγωγή πολυστρωματικού γραφενίου αποτελείται από 35 στρώματα και πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια κάμφορα που ήταν η πηγή του άνθρακα και βρισκόταν πάνω σε ένα έλασμα νικελίου. Η μέθοδος αυτή θεωρείται ως την νέα εποχή στην παραγωγή GNPs παρόλο που παρουσιάζει προβλήματα όπως ο έλεγχος του αριθμού των παραγόμενων στρωμάτων και η ελαχιστοποίηση των αναδιπλώσεών τους. Κατά την διάρκεια της μεθόδου γίνεται χημική εναπόθεση διάφορων αερίων υδρογονανθράκων και διάφορες δομές που εμπεριέχουν άνθρακα. Η θερμική διάσπαση τα μετατρέπει σε ενεργά αντιδρώντα άτομα άνθρακα τα οποία έχουν την

δυνατότητα να εισχωρούν στο υπόβαθρο το οποίο είναι καλυμμένο με μεταλλικούς καταλύτες (Co, Ni ή Cu) όπου διατηρούν συγκεκριμένες συνθήκες με συνέπεια να αναπτύσσονται πάνω τους τα στρώματα γραφενίου. Οι συνθήκες που προτείνονται για τους καταλύτες είναι το κενό Torr και θερμοκρασίας κάτω από 1000°C. Σύμφωνα με πειραματικές μελέτες των τελευταίων χρόνων η μέθοδος της χημική εναπόθεσης αερίου παρουσίασε καλά αποτελέσματα στην παραγωγή γραφενίου με υποστρώματα Si, γυαλί και PDMS, με συνέπεια να μπορεί να λάβει μέρος σε εφαρμογές φωτοβολταϊκών και εύκαμπτων ηλεκτρονικών.

- *Θερμική αποσύνθεση σε υπόστρωμα καρβιδίου του πυριτίου, SiC (thermal decomposition on SiC substrate):* αυτή η μέθοδος είναι η πιο διαδεδομένη για την παραγωγή πολυστρωματικού γραφενίου. Στην ουσία είναι η μέθοδος του πυριτίου με ανόπτηση χρησιμοποιώντας υπερυψηλό κενό (UHV). Κατά την παραγωγή των στρωμάτων γραφενίου πραγματοποιείται θέρμανση του υποστρώματος SiC υπό υπερυψηλό κενό με συνέπεια τα άτομα του άνθρακα να εξαγνίζονται και γίνεται κρυσταλλική ανάπτυξη των ατόμων του άνθρακα. Τα παραγόμενα στρώματα εξαρτώνται από την θερμοκρασία καθώς και τον χρόνο ανόπτησης. Σύμφωνα με πειραματικές μελέτες δίνεται η δυνατότητα για την σύνθεση μερικών στρωμάτων γραφενίου, με θέρμανση του υποστρώματος SiC σε θερμοκρασία που κυμαίνεται περίπου στους 1200°C για 20 min. Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η θερμική αποσύνθεση παρουσιάζει ακόμα αρκετά προβλήματα σε βιομηχανικές εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, όπως ο έλεγχος του αριθμού των στρωμάτων και η σταθερότητα των ηλεκτρονικών και φυσικών ιδιοτήτων του γραφενίου που επηρεάζονται κατά την επεξεργασία. Σημειώνεται ότι έχουν γίνει προσπάθειες με ενθαρρυντικά αποτελέσματα, για σύνθεση μονοστρωματικού και πολυστρωματικού γραφενίου με μεταλλικά υποστρώματα (Ru, Pt, Co, Ni και Ir).

### 3.3.1.2. Νανοσωλήνες άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές σε σχέση με το γραφίτη, το φουλερένιο και το διαμάντι, διότι αποτελούνται από ένα μονοδιάστατο πλέγμα ατόμων άνθρακα και λόγω διαστάσεων που μπορεί να ξεπεράσει το 1000. Οι νανοσωλήνες άνθρακα όπως έχει προαναφερθεί είναι ομόκεντροι κύλινδροι πλέγματος γραφίτη που σε αρκετές περιπτώσεις παρουσιάζουν την μία άκρη του κυλίνδρου καλυμμένη με μία δομή φουλερενίου που όπως έχει προαναφερθεί έχει σχήμα σφαιρικό [4].

Πραγματοποιώντας μια σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση, η αρχή των νανοσωλήνων άνθρακα γίνεται το 1991 από τον Iijima, ο οποίος ανακάλυψε τους πολυφλοϊικούς νανοσωλήνες άνθρακα (Multi Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs) [42]. Ωστόσο το 1994, ο Iijima μαζί με τον Ichihashi κατάφεραν και κατασκεύασαν μονοφλοϊικούς νανοσωλήνες άνθρακα (Single Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs) [43]. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ένα επιστημονικό θέμα αρκετά αμφισβητούμενο και αυτό λόγω των επιστημόνων που έλαβαν μέρος στην διεξαγωγή ερευνών για τους νανοσωλήνες άνθρακα. Ωστόσο, μέχρι σήμερα ο Iijima θεωρείται ότι είχε την πιο εμπειριστατωμένη αναφορά καθώς παρουσίασε το θέμα στην κοινότητα επιστημόνων με την ονομασία «νανοσωλήνες άνθρακα» [24].

Οι νανοσωλήνες άνθρακα διαχωρίζονται σε τρεις κατηγορίες, οι οποίες είναι βασισμένες στο πλήθος των τοιχωμάτων που αποτελούνται. Όμως πραγματοποιείται επιπλέον διαχωρισμός ο οποίος βασίζεται στο διάνυσμα της περιέλιξης του πλέγματος γραφίτη. Οι κατηγορίες που διαχωρίζονται οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι οι ακόλουθες [24]:

- Νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος ή μονοτοιχωματικοί ή και μονοφλοϊκοί. (Single Walled Carbon Nanotubes, SWCNT's): αποτελούνται από ένα μονό πλέγμα γραφίτη
- Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος ή πολυτοιχωματικοί ή

πολυφλοιικοί (Multi Walled Carbon Nanotubes, MWCNT's): αποτελούνται από πολλά πλέγματα γραφίτη

- Νανοσωλήνες άνθρακα διτοιχωματικοί (Double Walled Carbon Nanotubes, DWCNT's): αποτελούνται από δύο πλέγματα γραφίτη.

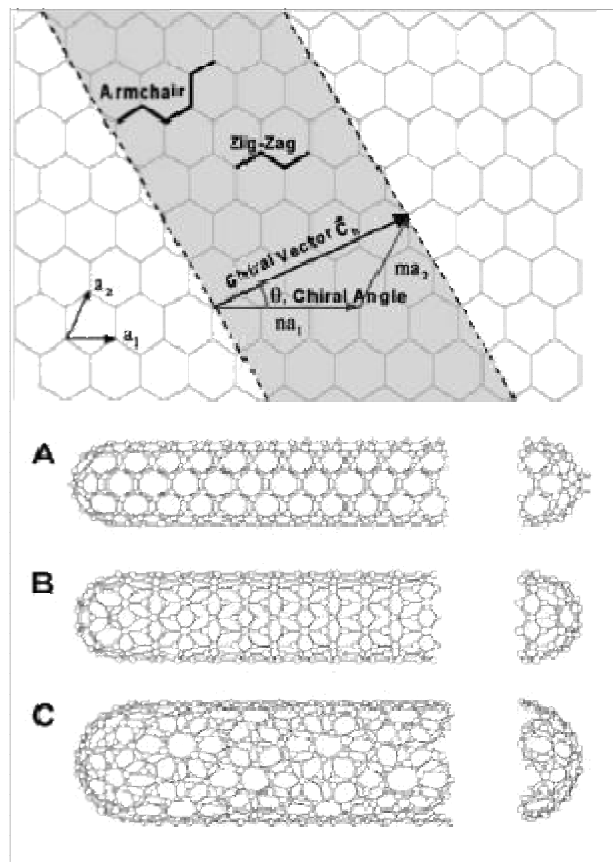
Στη συνέχεια θα πραγματοποιηθεί ανάλυση των κατηγοριών των νανοσωλήνων άνθρακα.

#### ∅ Νανοσωλήνες Άνθρακα Μονού Τοιχώματος (SWCNT's)

Οι διάμετροι διατομής των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος είναι περίπου 1nm και το μήκος του σωλήνα μπορεί να είναι πάρα πολλές φορές μεγαλύτερο ακόμα και μερικών εκατοστών. Ο νανοσωλήνας άνθρακας στην ουσία είναι ένα πλέγμα γραφίτη τυλιγμένο όπου τα άτομα του άνθρακα ενώνονται με αποτέλεσμα να σχηματίζουν έναν κύλινδρο (σωλήνα). Με την βοήθεια των διανυσμάτων chiral vectoro (m,n) περιγράφεται ο τρόπος τύλιξης του πλέγματος. Το m, n δείχνουν τον αριθμό της ομάδας διανυσμάτων κατά μήκος δύο διευθύνσεων του κυψελοειδούς κρυσταλλικού πλέγματος του γραφίτη.

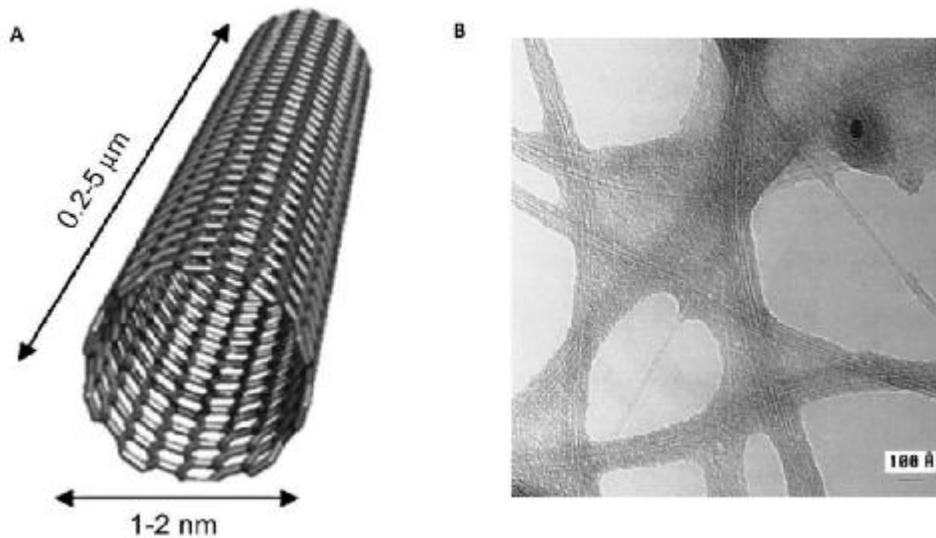
Οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος διαχωρίζονται σύμφωνα με τις ιδιότητες τους σε τρεις περιπτώσεις οι οποίες είναι οι ακόλουθες:

- Για  $m=0$  οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν το όνομα zigzag
- Για  $m=n$  οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν το όνομα armchair
- Για  $m \neq n$  οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν το όνομα chiral και περιγράφονται από το διάνυσμα (m,n).



**Εικόνα 8:** Σχηματικό διάγραμμα του τρόπου τύλιξης του εξαγωνικού πλέγματος γραφίτη για το σχηματισμό νανοσωλήνα άνθρακα, A) armchair, B) zigzag και C) chiral διάταξη [37]

Οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος συγκρινόμενοι με τους νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος παρουσιάζουν πολύ καλές ηλεκτρικές ιδιότητες. Αποτέλεσμα αυτού είναι να θεωρούνται καλοί αγωγοί ηλεκτρισμού και να χρησιμοποιούνται ως υλικά για ηλεκτροκίνητες εφαρμογές, οι οποίες θα παρουσιάζουν υψηλές αποδόσεις σε διαστάσεις νανο – κλίμακας. Το βασικό μειονέκτημα είναι το κόστος του όπου είναι υψηλό αφού οι νανοσωλήνες άνθρακα του εμπορίου ξεπερνούν τα 1000€ το γραμμάριο με συνέπεια να είναι ασύμφοροι για την χρήση τους. Ωστόσο στις μέρες μας το κόστος έχει μειωθεί όχι όμως αρκετά για να δίνεται η δυνατότητα παραγωγής μεγάλης κλίμακας νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος υψηλής καθαρότητας [24],[30].



**Εικόνα 9:** A) δομή και B) εικόνα TEM, νανοσωλήνα άνθρακα μονού τοιχώματος [44]

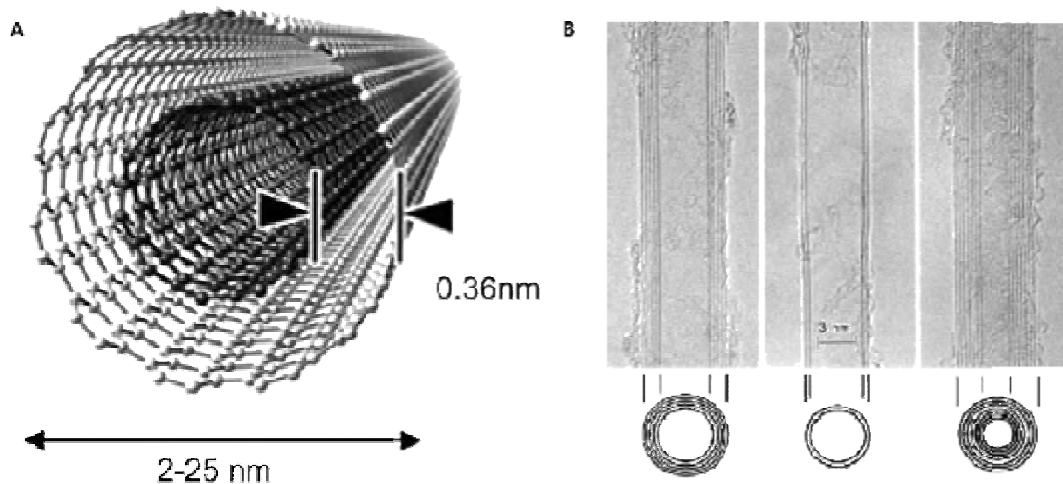
#### Ø *Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (MWCNT's)*

Οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος αποτελούνται από πολλές στρώσεις γραφίτη, όπου τυλίγονται όπως στους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος μόνο που σε αυτή την περίπτωση ο ένας βρίσκεται μέσα στον άλλον. Η δομή αυτών των νανοσωλήνων μπορεί να περιγραφεί είτε με το μοντέλο Russian Dolls (matryoshka dolls) είτε με το μοντέλο Parchment. Με το μοντέλο Russian Dolls οι στρώσεις τυλίγονται σε ομόκεντρους κύκλους ενώ με το μοντέλο Parchment η μια στρώση γραφίτη αρχίζει να τυλίγεται γύρω από τον εαυτό της με συνέπεια να προσομοιώνεται ένα ρολό περιγαμνηής. Μεταξύ των στρώσεων η απόσταση είναι 0.34 nm, η οποία καθορίζεται από τις δυνάμεις των δεσμών Van der Waals που όπως έχει προαναφερθεί συγκρατούν τους νανοσωλήνες μεταξύ τους [4], [24].

#### Ø *Νανοσωλήνες άνθρακα διπλού τοιχώματος (DWCNT's)*

Οι νανοσωλήνες άνθρακα διπλού τοιχώματος παρατηρείται μια κατάσταση που βρίσκεται μεταξύ των νανοσωλήνων άνθρακα μονού και πολλαπλού τοιχώματος. Όμως τα χαρακτηριστικά τους πλησιάζουν σε αυτά του μονού τοιχώματος ιδιαίτερα στις ιδιότητές τους αλλά και στην μορφολογία τους. Συγκεκριμένα οι νανοσωλήνες διπλού τοιχώματος έχουν κοντινές διαστάσεις και γεωμετρία, παρουσιάζουν πολύ καλές ηλεκτρικές ιδιότητες καθώς και πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες ιδιαίτερα σε αντοχή θλίψης και δυσκαμψίας που οφείλεται στην κάμψη. Επιπλέον, οι νανοσωλήνες αυτού του τύπου παρουσιάζουν μεγάλη αντίσταση σε τοξικό και χημικό περιβάλλον με αποτέλεσμα να είναι ένα σημαντικό πλεονέκτημα όταν απαιτείται η τροποποίηση της επιφάνειάς τους για την τοποθέτηση πλευρικών ομάδων. Η προαναφερόμενη διαδικασία καλείται functionalisation και παρατηρείται συνήθως όταν λαμβάνουν χώρα κάτω από τοξικό περιβάλλον με στόχο να βελτιωθεί η πρόσφυση μεταξύ νανοσωλήνων άνθρακα και μήτρας [24], [30].





**Εικόνα 10:** Νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού και διπλού τοιχώματος, (SWCNTs, DWCNT's). A) δομή B) εικόνα TEM M σύμφωνα με τις στρώσεις 5, 2 και 7. [44]

Τονίζεται ότι στην περίπτωση των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος όταν πραγματοποιείται τροποποίηση της επιφάνειας σπάνε οι διπλοί δεσμοί άνθρακα με συνέπεια να δημιουργούνται οπές στην επιφάνεια του νανοσωλήνα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να επηρεάζονται αρνητικά οι μηχανικές και οι ηλεκτρικές ιδιότητες. Στην περίπτωση των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού και διπλού τοιχώματος η δομή επηρεάζεται, δηλαδή αλλάζει, μόνο στο εξωτερικό τοίχωμα.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχει άλλη μια κατηγορία στους νανοσωλήνες άνθρακα που καλείται capped. Σε αυτή την κατηγορία παρατηρείται καμπύλωση στα άκρα δημιουργώντας μια κλειστή διατομή. Γίνεται κατανοητό ότι σε αυτή την περίπτωση η διεπιφάνεια επαφής στα άκρα μειώνεται με συνέπεια να υποβαθμίζονται και οι ιδιότητες του νανοσωλήνα με τη μήτρα, αφού οι εσωτερικοί νανοσωλήνες κατά κάποιον τρόπο απομονώνονται [24].

### 3.3.2.1.1. Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα, όπως έχει προαναφερθεί, χαρακτηρίζονται για τις εξαιρετικές μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες που επιδεικνύουν. Αυτός είναι και ο λόγος που θεωρούνται ιδανικοί σε μια μεγάλη ποικιλία εφαρμογών. Στο σημείο αυτό της πτυχιακής εργασίας θα αναλυθούν οι ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα.

#### Ø Μηχανικές ιδιότητες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι τα πιο σκληρά, ελαφριά και δύσκαμπτα υλικά μέχρι και σήμερα. Αυτά τα χαρακτηριστικά οφείλονται στους ομοιοπολικούς  $sp^2$  δεσμούς των ατόμων άνθρακα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος παρουσιάζουν μέτρο ελαστικότητας περίπου 1TPa, όριο θραύσης που φτάνει τα 500GPa, πυκνότητα που κυμαίνεται 1.1-1.4 g/cm<sup>3</sup> και ειδική αντοχή σε εφελκυσμό που αγγίζει τα 48500Nm/kg. Όμως όταν πραγματοποιούνται υψηλές εφελκυστικές παραμορφώσεις παρατηρείται μόνιμη παραμόρφωση στους νανοσωλήνες, οι οποίες κυμαίνονται από 5% έως και 12% αύξηση της μέγιστης παραμόρφωσης θραύσης. Επιπλέον, οι νανοσωλήνες άνθρακα δεν παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή σε θλίψη και αυτό οφείλεται στην δομή τους αφού έχουν μεγάλο λόγο του Poisson με συνέπεια να αστοχούν σε λυγισμό όταν ασκούνται θλιπτικά, στρεπτικά ή καμπτικά φορτία [24], [31], [45].



#### Ø Ηλεκτρικές ιδιότητες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα, όπως έχει προαναφερθεί είναι καλοί αγωγοί ηλεκτρισμού. Οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται από την δομή και μπορούν να παρουσιάζουν είτε μεταλλική είτε ημιαγωγική συμπεριφορά. Αν οι νανοσωλήνες έχουν δομή armchair τότε παρουσιάζουν μεταλλική συμπεριφορά και είναι τέλειοι αγωγοί ηλεκτρισμού, σε διαφορετική περίπτωση λειτουργούν ως ημιαγωγοί. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων άνθρακα φτάνει τα  $5 \times 10^7$  S/m και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η ειδική αντίσταση κυμαίνεται από  $10^{-8}$  έως  $10^{-7}$  Ωcm. Τονίζεται ότι οι τιμές αυτές είναι ενδεικτικές και κάθε δομή παρουσιάζει διαφορετικές ιδιότητες [24], [31], [45].

#### Ø Θερμικές ιδιότητες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν δείξει κατά τη διάρκεια πειραματικών μελετών ότι παρουσιάζουν εξαιρετικές θερμικές ιδιότητες. Η θερμική τους αγωγιμότητα κυμαίνεται από 1750 έως 6000 W/mK. Επιπλέον, θεωρούνται καλοί μονωτές πλευρικά του άξονα τους [24], [31], [45].

Οι προαναφερόμενες ιδιότητες κάνουν τους νανοσωλήνες άνθρακα υλικά ιδανικά για ενίσχυση στον τομέα των σύνθετων υλικών. Όταν τοποθετούνται μέσα στην μήτρα έχουν την δυνατότητα να βελτιώνουν τις μηχανικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού. Επιπλέον, όταν απαιτείται γίνεται εκμετάλλευση της αγωγιμότητας και του λόγου διαστάσεων με συνέπεια να παρασκευάζονται αγωγή πλαστικά. Στην υψηλή θερμική τους αγωγιμότητα δίνεται έμφαση όταν παρασκευάζονται θερμικά αγωγή συνθέτων υλικών [4].

### 3.3.2.1.2. Μέθοδοι παρασκευής νανοσωλήνων άνθρακα

Η παρασκευή των νανοσωλήνων άνθρακα πραγματοποιείται με διαφόρους μεθόδους οι βασικές είναι οι ακόλουθες [31]:

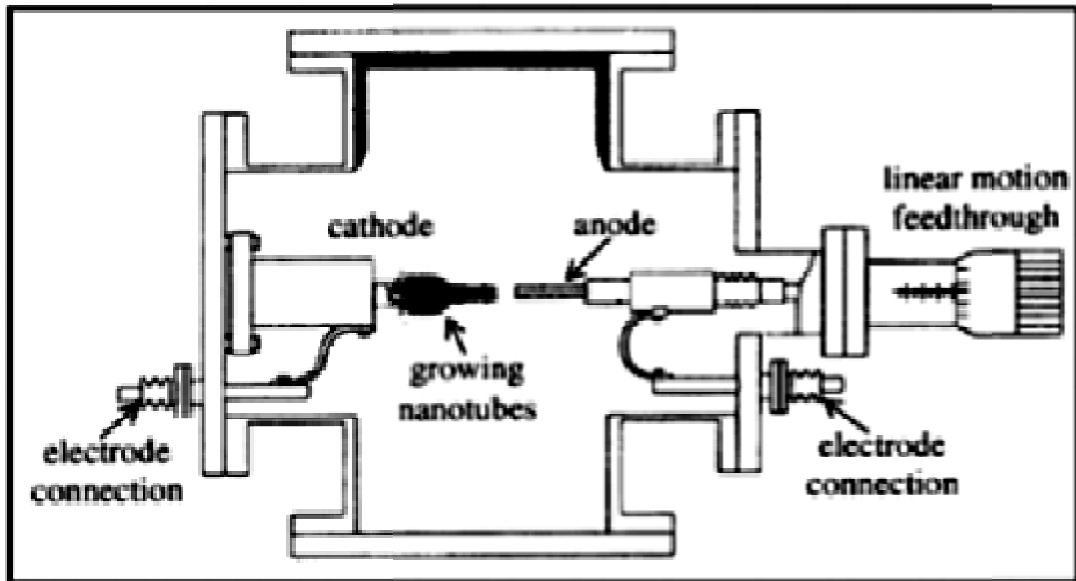
- Τεχνική ηλεκτρική εκκένωση (Electric arc discharge technique)
- Εξάχνωση με δέσμη λέιζερ (Laser ablation method)
- Χημική εναπόθεση αερίου (chemical vapor deposition, CVD)

Στη συνέχεια του Κεφαλαίου θα πραγματοποιηθεί σύντομη περιγραφή των προαναφερόμενων μεθόδων.

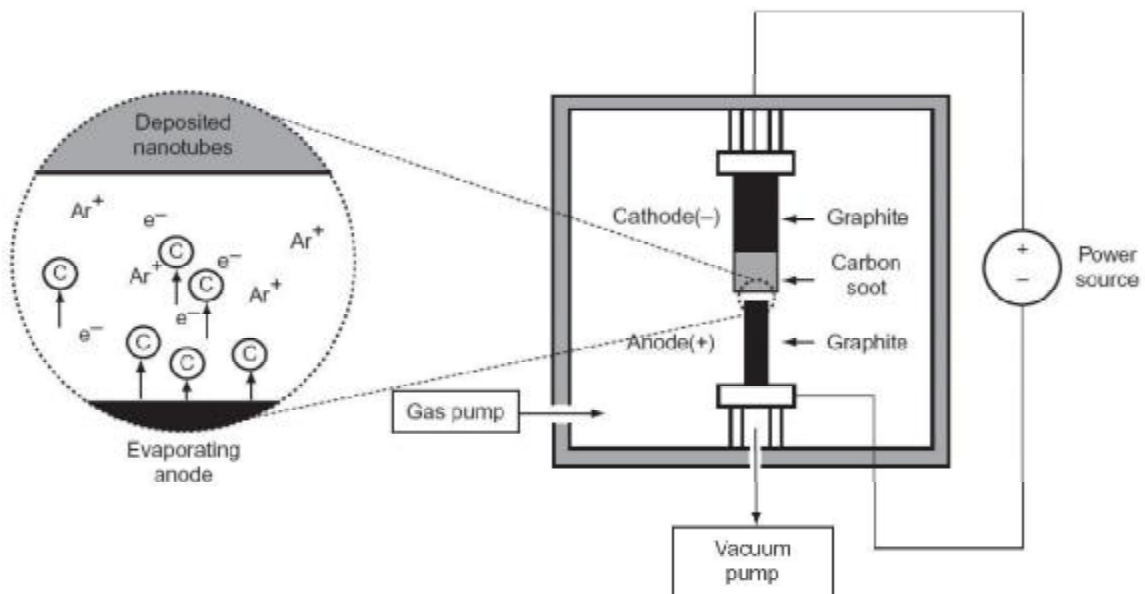
#### Ø Τεχνική ηλεκτρική εκκένωση (Electric arc discharge technique)

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε από τον Iijima το 1991 για την σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται με την βοήθεια δύο ράβδων γραφίτη που το ένα λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο ανόδου και το άλλο ως ηλεκτρόδιο καθόδου. Η απόσταση αυτών των ράβδων είναι περίπου 1mm και τοποθετούνται σε αδρανή ατμόσφαιρα He, με πίεση 500Torr και έχουν διαφορά δυναμικού 20-25V και συνεχές ρεύμα έντασης 50-100A. Με αυτές τις προδιαγραφές πραγματοποιείται η ηλεκτρική εκκένωση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Η θερμοκρασία που επικρατεί κατά την διαδικασία εξάχνωσης των ατόμων άνθρακα από τα ηλεκτρόδια της ανόδου είναι αρκετά υψηλή. Ένα μέρος υλικού κατακάθεται στην κάθοδο όπου είναι και οι νανοσωλήνες άνθρακα.

Για την κατασκευή νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος χρησιμοποιείται κατάλληλο μέταλλο στην άνοδο (Fe, Ni, Co, Y και Mo) που παίζει το ρόλο του καταλύτη. Όμως η διαδικασία έχει σαν μειονέκτημα την διαφορά μεταλλικών στοιχείων και προσμίξεων που είναι τα υποπροϊόντα του υλικού που παράγεται. Για τη βελτίωση του υλικού έχοντας αυξημένη καθαρότητα χρησιμοποιούνται οξέα. Για την κατασκευή νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος δεν χρησιμοποιούνται μέταλλα. Σημειώνεται και ότι σε αυτή την περίπτωση η καθαρότητα δεν παρουσιάζεται σε υψηλά επίπεδα γιατί με τους νανοσωλήνες παράγονται φουλερένια και άμορφος άνθρακας. Αυτός είναι και ο λόγος που πραγματοποιείται η διαδικασία καθαρισμού, όπου η συνηθέστερη είναι η θερμική οξείδωση [24], [45].



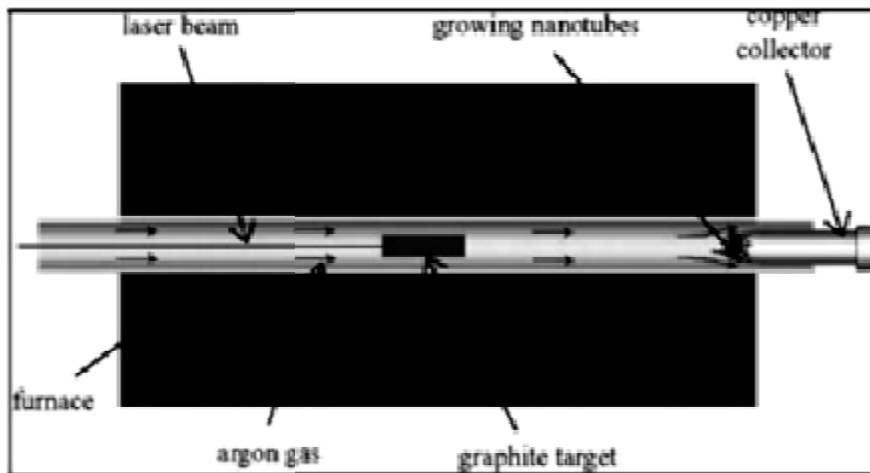
Σχήμα 15: Απεικόνιση τεχνικής ηλεκτρικής εκκένωσης [31].



Σχήμα 16: Απεικόνιση διάταξης μεθόδου ηλεκτρικής εκκένωσης [45]

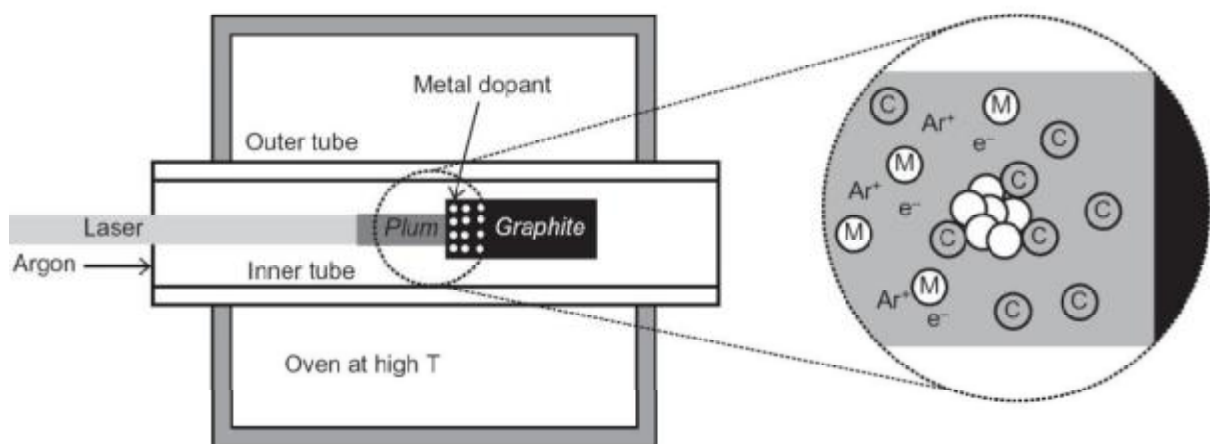
Ø Εξάχνωση με δέσμη λέιζερ (Laser ablation method)

Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει πολλά κοινά με την τεχνική ηλεκτρικής εκκένωσης και δημιουργήθηκε από Smalley και τους συνεργάτες του (1995). Η παραγωγή των νανοσωλήνων άνθρακα πραγματοποιείται με την βοήθεια μιας δέσμης λέιζερ πάνω στον γραφίτη, ο οποίος είναι τοποθετημένος σε ένα σωλήνα χαλαζία όπου αυτός ο σωλήνας με την σειρά του βρίσκεται μέσα σε κλίβανο με θερμοκρασία που κυμαίνεται από 800 έως 1500°C. Στην συνέχεια διέρχεται αργό αέριο μέσα από τον σωλήνα, όπου διατηρεί σταθερή πίεση 500Torr, και μεταφέρει το προϊόν που παράγεται σε ένα συλλέκτη χαλκού ο οποίος είναι υδρόψυκτος [45-46].



**Σχήμα 17:** Απεικόνιση μεθόδου εξάχνωσης με δέσμη λέιζερ [31]

Για την κατασκευή νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος χρησιμοποιείται κατάλληλο μέταλλο στην άνοδο (Co, Ni, Fe και Y) ενώ για την νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος χρησιμοποιείται γραφίτης υψηλής καθαρότητας και κατάλληλων καταλυτών με σκοπό να αποφευχθεί η δημιουργία κλειστών δεσμών (φουλερένια). Το πλεονέκτημα της εξάχνωσης με δέσμη λέιζερ είναι ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα που παράγονται είναι καθαρότητας υψηλού επιπέδου που κυμαίνεται σε ποσοστό της τάξης 70 έως 90%. Το υψηλό ποσοστό καθαρότητας δείχνει την μικρή διασπορά που υπάρχει σε σχέση με τη διάμετρο. Όμως το βασικό μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι ο εξειδικευμένος εξοπλισμός (λέιζερ) καθώς και η ισχύς που απαιτείται για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα έχουν μεγάλο οικονομικό κόστος [24], [31], [45].

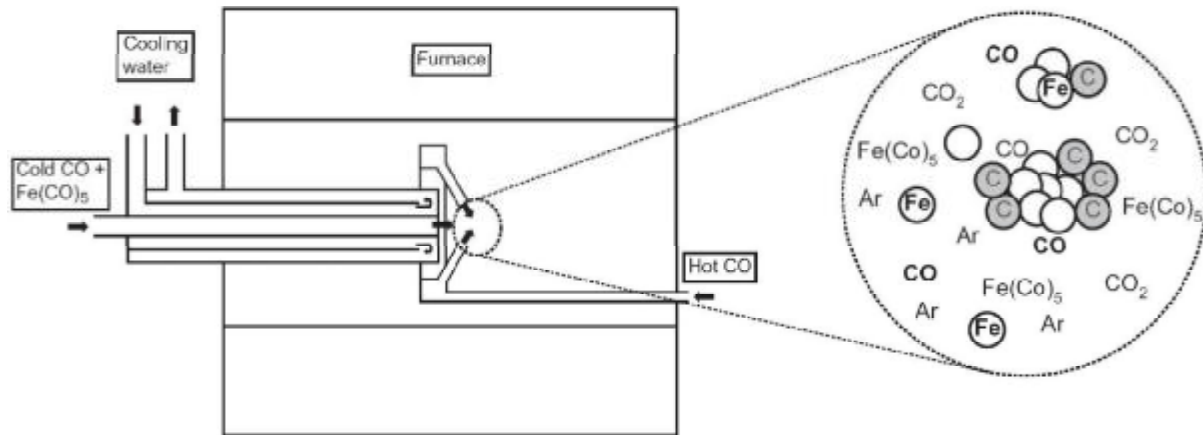


**Σχήμα 18:** Απεικόνιση διάταξης μεθόδου εξάχνωσης με δέσμη λέιζερ [42]

#### Ø Χημική εναπόθεση αερίου (Chemical Vapor Deposition, CVD)

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί την αποσύνθεση υδρογονανθράκων (μεθάνιο, αιθυλένιο κ.ά.) και δομών (μονοξειδίο του άνθρακα), τα οποία περιέχουν άτομα άνθρακα για την δημιουργία νανοσωλήνων άνθρακα. Η διαδικασία πραγματοποιείται με την ροή του αερίου υδρογονάνθρακα για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα μέσα σε ένα φούρνο που θερμαίνονται οι καταλύτες που αποτελούνται από νανοσωματίδια σε θερμοκρασία που κυμαίνεται από 300 έως 1000°C. Συγκεκριμένα για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα

μονού τοιχώματος οι θερμοκρασίες κυμαίνονται από 300 έως 800°C ενώ για νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος από 600-1000°C. Αρχικά γίνεται ένας διαχωρισμός του υδρογονάνθρακα καθώς και ατμοποίηση των ατόμων άνθρακα στα μεταλλικά νανοσωματίδια. Οι νανοσωλήνες άνθρακα δημιουργούνται όταν καθιζάνει ο άνθρακας, από τα μεταλλικά σωματίδια που έχουν ατμοποιηθεί, πάνω στο υπόστρωμα των οξειδίων μετάλλων. Ωστόσο, καθοριστικό ρόλο παίζει η επιλογή των καταλυτών που επηρεάζει την ποιότητα των παραγόμενων νανοσωλήνων [45].



**Σχήμα 19:** Απεικόνιση διάταξης χημικής εναπόθεσης αερίου [45]

Σημειώνεται ότι το πλεονέκτημα της μεθόδου της χημικής εναπόθεσης αερίου δίνει την δυνατότητα αύξησης του ρυθμού παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα. Όμως έχει το μειονέκτημα ότι πραγματοποιείται ταυτόχρονη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα μονού και πολλαπλού τοιχώματος κατά την πραγματοποίηση της εναπόθεσης [4], [24].

## 4. ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΝΑΝΟΥΪΚΩΝ

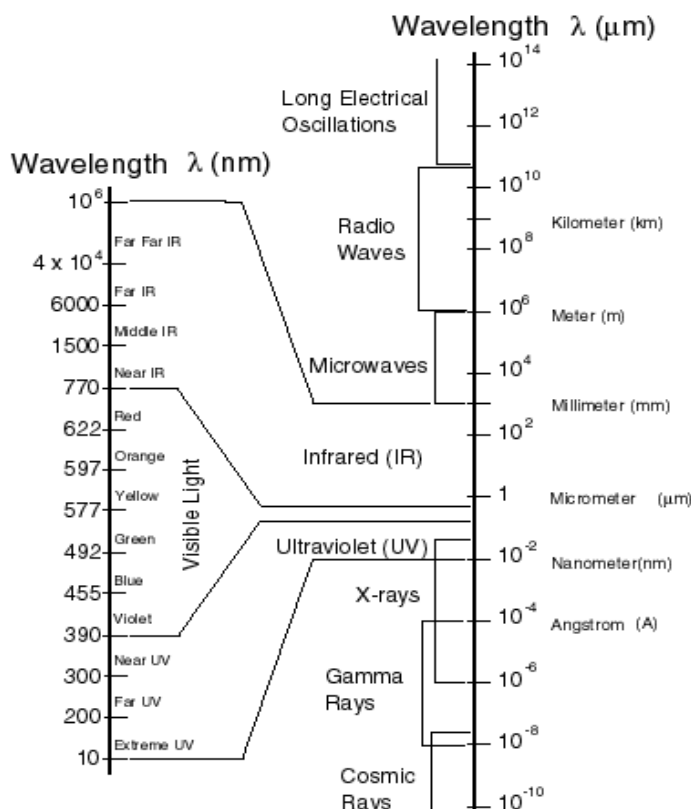
Το μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον για τα νανοϋλικά οδήγησε στη δημιουργία τεχνολογιών με στόχο τον χαρακτηρισμό των νανοδομών τους. Οι βασικές τεχνολογίες είναι οι ακόλουθες [47], [48]:

- Περίθλαση ακτίνων Χ (XDR)
- Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων Χ (XPS)
- Ηλεκτρονικά μικροσκόπια (SEM - TEM)
- Μικροσκοπία ατομικών δυνάμεων (AFM)
- Πυρομετρία διείσδυσης υδράργυρου
- Μέτρηση ειδικής επιφάνειας (BET)

Ωστόσο, στη συνέχεια της παρούσας πτυχιακής εργασίας θα αναπτυχθούν οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται πιο συχνά.

### 4.1. ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (XDR)

Ακτίνες Χ ονομάζεται ένα μέρος ενός ηλεκτρομαγνητικού φάσματος, το οποίο έχει μήκος κύματος που κυμαίνεται στην περιοχή μεταξύ του 10 έως 0.01 nm. Το τμήμα αυτό του φάσματος λαμβάνει χώρο μεταξύ δύο τμημάτων, τα οποία είναι το φάσμα των υπεριωδών ακτινοβολιών και το φάσμα των ακτίνων γ (Σχήμα 20) [49].



Σχήμα 20: Μήκη κύματος διαφόρων ακτινοβολιών [49]

Η διαφορά που υπάρχει μεταξύ των προαναφερόμενων ακτίνων και των ακτίνων X που έχουν το ίδιο μήκος κύματος είναι ο τρόπος παραγωγής. Συγκεκριμένα στην περίπτωση των ακτίνων γ παρατηρείται ότι εκπέμπονται κατά τη μεταστοιχείωση ραδιενεργών ατόμων. Στην περίπτωση των υπεριωδών ακτινοβολιών παρατηρείται ότι είτε ακτινοβολούνται από σώματα με μεγάλες θερμοκρασίες είτε εκπέμπονται από ιονισμένα αέρια. Ενώ στην περίπτωση των ακτίνων X παρατηρείται ότι τις περισσότερες φορές δημιουργούνται κατά την πρόσκρουση κινούμενων ηλεκτρονίων σε κάποιο μεταλλικό σώμα, σημειώνοντας ότι η πρόσκρουση αυτή πραγματοποιείται ταχύτατα. Κατά την πρόσκρουση πραγματοποιείται ακαριαία μεταβολή της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων σε θερμότητα, όμως δεν μετατρέπεται όλο το ποσοστό σε θερμότητα αλλά το 99% με συνέπεια το 1% που απομένει να εκπέμπεται ως ακτίνες X. Σημειώνεται ότι οι ακτίνες X έχουν την δυνατότητα να παραχθούν και δευτερογενώς κατά την πρόσπτωση πρωτογενούς δέσμης σε ένα σώμα [49].

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (XRD) χρησιμοποιείται και για την μελέτη παραμέτρων της δομής ενός νανοϋλικού. Οι συνηθέστεροι παράμετροι που μελετώνται οι πλεγματικές σταθερές, ο προσανατολισμός μονοκρυστάλλων, ο επιθυμητός προσανατολισμός πολυκρυστάλλων, οι ατέλειες κ.ά.. Το πλεονέκτημα που παρέχει η τεχνική περίθλασης ακτίνων X είναι η δυνατότητα που παρέχει για την ταυτοποίηση άγνωστων υλικών [48].

Η συσκευή που χρησιμοποιείται για την «αναγνώριση» της δομής ενός νανοϋλικού αποτελείται από μια πηγή ακτίνων X, όπου η παραγόμενη ακτινοβολία προέρχεται από μία λυχνία είτε χαλκού (Cu) είτε από μολυβδαίνιο (Mo). Επιπλέον, η συσκευή αποτελείται από ένα δειγματοφορέα και έναν ανιχνευτή στερεάς κατάστασης.

Η παραγωγή των ακτίνων X επιτυγχάνεται συνήθως με την βοήθεια της επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων, τα οποία βρίσκονται σε χιλιάδες δεκάδες volt και προσπίπτουν σε στόχο, ο οποίος είναι κατασκευασμένος από κάποιο μεταλλικό υλικό με μεγάλο ατομικό αριθμό. Από τα προαναφερόμενα γίνεται άμεσα κατανοητό ότι τα ηλεκτρόνια κατά την πρόσπτωσή τους στον στόχο πραγματοποιούν επιβράδυνση με συνέπεια να χάνουν ενέργεια η οποία κατ' επέκταση μεταδίδεται στα άτομα του στόχου. Η ενέργεια αυτή είναι ικανή να διεγείρει τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων του ατόμου και να πραγματοποιείται συμπλήρωση αυτών με ηλεκτρόνια υψηλότερης στάθμης. Όλα αυτά οδηγούν στην παραγωγή των χαρακτηριστικών ακτίνων X [48-49],

Σύμφωνα με την Μυστηρίδου (2010) η διαδικασία προετοιμασίας του δείγματος περιλαμβάνει την κονιοποίηση του δείγματος με στόχο τον προσανατολισμό των μικροκρυσταλλικών του δείγματος προς κάθε δυνατή κατεύθυνση. Έτσι διασφαλίζεται η ανάκλαση κατά Bragg της δέσμης από μεγάλο αριθμό μικροκρυσταλλικών. Το δείγμα τοποθετείται πάνω σε ειδικούς υποδοχείς (δειγματοφορέα) από μη κρυσταλλικό υλικό –ώστε να μην επηρεάζει τη μέτρηση- μέσα σε έναν ειδικό θάλαμο και αρχίζει να περιστρέφεται με τη βοήθεια ενός γωνιομέτρου με σταθερό ρυθμό. Κατά την περιστροφή του δείγματος, δημιουργείται συνεχώς καινούρια γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων X [48].

Το μέρος των ακτίνων που περιθλάται συλλέγεται με τη βοήθεια ενός ανιχνευτή και στη συνέχεια αναλύεται με στόχο να δοθεί το φάσμα περίθλασης στην συνδεδεμένη ηλεκτρονική συσκευή, το οποίο αναδεικνύει την κρυσταλλική μορφή του υλικού. Το φαινόμενο της περίθλασης περιγράφεται από τον νόμο του Bragg και δίνεται από την σχέση:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad [4.1]$$

Όπου: n = ακέραιος αριθμός που δηλώνει την τάξη της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας

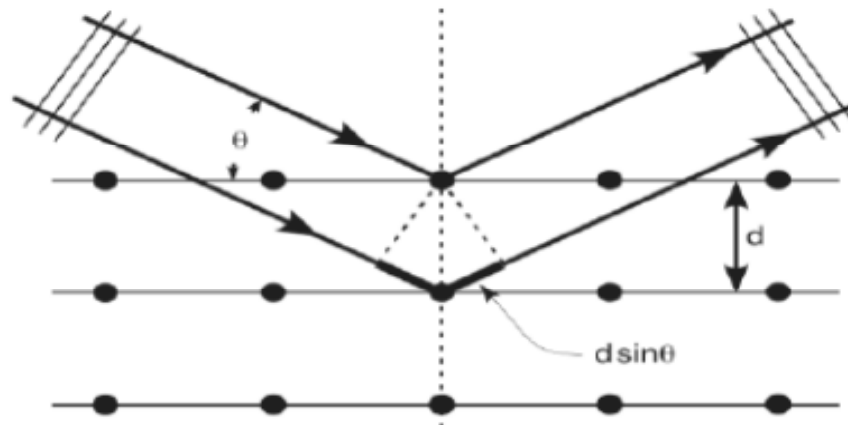
λ = μήκος κύματος της ακτινοβολίας

d = απόσταση μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλική διεύθυνση

θ = γωνία πρόσπτωσης.

Αυτό που θα πρέπει να σημειωθεί είναι ότι για την πραγματοποίηση της άρτιας μελέτης των ακτίνων X απαιτείται να υπάρχει ίση απόσταση που είναι βασικό χαρακτηριστικό του υλικού (Σχήμα 21). Ο νόμος του Bragg χρησιμοποιείται κρατώντας σταθερό το μήκος λ

και μεταβάλλοντας την γωνία  $\theta$  ή το αντίστροφο δηλαδή μεταβάλλοντας το μήκος κύματος και κρατώντας σταθερή την γωνία  $\theta$ .



**Σχήμα 21:** Νόμος του Bragg για την περίθλαση [50]

Η συσκευή που χρησιμοποιείται καλείται περιθλασίμετρο ακτίνων X και δίνει πληροφορίες όπως αναγνώριση υλικών, ποιοτική ανάλυση, ανάλυση δομής, προσδιορισμός μεγέθους μορίων, αξιολόγηση πρώτων υλών κ.ά..

Επιπλέον, αυτό που θα πρέπει να υπολογίζεται είναι το μέγεθος των κρυσταλλιτών που υπολογίζεται από την σχέση του Scherrer και δίνει την δυνατότητα υπολογισμού των πληθώρων κρυσταλλικών δομών. Η εξίσωση Scherrer είναι η ακόλουθη:

$$l = \frac{k\lambda}{B \cos\theta} \quad [4.2.]$$

Όπου:  $\lambda$  = μήκος κύματος των ακτίνων X

$B$  = πλάτος μιας κορυφής που εμφανίζεται στο διάγραμμα περίθλασης στο μέσο του ύψους της,

$\theta$  = γωνία περίθλασης στην οποία εμφανίζεται η κορυφή

$k$  =σταθερά, η οποία έχει συνήθως την τιμή 0.9

Η εξίσωση Scherrer χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της διαμέτρου των σωματιδίων μιας κρυσταλλικής φάσης. Καλύτερη δυνατή ακρίβεια δίνεται στην περίπτωση που οι κρυσταλλίτες είναι μεγαλύτεροι από  $40\text{\AA}$  και το ποσοστό της μελετούμενης φάσης στο σύνολο του υλικού ξεπερνά το 1% [48].

#### 4.2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΩΤΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΑΚΤΙΝΩΝ X (XPS)

Η μέθοδος της Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-X (XPS) χρησιμοποιείται με στόχο την ανάλυση και την ταυτοποίηση ενός στοιχείου σε ότι αφορά την χημική του σύσταση στην επιφάνεια ενός νανοδομημένου υλικού. Επιπλέον, έχει ως βασικό πλεονέκτημα ότι κατατάσσεται στις μη καταστρεπτικές μεθόδους αφού δεν επηρεάζει την δομή του στοιχείου που μελετάται. Η μέθοδος της Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων βασίζεται στην ανάλυση των ηλεκτρονίων τα οποία δημιουργούνται (βγαίνουν) από εσωτερικές ηλεκτρονικές στάθμες των ατόμων του υλικού όταν έρχονται σε επαφή με τις ακτίνες-X, οι οποίες έχουν συγκεκριμένη ενέργεια [47-48].

Σε αυτή την μέθοδο το δείγμα υλικού εκτίθεται κάτω από συνθήκες υπερυψηλού κενού όπου επικρατεί μια μονοχρωματική δέσμη ακτίνων X (ενέργειας  $h\nu$ ) η οποία έχει την

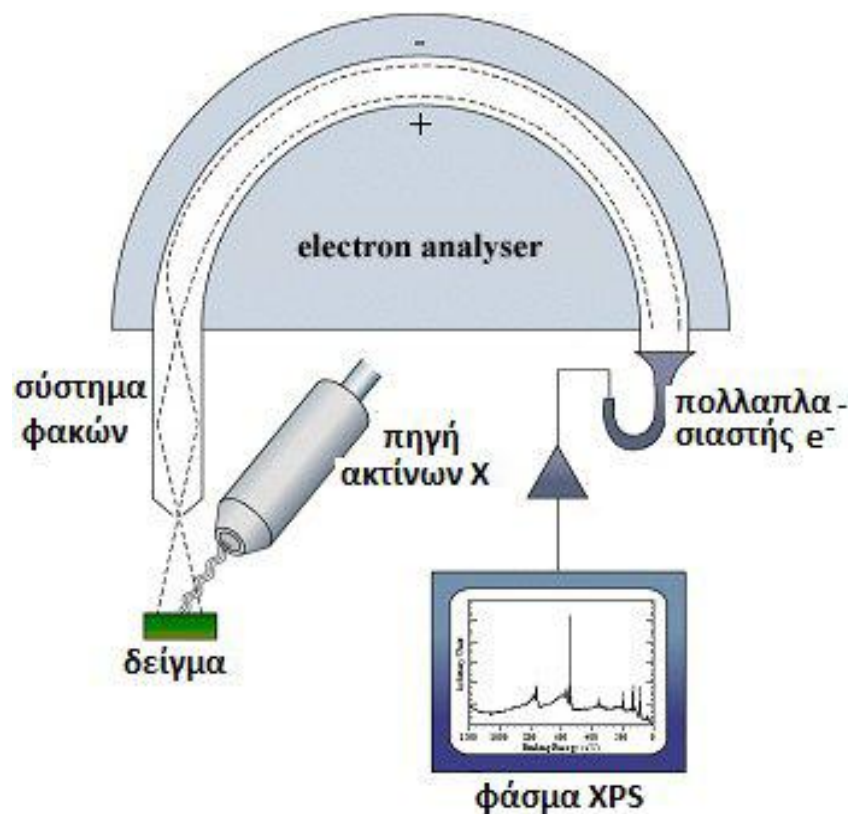
δυνατότητα να προκαλεί και εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Το φάσμα από ακτίνες-Χ (XPS) δείχνει το ενεργειακό φάσμα των φωτοηλεκτρονίων που εκπέμπονται. Επιπλέον, το φάσμα αυτό αποτελείται από μία σειρά διακριτές ταινίες που ανταποκρίνονται στις χαρακτηριστικές στοιβάδες της ηλεκτρονικής δομής του ατόμου (Σχήμα 22). Η εξίσωση που καταγραφεί την κινητική ενέργεια των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων είναι η ακόλουθη:

$$E_k = h\nu - E_b + \Delta\Phi \quad [4.3]$$

Όπου:  $h$ =σταθερά του Planck και είναι ίση  $6.62 \times 10^{-34}$  Js

$\Delta\Phi$  =διαφορά του έργου εξόδου ανάμεσα στο στερεό και τον ανιχνευτή

$E_b$  = ενέργεια δέσμευσης του φωτοηλεκτρονίου που προέρχεται από εσωτερική στοιβάδα (core electron).



**Σχήμα 22:** Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-Χ (XPS) [48].

Στην περίπτωση που ένα υλικό εκτεθεί σε ακτίνες Χ, τότε διακρίνεται η δυνατότητα του υλικού να απορροφά διακριτά κβάντα ενέργειας με επακόλουθο την εκπομπή φωτοηλεκτρονίων. Η κινητική ενέργεια που παρουσιάζουν δίνει σημαντικές πληροφορίες για την νανοδομή του στερεού υλικού [48].

Σύμφωνα με την Μυστηρίδου (2010) τα στάδια στα όποια γίνεται η εκπομπή του φωτοηλεκτρονίου είναι τρία και είναι τα ακόλουθα [48]:

1. Απορρόφηση των ακτίνων Χ και διέγερση του ηλεκτρονίου από τη βασική στην τελική κατάσταση που βρίσκεται επάνω από τη στάθμη Fermi
2. Μεταφορά του ηλεκτρονίου στην επιφάνεια
3. Διαφυγή του ηλεκτρονίου στο κενό



Εντός του νανοϋλικού γίνεται η δημιουργία του φωτο-ηλεκτρονίου. Η κυματοσυνάρτηση που δίνεται, προσφέρει πληροφορίες για το εξεταζόμενο υλικό ακόμα και μετά την εκπομπή αυτού στο κενό. Από την διεξαγωγή των αποτελεσμάτων του φάσματος XPS δίνεται η δυνατότητα προσδιορισμού της χημικής σύστασης μέσω των εντάσεων των κορυφών του. Επιπλέον, η μορφή των γραμμών δίνει πληροφορίες που σχετίζονται με την χημική σύσταση των στοιχείων που σαρώνονται κατά την διαδικασία. Η τιμή της ενέργειας σύνδεσης των ηλεκτρονίων βασίζεται στην οξειδωση κάθε ατόμου καθώς και από το περιβάλλον (φυσικό και χημικό) που επικρατεί γύρω από αυτό. Όταν τα ηλεκτρόνια προέρχονται από άτομα με υψηλή κατάσταση οξειδωσης παρουσιάζουν μεγαλύτερη ενέργεια σύνδεσης και αυτό οφείλεται στην αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ ηλεκτρονίου και ιονισμένο άτομο [48].

Τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου της Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-X (XPS) είναι τα ακόλουθα [48]:

- Η πρωτεύουσα δέσμη δεν προκαλεί καταστροφή των δειγμάτων και μπορεί να χρησιμοποιηθεί και με ευαίσθητα υλικά.
- Δεν προκαλείται φόρτιση του δείγματος.
- Η συλλογή δεδομένων είναι ταχεία.
- Όταν χρησιμοποιούνται δείγματα αναφοράς οι ποσοτικές πληροφορίες έχουν ακρίβεια καλύτερη του  $\pm 10\%$ .
- Υπάρχει υψηλή επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων.
- Η ευαισθησία δεν μεταβάλλεται σημαντικά συναρτήσει του ατομικού αριθμού των στοιχείων.
- Υπάρχει εκτεταμένη τεχνογνωσία, πολλή βιβλιογραφία και πολλές βάσεις δεδομένων.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μέθοδος της Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες-X (XPS) έχει και κάποια μειονεκτήματα όπως ότι δεν διαθέτει υψηλή χωρική διακριτική ικανότητα και έχει μικρό βάθος ανάλυσης (depth resolution) [48].

### 4.3. ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ

Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια κατατάσσονται στα πιο ισχυρά αλλά ταυτόχρονα και αποτελεσματικά όργανα μελέτης της μικροδομής των υλικών. Τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια έχουν την δυνατότητα να μεγεθύνουν την απεικόνιση ενός υλικού δείγματος με διακριτική ικανότητα της τάξης του nm. Αυτή η δυνατότητα δίνεται από την αλληλεπίδραση του υλικού από μία δέσμη ηλεκτρονίων, τα οποία προσπίπτουν πάνω στο δείγμα και με την βοήθεια μαγνητικών φακών δίνεται η ανάλυση που επιθυμείται. Υπάρχει πλήθος ηλεκτρονικών μικροσκοπίων που κάθε ένα δίνει συγκεκριμένες δυνατότητες απεικόνισης. Κάποια από τα πιο βασικά ηλεκτρονικά μικροσκόπια είναι τα ακόλουθα [47-48]:

- Ηλεκτρονικά Μικροσκόπια Σάρωσης
- Ηλεκτρονικά Μικροσκόπια Διέλευσης
- Ηλεκτρονικά Μικροσκόπια Ανάκλασης
- Ηλεκτρονικά Μικροσκόπια Υψηλής Τάσης

Ωστόσο, στην παρούσα πτυχιακή εργασία θα πραγματοποιηθεί ανάλυση των ηλεκτρονικών μικροσκοπίων που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές με στόχο την ανάλυση των νανοδομημένων υλικών. Συγκεκριμένα θα αναλυθούν τα ηλεκτρονικά μικροσκόπια σάρωσης, διότι είναι και η τεχνολογία που θα απαιτηθεί για την υλοποίηση του πειράματος.

#### 4.3.1. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

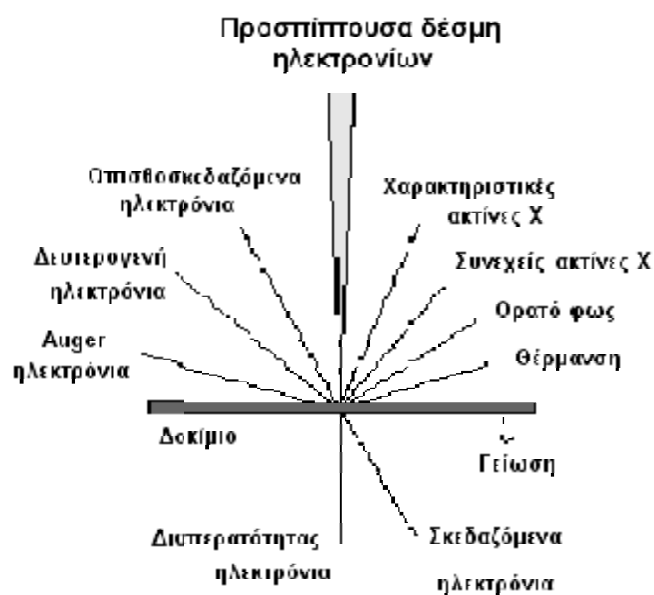
Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy (SEM)) θεωρείται ένα από τα πιο διαδομένα ηλεκτρονικά μικροσκόπια για την ανάλυση και απεικόνιση των νανοδομημένων υλικών.

Η λειτουργία ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης είναι πανομοιότυπη με αυτή του οπτικού μικροσκοπίου με την διάφορα ότι κάνει χρήση δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για το φως. Η δέσμη των ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας δίνει την δυνατότητα να εξετάζονται δείγματα σε λεπτομερή κλίμακα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα ηλεκτρόνια έχουν κυματική φύση με συνέπεια να μπορούν να εστιάσουν σε πολύ μικρότερη επιφάνεια συγκρινόμενη με την επιφάνεια που μπορούν να εστιάσουν τα φωτεινά κύματα. Συγκεκριμένα η δέσμη των ηλεκτρονίων σκανάρει την επιφάνεια του υλικού δείγματος και αλληλεπιδρά με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πληροφορίες σε ότι αφορά τα άτομα των στοιχείων που αποτελούν το εξεταζόμενο υλικό [48], [57].

Σύμφωνα με τις Κουή και Λυμπεροπούλου (2016) από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης [51].

#### ν Αλληλεπιδράσεις δέσμης – υλικού δείγματος

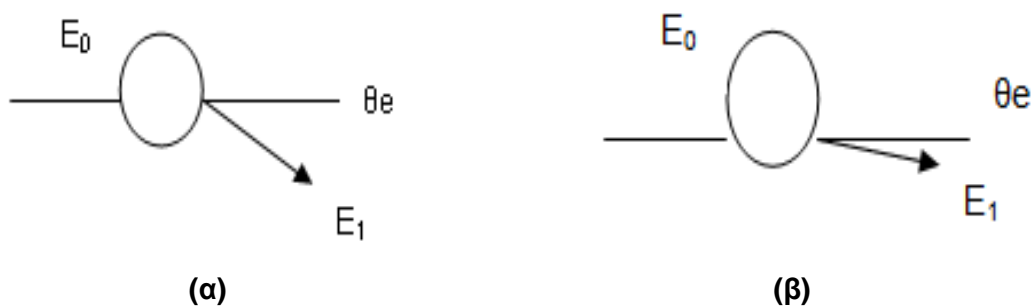
Η βασική λειτουργία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης βασίζεται στην ακτινοβολία που δέχεται το δείγμα από την εστιασμένη δέσμη των ηλεκτρονίων. Στο σημείο όπου τα ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το υλικό γίνεται η εναπόθεση της ενέργειας και η παραγωγή των δευτερευουσών ακτινοβολιών. Το υλικό που μετράται καλείται όγκος αλληλεπίδρασης. Η διεύθυνση της δέσμης εξαρτάται από παραμέτρους όπως είναι το πόσο των ηλεκτρονίων που υπάρχουν στη δέσμη, η διάμετρος που κατέχει η δέσμη, η ταχύτητα – ενέργεια των ηλεκτρονίων καθώς και το είδος του δείγματος, δηλαδή ο ατομικός αριθμός του. Στην συνέχεια δίνεται η απεικόνιση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του υλικού δείγματος και των ηλεκτρονίων της δέσμης (Σχήμα 23) [51].



Σχήμα 23: Φαινόμενα αλληλεπίδρασης δέσμης – δείγματος [51]

Από το Σχήμα 23 γίνονται άμεσα κατανοητά τα στάδια που περιλαμβάνουν οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης.

- Φόρτιση (Charging): πραγματοποιείται η συσσώρευση του φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα. Ωστόσο, στην περίπτωση που το υλικό δείγμα κατατάσσεται στα αγώγιμα υλικά τότε θα πρέπει να είναι συνδεδεμένο με κάποια γείωση ή χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης
- Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων: παρουσιάζεται μεγαλύτερη γωνία ενέργειας με συνέπεια να υπάρχει μικρότερη απώλεια ενέργειας (Σχήμα 24.α).
- Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων: παρουσιάζεται μικρότερη γωνία ενέργειας με συνέπεια να υπάρχει μεγαλύτερη απώλεια ενέργειας (Σχήμα 24.β)
- Θέρμανση του δείγματος: παρουσιάζεται αύξηση της θερμοκρασίας του υλικού δείγματος.

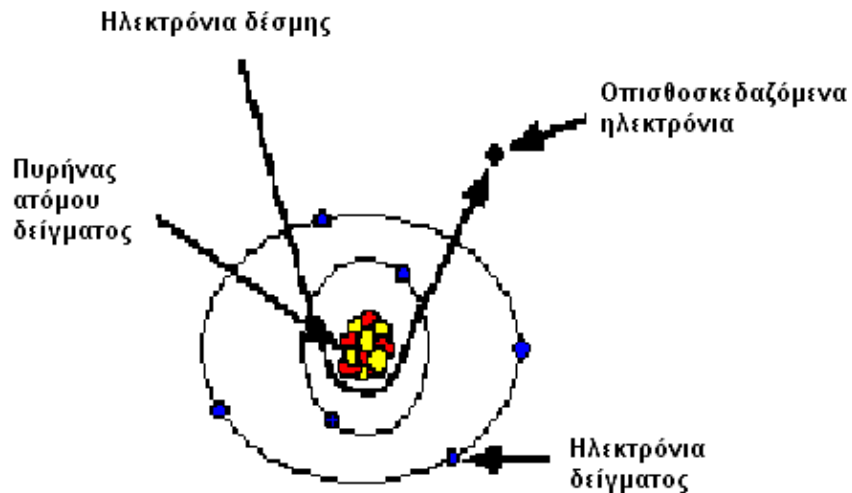


**Σχήμα 24:** (α)Ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων και (β) Μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων [51]

#### ν **Ελαστική σκέδαση**

Στην ελαστική σκέδαση κατατάσσονται τα ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια δέσμης (Elastically Scattered Primary Electrons) τα οποία δεν ανιχνεύονται από το σύστημα και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Back Scattered Electrons, BSE). Για να φθάσουν τα ηλεκτρόνια της δέσμης στην επιφάνεια του δείγματος θα πρέπει να έχουν μεγάλη ενέργεια (30 KeV) με στόχο να διεισδύουν στο μεγαλύτερο δυνατό βάθος του δείγματος, το οποίο εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια μετακινούνται προς κάθε κατεύθυνση μέσα στο υλικό του δείγματος με συνέπεια να συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος. Η σύγκρουση των ηλεκτρονίων με τον πυρήνα του ατόμου είναι ελαστική και σκεδαζονται προς κάθε κατεύθυνση χωρίς να παρουσιάζουν μεγάλη απώλεια ενέργειάς (η απώλεια δεν ξεπερνά το 20% – 50% της αρχικής τους ενέργειας) [51].

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι για τα ηλεκτρόνια που σκεδαζονται με γωνία  $180^\circ$  καλούνται οπισθοσκεδαζόμενα (BackScattered Electrons, BSE) χαρακτηρίζονται από την μεγαλύτερη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δείγμα. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται με γωνία  $180^\circ$  εξαρτάται άμεσα από τον ατομικό αριθμό του ατόμου του δείγματος. Σύμφωνα με μελέτες στην περίπτωση των ελαφριών στοιχείων το ποσοστό οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων είναι περίπου 6% ενώ σε στοιχεία με βαρύτερο ατομικό αριθμό μπορεί να φτάσουν και το 50%. Γίνεται άμεσα κατανοητό από τα προαναφερόμενα ότι το ποσοστό των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων δίνει διαφορετική εικόνα σύμφωνα με τον ατομικό αριθμό, αφού σε φάσεις πιο βαριές τα αποτελέσματα είναι πιο λαμπρά συγκρινόμενα με αυτά των πιο ελαφριών φάσεων. Όλα αυτά μας δίνουν βασικές πληροφορίες για την σύσταση του δείγματος και την ακριβέστερη ανάλυση της δομή του [51].

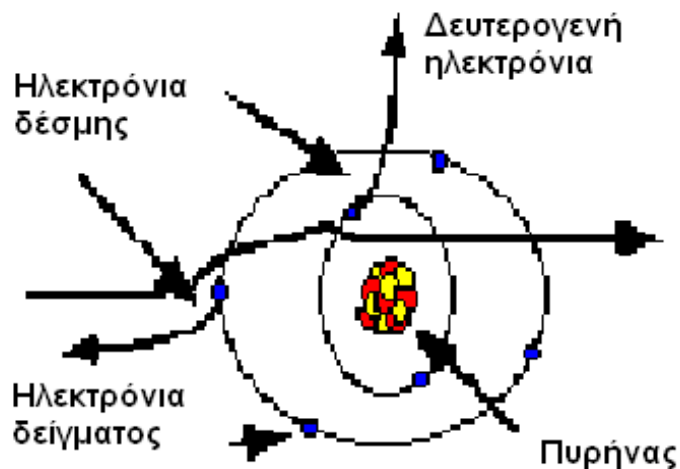


Σχήμα 25: Εκπομπή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων [51].

Η ανίχνευση των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων πραγματοποιείται με την βοήθεια ενός ημιαγωγού στερεάς κατάστασης που παίζει το ρόλο του ανιχνευτή, έχει σχήμα στρογγυλό και τοποθετείται στην έξοδο της κολώνας. Ο ανιχνευτής στην ουσία μετρά τους κύττους των ηλεκτρονίων οι οποίοι μετατρέπονται σε ένταση των ψηφίδων και διακρίνονται στον σωλήνα δημιουργώντας την εικόνα [51].

#### ν Μη ελαστική σκέδαση

Στην μη ελαστική σκέδαση κατατάσσονται τα μη ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Inelastically Scattered Electrons), τα οποία δεν ανιχνεύονται από το σύστημα καθώς και τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary Electrons, SE). Δευτερογενή ηλεκτρόνια καλούνται τα ηλεκτρόνια του ατόμου που συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια της δέσμης και μπορούν να απομακρυνθούν – φύγουν από το άτομο. Δευτερογενή ηλεκτρόνια μπορεί να παράγει οποιοδήποτε ηλεκτρόνιο συγκρούεται και όσες φορές συγκρούεται, δηλαδή μπορεί να παράγει περισσότερα από ένα. Οποιοδήποτε ηλεκτρόνιο απομακρύνεται από το άτομο μετά την σύγκρουση του από ηλεκτρόνιο υψηλότερης ενέργειας κατατάσσεται στην κατηγορία των δευτερογενών ηλεκτρονίων [51].



Σχήμα 26: Εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων [51]

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια χαρακτηρίζονται από τη χαμηλή τους ενέργεια που δεν ξεπερνά τα 50eV. Επιπλέον, η εκπομπή τους πραγματοποιείται πλησίον της επιφάνειας του δείγματος διότι αυτά που εκπέμπονται από μεγάλο βάθος παρουσιάζουν περισσότερες πιθανότητες να απορροφηθούν από την μάζα του δείγματος. Από τα παραπάνω διακρίνεται ότι τα δευτερογενή ηλεκτρόνια παίζουν σημαντικό ρόλο στην απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος.

Οι μηχανισμοί παραγωγής των δευτερογενών ηλεκτρονίων πραγματοποιείται είτε με την δέσμη να εισέρχεται στην επιφάνεια είτε με την οπισθοσκεδαζόμενη δέσμη να εξέρχεται από την επιφάνεια. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο τελευταίος μηχανισμός παρουσιάζει περισσότερες πιθανότητες, με συνέπεια να υπάρχει μεγάλη εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων στο σημείο που υπάρχει εκπομπή οπισθοσκεδαζόμενων. Επιπλέον, αυτός ο λόγος κάνει τα δευτερογενή και τα οπισθοσκεδαζόμενα να έχουν πανομοιότυπη εικόνα και να παρουσιάζουν μεγάλες ομοιότητες.

Όσο αφορά την ανίχνευση των δευτερογενών ηλεκτρονίων πραγματοποιείται κάνοντας χρήση ενός συλλέκτη ο οποίος αποτελείται από ένα πλέγμα με δυναμικό +100V είναι τοποθετημένο μπροστά από έναν ανιχνευτή. Αποτέλεσμα αυτού είναι να έλκονται και να προσκρούουν τα ετερόσημα ηλεκτρόνια, δηλαδή τα αρνητικά, με συνέπεια ο ανιχνευτής να καταγράφει τους κύττους που δημιουργούνται.

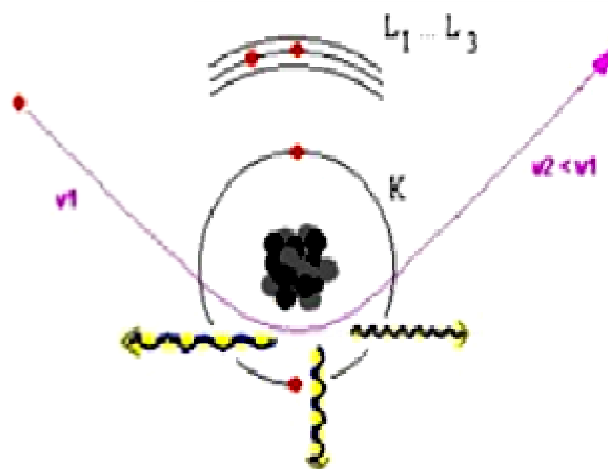
Αυτό που θα πρέπει να σημειωθεί είναι ότι η μορφολογία της επιφάνειας του δείγματος παίζει σημαντικό ρόλο για την ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων. Η διακύμανση στην ένταση των ηλεκτρονίων έχει επιρροή στην φωτεινότητα του καθοδικού σωλήνα (CRT), ο οποίος μπορεί να σαρώνεται ταυτόχρονα με την δέσμη ηλεκτρονίων. Με αυτή την διαδικασία δίνεται η δυνατότητα παραγωγής της εικόνας της επιφάνειας του δείγματος στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα [51].

## ν Ακτίνες X

Οι Ακτίνες X διαχωρίζονται στις Ακτίνες X (X-Rays) που με την σειρά τους διαχωρίζονται σε συνεχείς (Bremsstrahlung) και χαρακτηριστικές (Characteristic) και αναλύονται και τα Auger ηλεκτρόνια.

### · Συνεχές φάσμα

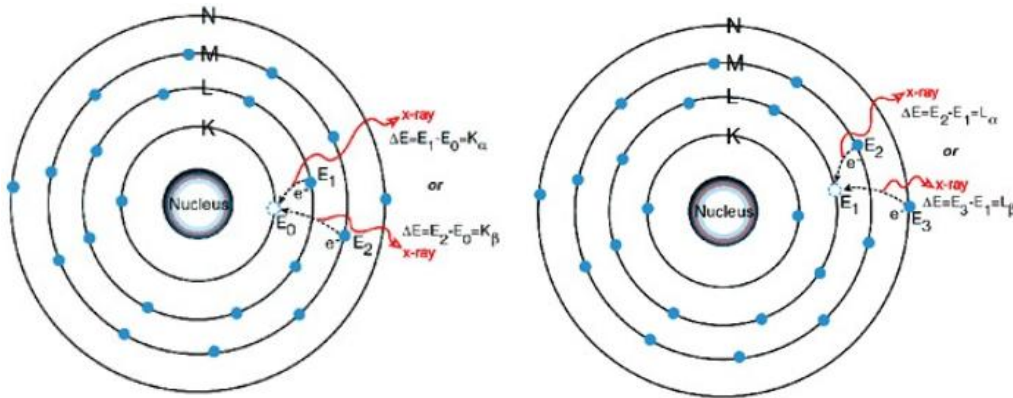
Σύμφωνα με τις Κουή και Λυμπεροπούλου (2016) όταν ένα ηλεκτρόνιο σκεδάζεται μη ελαστικά σε αλληλεπίδραση με τον πυρήνα ενός ατόμου, επιβραδύνεται και μέρος (έως και το σύνολο) της ενέργειάς του αποδίδεται σαν ακτίνες X που ονομάζονται Bremsstrahlung. Αποτέλεσμα αυτού είναι ένα ευρύ φάσμα ακτίνων X με μέγιστη ενέργεια εκείνη του προσπίπτοντος ηλεκτρονίου. Το φάσμα αυτό δεν χρησιμεύει στην στοιχειακή ανάλυση γιατί δεν είναι χαρακτηριστικό του στοιχείου [51].



Σχήμα 27: Συνεχές φάσμα Ακτίνων X [51]

- **Χαρακτηριστικό φάσμα**

Για τις χαρακτηριστικές Ακτίνες Χ απαιτείται διαφορετικός μηχανισμός. Συγκεκριμένα κατά την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από τη στοιβάδα που βρίσκεται εσωτερικά, κάποιο ηλεκτρόνιο από στοιβάδα ενεργειακά υψηλότερη καλύπτει το κενό. Ωστόσο, η περίσσια ενέργεια του ηλεκτρονίου εκπέμπεται σαν ακτίνες Χ. Η ενέργεια των προαναφερόμενων ακτίνων είναι χαρακτηρισική της μετάπτωσης και κατ' επέκταση του ατόμου [51].



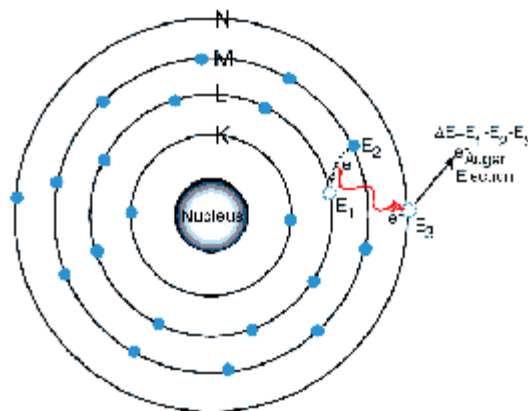
**Σχήμα 28:** K και L γραμμές χαρακτηριστικών Ακτίνων –X [51]

- **Ανίχνευση ακτίνων Χ**

Για την ανίχνευση των ακτίνων Χ χρησιμοποιείται ανιχνευτής από κρύσταλλο πυριτίου και λιθίου, στον οποίο δίνεται η δυνατότητα αλλαγής της αντίστασης σύμφωνα με την απορρόφηση της ενέργειας των ακτίνων Χ. Οι πληροφορίες που δίνονται από τον πολυκάναλο αναλυτή (Multi Channel Analyzer) για τις ακτίνες Χ είναι η προέλευση και το μέγεθός τους. Επιπλέον, ο ανιχνευτής κάνει χρήση ενός πίνακα (Look Up Table) με στόχο τον προσδιορισμό της προέλευσης των ακτίνων Χ καθώς και της χαρακτηριστικής ενέργειάς τους. Επίσης έχει την δυνατότητα να χαρτογραφεί την θέση των ατόμων προέλευσης. Τονίζεται ότι το μεγαλύτερο πλήθος των ανιχνευτών παρουσιάζει θερμικές απώλειες ρεύματος με συνέπεια να γίνεται επιτακτική η ανάγκη ψύξης τους με υγρό άζωτο [51].

- **Auger ηλεκτρόνια**

Τα ηλεκτρόνια Auger μπορούν να παραχθούν στην περίπτωση που τα ηλεκτρόνια εκδιωχθούν από τις ακτίνες Χ του δείγματος, από μια στιβάδα κατά την έξοδό τους.



**Σχήμα 29:** Ηλεκτρόνια Auger [51]

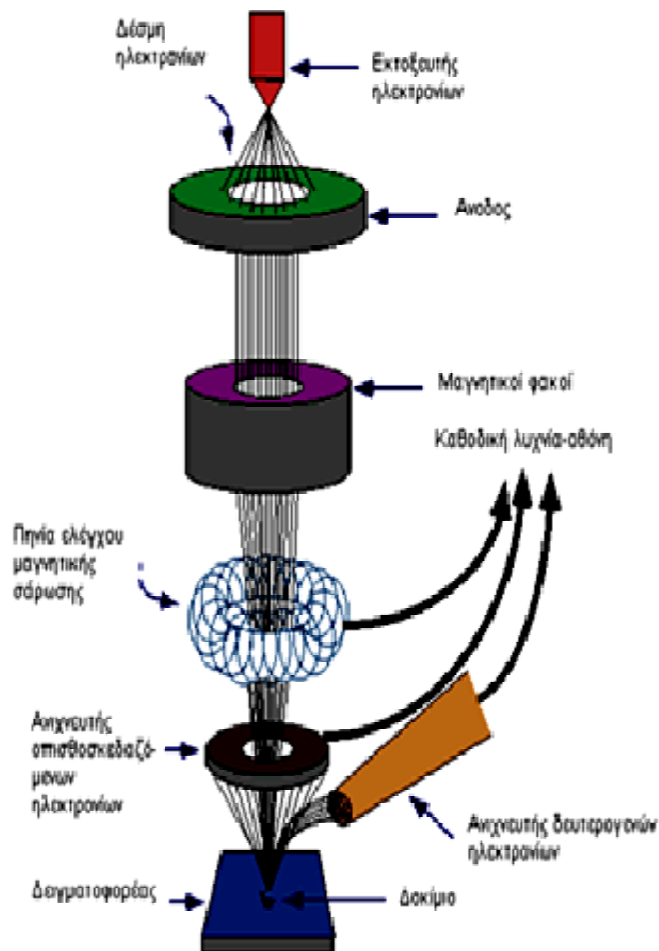
**ν Συσκευή ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης**

Η λειτουργία του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης(SEM) βασίζεται στις αλληλεπιδράσεις που δημιουργούνται μεταξύ του υλικού δείγματος και της δέσμης ηλεκτρονίων που προσπίπτει πάνω σε αυτό. Οι βασικές διατάξεις που λαμβάνουν χώρα σε ένα μικροσκόπιο είναι [51]:

- Σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων
- Σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης
- Σύστημα πληροφοριών
- Σύστημα κενού

Τα κύρια στάδια λειτουργίας ενός οποιουδήποτε ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σύμφωνα με τις Κουή και Λυμπεροπούλου (2016) είναι τα ακόλουθα [51]:

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



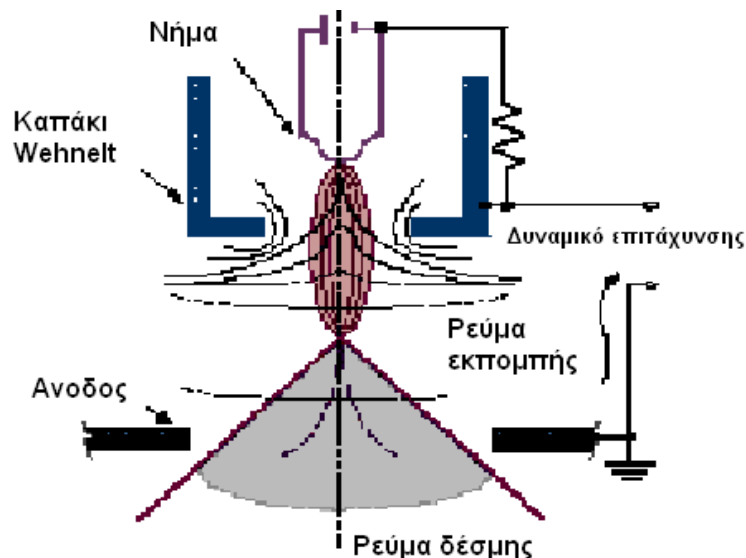
Σχήμα 30: Διάγραμμα λειτουργίας μικροσκοπίου [51]

## ν Πηγή ηλεκτρονίων

Η παραγωγή των ηλεκτρονίων γίνεται από ένα νήμα που έχει δημιουργηθεί από πλήθος υλικών κατέχοντας όμως το μεγαλύτερο ποσοστό το βολφράμιο το οποίο έχει την ικανότητα να λειτουργεί σαν κάθοδος. Επιπλέον, το νήμα διαπερνάται από ρεύμα (filament current) και κατά την αύξηση αυτού γίνεται η εκπομπή ηλεκτρονίων τα οποία έχουν ανοδική κατεύθυνση και συναντούν δυναμικό 1-30 KV. Στο σύστημα δημιουργούνται δυνατές ελκτικές δυνάμεις στα ηλεκτρόνια που οφείλονται στην θετικά φορτισμένη άνοδο, η οποία έχει την δυνατότητα να κατευθύνει και να επιταχύνει την κίνηση των ηλεκτρονίων καθώς επίσης να ελέγχει την ενέργειά τους.

Όσο το ρεύμα του νήματος παρουσιάζει αυξητική τάση τόσο αυξάνεται και η εκπομπή ηλεκτρονίων. Ωστόσο, υπάρχει κάποιο σημείο που όσο αυξάνεται το ρεύμα στο νήμα δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί η εκπομπή ηλεκτρονίων. Όταν επικρατεί αυτή η κατάσταση τότε διακρίνεται κορεσμός του νήματος (filament saturation). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι όταν η αύξηση του ρεύματος οδηγεί σε υπερθέρμανση και εξάχνωση του βολφραμίου με συνέπεια το νήμα να καίγεται. Επιπλέον, με την πάροδο του χρόνου και την εξάχνωση του βολφραμίου το νήμα λεπταίνει.

Ο αριθμός των ηλεκτρονίων στην δέσμη ονομάζεται ρεύμα εκπομπής (emission current – 100  $\mu$ A) και εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ της άκρης του νήματος (filament tip) και του ανοίγματος που υπάρχει στο καπάκι (Wehnelt cap aperture). Στην περίπτωση που η απόσταση αυτή είναι μικρή τότε έλκεται μεγαλύτερος αριθμός ηλεκτρονίων με συνέπεια την αύξηση του ρεύματος εκπομπής και το αντίστροφο [51].

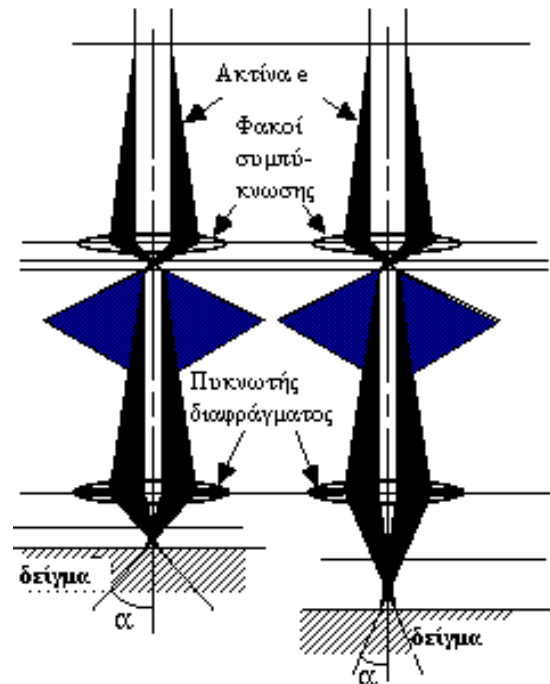


Σχήμα 31: Διάγραμμα εκπομπής δέσμης [51]

Τα ηλεκτρόνια αυξάνουν την επιτάχυνσή τους από την άνοδο και στην συνέχεια διαπερνούν εντός ενός ηλεκτρομαγνητικού φακού συμπίκνωσης (condenser lens), ο οποίος έχει την δυνατότητα να τα μετατρέψει σε δέσμη. Η μετατροπή αυτή καλείται ως στάδιο απομεγένθυσης. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σημαντικό ρόλο παίζει η ισχύς του φακού η οποία καθορίζει την διάμετρο της δέσμης (spot size). Ωστόσο, υπάρχουν και φακοί που μπορούν να ελέγχουν το μέγεθος της δέσμης, δηλαδή το πού εστιάζει πάνω στην επιφάνεια του υλικού δείγματος.



Στο Σχήμα 32 διακρίνονται δύο διαφορετικά διαγράμματα εστίασης σε διαφορετικές αποστάσεις εργασίας. Όμως και στις δύο περιπτώσεις γίνεται χρήση του ίδιου φακού και με το ίδιο μέγεθος διαφράγματος [51].



**Σχήμα 32:** Διάγραμμα εστίασης σε διαφορετικές αποστάσεις εργασίας [51]

Αυτό που διακρίνεται από τα προαναφερόμενα είναι ότι κατά την απομάκρυνση του δείγματος από τον φακό αυξάνεται η απόσταση εργασίας ( $S$ ), ελαττώνεται η απομεγέθυνση ιδιαίτερα στην περίπτωση που μειώνεται το ρεύμα των φακών και αυξάνεται το μήκος εστίασης ( $f$ ), αυξάνεται το μέγεθος του σημείου και ελαττώνεται η γωνία απόκλισης ( $\alpha$ ). Βασικό συμπέρασμα για την αύξηση της απόστασης εργασίας είναι η μειωμένη ανάλυση του υλικού δείγματος και αυτό οφείλεται στην αύξηση του μεγέθους.

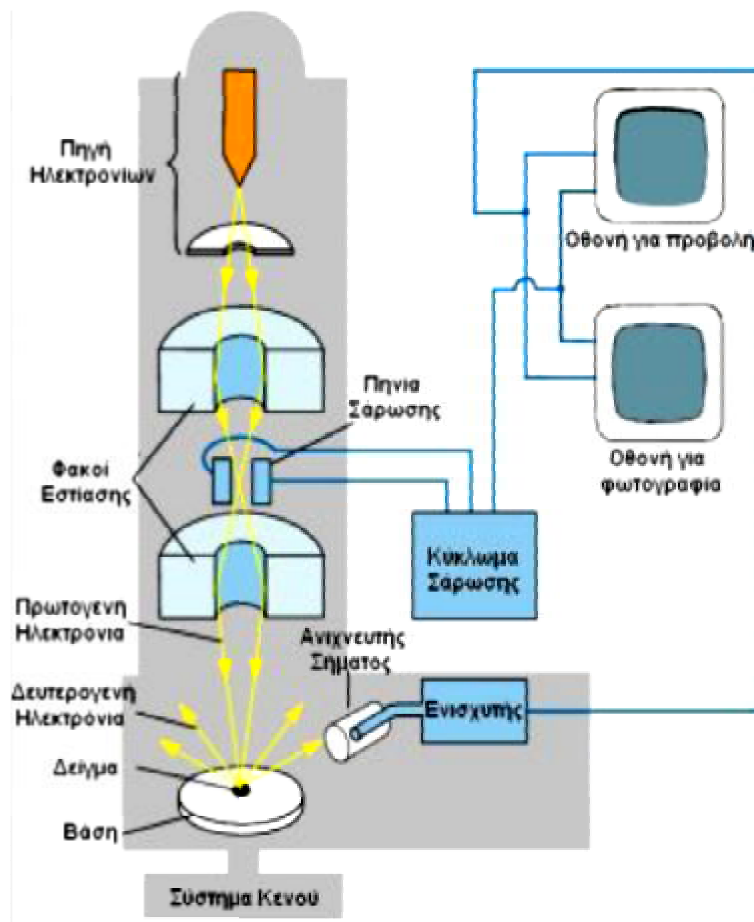
#### ✓ Σύστημα κενού

Όταν γίνεται χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) απαιτείται η στήλη να είναι υπό κενό με στόχο την παραγωγή και την διατήρηση σταθερής ακτίνας ηλεκτρονίων. Σε άλλη περίπτωση τα ηλεκτρόνια συγκρούονται με τα μόρια του αέρα και απορροφούνται. Για την δημιουργία κενού γίνεται χρήση δύο αντλιών της τάξης των  $2e-3$  Pa [51].

#### ✓ Σύστημα πληροφοριών

Σύμφωνα με τις Κουή και Λυμπεροπούλου (2016) το σύστημα πληροφοριών περιλαμβάνει τους διάφορους ανιχνευτές που δέχονται τα σήματα που παράγονται από την αλληλεπίδραση της δέσμης ηλεκτρονίων με το δείγμα και το σύστημα παρουσίασης (μεγέθυνση – παρουσίαση-καταγραφή). Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ανιχνευτές δευτερογενών ηλεκτρονίων όπως ο ανιχνευτής Everhart – Thornley (ETD), ο ανιχνευτής ευρέως πεδίου (Large Field Detector, LFD), ο ανιχνευτής σε ατμοσφαιρική πίεση (Gaseous Electron Detector GED), ο ανιχνευτής διόδου στερεάς φάσης (Solid State Electron Detector, SSED) για τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE), καθώς και ο ανιχνευτής διόδου λιθίου – πυριτίου (SiLi), με τον οποίο ανιχνεύουμε ενεργειακή διασπορά ακτινών - X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) [51].

Στην συνέχεια ακολουθεί η σχηματική απεικόνισης του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) (Σχήμα 33).



Σχήμα 33: Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM [48].

#### 4.4. ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΩΝ ΔΥΝΑΜΕΩΝ (AFM)

Το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) έχει την δυνατότητα απεικόνισης των ατόμων εντός ή πάνω στην επιφάνεια του υλικού δείγματος. Η λειτουργία του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης είναι η ακόλουθη: ο βραχίονας από τον οποίο αποτελείται είναι άκαμπτος και έχει μια ακίδα στην μία άκρη η οποία πραγματοποιεί παλινδρομική σάρωση στην επιφάνεια του δείγματος. Στην ουσία προκαλεί μικρές εκτροπές του βραχίονα από την αρχική του θέση και αυτές οι μικρές μεταβολές μπορούν να ανιχνευτούν με οπτικά μέσα όπως διατάξεις laser φωτοδιόδου [48].

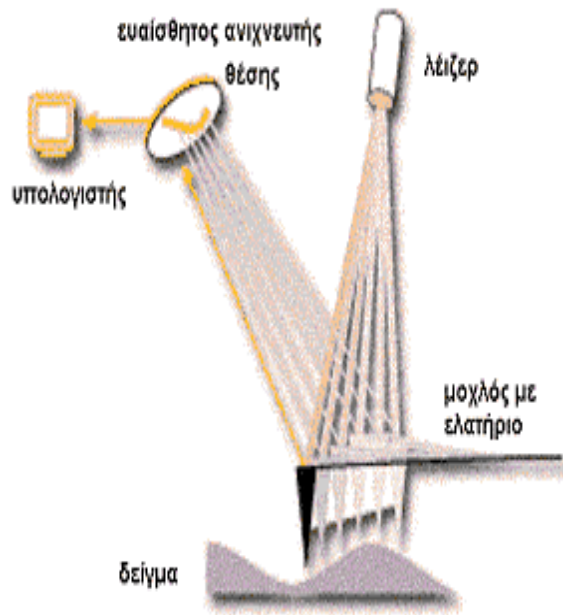
Η ακίδα κινείται με την βοήθεια πιεζοηλεκτρικού σωλήνα με σκοπό την επίτευξη της «ατομικής» κλίμακας των κινήσεων. Κατά την πραγματοποίηση της σάρωσης η διάταξη πρέπει να κρατά σταθερή την δύναμη της ακίδας με μια επαναλαμβανόμενη κίνηση (πάνω – κάτω). Η ανάλυση της επιφάνειας δίνεται από γράφημα της απόκλισης της δέσμης λέιζερ σε σχέση με τη θέση της ακίδας πάνω στο δείγμα [48].

Οι εικόνες που δίνονται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή δίνουν την δυνατότητα διεξαγωγής αποτελεσμάτων σχετικά με τα ακόλουθα [48]:

- Μέγεθος των νανοσωματιδίων
- Διασπορά των νανοσωματιδίων

- Τραχύτητα της επιφάνειας

Όπως προαναφέρθηκε το σύστημα της κίνησης είναι ένας πιεζοηλεκτρικός σωλήνας, ο οποίος μπορεί και μετακινεί το δείγμα στους τρεις βασικούς άξονες (x, y και z) κάτω από την ακίδα. Έπειτα το σήμα του ανιχνευτή ακτινών λέιζερ τροφοδοτεί τον πιεζοηλεκτρικό μεταλλάκτη, ο οποίος με την σειρά του μετακινεί το δείγμα πάνω – κάτω με στόχο την διατήρηση της σταθερής δύναμης που πρέπει να επικρατεί μεταξύ ακίδας και δείγματος. Στην συνέχεια μια δέσμη λέιζερ ανακλάται σε συγκεκριμένο σημείο του βραχίονα σε μια κατατμημένη φωτοδίοδο με την οποία ανιχνεύεται η κίνηση του ανιχνευτή. Το σήμα εξόδου από τη φωτοδίοδο ελέγχει τη δύναμη που ασκείται στην ακίδα με στόχο να παραμένει σταθερή [48].



**Σχήμα 34:** Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) [48].

Η φύση του δείγματος καθιστά πολλές φορές αδύνατη την σάρωσή του με συνεχόμενη επαφή της ακίδας πάνω του διότι μπορεί να δημιουργήσει γραμμές – χαραγές με συνέπεια την παραμόρφωσή του κατά την απεικόνιση. Ωστόσο, αυτό το πρόβλημα διακρίνεται ιδιαίτερα σε μαλακά δείγματα (π.χ. βιολογικά) με συνέπεια σε αυτές τις περιπτώσεις να γίνεται χρήση μιας τεχνικής όπου η ακίδα έρχεται σε περιοδική επαφή με την επιφάνεια του δείγματος και για πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Επίσης, ο βραχίονας ταλαντώνεται με συχνότητα μερικών εκατοντάδων kHz και η ταλάντωση αυτή γίνεται από την δύναμη οδήγησης η οποία είναι σταθερή. Ο βραχίονας θα πρέπει να τοποθετείται με τέτοιο τρόπο ώστε να δίνει την δυνατότητα στην ακίδα να ακουμπά την επιφάνεια του δείγματος μόνο στο χαμηλότερο σημείο του κύκλου ταλάντωσης [48].

Με τη μέθοδο της μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM) επιτυγχάνεται διακριτική ικανότητα επί της επιφάνειας  $u945$  από Angstroms μέχρι μερικά μικρά του μέτρου. Η ακίδα έχει ακτίνα περίπου 20 νανόμετρα. Η σταθερή δύναμη που εφαρμόζεται μεταξύ ακίδας και επιφάνειας είναι περίπου  $10^{-11}$  έως  $10^{-6}$  N. ωστόσο, υπάρχουν και κάποιες παραλλαγές στην μέθοδο και είναι [48]:

- Μέθοδος μαγνητικής δύναμης: η ακίδα είναι μαγνητική και έτσι οπτικοποιούνται οι μαγνητικές περιοχές του δείγματος.
- Μέθοδος ηλεκτρικής δύναμης: η ακίδα είναι φορτισμένη, και έτσι εντοπίζονται και καταγράφονται οι μεταβολές ως προς το φορτίο της επιφάνειας.

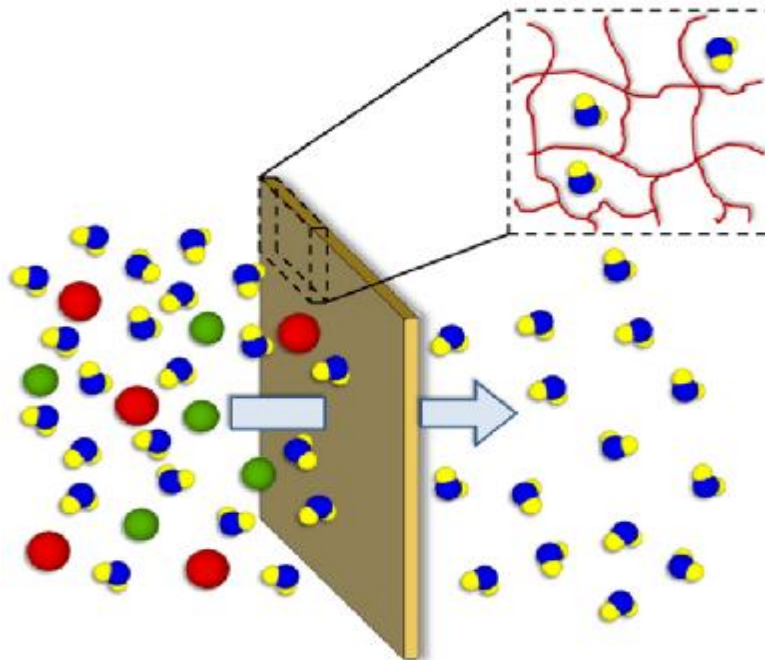
## 5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ

### 5.1. ΟΡΙΣΜΟΣ

Μεμβράνη (membrane) ορίζεται η μία φάση ενός πολυμερούς ή άλλου υλικού, η οποία είναι είτε περατή είτε ημιπερατή με συνέπεια να περιορίζεται η κίνηση συγκεκριμένου μεγέθους συστατικών [52].

Η ορολογία που δίνεται σύμφωνα με την IUPAC είναι ότι ως μεμβράνη (membrane) ορίζεται μια δομή που διαθέτει πολύ μεγαλύτερες πλευρικές αλυσίδες σε σχέση με το πάχος της και μέσω της οποίας δύναται να λάβει χώρα μεταφορά μάζας υπό την επίδραση μιας ποικιλίας από ωθούσες δυνάμεις [53].

Ωστόσο, μπορεί να δοθεί και ένας πιο περιγραφικός ορισμός όπου μια μεμβράνη χαρακτηρίζεται ένα λεπτό μοριακό φύλλο κατασκευασμένο από πλαστικό ή μεταλλικό υλικό και διακρίνεται από την πορώδη δομή της που δίνει την δυνατότητα να την διαπερνούν συγκεκριμένου μεγέθους συστατικά ενός μείγματος και συγκρατώντας την ίδια στιγμή συστατικά του ίδιου μείγματος αλλά μεγαλύτερου μεγέθους [52].



Εικόνα 11: Διαχωρισμός συστατικών μέσω πολυμερικής μεμβράνης [54]

### 5.2. ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Οι διεργασίες που μπορούν να πραγματοποιηθούν στις μεμβράνες εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες όπως το είδος του υλικού της μεμβράνης, τις δυνάμεις ώθησης, το

μηχανισμό διαχωρισμού καθώς και το μέγεθος των συστατικών που επιθυμείται να διαχωριστεί.

Οι βασικές διεργασίες των μεμβρανών είναι οι ακόλουθες:

- Μικροδιήθηση (Microfiltration, MF)
- Υπερδιήθηση (Ultrafiltration, UF)
- Νανοδιήθηση (Nanofiltration, NF)
- Αντίστροφη όσμωση (Reverse osmosis, RO)
- Ηλεκτροδιαπίδωση (Electrodialysis, ED)

Στην συνέχεια ακολουθεί ένας συγκεντρωτικός πίνακας όπου δίνονται τα βασικά στοιχεία των βασικών διεργασιών των μεμβρανών.

**Πίνακας 12:** Σύγκριση των τεσσάρων βασικών διεργασιών μεμβρανών [52]

Διεργασία	Μικροδιήθηση	Υπερδιήθηση	Νανοδιήθηση	Αντίστροφη Όσμωση
<b>Μεμβράνη</b>	Συμμετρική/ Ασύμμετρη	Ασύμμετρη	Ασύμμετρη	Ασύμμετρη
<b>Πάχος Λεπτό υμένιο</b>	10- 150 μm	150- 250 μm 1 μm	150 1 μm	150 1 μm
<b>Εύρος μεγέθους συγκρατούμενων συστατικών</b>	>0.1 μm	0.01- 0.1 μm	0.001- 0.1 μm	<0.001 μm
<b>Συγκρατούμενα Συστατικά</b>	Σωματίδια, Άργιλος, Βακτήρια	Μακρομόρια, Πολυσακχαρίτες, Πρωτεΐνες, Ιοί	HMWC, Μόνοδι και Ολιγοσακχαρίτες, Πολυσθενή αρνητικά ιόντα	HMWC, LMWC, Χλωριούχο νάτριο, Γλυκόζη, Αμινοξέα
<b>Υλικά κατασκευής</b>	CA, λεπτό υμένιο	CA, λεπτό υμένιο	Κεραμικά, PSU, PVDF, CA, Λεπτό υμένιο	Κεραμικά, PP, PSU, PVDF
<b>Γεωμετρία μεμβράνης</b>	Σωληνοειδής, κοίλων ινών	Σωληνοειδής, κοίλων ινών, Σπειροειδούς περιέλιξης, Πλακών και πλαϊσίου	Σωληνοειδής, Σπειροειδούς περιέλιξης, Πλακών και πλαϊσίου	Σωληνοειδής, Σπειροειδούς περιέλιξης, Πλακών και πλαϊσίου
<b>Εύρος TMP Λειτουργίας</b>	<2 bar	1-10 bar	5-35 bar	15-150 bar

### 5.3. ΔΟΜΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Οι μεμβράνες διαχωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες σύμφωνα με την δομή τους. Η πρώτη κατηγορία είναι οι συμμετρικές – ισοτροπικές μεμβράνες και οι δεύτερη ασύμμετρες

– ανισοτροπικές μεμβράνες. Στην συνέχεια θα πραγματοποιηθεί η ανάλυση των δυο βασικών δομών των μεμβρανών.

### 5.3.1. Συμμετρικές - Ισοτροπικές Μεμβράνες

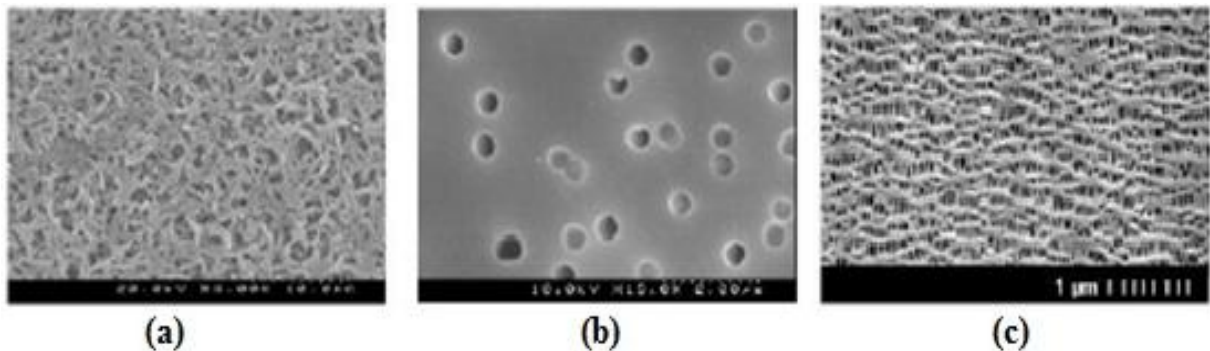
Συμμετρικές (symmetrical) ή ισοτροπικές (isotropic) μεμβράνες καλούνται οι μεμβράνες που χαρακτηρίζονται από την σταθερότητα που παρουσιάζουν στην δομή, το πορώδες καθώς και σε όλο το μήκος της διατομής τους. Οι ισοτροπικές μεμβράνες διαχωρίζονται στις μικροπορώδεις μεμβράνες (MF membranes) όπου είναι και οι πιο διαδεδομένες και τις πυκνές μεμβράνες, οι οποίες δεν προτιμούνται διότι η μεγάλη πυκνότητά τους έχει αποτέλεσμα μικρής ροής. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο προαναφερόμενος διαχωρισμός δεν εξαρτάται από την διεύθυνση ροής του ρεύματος τροφοδοσίας.

Οι μικροπορώδεις μεμβράνες είναι κατασκευασμένες από πολυμερικά υλικά που χαρακτηρίζονται από την ακαμψότητά τους και τα μεγάλα διάκενα που υπάρχουν ανάμεσα στους πόρους. Οι πιο δημοφιλείς μικροπορώδεις μεμβράνες είναι αυτές της ανάστροφης φάσης (phase inversion membranes), όπου σχηματίζονται σε ένα καλούπι (casting) υμενίου το οποίο έχει κατασκευαστεί από ένα πολυμερικό διάλυμα και έναν διαλύτη και στην συνέχεια εμβαπτίζεται σε ένα μη διαλυτή για το πολυμερές. Θα πρέπει να τονιστεί ότι σε αυτές τις εφαρμογές γίνεται χρήση υδρόφοβων πολυμερών με συνέπεια το νερό να θεωρείται ως ο πιο κατάλληλος μη διαλύτης, αφού κατά την διαδικασία επαφής των μορίων του πολυμερούς με αυτό τα μόρια βυθίζονται προς τον σχηματισμό της μεμβράνης.

Ωστόσο, η μεμβράνη εγχαραγμένων διαύλων (track etched membrane) κατατάσσεται και αυτή στους τύπους των μικροπορώδων μεμβρανών και σχηματίζεται με βομβαρδισμό ακτινοβολίας ενός υμενίου από πολυμερικό υλικό με δέσμη ιόντων που «κτυπούν» τις αλυσίδες του με συνέπεια να «τραυματίζονται» τα μόρια του πολυμερικού υλικού. Στην συνέχεια το υμένιο περνά μέσα από ένα διάλυμα με του οποίου με την οξύτητά πραγματοποιείται η διάλυση των μορίων που έχουν τραυματιστεί, με αποτέλεσμα να μην σχηματίζονται κυλινδρικοί πόροι εκ των οποίων το μεγαλύτερο ποσοστό είναι κάθετοι στην επιφάνεια της μεμβράνης.

Ένας ακόμα τύπος μικροπορώδων μεμβρανών είναι η μεμβράνη του διογκωμένου υμενίου (expanded film membrane). Αυτός ο τύπος μεμβρανών χαρακτηρίζεται από την κρυσταλλική δομή του πολυμερούς όπου τα διάκενα έχουν δημιουργηθεί με διαδοχική διεργασία εξώθησης και επιμήκυνσης. Η κατασκευή αυτών των μεμβρανών γίνεται με την εξώθηση του πολυμερικού υλικού λίγο πριν το σημείο του σημείου τήξης και στη συνέχεια ψύχεται και ακολουθεί πυράκτωση με συνέπεια να δίνεται η δυνατότητα επιμήκυνσης σε ποσοστό που φτάνει και το 300% του αρχικού μήκους. Οι πόροι που δημιουργούνται είναι σχισμοειδείς και το μέγεθός τους κυμαίνεται μεταξύ 200 έως 2.500Å [52].

Στη συνέχεια ακολουθεί η απεικόνιση των προαναφερόμενων τύπων ισοτροπικών - συμμετρικών μεμβρανών από μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης.



**Εικόνα 12:** Απεικόνιση από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM της άνω επιφάνειας μιας (a) μεμβράνης αναστροφής φάσεων (phase inversion membranes), (b) μεμβράνης



εγχαραγμένων διαύλων (track etched membrane) και (c) μεμβράνης διογκωμένου υμενίου (expanded film membrane) [52]

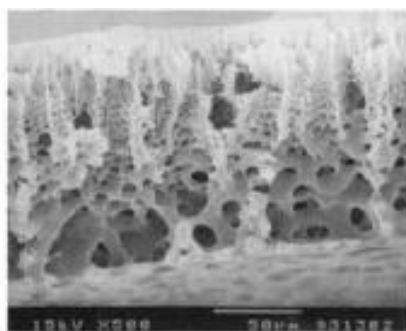
### 5.3.2. Ασύμμετρες - Ανισοτροπικές Μεμβράνες

Οι ασύμμετρες (asymmetrical) - ανισοτροπικές (anisotropic) μεμβράνες χαρακτηρίζονται από την ανομοιογένεια που παρουσιάζουν στην δομή τους καθ' όλη τη διατομή τους. Στην ουσία η μορφολογία παρουσιάζει μεγάλες διαφορές κατά μήκος του πάχους τους.

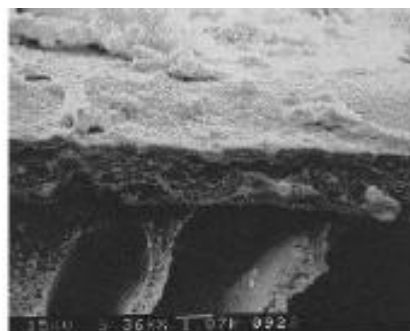
Οι ασύμμετρες - ανισοτροπικές μεμβράνες αποτελούνται από δύο στοιβάδες εκ των οποίων η μία είναι μια ενεργή στοιβάδα και η άλλη ως μια στοιβάδα υποστήριξης. Τον βασικό ρόλο του διαχωρισμού των συστατικών τον έχει η ενεργός στοιβάδα, η οποία είναι κατασκευασμένη από ένα λεπτό φλοιό που χαρακτηρίζεται από το χαμηλό πορώδες και τους μικρούς κενούς χώρους, με συνέπεια η ροή να μπορεί να πραγματοποιηθεί σε πολύ χαμηλούς ρυθμούς, κάτι και που απαιτείται. Βασικό μειονέκτημα της ενεργού στοιβάδας είναι ότι ο λεπτός φλοιός της δεν έχει καθόλου καλές μηχανικές ιδιότητες με συνέπεια να απαιτείται η υπόλοιπη μεμβράνη να αποτελείται από στοιβάδα με υψηλό πορώδες με αποτέλεσμα να δίνεται η δυνατότητα μηχανικής υποστήριξης αλλά και να δημιουργείται και μια υδραυλική πίεση. Η στοιβάδα λοιπόν υποστήριξης κατέχει το μεγαλύτερο πάχος, σχεδόν το συνολικό πάχος της μεμβράνης.

Οι ασύμμετρες - ανισοτροπικές μεμβράνες διαχωρίζονται σε δύο βασικούς τύπους, τις μεμβράνες διαχωρισμού φάσεων (phase separation membranes), όπου καλούνται και μεμβράνες Loeb- Sourirajan. Οι μεμβράνες αυτές μπορούν να κατασκευαστούν με διάφορες τεχνικές αναστροφής φάσεων με βασικό στοιχείο ότι σε αυτή την περίπτωση το μέγεθος των πόρων και το πορώδες αλλάζουν κατά μήκος του πάχους της μεμβράνης. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι αυτές οι μεμβράνες δεν έχουν ομοιογενή δομή αλλά έχουν ομοιογενή χημική σύσταση. Ο δεύτερος τύπος των ασύμμετρων -ανισοτροπικών μεμβρανών είναι οι σύνθετες μεμβράνες λεπτού υμενίου (thin film composite membranes), οι οποίες μπορούν να κατασκευαστούν με μεθόδους διεπιφανειακού πολυμερισμού, επίχριση με κατάλληλα διαλύματα, πολυμερισμό πλάσματος, επιφανειακή κατεργασία κ.ά.. Τονίζεται ότι σε αυτό το είδος των μεμβρανών δεν υπάρχει ομοιογένεια ούτε ως προς την δομή αλλά ούτε ως προς την σύσταση [52], [55].

Στην συνέχεια ακολουθεί η απεικόνιση των προαναφερόμενων τύπων των ασύμμετρων -ανισοτροπικών μεμβρανών από μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης.



(a)



(b)

**Εικόνα 13:** Απεικόνιση από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM της διατομής μιας (a) μεμβράνης διαχωρισμού φάσεων, (b) ανισοτροπικής σύνθετης μεμβράνης λεπτού υμενίου [56], [57]

## 5.4. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Όπως έχει προαναφερθεί οι μεμβράνες χρησιμοποιούνται με σκοπό τον διαχωρισμό ενός ή περισσότερων συστατικών, τα οποία διαπερνούν μέσω του πορώδους της μεμβράνης. Στην ουσία δημιουργείται ένα ημιπερατό φράγμα που δημιουργεί η μεμβράνη σε σχέση με τις ουσίες που δεν διαπερνούν. Ο βαθμός απόδοσης που παρουσιάζει μια μεμβράνη εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες που έχουν τα υλικά κατασκευής της [58]. Η επιλογή του υλικού γίνεται σύμφωνα με συγκεκριμένους παράγοντες όπως η δυνατότητά του να παράγει μεγάλους όγκους διηθήματος χωρίς όμως να δημιουργείται ρύπανση και χωρίς να «βουλώνουν» οι οδοί διέλευσης των συστατικών. Επιπλέον, βασικοί παράγοντες είναι να διαθέτει μεγάλη φυσική διάρκεια, να παρουσιάζει χημική σταθερότητα, να διακρίνεται για την ανθεκτικότητά του, να μην δίνεται η δυνατότητα της εύκολης βιοαποικοδόμησης του και τέλος να χαρακτηρίζεται από το χαμηλό κόστος του.

Σύμφωνα με τα προαναφερόμενα γίνεται άμεσα κατανοητό ότι σε ένα υλικό δεν μπορούν να συνυπάρχουν όλοι οι παράγοντες. Αυτός είναι και ο λόγος που ένα τμήμα της βιομηχανίας ασχολήθηκε ιδιαίτερα με την κατασκευή μεμβρανών από πλήθος υλικών οργανικών και ανόργανων με απώτερο σκοπό την κατασκευή μεμβρανών με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά και δυνατότητες.

Στην περίπτωση των ανόργανων μεμβρανών τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τους είναι κεραμικά και στερεά υλικά με πόρους συγκεκριμένων διαστάσεων. Ωστόσο, υπάρχουν και μερικές περιπτώσεις που για την κατασκευή τους χρησιμοποιούνται κάποια μέταλλα. Οι ανόργανες μεμβράνες είναι μικροπορώδεις, δηλαδή οι πόροι τους είναι πολύ μικρών διαστάσεων που κυμαίνονται από λίγα έως μερικά εκατοντάδες Å. Οι διαστάσεις των πόρων δίνουν την δυνατότητα διέλευσης μόνο σε σωματίδια με ορισμένες διαστάσεις όπως είναι τα μικρομόρια, μεγαλομόρια, κολλοειδή σωματίδια. Επιπλέον, οι ανόργανες μεμβράνες θεωρούνται κατάλληλες για τον διαχωρισμό αέριων μιγμάτων και συστατικών με μικρό μοριακό βάρος. Τα βασικά πλεονεκτήματα αυτών των μεμβρανών είναι ότι παρουσιάζουν μεγάλη θερμική αντοχή καθώς και χημική σταθερότητα. Όμως μειονεκτούν στην μηχανική τους αντοχή και στο υψηλό κόστος κατασκευής. Τα συνηθέστερα υλικά κατασκευής των ανόργανων μεμβρανών είναι το διοξείδιο του τιτανίου ( $TiO_2$ ) και του ζirkονίου ( $ZrO_2$ ) [52].

### 5.4.1. Πολυμερικές μεμβράνες

Οι πολυμερικές μεμβράνες θεωρούνται κατάλληλες για το διαχωρισμό συστατικών κάτω από πιο ήπιες συνθήκες, αφού οι υψηλές θερμοκρασίες αποσυνθέτουν το πολυμερικό τους υλικό. Οι πολυμερικές μεμβράνες παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά όταν βρίσκονται σε υδατικό περιβάλλον αφού είτε είναι υδρόφιλες, δηλαδή παρουσιάζουν δυνατότητα απορρόφησης του νερού, είτε είναι υδρόφοβες, δηλαδή το νερό έχει την τάση να απομακρύνεται από την επιφάνειά τους. Ωστόσο, η συμπεριφορά που έχει η μεμβράνη απέναντι στο νερό εξαρτάται από την διαβρεξιμότητα, δηλαδή την ιδιότητα που παρουσιάζει κάθε υλικό της μεμβράνης στα μόρια του νερού.

Ο υπολογισμός της διαβρεξιμότητας ενός υλικού σε διάφορα υγρά εξαρτάται από την επιφανειακή τάση που παρουσιάζει, δηλαδή της δύναμης που δημιουργείται ανάμεσα στα διαφορετικά υλικά που έρχονται σε επαφή. Ο προσδιορισμός της επιφανειακής τάσης πραγματοποιείται με τον υπολογισμό της γωνίας επαφής, δηλαδή της γωνίας που τα σταγονίδια ή οι φυσαλίδες του ρευστού (αέρια ή υγρή φάση) έχουν σε σχέση με την επιφάνεια της μεμβράνης. Στην περίπτωση των υδρόφοβων μεμβρανών, οι γωνίες επαφής χαρακτηρίζονται μεγάλες με συνέπεια την μικρή τιμή της επιφανειακής τάσης. Σε αντίθετη περίπτωση των υδρόφιλων μεμβρανών, οι γωνίες επαφής είναι μικρές με συνέπεια την μεγάλη τιμή της επιφανειακής τάσης.

Τα υλικά που καλούνται υδρόφιλά χαρακτηρίζονται από το πλήθος των ομάδων που διαθέτουν να μπορούν να δημιουργούν δεσμούς υδρογόνου με το νερό. Στην περίπτωση



των πολυμερών υπάρχουν κάποιες ιονισμένες λειτουργικές ομάδες (πολικές ομάδες, ομάδες οξυγόνου και υδροξυ- ομάδες) που χαρακτηρίζονται από την υδροφιλοφότητά τους. Ωστόσο, σημειώνεται ότι είτε κατά την προσθήκη υδρόφιλων ουσιών σε ένα πολυμερικό διάλυμα, είτε κατά την διαφοροποίηση των πολυμερικών ομάδων, είτε κατά την διαφοροποίηση της πολυμερικής επιφάνειας, δίνεται η δυνατότητα η μεμβράνη να παρουσιάσει χαρακτηριστικά υδροφιλοφότητος. Όμως αυτό οδηγεί στη μείωση των χημικών, μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων, αφού επηρεάζεται η σταθερότητά τους από τα μόρια του νερού που παίζουν τον ρόλο των πλαστικοποιητών στα υδρόφιλα υλικά. Η πιο δημοφιλής κατηγορία υδρόφιλων πολυμερών για την παρασκευή μεμβρανών είναι η κυτταρίνη και τα παράγωγά της. Στην συνέχεια δίνεται ο Πίνακας 13 των οργανικών υλικών που χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στην βιομηχανία για την κατασκευή μεμβρανών καθώς και τα χαρακτηριστικά αυτών [52].

**Πίνακας 13:** Οργανικά υλικά που χρησιμοποιούνται συνηθέστερα στην βιομηχανία μεμβρανών [52]

Όνομασία	Συμβολισμός	Χαρακτηριστικά
Πολυπροπυλένιο	PP	Υδρόφοβο Μόνο κατασκευή μεμβρανών MF Μεγάλη διάρκεια ζωής Χημική σταθερότητα Βιολογική σταθερότητα Ανθεκτικό σε pH 1 έως 13 Αντοχή σε μέτριες και υψηλές θερμοκρασίες Ανθεκτικό σε επιθετικά χημικά Ανθεκτικό στο χλώριο Αποτελεσματικός καθαρισμός – απολύμανση
Πολυβινυλιδενοφθορίδιο	PVDF	Υδρόφοβο Μεγάλη διάρκεια ζωής Χημική σταθερότητα Βιολογική ανθεκτικότητα Ανθεκτικό σε pH 2 έως 10 Μη ανθεκτικό σε T > 75°C Ανθεκτικό σε επιθετικά χημικά Αποτελεσματικός καθαρισμός – απολύμανση Ανθεκτικό σε συνεχή έκθεση χλωρίου Μη επιρρεπής σε βιολογική αποικοδόμηση
Πολυσουλφόνες	PSU	Υδρόφοβο Επιρρεπής σε μεγάλο βαθμό έμφραξης Μεγάλη σταθερότητα Χημική ανθεκτικότητα Βιολογική ανθεκτικότητα Ανθεκτικό σε συνεχή έκθεση χλωρίου ( mg/L) Ανθεκτικό σε pH 1 έως 13 Μη ανθεκτικό σε T > 75°C Ανθεκτικό σε επιθετικά χημικά Αποτελεσματικός καθαρισμός – απολύμανση Μη επιρρεπής σε βιολογική αποικοδόμηση
Πολυαιθερικές σουλφόνες	PES	Υδρόφοβο Επιρρεπής σε μεγάλο βαθμό έμφραξης Μεγάλη σταθερότητα Χημική ανθεκτικότητα Βιολογική ανθεκτικότητα Ανθεκτικό σε συνεχή έκθεση χλωρίου ( mg/L) Ανθεκτικό σε pH 1 έως 13 Μη ανθεκτικό σε T > 75°C Ανθεκτικό σε επιθετικά χημικά Αποτελεσματικός καθαρισμός – απολύμανση Μη επιρρεπής σε βιολογική αποικοδόμηση
Οξική κυτταρίνη	CA	Υδρόφιλο Υψηλή τιμή ροής διηθήματος Μεγάλη ποικιλία μεγέθους πόρων Επιρρεπής σε βιολογική αποικοδόμηση Μη ανθεκτικό σε pH >4 και <8,5 Μη ανθεκτικό σε T > 30°C

	Μη ανθεκτικό σε επιθετικά χημικά Μη αποτελεσματικός καθαρισμός – απολύμανση Ανθεκτικό σε συνεχή έκθεση χλωρίου (1 mg/L) Χαμηλό κόστος
--	--

Ωστόσο, στα οργανικά υλικά που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία για την κατασκευή μεμβρανών συμπεριλαμβάνονται και πολυαμίδια (PA), πολυανθρακικά (PC) και πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE). Επιπλέον, οργανικά υλικά που θεωρούνται κατάλληλα για την παρασκευή μεμβρανών είναι χλωριούχα πολυβινύλια, πολυαμίδια, πολυακρυλικά, συμπολυμερή του ακρυλονιτριλίου και του βινυλοχλωριδίου, πολυβινυλική αλκοόλη, καθώς και ακετυλιωμένη κυτταρίνη. Θα πρέπει να τονιστεί ότι οι περισσότεροι κατασκευαστές μεμβρανών δεν δίνουν στοιχεία για την χημική σύνθεση των μεμβρανών τους με στόχο την εξασφάλιση της αποκλειστικότητάς τους [52].

## 5.5. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον για τους νανοσωλήνες άνθρακα διότι παρουσιάζουν εξαιρετικές ιδιότητες κυρίως μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές. Οι Majumder and Ajayan (2010) αναφέρουν ότι μέσω των μελετών εξομοίωσης οι μεμβράνες νανοσωλήνων άνθρακα παρουσιάζουν πολύ καλές ιδιότητες ροής συγκρίσιμες με άλλες πορώδης μεμβράνες καθώς και συμβατικές μεμβράνες διαχωρισμού [59]. Οι προαναφερόμενες ιδιότητες δεν οφείλονται μόνο στην επιφάνεια (smoothness) των νανοκαναλιών και στην υδροφοβία που παρουσιάζουν αλλά και στα μοριακά φαινόμενα ταξινόμησης που επικρατούν στη νανοκλίμακα [52].

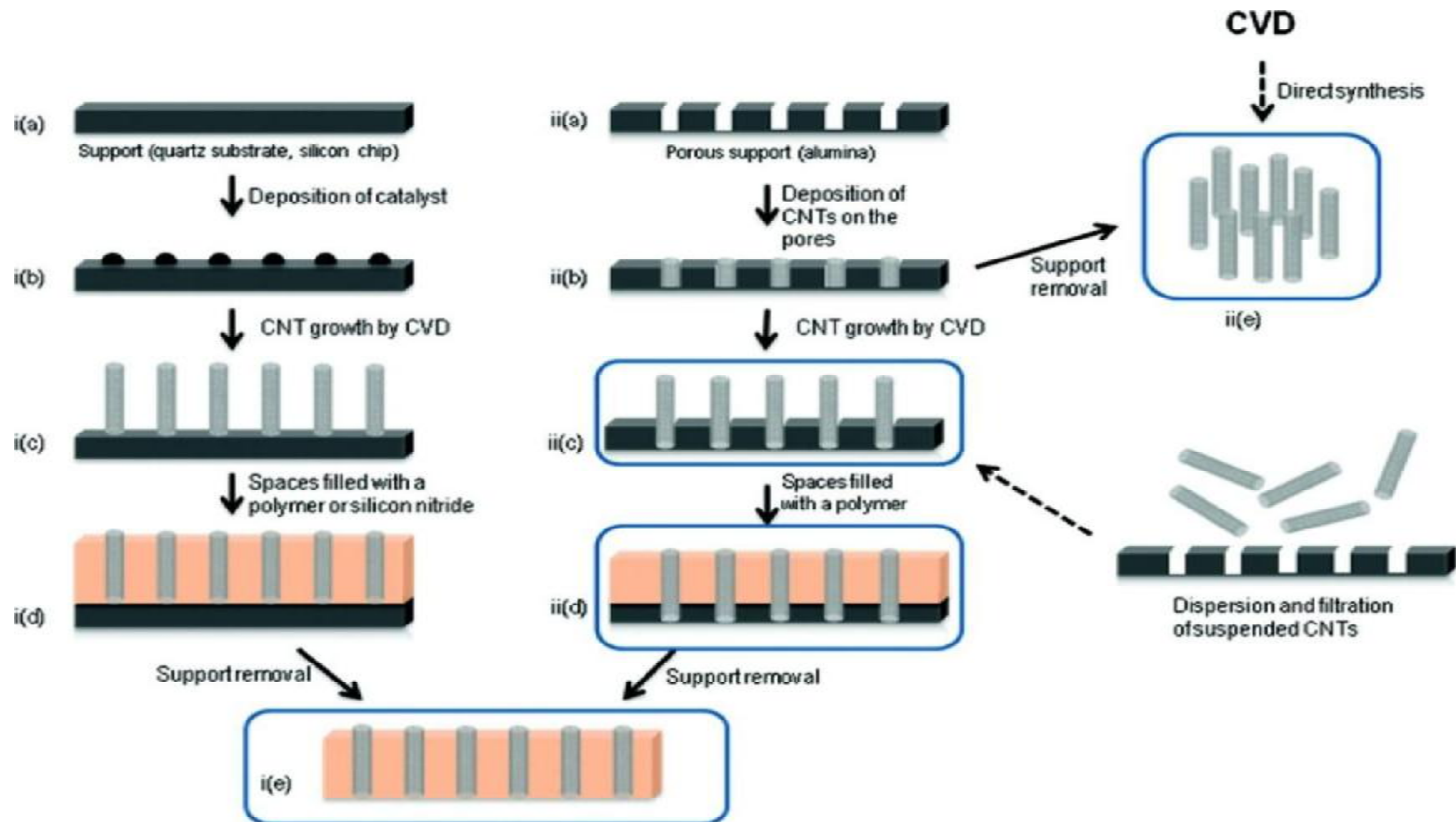
Σύμφωνα με τους Holt et al., (2006) οι μεμβράνες με νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνται από μια σειρά ευθυγραμμισμένων νανοσωλήνων άνθρακα οι οποίες ενώνονται με την βοήθεια κάποιου υλικού, το οποίο παίζει το ρόλο της μήτρας. Τα κάρτα των νανοσωλήνων παραμένουν ανοιχτά και στις δύο πλευρές. Ωστόσο, για την παραγωγή ευθυγραμμισμένων νανοσωλήνων άνθρακα απαιτείται μεγάλο κόστος με συνέπεια να μην βρίσκουν συχνή εφαρμογή [60-61]. Οι πόροι των μεμβρανών νανοσωλήνων άνθρακα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, η πρώτη κατηγορία είναι οι πόροι που δημιουργούνται ανάμεσα στους μεμονωμένους νανοσωλήνες και η δεύτερη κατηγορία οι πόροι που δημιουργούνται στα αυλάκια των νανοσωλήνων.

Οι Che et al.,(1998), δημιούργησαν πόρους εντός μιας μεμβράνης αλουμίνας με νανοσωλήνες άνθρακα. Συγκεκριμένα η δομή αυτή περιλαμβάνει την ανάπτυξη μιας σειράς νανοσωλήνων άνθρακα, ακολουθούμενη από τη διεύθυνση του πληρωτικού υλικού. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι βασική επιστημονική πρόκληση αποτελεί η υψηλή αναλογία που υπάρχει μεταξύ των κενών και των νανοσωλήνων άνθρακα στη μήτρα(μήκος/διάμετρος είναι της τάξεως του  $10^3$  ή μεγαλύτερη) [62].

Ωστόσο, το 2004 οι Hindset al., δημιουργούν μια νέα προσέγγιση για την ευθυγράμμιση των νανοσωλήνων άνθρακα που ενθυλακώνονται στην μήτρα από πολυεστυρένιο [63]. Σύμφωνα με τον Σκλαβουδάκη (2012) συστοιχίες πολυφλοϊικών νανοσωλήνων διεισδύουν σε υγρό πολυεστυρένιο, γεμίζοντας έτσι το κενό μεταξύ των νανοσωλήνων με αυτό το συνεχές πληρωτικό υλικό. Τα συνήθως κλειστά άκρα των σωλήνων ανοίγονται με ειδικές τεχνικές και το φιλτράρισμα πραγματοποιείται μέσα από τους ανοιχτούς πια νανοσωλήνες. Με αυτή τη μεθοδολογία επιτυγχάνεται μιας υψηλής πυκνότητας μεμβράνη με μεγέθη πόρων μέχρι τα 7 nm. Ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δοθεί ώστε να διασφαλισθεί ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα δεν θα ομαδοποιηθούν κατά την εξάτμιση του διαλύτη [52].

Όμως οι Holt et al, (2004) αναφέρουν ότι με την χρήση της μεθόδου της Χημικής Εναπόθεσης Ατμών (CVD) δίνεται η ενθυλάκωση κάθετων και ευθυγραμμισμένων σειρών νανοσωλήνων άνθρακα σε  $Si_3N_4$ . Με την χρήση αυτής της μεθόδου παρασκευάζεται

μεμβράνη με ομοιόμορφη στρώση γύρω από τους νανοσωλήνες όπου χαρακτηρίζεται για την αντοχή της σε μεγάλο εύρος πιέσεων (>1atm) [61].



**Σχήμα 35:** Απεικόνιση της σύνθεσης CNT μεμβρανών: i) σύνθεση ενθλακωμένης μεμβράνης με κάθετα ευθυγραμμισμένους νανοσωλήνες άνθρακα σε πολυστερένιο, ii) μέθοδος σύνθεσης για ενθυλάκωση κάθετα ευθυγραμμισμένων νανοσωλήνων άνθρακα σε Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο CVD [52].

Είναι αξιοσημείωτη όμως και η προσέγγιση που δίνεται για την κατασκευή πολυμερικής μεμβράνης με ευθυγραμμισμένους νανοσωλήνες άνθρακα από τους Marand et al., (2007) [64]. Σε αυτή τη μέθοδο γίνεται διασπορά των νανοσωλήνων σε τετραϋδροφουράνιο και έπειτα περνούν από υδρόφοβο φίλτρο πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE) με συνέπεια να πραγματοποιείται η ευθυγράμμιση των νανοσωλήνων. Στην συνέχεια γίνεται η επίστρωση του πολυμερούς (πολυσουλφόνης) με την μέθοδο spin coating για την δημιουργία ενός λεπτού φιλμ. Αυτός ο τύπος των μεμβρανών διακρίνονται από τον υψηλό ρυθμό μεταφοράς αερίων [64].

Πραγματοποιώντας μια σύγκριση των μεθόδων διακρίνεται ότι η μέθοδος των Marand et al., (2007) [64] είναι πιο οικονομική συγκρινόμενη με την μέθοδο των Holt et al, (2004) [61] και των Hinds et al., (2004) [63] παρά το γεγονός ότι πυκνότητα των νανοσωλήνων άνθρακα παρουσιάζει μικρότερη τιμή από τις μεμβράνες που παράγονται με την ενθυλάκωση συστοιχιών νανοσωλήνων άνθρακα [52].

# ***ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ***

## 6. ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ

### 6.1. ΣΚΟΠΟΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία μελέτα τη μορφολογία και τις ιδιότητες των πολυμερικών μεμβρανών ενισχυμένων με νανοσωλήνες άνθρακα. Συγκεκριμένα στοχεύει στη παραγωγή νανοσύνθετου υλικού με υψηλή περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα με σκοπό την βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Η κεντρική ιδέα είναι η παρασκευή μεμβρανών – υμενίων νανοσωλήνων άνθρακα (buckyrapers), οι οποίες δημιουργούν δίκτυα νανοσωλήνων με συγκεκριμένη πλέξη και ακολουθεί η διαβροχή τους με πολυμερές. Το υλικό που προκύπτει είναι νανοσύνθετο και χαρακτηρίζεται ως ομογενές υψηλής περιεκτικότητας σε νανοσωλήνες.

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία θα πραγματοποιηθεί η παρασκευή νανοσύνθετων υλικών εποξειδικής μήτρας με πολυφλοιικούς νανοσωλήνες άνθρακα ως φάση ενίσχυσης, η οποία θα έχει την μορφή υμενίων. Για την υλοποίηση της παρασκευής θα ακολουθηθούν συγκεκριμένα στάδια. Στην αρχή θα πραγματοποιηθεί τροποποίηση στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα με την χημική μέθοδο οξειδωσης με στόχο την αποφυγή συσσωμάτωσης και ταυτόχρονη επίτευξη χημικής συνάφειας με την ρητίνη. Ακολουθεί η παρασκευή των υμενίων νανοσωλήνων άνθρακα που χαρακτηρίζονται από τις μακροδομές τους και θεωρείται ως η ενισχυτική φάση των νανοσύνθετων υλικών. Στην συνέχεια θα πραγματοποιηθεί η παρασκευή προεμποτισμένων υμενίων νανοσωλήνων άνθρακα, με ρητίνη και θα ακολουθήσει η παραγωγή των νανοσυνθέτων από τα προεμποτισμένα υμένα με χρήση αυτόκλειστου φούρνου.

Με την ολοκλήρωση της προαναφερομένης διαδικασίας το δείγμα που παράγεται μελετάται για την δομή του και τις ιδιότητές του. Οι νανοσωλήνες άνθρακα θα αναλυθούν δομικά με φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων Χ και ηλεκτρονική μικροσκοπία. Όσον αφορά τα υμένα θα μελετηθούν με ποροσιμετρία υδραργύρου και ηλεκτρονική μικροσκοπία. Επιπλέον, τα υμένα θα δοκιμαστούν και στην διαδικασία του εφελκυσμού. Τα παραγόμενα νανοσύνθετα θα μελετηθούν ως προς τις μηχανικές ιδιότητες με την βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης.

Τέλος θα δοθούν τα συμπεράσματα της πειραματικής διαδικασίας καθώς και οι παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες των υμενίων και κατ' επέκταση τις ιδιότητες των παραγόμενων νανοσυνθέτων. Στόχος είναι να διαπιστωθεί αν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των ιδιοτήτων των νανοσωλήνων, των υμενίων και των νανοσυνθέτων. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία θα πρέπει να προκύψει ότι τα παραγόμενα νανοσύνθετα υλικά εμφανίζουν ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες οι οποίες θα δώσουν την δυνατότητα ανάπτυξης νέων εφαρμογών.

### 6.2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Το πολυμερές που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία αυτή είναι τερεφθαλικό αιθυλένιο, PET. Τροποποιημένοι MWCNTs (NTX5) με ενεργή καρβοξυλομάδα(-COOH) αγοράστηκαν επίσης από Nanothinx. Στην συνέχεια διεξήχθη χημική οξειδωση χρησιμοποιώντας δύο οξειδωτικές διαδικασίες, μια ήπια (χρησιμοποιώντας νιτρικό οξύ που ακολουθείται από υπεροξείδιο του υδρογόνου) και μια δεύτερη η οποία είναι σημαντικά πιο επιθετική (μείγμα από νιτρικό και θειικό οξύ).

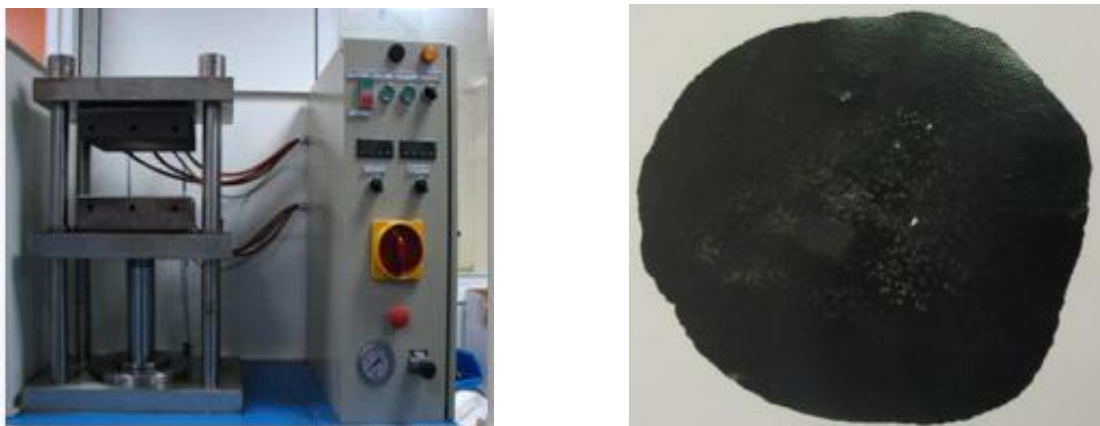
### 6.3. ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΑΜΙΞΗΣ ΤΗΓΜΑΤΟΣ (MELT MIXING METHOD)

Τα προς εξέταση σύνθετα MWCNT/PET παρασκευάζονται με ανάμιξη τήγματος σε έναν εργαστηριακό ταχύ αναμεικτήρα ο οποίος αποτελείται από ένα δοχείο κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα (διαστάσεων κυλίνδρου:  $h = 5,5$ ,  $r = 2$  cm) εφοδιασμένο με ένα έμβολο, στο οποίο η θερμοκρασία (έως  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) και η ταχύτητα του κοχλίου (12-46 στροφές ανά λεπτό) μπορούν εύκολα να επιλεγούν. Η διαδικασία ανάμιξης γίνεται υπό συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας αζώτου για την αποφυγή φαινομένων οξείδωσης και θερμικής υποβάθμισης του πολυμερικού υποστρώματος και των υλικών πλήρωσης, παροχή  $\text{N}_2$  διαχέεται άμεσα από την κορυφή μέσα στο δοχείο του δείγματος. Για τα MWCNT / PET σύνθετα η θερμοκρασία του αναμικτήρα ρυθμίστηκε στους  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Εικόνα 14:** Εργαστηριακός ταχυναμεικτήρας, εφοδιασμένος με κυλινδρικό ρότορα, συνδεδεμένος με φιάλη προς δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας και δείγμα όπως βγαίνει από αυτόν

Η μορφοποίηση των δειγμάτων σε φιλμ πραγματοποιήθηκε σε θερμαινόμενη εργαστηριακή πρέσα για 1min στους  $290^{\circ}\text{C}$ , μεταξύ φύλλων Teflon και πίεση 30 bar, και στη συνέχεια απότομη κατάψυξη στους  $0^{\circ}\text{C}$ . Το πάχος των φιλμ ήταν περίπου στα  $150\text{ }\mu\text{m}$ .

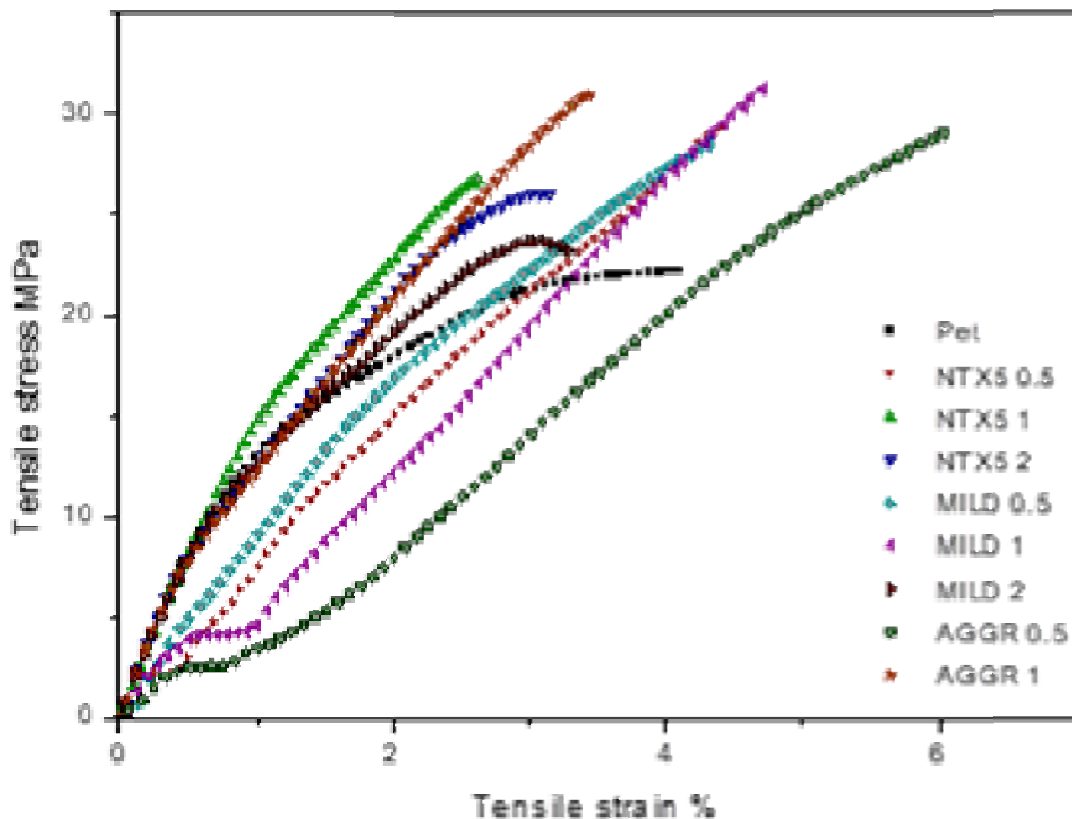


**Εικόνα 15:** Υδραυλική Θερμοπρέσα και φωτογραφία από το φιλμ που παρασκευάστηκε



### 6.3.1. Μηχανικές Ιδιότητες (Tensile Tests)

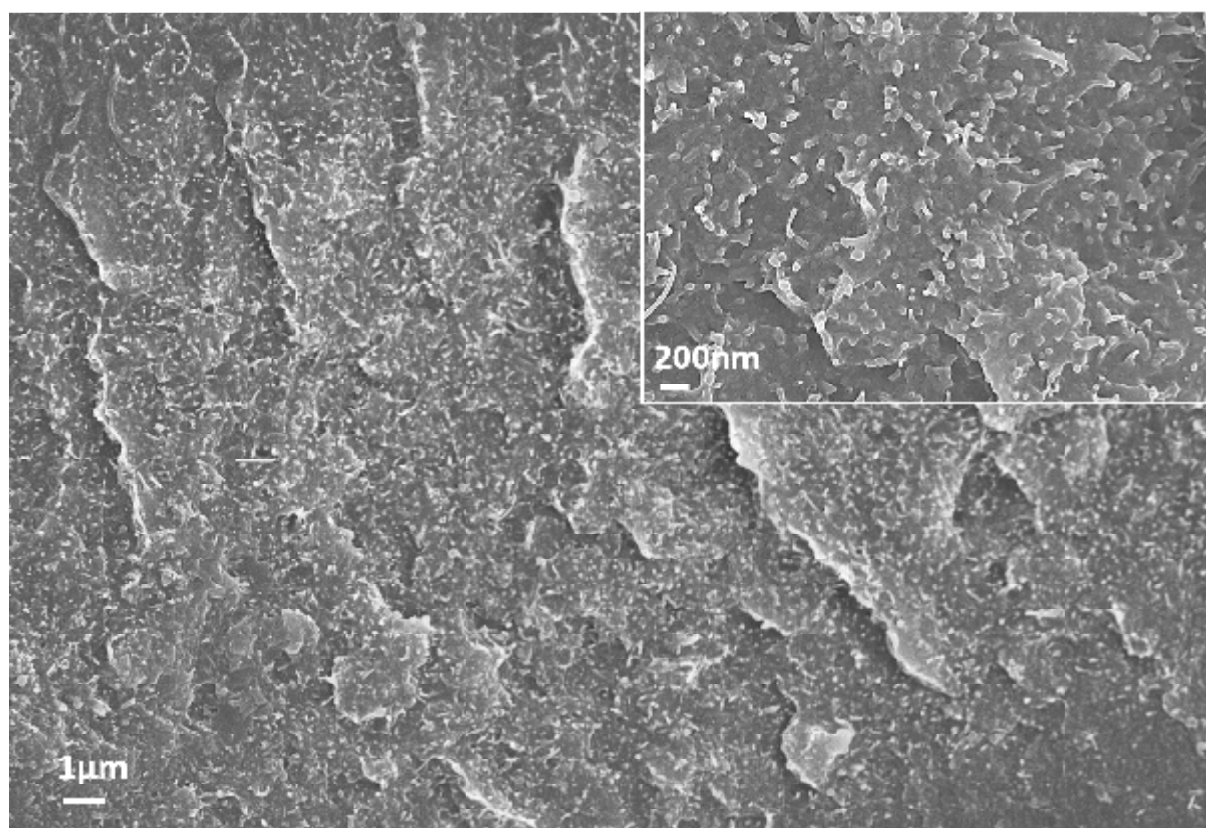
Οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων PET μετρήθηκαν με ένα σύστημα εφελκυσμού Instron Model 3344 Universal Testing System, σύμφωνα με τις διαδικασίες του προτύπου ASTM D 638. Το μήκος του μετρητή και η ταχύτητα ορίστηκαν σε 10 mm και 10 mm/min, αντίστοιχα. Εξετάστηκαν οι καμπύλες εφελκυσμού τάσης-καταπόνησης του καθαρού PET και των σύνθετων PET/MWCNT σε συγκεντρώσεις 0,5, 1, 2% κατά βάρος αντίστοιχα και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 3 και στον πίνακα 2. Η απουσία σημαντικών βελτιώσεων στις μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών με NTX5 μπορεί να είναι αποτέλεσμα της συσσωμάτωσης των CNTs, καθώς και της κακής διεπιφανειακής αλληλεπίδρασης μεταξύ των NTX5 MWCNTs και του PET. Αρκετά διαφορετικές ιδιότητες λαμβάνονται για τα σύνθετα που οι CNTs οξειδώθηκαν με ήπια και επιθετική κατεργασία. Σε σχέση με το καθαρό PET, αυτά τα σύνθετα έδειξαν αύξηση στην τάση και την καταπόνηση, αν και η βελτίωση του συντελεστή ελαστικότητας δεν ήταν στατιστικώς σημαντική. Η μεγάλη βελτίωση στις ιδιότητες εφελκυσμού των PET/MWCNT-COOH mild σύνθετων αποδίδεται στην βελτιωμένη διασπορά των MWCNTs εντός της μήτρας (όπως έχουμε ήδη δει με SEM) και στις βελτιωμένες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των MWCNTs και του PET ως επί το πλείστον με δεσμούς υδρογόνου, ενισχύοντας έτσι την διεπιφανειακή πρόσφυση.



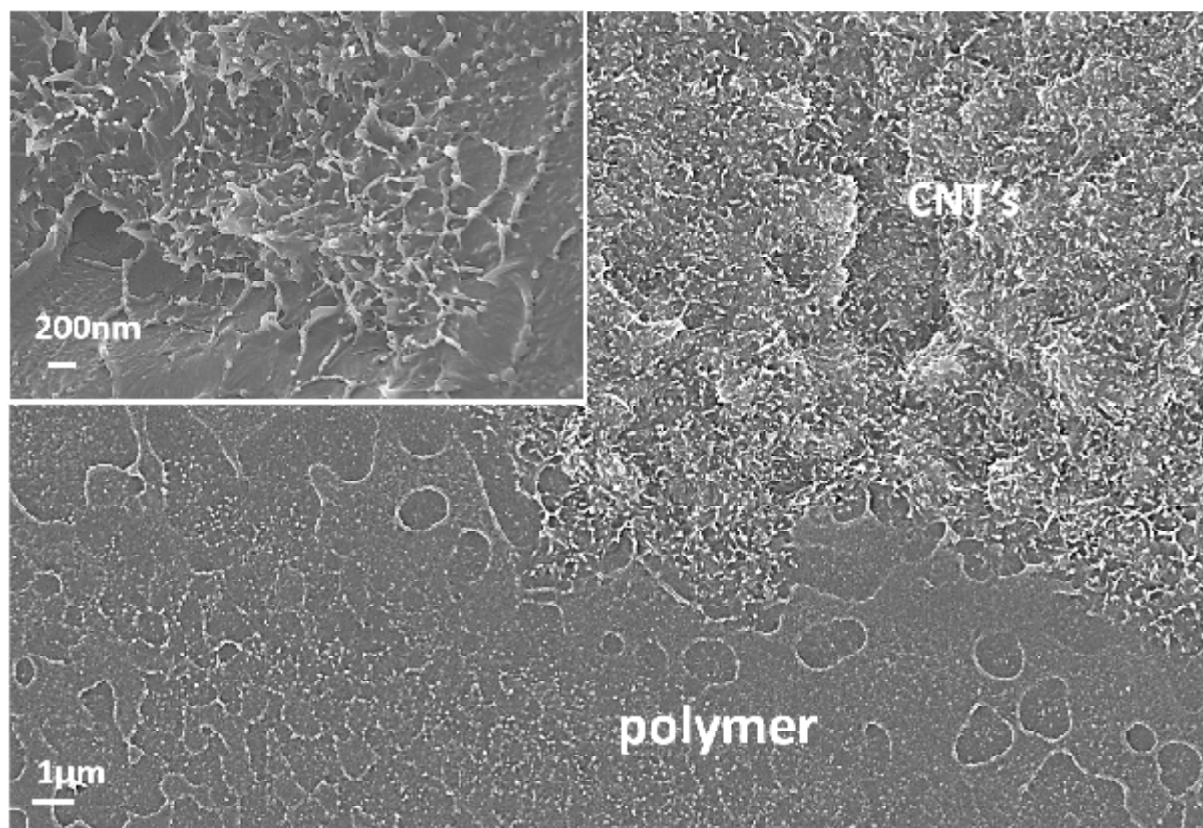
**Διάγραμμα 3:** Αντιπροσωπευτικές καμπύλες τάσεων-παραμορφώσεων για καθαρό PET και των σύνθετων.

Πίνακας 14: Μηχανικές ιδιότητες των δοκιμών PET/MWCNT

Sample	Tensile strength (MPa)	Modulus (GPa)	Failure strain %
PET	22.3 ± 0.6	0.99 ± 0.30	4.10 ± 0.52
PET/NTX5 0.5%	27.2 ± 4.1	0.84 ± 0.21	4.36 ± 0.91
PET/NTX5 1%	25.3 ± 1.8	1.58 ± 0.06	2.64 ± 0.28
PET/NTX5 2%	22.5 ± 6.2	1.19 ± 0.20	3.17 ± 0.88
PET/mild 0.5%	28.3 ± 3.1	0.93 ± 0.18	4.35 ± 0.50
PET/mild 1%	30.3 ± 4.1	0.85 ± 0.19	4.73 ± 0.99
PET/mild 2%	25.4 ± 2.0	1.23 ± 0.27	3.39 ± 1.32
PET/aggressive 0.5%	30.1 ± 1.4	0.67 ± 0.09	6.04 ± 0.80
PET/aggressive 1%	30.4 ± 2.7	1.42 ± 0.21	4.45 ± 0.64
PET/aggressive 2%	-----	-----	-----



Σχήμα 36: Διασπορά νανοσωλήνων άνθρακα mild σε PET



**Σχήμα 37:** Διασπορά νανოსωλήνων άνθρακα ntx σε PET

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία έγινε η μελέτη της επίδρασης στις μηχανικές ιδιότητες σύνθετων υλικών με βάση το PET με χρήση διαφορετικά τροποποιημένων επιφανειακά πολυφλοιικών νανοσωλήνων άνθρακα (MWCNT). Η ανάλυση έδειξε ότι πολύ σημαντικό ρόλο παίζει η καλή διασπορά των νανοσωλήνων στην πολυμερική μήτρα. Αυτό σε μεγάλο βαθμό εξαρτάται από τη χημική ομάδα που προσκολλάται στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα μέσω της οποίας γίνεται η τροποποίησή του. Έτσι λοιπόν οι σωλήνες με προσκολλημένες καρβοξυλικές ομάδες έδειξαν την καλύτερη συμπεριφορά σε εφελκυσμό. Αυτό πιθανόν οφείλεται στις καλύτερες διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυφλοιικών νανοσωλήνων άνθρακα και των αλυσίδων του πολυμερούς με τη δημιουργία ενός εκτεταμένου δικτύου δεσμών υδρογόνου. Επίσης η παραπάνω ανάλυση μας έδειξε ότι η βελτιστοποίηση των μηχανικών ιδιοτήτων του πολυμερούς γίνεται με την προσθήκη ενός μικρού ποσοστού νανοσωλήνων (0.5-1%) καθώς η περαιτέρω αύξηση του ποσοστού δημιουργεί αντίθετα αποτελέσματα. Αυτό πιθανόν οφείλεται στη δημιουργία αύξησης της συγκέντρωσης τοπικά των νανοσωλήνων δημιουργώντας ανισοτροπίες στο τελικό σύνθετο υλικό.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Παντελής Ι.Δ., 2008, Μη μεταλλικά υλικά, Εκδόσεις Παπασωτηριού (2<sup>η</sup> Έκδοση), Αθήνα
- [2] Παντελής Ι.Δ., 1996, Μη μεταλλικά υλικά, Εκδόσεις Παπασωτηριού (1<sup>η</sup> Έκδοση), Αθήνα
- [3] Παϊπέτης Α. και Μπάρκουλα Ν., 2015, Σύνθετα υλικά: Χαρακτηρισμός και ιδιότητες, Σημειώσεις Μαθήματος, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα
- [4] Μητρούση Μ.Ε., 2014, Μελέτη της μεταβολής της απόσβεσης των πολυμερών και σύνθετων υλικών με την προσθήκη νανοσωματιδίων, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.
- [5] Ιακώβου Π., 2015, Προσδιορισμός συνθηκών ομαλής και ταχείας ανάπτυξης και άριστης οργάνωσης φιλμ ανοδικών οξειδίων του αλουμινίου πορώδους νανοδομής, Πτυχιακή Εργασία, Εκδόσεις Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό ίδρυμα Τ.Ε.Ι Αθήνας, Πειραιά
- [6] Σιαμέτη Φ και Καυκία Λ, 2014, Εφαρμογές της Νανοτεχνολογίας στα δομικά υλικά, Πτυχιακή Εργασία, Εκδόσεις Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Δυτικής Ελλάδας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε, Πάτρα
- [7] Παπαϊωάννου Ν., 2013, Σύνθεση και χαρακτηρισμός φερριτικών νανοκολλοειδών με προσθήκηπροσμίξεωνψευδαργύρου και μαγγανίου, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Επιστήμης Υλικών, Πάτρα
- [8] Κουρουτζόγλου Ε., 2014, Μελέτη των ελαστικών σταθερών ινώδους σύνθετου υλικού με χρήση του επταφασικού μοντέλου με ενδιάμεση φάση, Διπλωματική Εργασία, Εκδόσεις εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
- [9] Σύνθετα υλικά: [http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/C1\\_Syntheta\\_ilika.pdf](http://courseware.mech.ntua.gr/ml00001/mathimata/C1_Syntheta_ilika.pdf)
- [10] Παπανικολάου Γ. & ΜουζάκηςΔ., 2007, Σύνθετα Υλικά, Εκδόσεις Κλειδάριθμος, Αθήνα.
- [11] Μπέλτσιος Κ., 2004, Επιστήμη και Τεχνολογία Σύνθετων Υλικών, Εκδόσεις Τζιόλα, Αθήνα
- [12] Γαλιώτης Κ., 2008, Σύνθετα Υλικά, Σημειώσεις μαθήματος, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πάτρα
- [13] Callister W.D. Jr., 2004, Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, Εκδόσεις Τζιόλα, (5<sup>η</sup> Έκδοση), Αθήνα

- [14] Παπαδόπουλος Χ, 2009, Σύνθετα υλικά: ιδιότητες κατασκευής – κατεργασίες βελτίωσης Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης, Εκδόσεις Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, Αθήνα
- [15] Κουτσομητοπούλου Α., 2009, Πειραματική μελέτη και μοντελοποίησης της επίδρασης της θερμικής κόπωσης στη μηχανική συμπεριφορά σύνθετων υλικών εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένης με κόκκους ελαιοπυρήνα, Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών, ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών, Πάτρα
- [16] Μανωλάκος Δ., 2004, Εφαρμογές προηγμένων Υλικών, Σημειώσεις μαθήματος, Εκδόσεις Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Αθήνα
- [17] Hull D. 1981, An introduction to composite materials, Cambridge University Press.
- [18] Πίκιος Κ., 2010, Σύνθετα Υλικά, Σημειώσεις μαθήματος, Εκδόσεις Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Δυτικής Ελλάδας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε. Πάτρα.
- [19] Κοτρώτσος Α., Υγρο-θερμική Κόπωση σε Ινώδη Σύνθετα Υλικά με Τροποποιημένη Πολυμερική Μήτρα. Παρακολούθηση της Απορρόφησης Υγρασίας μέσω της Μεταβολής των Ηλεκτρικών Ιδιοτήτων, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.
- [20] Φέτσης Ε., 2014, Χαρακτηρισμός συνθετών υλικών με συνεχή ανήσυχη ινών άνθρακα με διηλεκτρική φασματοσκοπία σάρωσης και μελέτη της συμπεριφοράς τους σε περιβάλλον υψηλής τάσης, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Τεχνολογίας Υπολογιστών, Πάτρα
- [21] Αρφαριώτης Ε., 2015, Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός σφαιροειδούς φιάλης υπό πίεση από σύνθετα υλικά, Διπλωματική Εργασία, Εκδόσεις Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Αθήνα
- [22] Τύποι πλέξης νημάτων υφάσματος: <http://www.fibermxcomposites.com/>
- [23] Δομή γυαλιού: <http://www.pslc.ws/macroq/glass.htm>
- [24] Δρακόπουλος Ε., 2010, Κατασκευή-μοντελοποίηση και μελέτη της φυσικής και μηχανικής συμπεριφοράς σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας ενισχυμένης με νανοσωλήνες άνθρακα, Μεταπτυχιακής Διπλωματική Εργασία, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα
- [25] Καστάνη Δ., 2008, Παρασκευή και χαρακτηρισμός ενισχυτικών νανοδομών και πολυμερών συνθέτων υλικών βασισμένων στους νανοσωλήνες άνθρακα, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών, Μεταπτυχιακή Εργασία, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών, Πάτρα
- [26] Hema Bhandari, S. Anoop Kumar and S. K. Dhawan, 2012, Conducting Polymer Nanocomposites for Anticorrosive and Antistatic Applications, <https://www.intechopen.com/books/nanocomposites-new-trends-and->

developments/conducting-polymer-nanocomposites-for-anticorrosive-and-antistatic-applications

- [27] Taniguchi N.,1974, On the Basic Concept of "Nano-Technology", Proceeding of the Production Engineering International Conference, Part II, Japan Society of Precision Engineering, Tokyo
- [28] Feynman R.,1961 Theory of Fundamental Processes, Vol. I, Addison Wesley Publishing Company (1<sup>st</sup> Edition), New York.
- [29] Kroto H.W., 1985, Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., C60: Buckminsterfullerene, Nature, 318, 162-163
- [30] Τρακάκης Γ., 2014, Μορφοποίηση και χαρακτηρισμός νανοσυνθετών υλικών πολυμερικής μήτρας, Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα
- [31] Μπογρή Π., 2012, Ανάπτυξη πολυλειτουργικών ινωδών σύνθετων υλικών οργανικής μήτρας με χρήση νανο – εγκλεισμάτων για τροποποίηση θερμικής συμπεριφοράς, Μεταπτυχιακή διατριβής, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα
- [32] Scarselli, M., 2012, P. Castrucci, and M. De Crescenzi, Electronic and optoelectronic nanodevicesbased on carbon nanotubes. Journal of Physics-Condensed Matter 24, 31.
- [33] Gupta A., Chen G., Joshi P., Tadigadapa S., Eklund P.C., 2006, Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films, Nano Lett, 6, 2667-73
- [34] Nemes-Incze P., Osvatha Z., Kamarasb K., Biro L.P., 2008, Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy, Carbon, 46, 1435-42
- [35] Novoselov K.S., et al.,2004, Electric field effect in atomically thin carbon films, Science, 306, 666-669
- [36] Choi W., Lahiri I., Seelaboyina R., Kang Y.S., 2010, Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 35, 52-71
- [37] Geim A.K., Novoselov K.S., 2007, The rise of Graphene, Nat. Mater., 6, 183-191
- [38] Novoselov K.S., et al., 2005, Two-dimensional atomic crystals, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 102, 10451-10453
- [39] Tung V.C., Allen M.J., Yang Y., Kaner R.B., 2008, High throughput solution processing of large-scale graphene, Nature Nanotechnol., 4, 25.
- [40] Csató A., et al.,2012, Synthesis and characterisation of coiled carbon nanotubes, Catalysis Today, 181, 1, 33-39



- [41] Somani P.R., Somani S.P., Umeno M., 2006, Planer nano-graphenes from camphor by CVD, Chemical Physics Letters, 430, 1-3, 56-59.
- [42] Iijima S., 1991, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature, 354, 56-58
- [43] Iijima S., Ichihashi T., 1993, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, Nature, 363, 603-605
- [44] Xie X-L., Mai Y-W., Zhou X-P., 2005, Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review, Materials Science and Engineering R, 49, 89-112
- [45] Αργυριάδης Β., 2012, Νανοσωλήνες: Είδη, Τρόποι, Παρασκευή, Ιδιότητες, Εφαρμογές, Εκδόσεις Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
- [46] Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T., Smalley R.E., 1995, Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization, Chem. Phys. Lett., 243, 49-54
- [47] Κυριακίδης Γ. και Μπίνας Β., 2014, Εισαγωγή στη ηλεκτρονική μικροσκοπία, Σημειώσεις Μαθήματος, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Φυσικής, Ηράκλειο
- [48] Μυστηρίδου Ε., 2010, Χαρακτηρισμός Νανοδομημένων Υλικών, Εκδόσεις Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Επιστήμης Υλικών, Πάτρα
- [49] Στεργιούδης Γ., 2008, Ακτίνες Χ (XRD), Εκδόσεις Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Σημειώσεις Μαθήματος, Θεσσαλονίκη
- [50] Ορκούλα Μ., 2013, Φασματοσκοπία Ακτινών Χ, Εκδόσεις πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Φαρμακευτικής, Πάτρα
- [51] Κουή Μ. και Λυμπεροπούλου Θ., 2017, Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτινών Χ, Σημειώσεις Μαθήματος, Εκδόσεις Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- [52] Σκλαβουνάκη Δ., 2012, Εμβολισμός πορωδών πολυμερικών μεμβρανών με νανοσωλήνες άνθρακα, Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα Επιστήμη και τεχνολογία των πολυμερών, Πάτρα.
- [53] Ηλεκτρονική Εγκυκλοπαίδεια Wikipedia: <https://el.wikipedia.org/wiki/%>
- [54] Πολυμερική μεμβράνη: <https://www.nist.gov/programs-projects/polymer-membranes>
- [55] Lopez- Lorente A.I. and Simonet B. M, 2010, The potential of Carbon Nanotube Membranes for Analytical Separations, Anal Chem, 82, 5399- 5407
- [56] Luccio Di and Norbrega M., 2002, Microporous anisotropic phase inversion membranes from bisphenol A polycarbonate: effect of additives to the polymer solution, Journal of Applied Polymer Science, 86, 3085-3096



- [57] Trushinski N. and Dickson B.J., 1998, Polysulfonamide thin-film composite reverse osmosis membranes, *Journal of membrane science* 143, 181-188
- [58] Lei Ge, Zhonghua Zhu, 2011, Investigation of Gas Permeability in Carbon Nanotube (CNT)- Polymer Matrix Membranes via Modifying CNT's with Functional Groups/ Metals and Controlling Modification Location, *The Journal of Phys. Chemistry*, 6661-6670
- [59] Majumder M. and Ajayan P.M, 2010, Carbon Nanotube Membranes: A new Frontier in Membrane Science, *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, 1, 291-310
- [60] Holt J. K., Park H. G., Wang Y. M., Stadermann M., Artyukhin A. B., Grigoropoulos C. P., Noy A. and Bakajin O., 2006, *Science* 312, 1034
- [61] Holt J. K., Noy A., Huser T., Eaglesham D., Bakajin O., 2004, *Nano Lett*, 4, 2245
- [62] Che G., Lakshmi B. B, Martin C. R., Fisher E. R., 1998, *Chem, Mater*, 10, 260
- [63] Hinds B. J., Chopra N., Rantell T., Rews R., Gavalas V., and Bachas L. G., 2004, *Science* 303, 62
- [64] Marand E., Kim S., Jinschek J. R., Chen H., Sholl D. S, 2007, *Nano Lett*, 7, 2806