

*Τεχνολογικές ιδιότητες
πολυμερών
στη στερεά κατάσταση*



Τεχνολογικές Ιδιότητες Πολυμερών στη Στερεά Κατάσταση

Χημικές ιδιότητες

Οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται άμεσα από τη χημική φύση του μονομερούς που συνθέτει την αλυσίδα.

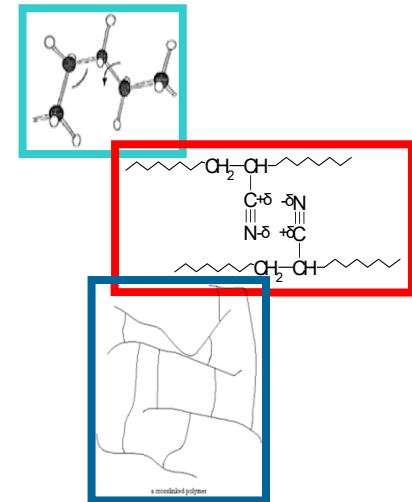
Μηχανικές ιδιότητες

Διακρίνουμε δύο τύπους μηχανικής συμπεριφοράς, αυτή που παρουσιάζεται σε μικρές παραμορφώσεις και εκείνη που εμφανίζεται όταν η παραμόρφωση του υλικού είναι μεγάλη.

Ελαστικά πολυμερή

Προϋποθέσεις για την εμφάνιση ελαστικών ιδιοτήτων στα πολυμερή είναι:

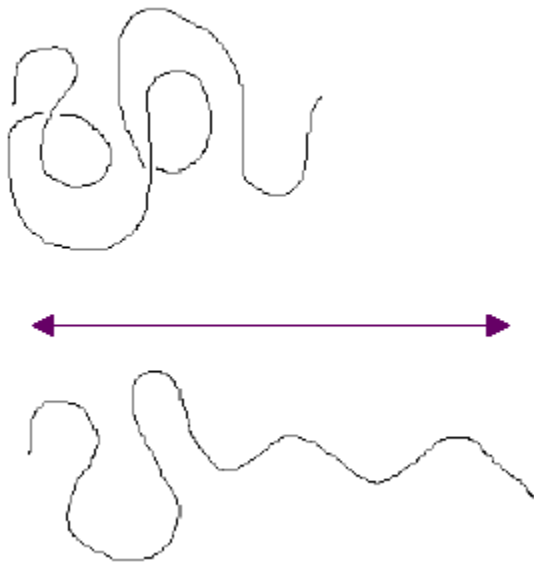
- ✓ Η δυνατότητα περιστροφής γύρω από τους δεσμούς της αλυσίδας
- ✓ Η ύπαρξη ασθενών δευτερευουσών διαμοριακών δυνάμεων
- ✓ Η διασύνδεση των μακρομορίων σε σημεία κατά μήκος της κυρίας αλυσίδας, ώστε να σχηματίζεται τρισδιάστατο πλέγμα.





Μηχανικές ιδιότητες– Ελαστικά πολυμερή

Η βασική εξίσωση της ελαστικότητας στα πολυμερή βασίζεται στην μεταβολή εντροπίας για τη μετάβαση του συστήματος από την κατάσταση (προ του εφελκυσμού) 1 στην κατάσταση (μετά τον εφελκυσμό) 2.



$$\Delta S = k \ln \frac{W_2}{W_1}$$

Εξίσωση Boltzmann

Η θερμοδυναμική θεωρία της ελαστικότητας συνδέει τη δύναμη εφελκυσμού με τη μεταβολή της εντροπίας. Η σχέση αυτή οδηγεί στην εξίσωση τάσης-εφελκυσμού.





Μηχανικές ιδιότητες– Ελαστικά πολυμερή

$$\sigma = \frac{\rho RT}{\bar{M}_c} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = N_c kT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)$$

Εξίσωση τάσης-εφελκυσμού

σ : τάση εφελκυσμού, (δύναμη)/(αρχική διατομή)= F/A_0 (dyn/cm²)

ρ : πυκνότητα ελαστικού (g/cm³)

R : παγκόσμια σταθερά αερίων, $8,314 \times 10^7$ erg.deg⁻¹. mole⁻¹

T : απόλυτη θερμοκρασία δοκιμίου, (deg, °K)

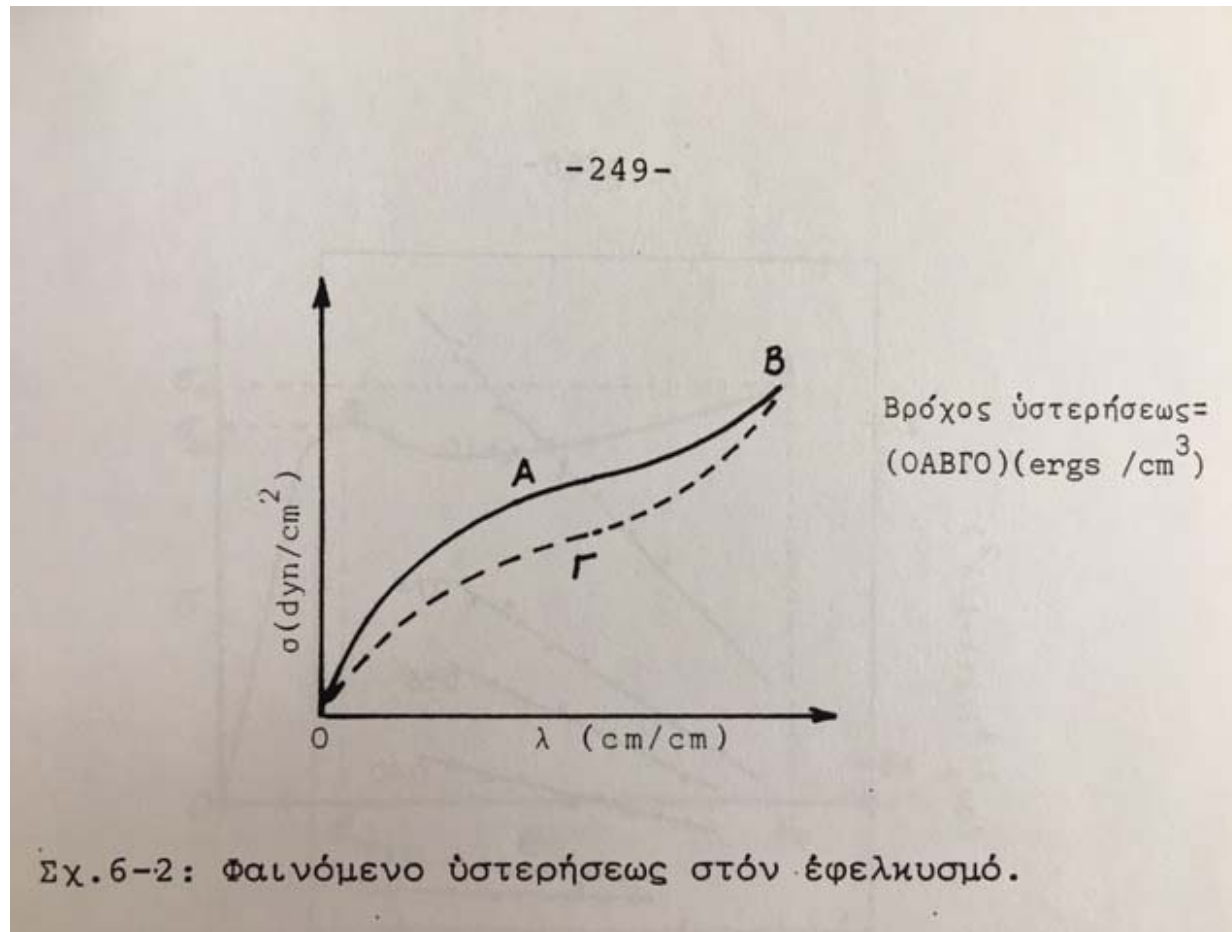
$\lambda = l/l_0$: λόγος επιμηκύνσεως δοκιμίου κατά τη διεύθυνση της δύναμης,
(τελικό μήκος)/(αρχικό μήκος)

\bar{M}_c : μέσο κατά αριθμό μοριακό βάρος τμημάτων της αλυσίδας μεταξύ των διασυνδέσεων

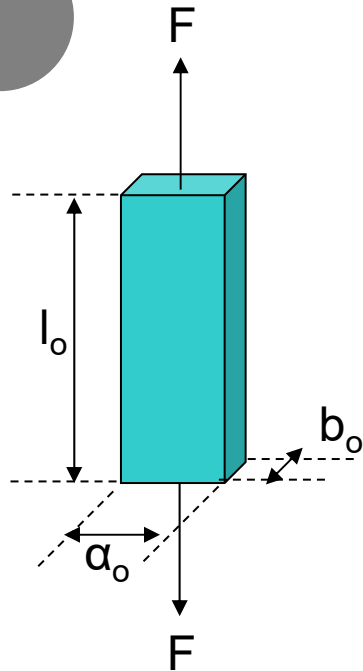
$N_c = \rho N_A / \bar{M}_c$: ο αριθμός των αλυσίδων ανά cm³ του ελαστικού



Υστέρηση κατά τον εφελκυσμό



Δοκιμές σε πολυμερικά υλικά



* Δοκιμή σε εφελκυσμό

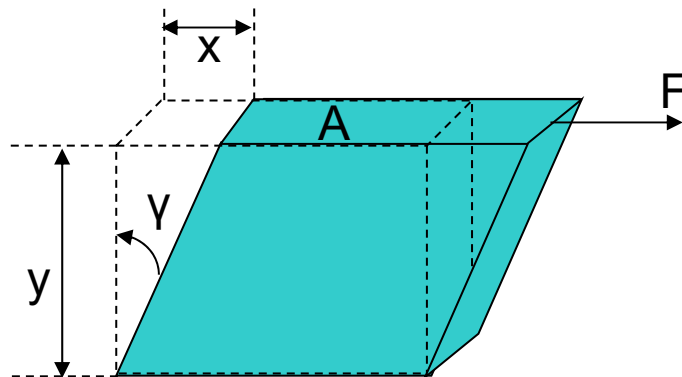
Αρχικές διαστάσεις: l_0, a_0, b_0

Τάση εφελκυσμού: $\sigma = F / (ab) = F / A$

Σχετική επιμήκυνση: $\varepsilon = \Delta l / l_0 = \lambda - 1$

Μέτρο του Young: $E = \sigma / \varepsilon$

Λόγος του Poisson: $\nu = -d(\ln a) / d(\ln l) = -d(\ln b) / d(\ln l)$



* Δοκιμή σε διάτμηση

Διατμητική τάση: $\sigma_\delta = F / A$

Παραμόρφωση διατμήσεως: $\gamma = x / y$

Μέτρο ελαστικότητας σε διάτμηση: $G = \sigma_\delta / \gamma$



Το μέτρο Ελαστικότητας του Young

Ας θεωρήσουμε ένα παραλληλεπίπεδο δείγμα στη μορφή μιας ράβδου με μήκος l_0 και διατομή A_0 . (Σχήμα 1.1) το οποίο φορτίζεται με μια δύναμη F , η οποία έχει ως αποτέλεσμα την επιμήκυνση Δl κατά μήκος της διεύθυνσης εφαρμογής της τάσης. Η εφαρμοζόμενη τάση είναι αρκούτως μικρή ώστε να δώσει πολύ μικρή επιμήκυνση Δl συγκρινόμενη με το μήκος l_0 . Σε αυτές τις συνθήκες ορίζονται

- Η τάση (stress) σ και η παραμόρφωση (strain) ε ως:

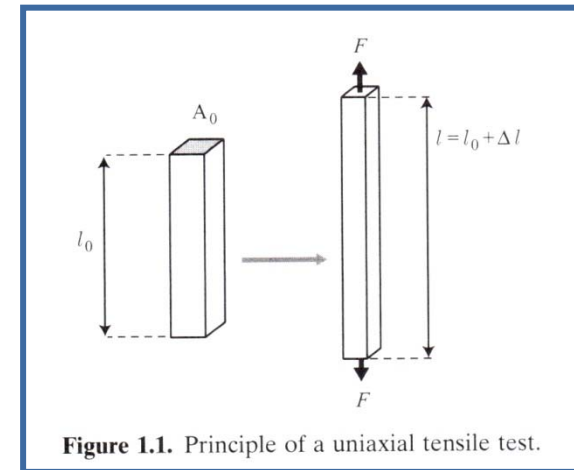
$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad \text{και} \quad \varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

όπου το σ έχει διαστάσεις πίεσης και το ε είναι αδιάστατο μέγεθος

- Η αναλογία τάσης παραμόρφωσης δίνεται με τον τύπο

$$\sigma = E\varepsilon$$

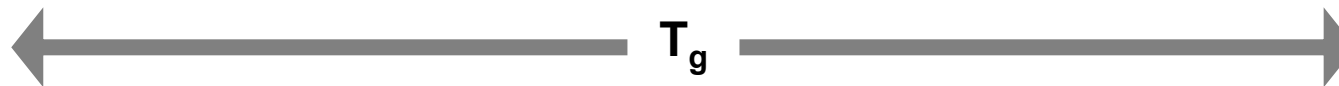
όπου E ο συντελεστής αναλογίας είναι το μέτρο ελαστικότητας E των Υλικών. Έχει διαστάσεις πίεσης και εκφράζεται σε Πασκάλ (Pa) και εξαρτάται από τη θερμοκρασία.





Μηχανικές ιδιότητες σε μικρές παραμορφώσεις

Ιξωδο-ελαστικά πολυμερή



Σε θερμοκρασίες κάτω της T_g τα πολυμερή είναι **υαλώδη** και ελαστικές δυνάμεις προκαλούνται από παραμορφώσεις των ατομικών δεσμών. (Hooke)

$$\sigma = E \frac{(l - l_0)}{l} = E\varepsilon$$

ε : σχετική επιμήκυνση, (cm/cm)

E : μέτρο ελαστικότητας σε εφελκυσμό ή Young, (dyn/cm²)

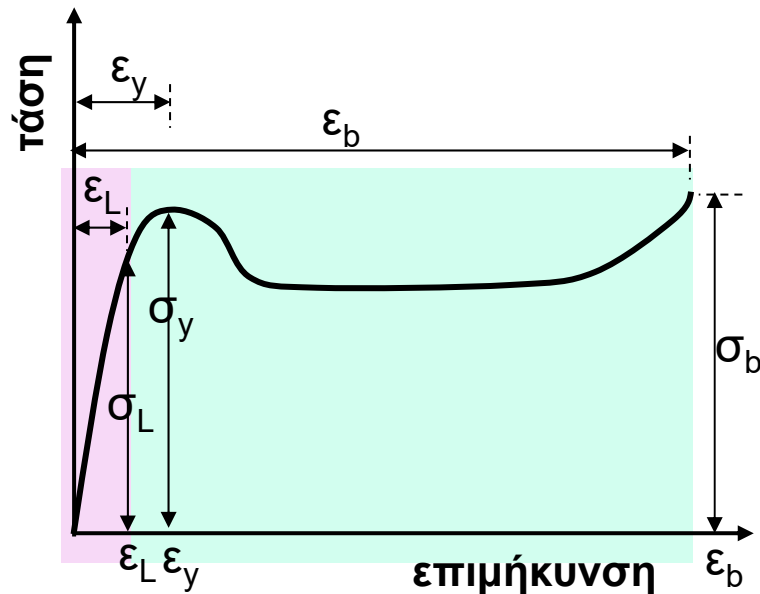
Άνω της θερμοκρασίας T_g , τα πολυμερή παρουσιάζουν **μικτή** ρεολογική συμπεριφορά, χαρακτηριστική ενός **ελαστικού στερεού** και ενός **ιδανικού ρευστού**.

$$\sigma = \eta_\varepsilon \varepsilon'$$

η_ε : ιξώδες "επιμηκύνσεως"

$\eta_\varepsilon = 3\eta$
ιξώδες διατμήσεως

Μηχανικές ιδιότητες σε μεγάλες παραμορφώσεις Δοκιμή σε εφελκυσμό



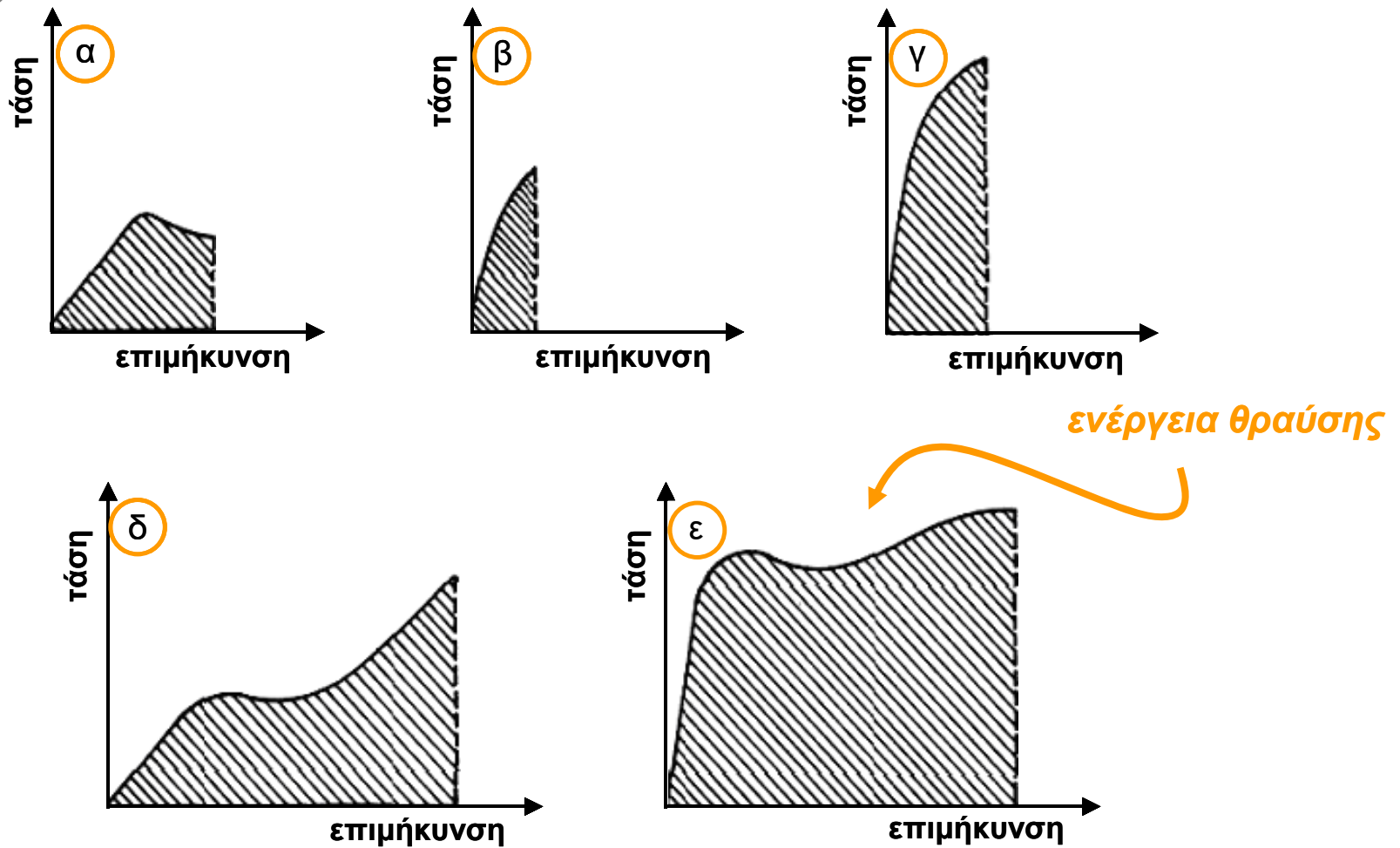
Μέτρο ελαστικότητας Young

$$E = \frac{\sigma_L}{\varepsilon_L}$$

- Περιοχή μικρών επιμηκύνσεων
- Περιοχή μεγάλων παραμορφώσεων

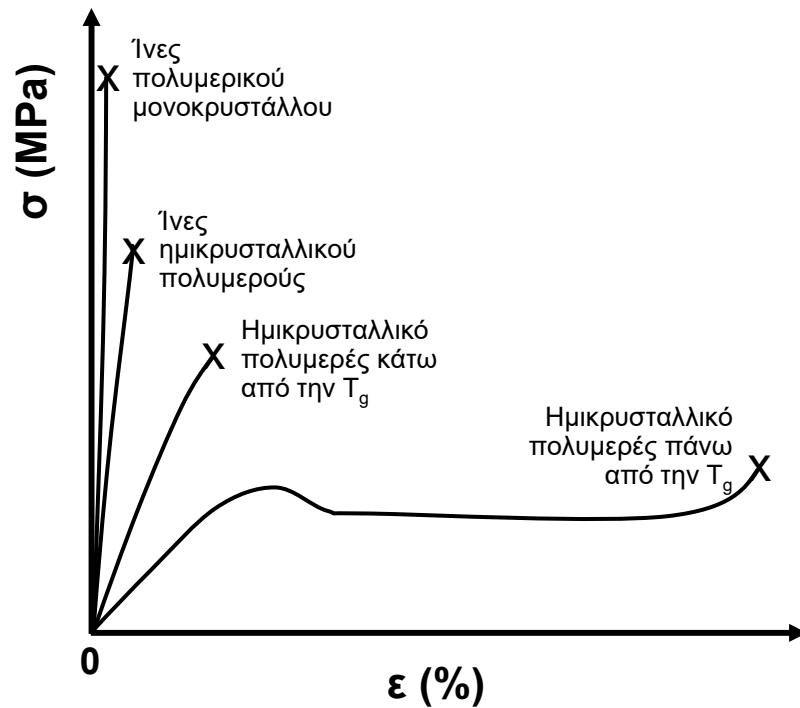
Τυπική καμπύλη σ - ε πολυμερούς
 σ_y = τάση διαρροής
 ε_y = σχετική επιμήκυνση διαρροής
 σ_b = αντοχή σε εφελκυσμό
 ε_b = σχετική επιμήκυνση στη θραύση
 $k = dL/dt$ ταχύτητα επιμήκυνσης στο δυναμόμετρο
 σ_L και ε_L = τάση και αντίστοιχη σχετική επιμήκυνση στο ανώτατο όριο της περιοχής Hooke

Τυπικές καμπύλες τάσεως-εφελκυσμού

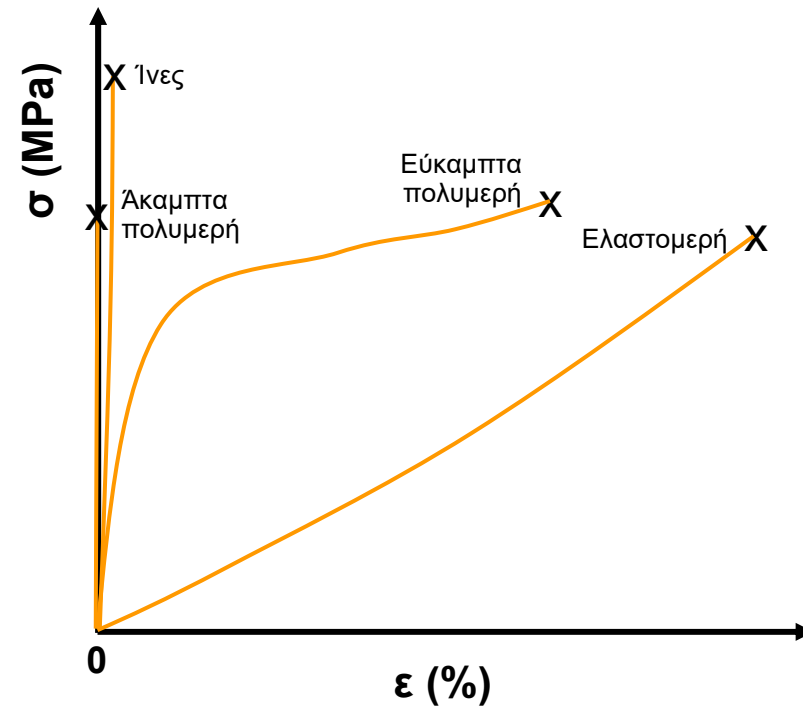


Καμπύλη τάσης - επιμήκυνσης σε διάφορους τύπους πολυμερών (α) μαλακό, ασθενές, (β) σκληρό, εύθραυστο, (γ) σκληρό, ισχυρό (δ) μαλακό, ανθεκτικό, (ε) σκληρό, ανθεκτικό

Τυπικές καμπύλες τάσεως-εφελκυσμού



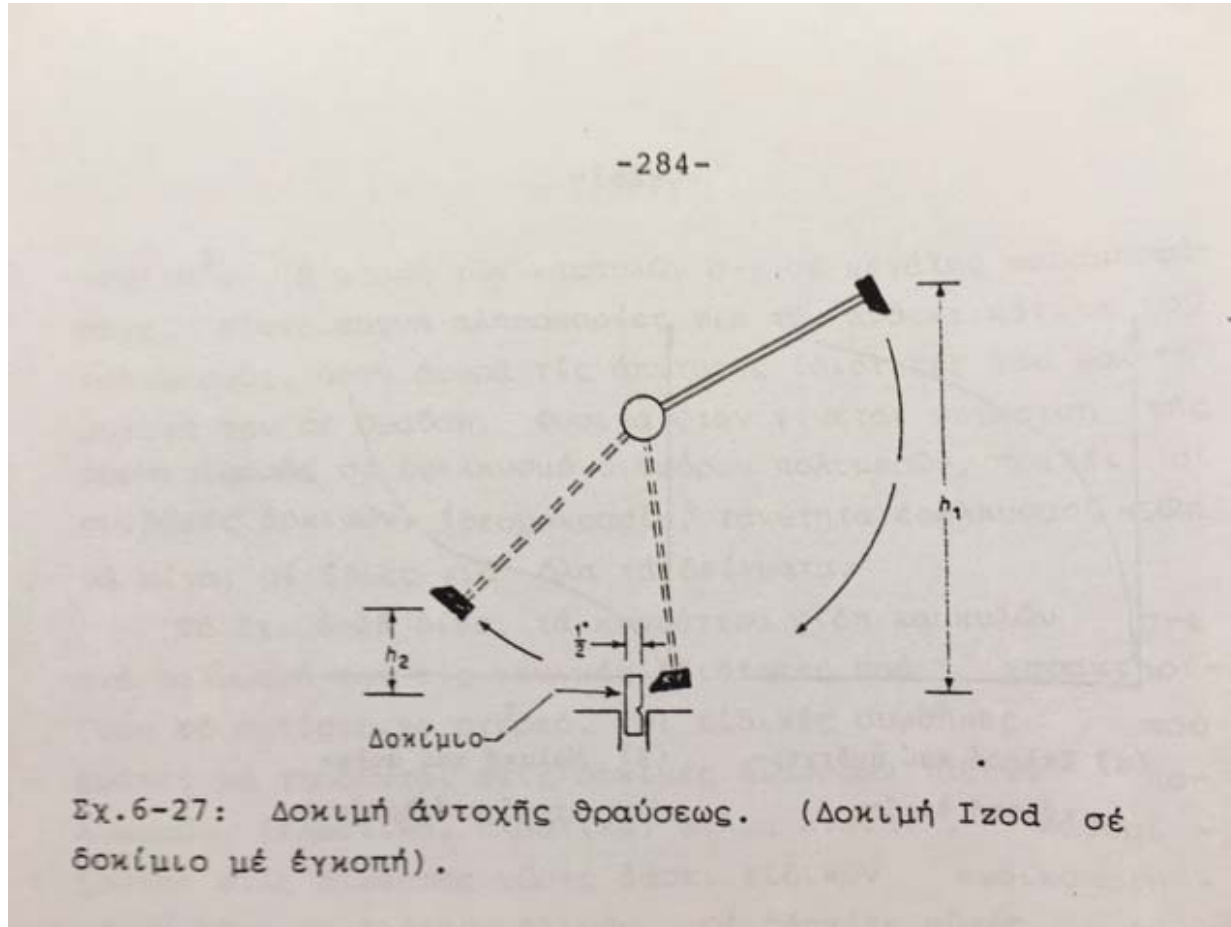
Τυπικές καμπύλες τάσης-εφελκυσμού (σ - ϵ) για κρυσταλλικά πολυμερή σε διαφορετικές μορφολογικές δομές.



Τυπικές καμπύλες τάσης-εφελκυσμού (σ - ϵ) για άκαμπτα πολυμερή, ίνες, εύκαμπτα πολυμερή και ελαστομερή.



Δοκιμές αντοχής θραύσης





Οι τέσσερις κατηγορίες Πολυμερικών Υλικών

Μια από τις κύριες ιδιότητες των πολυμερών είναι οι μηχανικές ιδιότητες. Ανάλογα με το είδος του πολυμερούς έχουμε διαφορετική μηχανική συμπεριφορά. Έτσι περιγράφεται στη συνέχεια περιληπτικά η μηχανική συμπεριφορά που παρατηρείται στα διάφορα πολυμερικά υλικά. Η μελέτη της θερμοκρασιακής εξάρτησης του E , του μέτρου ελαστικότητας του Young (Young modulus), μας οδηγεί στον διαχωρισμό των τεσσάρων κατηγοριών των πολυμερικών υλικών:

- Τα άμορφα πολυμερή
- Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή
- Τα θερμομόνιμα πολυμερή
- Τα διασυνδεδεμένα ελαστομερή



Άμορφα Πολυμερή

Τα πολυμερικά υλικά αυτής της κατηγορίας χαρακτηρίζονται από τη θερμοκρασιακή εξάρτηση του E που φαίνονται στο Σχήμα 1.2. Το σχήμα 1.2 δείχνει ότι ανεξάρτητα από το μοριακό βάρος το E ενός μη διασυνδεδεμένου άμορφου πολυμερούς είναι της τάξεως του 1 GPa (10^9 Pa) σε χαμηλές θερμοκρασίες. Στη θερμοκρασία μετάβασης του υάλου (T_g) τα μικρού μοριακού βάρους πολυμερή γίνονται ιξώδη υγρά και το μέτρο ελαστικότητας τους μειώνεται δραστικά. Για πολυμερή μεγαλύτερου μοριακού βάρους από αυτό του μοριακού βάρους μεταξύ των εμπλοκών M_e

$$M_e = \frac{M}{n_e}$$

Όπου M το μοριακό βάρος και n_e ο αριθμός των εμπλοκών ανά αλυσίδα. Το E μειώνεται μετά τη μετάβαση υάλου και φτάνει ένα πλατώ με τιμή περίπου 1MPa (10^6 Pa). Το πλατώ αυτό καλείται “rubbery plateau” και εκτείνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς.

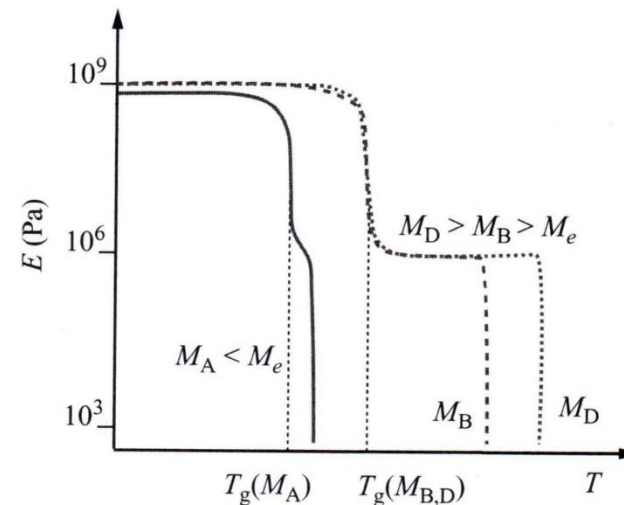


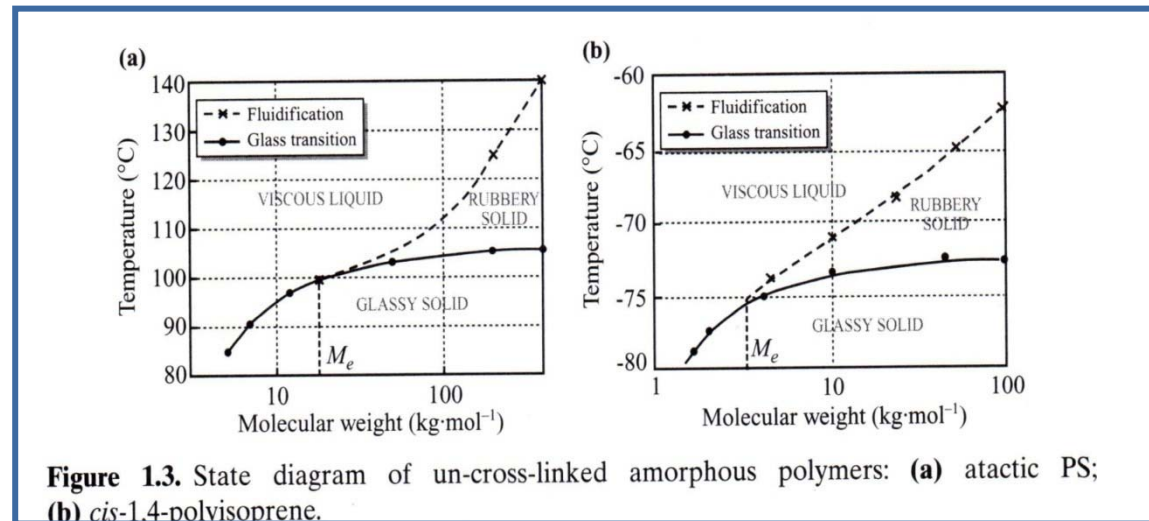
Figure 1.2. Schematic temperature dependence of the Young modulus (log scale) for three samples of the same un-cross-linked amorphous polymer, of molecular weight M_A , M_B , and M_D , respectively.



Άμορφα Πολυμερή

Για ένα μη διασυνδεδεμένο άμορφο πολυμερές τρεις παράγοντες (μοριακό βάρος μεταξύ των εμπλοκών, μοριακό βάρος του πολυμερούς και θερμοκρασία μετάβασης υάλου) επαρκούν για να περιγράψουν το διάγραμμα καταστάσεων (state diagram) του υλικού.

Το διάγραμμα καταστάσεων του ατακτικού πολυστυρολίου παρουσιάζεται ως ένα παράδειγμα στο Σχήμα 1.3

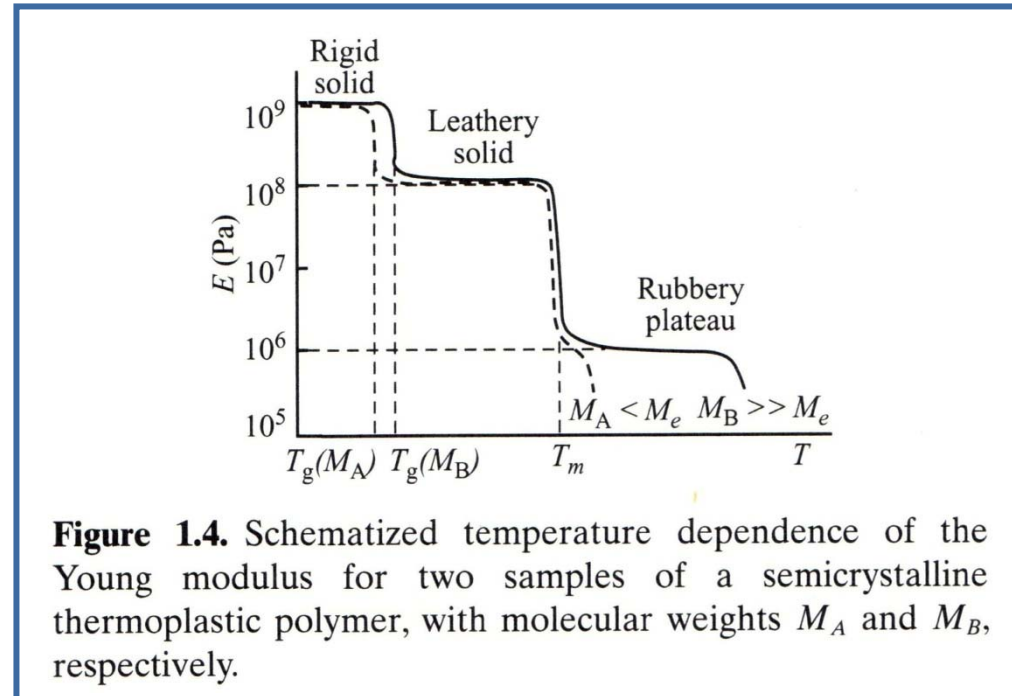


Τα όρια της υαλώδους κατάστασης δίνονται από την εξάρτηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης από το μοριακό βάρος. Τα όρια μεταξύ του ελαστικού και του ιξώδους υγρού είναι η καμπύλη ρευστότητας του υλικού της οποίας η χαρακτηριστική θερμοκρασία μειώνεται απότομα με το μοριακό βάρος αλληλεμπλοκής του πολυμερούς.



Ημικρυσταλλικά Πολυμερή

Τα πολυμερή αυτά χαρακτηρίζονται από θερμοκρασιακή εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας E που φαίνεται στο Σχήμα 1.4. Σε χαμηλή θερμοκρασία το μέτρο ελαστικότητας του Young, που είναι ανεξάρτητο του μοριακού βάρους του πολυμερούς, είναι της τάξης του 1 GPa όπως και στην προηγούμενη κατηγορία. Στη θερμοκρασία μετάβασης υάλου το μέτρο ελαστικότητας του Young μειώνεται κατά μια τάξη μεγέθους φθάνοντας ένα πρώτο πλατώ στα 100 MPa.



Στη συνέχεια και κατά την τήξη των κρυσταλλικών περιοχών στην T_m το E φθάνει την τιμή του 1 MPa. Πέρα από αυτό το σημείο, πολυμερή με μοριακό βάρος M_A μικρότερο του μοριακού βάρους μεταξύ των αλληλοεμπλοκών ($M_A < M_c$) γίνονται γρήγορα ιξώδη υγρά. Δείγματα με Μοριακό βάρος M_B μεγαλύτερο αυτού ($M_B > M_e$) το E παραμένει σταθερό και σχηματίζει το “rubbery plateau” του οποίου η έκταση εξαρτάται από το μοριακό βάρος και στη συνέχεια μεταπίπτει σε ένα πολύ ιξώδες υγρό.

PE, ισοτακτικό PP, PET, PA-6 και PA-6,6 είναι χαρακτηριστικά παραδείγματα ημικρυσταλλικών θερμοπλαστικών.



Ημικρυσταλλικά Πολυμερή

Για τα θερμοπλαστικά χρειάζονται τέσσερις παράμετροι, το μοριακό βάρος μεταξύ των αλληλοεμπλοκών, το μοριακό βάρος του πολυμερούς, η θερμοκρασία μετάβασης υάλου και η θερμοκρασία τήξης για να σχηματιστεί το διάγραμμα τάσεων. Ένα παράδειγμα για το ατακτικό PP φαίνεται στο Σχήμα 1.5.

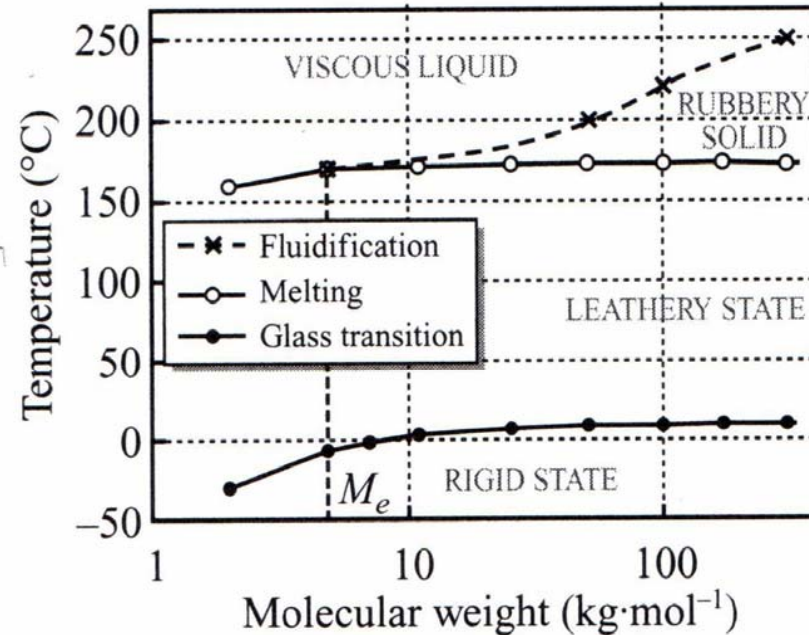


Figure 1.5. State diagram of isotactic PP.

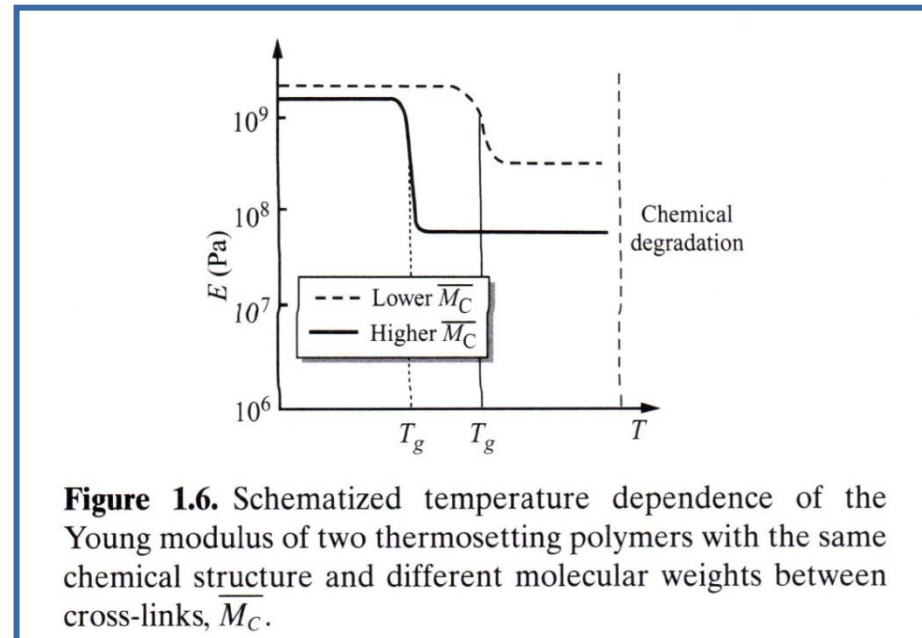
Εδώ εκτός από τις καμπύλες που αντιστοιχούν στην εξάρτηση της θερμοκρασίας μετάβασης υάλου και της ρευστοποίησης από το μοριακό βάρος που παρουσιάζονται και στα άμορφα πολυμερή, παρουσιάζεται και η “leathery” κατάσταση που σχετίζεται με την εξάρτηση της θερμοκρασίας τήξης από το μοριακό βάρος.

Ο θερμοπλαστικός χαρακτήρας ενός ημικρυσταλλικού πολυμερούς δεν σχετίζεται με την τιμή της θερμοκρασίας μετάβασης υάλου αλλά με την θερμοκρασία τήξης του T_m .



Θερμομόνιμα Πολυμερή

Τα πολυμερή αυτής της κατηγορίας χαρακτηρίζονται από εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας από την θερμοκρασία της μορφής που φαίνεται στο Σχήμα 1.6.

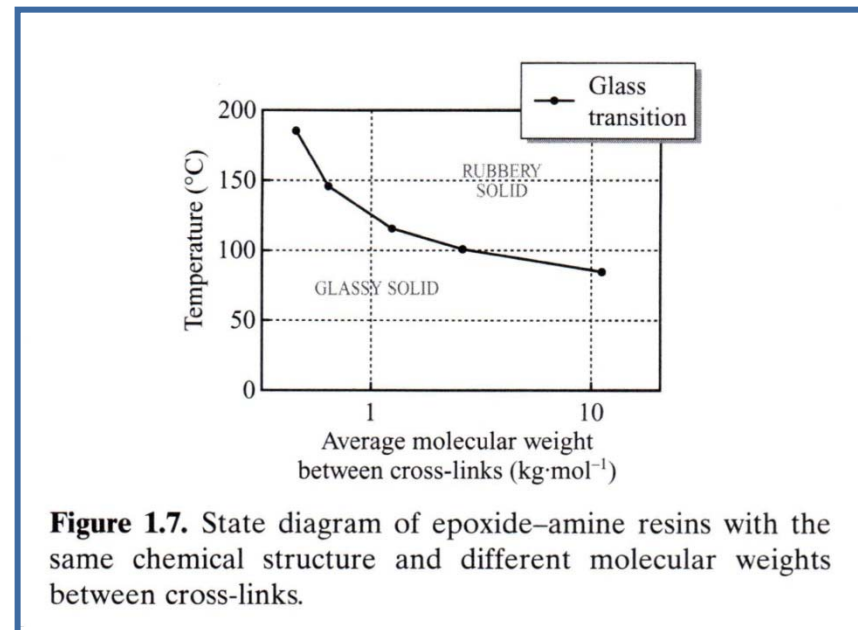


Σε χαμηλή θερμοκρασία, το μέτρο ελαστικότητας είναι της τάξης του 1 Gpa όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις. Όταν η πυκνότητα διασύνδεσης είναι πολύ υψηλή, οι ρητίνες αυτές έχουν μια θερμοκρασία μετάβασης υάλου όπως και στα άμορφα πολυμερή. Στην T_g το E μειώνεται κατά μια τάξη μεγέθους ή και λιγότερο και αυτό εξαρτάται από το μοριακό βάρος μεταξύ των διασυνδέσεων M_c και φθάνει ένα ελαστικό πλατώ (rubber) που εκτείνεται μέχρι την χημική διάσπαση του πολυμερούς. Η υγρή κατάσταση δεν μπορεί να υπάρξει χωρίς η διάσπαση των δεσμών της αλυσού.



Θερμομόνιμα Πολυμερή

Οι φαινολικές ρητίνες, οι εποξειδικές ρητίνες, οι ρητίνες μελαμίνης, είναι χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτής της κατηγορίας υλικών που αναπτύσσονται κυρίως για τις εφαρμογές τους στην υαλώδη κατάσταση. Το διάγραμμα φάσεων αυτών των υλικών σχεδιάζεται θεωρώντας το μοριακό βάρος μεταξύ των διασυνδέσεων M_c . Ένα παράδειγμα φαίνεται στο Σχήμα 1.7 για εποξειδική-αμινο ρητίνη.

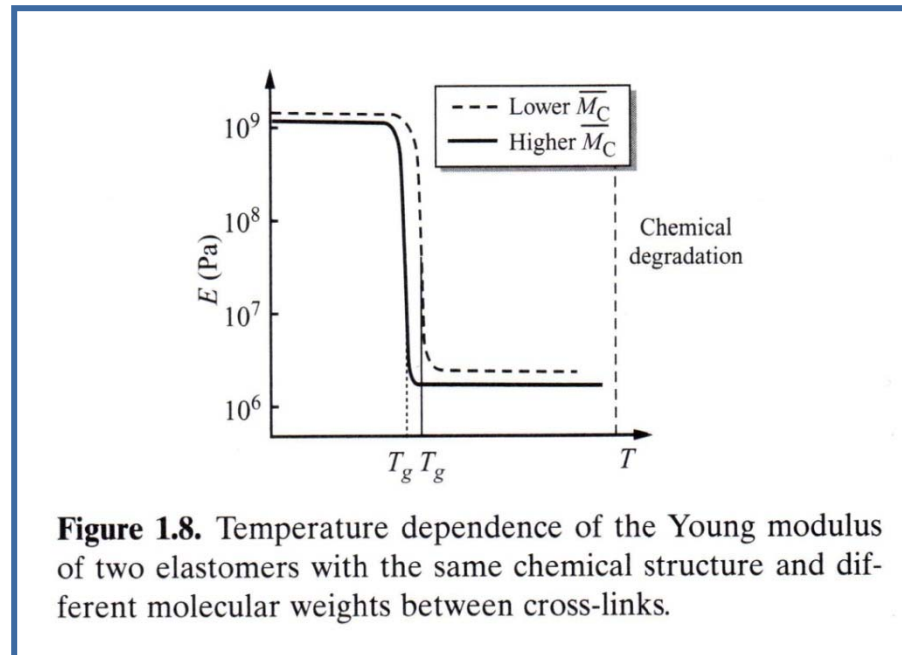


Τα όρια της υαλώδους κατάστασης φαίνεται από την εξάρτηση της θερμοκρασίας μετάβασης υάλου από το μοριακό βάρος μεταξύ διασύνδεσης.



Διασυνδεδεμένα Ελαστομερή

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας των διασυνδεδεμένων ελαστομερών Σχήμα 1.8 είναι συγκρίσιμη με αυτή των θερμομόνιμων πολυμερών που φαίνεται στο Σχήμα 1.6

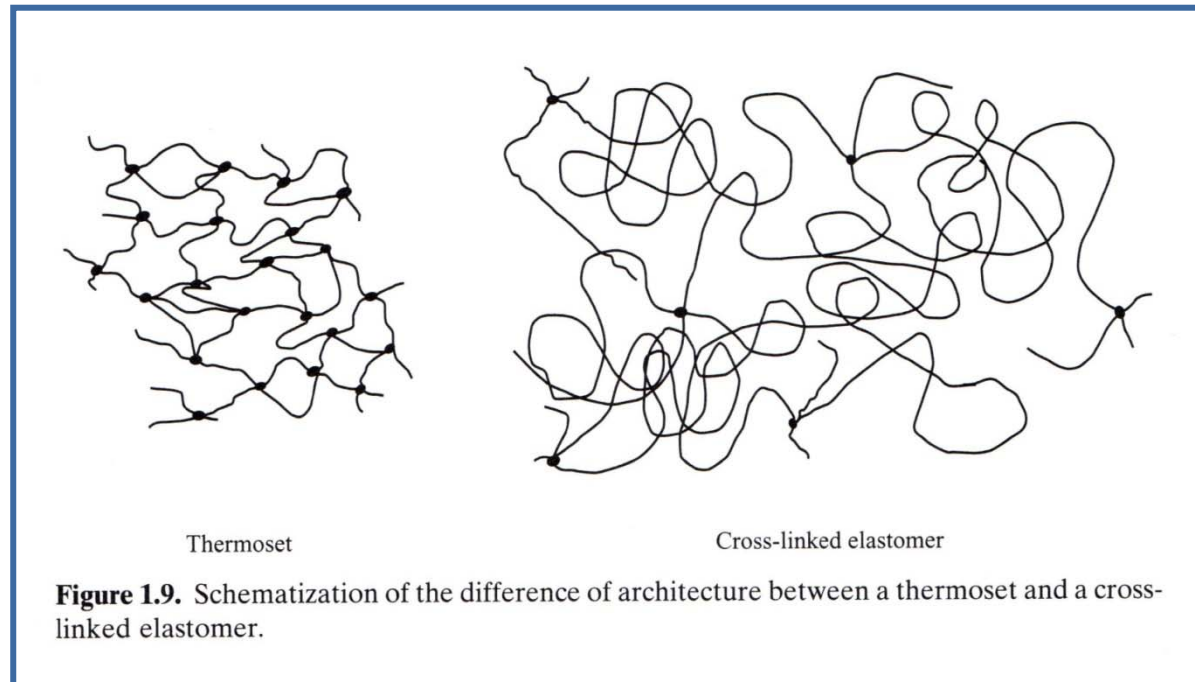


Και στις δυο περιπτώσεις τα πολυμερή αυτά αποτελούνται από ένα τρισδιάστατο δίκτυο και έτσι δεν μπορούν να ρευστοποιηθούν χωρίς θερμική διάσταση. Σε χαμηλές θερμοκρασίες και σε αυτή την περίπτωση το μέτρο ελαστικότητας είναι της τάξεως του 1 GPa κάτι που δεν επιτρέπει τη διάκριση των διαφόρων κατηγοριών πολυμερών από την τιμή του E. Η τιμή αυτή του μέτρου ελαστικότητας ενός πολυμερούς είναι μικρότερη από την αντίστοιχη άλλων υλικών όπως τα μέταλλα, τα γυαλιά ή τα κεραμικά όπου μπορεί να φθάσει και τα 100 GPa σε RT.



Διασυνδεδεμένα Ελαστομερή

Οι διαφορές που παρατηρούνται στα διασυνδεδεμένα ελαστομερή από τα θερμομόνιμα πολυμερή (Σχ. 1.8 και 1.6) προέρχονται από το γεγονός ότι τα θερμομόνιμα δίκτυα έχουν μικρότερο μοριακό βάρος μεταξύ των διασυνδέσεων, M_c , και σχετικά υψηλές θερμοκρασίες μετάβασης υάλου T_g , ενώ τα διασυνδεδεμένα ελαστομερή έχουν μεγάλες τιμές M_c και χαμηλές θερμοκρασίες T_g . Οι διαφορές στην μοριακή αρχιτεκτονική του φαίνονται σχηματικά στο Σχήμα 1.9.





Διασυνδεδεμένα Ελαστομερή

Σαν συνέπεια το E ενός διασυνδεδεμένου ελαστομερούς μειώνεται πολύ έντονα μετά την T_g και η τιμή του ελαστικού πλατώ είναι μόλο μερικά MPa. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι το φυσικό ελαστικό, το πολυβουταδιένιο, το συμπολυμερές στυρολίου-βουταδενίου. Αυτά μπορούν να διασυνδεθούν με βουλκανισμό με θείο σε υψηλές θερμοκρασίες. Χαρακτηριστικό διάγραμμα φάσεων για αυτή την κατηγορία των υλικών φαίνεται στο Σχήμα 1.10 για το *cis*-1,4 πολυισοπρένιο. Τα όρια της υαλώδους κατάστασης καθορίζονται από την εξάρτηση της T_g από το μοριακό βάρος μεταξύ των διασυνδέσεων. Φυσικά τα διασυνδεδεμένα ελαστομερή χρησιμοποιούνται στην ελαστική τους κατάσταση όπως στα ελαστικά των αυτοκινήτων.

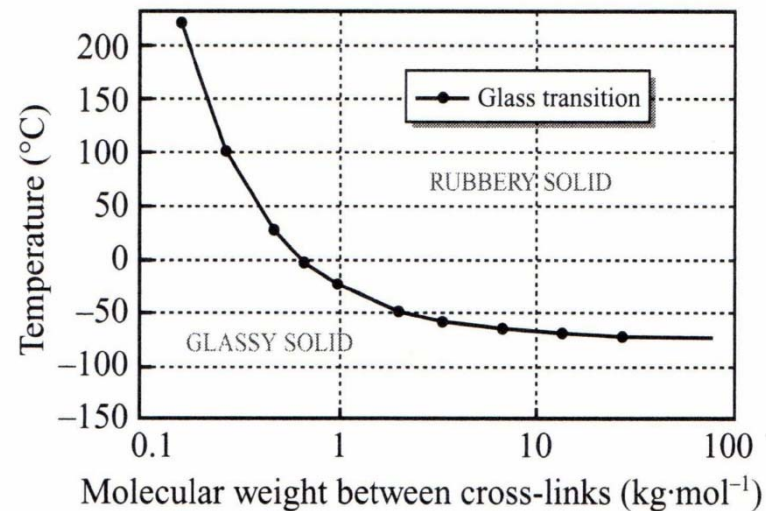


Figure 1.10. State diagram of vulcanized *cis*-1,4-PI.



Διασυνδεδεμένα Ελαστομερή

Κλείνοντας η κατανομή των διαγραμμάτων φάσεως των τεσσάρων κατηγοριών πολυμερών είναι σημαντικά για:

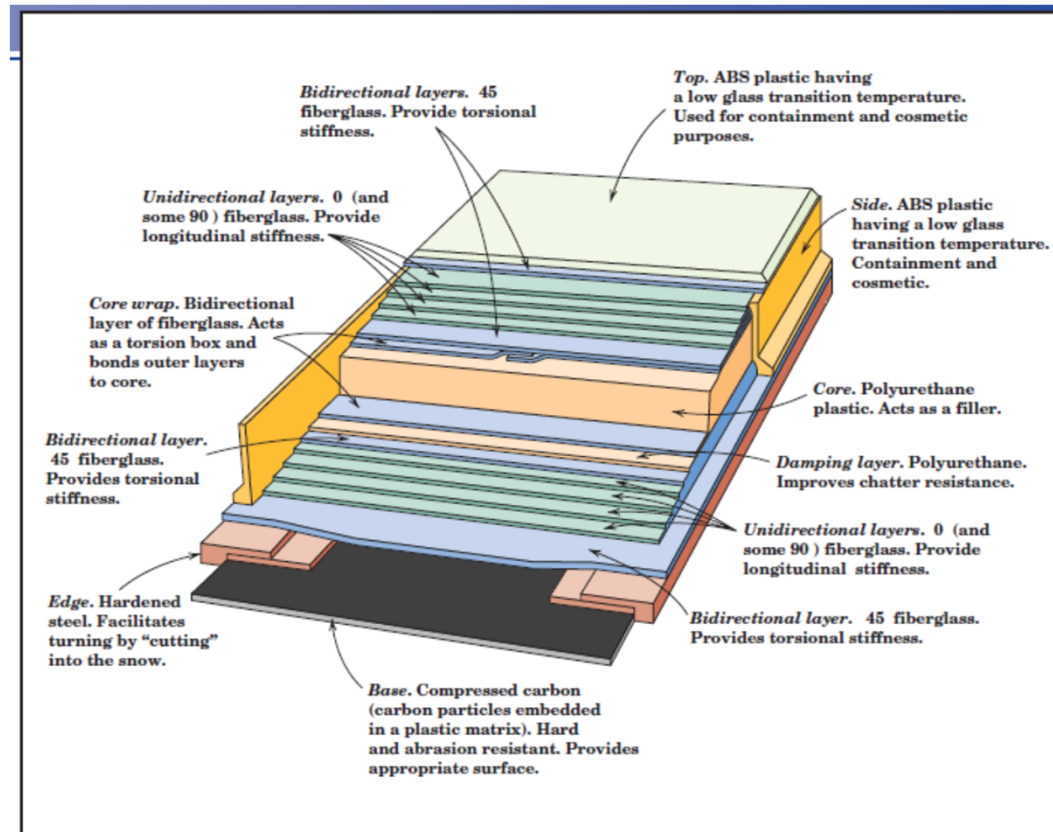
- Την προσαρμογή της θερμοκρασίας λειτουργίας των υλικών στις απαιτούμενες φυσικές του ιδιότητες
- Τον καθορισμό των θερμοκρασιών επεξεργασίας-χύτευσης των μη διασυνδεδεμένων πολυμερών που είναι

T_g+70K (άμορφα πολυμερή)

T_m+30K (ημικρυσταλλικά πολυμερή)



Σύνθετα Υλικά

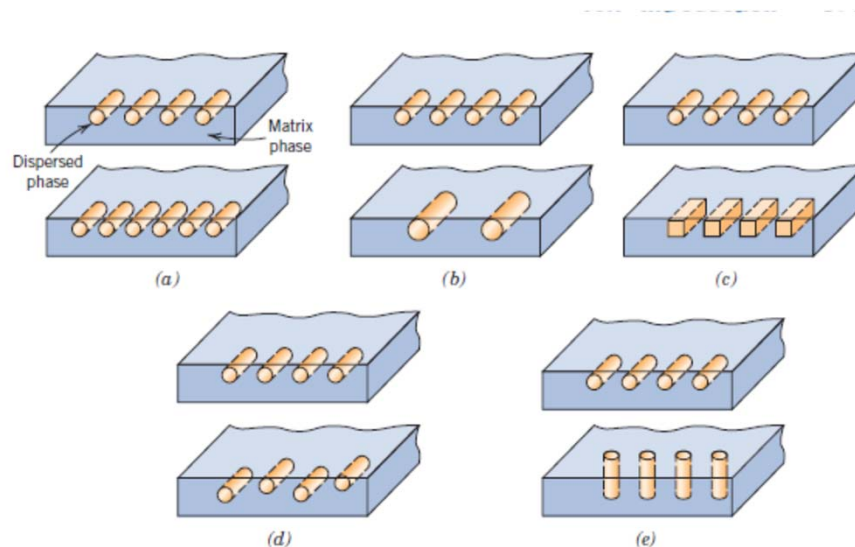


Τα σύγχρονα πέδιλα του σκι, αποτελούν ένα σχετικά περίπλοκο σύνθετο υλικό. Στο σχέδιο αυτό, τομή ενός πέδιλου σκι χιονιού υψηλής απόδοσης, φαίνονται τα διάφορα τμήματα. Σημειώνεται η λειτουργία του κάθε τμήματος, καθώς και το υλικό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή του (Παραχώρηση της Evolution Ski Company, Salt Lake City, Utah).



Σύνθετα Υλικά

Ένα σύνθετο υλικό θεωρείται κάθε πολυφασικό υλικό το οποίο επιδεικνύει ένα μεγάλο ποσοστό από τις ιδιότητες και των δυο επιμέρους φάσεων ούτως ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερος συνδυασμός των ιδιοτήτων τους. Πολλά σύνθετα υλικά αποτελούνται από δυο φάσεις. Η μια από αυτές ονομάζεται **μήτρα** η οποία είναι συνεχής και περιβάλλει την άλλη φάση η οποία ονομάζεται **διασπαρμένη φάση**. Οι ιδιότητες των σύνθετων υλικών είναι συνάρτηση των ιδιοτήτων των συνιστωσών τους φάσεων, των σχετικών ποσών και της γεωμετρίας της διασπαρμένης φάσης. Η «γεωμετρία της διασπαρμένης φάσης» σε αυτό το πλαίσιο σημαίνει το σχήμα των κόκκων και το μέγεθος των κόκκων, την κατανομή και τον προσανατολισμό τους. Αυτά τα χαρακτηριστικά φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.

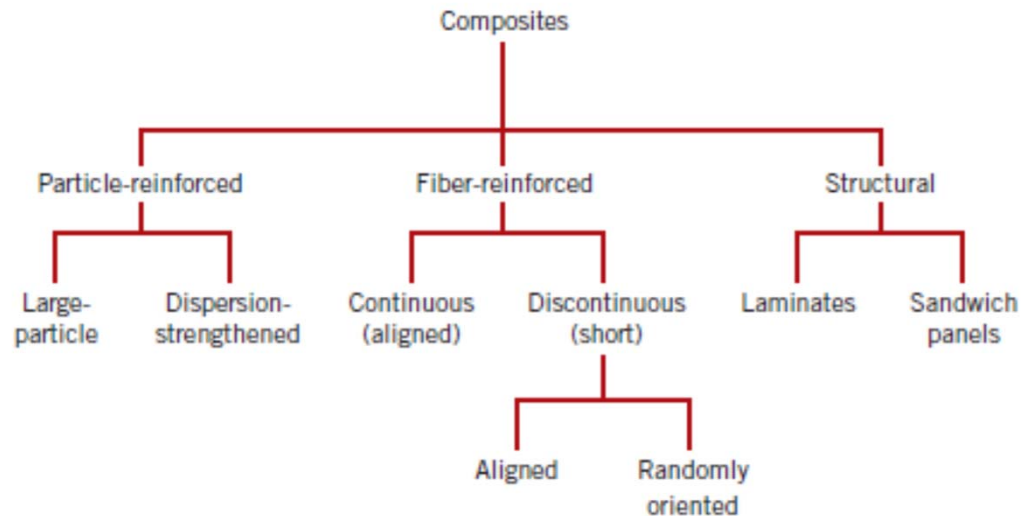


Σχηματική αναπαράσταση των διαφόρων γεωμετρικών και διαστατικών χαρακτηριστικών των σωματιδίων της διασπαρμένης φάσης που επηρεάζει τις ιδιότητες των σύνθετων υλικών: α) συγκέντρωση, β) μέγεθος, γ) σχήμα, δ) κατανομή και ε) προσανατολισμός. Από Richard E. Flinn and Paul K. Trojan, *Engineering Materials and their Applications*, 4th Edition.



Σύνθετα Υλικά

Ένας απλός τρόπος για την ταξινόμηση των σύνθετων υλικών φαίνεται στο σχήμα και αποτελείται από τρεις κατηγορίες: **ενίσχυση κόκκων, ενίσχυση ινών και δομικά σύνθετα υλικά.**

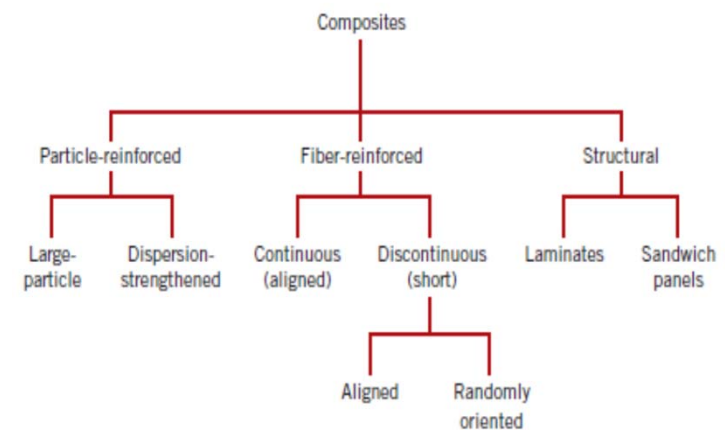


Σχήμα ταξινόμησης των διαφόρων ειδών των σύνθετων υλικών που συζητούνται σε αυτό το κεφάλαιο.



Σύνθετα Υλικά με Ενίσχυση Κόκκου & Ινώδη Σύνθετα Υλικά

Τα σύνθετα υλικά ενίσχυσης μεγάλων κόκκων και εκείνα της ενίσχυσης με διασπορά είναι δυο υποδιαίρεσης των κοκκωδών συνθέτων υλικών. Η διάκριση μεταξύ αυτών γίνεται με βάση το ενισχυτικό υλικό ή το μηχανισμό ενίσχυσης. Ο όρος «μεγάλος» χρησιμοποιείται για να υποδείξει ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ κόκκου και μήτρας δεν μπορούν να αναλυθούν σε ατομικό ή μοριακό επίπεδο και χρησιμοποιείται κατά προτίμηση η μηχανική συνεχούς μέσου. Για τα περισσότερα από αυτά τα σύνθετα υλικά, η κοκκώδης φάση είναι σκληρότερη και δυσκαμπτότερη από τη μήτρα. Τεχνολογικά τα πιο σπουδαία σύνθετα υλικά είναι εκείνα στα οποία η διασπαρμένη φάση έχει τη μορφή ίνας. Οι στόχοι του σχεδιασμού των ινώδων σύνθετων υλικών συχνά αναφέρονται στην υψηλή αντοχή και /η δυσκαμψία στη φάση του βάρους τους. Αυτά τα χαρακτηριστικά εκφράζονται με όρους ειδικής αντοχής και ειδικού μέτρου ελαστικότητας, παράμετροι οι οποίες αντιστοιχούν κατ' ακολουθία στους λόγους της εφελκυστικής αντοχής με ειδικό βάρος και στο μέτρο της ελαστικότητας με το ειδικό βάρος. Ινώδη σύνθετα υλικά με εξαιρετικά υψηλές τιμές ειδικής αντοχής και μέτρων ελαστικότητας έχουν παραχθεί με τη χρήση χαμηλής πυκνότητας ινών και μητρικών υλικών.



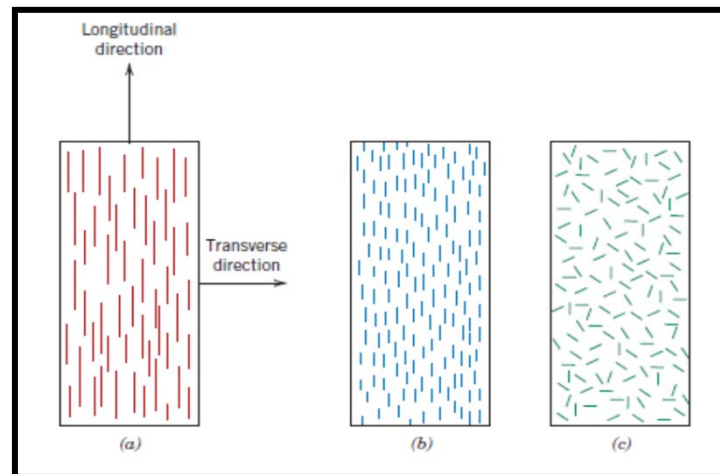
Σχήμα ταξινόμησης των διαφόρων ειδών των σύνθετων υλικών που συζητούνται σε αυτό το κεφάλαιο.



Επίδραση Προσανατολισμού και Συγκέντρωσης της Ίνας

Η ταξινόμηση ή ο προσανατολισμός των ινών αναφορικά της μιας με την άλλη, η συγκέντρωση και η κατανομή των ινών, όλα έχουν μια σημαντική επίδραση πάνω στην αντοχή και στις άλλες ιδιότητες των ινωδών σύνθετων υλικών. Όσον αφορά τον προσανατολισμό δύο ακραίες περιπτώσεις είναι πιθανές:

- 1) παράλληλη ευθυγράμμιση του διαμήκους άξονα των ινών σε μια και μοναδική διεύθυνση
- 2) πλήρως τυχαία ευθυγράμμιση.

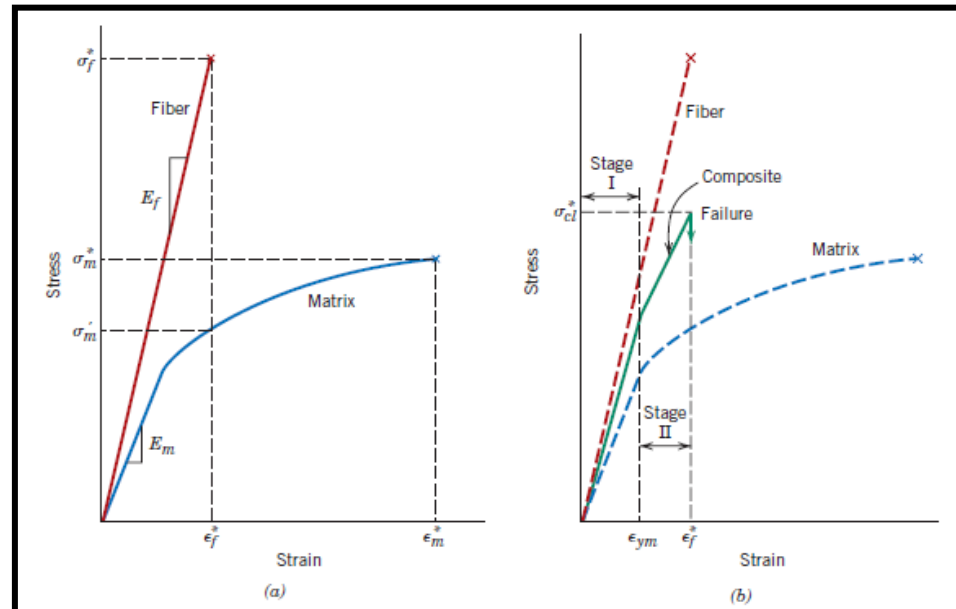


Σχηματική αναπαράσταση α) συνεχών και ευθυγραμμισμένων, β) ασυνεχών και ευθυγραμμισμένων και γ) ασυνεχών και τυχαία προσανατολισμένων σύνθετων υλικών ενισχυμένων με ίνες.



Συνεχή και Ευθυγραμμισμένα Ινώδη Σύνθετα Υλικά

Η αρχή της αστοχίας του σύνθετου υλικού λαμβάνει χώρα όταν οι ίνες αρχίζουν να θραύονται. Η αστοχία του σύνθετου υλικού δεν είναι καταστροφική για δυο λόγους. Πρώτα απ' όλα, οι ίνες δεν θραύονται όλες της ίδια στιγμή αφού υπάρχουν πάντα σημαντικές αποκλίσεις στην τάση θραύσης των ψαθυρών ινωδών υλικών. Επιπρόσθετα ακόμα και μετά την αστοχία της ίνας η μήτρα είναι ακόμα άθικτη.



α) Σχηματικές καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης για ψαθυρά ινώδη και όλκιμα υλικά μήτρας. Σημειώνονται οι τάσεις και οι παραμορφώσεις θραύσης και για τα δυο υλικά, β) Σχηματική καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης για ένα ευθυγραμμισμένο σύνθετο με ενίσχυση ίνας που υπόκειται σε μονοαξονική τάση κατά τη διεύθυνση της ευθυγράμμισης. Στο ίδιο διάγραμμα φαίνονται επίσης και οι καμπύλες για την ίνα και το υλικό της μήτρας του διαγράμματος (α).



Η Ινώδης Φάση

Ένα σπουδαίο χαρακτηριστικό των περισσοτέρων υλικών, ιδιαίτερως των ψαθυρών, είναι ότι οι ίνες μικρής διαμέτρου είναι πολύ πιο ανθεκτικές από το αντίστοιχο υλικό από το οποίο αποτελούνται. Όσον αφορά τη διάμετρο και τον τύπο, οι ίνες ομαδοποιούνται σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες: βελόνες, ίνες και σύρματα. Οι βελόνες είναι πολύ λεπτοί μονοκρύσταλλοι στους οποίους ο λόγος του μήκους προς διάμετρο παίρνει πάρα πολύ υψηλές τιμές. Σαν αποτέλεσμα του πολύ μικρού τους μεγέθους έχουν ένα πολύ υψηλό βαθμό κρυσταλλικής τελειότητας και είναι σχεδόν ελεύθεροι ατελειών, κάτι το οποίο εξηγεί τις εξαιρετικές μεγάλες αντοχές τους. Στα βελονοειδή υλικά συγκαταλέγονται ο γραφίτης, το καρβίδιο του πυριτίου, το νιτρίδιο του πυριτίου και το οξειδίο του αλουμινίου. Μερικά μηχανικά χαρακτηριστικά αυτών των υλικών δίνονται στον Πίνακα 4.

Τα υλικά τα οποία ταξινομούνται ως **ίνες** είναι είτε πολυκρυσταλλικά είτε άμορφα και έχουν μικρές διαμέτρους. Τα ινώδη υλικά είναι γενικά πολυμερή ή κεραμικά (π.χ. τα αραμιδικά πολυμερή, το γυαλί, ο άνθρακας, το βόριο, το οξειδίο του αλουμινίου και το καρβίδιο του πυριτίου).



Η Ινώδης Φάση

Table 4 Characteristics of Several Fiber-Reinforcement Materials

<i>Material</i>	<i>Specific Gravity</i>	<i>Tensile Strength</i> [GPa (10 ⁶ psi)]	<i>Specific Strength</i> (GPa)	<i>Modulus of Elasticity</i> [GPa (10 ⁶ psi)]	<i>Specific Modulus</i> (GPa)
<i>Whiskers</i>					
Graphite	2.2	20 (3)	9.1	700 (100)	318
Silicon nitride	3.2	5–7 (0.75–1.0)	1.56–2.2	350–380 (50–55)	109–118
Aluminum oxide	4.0	10–20 (1–3)	2.5–5.0	700–1500 (100–220)	175–375
Silicon carbide	3.2	20 (3)	6.25	480 (70)	150
<i>Fibers</i>					
Aluminum oxide	3.95	1.38 (0.2)	0.35	379 (55)	96
Aramid (Kevlar 49™)	1.44	3.6–4.1 (0.525–0.600)	2.5–2.85	131 (19)	91
Carbon ^a	1.78–2.15	1.5–4.8 (0.22–0.70)	0.70–2.70	228–724 (32–100)	106–407
E-glass	2.58	3.45 (0.5)	1.34	72.5 (10.5)	28.1
Boron	2.57	3.6 (0.52)	1.40	400 (60)	156
Silicon carbide	3.0	3.9 (0.57)	1.30	400 (60)	133
UHMWPE (Spectra 900™)	0.97	2.6 (0.38)	2.68	117 (17)	121
<i>Metallic Wires</i>					
High-strength steel	7.9	2.39 (0.35)	0.30	210 (30)	26.6
Molybdenum	10.2	2.2 (0.32)	0.22	324 (47)	31.8
Tungsten	19.3	2.89 (0.42)	0.15	407 (59)	21.1

^a The term “carbon” instead of “graphite” is used to denote these fibers, since they are composed of crystalline graphite regions, and also of noncrystalline material and areas of crystal misalignment.



Η Μητρική Φάση

Η μητρική φάση των ινώδων συνθέτων υλικών μπορεί να είναι μεταλλική, πολυμερική ή κεραμική. Γενικά, τα μέταλλα, και τα πολυμερή χρησιμοποιούνται ως μητρικά υλικά γιατί είναι επιθυμητός κάποιος βαθμός ολκιμότητας. Για τα σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας το ενισχυτικό συστατικό προστίθεται για να βελτιώσει τη δυσθραυστότητα.

Για τα ινώδη σύνθετα υλικά η μητρική φάση εξυπηρετεί πολλούς σκοπούς. Κατά πρώτο λόγο η μήτρα συνδέει τις ίνες μαζί και επενεργεί σαν το μέσον μέσα από το οποίο μια εξωτερικά εφαρμοζόμενη τάση μεταφέρεται και διανέμεται στις ίνες. Ο δεύτερος ρόλος της μήτρας είναι να προστατεύει τις διάφορες ίνες από επιφανειακή βλάβη ως αποτέλεσμα μηχανικής εκτριβής ή χημικών αντιδράσεων με το περιβάλλον. Τέλος η μήτρα διαχωρίζει τις ίνες και ως συνέπεια της σχετικής μαλακότητας και πλαστικότητας της, εμποδίζει τη διάδοση ψαθυρών ρωγμών από ίνα σε ίνα οι οποίες θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε καταστροφική αστοχία.

Είναι σημαντικό οι συγκολλητικές δυνάμεις μεταξύ ίνας και μήτρας να είναι υψηλές ώστε να ελαττώσουν την πιθανότητα διέλκυσης ινών. Για την ακρίβεια, η αντοχή του δεσμού είναι μια πολύ σπουδαία παράμετρος στην επιλογή ενός συγκεκριμένου συνδυασμού μήτρας-ίνας. Ένας ικανοποιητικός δεσμός είναι απαραίτητος για να μεγιστοποιήσεις τη μεταφορά τάσης από την ασθενή μήτρα στις ισχυρές ίνες.



Σύνθετα Υλικά Πολυμερούς Μήτρας

Τα **σύνθετα υλικά πολυμερούς μήτρας** (ΣΥΠΜ) αποτελούνται από μια πολυμερή ρητίνη ως μήτρα και ίνες ως το μέσον ενίσχυσης. Αυτά τα υλικά χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών συνθέτων υλικών, επίσης σε πολλές ποσότητες, όσον αφορά τις ιδιότητες τους σε θερμοκρασία δωματίου, την ευκολία παραγωγής, και το κόστος.

Οι πολυμερικές μήτρες μπορεί να είναι:

○ **Θερμομόνιμες Μήτρες**

- Πολυεστερικές Ρητίνες
- Βινυλοεστερικές Ρητίνες
- Εποξειδικές Ρητίνες
- Φαινολικές Ρητίνες

○ **Θερμοπλαστικές Μήτρες**

Μηχανολογικά πλαστικά όπως:

- Πολυαίθεροαιθεροκετόνες
- Πολυσουλφώνες
- Πολυιμίδια



Πολυμερή Σύνθετα Υλικά με Ενίσχυση Ινών Γυαλιού

Το φάιμπεργκλας (fiberglass) είναι απλά ένα σύνθετο υλικό που αποτελείται από ίνες γυαλιού, είτε συνεχείς ή ασυνεχείς, οι οποίες περιέχονται μέσα σε μια πολυμερή μήτρα. Αυτό το είδος του σύνθετου υλικού παράγεται σε πολύ μεγάλες ποσότητες. Η σύνθεση του γυαλιού το οποίο συνήθως ελκύεται σε ίνες. Οι διάμετροι των ινών συνήθως κυμαίνονται από 3 μέχρι 20 μm. Το γυαλί είναι πολύ δημοφιλές ως υλικό ινώδους ενίσχυσης για πολλούς λόγους:

1. Ελκύεται εύκολα από το τήγμα σε ίνες υψηλής αντοχής
2. Είναι άμεσα διαθέσιμο και μπορεί να παραχθεί οικονομικά σε πλαστικό ενισχυμένο με γυαλί χρησιμοποιώντας μια ευρεία ποικιλία τεχνικών παραγωγής συνθέτων
3. Ως ίνα είναι σχετικά ισχυρή, και όταν εμβαπτίζεται σε μια πλαστική μήτρα παράγεται ένα σύνθετο υλικό το οποίο έχει πολύ υψηλή ειδική αντοχή
4. Όταν συζευχθεί με διάφορα πλαστικά έχει μια χημική αδράνεια η οποία καθιστά το σύνθετο υλικό χρήσιμο σε μια μεγάλη ποικιλία διαβρωτικών μέσων



Πολυμερή Σύνθετα Υλικά με Ενίσχυση Ινών Άνθρακα

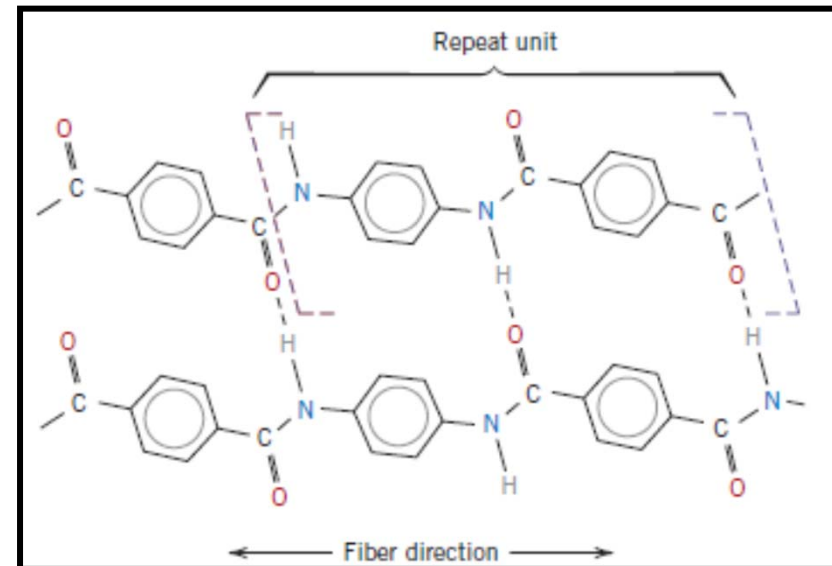
Τα ανθρακονήματα είναι ίνες υψηλής απόδοσης και είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα ενισχυτικά μέσα σε προηγμένα (π.χ. μη fiberglass) σύνθετα υλικά πολυμερούς μήτρας. Οι λόγοι γι' αυτό είναι ως εξής:

1. Οι ίνες άνθρακα έχουν το υψηλότερο ειδικό μέτρο ελαστικότητας και την υψηλότερη ειδική αντοχή από όλα τα ινώδη ενισχυτικά υλικά.
2. Διατηρούν τα υψηλά μέτρα ελαστικότητας σε εφελκυσμό και την υψηλή αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο η οξειδωση σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να είναι πρόβλημα.
3. Στη θερμοκρασία δωματίου οι ίνες άνθρακα δεν επηρεάζονται από την υγρασία ή από μια μεγάλη ποικιλία διαλυτών, οξέων και βάσεων.
4. Αυτές οι ίνες παρουσιάζουν ένα εύρος φυσικών και μηχανικών χαρακτηριστικών, δίνοντας τη δυνατότητα στα σύνθετα υλικά που τις εμπεριέχουν να έχουν ειδικά σχεδιασμένες ιδιότητες.
5. Έχουν αναπτυχθεί διαδικασίες παραγωγής ινών για σύνθετα υλικά οι οποίες είναι σχετικά φθηνές και αποτελεσματικές ως προς το κόστος τους.



Σύνθετα Υλικά Ενισχυμένα με Αραμιδικές Ίνες

Οι αραμιδικές ίνες είναι υλικά υψηλής αντοχής και υψηλού μέτρου ελαστικότητας τα οποία παρήχθησαν στις αρχές της δεκαετίας του '70. Τα υλικά αυτά είναι επιθυμητά κυρίως για τις έξοχες τιμές των λόγων αντοχής ανά βάρος οι οποίοι είναι ανώτεροι των αντίστοιχων των μετάλλων. Χημικά, αυτή η ομάδα των υλικών είναι γνωστή ως πολύ(-παρα-φαινυλο-τερεφθαλαμίδιο). Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός αραμιδικών υλικών. Τα εμπορικά ονόματα των δυο πλέον κοινών τύπων είναι το Kevlar και το Nomex. Για το πρώτο υπάρχουν διάφορες διαβαθμίσεις (ήτοι Kevlar 29,49 και 149) οι οποίες έχουν διαφορετικές μηχανικές συμπεριφορές. Κατά τη διάρκεια της χημικής σύνθεσης τα άκαμπτα μόρια προσανατολίζονται στη διεύθυνση του άξονα της ίνας ως υγροκρυσταλλικές περιοχές. Η χημεία των ξεχωριστών ομάδων μονομερών και ο τρόπος της ευθυγράμμισης των αλυσίδων παρουσιάζονται στο Σχήμα 10.



Σχήμα 10. Σχηματική αναπαράσταση της δομής της ομάδας μονομερούς και της αλυσίδας των αραμιδικών ινών (Kevlar). Φαίνεται επίσης η ευθυγράμμιση των αλυσίδων με τη διεύθυνση της ίνας και οι δεσμοί υδρογόνου που σχηματίζονται μεταξύ των διαδοχικών αλυσίδων. (Από F.R. Jones, editor, Handbook of Polymer-Fibre Composites



Σύνθετα Υλικά Ενισχυμένα με Αραμιδικές Ίνες

Μηχανικά αυτές οι ίνες έχουν διαμήκεις εφελκυστικές αντοχές και εφελκυστικά μέτρα ελαστικότητας τα οποία είναι υψηλότερα από τα αντίστοιχα των άλλων πολυμερών ινών, όμως είναι σχετικά αδύνατες σε θλίψη. Επιπρόσθετα, αυτό το υλικό είναι γνωστό για τη δυσθραυστότητα του, την αντοχή σε κρούση, και την αντοχή σε ερπυσμό και αστοχία στην κόπωση. Αν και τα αραμιδικά είναι θερμοπλαστικά υλικά είναι εντούτοις ανθεκτικά στην καύση και σταθερά σε σχετικά μεγάλες θερμοκρασίες. Το εύρος θερμοκρασιών στο οποίο διατηρούν τις υψηλές μηχανικές ιδιότητες είναι από -200°C σε 200°C (-330°F σε 390°F). Χημικά τα υλικά αυτά είναι επιρρεπή σε υποβάθμιση κάτω από την επίδραση ισχυρών οξέων και βάσεων αλλά είναι σχετικά αδρανή σε άλλους διαλύτες και χημικές ουσίες.

Οι αραμιδικές ίνες χρησιμοποιούνται κατά κόρον σε σύνθετα υλικά τα οποία έχουν πολυμερείς μήτρες. Συνήθη μητρικά υλικά είναι οι εποξειδικές ρητίνες και πολυεστέρες.



Table 17.5 Properties of Continuous and Aligned Glass-, Carbon-, and Aramid-Fiber Reinforced Epoxy-Matrix Composites in Longitudinal and Transverse Directions. In All Cases the Fiber Volume Fraction Is 0.60

<i>Property</i>	<i>Glass (E-glass)</i>	<i>Carbon (High Strength)</i>	<i>Aramid (Kevlar 49)</i>
Specific gravity	2.1	1.6	1.4
Tensile modulus			
Longitudinal [GPa (10^6 psi)]	45 (6.5)	145 (21)	76 (11)
Transverse [GPa (10^6 psi)]	12 (1.8)	10 (1.5)	5.5 (0.8)
Tensile strength			
Longitudinal [MPa (ksi)]	1020 (150)	1240 (180)	1380 (200)
Transverse [MPa (ksi)]	40 (5.8)	41 (6)	30 (4.3)
Ultimate tensile strain			
Longitudinal	2.3	0.9	1.8
Transverse	0.4	0.4	0.5

Source: Adapted from R. F. Floral and S. T. Peters, “Composite Structures and Technologies,” tutorial notes, 1989.



Σύνθετα Υλικά άλλου Τύπου Μήτρας

- **Σύνθετα Υλικά Κεραμικής Μήτρας**
- **Σύνθετα Υλικά Άνθρακα- Άνθρακα**
- **Υβριδικά Σύνθετα Υλικά**