



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ:
ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΙΠΤΑΜΕΝΗ
ΤΕΦΡΑ ΩΣ ΠΛΗΡΩΤΙΚΟ ΥΛΙΚΟ ΚΑΙ
ΜΗΤΡΑ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ

Σπυριδής Δημήτριος
Επιβλέπων: Αλέξανδρος Δ. Γκότσης



ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
«ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ»
Μάρτιος, 2009

31 Μαρτίου, 2009

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Σπυριδής Δημήτριος

A.M.: 2006040157

e-mail: spiridis.d@gmail.com

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή:

1. Αλέξανδρος Δ. Γκότσης, Γενικό Τμήμα
2. Κωνσταντίνος Κομνίτσας, Τμήμα ΜΗΧΟΠ
3. Ιωάννης Τσομπανάκης, Γενικό Τμήμα

ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ:

Μηχανική και Τεχνολογία Υλικών και Κατασκευών

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ, ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ

Κτήριο ΜΗΧΟΠ, Πανεπιστημιούπολη, Κουνουπιδιανά

73100, Χανιά

Τηλ. 28210-37631

Fax. 28210-37866

e-mail: cprov@mred.tuc.gr

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών, του Τομέα Μηχανικής, του Γενικού Τμήματος του Πολυτεχνείου Κρήτης, ως τελική απαίτηση για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού τίτλου σπουδών αυτού του προγράμματος. Η πειραματική διαδικασία έγινε εξ' ολοκλήρου στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβειου Πολυτεχνείου το χρονικό διάστημα Φεβρουάριος 2008 – Οκτώβριος 2008. Στόχος της είναι η πειραματική μελέτη σύνθετων υλικών από πολυαιθυλένιο και ιπτάμενη τέφρα, η οποία συλλέγεται σε τεράστιες ποσότητες στα ηλεκτροστατικά φίλτρα θερμικών σταθμών της ΔΕΗ και πρέπει κατόπιν να αποθηκευθεί ή να διοχετευθεί κάπου.

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα ιδιαίτερα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Αλέξανδρο Γκότση αρχικά για την επιλογή του θέματος και στη συνέχεια για τη πολύτιμη βοήθειά του κατά τη πειραματική διαδικασία έως και τη συγγραφή της εργασίας. Ευχαριστώ επίσης τον Καθηγητή του Ε.Μ.Π. κ. Κ.Δ. Παπασπυρίδη για την δυνατότητα που μου έδωσε να πραγματοποιήσω την πειραματική διαδικασία στο εργαστήριό του. Ακόμη, οφείλω να ευχαριστήσω την Δρ. Σταματίνα Βουγιούκα για την καθοδήγησή της και τη βοήθειά της κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων. Τέλος, εκφράζω τις ευχαριστίες μου στην κα. Αναστασία Μπούσια, τον κ. Παντελή Κοίλιαρη και τον κ. Νίκο Χατζηγηγορίου για την αμέριστη βοήθειά τους στα διάφορα στάδια της πειραματικής εργασίας.

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	3
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	4
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
1 Η ΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ.....	9
1.1 ΠΟΛΙΤΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ-ΛΙΓΝΙΤΗΣ	9
1.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ.....	10
1.3 ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	11
1.4 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ	12
1.5 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ-ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΠΤΑ- ΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ	14
1.6 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ.....	15
2 ΤΑ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ.....	17
2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ	17
2.2 ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	18
2.3 ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ.....	18
2.4 ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	19
2.5 ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ	20
2.5.1 Ιδιότητες της μήτρας	21
2.5.2 Επαφή μήτρας-ενίσχυσης	22
2.6 ΕΙΔΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΜΗΤΡΩΝ	23
2.6.1 Θερμοπλαστικές μήτρες	24
2.6.2 Θερμοσκληρυνόμενες μήτρες	25
2.7 ΜΕΣΑ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ	26

3	ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΜΕΣΟΥ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ-ΜΗΤΡΑΣ	28
3.1	ΘΕΩΡΙΕΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΦΥΣΗΣ (ADHESION)	30
3.1.1	Προσρόφηση και διαβροχή.....	30
3.1.2	Διαμοριακή διάχυση.....	31
3.1.3	Ηλεκτροστατική έλξη.....	31
3.1.4	Χημικός δεσμός.....	32
3.1.5	Μηχανική πρόσφυση.....	32
3.2	ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΜΕΣΩΝ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕ- ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	33
3.3	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ.....	35
4	ΑΝΑΜΕΙΞΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΣΕ ΠΟΛΥΜΕΡΗ.....	44
4.1	ΕΚΒΟΛΗ	45
4.1.1	Σχεδιασμός του συστήματος εκβολής (Σ.Ε).....	45
4.1.2	Ο κοχλίας.....	47
4.1.3	Το σώμα του συστήματος εκβολής.....	48
4.2	ΑΝΑΜΙΞΗ	49
4.3	ΑΝΑΜΙΞΗ ΣΕ ΚΟΧΛΙΩΤΟΥΣ ΕΚΒΟΛΕΙΣ	50
5	ΤΟ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ	53
5.1	ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ.....	54
5.2	ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	54
5.3	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	55
6	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	58
6.1	ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥΣ	60
6.1.1	Ιπτάμενη τέφρα	60
6.1.2	Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE).....	61
6.2	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ.....	63
6.2.1	Σύνθετα υλικά HDPE - ιπτάμενης τέφρας.....	63
6.2.2	Σύνθετα υλικά HDPE - επιφανειακά τροποποιημένης ιπτάμενης τέφρας.....	63
6.3	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ & ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ.....	65
6.3.1	Προετοιμασία μιγμάτων-Κωδικοποίηση.....	65
6.3.2	Εκβολή.....	65
6.3.3	Παρασκευή δοκιμίων	67
6.3.4	Δοκιμές εφελκυσμού	69

7	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	71
7.1	ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ HDPE - ΠΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ	71
7.1.1	Αποτελέσματα και συζήτηση.....	71
7.2	ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ HDPE - ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΠΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ	76
7.2.1	Αποτελέσματα και συζήτηση.....	76
8	ΧΡΗΣΗ ΘΕΩΡΗΤΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΝΟΗΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ.....	84
8.1	ΜΟΝΤΕΛΑ ΓΙΑ ΔΙΑΣΠΟΡΕΣ ΤΕΜΑΧΙΔΙΩΝ.....	84
8.1.1	Η εξίσωση του Einstein	85
8.1.2	Το μοντέλο Halpin-Tsai.....	85
8.2	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	87
8.2.1	Η εξίσωση του Einstein	87
8.2.2	Το μοντέλο Halpin-Tsai.....	89
8.2.3	Αποκλίσεις από την θεωρία	93
9	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	96
9.1	ΣΥΖΗΤΗΣΗ	96
9.2	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	100
9.2	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΒΕΛΤΙΩΣΗΣ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ	101
9.3	ΠΙΘΑΝΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ	102
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	104

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα σύνθετα υλικά αποτελούν μια ευρεία και σημαντική κατηγορία υλικών με τεχνικές εφαρμογές. Τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί η χρήση ενισχυμένων υλικών με σωματίδια σε πολλές εφαρμογές εξαιτίας των ιδιαίτερων ιδιοτήτων τους και υπάρχουν πολλές ενδείξεις ότι κάτι τέτοιο θα συνεχιστεί. Η χρήση τέτοιων υλικών έχει εξαπλωθεί σε αυτοκινητοβιομηχανίες, βιομηχανίες χημικών και κατασκευής επίπλων. Το χαμηλό κόστος τους και οι ελκυστικές ιδιότητές τους, όπως η χαμηλή πυκνότητα, η υψηλή μηχανική αντοχή, η αντοχή σε διάβρωση, η δυνατότητα χρήσης τους σε υψηλές θερμοκρασίες και η ικανότητα προσαρμογής σε συγκεκριμένες εφαρμογές, έχει οδηγήσει στην ραγδαία ανάπτυξη αυτών των υλικών.

Η εποχή μας επιτάσσει την χρήση πληρωτικών υλικών χαμηλού κόστους και προερχόμενα από ανακύκλωση. Έτσι η ιπτάμενη τέφρα (fly ash), η οποία βρίσκει ήδη πολλές εφαρμογές στον κατασκευαστικό τομέα, χρησιμοποιείται ως πληρωτικό υλικό σε σύνθετα υλικά. Η ιπτάμενη τέφρα, η οποία συλλέγεται από τα ηλεκτροστατικά φίλτρα ατμοηλεκτρικών σταθμών (ΑΗΣ) της Δ.Ε.Η, παράγεται σε μεγάλες ποσότητες και αποτελεί το κύριο παραπροϊόν από την καύση του λιγνίτη.

Σε όλα τα συστήματα με σωματίδια, η πρόσφυση μεταξύ μήτρας και πληρωτικού υλικού διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις μηχανικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Το μέγεθος της αλληλεπίδρασης μήτρας-ενισχυτικού μέσου εξαρτάται άμεσα από την ειδική επιφάνεια των σωματιδίων. Η τροποποίηση των επιφανειακών ιδιοτήτων των πληρωτικών υλικών μπορεί να οδηγήσει σε σημαντικές αλλαγές στις μηχανικές ιδιότητες. Η τροποποίηση τους επιτυγχάνεται είτε με τον επιφανειακό καθαρισμό των σωματιδίων είτε με την επικάλυψη τους με ειδικά υλικά.

Το αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η παρασκευή σύνθετων υλικών από ιπτάμενη τέφρα και πολυμερική μήτρα με σκοπό τη παραγωγή προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας. Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει δύο φάσεις:

- Σε πρώτη φάση έγινε παρασκευή σύνθετων υλικών με πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE) και ιπτάμενη τέφρα σε διαφορετικές περιεκτικότητες. Χρησιμοποιήθηκαν δύο ποιότητες ιπτάμενης τέφρας (Πτολεμαΐδας και Μεγαλόπολης).

- Σε δεύτερη φάση παρασκευάστηκαν σύνθετα υλικά με HDPE και επιφανειακά τροποποιημένη ιπτάμενη τέφρα, πάλι σε διαφορετικές περιεκτικότητες. Επίσης έγινε χρήση των δύο ποιοτήτων τέφρας. Η επιφανειακή τροποποίηση της ιπτάμενης τέφρας έγινε με την επικάλυψη των σωματιδίων της με 3-άμινο-πρόπυλο-τριεθοξύ σιλάνιο (3-amino propyl triethoxy silane).

Μελετήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες των τελικών προϊόντων και πως αυτές επηρεάζονται από την προσθήκη της ιπτάμενης τέφρας και του επιφανειακού τροποποιητή.

Τέλος έγινε χρήση των μοντέλων των Halpin - Tsai και του Einstein για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας του πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας με ιπτάμενη τέφρα ως πληρωτικό υλικό και την εξαγωγή συμπερασμάτων για τις τιμές των ιδιοτήτων που μετρήθηκαν και για τη δομή του υλικού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Η ΙΠΤΑΜΕΝΗ ΤΕΦΡΑ

Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 450 για τα κατασκευαστικά υλικά, ως ιπτάμενη τέφρα ορίζεται το λεπτόκοκκο υλικό (παράγεται από την καύση κονιοποιημένου λιγνίτη σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας) που συλλέγεται στα ηλεκτροστατικά φίλτρα αποτελείται κυρίως από σφαιρικά, υαλώδη σωματίδια έχει γκρίζο χρώμα και λανθάνουσες υδραυλικές ιδιότητες.^[1]

1.1 ΠΟΛΙΤΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ-ΛΙΓΝΙΤΗΣ^[2]

Η ενεργειακή πολιτική της χώρας μας τα τελευταία 50 χρόνια επικεντρώνεται στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από την ξηρή καύση των λιγνιτών, έτσι ώστε η ενεργειακή εξάρτηση της χώρας από το πετρέλαιο να μειωθεί στο ελάχιστο.

Αυτή η πολιτική έχει ως αποτέλεσμα την καύση όλο και μεγαλύτερων ποσοτήτων λιγνίτη που εξορύσσονται κυρίως σε δύο περιοχές:

- Στα λεκανοπέδια της Δυτικής Μακεδονίας, όπου η ηλεκτροπαραγωγή από την καύση του λιγνίτη, στις μονάδες Αμυνταίου, Φλωρίνης, Καρδιάς και Πτολεμαΐδας, καλύπτει το 65% των ενεργειακών αναγκών της χώρας.

- Στην λεκάνη της Μεγαλόπολης στην κεντρική Πελοπόννησο, όπου για την παραγωγή ενέργειας αξιοποιείται ένας από τους φτωχότερους λιγνίτες παγκοσμίως (θερμογόνος δύναμη 900-1000 kcal). Επειδή αυτός ο λιγνίτης περιέχει μεγάλο ποσοστό ακαύστων, οριακά μόνο θεωρείται «λιγνίτης» και συχνά αποκαλύται «Αρκαδική γη». Η ηλεκτροπαραγωγή από την καύση του «λιγνίτη» Μεγαλόπολης καλύπτει το 14% των αναγκών της χώρας.

Η καύση του λιγνίτη συνοδεύεται από την παραγωγή παραπροϊόντων των οποίων η σύσταση και οι ποσότητες παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις εξ' αιτίας των διαφορών στα γεωλογικά στρώματα που βρίσκεται ο εκάστοτε εξορυσσόμενος λιγνίτης. Τα παραπροϊόντα αυτά είναι:

- Αέρια, όπως εκπεμπόμενο CO_2 και SO_3
- Στερέα όπως τέφρα πυθμένα (Bottom slag) και ιπτάμενη τέφρα (Fly ash), η οποία παράγεται σε μεγάλες ποσότητες και αποτελεί το κύριο παραπροϊόν των ενεργειακών σταθμών.

Οι συνεχώς αυξανόμενες ενεργειακές ανάγκες οι οποίες οδηγούν αφ' ενός μεν σε μεγαλύτερες καταναλώσεις καυσίμου, αφ' ετέρου σε αξιοποίηση όλο και φτωχότερων κοιτασμάτων, έχουν ως αποτέλεσμα την δυσανάλογη αύξηση αυτών των παραπροϊόντων. Στην χώρα μας η παραγωγή τέφρας πυθμένα ανέρχεται σε 1×10^6 τόν/έτος, ενώ η συνολική παραγωγή ιπτάμενης τέφρας έχει ξεπεράσει τους 13×10^6 τόν/έτος. Από αυτήν την ποσότητα οι 9.5×10^6 τόν/έτος παράγονται στις μονάδες της Δ. Μακεδονίας και οι 3.5×10^6 τόν/έτος στις μονάδες της Μεγαλόπολης.

1.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ^[1]

Η ιπτάμενη τέφρα όπως προαναφέρθηκε είναι το κύριο παραπροϊόν της καύσης λιγνίτη στους λέβητες των ατμοηλεκτρικών σταθμών (ΑΗΣ) της ΔΕΗ. Τα στάδια μέχρι την τελική καύση του λιγνίτη έχουν ως εξής: Αρχικά ο λιγνίτης εξορύσσεται και μεταφέρεται στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς της Δ.Ε.Η. Στη συνέχεια ομογενοποιείται και αποθηκεύεται στα σιλό του σταθμού για την τροφοδοσία των

λεβήτων, ενώ ακολουθεί θραύση και ταυτόχρονη ξήρανσή του με τη βοήθεια των καυσαερίων. Το τελικό στάδιο περιλαμβάνει την καύση του σε κλίβανο για την παραγωγή θερμικής ενέργειας. Η θερμοκρασία που αναπτύσσεται στον κλίβανο είναι περίπου 1000-1100 °C. Η θερμοκρασία αυτή διατηρείται κάτω από το σημείο μαλάκυνσης της τέφρας (1200-1350 °C), ώστε να αποφευχθεί ενδεχόμενη τήξη της. Η ιπτάμενη τέφρα συμπαρασύρεται από το ρεύμα των καυσαερίων και συλλέγεται στις εγκαταστάσεις αποκονίωσης (ηλεκτροστατικά φίλτρα)



Σχήμα 1.1: Δείγμα ιπτάμενης τέφρας που συλλέγεται από φίλτρα

1.3 ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ^[1]

Η ποιότητα των ιπτάμενων τεφρών (χημική και ορυκτολογική σύσταση) διαφοροποιείται έντονα λόγω παραγόντων όπως:

- Περιεκτικότητα σε ανόργανα συστατικά
- Μέθοδος εξόρυξης του λιγνίτη
- Συνθήκες λειτουργίας, παλαιότητα, κατάσταση φίλτρων σε κάθε ΑΗΣ

Η ιπτάμενη τέφρα είναι ένα μίγμα ετερογενών υλικών και περιέχει άμορφες και κρυσταλλικές φάσεις. Η χημική σύσταση της ιπτάμενης τέφρας παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.1. Οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες αποτελούνται κυρίως από χαλαζία,

ανυδρίτη, ελεύθερο οξείδιο του ασβεστίου και γκελενίτη. Επιπλέον, μπορεί να περιέχουν πλαγιόκλαστα, άστριους, μοσχοβίτη, πορτλανδίτη και ασβεστίτη.

Πίνακας 1.1: ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΛΙΓΝΙΤΩΝ ^[1]

Κύρια Συστατικά	Χημικός Τύπος	% κ.β
Οξείδιο πυριτίου	SiO ₂	45 – 55
Οξείδιο αργιλίου	Al ₂ O ₃	25 – 30
Οξείδιο σιδήρου	Fe ₂ O ₃	5 – 15
Οξείδιο ασβεστίου	CaO	2 – 7
Οξείδιο μαγνησίου	MgO	2 – 3
Οξείδιο τιτανίου	TiO ₂	0 – 1
Τριοξείδιο του θείου	SO ₃	0.5 – 3
Απώλεια πύρωσης	-	0.3

Ορισμένες ιπτάμενες τέφρες εκτός των ποζολανικών ιδιοτήτων παρουσιάζουν και υδραυλικές ιδιότητες. Η ιπτάμενη τέφρα διακρίνεται σε δύο κύριες κατηγορίες με βάση την περιεκτικότητα σε CaO (χαμηλή και υψηλή). Αναφορικά με τις ελληνικές τέφρες, έχει επανειλημμένως τεκμηριωθεί ότι είναι ασβεστο-αργιλο-πυριτικής σύστασης με ποζολανικές ή και λανθάνουσες υδραυλικές ιδιότητες. Ειδικότερα οι τέφρες περιοχής Πτολεμαΐδας, ανήκουν κατά τα αμερικανικά πρότυπα στην κλάση C δηλαδή στην κατηγορία τεφρών υψηλού ποσοστού CaO, το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 15-35 %, σε αντίθεση με τις τέφρες της περιοχής Μεγαλόπολης που ανήκουν στη κλάση F όπου το CaO είναι μικρότερο του 10%. Ουσιαστικά αυτοί είναι οι κύριοι παράγοντες που διακρίνουν τις Ελληνικές ιπτάμενες τέφρες σε ποζολανικές και υδραυλικές. Έτσι, οι τέφρες περιοχής Μεγαλόπολης, στις οποίες το SiO₂ ευρίσκεται σε μεγαλύτερο ποσοστό, εμφανίζουν, κατά κανόνα, μεγαλύτερη ποζολανική δράση, εντονότερη τάση δηλαδή να αντιδράσουν με το Ca(OH)₂ που παράγεται κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου. Αντίστοιχα, η εξάρτηση της δράσης τους από το διαθέσιμο Ca(OH)₂ είναι σημαντικά μεγαλύτερη για τις τέφρες Πτολεμαΐδας που διαθέτουν και υδραυλικές ιδιότητες.

1.4 ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗ ^[2]

Σε όλες τις χώρες που χρησιμοποιούν μεγάλες ποσότητες άνθρακα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (ιδιαίτερα στις βιομηχανικά ανεπτυγμένες) έχουν καταβληθεί έντονες προσπάθειες για την αξιοποίηση της παραγόμενης ιπτάμενης

τέφρας. Αυτό οφείλεται αφενός μεν στην αύξηση του κόστους απόρριψης και στην έλλειψη κατάλληλων επιφανειών απόθεσης, αφετέρου δε στο οικονομικό και περιβαλλοντικό όφελος που προκύπτει από την χρησιμοποίηση της.

Παρά τις προσπάθειες αυτές όμως και παρά την συνεχώς αυξανόμενη πίεση το πρόβλημα της συνολικής απορρόφησης της ιπτάμενης τέφρας δεν έχει λυθεί. Σε αντίθεση με την ιπτάμενη τέφρα τα παραπροϊόντα θερμικών διεργασιών που παράγονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες όπως π.χ. σκωρίες υψικαμίνων το πρόβλημα θεωρείται λυμένο και αυτό οφείλεται στον υψηλό δείκτη ομοιομορφίας αυτών των υλικών (πλήρης τήξη του υλικού, σταθερή χημική σύνθεση, υαλώδης υφή). Έτσι το ποσοστό της αξιοποιούμενης ιπτάμενης τέφρας δεν ξεπερνά το 20% της παγκοσμίως παραγόμενης.

Η αξιοποίηση της ιπτάμενης τέφρας με φιλικές μεθόδους προς το περιβάλλον θεωρείται απαραίτητη. Το μεγαλύτερο ποσοστό της παραγόμενης τέφρας μεταφέρεται με ταινιόδρομους σε εξαντληθέντα ορυχεία και αναμιγνύεται με τα στείρα υλικά. Με τον τρόπο αυτό, το προκύπτον από την ανάμιξη υλικό χρησιμοποιείται για την αποκατάσταση της περιοχής των ορυχείων για αναδάσωση ή καλλιέργεια φυτών.

Σχετικά με τις τεχνολογικές εφαρμογές της αξιοποιούμενης σήμερα ιπτάμενης τέφρας το μεγαλύτερο ποσοστό της απορροφάται στον κατασκευαστικό τομέα και ιδιαίτερα στις εξής περιοχές:

- Ως προσθήκη στο μπετόν, ως αδρανές
- Στις τσιμεντοβιομηχανίες, ως πρόσθετο υλικό του τσιμέντου
- Στην οδοποιία ως υλικό επίστρωσης

Εκτός από τις προαναφερθείσες υπάρχει και ένα πλήθος άλλων εφαρμογών όπου η ιπτάμενη τέφρα χρησιμοποιείται ή θα μπορούσε με επιτυχία να χρησιμοποιηθεί. Οι κυριότερες από αυτές είναι:

- Στην σταθεροποίηση και στεγανοποίηση εδαφών
- Ως υλικό πλήρωσης κενών σε διάφορα έργα
- Ως συνδετικό υλικό σε μίγμα CaO
- Στην κατασκευή ελαφροβαρών τσιμεντόλιθων και αδρανών
- Στο αεριομπετόν και ασφαλομπετόν
- Στην κεραμική και πλινθοποιία

- Στην γεωργία για εξουδετέρωση όξινων αποβλήτων
- Στην εξυγίανση βιομηχανικών αποβλήτων
- Στην ανάκτηση ιχνοστοιχείων
- Στη χημεία για προσροφητικές και καταλυτικές δράσεις
- Στη βιομηχανία πλαστικών (υλικό πλήρωσης PVC, πολυστυρόλιο και αφρώδων υλικών)
- Στην βιομηχανία χρωμάτων
- Στην κατασκευή κυλινδρούμενου σκυροδέματος
- Στον εμπλουτισμό εδαφών σε ιχνοστοιχεία

Από όσα προαναφέρθηκαν φαίνεται ότι έχει διαπιστωθεί μεγάλο εύρος τεχνικών δυνατοτήτων αξιοποίησης της ιπτάμενης τέφρας, και έτσι σήμερα οι ερευνητικές προσπάθειες στρέφονται περισσότερο προς την αξιοποίηση των ήδη γνωστών και λιγότερο στην εξεύρεση νέων εφαρμογών.

1.5 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ–ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ^[1]

Τα πλεονεκτήματα που προκύπτουν από τη χρήση των ιπτάμενων τεφρών είναι τα παρακάτω:

- Μείωση των απαιτούμενων χώρων για την απόθεσή τους
- Διατήρηση των φυσικών πόρων, αντικαθιστώντας άλλα υλικά
- Συμβολή στη δημιουργία καθαρότερου και ασφαλέστερου περιβάλλοντος
- Μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα από την αντικατάσταση του τσιμέντου σε διάφορες εφαρμογές
- Σημαντικά οικονομικά οφέλη για τους τελικούς χρήστες λόγω του χαμηλού τους κόστους και συμβολή στην οικονομική ανάπτυξη
- Μείωση του συνολικού κόστους παραγωγής ενέργειας από την εκμετάλλευσή της

Τα μειονεκτήματα που προκύπτουν από τη χρήση των τεφρών ποικίλλουν ανάλογα με τη σύσταση. Μολονότι τα ευεργετικά αποτελέσματα της χρήσης και των δύο τύπων τεφρών στο τσιμέντο και στο σκυρόδεμα έχουν πλέον παγιωθεί, συγκεκριμένα μειονεκτήματα που χαρακτηρίζουν και τα δύο είδη των Ελληνικών

τεφρών, συμβάλλουν στον σκεπτικισμό με τον οποίο ακόμη αντιμετωπίζονται από τη βιομηχανία. Οι τέφρες υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο για παράδειγμα, είναι αυτές που προσδίδουν καλύτερες πρώιμες αντοχές εν αντιθέσει με τις πυριτικές τέφρες που εξασφαλίζουν καλύτερη μεταγενέστερη απόδοση αφού αντιδρούν αργά λόγω της σημαντικής παρουσίας κρυσταλλικών φάσεων που θεωρούνται αδρανείς σε αλκαλικό περιβάλλον. Αντιστρόφως, παρά την αυξημένη ενεργότητά τους οι ασβεστιτικές τέφρες είναι, κατά κανόνα, λιγότερο αποτελεσματικές (σε σχέση με τις πυριτικές) ως προς την αποφυγή ανεπιθύμητων διογκώσεων που προκαλούνται λόγω αλκαλοπυριτικής δράσης.

1.6 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ^[1]

Τοξικό θεωρείται ένα απόβλητο από το οποίο μπορούν να διαλυτοποιηθούν και να μεταφερθούν στα υπόγεια νερά τοξικά συστατικά. Η ιπτάμενη τέφρα αρκετές φορές παρουσιάζει μεγάλη περιεκτικότητα σε τοξικά συστατικά και μεγάλη αντιδραστικότητα. Μερικά από τα στοιχεία που μπορεί να υπάρχουν στη τέφρα είναι: U, As, Pb, Cr, Ni, Zn, Cu, Ba, Th, Se, Mo κ.λ.π τα οποία όταν βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις είναι ιδιαίτερα τοξικά. Λόγω της λεπτόκοκκης φύσης τους προκύπτει μεγάλη αντιδραστικότητα. Μία από τις κυριότερες πηγές ρύπανσης της ατμόσφαιρας είναι τα αιωρούμενα σωματίδια τα οποία περιέχουν διάφορα τοξικά και επικίνδυνα συστατικά. Ανάλογα με την πηγή από την οποία προέρχονται είναι πιθανό να περιέχουν τοξικά μέταλλα ή καρκινογόνες ενώσεις όπως π.χ. πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs). Οι επιπτώσεις στην υγεία από την εισπνοή αιωρούμενων σωματιδίων συνδέονται άμεσα - εκτός από το μέγεθός τους - με τη χημική τους σύσταση, τη συνολική εισπνεόμενη ποσότητα και τη διαλυτότητά τους. Στο αναπνευστικό σύστημα εισέρχονται σωματίδια με διάμετρο $< 10 \mu\text{m}$ (PM 10). Τα μεγαλύτερα από αυτά αποτίθενται στη ρινική κοιλότητα, ενώ όσο μικραίνει η διάμετρός τους εισχωρούν βαθύτερα στους αεραγωγούς και τις κυψελίδες. Έτσι, το περιβαλλοντικό ενδιαφέρον επικεντρώνεται κυρίως στα εισπνεύσιμα σωματίδια τα οποία είναι σε μεγάλο ποσοστό ανθρωπογενούς προέλευσης, έχουν μεγάλο χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα και είναι δυνατή η μεταφορά και διασπορά τους σε μεγάλες αποστάσεις από την πηγή εκπομπής. Εκτός από τις επιπτώσεις στον άνθρωπο η διασπορά των σωματιδίων καταλήγει στην απόθεσή τους στο έδαφος με

αποτέλεσμα τη διατάραξη του οικοσυστήματος. Αποτέλεσμα αυτών των δράσεων είναι η μεταβολή της χημικής σύστασης του επιφανειακού αλλά και του υπόγειου νερού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΤΑ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ^[3]

Τα σύνθετα υλικά αποτελούν μια ευρεία και σημαντική κατηγορία υλικών με τεχνικές εφαρμογές. Τα τελευταία χρόνια έχει αυξηθεί η χρήση ενισχυμένων υλικών με ίνες σε πολλές εφαρμογές και υπάρχουν πολλές ενδείξεις ότι κάτι τέτοιο θα συνεχιστεί. Η ραγδαία ανάπτυξη οφείλεται κυρίως στην αντικατάσταση των παραδοσιακών υλικών και κυρίως των μετάλλων. Κάτι τέτοιο δείχνει ότι τα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν βελτιωμένες ιδιότητες (όπως ακαμψία, σκληρότητα, χαμηλή πυκνότητα κλπ.) οι οποίες δεν μπορούν να επιτευχθούν από τη μεμονωμένη χρήση των συστατικών υλικών.

2.1 ΟΡΙΣΜΟΣ

Σύνθετο υλικό είναι ένα σύστημα που συνίσταται από ένα μίγμα ή συνδυασμό μιγμάτων δύο ή περισσότερων διαφορετικών υλικών (που διαφέρουν είτε στη συγκεκριμένη κατάσταση στην οποία βρίσκονται είτε στη χημική σύσταση) και που είναι αδιάλυτα το ένα στο άλλο. Οι ιδιότητες του συνθέτου είναι διαφορετικές από εκείνες των συστατικών του και διαφοροποιούνται εντονότερα, όταν ένα από τα συστατικά είναι σε ινώδη μορφή, έχει κ.ο. περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 10% και παρουσιάζει ιδιότητες με τιμές σημαντικά υψηλότερες (>5 φορές) του άλλου.

Ένα σύνθετο υλικό που προορίζεται για κατασκευαστικές εφαρμογές θα πρέπει να έχει τα εξής χαρακτηριστικά:

1. Να περιέχει δύο ή περισσότερα φυσικά και μηχανικά διαχωριζόμενα υλικά.
2. Να μπορεί να δημιουργηθεί από την ανάμειξη διαφορετικών υλικών με τρόπο τέτοιο, ώστε η διασπορά του ενός στο άλλο υλικό να είναι ελεγχόμενη, με φυσικό επακόλουθο την επίτευξη των βέλτιστων ιδιοτήτων.
3. Οι ιδιότητές του να είναι ανώτερες και σε μερικές περιπτώσεις μοναδικές σε σχέση με τις ιδιότητες των μεμονωμένων συστατικών.

2.2 ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Τα σύνθετα υλικά ήταν γνωστά και στους αρχαίους πολιτισμούς. Αρχαίοι λαοί, όπως οι Έλληνες, οι Αιγύπτιοι και οι Εβραίοι χρησιμοποίησαν σύνθετα υλικά ως δομικά υλικά, αλλά και στον πολεμικό τους εξοπλισμό. Εφαρμογή στα όπλα βρήκαν τα σύνθετα υλικά και στο μεσαίωνα. Σήμερα πλέον, πολυμερικές μήτρες ενισχυμένες με ινώδη υλικά εφαρμόζονται ευρύτατα σε συστήματα, στα οποία το μικρό βάρος είναι βασικό στοιχείο σχεδιασμού. Στον Πίνακα 2.1 καταγράφεται σε γενικές γραμμές η ιστορική εξέλιξη των σύνθετων υλικών

2.3 ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

Τα σύνθετα υλικά αποτελούνται συνήθως από μια μήτρα και το μέσο ενίσχυσης ή το πληρωτικό υλικό. Η μήτρα είναι το κύριο συστατικό που χρησιμεύει στο να συγκρατηθεί το σύνθετο και του δίνει την κύρια μορφή του. Το μέσο ενίσχυσης αποτελεί το δομικό συστατικό που καθορίζει τη δομή και τη μηχανική αντοχή του συνθέτου. Άλλα συστατικά όπως ο καταλύτης, ο σταθεροποιητής και κάποια άλλα πρόσθετα χρησιμοποιούνται σε μικρές ποσότητες.

Πίνακας 2.1: ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Ημερομηνία	Υλικό
5000 π.Χ. (περίπου)	Πάπυρος
1500 π.Χ. (περίπου)	Ξύλινες σανίδες
1909	Σύνθετα υλικά με φαινολικές ρητίνες
1928	Σύνθετα υλικά με ουρία-φορμαλδεΰδη
1938	Σύνθετα υλικά μελαμίνης
1942	Πολυεστέρας με ίνες γυαλιού
1946	Σύνθετα υλικά με εποξειδικές ρητίνες
1946	Nylon με ίνες γυαλιού
1951	Πολυστυρένιο με ίνες γυαλιού
1956	Φαινολικές ρητίνες με ίνες αμιάντου
1964	Ενισχυμένα πολυμερή με ίνες άνθρακα
1965	Ενισχυμένα πολυμερή με ίνες βορίου
1969	Υβριδικά υλικά άνθρακα/γυαλιού
1972	Ενισχυμένα πολυμερή με αραμιδικές ίνες
1975	Υβριδικά υλικά άνθρακα/αραμιδικών υλικών

2.4 ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Τα σύνθετα κατατάσσονται αναλόγως της φύσης της μήτρας σε τρεις κύριες κατηγορίες, ως ακολούθως:

- Σύνθετα με μεταλλική μήτρα
- Σύνθετα με πολυμερική μήτρα
- Σύνθετα με κεραμική μήτρα

και αναλόγως του μέσου ενίσχυσης σε ακόμα τρεις κατηγορίες:

- Σύνθετα ενισχυμένα με σωματίδια (particulate fillers).
- Σύνθετα ενισχυμένα με ίνες (fibers).
- Σύνθετα ενισχυμένα με φύλλα (laminar fillers).

Η συμπεριφορά καθώς και οι ιδιότητες του συνθέτου καθορίζονται από τα υλικά από τα οποία αποτελούνται, από τη μορφή των συστατικών και τη διευθέτησή τους, καθώς και από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών, γι' αυτό και οι ιδιότητες κάθε συστατικού που συμμετέχει στο σύνθετο είναι κρίσιμης σημασίας. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των συστατικών οδηγεί σε νέες ιδιότητες, οι οποίες συνήθως διαφέρουν από εκείνες του καθενός συστατικού ξεχωριστά.

Εξίσου σημαντικό ρόλο στις τελικές ιδιότητες του συνθέτου παίζουν τα χαρακτηριστικά τόσο της δομής όσο και της γεωμετρίας των συστατικών του συνθέτου. Το σχήμα και το μέγεθος των ανεξάρτητων συστατικών, η διευθέτηση και η κατανομή τους, αλλά και το σχετικό ποσοστό του καθενός είναι ιδιαίτερα σημαντικοί παράγοντες και συνεισφέρουν κατά ένα μεγάλο ποσοστό στη συνολική απόδοση του συνθέτου. Τα σύνθετα υλικά μπορούν να επιλεγούν κατά τρόπο που να δίνουν ασυνήθιστους συνδυασμούς σκληρότητας, αντοχής, βάρους, ανοχής σε υψηλές θερμοκρασίες, αντοχής σε διάβρωση ή αγωγιμότητας.

Πολλά υλικά είναι στην πραγματικότητα σύνθετα. Αυτό είναι κυρίως αληθινό στα φυσικά πολυμερή, τα οποία συχνά αποτελούνται από τουλάχιστον δύο συστατικά. Μπορούν να αποτελούν συνδυασμό μετάλλου με μέταλλο, μετάλλου με κεραμικό, μετάλλου με πολυμερές, κεραμικού με πολυμερές, κεραμικού με κεραμικό ή πολυμερές με πολυμερές.

2.5 ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ

Ο ορισμός της μήτρας μπορεί να δοθεί λαμβάνοντας υπ' όψη το ρόλο της στο σύνθετο. Αποτελεί το συνδετικό μέσο που περιέχει το κύριο δομικό στοιχείο του συνθέτου, δηλαδή το μέσο ενίσχυσης, μεταφέροντας φορτία σε αυτό. Μπορεί να θεωρηθεί όμως και ως η πρωτεύουσα φάση του συνθέτου που είναι συνδεδεμένη με τη δευτερεύουσα φάση.

Ο πρώτος ορισμός είναι και ο πιο διαδεδομένος γιατί στα περισσότερα σύνθετα χρησιμοποιείται μια μήτρα με σχετικά χαμηλές αντοχές, όπως είναι ένα θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές πολυεστερικού, φαινολικού ή εποξειδικού τύπου. Η αντοχή σε τέτοια σύνθετα οφείλεται σχεδόν αποκλειστικά στο μέσο ενίσχυσης και για λόγους υψηλής απόδοσης είναι επιθυμητή η μεγιστοποίηση της περιεκτικότητας του συνθέτου σε αυτό. Σύμφωνα λοιπόν με αυτήν την προσέγγιση, κυρίαρχης σημασίας είναι η βελτίωση των χαρακτηριστικών κατεργασίας της μήτρας και της συνάφειάς της με το μέσο ενίσχυσης και μικρότερης αξίας είναι οι βελτιώσεις στις ιδιότητες δομής.

Ο λιγότερο σημαντικός ρόλος της δομής της μήτρας στη λειτουργία της ως συνεκτικού μέσου δεν πρέπει να επισκιάζει την ανάγκη της διατήρησης της δομικής της ακεραιότητας ιδιαίτερα σε περιπτώσεις όπου η διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση και επιμήκυνση μπορούν να αποδειχθούν κρίσιμες. Η σημασία της ακεραιότητας

της μήτρας γίνεται εμφανής όταν ληφθεί υπ' όψη το γεγονός ότι οι συνεχείς ίνες που χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο ως μέσα ενίσχυσης δεν παραμένουν άθικτες υπό συνήθη καταπόνηση. Έτσι, μικρές ατέλειες οδηγούν σε τοπικές αστοχίες. Οι αστοχίες αυτές δεν εξασθενούν σημαντικά την ικανότητα ανάληψης φορτίου από το σύνθετο, εφόσον τα φορτία μπορούν να μεταφερθούν αποτελεσματικά, μέσω της μήτρας, σε άλλες ίνες.

Οι εφαρμογές που απαιτούν σημαντικές βελτιώσεις των ιδιοτήτων της μήτρας είναι εκείνες στις οποίες τα υλικά υπόκεινται σε ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες κυρίως ως προς τη θερμοκρασία. Εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών, όπως οι πύραυλοι μεγάλης επιτάχυνσης, απαιτούν για μήτρες υλικά με υψηλό βαθμό θερμικής αντοχής. Στην κρυογενική περιοχή της κλίμακας, μέχρι και στους -253°C , όπου οι δεξαμενές πίεσης εκτίθενται σε υγρό υδρογόνο, οι μήτρες πρέπει να διατηρούν την ικανότητά τους για επιμήκυνση και καλύτερη μεταφορά διατμητικών τάσεων από τις συνήθεις ρητίνες.

Τέλος, ο σχεδιασμός της μήτρας είναι στενά περιορισμένος όχι μόνο από τις μηχανικές ιδιότητες αλλά και από το βάρος της. Προκειμένου να αριστοποιηθεί το βάρος του συνθέτου χωρίς να θυσιαστεί η δομική ακεραιότητα της μήτρας, η αναλογία της μήτρας συνήθως διατηρείται στην ελάχιστη τιμή που μπορεί να δώσει επαρκή αντοχή σε διάτμηση και χαμηλό περιεχόμενο σε κενά (φυσαλίδες).

2.5.1 Ιδιότητες της μήτρας

Η μήτρα ως συστατικό του συνθέτου εξυπηρετεί δύο πολύ σημαντικές λειτουργίες. Αφ' ενός διατηρεί την ινώδη φάση στη θέση της, αφ' ετέρου κάτω από την εφαρμογή δύναμης παραμορφώνεται και διανέμει την τάση στο υψηλού μέτρου ελαστικότητας ινώδες συστατικό. Η επιλογή της μήτρας για την κατασκευή συνθέτου που θα χρησιμοποιηθεί ως δομικό υλικό περιορίζεται από την απαίτηση ότι η μήτρα θα πρέπει να έχει μεγαλύτερη επιμήκυνση στη θραύση από ότι η ίνα. Επίσης, η μήτρα θα πρέπει να μεταφέρει τις τάσεις στις ίνες και να αλλάζει σχήμα κατά το επιθυμητό, ώστε να επιτυγχάνει τη μεταφορά των τάσεων και να ασκεί μόνο εφελκυστική φόρτιση στις ίνες. Εξάλλου, κατά τη διάρκεια της παραγωγικής διαδικασίας, η μήτρα πρέπει να περικλείει την ινώδη φάση χωρίς υπερβολική συρρίκνωση, η οποία θα μπορούσε να οδηγήσει στη συσσώρευση εσωτερικών τάσεων στις ίνες.

Ο τύπος της μήτρας επηρεάζει συχνά τις χημικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του συνθέτου. Επηρεάζει επίσης τη μηχανική συμπεριφορά του υλικού και συγκεκριμένα τη διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση, την αντοχή σε κάμψη και τις αντοχές σε εγκάρσια φόρτιση κατά τον εφελκυσμό, την κάμψη και τη θλίψη. Για παράδειγμα, στην περίπτωση που μια ρητίνη χρησιμοποιείται για μήτρα, είναι αυτή που καθορίζει τη θερμοκρασία λειτουργίας και τις παραμέτρους της παραγωγικής διαδικασίας για την κατασκευή του συνθέτου.

2.5.2 Επαφή μήτρας - ενίσχυσης

Η ανάπτυξη των μηχανικών ιδιοτήτων, στα ενισχυμένα πολυμερή, μέχρι των μέγιστων δυνατών τιμών, είναι δυνατή μόνο όταν εξασφαλίζεται η πλήρης συνεργασία των συστατικών τους. Προκειμένου να εξασφαλισθεί η πλήρης συνεργασία μεταξύ της μήτρας και του μέσου ενίσχυσης είναι απαραίτητο να επιτυγχάνεται:

- πλήρης επαφή και
- ανάπτυξη ισχυρού συγκολλητικού δεσμού

Η δυνατότητα για πλήρη επαφή ελέγχεται από την ικανότητα του τήγματος του πολυμερούς να διαβρέξει πλήρως την επιφάνεια του μέσου ενίσχυσης. Αυτή η ικανότητα εξαρτάται από τη διεπιφανειακή τάση μεταξύ των δύο υλικών. Μεταβολή της επιφανειακής τάσεως, ώστε να λάβει τιμές που να πληρούν τις απαιτήσεις για πλήρη διαβροχή, είναι δυνατή με τη χρησιμοποίηση ειδικών τασιενεργών που χαρακτηρίζονται ως «διαβρέκτες». Αυτά χρησιμοποιούνται στην επιφάνεια του μέσου ενίσχυσης ή στη μάζα του τήγματος του πολυμερούς.

Η μη πλήρης επαφή έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία φυσαλίδων από αέρα, στη μάζα του υλικού με αποτέλεσμα τη μείωση της αντοχής. Η πλήρης διαβροχή επιτυγχάνεται όταν εξαφανισθούν οι φυσαλίδες, που οφείλονται στα σημεία μη επαφής των υλικών και απαιτεί ένα χρονικό διάστημα για να συμπληρωθεί. Ο ρυθμός διαβροχής που επιτυγχάνεται, σε μια δεδομένη πορεία ομοιογενοποίησης, είναι συνάρτηση του ιξώδους του τήγματος, της επιφανειακής τάσεως, της τυχόν επεξεργασίας και της μορφής της επιφάνειας του μέσου ενίσχυσης.

Η ισχύς του συγκολλητικού δεσμού, που είναι δυνατό να αναπτυχθεί ανάμεσα στη μήτρα και το μέσο ενίσχυσης, εξαρτάται βασικά από τη φύση του. Η ισχυροποίηση του συγκολλητικού δεσμού επιτυγχάνεται με:

- Αύξηση της επιφάνειας επαφής: Πρόκειται για μια επεξεργασία της επιφάνειας του μέσου ενίσχυσης που έχει ως αποτέλεσμα την τράχυνσή της. Ανάλογα με το βαθμό τράχυνσης η αρχικά λεία επιφάνεια αποκτά ένα πολύ μεγαλύτερο ανάπτυγμα.
- Τροποποίηση της επιφάνειας επαφής: Έχει ως σκοπό τη δημιουργία μιας νέας επιφάνειας που να μπορεί να αναπτύξει έναν ισχυρότερο συγκολλητικό δεσμό με το πολυμερές. Για παράδειγμα στην περίπτωση ενίσχυσης ακόρεστου πολυεστέρα με ίνες γυαλιού, γίνεται επεξεργασία της επιφάνειας με χλωροσιλάνια. Η επεξεργασία οδηγεί στο σχηματισμό ενός περιβλήματος σιλικόνης ισχυρά συνδεδεμένου με την ίνα.

Σε πολλά σύνθετα, το μέσο ενίσχυσης αποτελείται από ανεξάρτητα στρώματα από ίνες που ενώνονται μεταξύ τους. Σε αυτήν την περίπτωση πρέπει να ελεγχθεί όχι μόνο η σύνδεση μεταξύ ίνας-μήτρας αλλά και η σύνδεση μεταξύ των ίδιων των στρωμάτων, μια και έλλειψη καλής σύνδεσής τους μπορεί να οδηγήσει στο φαινόμενο της αποστρωμάτωσης. Κατά την αποστρωμάτωση τα διάφορα στρώματα μπορεί να αποκολληθούν υπό την επιβολή φορτίου και να προκαλέσουν αστοχία. Για την αποφυγή του φαινομένου μια λύση είναι η τριαξονική ύφανση που χρησιμοποιείται για να προσανατολίσει τις ίνες, η οποία ταυτόχρονα συγκρατεί τα διάφορα στρώματα των ινών.

2.6 ΕΙΔΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΜΗΤΡΩΝ

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται σα μήτρες στα σύνθετα υλικά διαφέρουν ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες. Οι κυριότερες κατηγορίες υλικών είναι τα μέταλλα, τα κεραμικά και τα πολυμερή. Ειδικότερα, οι πολυμερικές μήτρες διακρίνονται σε θερμοπλαστικές και θερμοσκληρυνόμενες

2.6.1 Θερμοπλαστικές μήτρες

Ο όρος θερμοπλαστικά καλύπτει τα πολυμερή υλικά τα οποία υπό την επίδραση θερμότητας και πίεσης καθίστανται εύπλαστα και ρέουν. Κατ' αυτόν τον τρόπο, τα περισσότερα θερμοπλαστικά υλικά μπορούν να μορφωθούν πολλές φορές, αν και η εμφάνιση φαινομένων αποπολυμερισμού μειώνουν σε πολλές περιπτώσεις το δυνατό αριθμό των κύκλων μόρφωσης. Από άποψη δομής, θερμοπλαστικές ιδιότητες παρουσιάζουν τα γραμμικά ή διακλαδωμένα πολυμερή, στα οποία μια αύξηση της θερμοκρασίας ή η επίδραση ενός διαλύτη επιτρέπει μια σημαντική αναβάθμιση της κινητικότητας των μακρομορίων, ώστε να επιτρέπεται τελικά μια πλήρης ανεξαρτησία κινήσεως του ενός σε σχέση με το άλλο.

Τα σύνθετα υλικά θερμοπλαστικής πολυμερικής μήτρας παρουσιάζουν καλές μηχανικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα έχουν μεγάλες ενέργειες θραύσης, γιατί έχουν διαθέσιμο ελεύθερο όγκο που απορροφά την ενέργεια που συνδέεται με μετάδοση ρωγμής. Γενικά τα υλικά αυτής της κατηγορίας οφείλουν την αντοχή και την ακαμψία τους στις ιδιότητες των μονομερών και στο μεγάλο μοριακό βάρος που επιτυγχάνεται και όχι στη δημιουργία ενός πλέγματος (cross-link).

Όλα τα θερμοπλαστικά πολυμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μήτρες. Από πλευράς όμως βιομηχανικής παραγωγής χρησιμοποιούνται ορισμένα θερμοπλαστικά πολυμερή τα οποία επιδέχονται ενίσχυση και παρουσιάζουν δυνατότητες εφαρμογής ως κατασκευαστικά υλικά. Ανάμεσα στα θερμοπλαστικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται ως μήτρες είναι το πολυστυρένιο υψηλής αντοχής σε κρούση (HIPS), το πολυμεθακρυλικό μεθύλιο (PMMA), το συμπολυμερές ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρενίου (ABS), το πολυπροπυλένιο (PP), το πολυαιθυλένιο (PE) κλπ.

Το σημαντικό πλεονέκτημα της χρήσης θερμοπλαστικών μητρών είναι ότι το σύνθετο υλικό μπορεί έτσι να ανακυκλωθεί. Επίσης μπορούν να προκατασκευασθούν εξαρτήματα που θα συγκολληθούν μεταξύ τους ή θα αποκτήσουν το τελικό τους (ακριβές) σχήμα σε ένα μετέπειτα στάδιο με απλή θέρμανση.

2.6.2 Θερμοσκληρυνόμενες μήτρες

Ο όρος θερμοσκληρυνόμενα αποδίδεται στα πολυμερή τα οποία στην τελική φάση επεξεργασίας, με την επίδραση θερμότητας αποκτούν διασταυρούμενες συνδέσεις προς σχηματισμό πλέγματος. Τα μόρια δηλαδή συνδέονται σταθερά με κύριους δεσμούς μεταξύ τους (θεωρητικά υπάρχει ένα μοναδικό τεράστιο μόριο) κι έτσι επιτυγχάνεται τέτοια συνοχή στο πλέγμα, ώστε δεν μπορεί πλέον το πολυμερές να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση. Τέτοιου είδους πλέγματα συνιστούν εξαιρετικά κατασκευαστικά υλικά λόγω της διαστατικής τους σταθερότητας σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς και σε επίδραση εξωτερικών τάσεων. Η παρουσία των διαμοριακών συνδέσεων παρεμποδίζει μια συνεχή παραμόρφωση του υλικού με αναστολή της ελευθερίας κινήσεως ολόκληρων αλυσίδων. Με αυτόν τον τρόπο η ροή του υλικού γίνεται αδύνατη χωρίς τη θραύση των συνδέσεων διασταύρωσης. Ομοίως παραμένουν αδιάλυτα παρουσία όλων των διαλυτών που δεν καταστρέφουν τις διασταυρώσεις αυτές.

Οι μηχανικές ιδιότητες εξαρτώνται από τη φύση των μοριακών μονάδων που συνθέτουν το πλέγμα και από το μήκος και την πυκνότητα των σημείων διασταύρωσης. Το αποτέλεσμα ελέγχεται από την ποιότητα και ποσότητα των αρχικών αντιδρώντων και από τις συνθήκες πλεγματοποίησης (χρόνος, θερμοκρασία).

Έτσι, για παράδειγμα σύνθετα φαινολικής ρητίνης με ίνες γυαλιού ή αμιάντου έχουν πολύ καλή συμπεριφορά σε υψηλές θερμοκρασίες για μεγάλο χρονικό διάστημα. Οι ρητίνες μελαμίνης χαρακτηρίζονται από σκληρότητα, καλές ηλεκτρικές ιδιότητες, μεγάλη σταθερότητα υπό συνθήκες προσβολής από φλόγα, μεγάλη αντοχή από φθορά από χρήση. Τα προϊόντα της διακρίνονται από την υψηλή αντοχή τους έναντι ηλεκτρικού τόξου. Η χρησιμοποίηση σιλικονών οδηγεί σε σύνθετα με εξαιρετική αντοχή σε θερμική προσβολή και υψηλού επιπέδου ηλεκτρικές ιδιότητες, η εφαρμογή όμως των προϊόντων περιορίζεται λόγω των υποβαθμισμένων μηχανικών τους ιδιοτήτων. Οι πολυεστέρες, λόγω της ποικιλίας της σύστασής τους και των πολλών δυνατών μεθόδων παραγωγής, είναι εύχρηστοι και ευπροσάρμοστοι, ενώ έχουν ένα ευρύ φάσμα ιδιοτήτων, ανάλογα με την ακορεστότητά τους. Χαρακτηρίζονται από ευκολία στο χειρισμό, γρήγορη σκλήρυνση χωρίς τη δημιουργία πτητικών, ανοιχτό χρώμα, διαστατική σταθερότητα και γενικά καλές φυσικές και ηλεκτρικές ιδιότητες.

Όπως φαίνεται και από τα παραπάνω παραδείγματα συνθέτων, τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή ως μήτρες είναι οι φαινολικές ρητίνες, οι ρητίνες μελαμίνης και ουρίας, οι σιλικόνες, οι ακόρεστοι πολυεστέρες, τα πολυϊμίδια, οι εποξειδικές ρητίνες.

2.7 ΜΕΣΑ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ

Τα μέσα ενίσχυσης είναι στερεά υλικά σε διάφορες μορφές που ενσωματώνονται στη μάζα του πολυμερούς προκειμένου να ληφθεί ως αποτέλεσμα η αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων.

Τα μέσα ενίσχυσης μπορεί να βρίσκονται σε μορφή κόκκων, νιφάδων, ασυνεχών ινών, συνεχών ινών και φύλλων. Πιο συγκεκριμένα υπάρχουν:

▪ Σύνθετα υλικά με σωματίδια

Αυτά τα υλικά αποτελούνται από σωματίδια ενός ή και πολλών υλικών που βρίσκονται διάχυτα σε μια μήτρα διαφορετικού υλικού. Τα σωματίδια αυτά έχουν ασυνεχή μορφή και μικρές διαστάσεις. Μπορεί να είναι μεταλλικά ή αμέταλλα και την ίδια δυνατότητα έχει και η μήτρα. Χαρακτηριστικές περιπτώσεις τέτοιων υλικών είναι το σκυρόδεμα (αμέταλλα σωματίδια σε αμέταλλο υλικό), τα καύσιμα των πυραύλων που αποτελούνται από σκόνη αλουμινίου και άλλες οξειδωτικές ουσίες μέσα σε εύκαμπτη οργανική μήτρα, χρώματα και κόλλες με αιωρήματα μετάλλων, κράματα μετάλλων και τέλος η περίπτωση αμετάλλων σωματιδίων όπως κεραμικά υλικά σε μεταλλικές μήτρες, που κυρίως προορίζονται για κατασκευή εργαλείων.

▪ Σύνθετα υλικά με δομή πολυστρώματος

Τα πολυστρώματα αποτελούνται από στρώματα δύο τουλάχιστον διαφορετικών υλικών που βρίσκονται σε επαφή και συνεργάζονται μεταξύ τους. Είναι διφασικά υλικά και μπορούν να θεωρηθούν αποτελούμενα από δύο συνεχείς φάσεις, μια του πολυμερούς και μια του μέσου ενίσχυσης, που εναλλάσσονται κανονικά, η μία επί της άλλης, στην κατά το ύψος οργάνωση του υλικού. Οι ιδιότητες που βελτιώνονται μέσω ενός πολυστρώματος είναι η αντοχή στη θραύση, η ακαμψία, οι ειδικές ιδιότητες, η αντοχή στη διάβρωση, η αντοχή στην τριβή, η αντοχή σε εφελκυσμό, η θερμική και ηχητική μόνωση, κ.α. Βέβαια, οι ιδιότητες κάθε κατασκευής επηρεάζονται από τις ιδιότητες των υλικών που την αποτελούν.

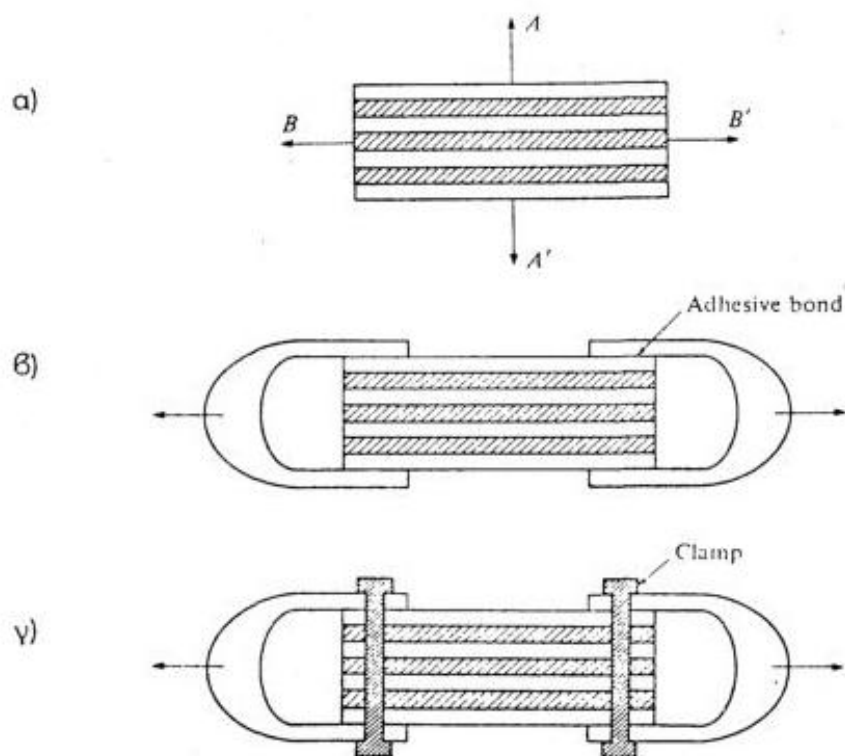
- **Σύνθετα υλικά με ινώδη μέσα ενίσχυσης**

Από τις διάφορες μορφές η μορφή της ίνας δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα, από την πλευρά αύξησης των μηχανικών αντοχών. Έτσι εξηγείται και η μεγάλη προτίμηση προς τα ινώδη μέσα ενίσχυσης. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν, σε αυτήν την κατεύθυνση οι αποκαλούμενες ίνες υψηλής τεχνολογίας, οι οποίες διαθέτουν πολύ υψηλή αντοχή και πολύ υψηλή ακαμψία σε συνδυασμό με χαμηλή πυκνότητα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΜΕΣΟΥ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ – ΜΗΤΡΑΣ

Η δομή και οι ιδιότητες της διεπιφάνειας πολυμερούς – μέσου ενίσχυσης παίζουν πρωταρχικό ρόλο στις μηχανικές και φυσικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών. Συγκεκριμένα οι μεγάλες διαφορές στις ελαστικές ιδιότητες της μήτρας και του μέσου ενίσχυσης προκαλούν την ανάπτυξη τάσεων στη μήτρα και μεταφέρονται στο μέσο ενίσχυσης μέσω της διεπιφάνειας. Στο Σχήμα 3.1α απεικονίζεται ένα σύνθετο υλικό που αποτελείται από εναλλασσόμενα στρώματα υλικών με διαφορετικές ελαστικές ιδιότητες. Η απουσία χημικού, φυσικού ή μηχανικού δεσμού μεταξύ των στρωμάτων προκαλεί την έλλειψη εφελκυστικής τάσης κατά την διεύθυνση ΑΑ', κάθετα προς το επίπεδο των στρωμάτων. Η τάση και το μέτρο ελαστικότητας κατά την διεύθυνση ΒΒ', παράλληλα προς το επίπεδο των στρωμάτων, εξαρτάται από την αρπαγή (grip). Αν δεν υπάρχει δεσμός και εφαρμόζεται μια απλή συγκράτηση των εξωτερικών στρώσεων (Σχήμα 3.1β), τότε η τάση περιορίζεται στα εξωτερικά στρώματα, καθώς το φορτίο το αναλαμβάνουν εξ' ολοκλήρου αυτά τα στρώματα. Από την άλλη πλευρά, αν όλα τα στρώματα είναι ενωμένα μέσω ενός πύρου (Σχήμα 3.1γ), το σύνολο των στρωμάτων αναλαμβάνει το φορτίο και το σύνθετο υλικό είναι πιο ανθεκτικό και άκαμπτο. Από το παράδειγμα αυτό φαίνεται ότι η εκμετάλλευση των υψηλών αντοχών των μέσων ενίσχυσης απαιτεί τον ισχυρό δεσμό με τη μήτρα. ^[4]



Σχήμα 3.1: Αναπαράσταση του διεπιφανειακού δεσμού

Η θεωρητική ανάλυση του τρόπου μεταφοράς των τάσεων από το μέσο ενίσχυσης προς τη μήτρα, προϋποθέτει κάποια δεδομένα σχετικά με τις ιδιότητες της διεπιφάνειας:

1. η μήτρα και το μέσο ενίσχυσης συμπεριφέρονται ως ελαστικά υλικά
2. η διεπιφάνεια είναι απειροελάχιστα λεπτή
3. ο δεσμός μεταξύ μήτρας και ενισχυτικού μέσου είναι τέλειος, γεγονός που συνεπάγεται την απουσία ασυνέχειας στη διεπιφάνεια
4. το υλικό πλησίον του ενισχυτικού μέσου έχει τις ίδιες ιδιότητες με τη μάζα του υλικού
5. το ενισχυτικό μέσο είναι διατεταγμένο σε κανονική ή επαναλαμβανόμενη διάταξη

Αυτές οι προϋποθέσεις είναι απαραίτητες για την επίλυση μαθηματικών μοντέλων και τα αποτελέσματα αποτελούν σημαντικούς δείκτες της συμπεριφοράς πραγματικών συστημάτων. Πλην όμως, καμμία από τις παραπάνω προϋποθέσεις από 2 έως 4 δεν είναι απολύτως ορθή, καθώς η διεπιφάνεια έχει μια πολύπλοκη χημική και φυσική δομή.^[4]

Η εκτίμηση ορισμένων πραγματικών ιδιοτήτων της διεπιφάνειας είναι απαραίτητη για την κατανόηση των ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών. Παράδειγμα, η διεπιφάνεια είναι κυρίαρχος παράγοντας στην αντοχή στη θραύση του συνθέτου υλικού, καθώς και στη συμπεριφορά έναντι διαβρωτικών περιβαλλοντικών συνθηκών. Σύνθετα υλικά με ασθενή διεπιφάνεια έχουν σχετικά χαμηλή αντοχή σε εφελκυσμό και ακαμψία, αλλά μεγάλη αντοχή σε θραύση (fracture), ενώ υλικά με ισχυρές διεπιφάνειες έχουν υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό και μεγάλο μέτρο ελαστικότητας αλλά είναι πολύ ψαθυρά. Το φαινόμενο συσχετίζεται με την ευκολία αποκόλλησης και εξόλκισης (pull-out) του ενισχυτικού μέσου από τη μήτρα κατά τη διάρκεια διάδοσης ρωγμών. Η φύση της διεπιφάνειας εξαρτάται από τη διάταξη, τις χημικές ιδιότητες του ενισχυτικού μέσου και από τη μοριακή και χημική σύσταση της μήτρας πολυμερούς. Κατά συνέπεια, είναι φανερό ότι η διεπιφάνεια είναι ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του κάθε συστήματος μήτρας-μέσου ενισχύσης.^[4]

3.1 ΘΕΩΡΙΕΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΦΥΣΗΣ (ADHESION) ^[4]

Σε ένα απλό σύστημα, ο δεσμός στη διεπιφάνεια οφείλεται στην πρόσφυση μεταξύ ενισχυτικού μέσου και μήτρας. Ωστόσο συχνά το ενισχυτικό μέσο επικαλύπτεται με ένα στρώμα υλικού που δημιουργεί ένα δεσμό μεταξύ των δύο υλικών. Η πρόσφυση μπορεί να αποδοθεί σε πέντε κύριους μηχανισμούς που δρουν στην διεπιφάνεια, είτε μεμονωμένα, είτε σε συνδυασμό.

3.1.1 Προσρόφηση και διαβροχή

Όταν δύο ηλεκτρικά ουδέτερες επιφάνειες βρεθούν αρκετά κοντά μεταξύ τους, δημιουργείται μια φυσική έλξη, που μπορεί να κατανοηθεί καλύτερα, έχοντας υπόψη τη διαβροχή στερεών επιφανειών από υγρά. Στην περίπτωση δύο στερεών που έρχονται σε επαφή, οι επιφανειακές τραχύτητες σε μικροκλίμακα και σε ατομικό επίπεδο εμποδίζουν την πλήρη επαφή, εκτός από κάποια μεμονωμένα σημεία όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2. Επίσης υπάρχουν επιφανειακές ακαθαρσίες, οι οποίες ακόμα και αν απομακρυνθούν και αναπτυχθεί ισχυρός συγκολλητικός δεσμός στα σημεία επαφής, η συνολική πρόσφυση στην επιφάνεια θα είναι μικρή. Για την επίτευξη ικανοποιητικής διαβροχής της επιφάνειας ενός ενισχυτικού μέσου, πρέπει η μήτρα να

καλύψει κάθε "βουνό" και κάθε "κοιλάδα" της επιφάνειας και να εκδιώξει όλον τον αέρα. Ο δεσμός αυτός θεωρητικά μπορεί να γίνει πολύ ισχυρός, αλλά πρακτικά δεν επιτυγχάνεται για τους παρακάτω λόγους:

1. οι ακαθαρσίες μειώνουν την ενεργή επιφάνεια του στερεού βάσης
2. υπάρχει εγκλωβισμένος αέρας και άλλα αέρια στην επιφάνεια του στερεού.
3. παρουσιάζονται μεγάλες τάσεις συστολής κατά την διαδικασία σκλήρυνσης (curing)



Σχήμα 3.2: Επιφάνεια επαφής στερεών με κακή πρόσφυση

3.1.2 Διαμοριακή διάχυση

Είναι δυνατή η δημιουργία δεσμού μεταξύ των επιφανειών δύο πολυμερών, μέσω της διάχυσης μακρομορίων της μίας επιφάνειας μέσα στο μοριακό πλέγμα της άλλης, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.3α. Η ισχύς του δεσμού εξαρτάται από το πόσο περιπλέκονται τα μόρια και από τον αριθμό των μορίων που συμμετέχουν. Η διαμοριακή διάχυση μπορεί να ευθύνεται μερικώς, για το δεσμό μεταξύ προεπικαλυμμένων από πολυμερές ινών πριν την ενσωμάτωση στη μήτρα πολυμερούς.

3.1.3 Ηλεκτροστατική έλξη

Δυνάμεις έλξης υφίστανται μεταξύ δύο επιφανειών, όταν η μία επιφάνεια φέρει θετικό φορτίο και η άλλη αρνητικό, όπως στην περίπτωση των αλληλεπιδράσεων βάσης-οξέος και των ιοντικών δεσμών (Σχήμα 3.3β). Η ισχύς του δεσμού εξαρτάται από την πυκνότητα του φορτίου. Συχνά υποστηρίζεται, χωρίς να είναι κανόνας, ότι η ηλεκτροστατική έλξη δεν συμμετέχει σε μεγάλο βαθμό στην τελική ισχύ του δεσμού μεταξύ της μήτρας και του ενισχυτικού μέσου, ενώ θα μπορούσε να επηρεάζει

σημαντικά τον τρόπο με τον οποίο διασπείρονται τα μέσα σύζευξης (coupling agents) πάνω στο ενισχυτικό μέσο.

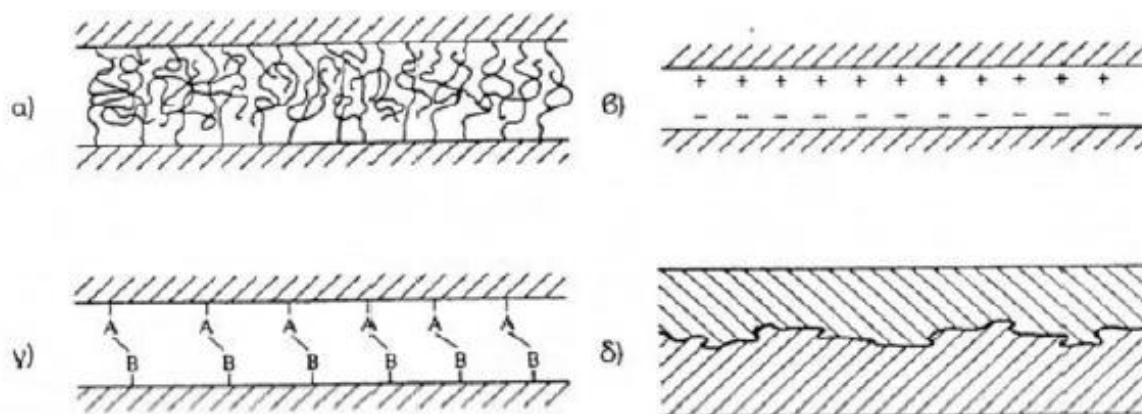
3.1.4 Χημικός δεσμός

Ο δεσμός αυτός δημιουργείται μεταξύ μιας χημικής ομάδας στην επιφάνεια του μέσου ενίσχυσης και μιας συμβατής με αυτήν χημικής ομάδας της μήτρας (Σχήμα 3.3γ). Η ισχύς του δεσμού εξαρτάται από τον αριθμό και τον τύπο των δεσμών και η αστοχία της διεπιφάνειας πρέπει να περιλαμβάνει και καταστροφή δεσμών. Οι διεργασίες σχηματισμού και καταστροφής των δεσμών, βρίσκονται σε κάποια μορφή θερμικά ενεργοποιημένης δυναμικής ισορροπίας.

3.1.5 Μηχανική πρόσφυση

Μερικοί δεσμοί μπορεί να δημιουργηθούν απλά από το μηχανικό αγκίστρωμα (interlocking) των δύο επιφανειών, όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.3δ. Μια ρητίνη για παράδειγμα που διαβρέχει εντελώς την επιφάνεια της ίνας ακολουθεί κάθε λεπτομέρεια της επιφάνειας. Η αντοχή αυτής της διεπιφάνειας σε φόρτιση δεν αναμένεται να είναι μεγάλη, εκτός αν οι επιφανειακές ανωμαλίες τείνουν προς το εσωτερικό της ίνας. Επιπλέον η τραχύτητα είναι θετικός παράγοντας, μόνο εφόσον υπάρχει πλήρης διαβροχή. Σε αντίθετη περίπτωση, αν το υγρό δεν μπορεί να εισχωρήσει στις ανομοιομορφίες της ίνας, η σκλήρυνση της ρητίνης συνοδεύεται από την δημιουργία διεπιφανειακών κενών, που είναι πιθανό να οδηγήσουν σε αστοχία του διεπιφανειακού δεσμού. Ένας άλλος παράγοντας που συσχετίζεται με την τραχύτητα της επιφάνειας της ίνας, είναι η δυνατότητα για αυξημένη αντοχή του δεσμού (χημικός δεσμός ίσως) λόγω της μεγαλύτερης διαθέσιμης επιφάνειας.

Εκτός από την απλή γεωμετρική πλευρά της μηχανικής συγκόλλησης, υπάρχουν πολλές εσωτερικές τάσεις σε ένα σύνθετο υλικό, που αναπτύσσονται κατά την παραγωγική διαδικασία και τις δοκιμές μηχανικών ιδιοτήτων. Έτσι για παράδειγμα, η συστολή της ρητίνης κατά την σκλήρυνση θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών και η διαφορετική θερμική διαστολή μεταξύ ίνας και μήτρας, μπορούν να δημιουργήσουν εφελκυστικές, θλιπτικές και διατμητικές τάσεις στην διεπιφάνεια ανάλογα με τη γεωμετρία των ινών.



Σχήμα 3.3: Μηχανισμοί πρόσφυσης: α) Διαμοριακή διάχυση. β) Ηλεκτροστατική έλξη. γ) Χημικός δεσμός. δ) Μηχανική συγκόλληση.

3.2 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΜΕΣΩΝ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ^[4]

Η απόδοση των σύνθετων υλικών με πολυμερικές μήτρες εξαρτάται κυρίως από τις μηχανικές ιδιότητες του μέσου ενίσχυσης, της μήτρας και της διεπιφάνειας μεταξύ του ενισχυτικού μέσου και της μήτρας, η οποία καθορίζει τον τρόπο μεταφοράς των τάσεων από το ένα στο άλλο. Οι δύο πρώτοι παράγοντες είναι καθορισμένοι από την παραγωγική διαδικασία, οπότε επέμβαση μπορεί να γίνει μόνο στη φύση της επιφάνειας του μέσου ενίσχυσης και στη φύση των δεσμών μεταξύ ενισχυτικού μέσου και μήτρας. Η διεπιφάνεια αποτελεί τον κρίσιμο κρίκο που καθορίζει τη δομική ακεραιότητα των κατασκευών με σύνθετα υλικά.

Γενικά έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές τροποποίησης των ενισχυτικών μέσων ή και των σύνθετων υλικών, που έχουν ως στόχο τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων υλικών:

- Η χρήση ανθεκτικότερων μητρών, συμπεριλαμβανόμενων και των όλκιμων θερμοπλαστικών και των τροποποιημένων με ελαστομερή θερμοσκληρυνόμενων μητρών, μπορεί να οδηγήσει στην αύξηση της αντοχής των σύνθετων υλικών με μικρά V_f , όταν το μεγαλύτερο ποσοστό της αντοχής του σύνθετου υλικού προέρχεται από την αντοχή της μήτρας.

- Υβριδικά σύνθετα υλικά δημιουργούνται με τη χρήση ινών διαφορετικών τύπων σε μια κοινή μήτρα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η προσθήκη αραμιδικών ινών ή ινών γυαλιού στα κατά τα άλλα ψαθυρά σύνθετα υλικά με ίνες άνθρακα, καθώς βελτιώνεται η αντοχή λόγω των μηχανισμών θραύσης που σχετίζονται με τις όλκιμες αυτές ίνες.
- Αυξημένη αντοχή μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση ινών μεγάλης διαμέτρου στην περίπτωση ενσωμάτωσης ψαθυρών ινών σε όλκιμες μεταλλικές μήτρες (π.χ. νήμα βολφραμίου σε μήτρα χαλκού). Αυτό εξηγείται λόγω του αυξημένου όγκου της όλκιμης μήτρας που δέχεται διάτμηση στη διεπιφάνεια, οδηγώντας έτσι σε αύξηση της δύναμης εξόλκισης (pull-out force) ανάλογης της διαμέτρου της ίνας. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα της μεθόδου, που την καθιστά σχεδόν ανεφάρμοστη, είναι οι δυσκολίες παραγωγής ινών μεγάλης διαμέτρου με ιδιότητες αντίστοιχες με εκείνες των ινών μικρής διαμέτρου, δεδομένου ότι η τάση θραύσης και το μέτρο ελαστικότητας πολλών ινών μειώνονται συστηματικά με την αύξηση της διαμέτρου.
- Μεγάλη αντοχή μπορεί να επιτευχθεί επίσης κάνοντας συνδυασμό ισχυρού/ασθενούς διεπιφανειακού δεσμού. Πραγματοποιείται με την ασυνεχή επικάλυψη των ινών με κατάλληλο υγρό, πριν αυτές ενσωματωθούν στην μήτρα.
- Η καταστροφή του δεσμού ίνας-μήτρας και η εξ' ολοκλήρου εξόλκιση των ινών (pull-out) απαιτούν μεγάλη απορρόφηση ενέργειας. Με την κατάλληλη επικάλυψη των ινών με πολυμερές ή με τη χρήση ινών δύσκολης θραύσης (non-fracturing duplex fibres) είναι δυνατό να αυξηθεί σημαντικά η ενέργεια που απαιτείται για να επιτευχθούν αυτά τα δύο φαινόμενα.

Από αυτές τις τεχνικές, οι τέσσερις τελευταίες αφορούν την δυνατότητα ελέγχου της διεπιφάνειας μεταξύ μήτρας και ενισχυτικού μέσου.

3.3 ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ

Παρακάτω αναφέρονται τα σημαντικότερα αποτελέσματα της βιβλιογραφικής έρευνας σχετικά με την επιφανειακή τροποποίηση («συμβατοποίηση») της ιπτάμενης τέφρας κατά την χρήση της ως πληρωτικό υλικό σε πολυμερή. Το ενδιαφέρον επικεντρώνεται σε αυτό το είδος ενισχυτικού μέσου, δεδομένου ότι στο Κεφάλαιο 7 επιχειρείται επιφανειακή τροποποίηση ιπτάμενης τέφρας και εξέταση της επίδρασης αυτής της τροποποίησης.

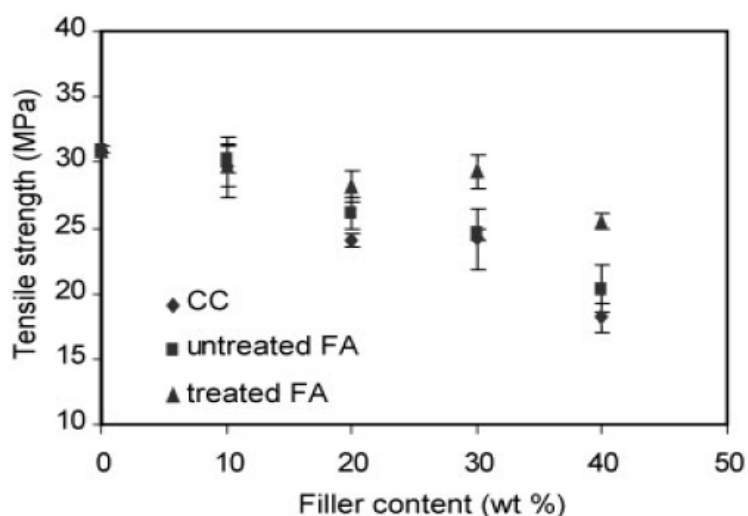
Οι Atikler, Basalp, και Tihminlioglu ^[5] μελέτησαν τις μορφολογικές και μηχανικές ιδιότητες σύνθετων υλικών από ανακυκλωμένο υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο με πληρωτικά υλικά ανθρακικό ασβέστιο και ιπτάμενη τέφρα. Οι διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις τροποποιήθηκαν με στόχο την βελτίωση της συμβατότητας των πληρωτικών υλικών και των μηχανικών ιδιοτήτων του σύνθετου. Η τροποποίηση της διεπίφανειας πραγματοποιήθηκε με την επιφανειακή τροποποίηση των πληρωτικών υλικών με 3-αμινο-προπυλ-τριοξο σιλάνιο (3-amino propyl triethoxy silane).

Το σημαντικότερο πρόβλημα στη χρήση πληρωτικών υλικών στα σύνθετα με πολυμερική μήτρα είναι η ασυμβατότητα μεταξύ των υδρόφιλων πληρωτικών υλικών και των υδροφοβικών πολυμερικών μητρών. Αυτή η ασυμβατότητα προκαλεί ασθενή "συγκόλληση" της μήτρας με το πληρωτικό υλικό, το οποίο με την σειρά του προκαλεί μη καλή μεταφορά τάσεων ανάμεσα τους. Οι μηχανικές ιδιότητες είναι άμεσα εξαρτημένες από αυτό το φαινόμενο. Οι συζευκτικοί παράγοντες ή επιφανειακοί τροποποιητές σιλανίου (silane coupling agents) έχουν την δυνατότητα να βελτιώνουν τις μηχανικές ιδιότητες σύνθετων υλικών με πληρωτικά υλικά όπως η ιπτάμενη τέφρα.

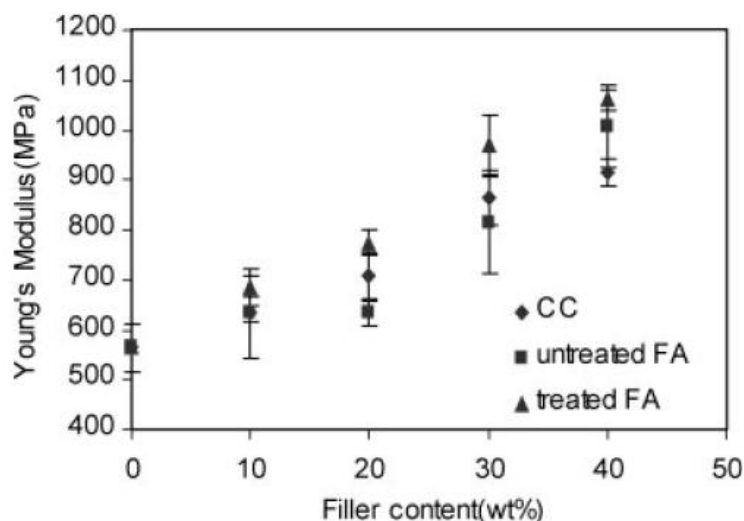
Παρατήρησαν μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό με αύξηση της περιεκτικότητας σε πληρωτικό υλικό (Σχήμα 3.4). Επίσης η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνεται για τα σύνθετα υλικά με επιφανειακά τροποποιημένη με σιλάνιο ιπτάμενη τέφρα (Σχήμα 3.4), το οποίο εξηγείται από την καλύτερη πρόσφυση μεταξύ ενισχυτικού μέσου και μήτρας.

Χωρίς τον επιφανειακό τροποποιητή ο μόνος μηχανισμός πρόσφυσης είναι η διάχυση. Η τροποποίηση με σιλάνιο οδηγεί στον σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών και δεσμών υδρογόνου μεταξύ των ομάδων OH των πληρωτικών υλικών και των

πολυσιλοξανίων που σχηματίζονται από την υδρόλυση των σιλανίων. Επίσης παρατήρησαν αύξηση του μέτρου ελαστικότητας με αύξηση της περιεκτικότητας σε πληρωτικό υλικό (Σχήμα 3.5).



Σχήμα 3.4: Μεταβολή της αντοχής σε εφελκυσμό συναρτήσει της περιεκτικότητας σε πληρωτικό υλικό.

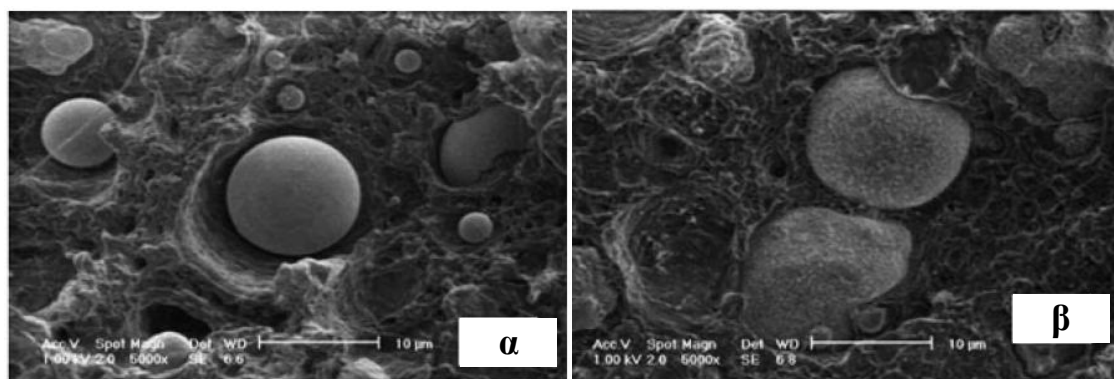


Σχήμα 3.5: Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας συναρτήσει της περιεκτικότητας σε πληρωτικό υλικό.

Στην πραγματικότητα το μέτρο ελαστικότητας εξαρτάται περισσότερο από την περιεκτικότητα σε πληρωτικό υλικό, το οποίο περιορίζει την δυνατότητα παραμόρφωσης του πολυμερούς στην ελαστική ζώνη. Καλύτερη πρόσφυση του ενισχυτικού μέσου με τη μήτρα με χρήση σιλανίου προκαλεί μεγαλύτερη παρεμπόδιση παραμόρφωσης του πολυμερούς, άρα και μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας.

Τέλος παρατήρησαν μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) την επίδραση του τροποποιητή σιλανίου στην διεπιφάνεια πολυαιθυλενίου–ιπτάμενης

τέφρας. Τα επιφανειακά τροποποιημένα σωματίδια ιπτάμενης τέφρας είναι καλά προσκολλημένα (εμπεδωμένα) στην μήτρα πολυαιθυλενίου και τα σωματίδια καλύπτονται πλήρως από πολυαιθυλένιο (Σχήμα 3.6β). Αντιθέτως τα μη τροποποιημένα σωματίδια ιπτάμενης τέφρας δεν καλύπτονται πλήρως από την μήτρα (Σχήμα 3.6α). Τα μη τροποποιημένα σωματίδια μπορούν να αποσπαστούν ευκολότερα από τη μήτρα σε σχέση με τα τροποποιημένα, όταν εφαρμόσκει μια εφελκυστική δύναμη. Όλες αυτές οι παρατηρήσεις δείχνουν ότι ο τροποποιητής σιλανίου βελτιώνει την διεπιφανειακή πρόσφυση μεταξύ μήτρας και ενισχυτικού μέσου με την δημιουργία είτε χημικών είτε φυσικών δεσμών μεταξύ των πολικών ομάδων του πληρωτικού υλικού και του τροποποιητή, οδηγώντας έτσι σε καλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό σε σύγκριση με σύνθετα υλικά μη τροποποιημένου ενισχυτικού μέσου.

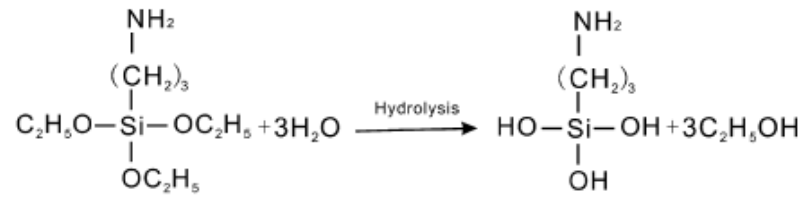


Σχήμα 3.6: Εικόνες SEM από επιφάνεια θραύσης σύνθετου υλικού HDPE-FA με 30 wt% (α) μη τροποποιημένη FA και (β) τροποποιημένη FA.

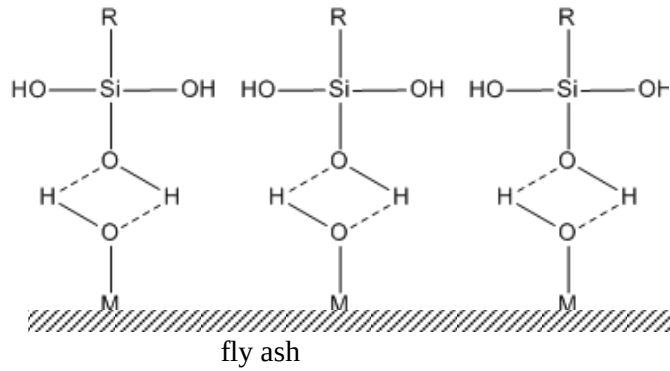
Οι Gaohui Wu, Jian Gu και Xiao Zhao ^[6] μελέτησαν σύνθετα υλικά από εποξειδική ρητίνη τροποποιημένη με πολουρεθάνη και σωματίδια ιπτάμενης τέφρας. Συγκεκριμένα μελέτησαν πως η επιφανειακή τροποποίηση των σωματιδίων επιδρά στη διεπιφάνεια της μήτρας και του ενισχυτικού μέσου.

Τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας υπέστησαν επεξεργασία με στοιχειομετρική επικάλυψη της επιφάνειας τους με γ-άμινο-πρόπυλο-τριοξο-σιλάνιο. Η βασική αρχή της επιφανειακής τροποποίησης με γ-άμινο-πρόπυλο-τριοξο-σιλάνιο περιγράφεται παρακάτω και φαίνεται στο Σχήμα 3.7 που ακολουθεί.^[7] Το γ-άμινο-πρόπυλο-τριοξο-σιλάνιο έχει γενικό χημικό τύπο $(RO)_3SiR'$, όπου $-RO$ είναι μια αλκοξυ ομάδα και $-R'$ μια οργανική ομάδα.

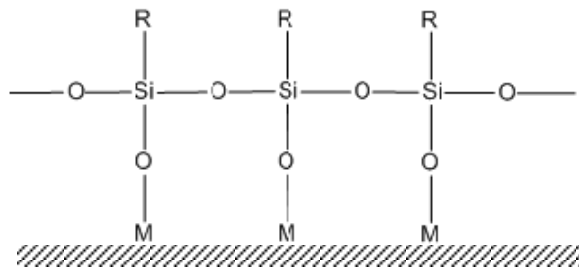
α



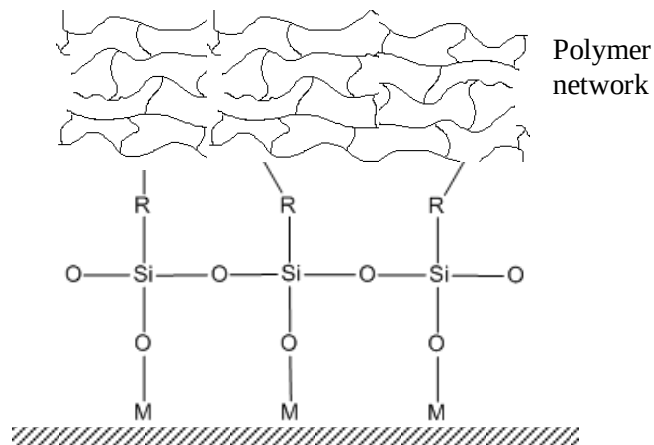
β



γ)



δ)

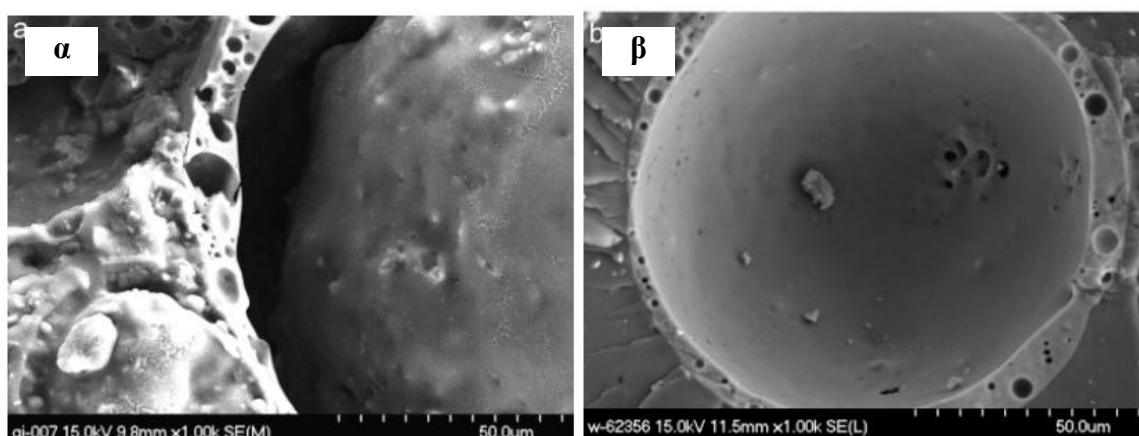


Σχήμα 3.7: Χρήση σιλανίου (μέσο συζεύξεως) για την δημιουργία ισχυρής διεπιφάνειας σωματιδίων ιπτάμενης τέφρας-εποξειδικής ρητίνης. Το σιλάνιο υδρολύεται (α), σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με την επιφάνεια της ιπτάμενης τέφρας (β), υφίσταται συμπυκνώσεις (γ) και αλληλεπιδρά ευνοϊκώς με την πολυμερική μήτρα (δ).

Κατα την διάρκεια της επιφανειακής τροποποίησης των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας, οι αλκοξύ-ομάδες υδρολύονται σε υδατικό περιβάλλον και παράγουν ομάδες υδροξυλίων οι οποίες συμπυκνώνονται με τις ομάδες υδροξυλίων που βρίσκονται στην επιφάνεια της ιπτάμενης τέφρας. Η ξήρανση στη συνέχεια οδηγεί στον σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών με τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας και στον σχηματισμό ενός φιλμ σιλανίου γύρω από τα σωματίδια το οποίο βελτιώνει την διαβρεξιμότητα της ρητίνης.

Είναι φανερό ότι η επίδραση του σιλανίου ως μέσο συζεύξεως στην διεπιφάνεια ιπτάμενης τέφρας και πολυμερικής μήτρας είναι πολύ σημαντική.

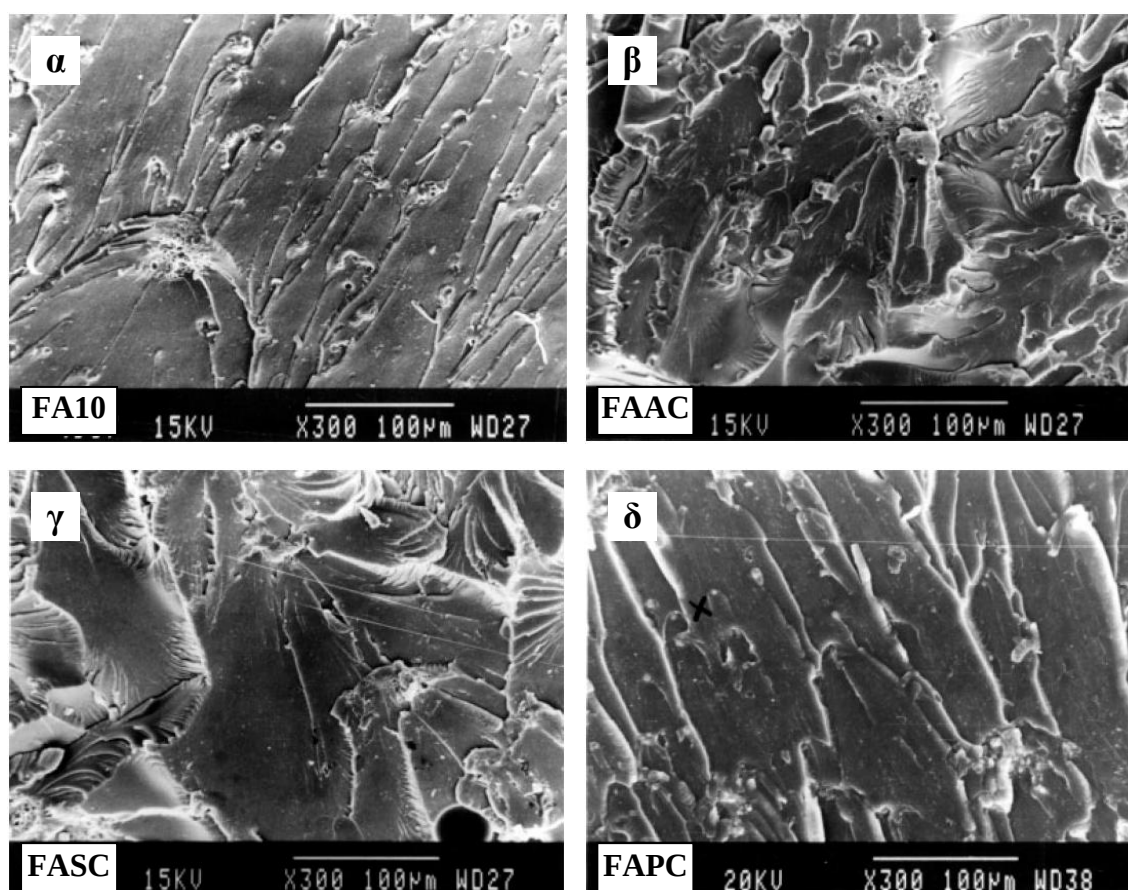
Στο Σχήμα 3.8(α,β) φαίνονται οι μικρογραφίες SEM για τα σύνθετα υλικά με τροποποιημένη ή μη ιπτάμενη τέφρα. Παρατήρησαν σημαντικά κένα στην διεπιφάνεια μήτρας και σωματιδίων για τα σύνθετα υλικά με μη τροποποιημένη ιπτάμενη τέφρα, μεγέθους περίπου 5-8 μm (Σχήμα 3.8α). Αντίθετα τα σωματίδια τα οποία τροποποιήθηκαν με το σιλάνιο είναι καλά ενωμένα με τη μήτρα χωρίς κάποιο ορατό κενό στην διεπιφάνεια λόγω της καλής διαβρεξιμότητας της ρητίνης (Σχήμα 3.8β).



Σχήμα 3.8: Μικρογραφία SEM από επιφάνεια θραύσης σύνθετου υλικού εποξειδικής ρητίνης με (α) μη τροποποιημένη FA και (β) τροποποιημένη FA.

Στη συνέχεια οι Kishore, Kulkarni, Sunil και Sharathchandra ^[8] μελέτησαν την συμπεριφορά σε κρούση δοκιμίων εποξειδικής ρητίνης με 10 % κατ' όγκο ιπτάμενη τέφρα (FA10) μαζί με την επιφανειακή τροποποίηση της για την βελτίωση της πρόσφυσης. Τριών ειδών τροποποιήσεις δοκιμάστηκαν στην επιφάνεια της ιπτάμενης τέφρας με σκοπό την καλή πρόσφυση της σε μήτρα εποξειδικής ρητίνης. Ο πρώτος τρόπος ήταν ο καθαρισμός των σωματιδίων με ακετόνη ώστε να απομακρυνθεί κάθε ακαθαρσία από την επιφάνεια τους (FAAC). Στο δεύτερο είδος τροποποίησης, μετά

τον καθαρισμό με ακετόνη και την ξήρανση τους, τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας επικαλύφθηκαν με σιλάνιο (FASC). Τέλος για τον τρίτο τρόπο τροποποίησης, τα σωματίδια μετά τον καθαρισμό με ακετόνη και την ξήρανση τους, επικαλύφθηκαν με παραφινέλαιο (FAPC). Μετά τις δοκιμές κρούσης παρατήρησαν τις επιφάνειες θραύσης των δοκιμίων με την βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Σχήμα 3.9).

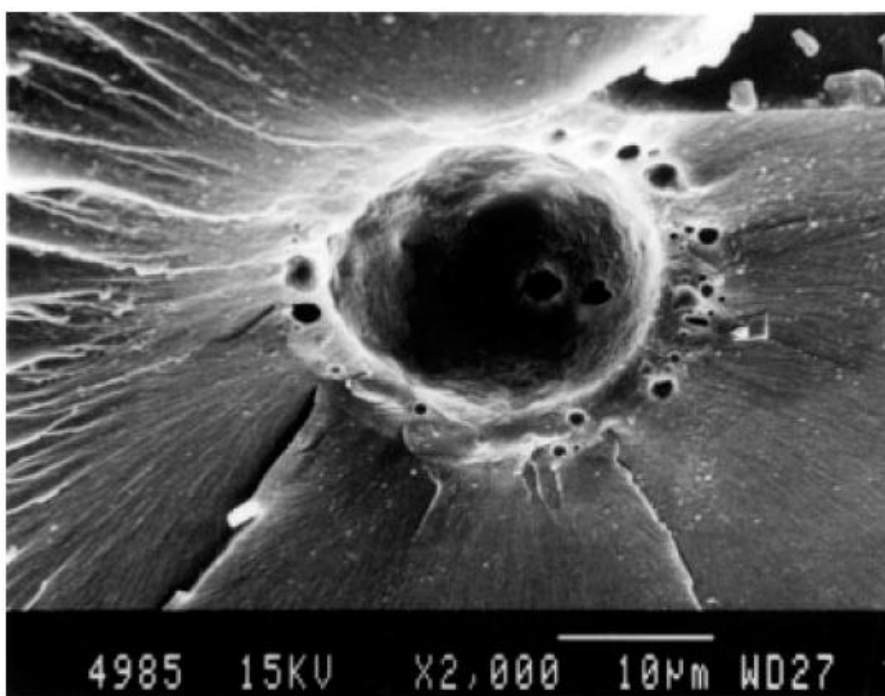


Σχήμα 3.9: Μικρογραφία SEM από επιφάνεια θραύσης σύνθετου υλικού εποξειδικής ρητίνης με ιπτάμενη τέφρα (α) 10% μη επεξεργασμένη (FA10), (β) επεξεργασμένη με ακετόνη (FAAC), (γ) επεξεργασμένη με σιλάνιο (FASC) και (δ) επεξεργασμένη με παραφινέλαιο (FAPC).

Σε σύγκριση με το FA10 παρατήρησαν ότι στο FAAC υπάρχουν λιγότερες ευθείες συνεχείς γραμμές στην μήτρα και αυξημένη παρουσία σχισμών. Επίσης στο FASC παρατήρησαν ότι οι σχισμές απεικονίζονται καλύτερα από ότι στο FAAC. Στην συνέχεια στο FAPC παρατήρησαν γραμμές να ρέουν προς τα κάτω, σαν ροή μήτρας και δύο "χέρια" να κρέμονται γύρω από ένα σωματίδιο με τάση να ενωθούν αργότερα (Σχήμα 3.9δ, σημείο X). Τέλος με μεγαλύτερη μεγένθυση στην περιοχή γύ-

ρω από ένα σωματίδιο ιπτάμενης τέφρας διαπίστωσαν για το FASC ότι έχει ελάχιστη αποκόλληση σε σχέση με τις υπόλοιπες επιφανειακές τροποποιήσεις (Σχήμα 3.10).

Συμπερασματικά οι Kishore, Kulkarni, Sunil και Sharathchandra ^[8] διαπίστωσαν ότι οι τροποποιήσεις των ενισχυτικών μέσων βελτιώνουν την πρόσφυση τους στην μήτρα και όλες τις ιδιότητες του συστήματος. Από όλες τις τροποποιήσεις το σιλάνιο βρέθηκε να είναι εμφανώς αποτελεσματικότερο. Ο καθαρισμός με ακετόνη οδήγησε σε ισοδύναμα αποτελέσματα. Τέλος η επεξεργασία με παραφινέλαιο μείωσε την πρόσφυση στην μήτρα της ιπτάμενης τέφρας και συνεπώς τις μηχανικές ιδιότητες του συνθέτου υλικού.



Σχήμα 3.10 Σωματίδιο ιπτάμενης τέφρας και σπάσιμο στην πάνω δεξιά γωνία.

Οι Guhanathan, Saroja, Devi και Murugesan ^[9] μελέτησαν την επίδραση της επιφανειακής τροποποίησης της ιπτάμενης τέφρας με δύο διαφορετικούς τροποποιητές σιλανίου στις μηχανικές ιδιότητες σύνθετων υλικών ιπτάμενης τέφρας-πολυεστερικής ρητίνης. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν οι τροποποιητές σιλανίου 3-άμινο-πρόπυλο-τριμέθοξυ σιλάνιο (AMP) και βίνυλο-τριέθοξυ σιλάνιο (VES).

Η αλληλεπίδραση μεταξύ του μέσου ενισχύσεως και της μήτρας έχει σημαντική επιρροή στις μηχανικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού. Στον Πίνακα 3.1 φαίνεται η επίδραση των τροποποιητών σιλανίου στις μηχανικές ιδιότητες σύνθετων υλικών πολυεστερικής ρητίνης και ιπτάμενης τέφρας.

Πίνακας 3.1: ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ – ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ

Type of Composite	Composition (%)			Tensile Strength (N/mm ²)	Tensile Modulus (N/mm ²)	Tensile Elongation (%)
	Resin	FA/CaCO ₃	CA			
GPR	100	0	0	13.220	766.66	4.0
CaCO ₃ -GPR	60	40	0	10.413	626.66	2.6
FA-GPR	60	40	0	7.043	590.00	2.1
FA-AMP-GPR	60	40	0.5	8.100	466.60	2.6
	60	40	1.0	9.900	443.30	2.9
	60	40	2.0	10.830	358.78	3.2
FA-VES-GPR	60	40	0.5	7.600	458.82	2.7
	60	40	1.0	9.400	410.34	3.0
	60	40	2.0	10.800	332.58	3.2

Type of Composite	Composition (%)			Flexural Strength (N/mm ²)	Flexural Modulus (N/mm ²)	Compressive Strength (N/mm ²)
	Resin	FA/CaCO ₃	CA			
GPR	100	0	0	58.916	577.14	4228.4
CaCO ₃ -GPR	60	40	0	36.663	740.34	3245.08
FA-GPR	60	40	0	19.845	1505.77	2976.00
FA-AMP-GPR	60	40	0.5	23.840	1340.40	3086.46
	60	40	1.0	29.450	1220.60	3341.00
	60	40	2.0	36.430	1084.80	3746.44
FA-VES-GPR	60	40	0.5	22.645	1440.63	3014.35
	60	40	1.0	28.474	1325.45	3174.26
	60	40	2.0	35.334	1275.36	3446.36

Type of Composite	Composition (%)			Impact Strength (J/m)	Hardness (Dimensionless)
	Resin	FA/CaCO ₃	CA		
GPR	100	0	0	33.33	85
CaCO ₃ -GPR	60	40	0	11.11	88
FA-GPR	60	40	0	8.88	87
FA-AMP-GPR	60	40	0.5	9.44	90
	60	40	1.0	9.99	92
	60	40	2.0	10.60	96
FA-VES-GPR	60	40	0.5	9.00	88
	60	40	1.0	9.90	90
	60	40	2.0	10.02	92

Παρατήρησαν ότι η τροποποίηση με σιλάνιο της ιπτάμενης τέφρας οδηγεί σε αύξηση των αντοχών σε εφελκυσμό, θλίψη και κάμψη των σύνθετων υλικών. Συγκεκριμένα διαπίστωσαν ότι η αντοχή σε κάμψη σύνθετου υλικού πολυεστέρα με 40 % ιπτάμενη τέφρα ήταν 66 % μικρότερη από αυτή του πολυεστέρα. Με την προσθήκη σιλανίου η μείωση της αντοχής περιορίστηκε στο 36 %. Επίσης αύξηση της περιεκτικότητας σε σιλάνιο οδήγησε σε περαιτέρω αύξηση της αντοχής σε κάμψη.

Από τον Πίνακα 3.1 είναι φανερό ότι η αντοχή σε κρούση μειώνεται όταν προστίθεται στον πολυεστέρα η ιπτάμενη τέφρα. Αυτό οφείλεται στην κακή

πρόσφυση μεταξύ του ανόργανου πληρωτικού υλικού και της οργανικής μήτρας. Όταν τα σωματίδια της τέφρας τροποποιηθούν με τους τροποποιητές σιλανιού η αντοχή σε κρούση αυξάνεται. Η παρουσία του συζευκτικού παράγοντα δημιουργεί πολύ καλή προσκόλληση των σωματιδίων με την ρητίνη, η οποία διευκολύνει την μεταφορά των τάσεων.

Τέλος παρατήρησαν ότι αυξάνεται η σκληρότητα όταν προστίθεται ιπτάμενη τέφρα στην πολυεστερική ρητίνη. Περαιτέρω αύξηση επιτυγχάνεται με την επιφανειακή τροποποίηση της ιπτάμενης τέφρας. Αυτή η παρατήρηση έρχεται σε συμφωνία με το γεγονός ότι η σκληρότητα είναι μία μέτρηση της αντίστασης στην διείσδυση. Αυτή η αντίσταση στην διείσδυση του πολυεστέρα αυξάνεται με την προσθήκη των σωματιδίων της ιπτάμενης τέφρας. Ακόμα μεγαλύτερη αντίσταση υπάρχει όταν η επιφάνεια του πληρωτικού υλικού τροποποιείται έτσι ώστε να βελτιώνεται η συμβατότητα του με την μήτρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΝΑΜΕΙΞΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΣΕ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ^[10]

Κατά την επεξεργασία των θερμοπλαστικών υλικών, συχνά απαιτείται να προστεθούν διάφορα πρόσθετα στην κύρια φάση του πολυμερούς. Τα πρόσθετα μπορεί να είναι βαφές, πλαστικοποιητές, σταθεροποιητές ή παράγοντες διόγκωσης, σχεδιασμένα για να διαφοροποιούν το πολυμερές προετοιμάζοντας το για περαιτέρω επεξεργασία ή να βελτιώσουν τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Σε άλλες περιπτώσεις αναμιγνύονται δύο τμήματα πολυμερούς διαφορετικού χρώματος, σύνθεσης ή θερμοκρασίας με σκοπό τον σχεδιασμό προϊόντων επιθυμητών ιδιοτήτων. Γενικά, η βασική απαίτηση για την παραγωγή ενός προϊόντος με υψηλή ποιότητα και ομοιογένεια είναι η καλή ανάμιξη.

Ο τρόπος και η διάρκεια της ανάμιξης, καθώς και το στάδιο της επεξεργασίας στο οποίο θα πραγματοποιηθεί καθορίζονται από τη φύση του πολυμερούς και το βαθμό ή τον τύπο της ανάμιξης που απαιτείται. Ορισμένα υλικά προστίθενται στο τελευταίο στάδιο του πολυμερισμού, ενώ άλλα είναι δυνατό να εισάγονται σε ένα τελικό στάδιο επεξεργασίας. Επειδή, όμως, πολλά πολυμερή υλικά υποβαθμίζονται σε ορισμένη έκταση κατά τη διάρκεια θερμικής ή μηχανικής καταπόνησης, είναι θεμιτό να ελαχιστοποιείται ο αριθμός των διαδικασιών της επεξεργασίας. Καθώς η εκβολή είναι συχνά το τελικό στάδιο επεξεργασίας, αποτελεί μεγάλο πλεονέκτημα η χρησιμοποίηση του εκβολέα και ως αντλία και ως αναμικτήρα.

Το υψηλό ιξώδες της κύριας φάσης, δηλαδή του πολυμερούς, έχει ως αποτέλεσμα η ανάμιξη σε έναν εκβολέα να πραγματοποιείται μέσω μηχανισμού στρωτής ροής.

Η έκταση της ανάμιξης εξαρτάται από τη συνολική τάση που υπόκειται γειτονικά στοιχειώδη σωματίδια του ρευστού καθώς κινούνται στο κανάλι του κοχλίου. Επειδή το προφίλ των ταχυτήτων δεν είναι ομοιόμορφο στο κανάλι του κοχλίου που κινείται το ρευστό, τα στοιχειώδη σωματίδια του ρευστού παρουσιάζουν μία κατανομή χρόνων παραμονής για την διέλευση τους μέσα από τον εκβολέα και αντιστοίχως υπόκεινται σε μία κατανομή τάσεων.

4.1 ΕΚΒΟΛΗ

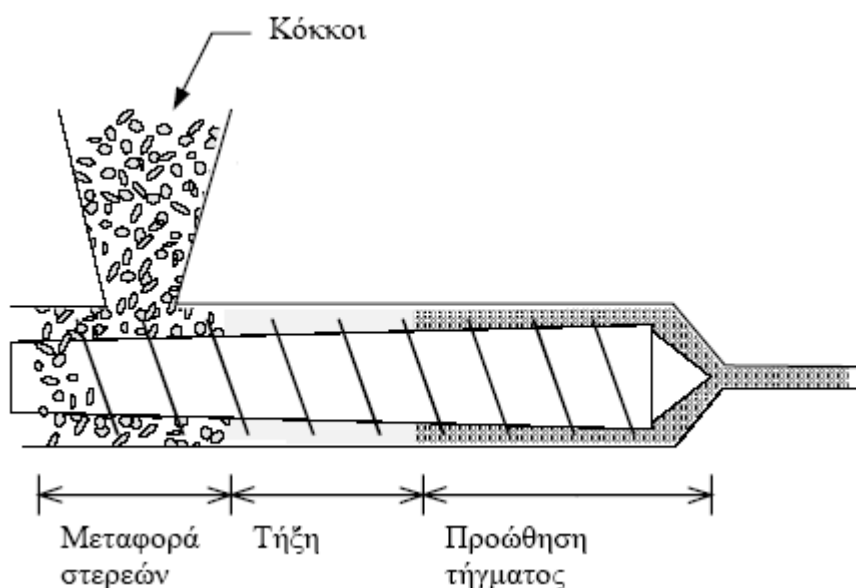
Η εκβολή είναι τεχνική μορφοποίησης, που εφαρμόζεται εκτεταμένα για την παραγωγή συνεχών μορφών από πολυμερή, όπως ράβδοι, σωλήνες, φύλλα, ίνες, προφίλ κ.λ.π. Η μέθοδος εφαρμόζεται κύρια για την μορφοποίηση των θερμοπλαστικών, παράλληλα όμως μπορεί να χρησιμοποιήσει και θερμοσκλυνόμενα ή ελαστομερή υλικά ως πρώτες ύλες. Πρέπει ακόμα να σημειωθεί ότι η εκβολή μπορεί να εφαρμοσθεί και για ανάμιξη πολυμερών ή πολυμερούς-προσθέτων, ιδιαίτερα όταν η αντίστοιχη εγκατάσταση είναι ειδικά σχεδιασμένη ώστε να εκτελεί και την λειτουργία της ανάμιξης.

Σημειώνεται ότι σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάζονται, το πολυμερές παίρνει την μορφή του τήγματος. Ο υποβιβασμός δηλαδή του ιξώδους του πολυμερούς, που είναι απαραίτητος για την μορφοποίησή του, γίνεται με τήξη αν και σε μικρή έκταση και κυρίως για την παραγωγή αντικειμένων μικρού πάχους, η μείωση του ιξώδους γίνεται με διάλυση σε κατάλληλο διαλύτη και ακολουθεί στη συνέχεια η μορφοποίηση του.

4.1.1 Σχεδιασμός του συστήματος εκβολής (Σ.Ε)

Τα βασικά τμήματα που απαρτίζουν ένα σύστημα εκβολής φαίνονται στο Σχήμα 4.1. Το πολυμερές τοποθετείται στο χωνί τροφοδοσίας και απ' αυτό συνήθως με τη βαρύτητα ή σε ειδικές περιπτώσεις με τη βοήθεια δοσιμετρικού μηχανισμού, φθάνει στον κοχλίο. Έτσι ο κοχλίας παραλαμβάνει το πολυμερές και το προωθεί στο

μεταλλικό κυλινδρικό σώμα του Σ.Ε, λόγω της ελικοειδούς του μορφής και της περιστροφικής του κίνησης. Η περιστροφή του κοχλία γίνεται από έναν κινητήρα μέσω κιβωτίου ταχυτήτων για την ρύθμιση του ρυθμού περιστροφής. Επειδή κατά την περιστροφή του ο κοχλίας δέχεται μια ώθηση από το τήγμα του πολυμερούς προς το πίσω μέρος του συστήματος εκβολής, υπάρχουν τα έδρανα αντίθλιψης για την απόσβεση αυτής της δράσης.



Σχήμα 4.1: Εξωθητήρας μονού κοχλία (Σ.Ε)

Η θέρμανση εφαρμόζεται συνήθως με εξωτερικά θερμαντικά στοιχεία ηλεκτρικής αντίστασης και σπανιότερα με κυκλοφορία θερμαντικών ρευστών, ενώ η θερμοκρασία μετράται με θερμοστοιχεία.

Κατά την διαδρομή τους κατά μήκος του κοχλία, οι κόκκοι του πολυμερούς τήκονται. Το τήγμα οδηγείται σε μια πλάκα όπου βρίσκονται στερεωμένα μεταλλικά πλέγματα και χρησιμεύουν ως φίλτρα για να συγκρατούν ακαθαρσίες που τυχόν βρίσκονται στο τήγμα. Έπειτα, το τήγμα οδηγείται στην κεφαλή του Σ.Ε και στη συνέχεια βγαίνει από τη μήτρα η οποία δίνει το γεωμετρικό σχήμα το οποίο επιθυμούμε να κατασκευάσουμε.

Το μέγεθος των μονοκόχλιων Σ.Ε εκτιμάται από την εσωτερική διάμετρο του σώματος. Τα συνηθισμένα μεγέθη βιομηχανικών Σ.Ε κυμαίνονται από 1 1/2 έως και 8 in.

τρίας είναι το μικρότερο από κάθε άλλο τμήμα. Το τμήμα αυτό καθορίζει την συμπεριφορά ολόκληρου του κοχλίου και ελέγχει τον ρυθμό εξώθησης του υλικού. Στο Σχήμα 4.2 παρουσιάζονται τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του κοχλίου του εκβολέα.

4.1.3 Το σώμα του συστήματος εκβολής

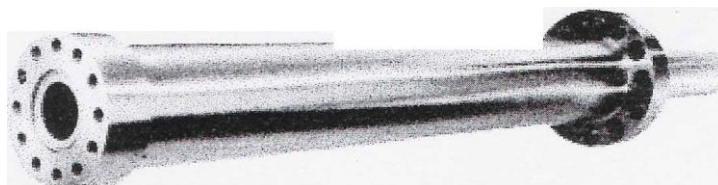
Το σώμα του εκβολέα παρέχει τη μια από τις επιφάνειες που συμμετέχουν στη διάτμηση του πολυμερούς καθώς και την επιφάνεια μέσω της οποίας, εξωτερική θερμότητα παρέχεται στο υλικό. Ένας σημαντικός παράγοντας σχεδιασμού είναι ο λόγος L/D . Ως L ορίζεται το ενεργό μήκος, δηλαδή η απόσταση του χωνίου τροφοδοσίας από το φίλτρο. Ο λόγος αυτός είναι ενδεικτικός της διατιθέμενης επιφάνειας για εναλλαγή θερμότητας και ανάμειξης.

Στην κατεργασία θερμοπλαστικών υλικών ο λόγος αυτός παίρνει τιμές από 16/1 έως 32/1. Οι βασικές αρχές που ισχύουν για τη επίδραση της μεταβολής του μήκους του σώματος είναι:

1. Όσο αυξάνει το μήκος τόσο αυξάνει και η απόδοση της εγκατάστασης ανά μονάδα καταναλισκόμενης ισχύος.
2. Όσο αυξάνει το μήκος τόσο πιο ομοιόμορφα κατανέμονται η θερμοκρασία και το ιξώδες του υλικού.
3. Με την αύξηση του μήκους αυξάνει και η δυνατή ακρίβεια στις διαστάσεις του εκβαλλόμενου προϊόντος

Πολύ σημαντικός παράγοντας σχεδιασμού είναι και ο τρόπος θέρμανσης του σώματος. Συνήθως επιλέγεται η θέρμανση με ηλεκτρικές αντιστάσεις γιατί προσφέρει γρήγορη απόκριση, θερμοκρασιακό έλεγχο κατά ζώνες και δεν έχει περιορισμούς ως προς το ύψος της επιθυμητής θερμοκρασίας. Όταν υπάρχουν κίνδυνοι υπερθέρμανσης το σώμα ψύχεται με αέρα ή νερό.

Για την εκβολή πλαστικών υλικών είναι προτιμότεροι εκβολείς με μεγάλο μήκος σώματος, καθώς παρέχουν μεγαλύτερη επιφάνεια για μεταφορά θερμότητας και πρόσθετες ευκαιρίες για ανάμιξη και μεγαλύτερη ομοιογένεια στο παραγόμενο τήγμα. Στο Σχήμα 4.3 φαίνεται το σώμα ενός εργαστηριακού κοχλιωτού εκβολέα.



Σχήμα 4.3: Σώμα εργαστηριακού κοχλιωτού εκβολέα

4.2 ΑΝΑΜΙΞΗ

Ένα μίγμα με δύο συστατικά αποτελείται από το κύριο και το δευτερεύων συστατικό. Το δευτερεύων συστατικό αναλόγως με την ποιότητα της ανάμιξης είναι δυνατό να βρίσκεται σε διάφορες μορφές, όπως κολλοειδή, μόρια, συσσωματώματα. Η ιδανική περίπτωση είναι το δευτερεύων συστατικό να βρίσκεται στην κύρια φάση ως στοιχειώδες σωματίδιο. Με τον όρο στοιχειώδες σωματίδιο εννοούμε το μικρότερο από τα είδη του δευτερεύοντος συστατικού που υπάρχουν ή είναι δυνατό να δημιουργηθούν κατά τη διάρκεια της ανάμιξης. Έτσι, για ένα υγρό διάλυμα στοιχειώδες σωματίδιο είναι το μόριο, ενώ στην ξηρή ανάμιξη πολυμερών το στοιχειώδες σωματίδιο είναι πολύ μεγαλύτερο.

Ο όρος της ανάμιξης μπορεί να διαχωριστεί για μεγαλύτερη ευκολία σε δύο άλλους όρους:

❖ Ανάμιξη διασποράς (Dispersive mixing)

Είναι μια διαδικασία που μειώνει το μέγεθος των συσσωματωμάτων του δευτερεύοντος συστατικού στο μέγεθος των στοιχειωδών σωματιδίων

❖ Ανάμιξη κατανομής (Distributive mixing)

Είναι μια διαδικασία που αυξάνει την τυχαιότητα στη χωρική κατανομή του δευτερεύοντος συστατικού μέσα στο κύριο συστατικό χωρίς αλλαγή του μεγέθους των σωματιδίων.

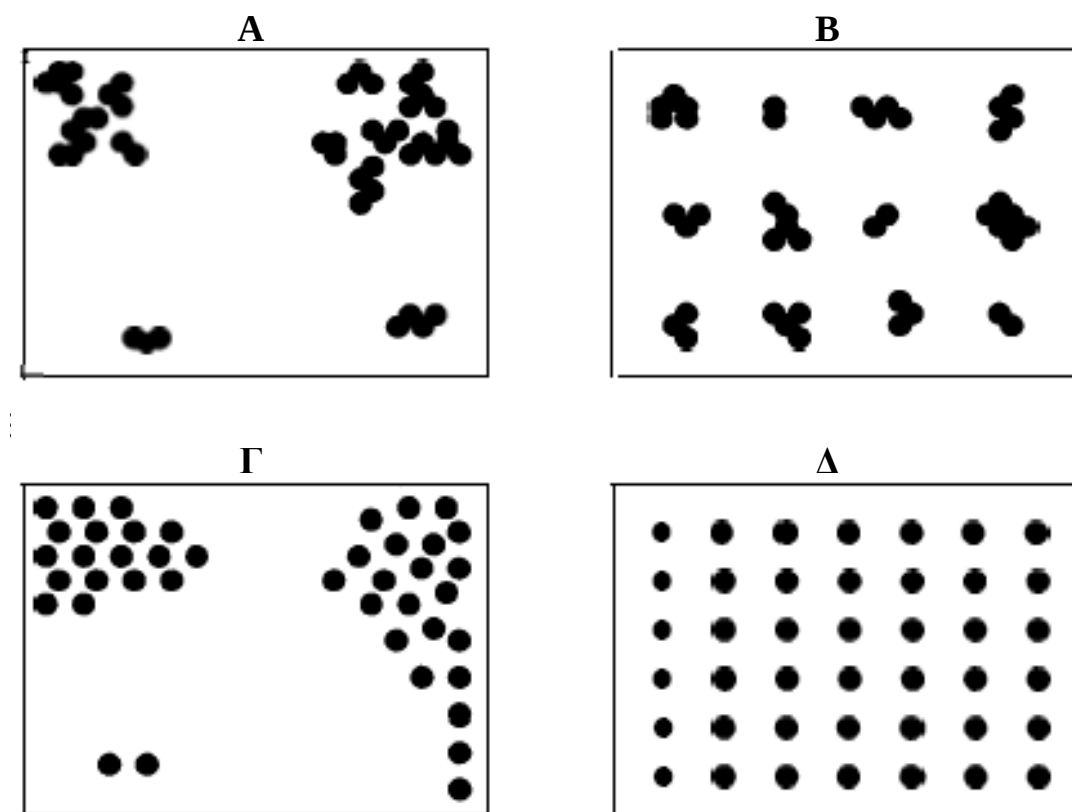
Οι όροι αυτοί παρουσιάζονται ποιοτικά στο Σχήμα 4.4 όπου έχουμε:

A. Κακή ανάμιξη διασκορπισμού, κακή ανάμιξη κατανομής

B. Κακή ανάμιξη διασκορπισμού, καλή ανάμιξη κατανομής

Γ. Καλή ανάμιξη διασκορπισμού, κακή ανάμιξη κατανομής

Δ. Καλή ανάμιξη διασκορπισμού, καλή ανάμιξη κατανομής



Σχήμα 4.4: Σχηματική απεικόνιση της ανάμιξης διασκορπισμού και κατανομής ^[11]

4.3 ΑΝΑΜΙΞΗ ΣΤΟΥΣ ΚΟΧΛΙΩΤΟΥΣ ΕΚΒΟΛΕΙΣ

Τα θερμοπλαστικά υλικά σπανίως χρησιμοποιούνται στην καθαρή τους μορφή. Χρειάζονται πρόσθετα για να βελτιώσουν τη διάρκεια ζωής (σταθεροποιητές), τη μορφή και την αντοχή (ίνες γυαλιού, άνθρακα), την εμφάνιση και το χρώμα (βαφές), την ευφλεκτότητα (επιβραδυντές).

Παρά το γεγονός ότι τα συστήματα εκβολής με δύο κοχλίες έχουν γίνει σημαντικά στην ανάμιξη τα τελευταία χρόνια οι εκβολείς με έναν κοχλία εμφανίζουν μια σειρά πλεονεκτημάτων, όπως χαμηλό κόστος, μεγαλύτερη αντοχή, είναι ευρέως

διαθέσιμοι, πιο εύκολοι στη λειτουργία με λιγότερες μεταβλητές και κυρίως συνδυάζουν ανάμιξη με μορφοποίηση σε μια διαδικασία.

Οι προσπάθειες κατανόησης του μηχανισμού ανάμιξης στους κοχλιωτούς εκβολείς βασίζονται σε τεχνικές, όπως την παρατήρηση ιχνηθετών σε κοχλιωτούς εκβολείς με διαφανές σώμα, καθώς και με την εξέταση δειγμάτων που λαμβάνονται από έναν κοχλία μετά την ταχεία ψύξη του υλικού και την αφαίρεση του κοχλία από το σώμα.

Από τις οπτικές παρατηρήσεις και τη μαθηματική περιγραφή τους, εξάγεται το συμπέρασμα ότι με τους συμβατικούς κοχλίες το ιδανικό μήκος για τις λειτουργίες της μεταφοράς στερεών, τήξης, άντλησης τήγματος και της ανάμιξης είναι υπερβολικά μεγάλο με επίπτωση τόσο στο κόστος όσο και σε μηχανολογικές παραμέτρους.

Αυτό το γεγονός οδήγησε στο σχεδιασμό νέων βελτιωμένων κοχλίων με ειδική σχεδίαση που φέρουν πτερύγια, κοιλότητες, λεπίδες ή καρφιά, κυρίως στο δοσιμετρικό τμήμα του κοχλία. Με την εισαγωγή αυτών των βελτιωμένων κοχλίων, (συχνά ονομάζονται κοχλίες ανάμιξης) η προοπτική της χρήσης μονο-κόχλιων συστημάτων εκβολής για την επίτευξη της ίδιας αναμικτικής απόδοσης με ένα δικόχλιο σύστημα γίνεται οικονομικά ελκυστική για δύο λόγους. Πρώτον, λόγω της μείωσης του αρχικού και του λειτουργικού κόστους και δεύτερον γιατί το μονοκόχλιο σύστημα εκβολής είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή προϊόντων όπως film, φύλλων, σωλήνων κ.λ.π.

Παραπάνω δώσαμε δύο ορισμούς για την ανάμιξη κατανομής και την ανάμιξη διασκορπισμού. Για παράδειγμα η προετοιμασία ενός master batch HDPE και αιθάλης (carbon black) είναι μια διαδικασία που έχει κύριο σκοπό να μειώσει το μέγεθος των σωματιδίων της αιθάλης μέσα στο πολυμερές. Η διάλυση ενός κόκκου του master batch σε καθαρό πολυμερές σε έναν κοχλιωτό εκβολέα είναι κυρίως διαδικασία ανάμιξης κατανομής.

Όμως η καλή διασπορά απαιτεί συνθήκες ανάμιξης αρκετά διαφορετικές από αυτές που απαιτούνται για καλή κατανομή. Η ανάμιξη διασποράς απαιτεί την εφαρμογή υψηλών τάσεων διάτμησης και η ανάμιξη κατανομής είναι ανάλογη της διαδικασίας ανάμιξης σε ένα δοχείο πλήρους ανάδευσης.

Οι μονοκόχλιοι εκβολείς έχουν περιορισμένες δυνατότητες και στα δύο είδη ανάμιξης (κυρίως στην ανάμιξη διασποράς), όμως συχνά, αλλά όχι πάντα είναι δυνατό να επιτευχθεί καλή διασπορά με τη χρήση ειδικών προσθέτων ενώ με την

χρήση των κοχλιών ανάμιξης που περιγράφηκαν παραπάνω η απόδοση στην ανάμιξη κατανομής μπορεί να φτάσει αυτή ενός συστήματος εκβολής με δύο κοχλίες.

Για την αναμικτική ικανότητα των εκβολέων έχουν εξαχθεί τα παρακάτω γενικά συμπεράσματα:

- Κοχλίες με ρηχό κανάλι είναι αποτελεσματικότεροι αναμικτήρες από αυτούς με βαθύ κανάλι. Έχει αποδειχθεί ότι η τάση που υπόκεινται όλα τα σωματίδια του ρευστού είναι αντιστρόφως ανάλογη από το βάθος (H) του καναλιού.
- Η κυκλοφορία ψυχρού νερού μέσα από τον πυρήνα του κοχλία βελτιώνει την ανάμιξη καθώς μειώνει το ενεργό βάθος του καναλιού.
- Η αύξηση της πίεσης έχοντας σταθερή την ταχύτητα περιστροφής του κοχλία βελτιώνει την αναμικτική δράση του συστήματος. Φυσικά, αυτό σημαίνει πρακτικά μείωση της ογκομετρικής παροχής εξόδου του συστήματος εκβολής αφού αυξάνεται η ροή πίεσης ενώ η ροή οπισθέλκουσας παραμένει σταθερή.
- Η αναμικτική ικανότητα ενός συστήματος εκβολής βελτιώνεται αυξάνοντας την πίεση ενώ η ογκομετρική παροχή μένει σταθερή, γεγονός βέβαια που απαιτεί αύξηση της ταχύτητας περιστροφής του κοχλία και μεγαλύτερη κατανάλωση ενέργειας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΤΟ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟ ^[12]

Το πολυαιθυλένιο είναι σήμερα το πολυμερές με την ευρύτερη εφαρμογή σε όλες σχεδόν τις χώρες. Είναι εμπορικά διαθέσιμο σε μεγάλο αριθμό τύπων και ποιοτήτων, σε τρόπο που να καλύπτονται οι απαιτήσεις ενός ευρύτατου φάσματος εφαρμογών. Κατά την προδιαγραφή ASTM D 1248 οι βασικοί τύποι πολυαιθυλενίου (PE) είναι:

- Τύπος 1 : PE χαμηλής πυκνότητας (LDPE) ή διακλαδόμενο PE. Πυκνότητα από 0.91 έως 0.925 g/cm³.
- Τύπος 2 : PE μέσης πυκνότητας (MDPE). Πυκνότητα από 0.926 έως 0.94 g/cm³.
- Τύπος 3 : PE υψηλής πυκνότητας (HDPE) ή γραμμικό PE. Πυκνότητα από 0.941 έως 0.96 g/cm³.

Οι παραπάνω τύποι αναφέρονται σε πολυμερές συνήθους μοριακού βάρους (M_w : 1 έως 3×10^5). PE με μικρό μοριακό βάρος (1500-7000) φέρονται σαν κηροί PE, ενώ τα προϊόντα με πολύ μεγαλύτερο μοριακό βάρος (άνω του 5×10^5 , συχνά 1.5 έως 5×10^6) φέρονται σαν PE υπερβολικού μοριακού βάρους (UHMWPE).

Εκτός από τα ομοπολυμερή αιθυλενίου έχουν αναπτυχθεί και συμπολυμερή αιθυλενίου με ανώτερες α -ολεφίνες. Τα προϊόντα αυτά από πλευράς χημικής δομής

είναι PE που εμφανίζουν συχνές διακλαδώσεις μικρού μήκους. Αποτέλεσμα είναι η ανάπτυξη δομής γραμμικού μορίου χωρίς όμως δυνατότητα κρυσταλλώσεως σε υψηλούς βαθμούς. Τα συμπολυμερή αυτά αποτελούν το γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE).

5.1 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ

Το PE παράγεται με πολυμερισμό του αιθυλενίου. Ο πολυμερισμός ακολουθεί τόσο μηχανισμό ελεύθερων ριζών, όσο και ετερογενούς κατάλυσης. Από πλευράς τεχνικής εφαρμόζονται τόσο πολυμερισμοί μάζας όσο και διαλύματος και γαλακτώματος. Η ποιότητα του PE είναι βασικά συνάρτηση της μεθόδου παραγωγής. Οι συνηθισμένες μέθοδοι παραγωγής μπορούν να διαχωρισθούν σε:

1. Υψηλής πίεσης
 - Πολυμερισμός μάζας
 - Πολυμερισμός γαλακτώματος
 -
2. Χαμηλής πίεσης
 - Μέθοδος Ziegler
 - Μέθοδος Phillips
 - Μέθοδος Standard Oil

Οι μέθοδοι υψηλής πίεσης ακολουθούν μηχανισμό ελεύθερων ριζών και δίνουν PE χαμηλής πυκνότητας. Οι μέθοδοι χαμηλής πίεσης ακολουθούν μηχανισμούς ετερογενούς κατάλυσης και δίνουν PE υψηλής πυκνότητας. Επίσης οι μέθοδοι Union Carbide και Dow παράγουν PE χαμηλής πυκνότητας με πορείες σχετικά χαμηλών πιέσεων, εφαρμόζοντας τον πολυμερισμό σε αέρια ή υγρή φάση αντίστοιχα.

5.2 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Η δομή του PE μπορεί να αποδοθεί σε μια άλυσο πολυμεθυλενίου ($-\text{CH}_2-$)_n από την οποία αναπτύσσονται διακλαδώσεις. Οι διακλαδώσεις είναι συχνές και

μεγάλου ή μικρού μήκους, η δε εκτίμηση τους γίνεται με τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του PE σε μεθυλομάδες.

Η πυκνότητα είναι ιδιότητα που δίνει ενδείξεις για τον βαθμό κρυσταλλικότητας του πολυμερούς και μεταβάλλεται ανάλογα με τη μέθοδο πολυμερισμού. Ο δείκτης τήγματος (MFI) παρέχει μία ένδειξη για το μέγεθος του μορίου και μαζί με την πυκνότητα αποτελούν τα κύρια κριτήρια κατάταξης του PE. Έτσι, PE με χαρακτηριστικά 18070 σημαίνει PE με πυκνότητα 0.918 και δείκτη τήγματος 70. Τα δύο κριτήρια αυτά σχετίζονται με τη βασική δομή του PE και δίνουν πληροφορίες τόσο για τις αναμενόμενες ιδιότητες του τελικού προϊόντος όσο και για τα χαρακτηριστικά επεξεργασίας.

Το μοριακό βάρος του PE παρουσιάζει δυσχέρειες προσδιορισμού και μεταβάλλεται σε μια ευρεία περιοχή τιμών για το ίδιο δείγμα πολυμερούς. Βασικά διακρίνουμε τρεις ομάδες προϊόντων:

1. PE μικρού μοριακού βάρους ή κηροί PE. Μοριακό βάρος 1500-7000.
2. PE συνήθους μοριακού βάρους. Είναι τα συνήθη στερεά PE, με ευρεία κατανομή μοριακού βάρους. Σε πολλές περιπτώσεις εμφανίζεται ένα ποσοστό γιγάντιων μορίων ή υψηλή αναλογία σε μικρά μόρια. Το εύρος της κατανομής μοριακών βαρών εκτιμάται από την τιμή του λόγου M_w / M_n . Συνήθη γραμμικά PE έχουν τιμές λόγου που κυμαίνονται μεταξύ 6 και 20. Τα διακλαδωμένα PE παρουσιάζουν τιμές μεταξύ 10 και 50.
3. PE με πολύ μεγάλο μοριακό βάρος. Είναι τα στερεά PE που το μοριακό τους βάρος είναι μεγαλύτερο και παίρνει τιμές της τάξεως του 10^6 . Συνήθως φέρονται σαν PE υπερ-υψηλού μοριακού βάρους (UHMWPE).

5.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Το PE άρχισε να εφαρμόζεται σαν ειδικό διηλεκτρικό υλικό με ιδιαίτερη αξία σαν μονωτικό υλικό για υψηλές συχνότητες. Με την αυξανόμενη διαθεσιμότητα του πολυμερούς επεκτάθηκε η εφαρμογή του σε χημικές εγκαταστάσεις και σωλήνες υδρεύσης. Μετά τον Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο υπήρξε συνεχής ανάπτυξη στην

παραγωγή του PE και αυτό σε συνδυασμό με τον ανταγωνισμό οδήγησε σε ευρύ φάσμα εφαρμογών.

Τα χαρακτηριστικά του PE που το οδήγησαν σε εκτεταμένες εφαρμογές μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

- Εύκολη επεξεργασία
- Άριστες ηλεκτρικές ιδιότητες
- Άριστη χημική αντοχή
- Ευκαμψία σε χαμηλές θερμοκρασίες
- Διαφάνεια λεπτών φύλλων
- Απουσία οσμής και τοξικότητας
- Ικανοποιητικά χαμηλή διαπερατότητα υδρατμών

Στα παραπάνω μπορεί να προστεθεί και η διαθεσιμότητα μεγάλου όγκου πληροφοριών σχετικά με την επεξεργασία και τις ιδιότητες του υλικού.

Τα χαρακτηριστικά που περιορίζουν την εφαρμογή του PE είναι:

- Το χαμηλό σημείο μαλάκυνσης
- Η ευπάθεια των τύπων χαμηλού μοριακού βάρους σε ρηγμάτωση, υπό μηχανική καταπόνηση, σε συνθήκες πεδίου
- Η ευπάθεια στην οξείδωση
- Η αδιαφάνεια του υλικού σε μεγάλο πάχος
- Η κηρώδης εμφάνιση
- Η κακή αντοχή σε τριβή
- Η χαμηλή αντοχή σε εφελκυσμό
- Η υψηλή διαπερατότητα αερίων

Σε πολλές περιπτώσεις αυτοί οι περιορισμοί δεν είναι σοβαροί, ενώ σε άλλες η ορθή επιλογή του πολυμερούς, των προσθέτων και των συνθηκών επεξεργασίας μπορούν να βελτιώσουν σημαντικά τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος.

Ο ευρύτερος τομέας κατανάλωσης του PE είναι η παραγωγή λεπτών φύλλων. Ανεπτυγμένος είναι επίσης ο τομέας παραγωγής αντικειμένων με μόρφωση με έγχυση

για είδη οικιακής χρήσης, παιχνίδια και εξαρτήματα ηλεκτρικών και χημικών εγκαταστάσεων. Σημαντική είναι ακόμα η συμμετοχή του PE στον τομέα της συσκευασίας υγρών. Επίσης εφαρμόζεται ως ηλεκτρικός μονωτής στις επικαλύψεις συρμάτων και καλωδίων.

Παρ' ότι το PE είναι ακατάλληλο για μεταφορά θερμού νερού, οι σωλήνες από PE έχουν βρει σημαντική εφαρμογή. Η αντοχή του σε διάρρηξη από παγωμένο νερό και η εξασφάλιση που παρέχει από πλευράς υγιεινής οδήγησαν το PE σε εκτενή εφαρμογή για σωλήνες ψυχρού νερού.

Η περίπτωση ενσωμάτωσης πληρωτικών υλικών, όπως αιθάλης, στο PE επιφέρει σημαντικές αλλαγές στις ιδιότητες του πολυμερούς. Η έκταση των αλλαγών αυτών είναι συνάρτηση του τύπου και της ποσότητας του πληρωτικού. Μικρές ποσότητες λεπτομερισμένης αιθάλης εφαρμόζονται για προστασία του PE από αποικοδόμηση όταν είναι εκτεθειμένο στο ύπαιθρο. Μεγάλες ποσότητες αιθάλης προστιθέμενες στο PE το μετατρέπουν από εύκαμπτο και ανθεκτικό σε δύσκαμπτο και ψαθυρό υλικό. Ακόμη και μέτριες ποσότητες αιθάλης περιορίζουν την επιμήκυνση του PE στις δοκιμές καταπονήσεως-παραμορφώσεως και επιφέρουν αύξηση στο σημείο ευθραυστότητας χαμηλών θερμοκρασιών.

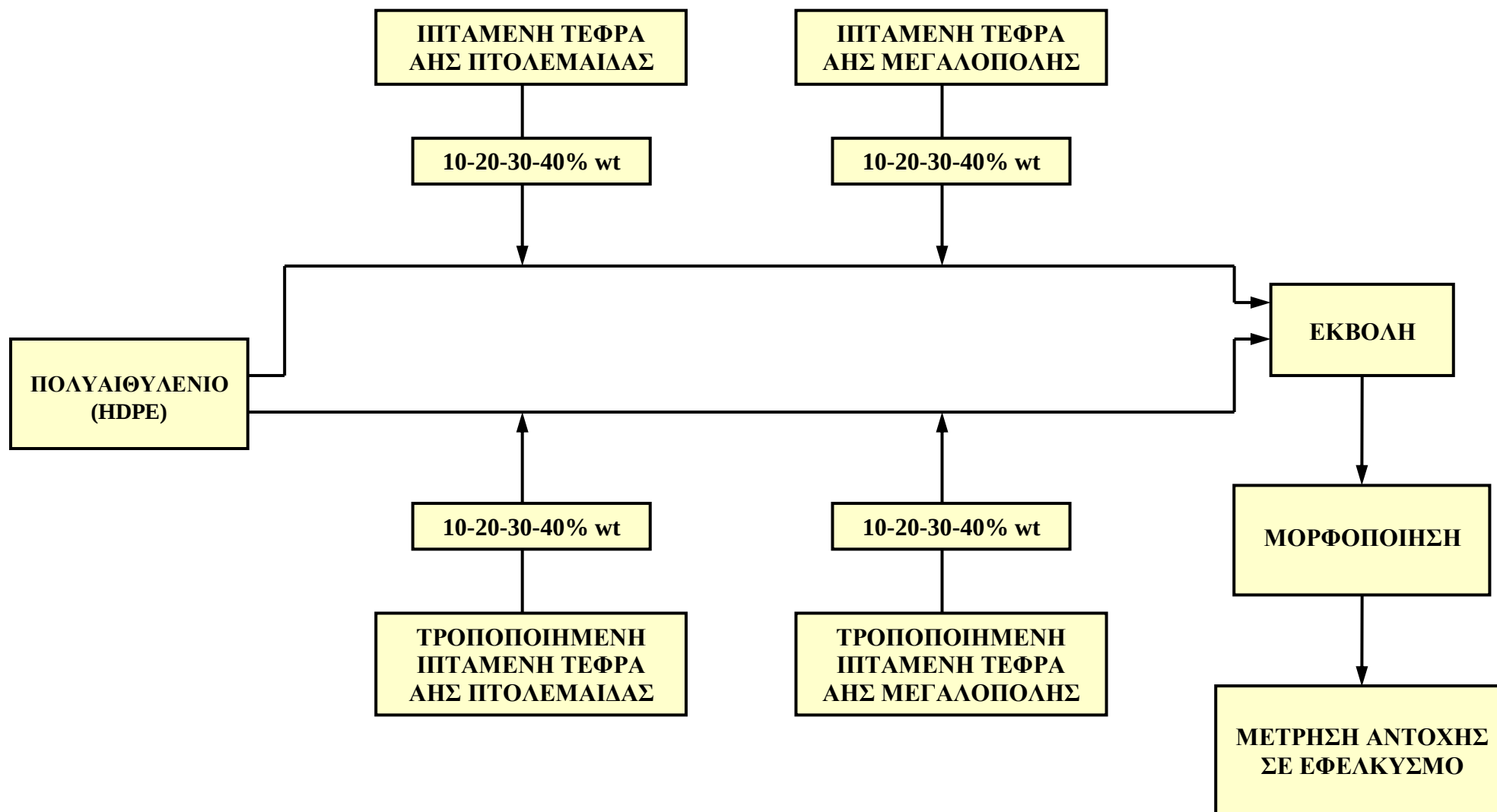
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Οι πειραματικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν εξ' ολοκλήρου στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβειου Πολυτεχνείου, στην Αθήνα. Η πειραματική διαδικασία της παρούσας εργασίας περιλαμβάνει δύο φάσεις:

1. Σε πρώτη φάση έγινε παρασκευή σύνθετων υλικών με HDPE και ιπτάμενη τέφρα σε διαφορετικές περιεκτικότητες. Χρησιμοποιήθηκε ιπτάμενη τέφρα από τον ΑΗΣ Μεγαλόπολης και τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας.
2. Σε δεύτερη φάση παρασκευάστηκαν σύνθετα υλικά με HDPE και επιφανειακά τροποποιημένη ιπτάμενη τέφρα, πάλι σε διαφορετικές περιεκτικότητες. Επίσης χρησιμοποιήθηκε ιπτάμενη τέφρα από τον ΑΗΣ Μεγαλόπολης και τον ΑΗΣ Πτολεμαΐδας. Η επιφανειακή τροποποίηση της ιπτάμενης τέφρας έγινε με 3-άμινο-πρόπυλο-τριέθοξυ σιλάνιο (3-amino propyl triethoxy silane-APTES).

Και στις δύο φάσεις η πειραματική διαδικασία παρέμεινε η ίδια. Το διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας παριστάνεται στην Σχήμα 6.1.



Σχήμα 6.1 Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας

6.1 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥΣ

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία καθώς και ο χαρακτηρισμός τους παρουσιάζονται παρακάτω.

6.1.1 Ιπτάμενη τέφρα

Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν δύο ποιότητες ιπτάμενης τέφρας προερχόμενες από δύο ατμοηλεκτρικούς σταθμούς (ΑΗΣ) της ΔΕΗ (Πτολεμαΐδα και Μεγαλόπολη). Πριν τη χρήση τους παρέμειναν σε ξηραντήρα (Vacuum Oven) στους 80 °C υπό κενό (600 mbar) για 24 ώρες, έτσι ώστε να χάσουν την υγρασία που περιείχαν. Η χημική ανάλυση των ιπτάμενων τεφρών παρατίθεται στον Πίνακα 6.1. Η βασική διαφορά των δύο τεφρών ήταν η περιεκτικότητά τους σε CaO.

Πίνακας 6.1: ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΙΠΤΑΜΕΝΩΝ ΤΕΦΡΩΝ ^[13]

Συστατικό	προέλευση	
	Πτολεμαΐδα	Μεγαλόπολη
	% w/w	
SiO ₂	33.4	47.7
Al ₂ O ₃	13.1	18.5
Fe ₂ O ₃	5.6	7.9
CaO	31.9	14.9
MgO	4.5	2.7
K ₂ O	1.2	1.7
Na ₂ O	0.8	0.8
SO ₃	6.8	3.9

Επίσης χρησιμοποιήθηκε και τροποποιημένη ιπτάμενη τέφρα και από τις δύο ποιότητες. Η επιφανειακή τροποποίηση με 3-amino propyl triethoxy silane(APTES) έγινε ως εξής:

- Παρασκευάστηκε υδατικό διάλυμα αιθυλικής αλκοόλης (95/5 w/v).
- Το 3-amino propyl triethoxy silane προστέθηκε στο διάλυμα (1% w/w)

- Το διάλυμα που προέκυψε αναμείχθηκε για 15 λεπτά σε μηχανικό αναμεικτήρα.
- Προστέθηκε η ιπτάμενη τέφρα και παρέμεινε στο διάλυμα για 45 λεπτά υπό συνεχή ανάδευση.
- Χρησιμοποιήθηκε περιστρεφόμενος εξατμιστής κενού (rotary evaporator) στους 60 °C για την εξάτμιση του διαλύματος.
- Τέλος έγινε επιπλέον ξήρανση σε ξηραντήρα (Vacuum Oven) στους 80 °C υπό κενό (600 mbar) για 24 ώρες.

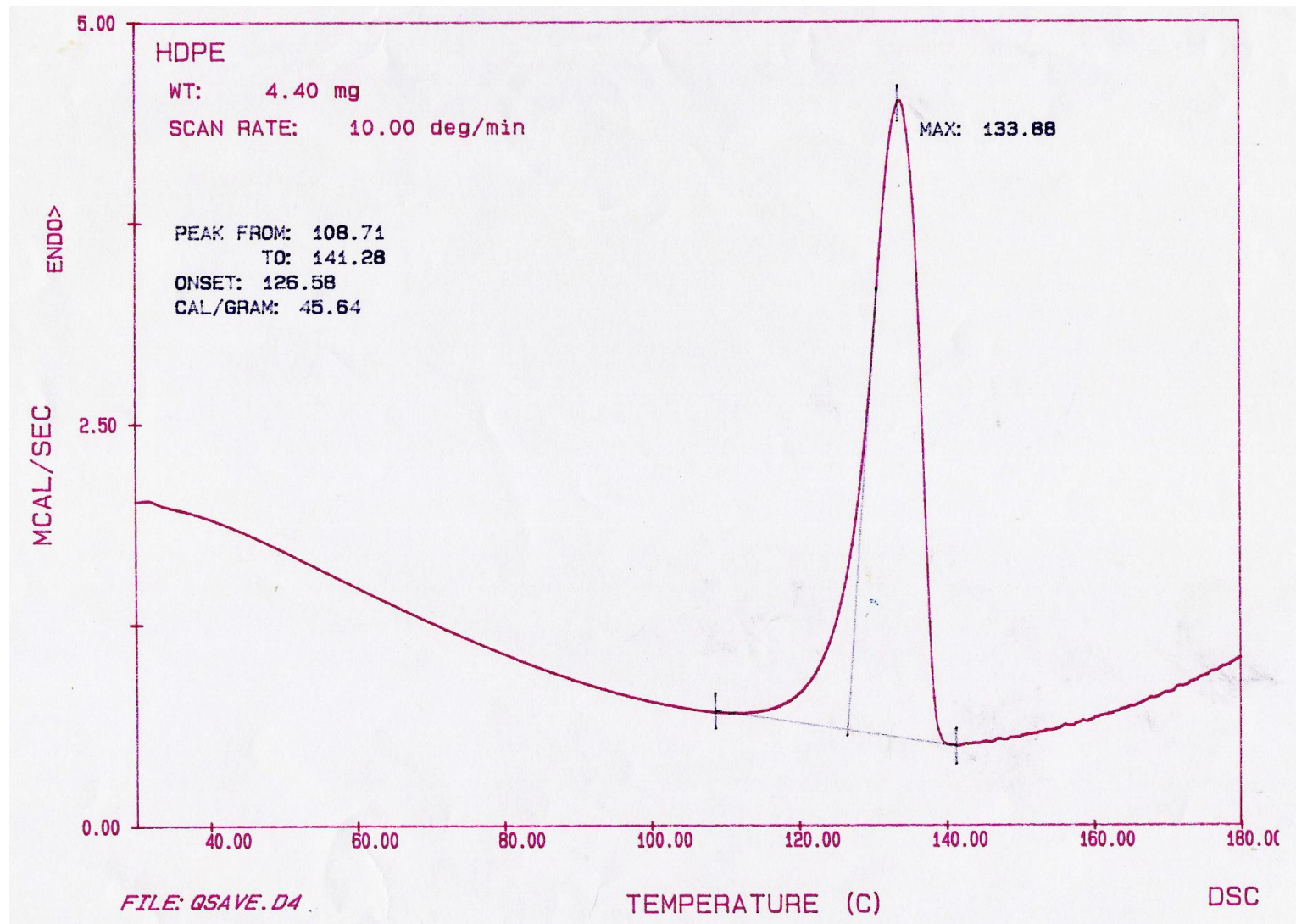
6.1.2 Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE)

Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε επίσης υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (HDPE). Το πολυαιθυλένιο ήταν σε μορφή κόκκων (Σχήμα 6.2).



Σχήμα 6.2: Υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (HDPE)

Για τον προσδιορισμό του σημείου τήξεως του HDPE πραγματοποιήθηκε διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC). Στο Σχήμα 6.3 φαίνεται το διάγραμμα DSC του πολυαιθυλενίου. Από το διάγραμμα αυτό βρέθηκε το σημείο τήξης του HDPE που αντιστοιχεί στην θερμοκρασία όπου εμφανίζεται η μεγαλύτερη κορυφή. Έτσι έχουμε: $T_{m [HDPE]} = 133.88 \text{ }^{\circ}\text{C}$



Σχήμα 6.3: Διάγραμμα DSC υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλενίου

6.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ

Όπως προαναφέρθηκε η πειραματική διαδικασία διαιρείται σε δύο μέρη. Το κάθε μέρος της πειραματικής διαδικασίας σχεδιάστηκε κατάλληλα για την εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων. Παρακάτω αναλύεται ο πειραματικός σχεδιασμός που ακολουθήθηκε κάθε φορά.

6.2.1 Σύνθετα υλικά HDPE - ιπτάμενης τέφρας

Για τη μελέτη της επίδρασης της ιπτάμενης τέφρας στις μηχανικές ιδιότητες του πολυαιθυλενίου η ιπτάμενη τέφρα προστέθηκε στο πολυαιθυλένιο σε διαφορετικές περιεκτικότητες κάθε φορά. Μέτα την εκβολή και την μορφοποίηση μετρήθηκε το μέτρο ελαστικότητας και η αντοχή σε εφελκυσμό. Τα είδη των ιπτάμενων τεφρών καθώς και οι περιεκτικότητες φαίνονται ακολούθως:

ΕΙΔΗ ΠΙΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ: 1) Πτολεμαΐδας
2) Μεγαλόπολης

ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ Ι.Τ.:	1) 10
(% wt)	2) 20
	3) 30
	4) 40

ΜΕΤΡΗΘΕΙΣΑ ΑΠΟΚΡΙΣΗ: μέτρο εφελκυσμού
αντοχή
ολκιμότητα

6.2.2 Σύνθετα υλικά HDPE - επιφανειακά τροποποιημένης ιπτάμενης τέφρας

Για τη μελέτη της επίδρασης της τροποποιημένης ιπτάμενης τέφρας στις μηχανικές ιδιότητες του πολυαιθυλενίου η ιπτάμενη τέφρα προστέθηκε στο πολυαιθυλένιο σε διαφορετικές περιεκτικότητες κάθε φορά. Μέτα την εκβολή και την

μορφοποίηση μετρήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες σε εφελκυσμό. Τα είδη των ιπτάμενων τεφρών καθώς και οι περιεκτικότητες φαίνονται ακολούθως:

ΕΙΔΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ: 1) Πτολεμαΐδας
2) Μεγαλόπολης

ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ Ι.Τ.: 1) 10
(% wt) 2) 20
3) 30
4) 40

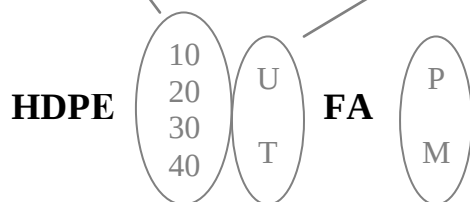
ΜΕΤΡΗΘΕΙΣΑ ΑΠΟΚΡΙΣΗ: μέτρο εφελκυσμού
αντοχή
ολκιμότητα

Πίνακας 6.2: ΜΙΓΜΑΤΑ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΣ ΚΩΔΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ

wt %	ιπτάμενη τέφρα (μη τροποποιημένη)		ιπτάμενη τέφρα (τροποποιημένη)	
	Πτολεμαΐδας	Μεγαλόπολης	Πτολεμαΐδας	Μεγαλόπολης
10	HDPE10UFAP	HDPE10UFAM	HDPE10TFAP	HDPE10TFAM
20	HDPE20UFAP	HDPE20UFAM	HDPE20TFAP	HDPE20TFAM
30	HDPE30UFAP	HDPE30UFAM	HDPE30TFAP	HDPE30TFAM
40	HDPE40UFAP	HDPE40UFAM	HDPE40TFAP	HDPE40TFAM

% περιεκτικότητα μίγματος σε ι.τ. κατά βάρος

U: untreated (Μη τροποποιημένη)
T: treated (Τροποποιημένη)



HDPE : High Density Polyethylene
FA : Fly Ash

P: Πτολεμαΐδας
M: Μεγαλόπολης

6.3 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Για την μελέτη της επίδρασης της ιπτάμενης τέφρας στις μηχανικές ιδιότητες του πολυαιθυλενίου πραγματοποιήθηκαν μία σειρά από παρασκευαστικές διαδικασίες και μετρήσεις. Συγκεκριμένα η ιπτάμενη τέφρα και το πολυαιθυλένιο αναμείχθηκαν με τη βοήθεια ενός μονοκόχλιου εκβολέα και στην συνέχεια μορφοποιήθηκαν με τη χρήση μιας πρέσας. Τέλος μετρήθηκε η αντοχή σε εφελκυσμό των δοκιμίων που προέκυψαν.

6.3.1 Προετοιμασία μίγμάτων – Κωδικοποίηση

Η ιπτάμενη τέφρα αναμείχθηκε με το πολυαιθυλένιο σε περιεκτικότητες 10, 20, 30 και 40 % wt. Τα 16 μίγματα που προέκυψαν καθώς και ο τρόπος κωδικοποίησης φαίνονται στον Πίνακα 6 2.

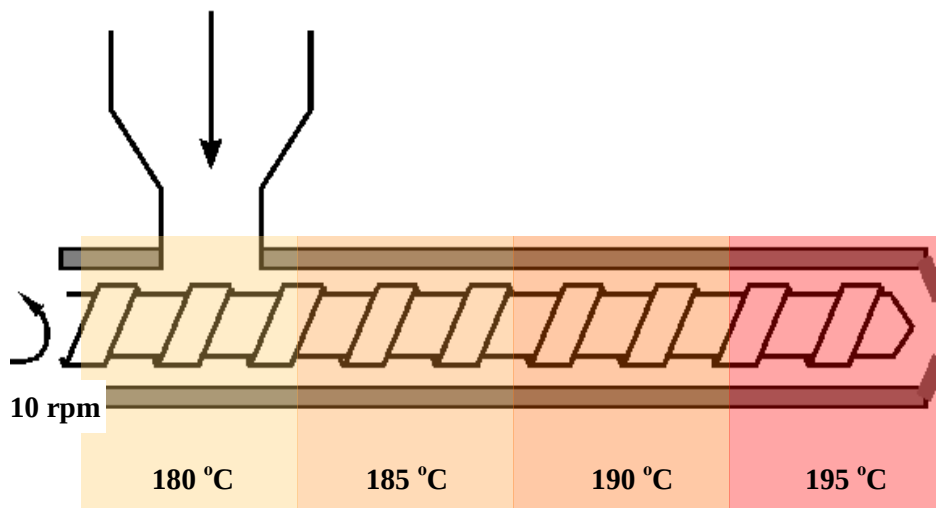
6.3.2 Εκβολή

Μετά την προετοιμασία κάθε μίγμα εισήχθη σε ένα εκβολέα ώστε να επιτευχθεί η ανάμειξη και η ομογενοποίηση του. Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε ένας μονοκόχλιος εκβολέας Plasticorder PLE 330 της Brabender (Σχήμα 6.4).



Σχήμα 6.4: Μονοκόχλιος εκβολέας Plasti-corder PLE 330 της Brabender

Οι τέσσερις ζώνες θέρμανσης του εκβολέα ορίστηκαν $T_1=180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_2=185\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_3=190\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $T_4=195\text{ }^{\circ}\text{C}$ και η ταχύτητα περιστροφής του κοχλίου στα 10 rpm (Σχήμα 6.5). Με την επιλογή των παραπάνω θερμοκρασιών υπήρχε ικανοποιητική ροή του τήγματος.



Σχήμα 6.5: Συνθήκες λειτουργίας μονοκόχλιου εκβολέα.

Μετά την έξοδο από τον εκβολέα το τήγμα στερεοποιήθηκε σε λουτρό κρύου νερού. Κατόπιν χρησιμοποιήθηκε ένας σπαστήρας (Σχήμα 6.6) για την μετατροπή του υλικού σε κόκκους. Στη συνέχεια οι κόκκοι εισήχθησαν πάλι στον εκβολέα και ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία άλλες δύο φορές. Για την καλύτερη ομογενοποίηση και την καλύτερη διασπορά της ιπτάμενης τέφρας στο πολυαιθυλένιο, κάθε μίγμα αναμείχθηκε στον εκβολέα 3 φορές.



Σχήμα 6.6: Σπαστήρας

6.3.3 Παρασκευή δοκιμίων

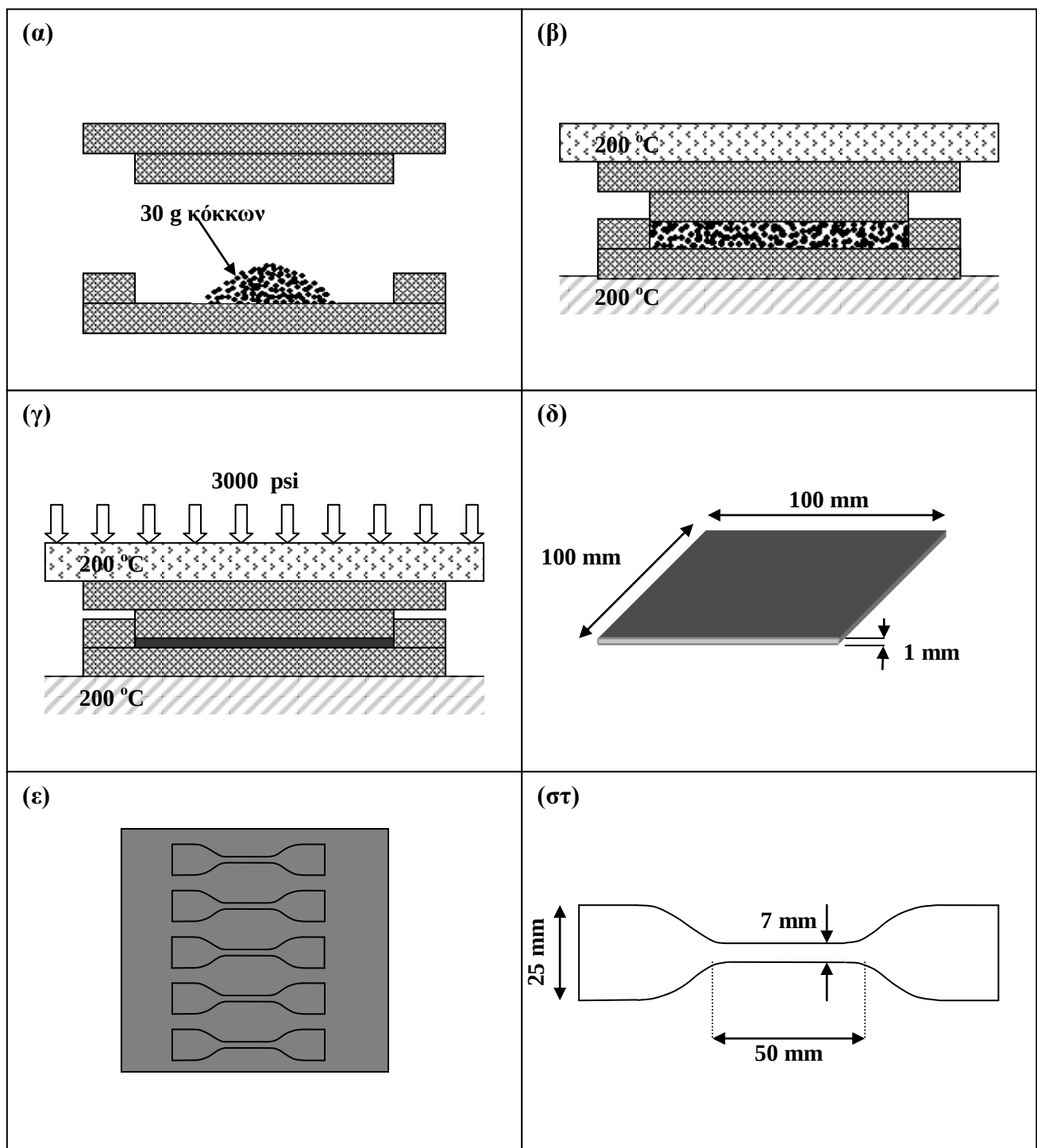
Κατά την πειραματική διαδικασία παρασκευάστηκαν δοκίμια στην θερμοπρέσα (Σχήμα 6.7) σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία :

- Περίπου 30 g κόκκων από κάθε μίγμα τοποθετήθηκε στο ειδικό τετράγωνο καλούπι (Σχήμα 6.8α).
- Η θερμοκρασία στις δύο πλάκες της θερμοπρέσας ρυθμίστηκε στους 200 °C.
- Το καλούπι τοποθετήθηκε στην πρέσα και η άνω πλάκα κατέβηκε μέχρι να εφαρμόσει επάνω στο καλούπι.
- Παρέμεινε έτσι, χωρίς εφαρμογή πίεσης, για 7 λεπτά ώστε να θερμανθούν οι κόκκοι (Σχήμα 6.8β).



Σχήμα 6.7: Θερμοπρέσα

- Μετά την τοποθέτηση του καλουπιού στη θερμοπρέσα παρατηρήθηκε μείωση της θερμοκρασίας. Μόλις αυτή επανήλθε στους 200 °C εφαρμόστηκε σταθερή πίεση 3000 psi (Σχήμα 6.8γ).



Σχήμα 6.8: Παρασκευή δοκιμίων

- Μετά την πάροδο 3 λεπτών, όταν οι τηγμένοι κόκκοι άρχιζαν να ξεχειλίζουν από το καλούπι, η θέρμανση των πλακών μηδενίστηκε και ακολούθησε ψύξη αυτών με μέτριο ρυθμό.

- Μόλις η θερμοκρασία έφτασε στους 120 °C εφαρμόστηκε πίεση 3000 psi.
- Το καλούπι απομακρύνθηκε από τη θερμοπρέσα μόλις η θερμοκρασία των πλακών έπεσε στους 40 °C.
- Απομακρύνθηκε από το καλούπι το φύλλο διαστάσεων 100mm×100mm×1mm (Σχήμα 6.8δ).
- Από κάθε φύλλο προέκυψαν 5 δοκίμια (Σχήμα 6.8ε) πάχους 1mm και διαστάσεων όπως παριστάνεται στο Σχήμα 6.8στ.

Με την παραπάνω πειραματική διαδικασία παρασκευάστηκαν 5 δοκίμια από κάθε μίγμα καθώς και 5 δοκίμια από παρθένο πολυαιθυλένιο (HDPEV) και 5 από πολυαιθυλένιο μετά από εκβολή (HDPEE). Στο Σχήμα 6.9 παριστάνονται ένα δοκίμιο πολυαιθυλενίου, ένα δοκίμιο πολυαιθυλενίου-ιπτάμενης τέφρας Πτολεμαΐδας και ένα δοκίμιο πολυαιθυλενίου-ιπτάμενης τέφρας Μεγαλόπολης.



Σχήμα 6.9: Δοκίμια

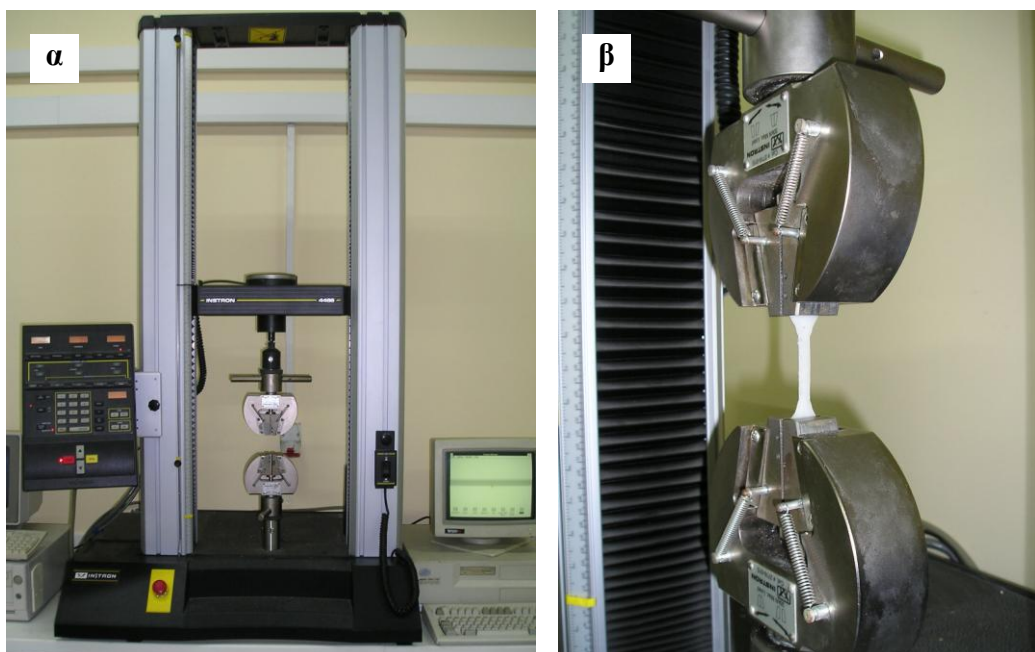
6.3.4 Δοκιμές εφελκυσμού

Για την μέτρηση της αντοχής σε εφελκυσμό των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιήθηκε μια μηχανή εφελκυσμού Instron (Σχήμα 6.10α) με κεφαλή μεγίστου φορτίου 10 kN συνδεδεμένη με ηλεκτρονικό υπολογιστή.

Αρχικά μετρήθηκε το πάχος, το πλάτος και το μήκος του "λαιμού" των δοκιμίων. Στη συνέχεια κάθε δοκίμιο στερεώθηκε στις αρπάγες της μηχανής εφελκυσμού (Σχήμα 6.10β) και εισήχθησαν οι διαστάσεις του στον Η/Υ που έλεγχε τη μηχανή.

Μετά την εισαγωγή των διαστάσεων αρχίζει η φόρτιση του δοκιμίου στη μηχανή. Η κάτω κεφαλή της μηχανής εφελκυσμού παραμένει ακίνητη ενώ η πάνω κινείται με ελεγχόμενη ταχύτητα 50 mm/min μέχρι τη θραύση του δοκιμίου.

Τέλος λαμβάνονται στον Η/Υ τα αποτελέσματα για κάθε δοκίμιο και υπολογίζεται ο μέσος όρος και τα ποσοστά σφάλματος για τα 5 εξετασθέντα δοκίμια. Τα αποτελέσματα αυτά περιλαμβάνουν την παραμόρφωση (ως συνάρτηση του χρόνου), το μέτρο ελαστικότητας (η αρχική κλίση της καμπύλης τάσης παραμόρφωσης σε MPa), την αντοχή (μέγιστη τάση στην καμπύλη, MPa), το όριο διαρροής (αν υπάρχει, MPa), την ολκιμότητα (μέγιστη παραμόρφωση στο τελικό σημείο της καμπύλης) και την ανθεκτικότητα (από το ολοκλήρωμα $\int$ σδε μέχρι το σημείο θραύσης, σε MJ/m³).



Σχήμα 6.10: (α) Μηχανή εφελκυσμού Instron και (β) αρπάγες και δοκίμιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

7.1 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ HDPE / ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑ

Η ιπτάμενη τέφρα ως πληρωτικό υλικό σε πλαστικά επηρεάζει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Με την πειραματική διαδικασία που προαναφέρθηκε μελετήθηκε πόσο επηρεάζει η προσθήκη ι.τ. σε υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο σε διαφορετικές περιεκτικότητες.

7.1.1 Αποτελέσματα και συζήτηση

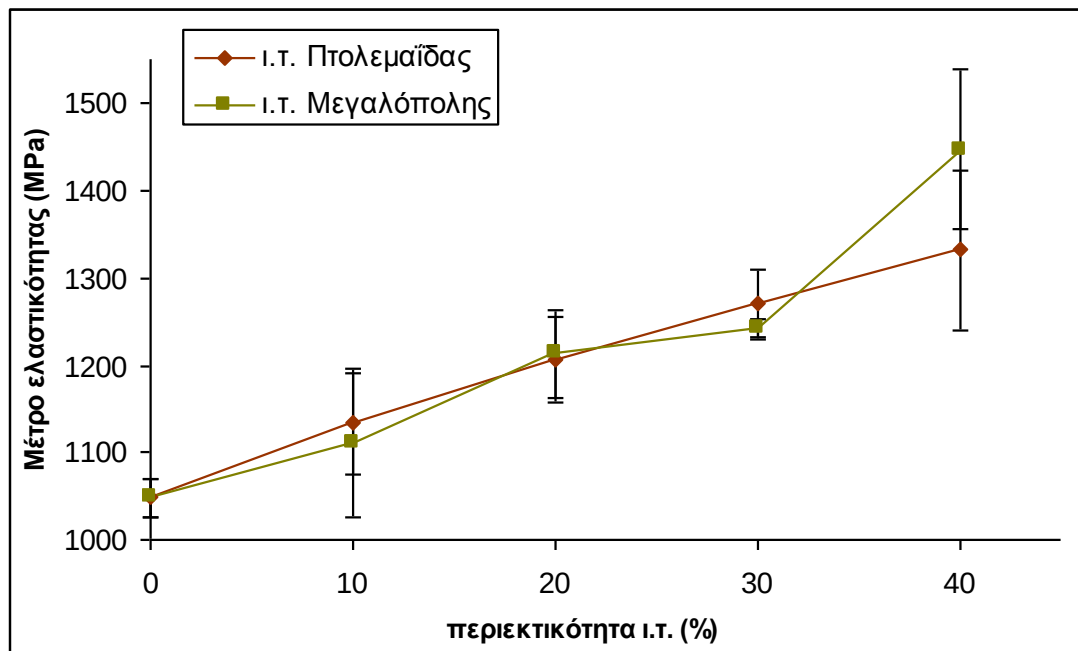
Οι μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων που προέκυψαν από την ανάμειξη του πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας και των ιπτάμενων τεφρών Πτολεμαΐδας και Μεγαλόπολης σε διαφορετικές περιεκτικότητες φαίνονται στους Πίνακες 7.1 και 7.2. Η επίδραση της προσθήκης ι.τ. σε πολυαιθυλένιο, στο μέτρο ελαστικότητας του τελικού προϊόντος παριστάνεται γραφικά στο Σχήμα 7.1.

Πίνακας 7.1: ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ HDPE / ΜΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ
ΠΤΟΛΕΜΑΙΔΑΣ

ι.τ. (%)	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Μαχ φορτίο (kN)	Ολκιμότητα (%)	Ανθεκτικότητα (MJ/m ³)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)
0 (v)	29.5	0.134	23.4	4.755	1151
0 (e)	31.2	0.140	10.3	2.346	1049
10	25.9	0.119	2.9	0.382	1133
20	25.4	0.121	2.4	0.263	1208
30	24.7	0.118	2.0	0.173	1270
40	22.1	0.105	1.6	0.114	1332

Πίνακας 7.2: ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ HDPE / ΜΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ
ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗΣ

ι.τ. (%)	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Μαχ φορτίο (kN)	Ολκιμότητα (%)	Ανθεκτικότητα (MJ/m ³)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)
0 (v)	29.5	0.134	23.4	4.755	1151
0 (e)	31.2	0.140	10.3	2.346	1049
10	24.9	0.115	2.8	0.378	1111
20	23.9	0.111	2.3	0.263	1213
30	24.4	0.117	2.1	0.251	1243
40	22.6	0.113	1.7	0.141	1448



Σχήμα 7.1: Μέτρο ελαστικότητας του συνθέτου υλικού ως προς την περιεκτικότητά του σε ιπτάμενη τέφρα.

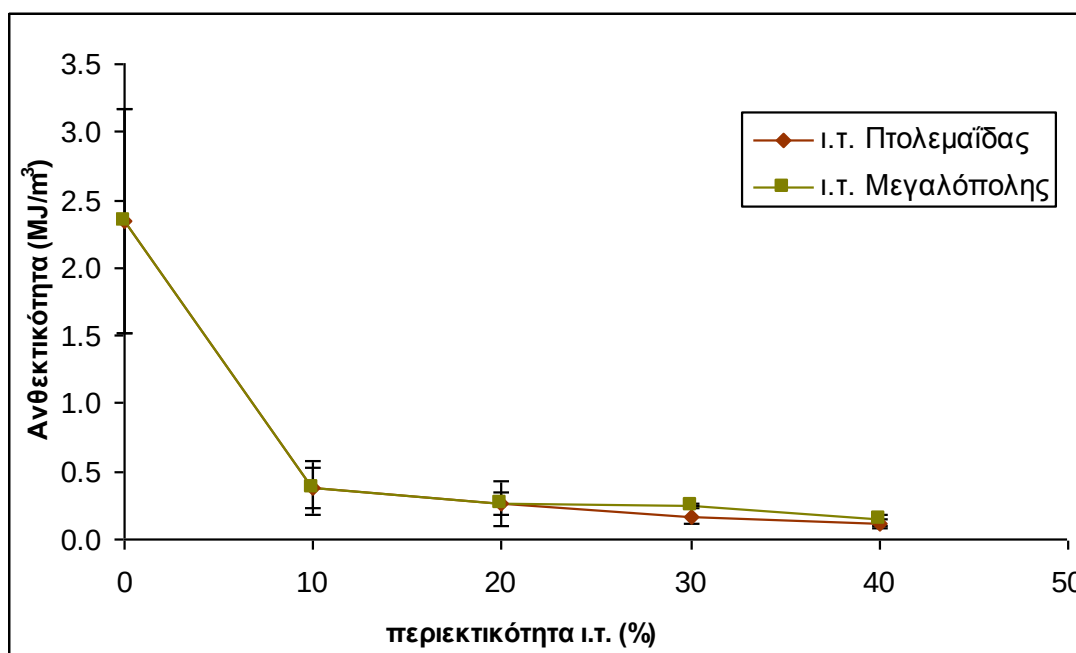
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.1 παρατηρείται αύξηση της τιμής του μέτρου ελαστικότητας όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ιπτάμενη τέφρα. Η αύξηση παρατηρείται τόσο για την ι.τ. Πτολεμαΐδας όσο και για την ι.τ. Μεγαλόπολης. Το μέτρο ελαστικότητας εξαρτάται έντονα από την περιεκτικότητα σε ιπτάμενη τέφρα, αφού τα σωματίδια της τέφρας εμποδίζουν την ικανότητα παραμόρφωσης της πολυμερικής μήτρας στην ελαστική περιοχή. Έτσι αύξηση της περιεκτικότητας σε ιπτάμενη τέφρα συνεπάγεται μεγαλύτερος περιορισμός παραμόρφωσης του πολυαιθυλενίου, άρα και υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας.

Στο Σχήμα 7.2 παριστάνεται η ανθεκτικότητα (toughness) ως προς την περιεκτικότητα σε ιπτάμενη τέφρα (σε MJ/m³). Παρατηρείται μείωση της ανθεκτικότητας όσο αυξάνεται η % κατά βάρος περιεκτικότητα σε ιπτάμενη τέφρα. Η ανθεκτικότητα ενός υλικού είναι η αντίσταση του στην θραύση όταν σε αυτό εφαρμόζεται μία τάση και ορίζεται ως η συνολική ενέργεια ανά όγκο που μπορεί να απορροφήσει ένα υλικό μέχρι να σπάσει:

$$E = \int_0^{break} \sigma d\varepsilon$$

Η ανθεκτικότητα, δηλαδή, εξαρτάται από το επίπεδο τάσεων που μπορεί να φέρει το υλικό και την ολκιμότητα του.

Το HDPE είναι ένα ανθεκτικό υλικό. Τα σκληρά τεμαχίδια μέσα στο υλικό δρουν ως συγκεντρωτές τάσεων μειώνοντας έτσι την ανθεκτικότητά του. Η μείωση της ανθεκτικότητας με την προσθήκη της ιπτάμενης τέφρας οφείλεται επίσης στην ασθενή διεπιφανειακή πρόσφυση μεταξύ του ανόργανου πληρωτικού υλικού (ιπτάμενη τέφρα) και της οργανικής μήτρας. Οπότε, η ενέργεια που απαιτείται για την θραύση είναι πολύ μικρή εξαιτίας αυτής της ασυμβατότητας. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ιπτάμενη τέφρα τόσο μειώνεται η ενέργεια που απαιτείται, άρα και η ανθεκτικότητα.

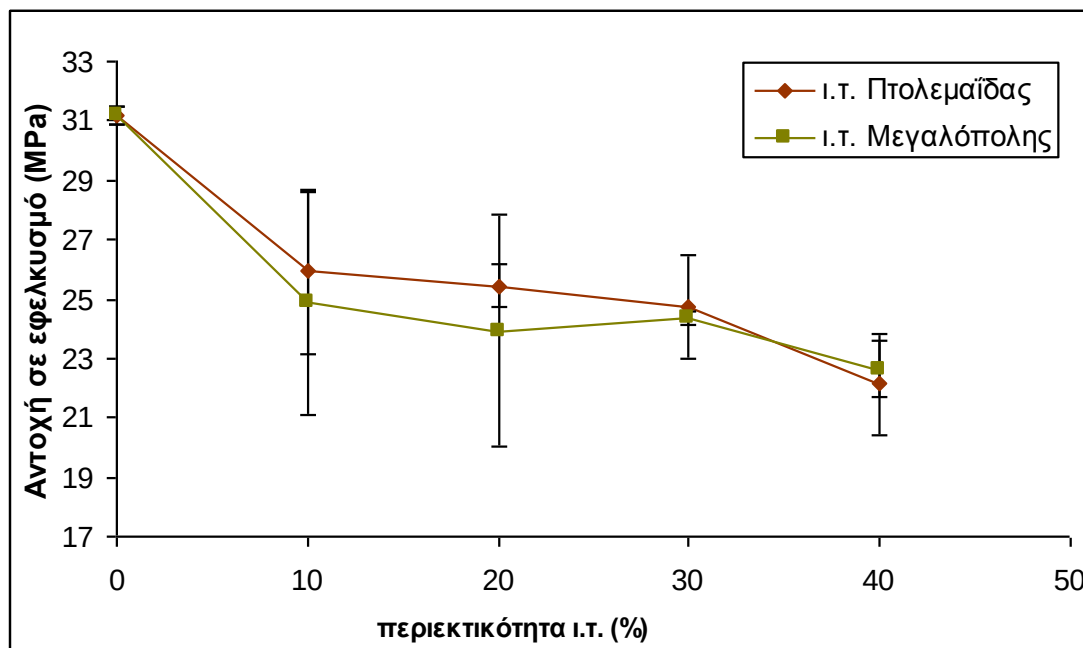


Σχήμα 7.2: Ανθεκτικότητα του συνθέτου υλικού ως προς την περιεκτικότητα του σε ιπτάμενη τέφρα.

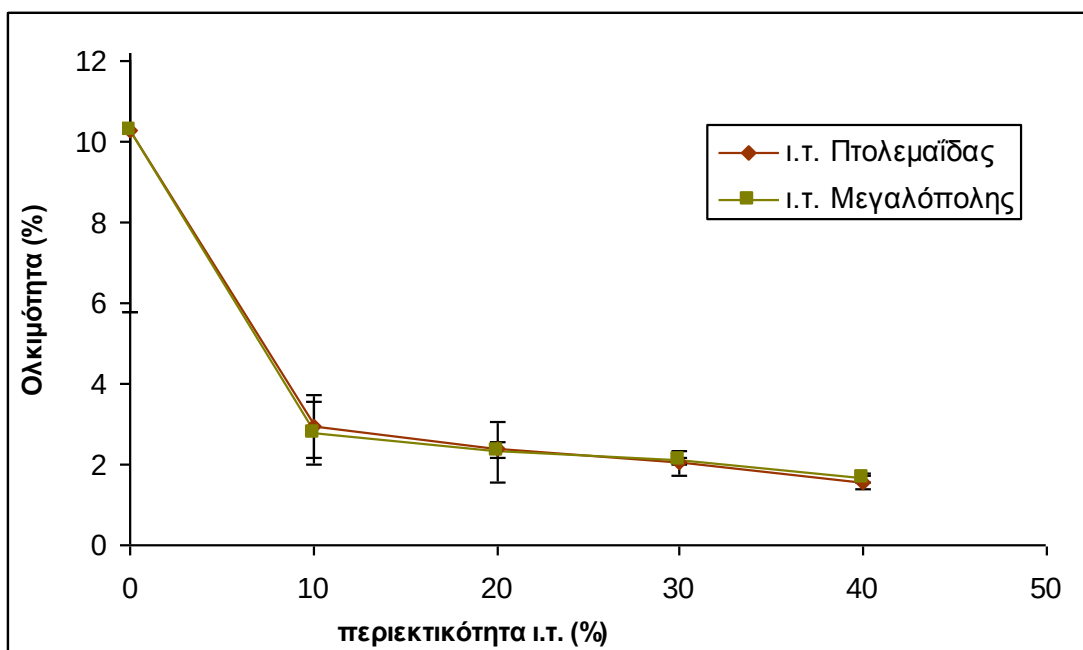
Στα Σχήματα 7.3 και 7.4 παριστάνεται η μεταβολή της αντοχής σε εφελκυσμό και της μέγιστης δυνατής παραμόρφωσης (ολκιμότητας) αντίστοιχα, ως προς την περιεκτικότητα σε ιπτάμενη τέφρα.

Όπως φαίνεται και από αυτά τα διαγράμματα η αύξηση της περιεκτικότητας σε ιπτάμενη τέφρα οδηγεί στην μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό και της ολκιμότητας. Η μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό εξηγείται από την κακή πρόσφυση μήτρας-πληρωτικού υλικού και την κακή μεταφορά των τάσεων. Έτσι δημιουργείται συγκέντρωση τάσεων στην διεπιφάνεια πολυαιθυλενίου-ιπτάμενης τέφρας και επομένως ρωγμές γύρω από τα σωματίδια της. Επίσης τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας είναι πολύ άκαμπτα με αποτέλεσμα την μείωση της ευκαμψίας της

πολυμερικής μήτρας. Η συγκέντρωση τάσεων είναι υπεύθυνη για τη θραύση των σύνθετων υλικών σε χαμηλές παραμορφώσεις.



Σχήμα 7.3: Αντοχή σε εφελκυσμό του συνθέτου υλικού ως προς την περιεκτικότητα του σε ιπτάμενη τέφρα.



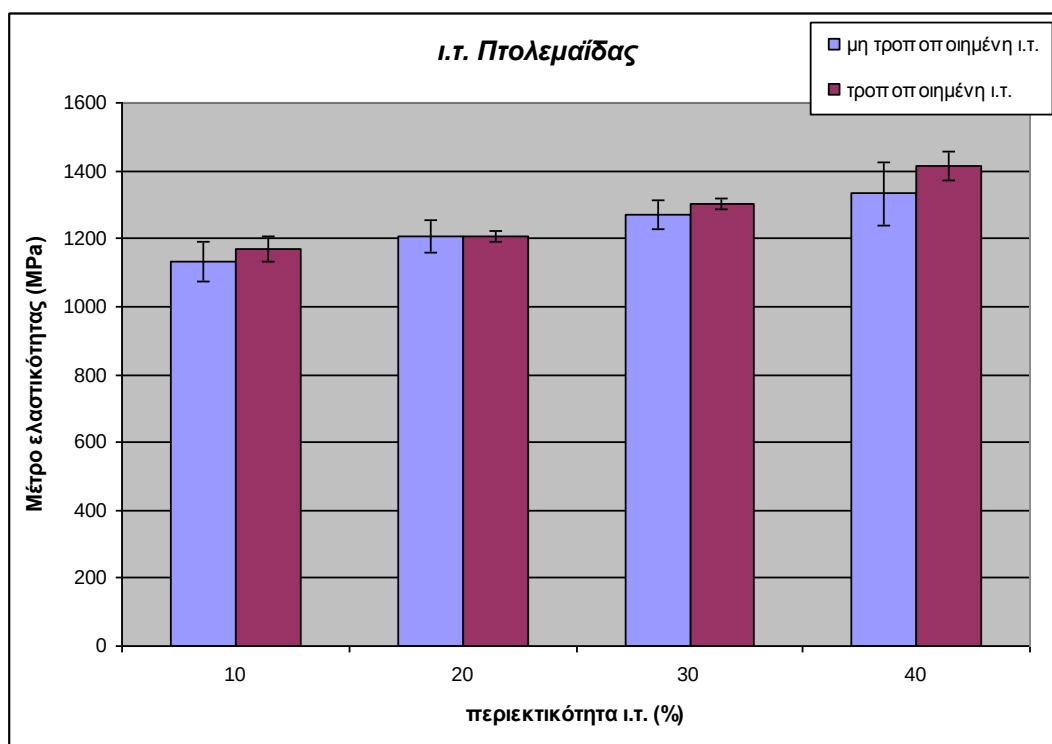
Σχήμα 7.4: Ολκιμότητα του συνθέτου υλικού ως προς την περιεκτικότητά του σε ιπτάμενη τέφρα.

7.2 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ HDPE / ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ

Η ιπτάμενη τέφρα και τα πλαστικά δεν είναι συμβατά. Για την βελτίωση της συμβατότητας της ι.τ. με το πολυαιθυλένιο χρησιμοποιήθηκε ένας επιφανειακός τροποποιητής. Με την πειραματική διαδικασία που προαναφέρθηκε μελετήθηκε πως επηρεάζει η τροποποιημένη ι.τ., τις μηχανικές ιδιότητες του πολυαιθυλενίου, όταν προστεθεί σε διάφορες περιεκτικότητες.

7.2.1 Αποτελέσματα και συζήτηση

Οι μηχανικές ιδιότητες των δοκιμών που προέκυψαν από την ανάμειξη του πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας και των τροποποιημένων ιπτάμενων τεφρών Πτολεμαΐδας και Μεγαλόπολης σε διαφορετικές περιεκτικότητες φαίνονται στους Πίνακες 7.3 και 7.4 αντίστοιχα. Η μεταβολή στην τιμή του μέτρου ελαστικότητας μετά την προσθήκη του τροποποιητή για τις δύο ποιότητες ιπτάμενης τέφρας φαίνεται στα Σχήματα 7.5 και 7.6.



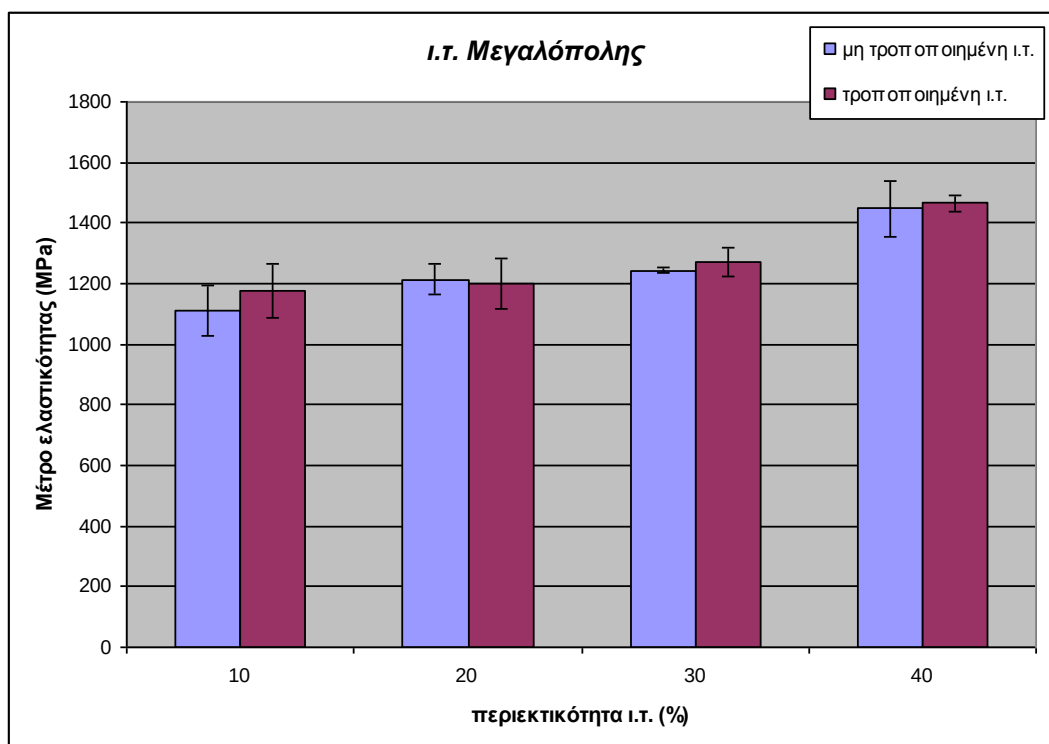
Σχήμα 7.5: Μεταβολή μέτρου ελαστικότητας μετά την προσθήκη τροποποιητή στην ι.τ. Πτολεμαΐδας.

Πίνακας 7.3: ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ HDPE / ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΠΤΟΛΕΜΑΙΔΑΣ

ι.τ. (%)	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Μαχ φορτίο (kN)	Ολκιμότητα (%)	Ανθεκτικότητα (MJ/m ³)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)
0 (v)	29.5	0.134	23.4	4.755	1151
0 (e)	31.2	0.140	10.3	2.346	1049
10	25.5	0.117	2.6	0.291	1168
20	24.3	0.112	2.2	0.201	1207
30	24.1	0.115	1.9	0.189	1303
40	25.1	0.121	1.8	0.138	1413

Πίνακας 7.4: ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ HDPE / ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ ΤΕΦΡΑΣ ΜΕΓΑΛΟΠΟΛΗΣ

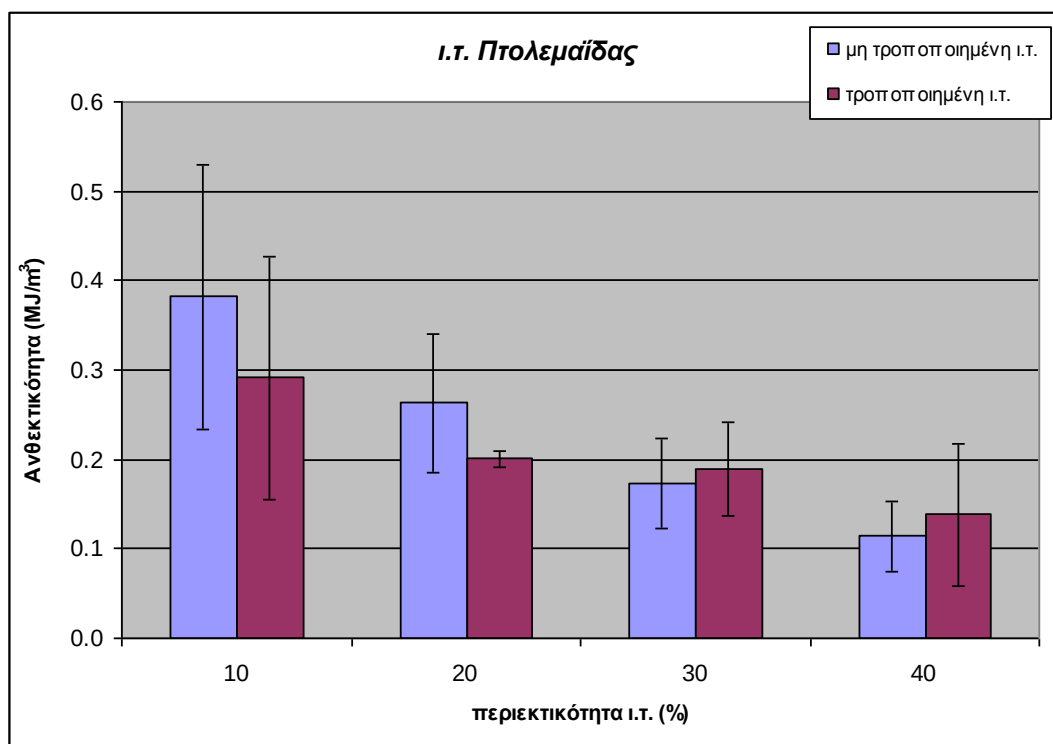
ι.τ. (%)	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Μαχ φορτίο (kN)	Ολκιμότητα (%)	Ανθεκτικότητα (MJ/m ³)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)
0 (v)	29.5	0.134	23.4	4.755	1151
0 (e)	31.2	0.140	10.3	2.346	1049
10	28.9	0.131	3.4	0.575	1177
20	26.0	0.122	2.6	0.313	1199
30	23.9	0.114	1.9	0.186	1271
40	22.0	0.107	1.5	0.109	1467



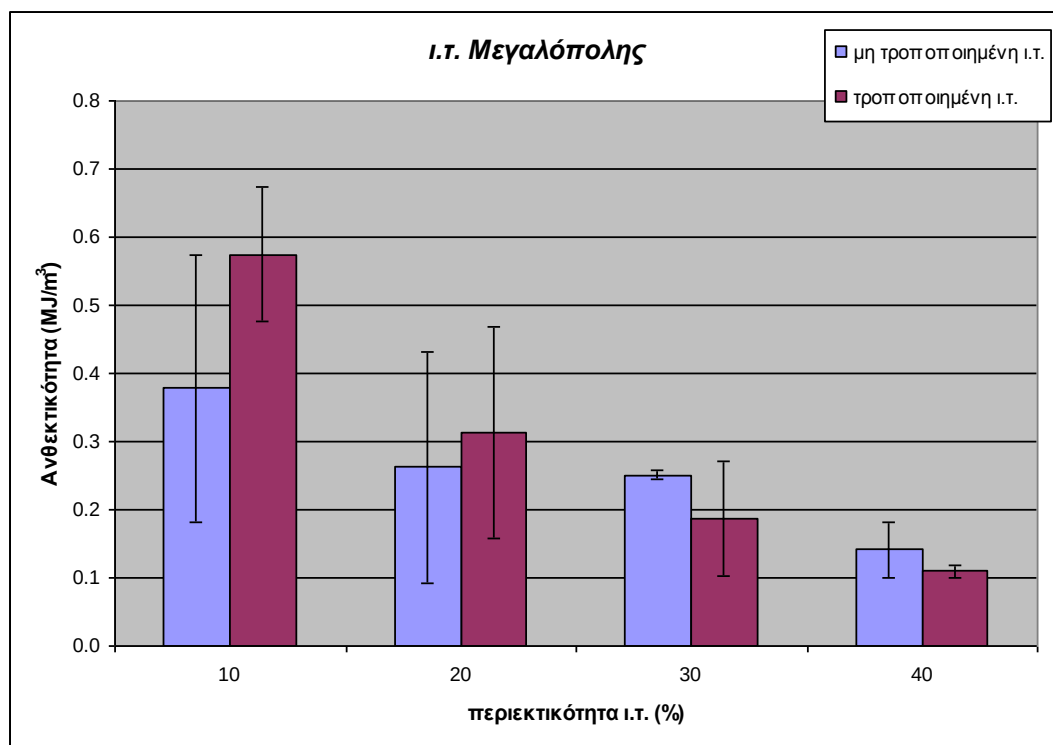
Σχήμα 7.6 Μεταβολή μέτρου ελαστικότητας μετά την προσθήκη τροποποιητή στην ι.τ. Μεγαλόπολης.

Όπως φαίνεται από τα Διαγράμματα 7.5 και 7.6 παρατηρείται μια μικρή αύξηση του μέτρου ελαστικότητας όταν η ιπτάμενη τέφρα υποστεί τροποποίηση με σιλάνιο, σε σχέση με την μη τροποποιημένη τέφρα. Εξάιρεση αποτελεί το σύνθετο με περιεκτικότητα 20 % κ.β. τόσο για την ι.τ. Πτολεμαΐδας όπου το μέτρο ελαστικότητας παραμένει αμετάβλητο όσο και για την ι.τ. Μεγαλόπολης όπου παρατηρείται μια μικρή μείωση. Όπως προαναφέραμε τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας εμποδίζουν την ικανότητα παραμόρφωσης της πολυμερικής μήτρας στην ελαστική περιοχή με αποτέλεσμα την αύξηση του μέτρου ελαστικότητας όταν αυξάνεται η περιεκτικότητα σε τέφρα. Η αύξηση του μέτρου ελαστικότητας με την επιφανειακή τροποποίηση της τέφρας οφείλεται μάλλον στην καλύτερη διασπορά της τροποποιημένης τέφρας.

Η επίδραση της επιφανειακής τροποποίησης στην ανθεκτικότητα για τις ιπτάμενες τέφρες Πτολεμαΐδας και Μεγαλόπολης παριστάνεται γραφικά στα Διαγράμματα 7.7 και 7.8 αντίστοιχα.



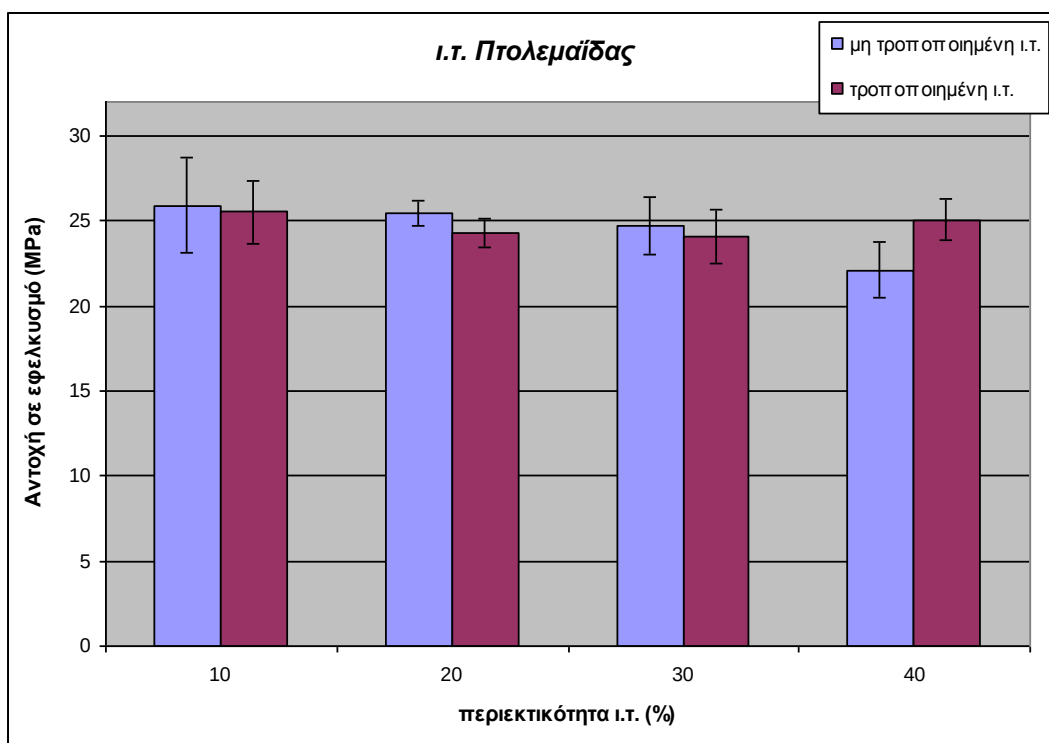
Σχήμα 7.7: Μεταβολή της ανθεκτικότητας του συνθέτου υλικού μετά την προσθήκη τροποποιητή στην ι.τ. Πτολεμαΐδας.



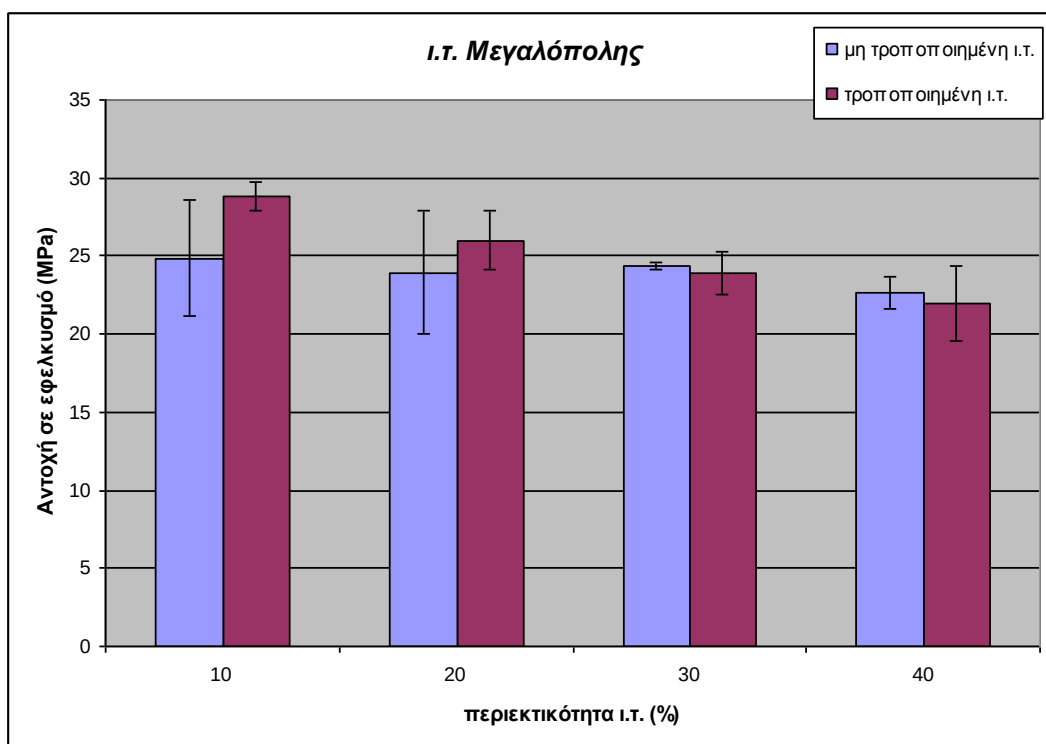
Σχήμα 7.8: Μεταβολή ανθεκτικότητας του συνθέτου υλικού μετά την προσθήκη τροποποιητή στην ι.τ. Μεγαλόπολης.

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 7.7 για περιεκτικότητες 30 και 40 % κ.β παρατηρείται αυξημένη ανθεκτικότητα στα σύνθετα υλικά με τροποποιημένη ιπτάμενη τέφρα σε σύγκριση με αυτά με μη τροποποιημένη. Επίσης αύξηση της ανθεκτικότητας των συνθέτων με τροποποιημένη ιπτάμενη τέφρα παρατηρείται και στο Διάγραμμα 7.8 για περιεκτικότητες 10 και 20 % κ.β.

Στα σύνθετα υλικά με μη τροποποιημένη ιπτάμενη τέφρα υπάρχει ασθενής διεπιφανειακή πρόσφυση μεταξύ του ανόργανου πληρωτικού υλικού και της οργανικής μήτρας. Με την παρουσία του επιφανειακού τροποποιητή σιλανίου, επιτυγχάνεται καλύτερη προσκόλληση της ιπτάμενης τέφρας στο πολυαιθυλένιο με αποτέλεσμα την καλύτερη μεταφορά των τάσεων. Επομένως απαιτείται περισσότερη ενέργεια για την θραύση των σύνθετων υλικών με επιφανειακά τροποποιημένη ιπτάμενη τέφρα. Έτσι εξηγείται η τάση, που παρατηρείται στα παραπάνω διαγράμματα, για αύξηση της ανθεκτικότητας για τα σύνθετα υλικά με τροποποιημένη ιπτάμενη τέφρα σε σύγκριση με αυτά με μη τροποποιημένη. Στα Διαγράμματα 7.9 και 7.10 που ακολουθούν παριστάνεται γραφικά η μεταβολή της αντοχής σε εφελκυσμό μετά την προσθήκη τροποποιημένης ι.τ. Πτολεμαΐδας και Μεγαλόπολης αντίστοιχα.



Σχήμα 7.9: Μεταβολή αντοχής σε εφελκυσμό μετά την προσθήκη τροποποιητή στην ι.τ. Πτολεμαΐδας.



Σχήμα 7.10: Μεταβολή αντοχής σε εφελκυσμό μετά την προσθήκη τροποποιητή στην ι.τ. Μεγαλόπολης.

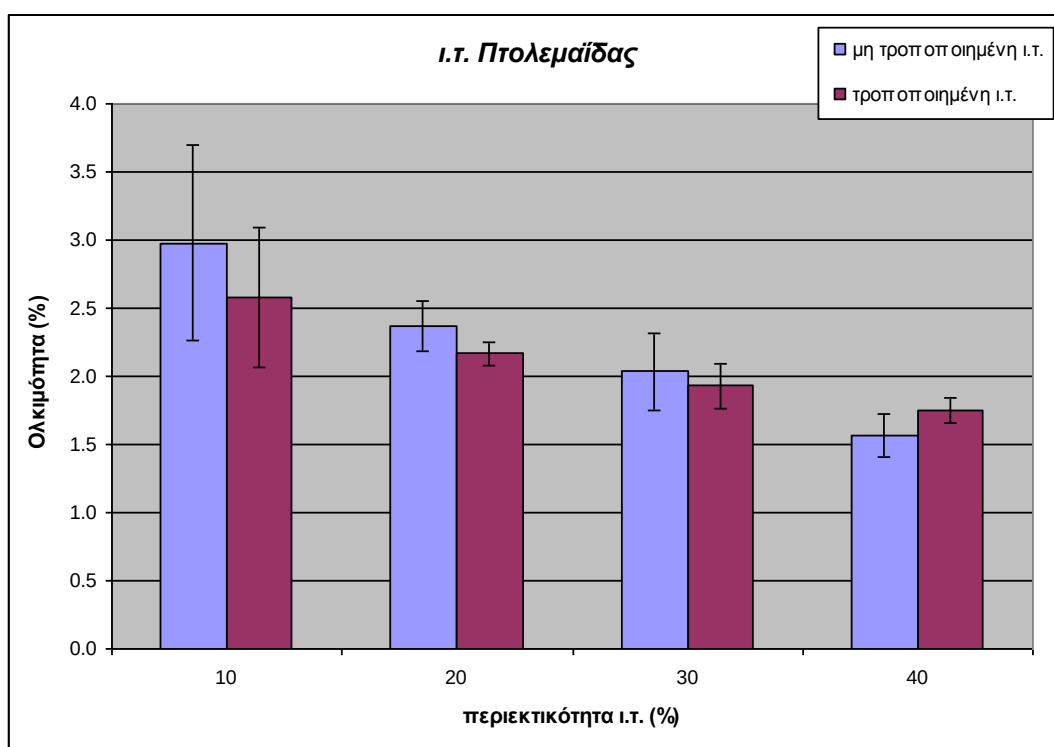
Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 7.9 παρατηρείται μικρή μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό μετά την προσθήκη του επιφανειακού τροποποιητή με εξαίρεση την περιεκτικότητα 40 % κ.β. όπου παρατηρείται μια μικρή αύξηση. Επίσης από το Διάγραμμα 7.10 παρατηρείται αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό για τις δύο πρώτες περιεκτικότητες (10 και 20 % κ.β.) και μείωση για τις άλλες δύο.

Η τάση για αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό για τα σύνθετα με την τροποποιημένη με σιλάνιο ιπτάμενη τέφρα μπορεί να εξηγηθεί από την καλύτερη πρόσφυση μεταξύ μήτρας-πληρωτικού υλικού. Χωρίς τον επιφανειακό τροποποιητή ο μόνος μηχανισμός πρόσφυσης είναι η διάχυση. Η τροποποίηση με σιλάνιο οδηγεί στον σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών και δεσμών υδρογόνου μεταξύ των ομάδων OH των πληρωτικών υλικών και των πολυσιλοξανίων που σχηματίζονται από την υδρόλυση των σιλανίων. Έτσι η ιπτάμενη τέφρα αλληλεπιδρά καλύτερα με το πολυαιθυλένιο και γίνεται καλύτερη μεταφορά των τάσεων.

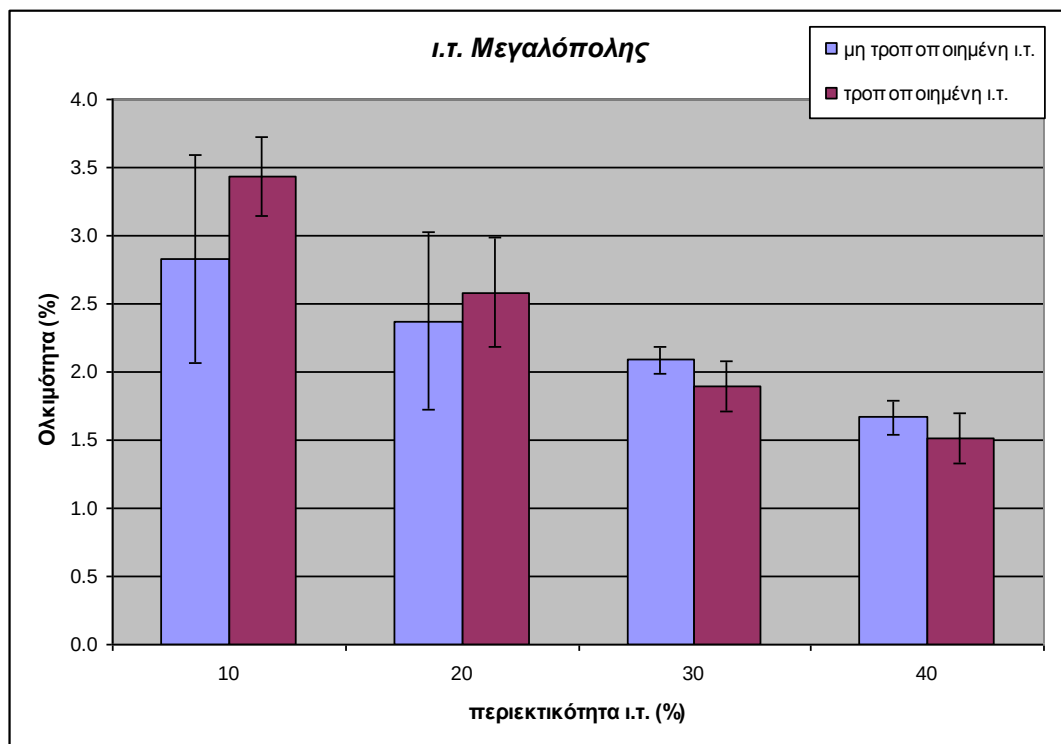
Τέλος στα διαγράμματα 7.11 και 7.12 παρουσιάζεται η μεταβολή της τιμής της ολκιμότητας μετά την προσθήκη τροποποιητή στην ι.τ. Πτολεμαΐδας και Μεγαλόπολης αντίστοιχα. Παρατηρείται στο Διάγραμμα 7.11 μείωση της τιμής της ολκιμότητας μετά την προσθήκη του επιφανειακού τροποποιητή με εξαίρεση την περιεκτικότητα 40 % κ.β.,

όπου παρατηρείται αύξηση. Επίσης στο Διάγραμμα 7.12 παρατηρείται αύξηση της ολκιμότητας για τις δύο πρώτες περιεκτικότητες (10 και 20 % κ.β.) και μείωση για τις άλλες δύο.

Η τάση για μείωση της τιμής της ολκιμότητας για τα σύνθετα με τροποποιημένη με σιλάνιο ιπτάμενη τέφρα σε σχέση με αυτά με μη τροποποιημένη τέφρα εξηγείται από την καλύτερη προσκόλληση μήτρας-πληρωτικού υλικού. Όπως προαναφέραμε τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας είναι πολύ άκαμπτα με αποτέλεσμα τον περιορισμό της παραμόρφωσης και την μείωση της ευκαμψίας της πολυμερικής μήτρας. Η συγκέντρωση τάσεων είναι υπεύθυνη για τη θραύση των σύνθετων υλικών σε χαμηλές παραμορφώσεις. Καλύτερη πρόσφυση προκαλεί μεγαλύτερο περιορισμό παραμόρφωσης στο πολυμερές και η ολκιμότητα μειώνεται περαιτέρω.



Σχήμα 7.11: Μεταβολή της ολκιμότητας μετά την προσθήκη τροποποιητή στην ι.τ. Πτολεμαΐδας.



Σχήμα 7.12: Μεταβολή της ολκιμότητας μετά την προσθήκη τροποποιητή στην Ι.Τ. Μεγαλόπολης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΧΡΗΣΗ ΘΕΩΡΗΤΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΤΑΝΟΗΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

8.1 ΜΟΝΤΕΛΑ ΓΙΑ ΔΙΑΣΠΟΡΕΣ ΤΕΜΑΧΙΔΙΩΝ

Υπάρχουν αρκετά θεωρητικά μοντέλα που υπολογίζουν τις ιδιότητες των μιγμάτων και των συνθέτων υλικών ως συναρτήσεις των ιδιοτήτων των συστατικών τους και του κλάσματος όγκου τους. Τα μοντέλα αυτά έχουν δοκιμασθεί με επιτυχία σε μια μεγάλη γκάμα υλικών και αποτελούν πια σημαντικά εργαλεία για την κατανόηση της ελαστικότητας των σύνθετων υλικών. Τα μοντέλα αυτά βασίζονται σε συγκεκριμένες παραδοχές όσον αφορά τη δομή των μιγμάτων και τη δυνατότητα μεταφοράς τάσεων μέσω των διεπιφανειών. Η απόκλιση των προβλέψεων τους από συγκεκριμένες πειραματικές μετρήσεις συνήθως υποδεικνύουν ότι οι παραδοχές αυτές δεν ισχύουν για το συγκεκριμένο σύστημα. Έτσι οι αποκλίσεις αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να εξαχθούν συμπεράσματα ως προς τη δομή των σύνθετων υλικών, π.χ. για τη κατάσταση διασποράς των τεμαχιδίων στα συστήματα που μελετούνται στην παρούσα εργασία.

Από τις μηχανικές ιδιότητες για τις οποίες υπάρχουν μοντέλα για την περιγραφή τους, μόνο για το μέτρο ελαστικότητας υπάρχει αρκετή αξιοπιστία. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το μέτρο ελαστικότητας μετρείται σε πολύ χαμηλές παραμορφώσεις, στην γραμμική περιοχή των υλικών, μακριά από σύνθετες καταστάσεις όπως ανελαστικότητα ή πλαστικότητα. Αντίθετα οι παράμετροι που επηρεάζουν τις τελικές ιδιότητες όπως την

αντοχή ή την ανθεκτικότητα είναι πολλές και πολύπλοκες. Αξιόπιστα και εύχρηστα μοντέλα για αυτές τις ιδιότητες υπάρχουν μόνο για σχετικά απλά υλικά, αλλά όχι για πολυμερή ενισχυμένα με σωματίδια.

Παρακάτω γίνεται χρήση των μοντέλων των Halpin - Tsai και του Einstein για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας του πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας με ιπτάμενη τέφρα ως πληρωτικό υλικό και την εξαγωγή συμπερασμάτων για τις τιμές των ιδιοτήτων που μετρήθηκαν και για τη δομή του υλικού.

8.1.1 Η εξίσωση του Einstein ^[14, 15, 16]

Η απλούστερη εξίσωση που περιγράφει την αύξηση του μέτρου ελαστικότητας ενός υλικού με την προσθήκη σκληρών τεμαχιδίων είναι η εξίσωση του Einstein:

$$E_{comp} = E_m (1 + kf) \quad (8.1)$$

Στην εξίσωση αυτή όπου E_{comp} είναι το μέτρο ελαστικότητας του συνθέτου υλικού, E_m το μέτρο ελαστικότητας της μήτρας και f το κλάσμα όγκου της ενισχυτικής φάσης. Η εξίσωση 8.1 είχε αρχικά προταθεί (με $k = 2.5$) για να περιγράψει το ιξώδες μιγμάτων ρευστών. Ισχύει και για το μέτρο ελαστικότητας, όπου ο συντελεστής k εξαρτάται από το σχήμα της διεσπαρμένης σκληρής φάσης: Ο k λαμβάνει την ελάχιστη τιμή 2.5 για σφαιρικά τεμαχίδια, ενώ η τιμή αυτή αυξάνει όταν αυξάνει η ανισοτροπία των τεμαχιδίων (δηλαδή όταν τα τεμαχίδια γίνονται ίνες ή πλακίδια). Είναι χαρακτηριστικό ότι το μέτρο ελαστικότητας των τεμαχιδίων δεν εισέρχεται στη εξίσωση. Υποτίθεται ότι το μέσο ενίσχυσης έχει πολύ μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας από αυτό της μήτρας.

8.1.2 Το μοντέλο Halpin-Tsai ^[17]

Οι εξισώσεις Halpin-Tsai είναι μια σειρά από ημι-εμπειρικές σχέσεις οι οποίες εκφράζουν μια ιδιότητα του σύνθετου υλικού σε σχέση με τις ιδιότητες της μήτρας και του ενισχυτικού μέσου, μαζί με την περιεκτικότητα και την γεωμετρία του ενισχυτικού μέσου. Οι εξισώσεις έχουν σχεδιαστεί ώστε να δίνουν ακριβή αποτελέσματα για την ελαστικότητα και έχουν επαληθευτεί από πειραματικές μετρήσεις. Οι εξισώσεις αυτές λοιπόν λειτουργούν μεν καλά αλλά η παράμετρος ζ δεν έχει ούτε επιστημονική βάση ούτε

συνδέεται με το κάθε υλικό ή την γεωμετρία του. Οι Halpin και Tsai έδειξαν ότι μία ιδιότητα P_c του σύνθετου υλικού μπορεί να εκφραστεί σε σχέση με την αντίστοιχη ιδιότητα της μήτρας P_m και του ενισχυτικού μέσου P_f χρησιμοποιώντας τις παρακάτω εξισώσεις:

$$P_c = P_m \frac{1 + \zeta \eta f}{1 - \eta f} \quad \text{όπου} \quad \eta = \frac{\frac{P_f}{P_m} - 1}{\frac{P_f}{P_m} + \zeta} \quad (8.2)$$

Η παράμετρος ζ χρησιμοποιείται για να περιγράψει την επίδραση της γεωμετρίας του ενισχυτικού μέσου σε μια συγκεκριμένη ιδιότητα. Αυτή η παράμετρος είναι διαφορετική για διαφορετικές ιδιότητες στο ίδιο σύνθετο υλικό. Στον Πίνακα 8.1 συνοψίζεται αυτή η παράμετρος για μερικές τυπικές γεωμετρίες.

Πίνακας 8.1: ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ ζ ΓΙΑ ΜΕΡΙΚΕΣ ΤΥΠΙΚΕΣ ΓΕΩΜΕΤΡΙΕΣ ^[17]

Geometry	E_x	E_y	ν	G
Aligned continuous fibres	$fE_f + (1-f)E_m$	$\frac{E_f E_m}{fE_m + (1-f)E_f}$ or $\zeta = 2 + 40f^{10}$	$f\nu_f + (1-f)\nu_m$	$\zeta = 1 + 40f^{10}$ or $G_m \left(\frac{G_f(1+f) + G_m(1-f)}{G_m(1+f) + G_f(1-f)} \right)$
Spherical particles	$\zeta = 2 + 40f^{10}$	$\zeta = 2 + 40f^{10}$	$f\nu_f + (1-f)\nu_m$	$\zeta = 1 + 40f^{10}$
Oriented short fibres	$l < l_c \quad E_m \left(1 - f \left(1 - \frac{l}{2d} \right) \right)$ $l \geq l_c \quad fE_f \left(1 - \frac{l_c}{2l} \right) + (1-f)E_m$	$\zeta = 2 + 40f^{10}$	$f\nu_f + (1-f)\nu_m$	$\zeta = 1 + 40f^{10}$
Oriented plates	$\zeta = 2 \left(\frac{l}{t} \right) + 40f^{10}$	$\zeta = 2 \left(\frac{w}{t} \right) + 40f^{10}$	$f\nu_f + (1-f)\nu_m$	$\zeta = \left(\frac{l+w}{2t} \right)^{1.73} + 40f^{10}$
Oriented whiskers	$\zeta = 2 \left(\frac{l}{d} \right) + 40f^{10}$	$\zeta = 2 + 40f^{10}$	$f\nu_f + (1-f)\nu_m$	$\zeta = \left(\frac{l}{d} \right)^{1.73} + 40f^{10}$

Οι εξισώσεις δεν έχουν ισχύ για κλάσματα μεγαλύτερα από $f=0.9$ διότι τέτοια κλάσματα όγκου ενισχυτικού μέσου είναι γεωμετρικά αδύνατα.

8.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Όλα τα θεωρητικά μοντέλα χρειάζονται τα κλάσματα όγκου των συστατικών, ενώ στις πειραματικές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν τα κλάσματα βάρους, για ευκολία. Έτσι πρώτα έπρεπε να γίνει μετατροπή της % κατά βάρος περιεκτικότητας της ιπτάμενης τέφρας σε κλάσμα όγκου:

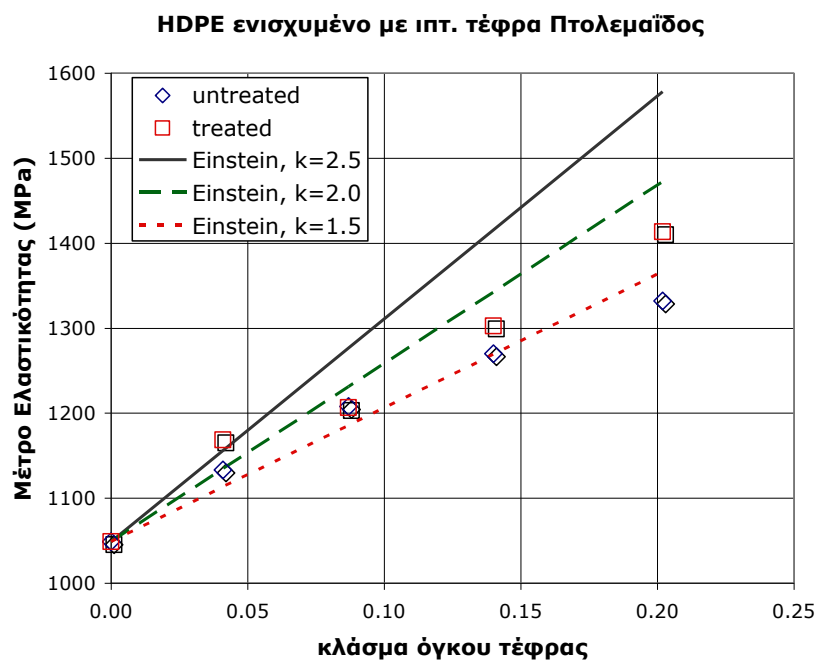
$$f = \frac{\frac{wt}{d_f}}{\frac{wt}{d_f} + \frac{(100 - wt)}{d_m}} \quad (8.3)$$

όπου wt είναι η % κατά βάρος περιεκτικότητα, $d_f = 2.5 \text{ g/cm}^3$ είναι η πυκνότητα των τεμαχιδίων της ιπτάμενης τέφρας και $d_m = 0.95 \text{ g/cm}^3$ είναι η πυκνότητα του HDPE σε θερμοκρασία δωματίου.

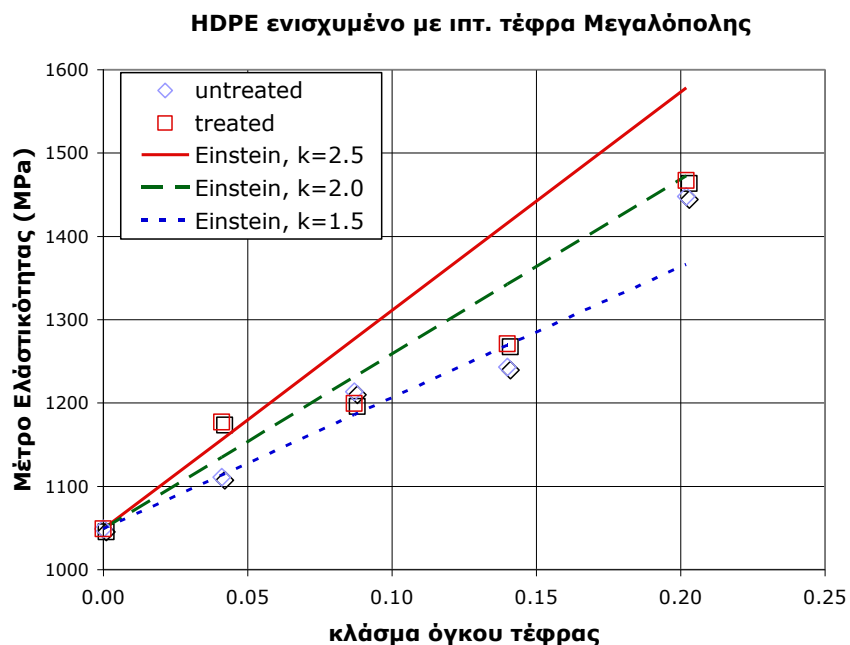
8.2.1 Η εξίσωση του Einstein

Τα αποτελέσματα της εξίσωσης του Einstein συγκρίνονται με τα δείγματα που μετρήθηκαν στα Σχήματα 8.1 και 8.2. Είναι προφανές ότι οι καμπύλες υπερεκτιμούν το μέτρο ελαστικότητας όταν χρησιμοποιείται η τιμή της παραμέτρου $k = 2.5$, όπως προβλέπει το μοντέλο για ισότροπα τεμαχίδια. Πιο σωστές εκτιμήσεις, τουλάχιστον σε πολύ μικρά κλάσματα όγκου γίνονται όταν $k = 2$, ενώ για $k = 1.5$ οι εκτιμήσεις ταιριάζουν με τις πειραματικές μετρήσεις σε όλο το φάσμα της σύστασης που μετρήθηκε.

Η μικρότερη τιμή της παραμέτρου k που χρειάζεται να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της εξάρτησης του μέτρου ελαστικότητας από το ποσοστό της ενίσχυσης δεν μπορεί να δικαιολογηθεί από σχήμα των τεμαχιδίων, καθώς το k αυξάνει (αντί να μειώνεται) όταν το σχήμα γίνεται ανισότροπο. Ο πιο πιθανός λόγος για τη χαμηλή τιμή του k είναι η ατελής διασπορά των τεμαχιδίων στο πολυμερές. Η ανάμειξη με τον εκβολέα δεν είναι επαρκής. Απαιτείται πιο έντονη ανάμειξη για την δημιουργία υψηλότερων τάσεων. Είναι πολύ πιθανό ότι τα συσσωματώματα δεν έχουν διασπασθεί στο υλικό και μπορεί να περιέχουν εγκλωβισμένο αέρα ή και προσροφημένο νερό (υψηλή περιεκτικότητα σε CaO). Σε αυτή την περίπτωση το μέτρο ελαστικότητας των συσσωματωμάτων δεν είναι αρκετά υψηλότερο από αυτό της μήτρας και το μοντέλο δεν δίνει ακριβή αποτελέσματα.



Σχήμα 8.1: Οι εκτιμήσεις της εξίσωσης του Einstein (8.1) για την ενίσχυση του HDPE με ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας. Τα σημεία αντιστοιχούν στις πειραματικές τιμές ενώ οι γραμμές στο μοντέλο του Einstein.



Σχήμα 8.2: Οι εκτιμήσεις της εξίσωσης του Einstein (8.1) για την ενίσχυση του HDPE με ιπτάμενη τέφρα Μεγαλόπολης. Τα σημεία αντιστοιχούν στις πειραματικές τιμές ενώ οι γραμμές στο μοντέλο του Einstein.

8.2.2 Το μοντέλο Halpin-Tsai

Οι εξισώσεις Halpin-Tsai για τον θεωρητικό υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας είναι οι εξής:

$$E_c = E_m \frac{1 + \zeta \eta f}{1 - \eta f} \quad \text{όπου} \quad \eta = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + \zeta} \quad (8.4)$$

όπου E_c το μέτρο ελαστικότητας του τελικού προϊόντος, E_m το μέτρο ελαστικότητας του HDPE, E_f το μέτρο ελαστικότητας της ιπτάμενης τέφρας και f το κλάσμα όγκου της ιπτάμενης τέφρας. Θεωρώντας ότι η ιπτάμενη τέφρα αποτελείται από σφαιρικά τεμαχίδια, η παράμετρος ζ ορίζεται από τον Πίνακα 8.1 ως εξής:

$$\zeta = 2 + 40 f^{10} \quad (8.5)$$

Στον Πίνακα 8.2 φαίνονται τα αποτελέσματα από τους υπολογισμούς αυτούς.

Πίνακας 8.2: ΚΛΑΣΜΑΤΑ ΟΓΚΟΥ ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ ζ

wt (%)	f	ζ
10	0.041	2.000
20	0.087	2.000
30	0.140	2.000
40	0.202	2.000

Για την εφαρμογή των εξισώσεων του μοντέλου των Halpin - Tsai είναι απαραίτητη η γνώση των τιμών του μέτρου ελαστικότητας E_f των ιπτάμενων τεφρών Πτολεμαΐδας και Μεγαλόπολης. Η τιμή του μέτρου ελαστικότητας των τεμαχιδίων της ιπτάμενης τέφρας δεν είναι γνωστή ούτε μπορούμε να τη μετρήσουμε. Η τέφρα αποτελείται από διάφορα κρυσταλλικά ορυκτά οξείδια (βλ. Πίνακα 1.1). Αν και οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας αυτών των οξειδίων είναι γνωστές, τουλάχιστον όταν τα οξείδια χρησιμοποιούνται από μόνα τους μετά από πυροσυσσωμάτωση ως κεραμικά υλικά, η χρήση αυτών των τιμών ή

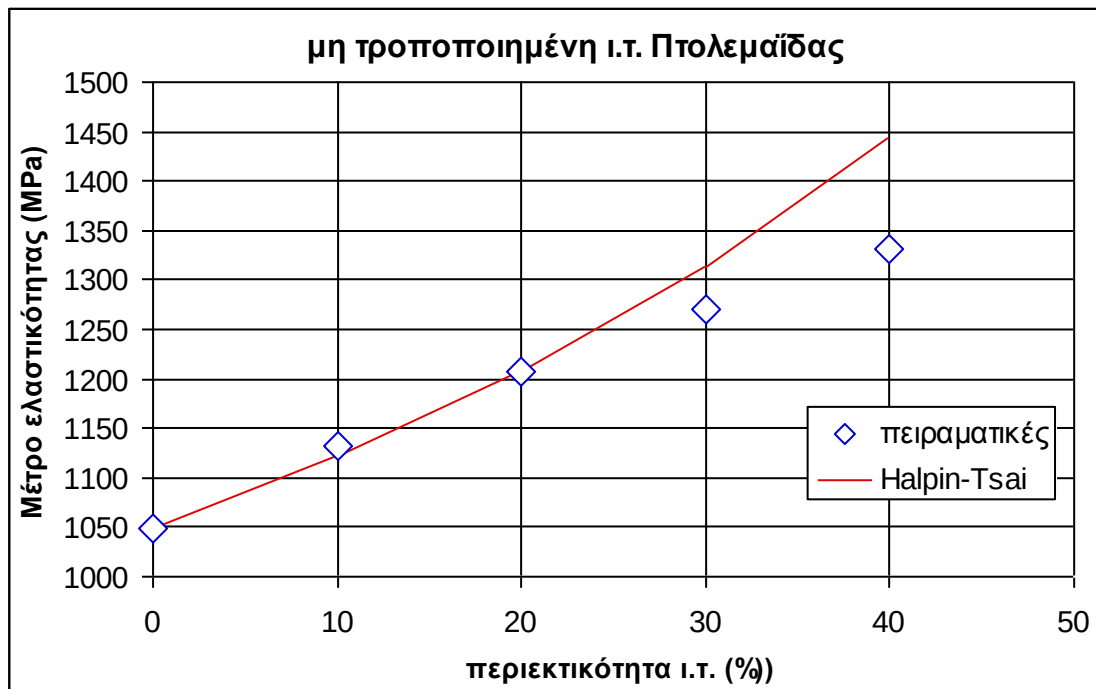
ενός ζυγισμένου μέσου όρου για τη συνεισφορά της ιπτάμενης τέφρας στην εξίσωση 8.4 δεν είναι σωστή. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης χρησιμοποιώντας την εξίσωση του Einstein έδειξε ήδη ότι η πραγματική ακαμψία των διεσπαρμένων τεμαχιδίων της τέφρας είναι πολύ χαμηλότερη από ότι θα περιμέναμε από ένα κεραμικό υλικό.

Ο υπολογισμός των μέτρων ελαστικότητας E_f των ιπτάμενων τεφρών Πτολεμαΐδας και Μεγαλόπολης που ήταν απαραίτητα για την επίλυση των εξισώσεων 8.4 έγινε θεωρώντας τις τιμές από τα πειραματικά αποτελέσματα των Πινάκων 7.1 και 7.2, για τις ιπτάμενες τέφρες Πτολεμαΐδας και Μεγαλόπολης αντίστοιχα, σε περιεκτικότητα 20 % ως τιμές αναφοράς: $E_{c[\text{Πτολεμαΐδας}]} = 1208 \text{ MPa}$ και $E_{c[\text{Μεγαλόπολης}]} = 1213 \text{ MPa}$. Με αντικατάσταση στις εξισώσεις 8.4, καθώς και για $E_m = 1121 \text{ MPa}$, $f = 0.087$ και $\zeta = 2.0$ υπολογίστηκαν τα μέτρα ελαστικότητας για τις δύο τέφρες. Οι τιμές που βρέθηκαν ήταν $E_{f[\text{Πτολεμαΐδας}]} = 4.9 \text{ GPa}$ και $E_{f[\text{Μεγαλόπολης}]} = 5.3 \text{ GPa}$. Ενδεικτικά αναφέρουμε για σύγκριση, ότι η καθαρή αλούμινα (Al_2O_3) και το άμορφο γυαλί (SiO_2), στοιχεία που μαζί αποτελούν περίπου το 50 - 60 % w/w των τεμαχιδίων της τέφρας που χρησιμοποιήθηκε εδώ (Πίνακας 6.2), έχουν, από μόνα τους, μέτρο ελαστικότητας 380 και 70 GPa, αντίστοιχα.

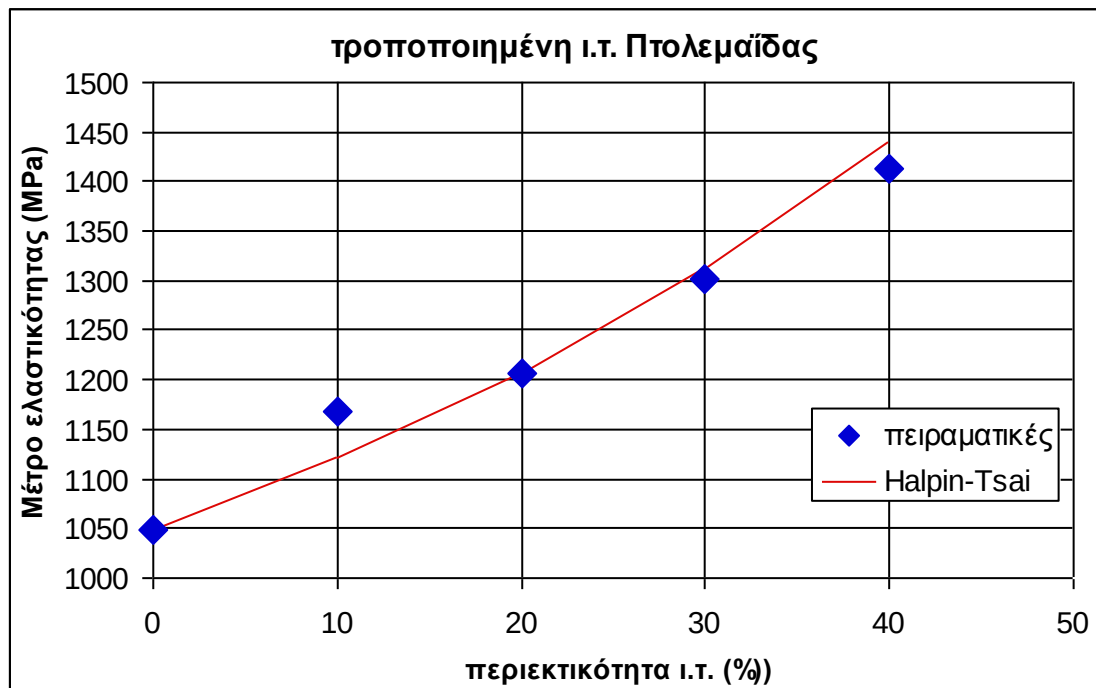
Οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας που υπολογίστηκαν από την εξίσωση 8.4, καθώς και οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές για τις ιπτάμενες τέφρες Πτολεμαΐδας και Μεγαλόπολης, φαίνονται στον Πίνακα 8.3, και στα Σχήματα 8.3 και 8.4 αντίστοιχα. Αν και οι υπολογισμοί έγιναν με βάση τα κλάσματα όγκου, τα διαγράμματα αυτά σχεδιάστηκαν με βάση τα κλάσματα βάρους για να είναι πιο εύκολη η σύγκριση με τα διαγράμματα στο κεφάλαιο 7.

Πίνακας 8.3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΘΕΩΡΗΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΜΕΤΡΟΥ
ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

wt(%)	ι.τ. Πτολεμαΐδας		ι.τ. Μεγαλόπολης	
	$E_c \text{ (MPa)}$		$E_c \text{ (MPa)}$	
	Πειραματικές	Halpin-Tsai	Πειραματικές	Halpin-Tsai
10	1133	1177	1111	1180
20	1208	1208	1213	1213
30	1270	1243	1243	1253
40	1332	1286	1448	1300

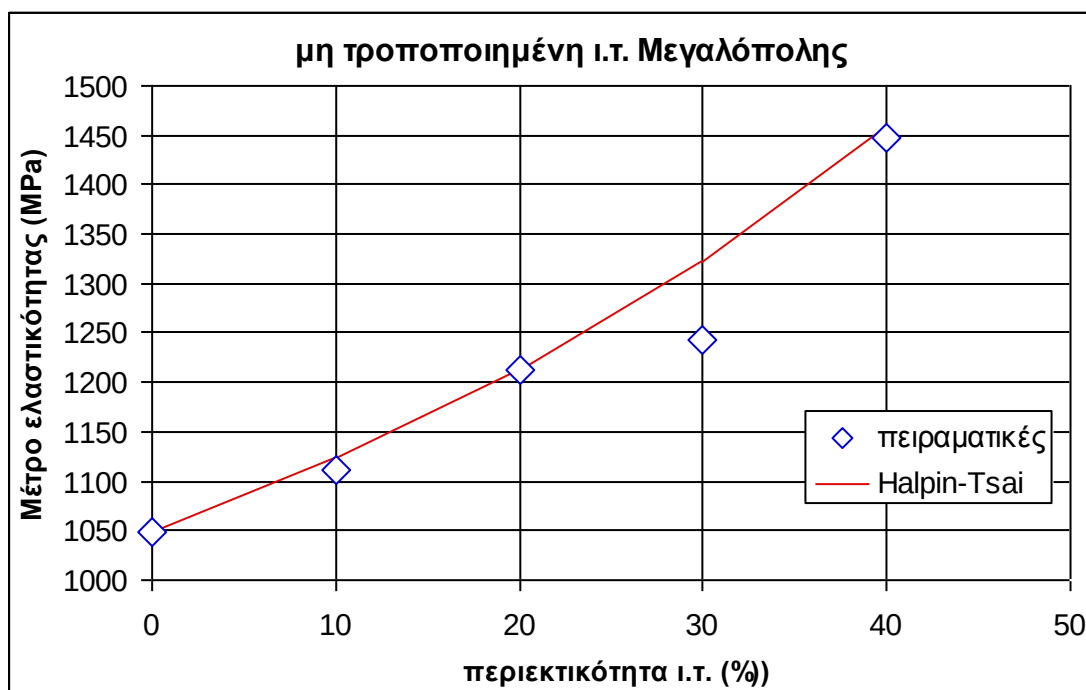


(α)

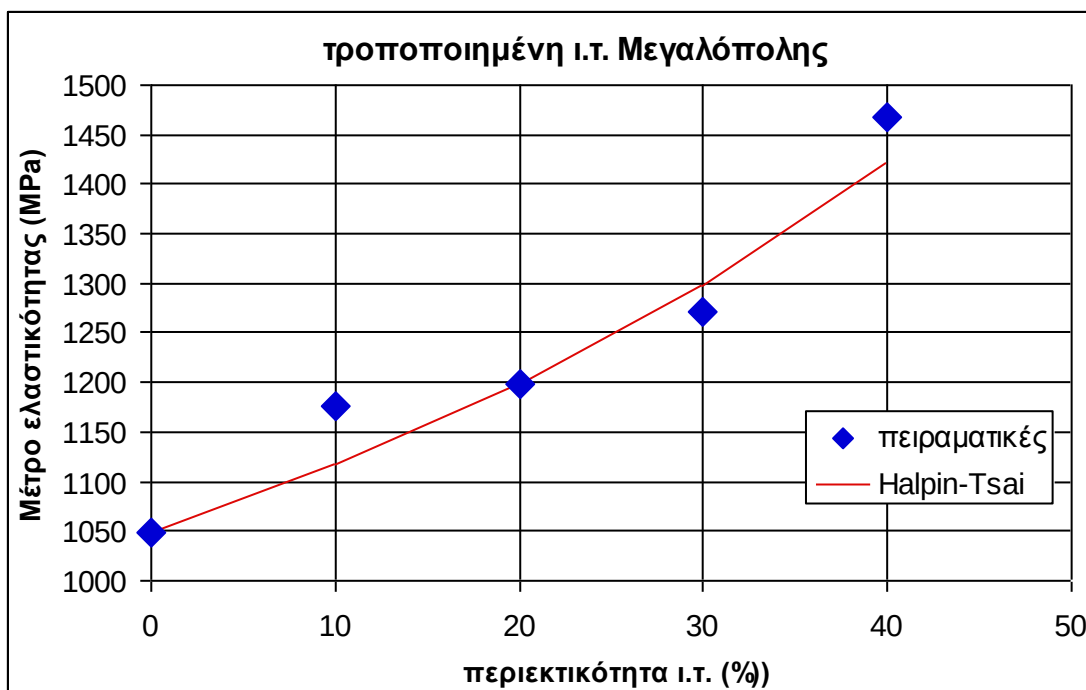


(β)

Σχήμα 8.3: Πειραματικές και θεωρητικές τιμές του μέτρου ελαστικότητας ως προς την περιεκτικότητα σε ι.τ. Πτολεμαΐδας. (α) Μη τροποποιημένη. (β) Τροποποιημένη. Τα σημεία αντιστοιχούν στις πειραματικές τιμές ενώ οι γραμμές στο μοντέλο Halpin-Tsai.



(α)



(β)

Σχήμα 8.4: Πειραματικές και θεωρητικές τιμές του μέτρου ελαστικότητας ως προς την περιεκτικότητα σε ι.τ. Μεγαλόπολης. (α) Μη τροποποιημένη. (β) Τροποποιημένη. Τα σημεία αντιστοιχούν στις πειραματικές τιμές ενώ οι γραμμές στο μοντέλο Halpin-Tsai.

Από τα Σχήματα 8.3 και 8.4 παρατηρείται ότι η αύξηση του μέτρου ελαστικότητας που δείχνουν τα πειραματικά αποτελέσματα ακολουθείται σχετικά πιστά και από τις προβλέψεις του μοντέλου. Η απόκλιση μεταξύ των πειραματικών τιμών και των θεωρητικών είναι μικρή. Η απόκλιση για τα δείγματα με ι.τ. Πτολεμαΐδας αυξάνει με τη περιεκτικότητα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.3, και γίνεται σημαντική σε περιεκτικότητα ≥ 40 % w/w. Το μοντέλο υπερεκτιμά τότε τα πειραματικά αποτελέσματα. Ένας πιθανός λόγος είναι η σχετικά μεγάλη περιεκτικότητα της τέφρας αυτής σε CaO που μειώνει την ακαμψία της ενισχυτικής φάσης ή αυξάνει τη πιθανότητα μη διασπασμένων συσσωματωμάτων. Όταν αυτή η τέφρα τροποποιείται με σιλάνιο, τότε η απόκλιση ελαττώνεται, κάτι που υπονοεί πιθανά καλύτερη διασπορά των τεμαχιδίων.

Στο σύνθετο υλικό που περιέχει την τέφρα από τον ΑΗΣ Μεγαλόπολης δεν παρουσιάζεται τέτοια απόκλιση μεταξύ των πειραματικών και των θεωρητικών αποτελεσμάτων. Επίσης στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχει σημαντική αλλαγή μετά την συμβατοποίηση της ενισχυτικής φάσης.

Οι παραπάνω θεωρητικοί υπολογισμοί επιβεβαιώνουν τα πειραματικά αποτελέσματα του Κεφαλαίου 7. Εκεί αναφέραμε ότι το μέτρο ελαστικότητας εξαρτάται έντονα από την περιεκτικότητα σε ιπτάμενη τέφρα, αφού τα σωματίδια της τέφρας εμποδίζουν την ικανότητα παραμόρφωσης της πολυμερικής μήτρας στην ελαστική περιοχή. Έτσι αύξηση της περιεκτικότητας σε ιπτάμενη τέφρα συνεπάγεται μεγαλύτερο περιορισμό της παραμόρφωσης του πολυαιθυλενίου, άρα και υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας.

8.2.3 Αποκλίσεις από τη θεωρία

Στους παραπάνω υπολογισμούς είχε γίνει χρήση της εξίσωσης 8.5 για τον υπολογισμό του ζ , υποθέτοντας ότι τα σωματίδια της τέφρας ήταν σφαιρικά. Αν χαλαρώσουμε αυτόν τον περιορισμό μπορούμε να ταιριάξουμε τα πειραματικά δεδομένα με την εξίσωση 8.4, να υπολογίσουμε την τιμή της παραμέτρου ζ για κάθε δείγμα και να τη συγκρίνουμε με τον Πίνακα 8.1. Στους υπολογισμούς αυτούς χρησιμοποιήθηκε το μέτρο ελαστικότητας της τέφρας που υπολογίσθηκε προηγουμένως από τα δείγματα αναφοράς με 20 % κ.β. τέφρα.

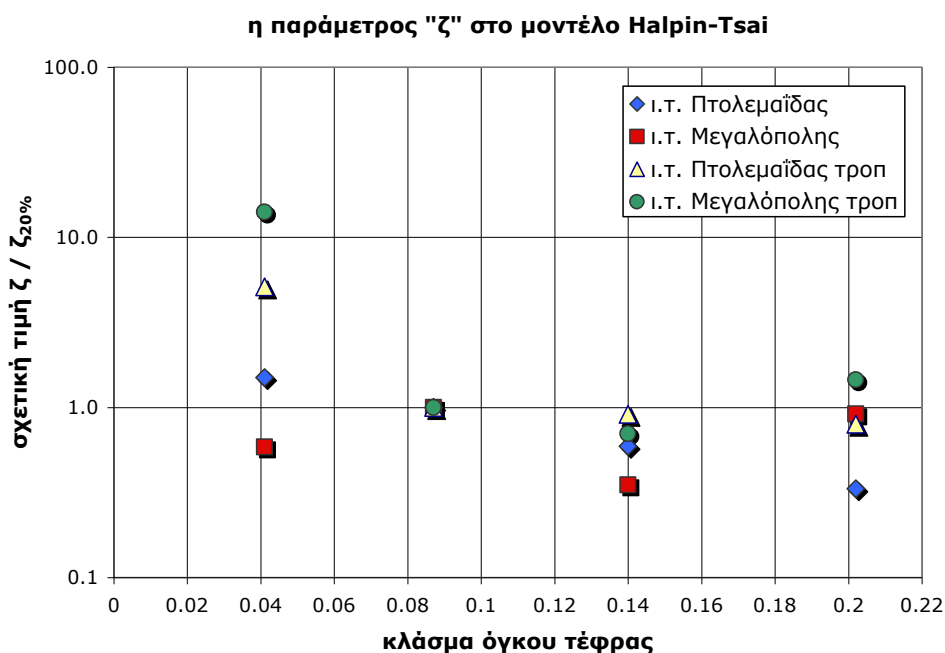
Οι τιμές του ζ που υπολογίζονται με αυτόν τον τρόπο έχουν νόημα μόνο σχετικά με την τιμή του στα δείγματα αναφοράς. Το Σχήμα 8.5 δείχνει αυτές τις σχετικές τιμές, $\zeta/\zeta_{20\%}$

για όλα τα δείγματα. Είναι προφανές ότι η τιμή της παραμέτρου ζ αλλάζει με το κλάσμα όγκου, f , της ενισχυτικής φάσης. Στο Σχήμα 8.5 το ζ μειώνεται με το f για χαμηλά έως ενδιάμεσα κλάσματα και φαίνεται ότι αυξάνει ξανά σε μεγαλύτερα κλάσματα. Οι αλλαγές αυτές υποδεικνύουν αντίστοιχες αλλαγές στη δομή (ποιότητα διασποράς, σχήμα και μέγεθος συσσωματωμάτων) του σύνθετου υλικού. Οι αλλαγές αυτές αναλύονται επίσης παρακάτω.

Ένας εναλλακτικός τρόπος για την εξέταση της απόκλισης των πειραματικών δεδομένων από τις θεωρητικές προσδοκίες είναι να θεωρήσουμε ότι η πραγματική τιμή του μέτρου ελαστικότητας της ενίσχυσης δεν είναι σταθερή σε όλα τα δείγματα της κάθε τέφρας, αλλά αλλάζει για κάθε σύσταση, ως αποτέλεσμα της ανεπαρκούς διασποράς.

Η ποιότητα της διασποράς στον αναμείκτη εξαρτάται από το ποσοστό της διασπειρόμενης φάσης με δύο αλληλοσυγκρουόμενους, τρόπους. Όταν αυξάνει το κλάσμα όγκου της διεσπαρμένης φάσης, τότε:

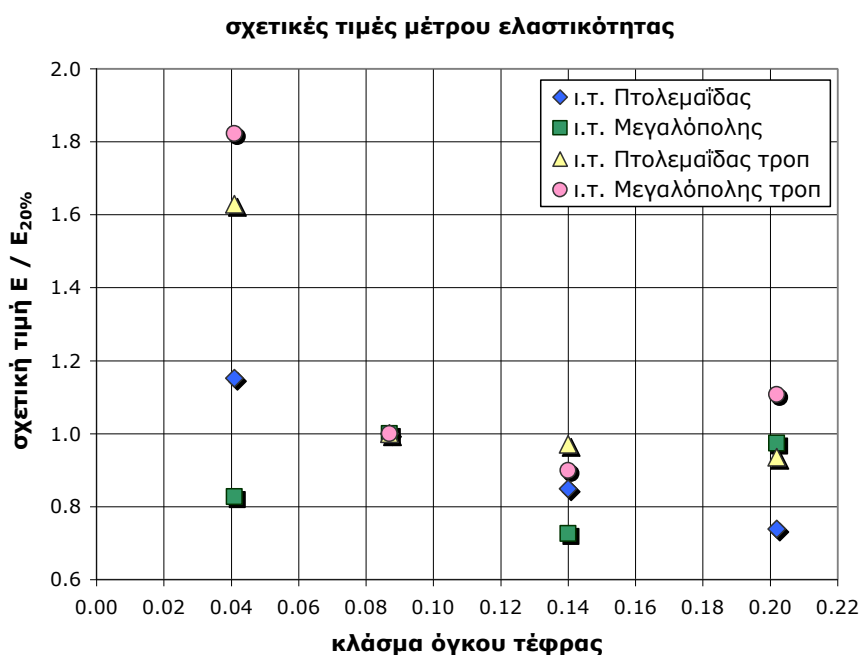
1. Αυξάνεται το ιξώδες του μίγματος κατά την ανάμιξη. Έτσι αυξάνονται οι τάσεις ροής μέσα στον αναμείκτη που χρησιμεύουν στη διάσπαση των συσσωματωμάτων.
2. Αυξάνεται η πιθανότητα πρόσκρουσης των τεμαχιδίων μεταξύ τους και η πιθανότητα σύμφυσης.



Σχήμα 8.5: Οι τιμές της παραμέτρου ζ όπως υπολογίζονται από τα πειραματικά δεδομένα και την εξίσωση 8.4 για όλα τα δείγματα.

Υποθέτοντας σφαιρικά (περίπου) συσσωματώματα ($\zeta=2$) με μεταβαλλόμενες διαστάσεις και ακαμψία, υπολογίζουμε το μέτρο ελαστικότητας τους για κάθε δείγμα. Το Σχήμα 8.6 παρουσιάζει τις σχετικές τιμές, κανονικοποιημένες ως προς τις τιμές για τα δείγματα με 20% κ.β. τέφρα, ως συνάρτηση της σύστασης των μιγμάτων.

Με εξαίρεση τα δείγματα με τροποποιημένη τέφρα Μεγαλόπολης, το μέτρο ελαστικότητας της διεσπαρμένης φάσης, E_{eff} μειώνεται όταν αυξάνεται το ποσοστό αυτής της φάσης στο μίγμα. Αν και η διασπορά των αποτελεσμάτων είναι αρκετά μεγάλη, φαίνεται ότι υπάρχει μια τάση αυτή η μείωση να αναστρέφεται σε μεγάλα κλάσματα όγκου. Η παρατήρηση αυτή υποδεικνύει ότι σε μεγαλύτερα κλάσματα όγκου επέρχεται σχετική βελτίωση της ποιότητας διασποράς, καθώς το ιξώδες του υλικού αυξάνεται ταχύτερα και οι τάσεις ροής γίνονται επαρκείς για τη πληρέστερη διάσπαση των συσσωματωμάτων.



Σχήμα 8.6: Σχετικές τιμές του μέτρου ελαστικότητας των συσσωματωμάτων της τέφρας στα διάφορα δείγματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ & ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

9.1 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Παρακάτω ακολουθεί η ανάλυση των αποτελεσμάτων και παρατίθενται μερικές σκέψεις πάνω σ' αυτά.

- Η προσθήκη ιπτάμενης τέφρας στο πολυαιθυλένιο επιδρά σημαντικά στο μέτρο ελαστικότητας του σύνθετου υλικού. Συγκεκριμένα αύξηση της περιεκτικότητας σε ιπτάμενη τέφρα προκαλεί αύξηση του μέτρου ελαστικότητας. Η αύξηση παρατηρείται τόσο για την ι.τ. Πτολεμαΐδας όσο και για την ι.τ. Μεγαλόπολης.
- Τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας εμποδίζουν την ικανότητα παραμόρφωσης της πολυμερικής μήτρας στην ελαστική περιοχή. Έτσι αύξηση της περιεκτικότητας σε ιπτάμενη τέφρα συνεπάγεται μεγαλύτερος περιορισμός παραμόρφωσης του πολυαιθυλενίου, άρα και υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας.
- Η ανθεκτικότητα του σύνθετου υλικού μειώνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ιπτάμενη τέφρα. Η μείωση της ανθεκτικότητας οφείλεται στην ασθενή διεπιφανειακή πρόσφυση μεταξύ της ιπτάμενης τέφρας και του πολυαιθυλενίου. Η ενέργεια που απαιτείται για την θραύση είναι πολύ μικρή εξαιτίας αυτής της

ασυμβατότητας. Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε ιπτάμενη τέφρα τόσο μειώνεται η ενέργεια που απαιτείται, άρα και η ανθεκτικότητα.

- Η αύξηση της περιεκτικότητας σε ιπτάμενη τέφρα οδηγεί στην μείωση της αντοχής σε εφελκυσμό και της μέγιστης παραμόρφωσης. Η μείωση αυτή οφείλεται στην κακή πρόσφυση μήτρας-πληρωτικού υλικού και στην κακή μεταφορά των τάσεων μέσω της διεπιφάνειας πολυαιθυλενίου-ιπτάμενης τέφρας. Έτσι δημιουργείται συγκέντρωση τάσεων στην διεπιφάνεια και επομένως ρωγμές γύρω από τα σωματίδιά της.
- Τα σωματίδια της ιπτάμενης τέφρας είναι πολύ άκαμπτα με αποτέλεσμα την μείωση της ευκαμψίας της πολυμερικής μήτρας. Η συγκέντρωση τάσεων είναι υπεύθυνη για τη θραύση των σύνθετων υλικών σε χαμηλές παραμορφώσεις. Τα σκληρά σωματίδια ενεργούν ως πυρήνες για την εκκίνηση της διάδοσης ρωγμών.
- Το μέτρο ελαστικότητας των σύνθετων υλικών με τροποποιημένη ιπτάμενη τέφρα αυξάνεται σε σύγκριση με αυτό των σύνθετων υλικών με μη τροποποιημένη. Η καλύτερη πρόσφυση μεταξύ πολυαιθυλενίου και επιφανειακά τροποποιημένης με σιλάνιο ιπτάμενης τέφρας, εμποδίζει περισσότερο την παραμόρφωση του πολυμερούς, επομένως αυξάνεται περαιτέρω το μέτρο ελαστικότητας του σύνθετου υλικού.
- Η τροποποίηση της τέφρας δημιουργεί μια τάση για αύξηση της ανθεκτικότητας των σύνθετων υλικών σε σύγκριση με αυτά με μη τροποποιημένη τέφρα. Το σιλάνιο ως επιφανειακός τροποποιητής, επιτυγχάνει καλύτερη πρόσφυση της ιπτάμενης τέφρας στο πολυαιθυλένιο με αποτέλεσμα την αύξηση της αντοχής της διεπιφάνειας. Επομένως απαιτείται περισσότερη ενέργεια για την θραύση των σύνθετων υλικών με επιφανειακά τροποποιημένη ιπτάμενη τέφρα.
- Η τροποποίηση της ιπτάμενης τέφρας με σιλάνιο οδηγεί σε μία τάση για αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό των σύνθετων υλικών. Η τάση αυτή μπορεί να εξηγηθεί από την καλύτερη πρόσφυση μεταξύ μήτρας-πληρωτικού υλικού. Χωρίς τον επιφανειακό τροποποιητή ο μόνος μηχανισμός πρόσφυσης είναι η διάχυση. Η τροποποίηση με σιλάνιο οδηγεί στον σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών και δεσμών

υδρογόνου μεταξύ των ομάδων υδροξυλίου των πληρωτικών σωματιδίων και των πολυσιλοξανίων που σχηματίζονται από την υδρόλυση των σιλανίων. Έτσι η ιπτάμενη τέφρα αλληλεπιδρά καλύτερα με το πολυαιθυλένιο και γίνεται καλύτερη μεταφορά των τάσεων.

- Τα σύνθετα υλικά με τροποποιημένη ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζουν μειωμένη ολκιμότητα σε σύγκριση με τα σύνθετα υλικά με τη μη τροποποιημένη τέφρα. Και η μείωση αυτή εξηγείται από την καλύτερη προσκόλληση μήτρας-πληρωτικού υλικού. Η συγκέντρωση τάσεων είναι υπεύθυνη για τη θραύση των σύνθετων υλικών σε χαμηλές παραμορφώσεις. Καλύτερη πρόσφυση προκαλεί μεγαλύτερο περιορισμό παραμόρφωσης στο πολυμερές και η μέγιστη παραμόρφωση μειώνεται περαιτέρω.
- Από την σύγκριση των αποτελεσμάτων της εξίσωσης του Einstein με τα δείγματα που μετρήθηκαν, είναι προφανές ότι οι καμπύλες υπερεκτιμούν το μέτρο ελαστικότητας όταν χρησιμοποιείται η τιμή της παραμέτρου $k = 2.5$, όπως προβλέπει το μοντέλο για ισότροπα τεμαχίδια. Ποιο σωστές εκτιμήσεις, τουλάχιστον σε πολύ μικρά κλάσματα όγκου, γίνονται όταν $k = 2$, ενώ για $k = 1.5$ οι εκτιμήσεις ταιριάζουν με τις πειραματικές μετρήσεις σε όλο το φάσμα της σύστασης που μετρήθηκε.
- Η μικρότερη τιμή της παραμέτρου k του Einstein που χρειάζεται για την περιγραφή της εξάρτησης του μέτρου ελαστικότητας από το ποσοστό της ενίσχυσης δεν μπορεί να δικαιολογηθεί από σχήμα των τεμαχιδίων, καθώς το k αυξάνει (αντί να μειώνεται) όταν το σχήμα γίνεται ανισότροπο. Ο πιο πιθανός λόγος για τη χαμηλή αυτή τιμή είναι η ατελής διασπορά των τεμαχιδίων στο πολυμερές. Επιπλέον είναι πιθανό ότι τα συσσωματώματα δεν έχουν διασπασθεί στο υλικό και μπορεί να περιέχουν εγκλωβισμένο αέρα ή και προσροφημένο νερό, ιδίως στις τέφρες με υψηλή περιεκτικότητα σε CaO . Σε αυτή την περίπτωση το μέτρο ελαστικότητας των συσσωματωμάτων δεν είναι αρκετά υψηλότερο από αυτό της μήτρας και το μοντέλο δεν δίνει ακριβή αποτελέσματα.
- Τα αποτελέσματα της ανάλυσης χρησιμοποιώντας την εξίσωση του Einstein έδειξαν ότι η πραγματική ακαμψία των διεσπαρμένων τεμαχιδίων της τέφρας είναι πολύ

χαμηλότερη από ότι θα περιμέναμε από ένα κεραμικό υλικό αποτελούμενο από τα ίδια συστατικά.

- Η αύξηση του μέτρου ελαστικότητας που δείχνουν τα πειραματικά αποτελέσματα ακολουθείται σχετικά πιστά από τις προβλέψεις του μοντέλου Halpin-Tsai. Η απόκλιση για τα δείγματα με ι.τ. Πτολεμαΐδας αυξάνει με τη περιεκτικότητα και γίνεται σημαντική σε περιεκτικότητες ≥ 40 % w/w. Το μοντέλο υπερεκτιμά τότε τα πειραματικά αποτελέσματα. Ένας πιθανός λόγος είναι η σχετικά μεγάλη περιεκτικότητα της τέφρας αυτής σε CaO που μειώνει την ακαμψία της ενισχυτικής φάσης ή αυξάνει τη πιθανότητα μη διασπασμένων συσσωματωμάτων. Όταν αυτή η τέφρα τροποποιείται με σιλάνιο, τότε η απόκλιση ελαττώνεται, κάτι που υπονοεί πιθανά καλύτερη διασπορά των τεμαχιδίων.
- Στο σύνθετο υλικό που περιέχει την τέφρα από τον ΑΗΣ Μεγαλόπολης δεν παρουσιάζεται τέτοια απόκλιση μεταξύ των πειραματικών και των θεωρητικών αποτελεσμάτων. Στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχει σημαντική αλλαγή μετά την συμβατοποίηση της ενισχυτικής φάσης.
- Αίροντας την υπόθεση ότι τα σωματίδια της τέφρας είναι σφαιρικά και υπολογίζοντας την τιμή της παραμέτρου ζ για κάθε δείγμα, παρατηρήθηκε ότι η τιμή του ζ αλλάζει με το κλάσμα όγκου, f , της ενισχυτικής φάσης. Το ζ μειώνεται με το f για χαμηλά έως ενδιάμεσα κλάσματα και φαίνεται ότι αυξάνει ξανά σε μεγαλύτερα κλάσματα. Οι αλλαγές αυτές υποδεικνύουν αντίστοιχες αλλαγές στη δομή (ποιότητα διασποράς σωματιδίων, σχήμα και μέγεθος συσσωματωμάτων) του σύνθετου υλικού.
- Από την εφαρμογή του μοντέλου Halpin-Tsai για τον υπολογισμό του αποτελεσματικού μέτρου ελαστικότητας της διεσπαρμένης φάσης για κάθε δείγμα, E_{eff} , υποθέτοντας σφαιρικά (περίπου) συσσωματώματα ($\zeta=2$) με μεταβαλλόμενες διαστάσεις και ακαμψία, παρατηρήθηκε ότι το E_{eff} της διεσπαρμένης φάσης μειώνεται όταν αυξάνεται το ποσοστό αυτής της φάσης στο μίγμα. Εξάιρεση αποτελούν τα δείγματα με τροποποιημένη τέφρα Μεγαλόπολης.

- Αν και η διασπορά των αποτελεσμάτων είναι αρκετά μεγάλη, φαίνεται ότι υπάρχει μια τάση η μείωση του E_{eff} να αναστρέφεται σε μεγάλα κλάσματα όγκου. Η παρατήρηση αυτή υποδεικνύει ότι σε μεγαλύτερα κλάσματα όγκου επέρχεται σχετική βελτίωση της ποιότητας διασποράς, καθώς το ιξώδες του υλικού τότε αυξάνεται ταχύτερα και οι τάσεις ροής γίνονται επαρκείς για τη διάσπαση των συσσωματωμάτων.

9.2 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με την πειραματική διαδικασία που πραγματοποιήθηκε καθώς και με την ανάλυση και συζήτηση των αποτελεσμάτων που ακολούθησε, εξήχθησαν κάποια συμπεράσματα όσον αφορά την επίδραση της ιπτάμενης τέφρας ως πληρωτικό υλικό στις μηχανικές ιδιότητες του πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας. Επίσης εξήχθησαν σημαντικά συμπεράσματα και για την επίδραση ενός επιφανειακού τροποποιητή στην συμβατότητα της ιπτάμενης τέφρας και του πολυαιθυλενίου. Συγκεκριμένα:

- ❖ Η αύξηση της περιεκτικότητας σε ι.τ. προκαλεί αύξηση του μέτρου ελαστικότητας, ενώ η ανθεκτικότητα, η αντοχή σε εφελκυσμό και η ολκιμότητα μειώνονται .
- ❖ Το μέτρο ελαστικότητας των σύνθετων υλικών αυξάνεται περαιτέρω μετά από τροποποίηση της ι.τ. με σιλάνιο, ενώ δημιουργείται μια τάση για αύξηση της ανθεκτικότητας και της αντοχής σε εφελκυσμό και για περαιτέρω μείωση της ολκιμότητας
- ❖ Η εξίσωση του Einstein με $k = 2.5$ (ισότροπα τεμαχίδια) υπερεκτιμά το μέτρο ελαστικότητας. Η ανάγκη χρήσης χαμηλότερων τιμών ($k = 2$, ή $k = 1.5$) για την περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων πιθανώς οφείλεται στην ατελή διασπορά των τεμαχιδίων στο πολυμερές και στην ύπαρξη μαλακών συσσωματωμάτων αντί για τα πρωταρχικά τεμαχίδια.
- ❖ Η αύξηση του πειραματικού μέτρου ελαστικότητας ακολουθείται σχετικά πιστά από τις προβλέψεις του μοντέλου Halpin-Tsai. Και αυτό το μοντέλο, όμως, προβλέπει

την ύπαρξη μαλακών συσσωματωμάτων στο υλικό. Η κατάσταση είναι χειρότερη όταν υπάρχει μεγάλη περιεκτικότητα CaO στην τέφρα.

- ❖ Σε μεγαλύτερα κλάσματα όγκου ι.τ. επέρχεται σχετική βελτίωση της ποιότητας διασποράς, καθώς το ιξώδες του υλικού τότε αυξάνεται ταχύτερα και οι τάσεις ροής γίνονται επαρκείς για τη διάσπαση των συσσωματωμάτων.

9.3 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΒΕΛΤΙΩΣΗΣ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών ιπτάμενης τέφρας – πολυαιθυλενίου μπορεί να επιτευχθεί με τους ακόλουθους τρόπους:

1. *Βελτίωση του επιπέδου διασποράς των τεμαχιδίων και πληρέστερη διάσπαση των συσσωματωμάτων.*

Αυτό θα οδηγήσει σε διασπορά των πρωταρχικών σωματιδίων τα οποία έχουν αρκετά μικρές διαστάσεις και υψηλό (θεωρητικό) μέτρο ελαστικότητας. Τα δύο αυτά χαρακτηριστικά μπορούν να οδηγήσουν σε μεγάλη αύξηση του μέτρου ελαστικότητας.

Στο βαθμό που αυτό είναι οικονομικά εφικτό, βελτίωση της διασποράς των τεμαχιδίων στο αιώρημα μπορεί να επιτευχθεί με:

- ♦ Καλύτερη ανάμιξη σε αναμείκτη διασποράς έντονης ροής, ο οποίος να μπορεί να δημιουργεί υψηλότερες τάσεις ροής.
- ♦ Επιλογή πολυμερικής μήτρας με υψηλότερο ιξώδες.
- ♦ Καλύτερη λειοτρίβηση της τέφρας για το σπάσιμο των συσσωματωμάτων (όσο είναι αυτό εφικτό).
- ♦ Καλύτερη ξήρανση της τέφρας για την αποφυγή συσσωματωμάτων (όσο είναι αυτό εφικτό).
- ♦ Διαλογή των συστατικών της τέφρας (απομάκρυνση του CaO και χρήση των υπολοίπων). Στην πράξη αυτό σημαίνει την επιλογή κατάλληλων τεφρών με χαμηλή περιεκτικότητα σε CaO.

2. Βελτίωση της διεπιφάνειας πολυμερούς / τεμαχιδίων.

Αυτό θα οδηγήσει σε αυξημένη αντοχή και δυσθραυστότητα, αν και δεν θα μπορέσει να ξεπεράσει την δυσθραυστότητα της ήδη δύσθραυστης μήτρας πολυαιθυλενίου.

Η βελτίωση της πρόσφυσης πολυμερούς / τεμαχιδίων μπορεί να επιτευχθεί με:

- ◆ Επιλογή της πολυμερικής μήτρας.
- ◆ Επιλογή του κατάλληλου συμβατοποιητή ή συνδυασμό συμβατοποιητών για τα διάφορα συστατικά της τέφρας, ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο πολυμερές.
- ◆ Διαλογή των συστατικών της τέφρας (ή επιλογή τέφρας χαμηλής περιεκτικότητας σε CaO).

3. Επιλογή του υλικού της μήτρας

Σκληρά τεμαχίδια συνήθως μειώνουν την αντοχή μιας όλκιμης πολυμερικής μήτρας, ενώ αυξάνουν την δυσθραυστότητα μιας ψαθυρής μήτρας. Το αντίστροφο συνήθως ισχύει για το μέτρο ελαστικότητας.

9.4 ΠΙΘΑΝΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

Η επιλογή ενός υλικού για κάποια εφαρμογή καθορίζεται από τις ιδιότητες που απαιτεί η εφαρμογή για το υλικό. Η προσθήκη της τέφρας στο πολυαιθυλένιο, τουλάχιστον όπως έγινε στην παρούσα εργασία, αυξάνει το μέτρο ελαστικότητας του υλικού αλλά μειώνει την αντοχή και τη δυσθραυστότητά του. Έτσι αντικατάσταση του πολυαιθυλενίου από το ενισχυμένο με ιπτάμενη τέφρα πολυαιθυλένιο σε υφιστάμενες εφαρμογές δεν μπορεί να γίνει.

Ο συνδυασμός με ανακυκλωμένο πολυαιθυλένιο ή με μίγμα μη πλήρως διαχωρισμένων μετακαταλωτικών πλαστικών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή συνθετικού ξύλου. Πρόκειται για ένα φθηνό υλικό με πιθανή επιδότηση για την παρακράτηση της ιπτάμενης τέφρας. Άρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μεγαλύτερες ποσότητες σε εφαρμογές, όπου το βάρος δεν είναι πρόβλημα.

Άλλες εφαρμογές είναι αυτές στις οποίες χρειάζεται το αυξημένο μέτρο ελαστικότητας, ενώ η μειωμένη αντοχή δεν είναι σημαντικό μειονέκτημα. Επίσης για αυξημένη αντοχή σε φθορά και επιφανειακή σκληρότητα.

Με βάση αυτές τις σκέψεις προτείνονται παρακάτω κάποιες εφαρμογές για τα μίγματα ιπτάμενης τέφρας – πολυμερούς που μελετήθηκαν. Έτσι σύνθετα υλικά πολυαιθυλενίου υψηλής πυκνότητας με ιπτάμενη τέφρα ως πληρωτικό υλικό μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να κατασκευαστούν:

- Σωλήνες άρδευσης
- Πλαστικά μέρη αυτοκινήτου
- Δεξαμενές
- Πλαστικά καθίσματα
- Συνθετικό ξύλο
 - πασσαλάκια οδοποιίας
 - παγκάκια
 - αντιολισθητικά υπαίθρια δάπεδα
 - επιπλέοντες προβλήτες

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Τσαφάς Κ., (2008). Διερεύνηση σύνθεσης ανόργανων πολυμερών από ιπτάμενη τέφρα, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
2. Στιβανάκης Β., (2003). Έρευνα και ανάπτυξη νέων δομικών υλικών από στερεά παραπροϊόντα λιγνιτικής καύσης ενεργειακού κέντρου Μεγαλόπολης, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.
3. Σπηλιωτοπούλου Χ.Ν., (2002). Σύνθετα υλικά εποξειδικής ρητίνης με επιφανειακά κατεργασμένες αραμιδικές ίνες, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
4. Δούβης Θ., (1996). Μελέτη σύνθετων υβριδικών υλικών με τροποποιημένη ή μη διεπιφάνεια μήτρας ενισχύοντος μέσου, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
5. Atikler U., Basalp D. and Tihminlioglu F., (2006). Mechanical and morphological properties of recycled high-density polyethylene filled with calcium carbonate and fly ash, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, pp. 4460–4467.
6. Gaohui Wu, Jian Gu and Xiao Zhao, (2007). Preparation and dynamic mechanical properties of polyurethane-modified epoxy composites filled with functionalized fly ash particulates, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 105, pp. 1118–1126.
7. Μπέλτσιος Κ., (2003). Επιστήμη και τεχνολογία σύνθετων υλικών, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
8. Kishore, Kulkarni S.M., Sunil D. and Sharathchandra S., (2002). Effect of surface treatment on the impact behaviour of fly-ash filled polymer composites, *Polymer International*, Vol. 51, pp. 1378-1384.

9. Guhanathan S., Saroja Devi M. and Murugesan V., (2001). Effect of coupling agents on the mechanical properties of fly ash/polyester particulate composites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 82, pp. 1755–1760.
10. Σεραφείμ Σ., (2002). Κατανομή χρόνου παραμονής σε κοχλιωτό εκβολέα κατά την ανάμειξη προσθέτων σε τήγμα πολυμερούς, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
11. Ica Manas-Zloczower, Analysis of mixing in polymer processing equipment, Department of Macromolecular Science, Case Western Reserve University, Cleveland
12. Ανδρεόπουλου Α., (1983). Έρευνα και ανάπτυξη παραγωγής πολυαιθυλενίων με διασταυρούμενες συνδέσεις, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
13. Skodras G., Grammelis P., Kakaras E., Karangelos D., Anagnostakis M. and Hinis E., (2007). Quality characteristics of Greek fly ashes and potential uses, *Fuel Processing Technology*, Vol. 88, pp. 77–85.
14. Einstein A., (1905). Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen, *Annalen der Physik*, Vol 322, Issue 8, pp. 549-560.
15. Einstein A., (1906). Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen, *Annalen der Physik*, Vol 324, Issue 2, pp. 289-306.
16. Nielsen L.E., (1970). Generalized equation for the elastic modulus of composite materials, *Journal of Applied Physics*, Vol 41, Issue 11, pp. 4626-4627.
17. John Pilling, Σημειώσεις μαθήματος Composite Materials Design, University of Manchester, Dept. of Metallurgy, www.mse.mtu.edu/~drjohn/my4150/ht/ht.html