

University of Patras



Department of Mechanical and Aerospace Engineering

Laboratory of Applied Mechanics and Vibrations

Development of green composites with flax fibers and study of their fracture behavior.

Ανάπτυξη πράσινων σύνθετων υλικών με ίνες λιναριού και μελέτη της θραυστομηχανικής τους συμπεριφοράς.

Περίληψη Διπλωματικής Εργασίας

Kanellopoulos Ioannis

A.M.:1054469

Supervisor Professor: Kostopoulos Vasileios

Supervisor Researchers: Kostagiannakopoulou Christina, Pegkos Dimitrios



Keywords: Interlaminar fracture toughness, Natural fibers, Flax fibers, Biobased resins, Epoxy resin

Λέξεις κλειδιά: Διαστρωματική αντοχή σε θραύση, φυσικές ίνες, ίνες λιναριού, ρητίνες με συστατικά βιολογικής προέλευσης, Εποξειδική ρητίνη

Στο πρώτο κεφάλαιο της διπλωματικής εργασίας γίνεται μια εισαγωγή στα σύνθετα υλικά καθώς και μια αναφορά στην ιστορική τους εξέλιξη. Στο υποκεφάλαιο 1.1 δείχνεται με κατανοητό τρόπο το γεγονός ότι τα σύνθετα υλικά, αποτελούν έναν διεπιστημονικό τομέα, που συνδυάζονται αρκετοί τομείς όπως η χημεία, η φυσική, η βιολογία και φυσικά οι επιστήμες των μηχανικών. Γίνεται λόγος, μάλιστα για την ευρεία χρήση τους σε πληθώρα εφαρμογών όπως στην αυτοκινητοβιομηχανία και την αεροναυπηγική. Ακόμη, δίνεται ο ορισμός των συνθέτων υλικών, που σύμφωνα με τον οποίο τα σύνθετα υλικά είναι υλικά τα οποία αποτελούνται από δύο ή περισσότερα υλικά τα οποία είναι συνδεδεμένα με μακροσκοπικό ή μικροσκοπικό τρόπο, δημιουργώντας ένα πολυφασικό σύστημα που έχει διαφορετικές ιδιότητες από τα αρχικά υλικά. Επιπλέον γίνεται αναφορά για τα μέρη ενός συνθέτου (μήτρα, ενίσχυση) καθώς και τις λειτουργίες που επιτελούν. Συγκεκριμένα, η μήτρα έχει ως κύριο ρόλο να προστατεύει την ενίσχυση και να της μεταφέρει τα φορτία και η ενίσχυση αντίστοιχα δίνει την αντοχή και την δυσκαμψία που έχει ένα σύνθετο υλικό.

Στο υποκεφάλαιο 1.2 γίνεται μια αναδρομή στην ιστορία για την χρήση και την δημιουργία σύνθετων υλικών. Τα πρώτα σύνθετα υλικά δημιουργήθηκαν ήδη από την αρχαιότητα από τους Βαβυλώνιους γύρω στο 4000-2000 π.Χ., όπως μαρτυρεί και η Βίβλος. Μάλιστα, διάφοροι πολιτισμοί, όπως οι Αιγύπτιοι, οι Ασσύριοι και οι Έλληνες έκαναν χρήση των συνθέτων υλικών στην ναυπηγική. Ακόμη, εφαρμογές συνθέτων υλικών στον κατασκευαστικό τομέα έκαναν οι Αιγύπτιοι γύρω στο 1000 π.Χ., βάζοντας στάχτια στα τούβλα. Επιπλέον, γίνεται αναφορά για την χρήση των συνθέτων υλικών στην πολεμική τέχνη στην αρχαιότητα, που βρήκε εφαρμογές σε ασπίδες, ξίφη και τόξα. Επισημαίνεται ωστόσο, ότι η ανάπτυξη των συνθέτων υλικών δεν άλλαξε ιδιαίτερα από την αρχαιότητα μέχρι τον 19^ο αιώνα. Η πραγματική εξέλιξη δε των συνθέτων υλικών ξεκίνησε τον 20^ο αιώνα με την παράλληλη εξέλιξη των πολυμερών. Σημαντικός σταθμός στην ιστορία των συνθέτων, μπορεί να χαρακτηριστεί η δεκαετία του 1940, που η τεχνολογία των ενισχυμένων συνθέτων πέρασε από την έρευνα στην παραγωγή. Μάλιστα, σε αυτή την δεκαετία, εισήχθησαν στην ανερχόμενη τότε αυτοκινητοβιομηχανία δύο σημαντικές τεχνικές για την παραγωγή συνθέτων (compression molding of sheet molding και bulk molding compound). Στη δεκαετία του 1950, εξελίχθηκαν διάφορες άλλες τεχνικές δημιουργίας συνθέτων υλικών, ενώ το πρώτο αμάξι από πάνελ από ίνες γυαλιού και πολυεστέρα βγήκε στην παραγωγή. Στη δεκαετία του 1960, σημαντικό ιστορικό γεγονός αποτελεί η ανακάλυψη των ινών άνθρακα, ενώ την δεκαετία του 1970 η ανακάλυψη του κέβλαρ. Στη δεκαετία του 1990, έγινε ιδιαίτερα έρευνα στην ανάπτυξη υλικών με νανοσωματίδια, που έδιναν αυξημένη αντοχή και δυσθραυστότητα. Στη σύγχρονη εποχή πλέον, γίνεται αναφορά στο γεγονός της τεχνολογίας του 3D printing, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία πληθώρα αντικειμένων.

Στο υποκεφάλαιο 1.3 γίνονται διάφορες κατηγοριοποιήσεις των συνθέτων υλικών. Μια βασική κατηγοριοποίηση είναι αυτή ανάλογα με το υλικό της μήτρας που έχει χρησιμοποιηθεί. Διακρίνονται τα υλικά πολυμερικής, μεταλλικής και κεραμικής μήτρας. Τα υλικά πολυμερικής μήτρας μπορούν να δώσουν υλικά που

χαρακτηρίζονται για την υψηλή τους αντοχή, δυσκαμψία και δυσθραυστότητα, που όμως γενικά έχουν χαμηλή θερμική αντίσταση και μεγάλο συντελεστή θερμικής διαστολής. Αντίστοιχα, τα υλικά μεταλλικής μήτρας είναι υλικά, τα οποία χαρακτηρίζονται για την υψηλή θλιπτική τους αντοχή, μεγάλη ειδική αντοχή και ειδική δυσκαμψία. Ωστόσο, είναι υλικά τα οποία μπορούν να επεξεργαστούν δύσκολα και έχουν μεγάλη πυκνότητα, που οδηγούν σε κατασκευές μεγάλου κόστους και βάρους. Η τρίτη κατηγορία των υλικών με κεραμική μήτρα, δίνει υλικά με ιδιαίτερη αντοχή στην διάβρωση, υψηλή θλιπτική αντοχή και αντίσταση σε μεγάλες θερμοκρασίες. Μια άλλη κατηγοριοποίηση που γίνεται σε αυτό το κεφάλαιο είναι αυτή ανάλογα με τον τύπο της ενίσχυσης. Βασικές υποκατηγορίες αποτελούν τα κοκκώδη, τα ινώδη και τα πολύστρωτα σύνθετα υλικά. Στα κοκκώδη σύνθετα υλικά, η ενίσχυση είναι σε μορφή κόκκων, που το μέγεθος και το σχήμα τους επηρεάζουν τις ιδιότητες του υλικού. Στα ινώδη σύνθετα υλικά, η μήτρα ενισχύεται με ίνες τυχαίου ή μη προσανατολισμού κάποιου ισχυρότερου υλικού. Στα πολύστρωτα σύνθετα υλικά, τα υλικά τόσο η μήτρα όσο και η ενίσχυση έχουν την μορφή φύλλων. Ακόμη, γίνεται αναφορά σε διάφορες κατηγορίες ινών όπως γυαλιού, ίνες άνθρακα, πολυμερικές, μεταλλικές, κεραμικές και φυσικές ίνες.

Στο υποκεφάλαιο 1.4 γίνεται αναφορά στην διεπιφάνεια μήτρας-ίνας. Η διεπιφάνεια είναι το όριο μεταξύ των διαφορετικών φάσεων σε ένα σύνθετο, ενώ ο όρος ενδιάμεση φάση περιγράφει την περιοχή της διεπιφάνειας με κάποιο πάχος. Η ενδιάμεση φάση επηρεάζεται από ποικίλους παράγοντες όπως το μέγεθος των πολυμερικών αλυσίδων, την κινητικότητα των αλυσίδων και την αντοχή του διαμοριακού δεσμού μεταξύ μορίων ή ομάδα μορίων του ίδιου πολυμερούς ή μεταξύ μορίων του πολυμερούς και της ενίσχυσης. Παρόλο που καλύπτει μικρή περιοχή, παίζει σημαντικό ρόλο στις θερμομηχανικές, χημικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού. Ακόμη, είναι σημαντική διότι έχει το ρόλο της μεταφοράς φορτίου από τη μήτρα στην ενίσχυση, ενώ ρυθμίζει την δυσθραυστότητα του υλικού. Αδύναμη ενδιάμεση φάση, προκαλεί μειωμένη αντοχή και δυσκαμψία, ενώ δυνατή ενδιάμεση φάση προκαλεί το αντίθετο γεγονός.

Στο υποκεφάλαιο 1.4 γίνεται μια αναφορά στα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των συνθέτων υλικών. Μερικά πλεονεκτήματα που μπορούν να αποκτηθούν με την χρήση των συνθέτων υλικών είναι η αντοχή, η δυσκαμψία, η αντίσταση στην διάβρωση και στην φθορά, το μειωμένο κόστος και η αντοχή σε κόπωση. Επιπλέον πλεονεκτήματα των συνθέτων που μπορούν να προσφέρουν ως κατασκευαστικά μέρη είναι οι υψηλού επιπέδου μηχανικές ιδιότητες, η καλή αεροδυναμικότητα, το χαμηλό βάρος της κατασκευής και η υψηλή αντοχή σε πρόσκρουση. Παρόλ'αυτά, αναφέρονται και τα μειονεκτήματα των συνθέτων υλικών που μπορούν να προκύψουν. Κάποια από αυτά είναι ο σημαντικός ερπυσμός της μήτρας, η χαμηλή αντίσταση στη φθορά, η ευαισθησία σε ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες και το γεγονός ότι μετά από μια ρωγμή χάνεται η αντοχή τους κατευθείαν.

Στο κεφάλαιο 2 γίνεται μια αναφορά για την δημιουργία των πολυμερών, την ταξινόμηση τους σε διάφορες κατηγορίες, τις ιδιότητες τους και τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα τους. Στο υποκεφάλαιο 2.1 γίνεται αναφορά για την παραγωγή των πολυμερών. Δύο τρόποι σύνθεσης των πολυμερών, ο πολυμερισμός συμπύκνωσης και ο πολυμερισμός ανάπτυξης αλυσίδας επεξηγούνται αναλυτικά. Στον πολυμερισμό συμπύκνωσης, από την χημική αλληλεπίδραση κάποιων μονομερών, προκύπτουν κάποια олиγομερή, τα οποία με τη σειρά τους αντιδρούν μεταξύ τους, λόγω κάποιων ελεύθερων χαρακτηριστικών ομάδων. Με αυτό τον τρόπο πολυμερισμού, αλυσίδες μέτριου μοριακού βάρους μπορούν να δημιουργηθούν, διότι παρατηρείται μείωση των ελεύθερων χαρακτηριστικών ομάδων με την αύξηση του μοριακού βάρους. Κάποια σημαντικά χαρακτηριστικά αυτού του τύπου πολυμερισμού, μπορούν να θεωρηθούν ότι η δημιουργία των πολυμερικών αλυσίδων κρατάει αρκετό χρονικό διάστημα, συχνά από μερικές ώρες σε αρκετές μέρες. Ακόμη, λόγω ότι απαιτούνται υψηλά ποσά ενέργειας για τις χημικές αντιδράσεις, το μίγμα είναι σε υψηλή θερμοκρασία. Κάποια πολυμερή που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία είναι το πολυαιθυλένιο, το πολυπροπυλένιο και το πολυστυρένιο. Η δεύτερη κατηγορία σύνθεσης πολυμερισμού είναι ο πολυμερισμός ανάπτυξης αλυσίδας, στην οποία χρησιμοποιούνται μονομερή που εμπεριέχουν διπλό δεσμό και είναι διαθέσιμα να λάβουν μέρος σε χημική αντίδραση. Σε αυτού του τύπου του πολυμερισμού, διακρίνονται 3 διακριτά βήματα. Τα βήματα αυτά είναι τα α) έναρξης β) ανάπτυξης και γ) τερματισμού. Κάποια χαρακτηριστικά αυτού του τύπου του πολυμερισμού είναι ότι η διαδικασία δημιουργίας της αλυσίδας γίνεται πολύ γρήγορα, εφόσον το βήμα έναρξης ολοκληρωθεί και ότι δημιουργούνται αλυσίδες μεγάλου μοριακού βάρους. Ακόμη, με αυτό τον τύπο πολυμερισμού, μπορούν να συνδεθούν στην κύρια αλυσίδα, δευτερεύουσες αλυσίδες. Κάποια πολυμερή που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία είναι το νάιλον, ο πολυεστέρας και η πολυουρεθάνη. Τέλος, παρατίθενται 5 βιομηχανικοί τρόποι παραγωγής των πολυμερών.

Στο υποκεφάλαιο 2.2 γίνονται διάφορες ταξινομήσεις των πολυμερών με διάφορα κριτήρια. Αρχικά, γίνεται μια ταξινόμηση ανάλογα με την αρχιτεκτονική δομή της πολυμερικής αλυσίδας. Διακρίνονται οι ομάδες των γραμμικών, διακλαδωμένων και δικτυωτών αλυσίδων. Στο γραμμικό τύπο, τα μόρια έχουν την μορφή απλής αλυσίδας και αναπτύσσονται σε μια διάσταση του χώρου. Στο διακλαδωμένο τύπο υπάρχει μια βασική αλυσίδα από την οποία αναπτύσσονται πλευρικές διακλαδώσεις και αναπτύσσονται σε δύο διαστάσεις του χώρου. Στο δικτυωτό τύπο, τα μόρια του αποτελούνται από αλυσίδες που συνδέονται μεταξύ τους με διασταυρούμενες συνδέσεις και χρησιμοποιούνται οι 3 διαστάσεις του χώρου. Έπειτα γίνεται μια ταξινόμηση των πολυμερών ανάλογα των τύπων των ατόμων. Στις ομοαλυσωτές αλυσίδες, η αλυσίδα αποτελείται από ένα είδος ατόμων, ενώ στις ετεροαλυσωτές αλυσίδες, η αλυσίδα αποτελείται από περισσότερα είδη ατόμων. Έντετα γίνεται μια ταξινόμηση ανάλογα την οργάνωση της κύριας αλυσίδας. Διακρίνονται τα ομοπολυμερή και τα συμπολυμερή. Στις ομοπολυμερείς, τα μόρια τους αποτελούνται από ένα είδος δομικών μονάδων, ενώ στις συμπολυμερείς υπάρχουν δύο ή

περισσότερα είδη δομικών μονάδων. Επιπλέον υποκατηγορίες των συμπολυμερών είναι α) τα τυχαία συμπολυμερή β) τα εναλασσόμενα συμπολυμερή γ) τα συσταδικά συμπολυμερή δ) τα ενοφθαλμισμένα συμπολυμερή ε) τα περιοδικά συμπολυμερή στ) τα μη περιοδικά συμπολυμερή και ζ) τα βαθμωτά συμπολυμερή. Ακόμη, ανάλογα με το που κατανέμονται οι διάφορες ομάδες των πολυμερών στην αλυσίδα, διακρίνονται οι κατηγορίες των ισοστατικών, συνδιοστακτικών και ατακτικών αλυσίδων. Έπειτα γίνεται μια ταξινόμηση των πολυμερών ανάλογα την προέλευση και την χημική τους σύνθεση. Σε αυτή την ταξινόμηση διακρίνονται οι ομάδες των φυσικών, τα ημισυνθετικών και τα συνθετικών πολυμερών.

Μετά γίνεται αναφορά για μια σημαντική ταξινόμηση των πολυμερών ανάλογα τις θερμομηχανικές τους ιδιότητες. Αρχικά διακρίνουμε την κατηγορία των θερμοπλαστικών, στην οποία οι αλυσίδες των μακρομορίων συνδέονται με ασθενείς δεσμούς van der Waals. Μάλιστα, αυτοί οι δεσμοί περιορίζονται όταν το θερμοπλαστικό θερμανθεί, κάνοντας το μαλακό και ευλύγιστο. Ωστόσο, το υλικό μπορεί να επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση μετά την απομάκρυνση της θερμοκρασίας, χωρίς να επηρεαστεί σημαντικά. Άλλα πλεονεκτήματα είναι το γεγονός ότι έχουν υψηλή αντοχή και ότι έχουν την δυνατότητα να αντιστέκονται στη συρρίκνωση (shrinking). Παρόλ'αυτά έχουν υψηλά κόστη παραγωγής και είναι ακατάλληλα για κάποιες εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών. Τυπικά θερμοπλαστικά είναι το πολυαιθυλένιο, το πολυπροπυλένιο και το πολυστυρένιο. Η δεύτερη κατηγορία είναι αυτή των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών. Σε αυτή, οι αλυσίδες συνδέονται με σταυροδεσμούς, που δίνουν την χαρακτηριστική δυσκαμψία αυτών των πολυμερών. Ακόμη, αυτά τα πολυμερή δεν υγροποιούνται ακόμη και αν θερμανθούν και δεν είναι δυνατόν να ανακυκλωθούν, καθιστώντας τα επιβλαβή για το περιβάλλον. Έχουν σχετικά χαμηλό κόστος, χαμηλό βάρος και διακρίνονται για την ανθεκτικότητά τους. Σε αυτή την κατηγορία, ανήκουν τα υλικά της πολυεστερικής ρητίνης, της εποξειδικής ρητίνης και της πολυουρεθάνης. Επιπλέον, η Τρίτη και τελευταία κατηγορία είναι αυτή των ελαστομερών, που οι μακρομοριακές αλυσίδες είναι μπλεγμένες μεταξύ τους. Τα υλικά αυτά έχουν μεγάλες παραμορφώσεις και μετά οι αλυσίδες τους δεν μπορούν να επιστρέψουν πλήρως στις αρχικές τους θέσεις. Τυπικά ελαστομερή μπορούν είναι τα φυσικά ελαστικά, το πολυισοπρένιο και το πολυβουταδιένιο.

Ύστερα γίνεται αναφορά για τις παραμέτρους που επηρεάζουν τη δομή του πολυμερούς όπως η σύσταση, η στερεοταξική διευθέτηση, ο σχηματισμός/ διαμόρφωση, ο προσανατολισμός και η κρυσταλλικότητα. Οι πρώτες δύο παράμετροι σχετίζονται με την χημική δομή ενώ οι δύο τελευταίες με την φυσική δομή του πολυμερούς. Ο σχηματισμός συσχετίζεται και με τις δύο δομές. Έπειτα γίνεται ακόμα ένας διαχωρισμός των πολυμερών σε άμορφα και ημικρυσταλλικά. Στα άμορφα πολυμερή, οι αλυσίδες είναι τελείως τυχαία μπλεγμένες και διατεταγμένες. Αντίθετα, στα ημικρυσταλλικά υπάρχουν περιοχές όπου υπάρχει μια οργάνωση των αλυσίδων. Γύρω από αυτές τις περιοχές, υπάρχει άμορφη δομή ενώ οι αλυσίδες που βρίσκονται στην κρυσταλλική δομή μπορούν να τη διασχίσουν.

Στο υποκεφάλαιο 2.2 γίνεται αναφορά για κάποιες ιδιότητες των πολυμερών καθώς και η σχέση τους με τη θερμοκρασία. Αναφέρονται διάφορες σημαντικές μηχανικές ιδιότητες όπως το μέτρο Young, η διαρροή, η αντοχή και η παραμόρφωση θραύσης. Ακόμη, παρατίθεται ο νόμος του Hooke, ενώ διευκρινίζεται ότι υπάρχουν πολλές κατηγορίες πολυμερών ανάλογα τις τιμές της αντοχής, της δυσκαμψίας και των παραμορφώσεων. Σχετικά, με την σχέση των πολυμερών με τη θερμοκρασία, είναι σημαντικό να επισημανθούν η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g και το σημείο τήξης T_m . Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αποτελεί την κρίσιμη θερμοκρασία, πάνω από την οποία το πολυμερές συμπεριφέρεται όλκιμα, ενώ κάτω από αυτή συμπεριφέρεται ως ψαθυρό και εύθραυστο υλικό. Αντίστοιχα, η θερμοκρασία τήξης σχετίζεται με την θερμοκρασία με την οποία ένα στερεό πολυμερές με τακτική δομή μοριακών αλυσίδων μετατρέπεται σε παχύρευστο υγρό με τυχαία δομή.

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης μπορεί να προσδιοριστεί με διάφορες μεθόδους. Αυτές είναι βάσει τις μεταβολές του ειδικού όγκου, το DSC και το DMA. Στην διπλωματική γίνεται σχετική αναφορά με ποιους τρόπους προσδιορίζεται αυτή η κρίσιμη θερμοκρασία.

Τέλος, γίνεται αναφορά σε κάποιες ιδιότητες των πολυμερών. Επισημαίνεται η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα τους και ο υψηλός συντελεστής θερμικής διαστολής, ενώ τονίζεται η χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα τους. Ακόμη, αναφέρεται ότι τα περισσότερα πολυμερή θεωρούνται διαφανή και ότι οι οπτικές ιδιότητες τους σχετίζονται με την κρυσταλλικότητα τους. Τέλος, αναφέρεται ότι τα πολυμερή έχουν την δυνατότητα να απορροφούν τον ήχο, λόγω των διαφόρων μηχανισμών χαλάρωσης.

Στο υποκεφάλαιο 2.3 παρατίθενται σε λίστα τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των πολυμερών. Στα πλεονεκτήματα τους ανήκουν, η υψηλή ανθεκτικότητα απέναντι σε χημικά, το χαμηλό βάρος τους και το χαμηλό κόστος τους. Στα μειονεκτήματα τους, ανήκουν η χαμηλή θερμική αντοχή και η περιορισμένη κατεργασιμότητα τους.

Στο κεφάλαιο 3 γίνεται αναφορά για τις συμβατικές εποξειδικές ρητίνες καθώς και για τις ρητίνες που έχουν βιολογική βάση. Στο υποκεφάλαιο 3.1 γίνεται μια εισαγωγή για τις εποξειδικές ρητίνες. Οι εποξειδικές ρητίνες αποτελούνται από αλυσίδες που εμπεριέχουν την εποξειδική ομάδα, η οποία αποτελείται από δύο άτομα άνθρακα και ένα οξυγόνο. Η δομή αυτής της ομάδας, την κάνει ιδιαίτερα αντιδραστική χημικά και δημιουργεί διάφορες εποξειδικές ρητίνες. Ακόμη, με σκοπό να πολυμεριστούν οι ρητίνες και να δημιουργηθεί ένα στέρεο υλικό συνδυάζονται με έναν σκληρυντή. Γενικά, δυο κατηγορίες σκληρυντών μπορούν να προσδιοριστούν. Η πρώτη κατηγορία που περιέχει σκληρυντές που καταλυτικά ενισχύουν να πολυμεριστεί η ρητίνη ενώ η δεύτερη κατηγορία περιέχει σκληρυντές που άμεσα συμμετέχουν στην αντίδραση και συνδέονται με τη ρητίνη. Επιπλέον, υπάρχουν σκληρυντές που έχουν και τους δύο μηχανισμούς που αναφέρθηκαν. Οι τρεις μεγάλες κατηγορίες των σκληρυντών είναι οι αμίνες, οι ανυδρίτες οργανικού οξέος και οι βάσεις και τα οξέα Lewis. Ιδιαίτερα, για την κατηγορία των αμινών μπορεί να γίνει περισσότερη κατηγοριοποίηση σε αλιφατικές, κυκλοαλιφατικές και αρωματικές. Γενικά οι

αλιφατικές αμίνες έχουν την δυνατότητα να πολυμερίζουν την εποξειδική ρητίνη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πολύ γρήγορα, ενώ οι κυκλοαλιφατικές κάνουν πολύ αργή αντίδραση και απαιτείται εξωτερική πηγή θερμότητας. Τέλος, σχετικά με τις αρωματικές αμίνες, δεν μπορούν να πολυμερίσουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που απαιτείται υψηλή θερμοκρασία.

Οι κυκλοαλιφατικές αμίνες δημιουργούν ρητίνες με αρκετά μεγαλύτερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης συγκριτικά με τις γραμμικά αλιφατικές αμίνες, ενώ θεωρούνται λιγότερο καρκινογόνες σε σχέση με τις αρωματικές αμίνες. Οι αρωματικές αμίνες δημιουργούν υλικά με πολύ καλύτερες ιδιότητες σε σχέση με τις αλιφατικές αμίνες, ενώ προσφέρουν την δυνατότητα να δημιουργούν μια κατάσταση ημιπολυμερισμού B-stage.

Οι ανυδρίτες οργανικού οξέος αποτελούν την δεύτερη σημαντικότερη κατηγορία σκληρυντών για τις εποξειδικές ρητίνες. Απαιτούν υψηλή θερμοκρασία ώστε να πολυμερίσουν τις ρητίνες, ενώ έχουν μεγάλο διάστημα μέχρι να πολυμερίσουν πλήρως (pot life).

Τέλος, τα συστήματα οξέων Lewis παίζουν ρόλο στον ομοπολυμερισμό της εποξειδικής ρητίνης.

Στο υποκεφάλαιο 3.2 γίνεται αναφορά για κάποια πλεονεκτήματα των εποξειδικών ρητινών. Σε αυτά συγκαταλέγονται το χαμηλό ιξώδες τους, ο εύκολος πολυμερισμός τους, η χαμηλή συρρίκνωση τους, οι υψηλού επιπέδου μηχανικές ιδιότητες, η υψηλή ηλεκτρική μόνωση και η δυνατότητα τους να τροποποιηθούν με πολλούς τρόπους. Ωστόσο, αναφέρονται κάποια μειονεκτήματα τους όπως η ψαθυρότητα τους, το υψηλό κόστος τους και η δυσκολία τους να ανακυκλωθούν.

Στο υποκεφάλαιο 3.3 γίνεται αναφορά για τις εφαρμογές των εποξειδικών ρητινών. Αναφέρονται εφαρμογές σε βαφές και επιφανειακές επικαλύψεις, σε ηλεκτρονικά συστήματα, σε σύνθετα υλικά και στον τομέα της αιολικής ενέργειας.

Στο υποκεφάλαιο 3.4 γίνεται αναφορά για τις ρητίνες βιολογικής βάσεως. Αυτές οι ρητίνες μπορούν να είναι θερμοπλαστικές ή θερμοσκληρυνόμενες ενώ μπορεί να είναι βιοδιασπώμενες ή όχι. Οι θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες έχουν ποσοστό βιολογικής προέλευσης μεταξύ 20 και 50% ενώ δεν είναι βιοδιασπώμενες. Αντίθετα, οι θερμοπλαστικές ρητίνες μπορούν να είναι βιοδιασπώμενες όπως το PLA (πολυγαλακτικό οξύ) και το TPS (θερμοπλαστικό βάσει το άμυλο). Ακόμη, παρατίθενται κάποια συγκριτικά διαγράμματα της αντοχής και της δυσκαμψίας διαφόρων ρητινών βιολογικής βάσεως ή μη. Το κύριο μειονέκτημα των ρητινών βιολογικής βάσεως είναι το γεγονός ότι έχουν μειωμένη αντοχή και δυσκαμψία ανά μοριακό βάρος. Επιπλέον, γίνεται συγκριτική αναφορά για τα ποσά ενέργειας που απαιτούνται για την παραγωγή βιοπολυμερών. Από αυτή, προκύπτει ότι τα βιοπολυμερή δεν έχουν μεγάλη διαφορά ως προς τα ποσά της ενέργειας για την παραγωγή τους σε σχέση με τα συμβατικά πολυμερή. Επιπλέον, δείχνεται ότι το περιβαλλοντικό αποτύπωμα των βιοπολυμερών δεν είναι τόσο χαμηλό όσο

αναμενόταν σε σχέση με τα συμβατικά πολυμερή λόγω π.χ. των υψηλών αναγκών για την καλλιέργεια των φυτών.

Στο υποκεφάλαιο 3.4 γίνεται αναφορά για το πως κατασκευάζονται οι ρητίνες βιολογικής βάσεως. Γενικά δύο μεγάλες κατηγορίες από τις οποίες δημιουργούνται βιολογικές ρητίνες είναι από τις πολυόλες φυσικών ελαίων από τις αλκόολες σακχάρου. Οι πολυόλες φυσικών ελαίων προέρχονται κυρίως από φυτικά έλαια που περιέχουν τριγλυκερίδια. Το κύριο συστατικό των τριγλυκεριδίων αποτελούν τα κορεσμένα και ακόρεστα λιπαρά οξέα που με την ενδεχόμενη τροποποίηση τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση διαφόρων βιολογικών ρητινών. Μερικά από τα πιο συνηθισμένα έλαια για την δημιουργία ρητινών που αναφέρονται οι ιδιότητες τους είναι αυτά της σόγιας και του λιναρόσπυρου. Ακόμη, γίνεται μια αναφορά για τις αλκόολες σακχάρου όπως του αμύλου, του λιγνίνη και της πολυφουρφουλικής αλκοολης.

Στο κεφάλαιο 4 γίνεται αναφορά για τις φυσικές ίνες ως ενίσχυση στα σύνθετα υλικά. Στο υποκεφάλαιο 4.1 γίνεται μια εισαγωγή καθώς και μια ταξινόμηση των φυσικών ινών και τις ιδιότητες τους. Ακόμη, γίνεται μια αναφορά για τις χημικές και φυσικές τροποποιήσεις των φυσικών ινών ενώ παρατίθενται και κάποιες εφαρμογές τους. Οι φυσικές ίνες είναι μια περιβαλλοντικά φιλική λύση για την ενίσχυση στα σύνθετα υλικά, ενώ παρουσιάζουν κάποια πλεονεκτήματα όπως το χαμηλό κόστος, χαμηλό βάρος και ευκολία στην κατεργασιμότητα. Επιπλέον, χαρακτηρίζονται για την υψηλή ειδική αντοχή τους και ειδικό μέτρο ελαστικότητας. Η ταξινόμηση των φυσικών ινών μπορεί να γίνει ανάλογα την προέλευση τους. Συγκεκριμένα, 3 κατηγορίες μπορούν να διακριθούν όπως οι ίνες από φυτά, οι ίνες από ζώα και οι ίνες από ορυκτά. Μάλιστα οι ίνες από φυτά μπορούν να έχουν υποκατηγορίες όπως οι ίνες από σπόρους, ίνες από φύλλα, οι ίνες από τον φλοιό, οι ίνες από καρπό και ίνες από τον βλαστό. Επιπλέον, επισημαίνεται ότι οι φυσικές ίνες παρουσιάζουν ιδιαίτερο εύρος μηχανικών ιδιοτήτων, γιατί υπάρχουν ιδιαίτεροι παράμετροι που τις επηρεάζουν. Συγκεκριμένα, η ανατομία του φυτού, οι συνθήκες ανάπτυξης του, η διαδικασία επεξεργασίας των ινών όπως και οι πειραματικές μέθοδοι για τον χαρακτηρισμό τους επηρεάζουν τις τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων. Επίσης σε αυτό το υποκεφάλαιο, παρατίθεται μια σύγκριση των φυσικών ινών με μια επιστημονική διαδικασία, που περιλαμβάνει 5 φάσεις. Συγκεκριμένα, στη πρώτη φάση γίνεται ο εντοπισμός των διαφόρων επιλογών που υπάρχουν. Στην δεύτερη φάση, μαζεύονται τα διάφορα δεδομένα που σχετίζονται για αυτά, ενώ στην τρίτη γίνεται μια ιεράρχηση των κριτηρίων ανάλογα με τη σημαντικότητα τους. Στην τέταρτη φάση, γίνεται μια αξιολόγηση των επιλογών βάσει κάποιων μεθόδων που χρησιμοποιούνται (TOPSIS, VIKOR, PROMETHEE II) για να βγει η καλύτερη επιλογή. Στην πέμπτη φάση γίνεται μια σύγκριση των διαφόρων μεθόδων και επιλέγεται εν τέλει η καλύτερη επιλογή.

Από μια έρευνα που ακολούθησε αυτή τη διαδικασία, ίνες από βασάλτη βγήκαν ως η καλύτερη επιλογή, λόγω των ιδιαίτερα καλών μηχανικών ιδιοτήτων, του χαμηλού ποσοστού απορρόφησης υγρασίας και του μεγάλου λόγου διαστάσεων. Στη δεύτερη κυρίως θέση ήταν οι ίνες λιναριού, παρά των υψηλότερων ειδικών ιδιοτήτων της

αντοχής και της δυσκαμψίας. Η απορρόφηση τη υγρασίας και το κόστος τους ήταν οι λόγοι που τις κατέταξαν κυρίως στη δεύτερη θέση.

Έπειτα γίνεται μια αναφορά στα πλεονεκτήματα και στα μειονεκτήματα των φυσικών ινών, ενώ γίνεται μια αναφορά για τις διάφορους παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες των συνθέτων ενισχυμένα με φυσικές ίνες. Επιπλέον γίνεται μια αναφορά για τις χημικές και φυσικές επεξεργασίες που μπορούν να υποστούν οι φυσικές ίνες. Λόγω της υδροφυλικότητας των ινών και της υδροφοβικότητας της πολυμερικής μήτρας, οι φυσικές ίνες μπορούν να υποστούν κάποια επεξεργασία πριν ενσωματωθούν ως ενίσχυση. Οι χημικές επεξεργασίες στοχεύουν στον περιορισμό των ομάδων υδροξυλίου που είναι υπεύθυνες για το ότι προκαλούν μειωμένες αποδόσεις. Γίνεται αναφορά για την επεξεργασία με αλκάλιο, που απομακρύνει ουσίες όπως η πηκτίνη, η ημικυτταρίνη, η λιγνίνη και κερί και άλλες προσμείξεις στην επιφάνεια της ίνας, καθιστώντας την πιο τραχεία. Ακόμη, γίνεται αναφορά στην επεξεργασία σιλανίου, που παίζει ρόλο συνδετικού κρίκου μεταξύ της ίνας και της μήτρας. Έτσι, δημιουργείται μια επιπλέον στρώση πάνω στην ίνα, περιορίζοντας τα ελαττώματα που προκύπτουν από τα μικροινίδια. Επίσης γίνεται αναφορά για την επεξεργασία ακετυλίωσης, στην οποία γίνεται μια αντίδραση εστεροποίησης με τις ομάδες υδροξυλίου. Σχετικά με τις φυσικές επεξεργασίες, στις οποίες στόχος είναι η αλλαγή της δομής και οι ιδιότητες της επιφάνειας, γίνεται αναφορά των μεθόδων κορόνα και πλάσμα. Σε αυτές τις μεθόδους γίνεται ηλεκτρική εναπόθεση, με την κύρια διαφορά ότι στη μέθοδο κορόνα γίνεται εφαρμογή σε στενότερη περιοχή και χρησιμοποιείται μεγαλύτερη ενέργεια.

Τέλος σε αυτό το υποκεφάλαιο παρουσιάζονται και κάποιες εφαρμογές των φυσικών ινών. Φυσικές ίνες μπορούν να βρεθούν σε εφαρμογές σε διάφορες βιομηχανίες όπως στον κατασκευαστικό τομέα, στην αυτοκινητοβιομηχανία και την αεροναυπηγική. Κίνητρο για αυτές τις εφαρμογές είναι η μείωση του βάρους και η ελάττωση του κόστους.

Έπειτα στο υποκεφάλαιο 4.2 γίνεται μια αναφορά για τις ίνες λιναριού. Αρχικά παρατίθεται μια σύγκριση των διάφορων ποσοστών κυτταρίνης, ημικυτταρίνης και λιγνίνης από διάφορες ίνες, ενώ τονίζεται η σημασία της γωνίας των μικροινιδίων στη στρώση S2. Γενικά υψηλά ποσοστά κυτταρίνης και μικρή γωνία στο S2 δίνει πολύ καλή εφελκυστική αντοχή και δυσκαμψία. Έπειτα γίνεται μια αναφορά για την ανατομία του φυτού από τις οποίες προέρχονται οι ίνες λιναριού. Ξεχωρίζουν οι δεσμίδες των ινών που βρίσκονται στην περιφέρεια του βλαστού καθώς και το ξύλημα που βρίσκεται μεταξύ των ινών και της κεντρικής κοιλότητας. Ακόμη, γίνεται αναφορά στο γεγονός ότι οι μηχανικές ιδιότητες των ινών αλλάζουν ανάλογα με το από ποιο σημείου του βλαστού λαμβάνονται, ενώ τονίζεται η σημασία των συνθηκών ανάπτυξης του φυτού. Παρακάτω, παρουσιάζεται η επιρροή της συστροφής των ινών και πως επηρεάζει αυτό τις μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων. Παρόλου που μόνες τους εάν συστραφούν, έχουν ιδιαίτερη μηχανική αντοχή και δυσκαμψία, όταν εισαχθούν σε σύνθετα υλικά, αυτή η συστροφή έχει αρνητικά αποτελέσματα. Μάλιστα, αναφέρεται ότι σε πειράματα εφελκυσμού, οι ίνες λιναριού

προσαρμόζονται στην διεύθυνση του φορτίου, ενώ σε μικρότερο επίπεδο, τα μικροϊνίδια κάνουν επίσης περιστροφή για να αντιμετωπίσουν το φορτίο.

Στο 5^ο κεφάλαιο γίνεται αναφορά για την διαστρωματική αντοχή σε θραύση των συνθέτων με φυσικές ίνες. Αρχικά τονίζεται η σημαντικότητα της διερεύνησης της διαστρωματικής αντοχής σε θραύσης με φυσικές ίνες, λόγω της υδροφοβικότητας των ινών, που προκαλούν μειωμένη πρόσφυση στην μήτρα και κατ' επέκταση υψηλές πιθανότητες για διαστρωματική αποκόλληση. Έπειτα παρουσιάζονται κάποιοι παράμετροι που επηρεάζουν την διαστρωματική αντοχή σε θραύση, όπως ο τύπος της μήτρας, το είδος και η αρχιτεκτονική των ινών, ο προσανατολισμός των ινών, η διεπιφάνεια μήτρας-ίνας, το πάχος της πολύστρωτης και η ακολουθία των στρώσεων της πολύστρωτης. Επιπλέον, γίνεται μια αναφορά για διάφορους μηχανισμούς που παίζουν ρόλο στη θραυστομηχανική συμπεριφορά. Συγκεκριμένα, γίνεται αναφορά για την εκτροπή της ρωγμής που προκαλείται από τις ίνες (crack deflection), την αφαίρεση των ινών (pull-out) (η οποία απελευθερώνει ενέργεια λόγω της τριβής μήτρας ίνας) και τον μηχανισμό γέφυρας των ινών (fiber bridging) που ενώνει τις επιφάνειες του συνθέτου μετά την αποκόλληση. Έπειτα, επεξηγούνται πως κάποιοι παράμετροι επιδρούν στην θραυστομηχανική συμπεριφορά των συνθέτων. Για παράδειγμα, τα πλεκτά υφάσματα μπορούν να προτιμηθούν σε σχέση με τις μονοδιεύθυντες ίνες, διότι δημιουργούν πιο περίπλοκο μονοπάτι για την ανάπτυξη της ρωγμής. Επίσης, η γραμμική πυκνότητα της ίνας παίζει σημαντικό ρόλο, διότι λεπτότερες ίνες δημιουργούν μικρότερη εκτροπή της ρωγμής, με αποτέλεσμα μειωμένη διαστρωματική αντοχή σε θραύση. Ακόμη, το μήκος των ινών παίζει σημαντικό ρόλο, διότι μεγαλύτερες ίνες απαιτούν μεγαλύτερες ενέργειες για την αφαίρεση των ινών, σε σχέση με κοντές και μέτριου μήκους ίνες. Επιπλέον, ο προσανατολισμός των ινών όπως και η επεξεργασία τους (χημική ή φυσική) μπορεί να επιδράσει στη θραυστομηχανική του συνθέτου. Επίσης, οι εκτός επιπέδου ενισχύσεις επιδρούν σημαντικά στην διαστρωματική αντοχή σε θραύση, ενώ μειωμένη αντοχή και δυσκαμψία μπορούν να προκύψουν. Τέλος, αναφέρεται και η παράμετρος της υγρασίας, που αποκολλά τις ίνες από τη μήτρα, περιορίζοντας τον μηχανισμό της αφαίρεσης ινών, οδηγώντας σε μειωμένη διαστρωματική αντοχή σε θραύση.

Στο 6^ο κεφάλαιο παρατίθεται μια εκτενής βιβλιογραφική αναζήτηση. Αρχικά γίνεται αναφορά για την διαστρωματική αντοχή σε θραύση συνθέτων που έχουν ως μήτρα οποιοδήποτε είδος ρητίνης βιολογικής βάσης. Σε αυτές τις ρητίνες συγκαταλέγονται η ρητίνη πολυουρεθάνης από καστορέλαιο, η ρητίνη πολυγαλακτικού οξέος (PLA) και η ρητίνη με συστατικά από άμυλο. Έπειτα γίνεται αναφορά σε δημοσιεύσεις που έχουν γίνει για τη θραυστομηχανική συμπεριφορά συνθέτων με ίνες λιναριού και συμβατική εποξειδική ρητίνη. Σε αυτές τις έρευνες, χρησιμοποιούνται συχνά για τον προσδιορισμό της διαστρωματικής αντοχής σε θραύση επιπλέον στρώσεις από μονοδιεύθυντες ίνες άνθρακα ως ενίσχυση της δυσκαμψίας του υλικού. Μάλιστα έχουν γίνει διάφορες έρευνες με διαφορετικούς τύπους αρχιτεκτονικής υφασμάτων. Παρατίθενται ακόμα σε πίνακα, τα πιο σημαντικά αποτελέσματα από τις διάφορες έρευνες τόσο για την διαστρωματική αντοχή σε θραύση τύπου I όσο και II. Έπειτα

γίνεται αναφορά για τις εφελκυστικές και καμπτικές ιδιότητες συνθέτων με ίνες λιναριού και εποξειδική ρητίνη βιολογικής βάσης. Έρευνες έδειξαν ότι σύνθετα με ίνες λιναριού με εποξειδική ρητίνη βιολογικής βάσης μπορούν να έχουν παρόμοιες εφελκυστικές ιδιότητες και καμπτικές ιδιότητες σε σχέση με αντίστοιχα σύνθετα με συμβατική εποξειδική ρητίνη. Ακόμη, παρατίθενται έρευνες σχετικά με την χημική τροποποίηση των ινών με σκοπό τις καλύτερες μηχανικές ιδιότητες τους.

Το 7^ο κεφάλαιο περιλαμβάνει την παρασκευαστική διαδικασία των πολύστρωτων πλακών που δημιουργήθηκαν για αυτή την διπλωματική. Γενικά, δύο είδη πολύστρωτων πλακών δημιουργήθηκαν. Το πρώτο είδος προοριζόταν για θραυστομηχανικά πειράματα (τύπου I και II) ενώ το δεύτερο είδος προοριζόταν για πειράματα διαστρωματικής διατμητικής αντοχής (ILSS). Στόχος της διπλωματικής ήταν να προσδιοριστεί αν η εποξειδική ρητίνη με συστατικά βιολογικής προέλευσης δυσχεραίνει τις θραυστομηχανικές ιδιότητες σε σχέση με την συμβατική εποξειδική ρητίνη.

Αρχικά παρατίθενται τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν και διαχωρίζονται σε δύο κατηγορίες, της μήτρας και της ενίσχυσης. Ως εποξειδική ρητίνη με συστατικά βιολογικής προέλευσης χρησιμοποιήθηκε η GreenPox 56 που έχει έως 56% συστατικά βιολογικής προέλευσης. Ακόμη, αναφέρονται τα τεχνικά χαρακτηριστικά του σκληρυντή με τον οποίον αναμίχθηκε, τον SD8822. Έπειτα, παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της συμβατικής εποξειδικής ρητίνης, η οποία έχει εμπορικό όνομα L eroxy. Διακρίνεται για την καλή δυνατότητα της να εμποτίζει διάφορες ίνες, ενώ έχει εφαρμογές σε σύνθετα στην αεροναυπηγική βιομηχανία. Επιπλέον, παρατίθενται τα τεχνικά χαρακτηριστικά του σκληρυντή που αναμίχθηκε η συμβατική εποξειδική ρητίνη (EPH 161). Στα υλικά των ενισχύσεων, παρουσιάζονται οι μονοδιεύθυντες ίνες λιναριού (amplitex No 5009), ενώ παρατίθενται σε πίνακα οι εφελκυστικές και καμπτικές ιδιότητες τους. Επιπλέον, γίνεται αναφορά για τις μονοδιεύθυντες ίνες άνθρακα (TORAYCA-T700SC) που χρησιμοποιήθηκαν και παρουσιάζονται οι εφελκυστικές ιδιότητες τους.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι δύο παρασκευαστικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν, η μέθοδος hand lay-up και η μέθοδος σακούλας κενού. Στη πρώτη μέθοδο, παρουσιάζεται πως δημιουργούνται διαδοχικά οι στρώσεις σε μια πολύστρωτη απλώνοντας με ένα ρόλερ συγκεκριμένη ποσότητα ρητίνης σε κάθε στρώση. Στη μέθοδο σακούλας κενού, με τη δημιουργία περιβάλλοντος κενού, η ρητίνη ρέει μέσα στις ίνες, εμποτίζοντας τις. Σε αυτή τη διαδικασία, χρησιμοποιούνται αρκετά αναλώσιμα, όπως στεγανωτική ταινία, στρώση τεφλόν για την αποκόλληση του συνθέτου, το peel ply, το infusion mesh, η σακούλα κενού και τα διάφορα σωληνάκια.

Έπειτα, παρουσιάζονται το πως δημιουργήθηκαν οι πλάκες, για τα θραυστομηχανικά και για τα ILSS πειράματα αντίστοιχα. Αρχικά παρουσιάζεται η πρώτη προσπάθεια για δημιουργία της πλάκας για θραυστομηχανικά πειράματα με εποξειδική ρητίνη βιολογικής προέλευσης. Οι ίνες πριν εμποτιστούν με τη ρητίνη, περνάνε από μια διαδικασία αφύγρανσης, με στόχο να αφαιρεθεί η υγρασία που έχουν απορροφήσει

οι ίνες. Έπειτα, τοποθετούνται οι διάφορες στρώσεις για την διαδικασία σακούλας κενού, ενώ χρησιμοποιείται μια ρήγα τεφλόν στη μέση και στην άκρη της πολύστρωτης, με σκοπό να δημιουργηθεί τεχνητή ρωγμή. Έπειτα, εγχύεται η ρητίνη, εμποτίζοντας τις ίνες. Έτσι, η πολύστρωτη αφήνεται να πολυμεριστεί σε θερμοκρασία δωματίου. Μετά από 24 ώρες περνάει μια διαδικασία post-curing, με σκοπό να πολυμεριστεί η ρητίνη πλήρως. Στο τέλος, λαμβάνονται μετρήσεις για το πάχος, το μήκος και το πλάτος της πολύστρωτης σε διάφορα σημεία. Στο επόμενο στάδιο κόβονται τα δοκίμια ενώ τοποθετούνται ειδικοί κύβοι στις άκρες που θα χρησιμοποιηθούν για την επιβολή της φόρτισης σε θραυστομηχανικά πειράματα τύπου I. Παρόμοια διαδικασία ακολουθήθηκε για την πλάκα που προορίζεται για πειράματα ILSS, χωρίς την εισαγωγή της ρήγας τεφλόν. Δημιουργήθηκαν πλάκες ILSS και για τα δύο είδη ρητίνης.

Ωστόσο, τα πρώτα πειράματα τύπου I έδειξαν ότι τα δοκίμια έχουν μόνιμες παραμορφώσεις μετά το πείραμα. Έγιναν πειράματα DMA για να αποκλειστεί το ενδεχόμενο ελλιπή πολυμερισμού της ρητίνης και έδειξαν ότι είχε πολυμεριστεί σωστά. Παρ' όλα αυτά, μια νέα προσέγγιση έπρεπε να γίνει. Έτσι, ακολουθήθηκε διαδικασία θερμικής επεξεργασίας σε φούρνο απουσία οξυγόνου των ινών λιναριού ενώ αυξήθηκε το πάχος της πολύστρωτης. Έπειτα από την δημιουργία της νέας πλάκας, τα δοκίμια μετά τα πειράματα τύπου I, δεν παρουσίασαν παραμορφώσεις. Ωστόσο, κατά την διάρκεια των πειραμάτων τύπου II, η ρωγμή διαδόθηκε σε λάθος κατεύθυνση από την επιθυμητή, κάνοντας την νέα προσέγγιση να απορριφθεί. Για την τρίτη προσέγγιση με σκοπό να προσδιοριστεί η διαστρωματική αντοχή σε θραύση, ακολουθήθηκε μια διαδικασία που βρέθηκε στην βιβλιογραφία, χρησιμοποιώντας μονοδιεύθυντες ίνες άνθρακα. Οι ίνες άνθρακα τοποθετήθηκαν στην πάνω και στην κάτω πλευρά της πλάκας, ενώ πάλι ακολουθήθηκε η διαδικασία σακούλας κενού, ενώ χρησιμοποιήθηκαν οι ίνες χωρίς θερμική επεξεργασία. Ωστόσο, έπειτα από την δημιουργία της πλάκας, παρατηρήθηκε ότι δεν είχαν εμποτιστεί σωστά οι ίνες, απαιτώντας επανασχεδιασμό της παρασκευαστικής διαδικασίας. Στην τελευταία και αποτελεσματική προσέγγιση, οι ίνες λιναριού και άνθρακα τοποθετήθηκαν η μία πάνω στην άλλη με την τεχνική hand lay-up. Επιπλέον, τοποθετήθηκαν σε αυτόκλειστο φούρνο για την εφαρμογή συνθηκών συγκεκριμένης πίεσης. Έτσι για 24 ώρες σε πίεση 3bar, η πολύστρωτη αφέθηκε να πολυμεριστεί, ενώ μετέπειτα πέρασε την διαδικασία post-curing όπως στις προηγούμενες περιπτώσεις. Έτσι, μετά την διεξαγωγή των πειραμάτων, τα δοκίμια έδειξαν σωστή συμπεριφορά με τον τελικό τρόπο παρασκευής, δείχνοντας το γεγονός ότι θα μπορούσε να γίνει αποδεχτός. Παρόμοια διαδικασία έγινε και με την συμβατική εποξειδική ρητίνη, παρουσιάζοντας καλά αποτελέσματα. Προς το τέλος του κεφαλαίου, παρατίθενται πίνακες με όλες τις πλάκες που παρασκευάστηκαν, δείχνοντας τον τρόπο παρασκευής τους και τον ειδικό όγκο των ινών. Ακόμη, παρατίθεται οι εικόνες από το C-scan που έγινε για τις πλάκες από τις οποίες πήραμε τα δοκίμια για τα πειράματα.

Στο 8^ο κεφάλαιο γίνεται αναφορά για το θεωρητικό υπόβαθρο των πειραμάτων που διεξήχθησαν. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται αρχικά οι διάφοροι τύποι των

θραυστομηχανικών πειραμάτων που υπάρχουν, ενώ έπειτα παρουσιάζονται εκτενώς τα πειράματα για τον προσδιορισμό της διαστρωματικής αντοχής σε θραύση τύπου I και II, βάσει των στάνταρ ASTM D5528 και AITM 10006.

Στο θραυστομηχανικό πείραμα τύπου I, η φόρτιση εφαρμόζεται κάθετα στο επίπεδο της ρωγμής, ανοίγοντας τη ρωγμή. Η φόρτιση εφαρμόζεται με τη βοήθεια είτε μεντεσέδων είτε μπλοκ φόρτισης (building block). Η λωρίδα τεφλόν που χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευαστική διαδικασία έχει ως στόχο την έναρξη της διαστρωματικής αποκόλλησης της πλάκας, ενώ η δύναμη και η μετατόπιση κατά τη διάρκεια του πειράματος καταγράφονται. Η θεωρία τροποποιημένης δοκού χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των ρυθμών απελευθέρωσης ενέργειας, που σχετίζεται με την διαστρωματική αντοχή σε θραύση. Σύμφωνα με αυτή, εμπεριέχεται μέσα στη σχέση, το φορτίο-P, η μετατόπιση-δ, το πλάτος του δοκιμίου-b και το μήκος της ρωγμής α. Επιπλέον, εμπεριέχεται ο διορθωτικός παράγοντας Δ, που χρησιμοποιείται για να περιοριστούν τα σφάλματα που προέρχονται λόγω κατασκευαστικών ατελειών. Επίσης σημαντικός είναι ο ρυθμός απελευθέρωσης ενέργειας παραμόρφωσης έναρξης που μπορεί να προσδιοριστεί με 3 διαφορετικούς τρόπους. Αυτοί οι τρόποι είναι η απόκλιση από την γραμμική περιοχή, η μέθοδος οπτικής παρατήρησης και η μέθοδος 5% μετατόπισης- μέγιστου φορτίου.

Στο θραυστομηχανικό πείραμα τύπου II, επιβάλλονται εντός επιπέδου διατμητικές τάσεις και οι επιφάνειες της ρωγμής ολισθαίνουν η μία πάνω στην άλλη σε διεύθυνση παράλληλη προς την ακμή τα ρωγμής. Σύμφωνα με το πρότυπο AITM 10006 τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα διαστρωματικής αντοχής σε θραύση τύπου I, μπορούν να χρησιμοποιηθούν περεταίρω για τα πειράματα τύπου II, αν κοπούν σε κατάλληλες διαστάσεις. Στη σχέση, για τον υπολογισμό του κρίσιμου ρυθμού απελευθέρωσης εμπεριέχονται το κρίσιμο φορτίο-P, η μετατόπιση-δ, η αρχική ρωγμή-α, το πλάτος του δοκιμίου-w και το μήκος του δοκιμίου-L.

Σχετικά με το πείραμα για την διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση, αυτό το πείραμα αποτελεί ένα είδος ποιοτικού ελέγχου και δεν μπορεί να θεωρηθεί ιδιότητα του υλικού. Αυτό το σχετίζεται με το γεγονός ότι τα αποτελέσματα αυτού του πειράματος, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις διαστάσεις του δοκιμίου. Το στάνταρ που ακολουθήθηκε για τον προσδιορισμό αυτής της τιμής είναι το ASTM D2344. Σύμφωνα με αυτό το στάνταρ, φορτίο εφαρμόζεται στο δοκίμιο, μέχρι ένα από τα ακόλουθα να συμβεί 1) πτώση φορτίου κατά 30% 2) διάσπαση του δοκιμίου σε δύο κομμάτια 3) όταν το σημείο φόρτισης ξεπεράσει το πάχος του δοκιμίου. Μάλιστα, για τον υπολογισμό της αντοχής short beam, εμπεριέχονται στην σχέση το μέγιστο φορτίο που παρατηρείται στο πείραμα P_m , το πλάτος του δοκιμίου- b και το πάχος του δοκιμίου h.

Στο 9^ο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τα πειράματα. Στην αρχή παρουσιάζονται κάποιες παράμετροι στατιστικής φύσεως όπως ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση. Έπειτα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για πειράματα για διαστρωματική αντοχή σε θραύση τύπου I. Για τα σύνθετα εποξειδικής ρητίνης με συστατικά βιολογικής προέλευσης, ο ρυθμός απελευθέρωσης ενέργειας

παραμόρφωσης έναρξης είναι σύμφωνα με την μέθοδο μη γραμμικότητας $0,7757 \text{ kJ/m}^2$ με τυπική απόκλιση $0,18$. Αντίστοιχα με την μέθοδο απόκλισης 5%-μέγιστο φορτίο, η αντίστοιχη τιμή προκύπτει $0,89235 \text{ kJ/m}^2$ με τυπική απόκλιση $0,17$. Επιπλέον, παρατίθεται ο μέσος όρος των τιμών των ρυθμών απελευθέρωσης ενέργειας παραμόρφωσης του υλικού που είναι $1,5322$ και η αντίστοιχη τυπική απόκλιση $0,10$.

Αντίστοιχα για την συμβατική εποξειδική ρητίνη, ο ρυθμός απελευθέρωσης ενέργειας παραμόρφωσης έναρξης είναι σύμφωνα με την μέθοδο μη γραμμικότητας $0,4187 \text{ kJ/m}^2$ με τυπική απόκλιση $0,046$. Αντίστοιχα με την μέθοδο απόκλισης 5%, η αντίστοιχη τιμή προκύπτει $0,4945 \text{ kJ/m}^2$ με τυπική απόκλιση $0,03$. Επιπλέον, παρατίθεται ο μέσος όρος των τιμών των ρυθμών απελευθέρωσης ενέργειας παραμόρφωσης του υλικού που είναι $1,039$ και η αντίστοιχη τυπική απόκλιση $0,029$.

Για τα θραυστομηχανικά πειράματα τύπου II, πάλι γίνεται αναφορά για την συμπεριφορά των δοκιμών των δύο κατηγοριών. Συγκεκριμένα, για τα σύνθετα με εποξειδική ρητίνη με συστατικά βιολογικής προέλευσης, ο ρυθμός απελευθέρωσης ενέργειας G_{IIC} , προκύπτει να είναι $1,33 \text{ kJ/m}^2$ με τυπική απόκλιση $0,18$, ενώ για τα σύνθετα με συμβατική εποξειδική ρητίνη είναι $0,9244$ με τυπική απόκλιση $0,17$.

Για τα πειράματα για τον προσδιορισμό της διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση, πάλι γίνεται αναφορά για την συμπεριφορά των δοκιμών, που έδειξαν παρόμοια συμπεριφορά. Η ILSS τιμή που προέκυψε για τα δοκίμια που είχαν εποξειδική ρητίνη βιολογικής βάσης και μη επεξεργασμένες φυσικές ίνες ήταν $35,32 \text{ N}$ με τυπική απόκλιση $0,99$, ενώ για τα αντίστοιχα δοκίμια με συμβατική εποξειδική ρητίνη ήταν $30,69 \text{ N}$ με τυπική απόκλιση $1,28$. Επιπλέον για τα δοκίμια με τις θερμικά επεξεργασμένες ίνες, η ILSS τιμή για την κατηγορία της ρητίνης βιολογικής βάσης ήταν $32,53 \text{ N}$ με τυπική απόκλιση $1,847$, ενώ για την κατηγορία της συμβατικής εποξειδικής ρητίνης ήταν $19,68 \text{ N}$ με τυπική απόκλιση $1,62$.

Στο τέλος του κεφαλαίου παρατίθενται τα αποτελέσματα μετά την διεξαγωγή των πειραμάτων. Σχετικά με τα πειράματα για τον προσδιορισμό της διαστρωματικής αντοχής σε θραύση τύπου I, το σύνθετο υλικό με την εποξειδική ρητίνη με συστατικά βιολογικής προέλευσης παρουσίασε καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με το σύνθετο με την συμβατική εποξειδική ρητίνη. Συγκεκριμένα, ο ρυθμός απελευθέρωσης ενέργειας παραμόρφωσης έναρξης ήταν σύμφωνα με την μέθοδο μη γραμμικότητας μεγαλύτερος κατά 85% για το σύστημα με την ρητίνη με συστατικά βιολογικής προέλευσης, ενώ με την μέθοδο απόκλισης 5%-μέγιστο φορτίο η αντίστοιχη τιμή ήταν 80% μεγαλύτερη. Επιπλέον, το $G_{\text{Μέσο}}$ ήταν κατά 47% μεγαλύτερο για την εποξειδική ρητίνη με συστατικά βιολογικής προέλευσης. Επιπλέον, σχετικά με τα πειράματα για διαστρωματική αντοχή σε θραύση τύπου II, η τιμή G_{IIC} για την κατηγορία της εποξειδικής ρητίνης με συστατικά βιολογικής προέλευσης ήταν κατά 44% μεγαλύτερη σε σχέση με την κατηγορία της συμβατικής εποξειδικής ρητίνης.

Ακόμη για τα πειράματα ILSS, πάλι τα υλικά που είχαν ως μητρικό υλικό εποξειδική ρητίνη με συστατικά βιολογικής προέλευσης είχαν καλύτερη απόδοση απ' ότι τα υλικά με την συμβατική εποξειδική ρητίνη. Συγκεκριμένα, για την περίπτωση των μη θερμικά επεξεργασμένων ινών, η τιμή διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση ήταν κατά 15% μεγαλύτερη για την κατηγορία της εποξειδικής ρητίνης με συστατικά βιολογικής προέλευσης σε σχέση με την συμβατική εποξειδική ρητίνη. Επιπλέον για την κατηγορία των θερμικά επεξεργασμένων ινών, η τιμή διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση ήταν κατά 65% μεγαλύτερη για την κατηγορία της εποξειδικής ρητίνης με συστατικά βιολογικής προέλευσης σε σχέση με την συμβατική εποξειδική ρητίνη. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι τα υλικά με τις θερμικά επεξεργασμένες ίνες είχαν χειρότερηση των τιμών της διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση, δείχνοντας μια ενδεχόμενη χειρότερηση της διεπιφάνειας μήτρας ίνας. Συγκεκριμένα, για την κατηγορία της εποξειδικής ρητίνης με συστατικά βιολογικής προέλευσης υπήρξε χειρότερηση κατά 8% της ILSS τιμής με την εφαρμογή της θερμικής επεξεργασίας των ινών. Τέλος, αντίστοιχα για την κατηγορία της συμβατικής εποξειδικής ρητίνης, υπήρξε χειρότερηση κατά 55% της τιμής ILSS με την εφαρμογή της θερμικής επεξεργασίας των ινών.

Ορολογία

Interlaminar fracture toughness	Διαστρωματική αντοχή σε θραύση
Epoxy resin	Εποξειδική ρητίνη
Flax fibers	Ίνες λιναριού
Biobased epoxy resin	Εποξειδική ρητίνη με συστατικά βιολογικής προέλευσης
Thermoset polymer	Θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές
Biopolymer	Βιοπολυμερές
Natural Oil Polyols	Πολυόλες φυσικών ελαίων
Sugar alcohols	Αλκόολες σακχάρου
Acetylation treatment	Έπεξεργασία' ακετυλίωσης
Alkali treatment	Έπεξεργασία' με αλκάλια
Silane treatment	Έπεξεργασία' σιλανίου
Thermal Treatment	Θερμική επεξεργασία
Interlaminar shear strength	Διαστρωματική Αντοχή σε διάτμηση
Strain energy release rate	Ρυθμός απελευθέρωσης ενέργειας παραμόρφωσης
Autoclave	Αυτόκλειστος φούρνος
Vacuum infusion method	Μέθοδος σακούλας κενού