



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Τομέας ΙΙΙ «Επιστήμη και Τεχνική των Υλικών»

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΕΠΙΤΕΥΓΜΑΤΑ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ: «ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ»

Ι. Σιμιτζής, Καθηγητής Ε.Μ.Π.



Αθήνα, 4.12.2007

- ❖ Η Εργαστηριακή Μονάδα Προηγμένων και Συνθέτων Υλικών δραστηριοποιείται από το 1997 στην έρευνα και στην εκπαίδευση στα πλαίσια του Τομέα ΙΙΙ : «Επιστήμη και Τεχνική των Υλικών» της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ και παρέχει επιστημονική υποστήριξη στην εκπόνηση Διπλωματικών, Μεταπτυχιακών και Διδακτορικών Διατριβών.
- ❖ Η ερευνητική δραστηριότητα της συγκεκριμένης Εργαστηριακής Μονάδας, η οποία πραγματοποιείται με τη συμμετοχή, πέραν των μελών ΔΕΠ, ενός μεγάλου αριθμού νέων επιστημόνων, αφορά τον Σχεδιασμό, την Παραγωγή και τον Χαρακτηρισμό των Προηγμένων και Συνθέτων Υλικών τους. Οι βασικές ερευνητικές περιοχές είναι :

1. Ίνες άνθρακα και σύνθετα υλικά τους
2. (Ημι)αγώγιμα οργανικά πολυμερή
3. Βιομηχανικού ενδιαφέροντος πολυμερή εργαστηριακής συνθέσεως, για συμβατικές τεχνολογικές εφαρμογές (π.χ. ακόρεστοι πολυεστέρες)
4. Λιγνινοκυτταρινούχα πολυμερή και αξιοποίηση γεωργικών παραπροϊόντων (ανθρακούχα προσροφητικά μέσα, ανθρακούχα μοριακά κόσκινα και ανθρακούχα (ημι)αγώγιμα πολυμερή)
5. Σύνθετα υλικά με μήτρα υψηλών επιδόσεων, ανθεκτική σε υψηλές θερμοκρασίες, θερμοσκληρυνόμενη (π.χ. πολυϊμίδια) ή θερμοπλαστική (π.χ. πολυ-αίθερο-αίθερο-κετόνη) και μέσο ενίσχυσης νανοσωλήνες άνθρακα και
6. Κεραμικά υλικά (τεχνολογία λύματος-πηκτής).

✓ Στα πλαίσια του περιορισμένου διαθέσιμου χώρου, τα αποτελέσματα της έρευνας επικεντρώνονται μόνο στα επιτεύγματα των δύο πρώτων ερευνητικών περιοχών.

1. ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΤΟΥΣ

- Παραγωγή ινών άνθρακα από ίνες πολυακρυλονιτριλίου μέσω διεργασιών :

Διαλείποντος έργου : οξείδωση και ανθρακοποίηση

Συνεχούς έργου : οξείδωση και ανθρακοποίηση

- Τροποποίηση της επιφάνειας των ινών άνθρακα :

Χημικά, ηλεκτροχημικά, θερμικά

- Κατασκευή συνθέτων υλικών :

Ινών άνθρακα – Εποξειδικής ρητίνης

Ινών άνθρακα – Φαινολικής ρητίνης

- Μηχανικές ιδιότητες :

Ινών άνθρακα

Επιφανειακώς τροποποιημένων ινών άνθρακα

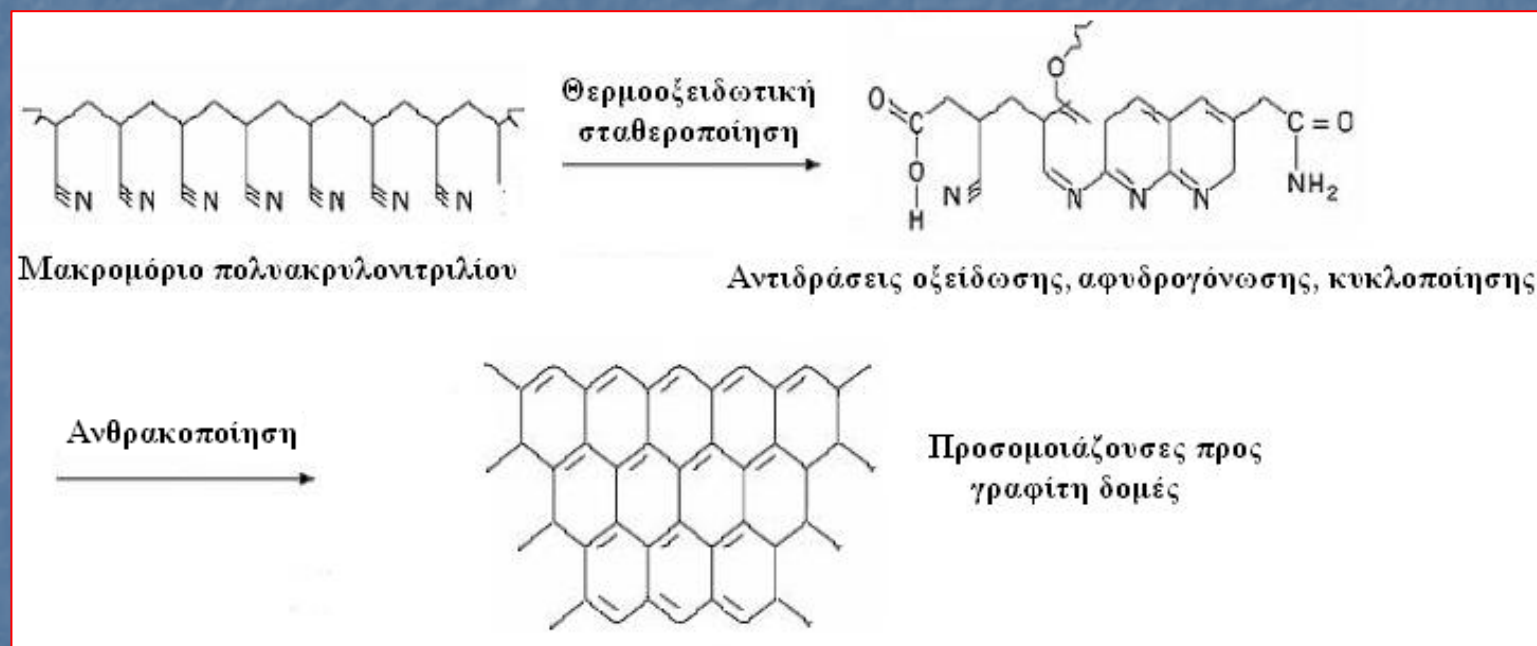
Συνθέτων υλικών ινών άνθρακα – πολυμερικής μήτρας

❖ Παραγωγή ινών άνθρακα από ίνες πολυακρυλονιτριλίου (PAN)

Σκοπός :

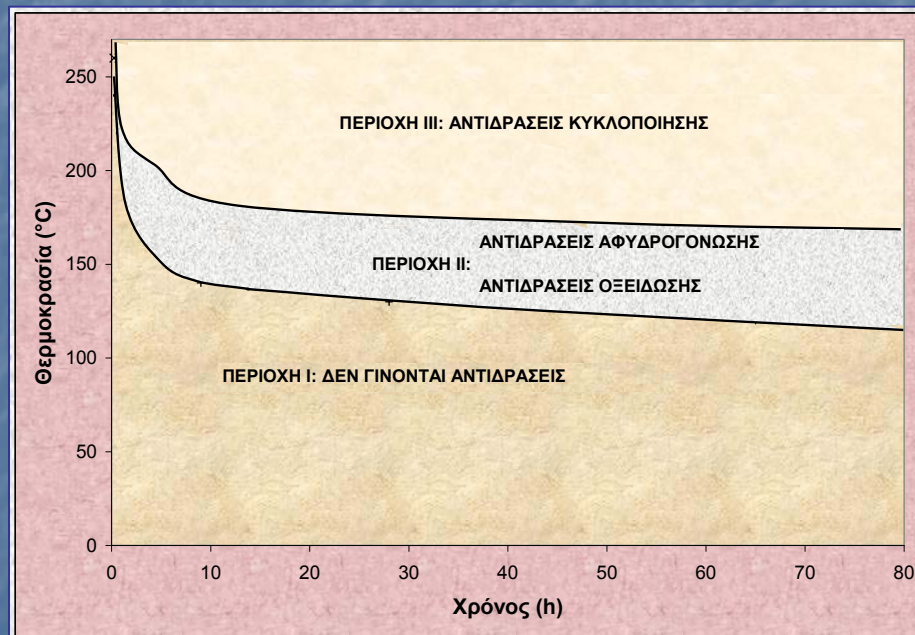
- Πολυμερισμός ακρυλονιτριλίου και συμπολυμερών του
- Ινοποίηση διαλυμάτων ακρυλονιτριλίου και συμπολυμερών του
- Θερμοοξειδωτική σταθεροποίηση ινών πολυακρυλονιτριλίου
- Ανθρακοποίηση σταθεροποιημένων ινών πολυακρυλονιτριλίου

- Αρχικά γίνεται πολυμερισμός του ακρυλονιτριλίου ή συμπολυμερισμός του με άλλα μονομερή.
- Ακολουθεί διάλυση του πολυμερούς ή των συμπολυμερών σε κατάλληλο διαλύτη και ινοποίηση κατάλληλων διαλυμάτων τους σε πιλοτική μονάδα ινοποίησης του Εργαστηρίου.
- Οι ίνες πολυακρυλονιτριλίου υφίστανται θερμοοξειδωτική σταθεροποίηση σε αέρα μέχρι 300 °C σε κατάλληλη πιλοτική μονάδα που περιλαμβάνει φούρνο πολλαπλών ζωνών, συνεχούς έργου και φούρνο πυρόλυσης πολλαπλών ζωνών προς σχηματισμό ινών άνθρακα (Σχήμα 1).
- Τέλος, οι σταθεροποιημένες ίνες πολυακρυλονιτριλίου υφίστανται ανθρακοποίηση σε αδρανή ατμόσφαιρα μέχρι 1200 °C, προς παραγωγή ινών άνθρακα (Σχήμα 1) .



Σχήμα 1. Συνοπτική παρουσίαση δομών κατά την παραγωγή ινών άνθρακα από ίνες πολυακρυλονιτριλίου

- Σημαντικό επίτευγμα αυτής της έρευνας αποτελεί η διαμόρφωση ενός συγκεντρωτικού διαγράμματος σε άξονες «θερμοκρασία – χρόνος» (Σχήμα 2), στο οποίο απεικονίζονται οι περιοχές όπου κυριαρχούν διαφορετικά φαινόμενα (φυσικές μεταβολές ή χημικές αντιδράσεις).
- Στο διάγραμμα αυτό απεικονίζονται τρεις περιοχές: Περιοχή I (όπου δεν λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις), Περιοχή II (όπου κυριαρχούν οι αντιδράσεις οξείδωσης και αφυδρογόνωσης) και Περιοχή III (όπου οι κυριότερες αντιδράσεις είναι οι αντιδράσεις κυκλοποίησης των νιτριλομάδων).
- Βάσει του διαγράμματος αυτού είναι δυνατός ο ορθότερος σχεδιασμός θερμοοξειδωτικών επεξεργασιών των ινών πολυακρυλονιτριλίου.

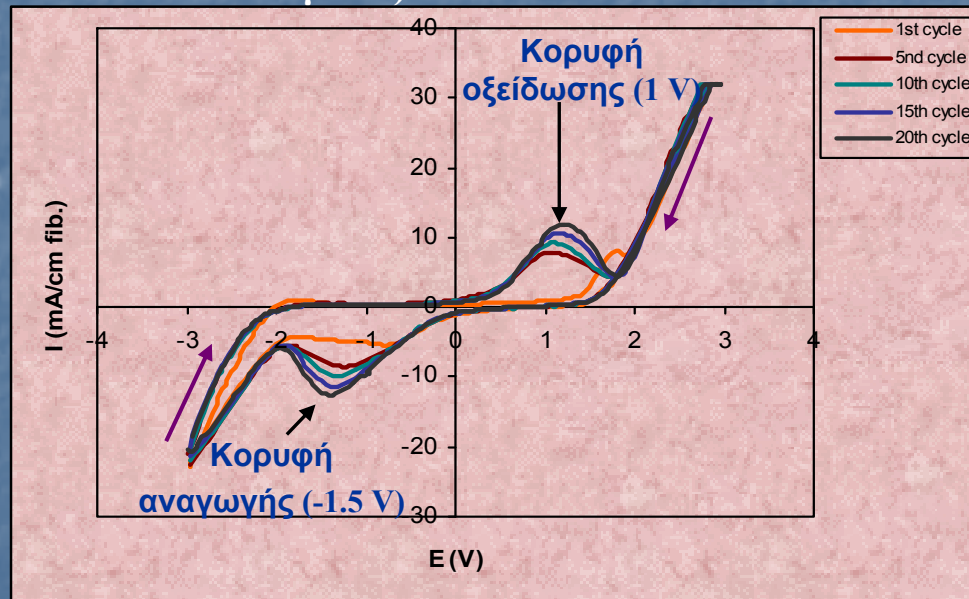


Σχήμα 2. Διαχωρισμός περιοχών στο διάγραμμα: θερμοκρασία - χρόνος θερμοοξειδωτικής επεξεργασίας, βάσει του είδους των χημικών αντιδράσεων που γίνονται στις ίνες PAN

❖ Τροποποίηση της επιφάνειας των ινών άνθρακα (χημικά, ηλεκτροχημικά, θερμικά)

Σκοπός : Με κατάλληλη ηλεκτροχημική επεξεργασία, δημιουργούνται δραστικές ομάδες στην επιφάνεια των ινών, οι οποίες κατά την μετέπειτα κατασκευή του συνθέτου υλικού σχηματίζουν χημικούς δεσμούς με τη ρητίνη (μήτρα), ενώ παράλληλα αυξάνεται και η τραχύτητα της επιφάνειάς τους, με αποτέλεσμα τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του τελικού συνθέτου υλικού.

- Στο Σχήμα 3 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα, στα οποία φαίνονται τόσο η κορυφή οξείδωσης (σε ανοδικά δυναμικά) όσο και η κορυφή αναγωγής (σε καθοδικά δυναμικά).



Σχήμα 3. Κυκλικό βολταμμογράφημα επεξεργασίας ινών άνθρακα (1^{ος}, 5^{ος}, 10^{ος}, 15^{ος} και 20^{ος} κύκλος επεξεργασίας) σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα θειϊκού οξέος (5 % w/w), στην περιοχή δυναμικού -3 V έως +3 V με ρυθμό σάρωσης 50 mV/s

- Επιπλέον, με βάση το αξίωμα «όξινη-βασική αλληλεπίδραση», έχει αναπτυχθεί πρωτότυπη μέθοδος για τον χαρακτηρισμό των ομάδων των τροποποιημένων ινών άνθρακα που βασίζεται στον αποχρωματισμό διαλυμάτων κατάλληλων χρωστικών ουσιών.

Οι ίνες άνθρακα αποτελούν υλικό προηγμένης τεχνολογίας, που με την μορφή συνθέτου υλικού μαζί με μια μήτρα, χρησιμοποιούνται ευρέως στην διαστημική βιομηχανία, αεροναυπηγική, αυτοκινητοβιομηχανία, στον τομέα των σπορ, ανθρώπινη χειρουργική κλπ. Προκειμένου για την κατασκευή συνθέτου υλικού από ίνες άνθρακα, εξειδικεύονται ξεχωριστές βιομηχανίες:

-Παραγωγή πολυμερούς και ινοποίηση από διάλυμα προς παραγωγή ινών πολυακρυλονιτριλίου (κλωστοϋφαντουργική βιομηχανία)

-Οξειδωτική σταθεροποίηση και ανθρακοποίηση προς παραγωγή ινών άνθρακα (βιομηχανία παραγωγής ινών άνθρακα)

-Επιφανειακή επεξεργασία των ινών άνθρακα και κατασκευή «prepreg» (συνδυασμός προδιαποτισμένων ινών και ρητίνης με μορφή ταινιών ή φύλλων) (εντάσσεται στην προηγούμενη είτε στην επόμενη βιομηχανία είτε ως ξεχωριστή)

-Κατασκευή συνθέτου υλικού από το «prepreg» (βιομηχανία κατασκευών)

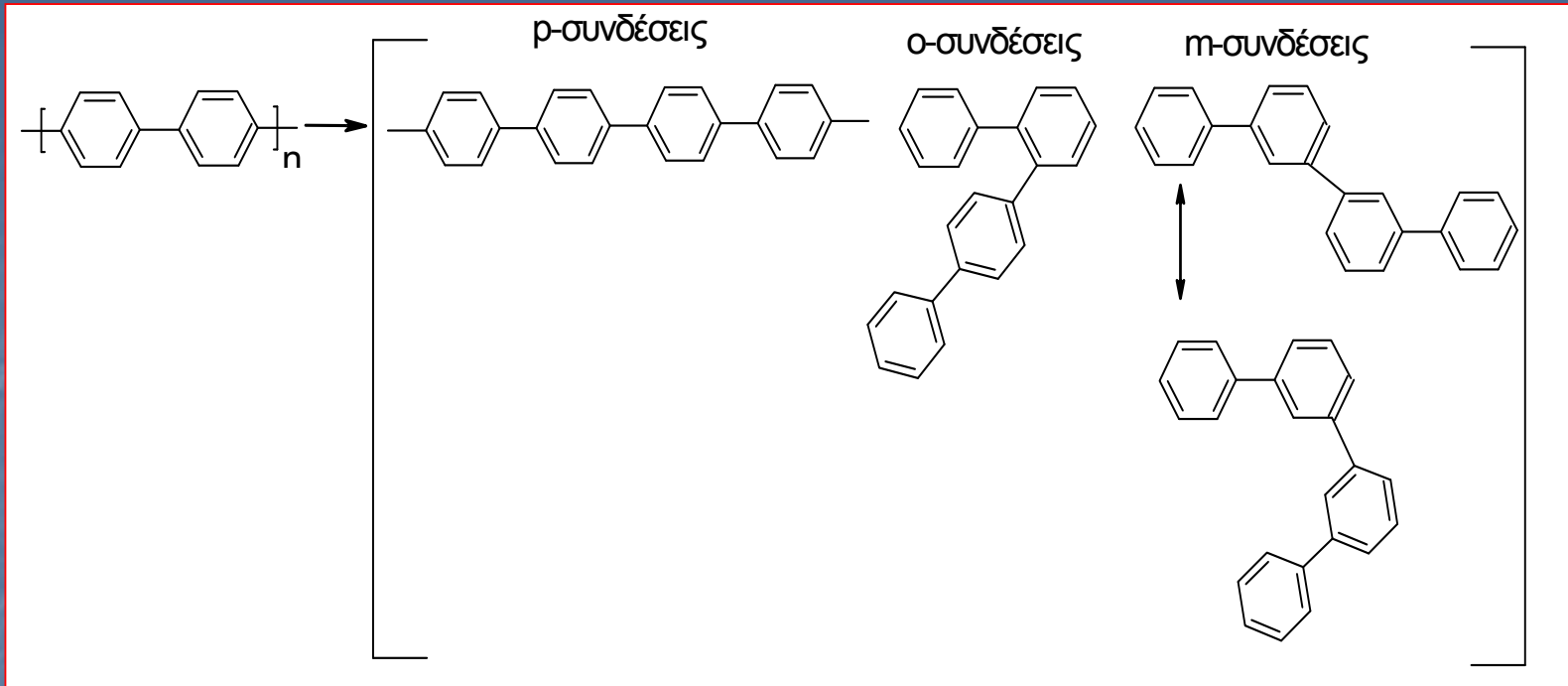
Συγκριτικό πλεονέκτημα της δικής μας έρευνας σε αυτό τον τομέα αποτελεί η καθετοποίηση της μελέτης όλων των επιμέρους φάσεων. Αυτό επιτρέπει την παραγωγή πλήρως χαρακτηρισμένων υλικών, δεδομένου ότι είναι γνωστή η προϊστορία της εκάστοτε προηγούμενης φάσεως. Το τελευταίο αποτελεί αποφασιστικής σημασίας πλεονέκτημα για ένα πολύ δύσκολο υλικό όπως είναι ο «άνθρακας», τόσο από ερευνητικής όσο και από τεχνολογικής απόψεως.

2. ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΑ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

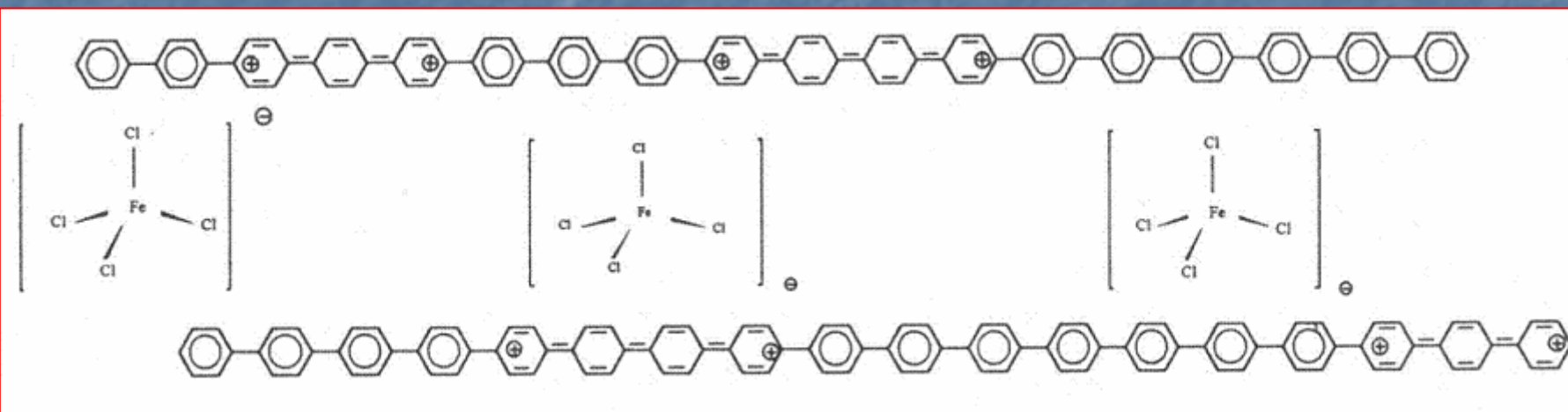
❖ Ενδογενώς (ημι)αγώγιμα πολυμερή

Σκοπός :

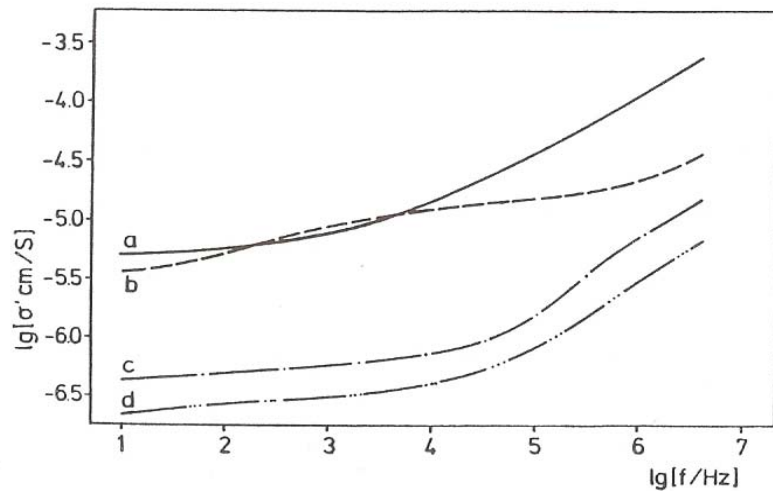
- Παραγωγή (ημι)αγώγιμων πολυμερών (πολυφαινυλένια, πολυθειοφαίνια, κλπ) μέσω χημικού πολυμερισμού ή μέσω ηλεκτροπολυμερισμού
 - Χαρακτηρισμός δομής
 - Ηλεκτρικές ιδιότητες
- Μέσω χημικού πολυμερισμού παράγονται ομοπολυμερή (πολυπαραφαινυλένια και ο,m,p-πολυφαινυλένια), ενώ επίσης έχει αναπτυχθεί τεχνική παραγωγής συμπολυμερών βενζολίου-διφαινυλίου, που έχουν εντελώς διαφορετική δομή από τα αντίστοιχα ομοπολυμερή, η οποία προσδίδει σε αυτά υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και θερμική σταθερότητα.
- Η παραγωγή των πολυφαινυλενίων πραγματοποιείται μέσω οξειδωτικού κατιοντικού πολυμερισμού του βενζολίου ή του διφαινυλίου (μέθοδος Konoacic), χρησιμοποιώντας το διχλωριούχο χαλκό (CuCl_2) ως οξειδωτικό μέσο και το τριχλωριούχο αργίλιο (AlCl_3) ως καταλύτη.
- Ο πολυμερισμός του βενζολίου οδηγεί στο σχηματισμό πολυπαραφαινυλενίου, ενώ ο πολυμερισμός του διφαινυλίου οδηγεί σε μίγμα ισομερών με πάρα-, όρθο- και μέτα-συνδέσεις (Σχήμα 4).
- Τα ντοπαρισμένα πολυμερή περιέχουν τρισθενή σίδηρο, ο οποίος μπορεί να έχει τετραεδρική μορφή (Σχήμα 5) ή οκταεδρική μορφή.



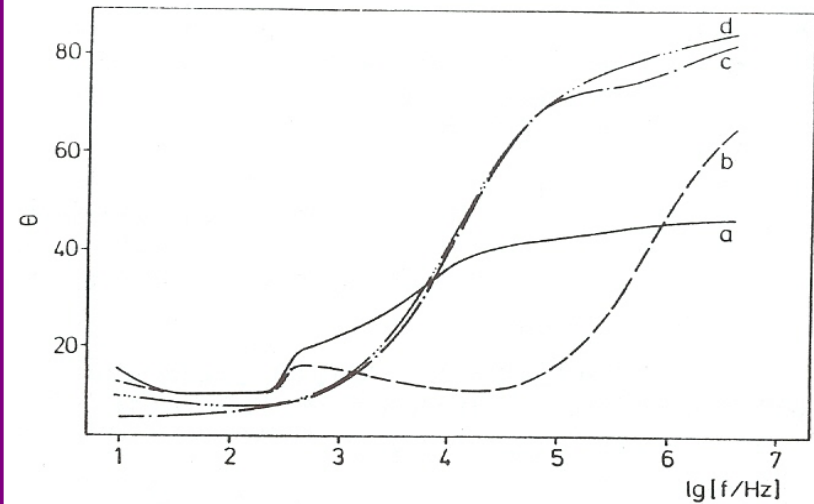
Σχήμα 4. Ισομερή πολυφαινυλένια παραγόμενα από πολυμερισμό διφαινυλίου



Σχήμα 5. Μοντέλο ντοπαρισμένου πολυπαραφαινυλενίου με FeCl_3 . Το σύμπλοκο που σχηματίζεται κατά το ντοπάρισμα είναι τετραεδρικό FeCl_4^-



Σχήμα 6. Πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας εναλλασσόμενου ρεύματος σ' , συναρτήσει της συχνότητας



Σχήμα 7. Γωνία φάσης θ συναρτήσει της συχνότητας

- (a) PPP-D : Διφαινύλιο/ $\text{CuCl}_2/\text{AlCl}_3=1/4/0.75$ ντοπαρισμένο με FeCl_3 - ACN (10 % w/v)
 (b) 7AD : Διφαινύλιο / $\text{CuCl}_2/\text{AlCl}_3=1/4/0.75$ ντοπαρισμένο με FeCl_3 - ACN (10 % w/v)
 (c) 6A : Διφαινύλιο / $\text{CuCl}_2/\text{AlCl}_3=1/3/0.75$, αντοπάριστο,
 (d) 8AD : Διφαινύλιο / $\text{CuCl}_2/\text{AlCl}_3=1/3/1.5$, ντοπαρισμένο με FeCl_3 - ACN (10 % w/v)

- Όλα τα ντοπαρισμένα πολυφαινυλένια είναι ημιαγωγοί και το σ' ακολουθεί τη σειρά : $8AD < 6A < 7AD < PPP-D$.
- Τα τμήματα της καμπύλης που αντιστοιχούν σε γωνία φάσης θ μικρότερη των 45° αποδίδονται στο πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σ' και υποδηλώνουν ρεύμα αγωγής. Ενώ τα τμήματα της καμπύλης που αντιστοιχούν σε γωνία φάσης μεγαλύτερη των 45° αποδίδονται στο φανταστικό μέρος της αγωγιμότητας, σ'' και υποδηλώνουν ρεύμα φορτίου.

Κρυσταλλογραφικά δεδομένα πολυφαινυλενίων

Πολυφαινυλένια	Κρυσταλλικό σύστημα*	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (deg.)	β (deg.)	γ (deg.)	V (Å ³)
2A	M	9.404	6.904	7.305	90.0	99.2	90.0	468.2
4A	M	5.954	7.515	5.823	90.0	107.7	90.0	248.3
5A	M	9.234	7.066	5.904	90.0	105.9	90.0	370.5
7A	M	13.000	5.735	7.360	90.0	105.5	90.0	528.8
7AD	M	13.000	5.735	7.360	90.0	105.5	90.0	528.8

* Μονοκλινές

2A : Διφαινύλιο /CuCl₂/AlCl₃=1/2/1.5 (αντοπάριστο)

4A : Διφαινύλιο /CuCl₂/AlCl₃=1/2/0.75 (αντοπάριστο)

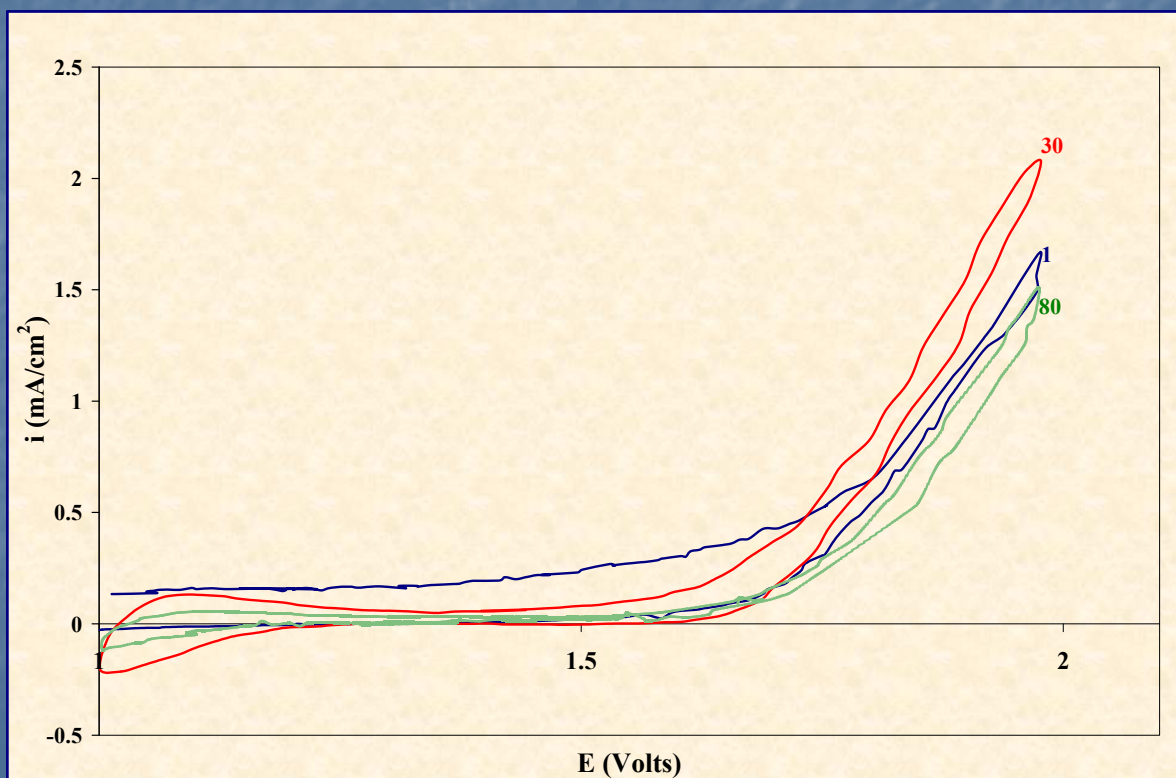
5A : Διφαινύλιο /CuCl₂/AlCl₃=1/1/1.5 (αντοπάριστο)

7A : Διφαινύλιο /CuCl₂/AlCl₃=1/4/0.75 (αντοπάριστο)

7AD: Διφαινύλιο /CuCl₂/AlCl₃=1/4/0.85 (ντοπαρισμένο) με FeCl₃ - ACN (10 % w/v)

- Τα πολυφαινυλένια κρυσταλλώνονται στο μονοκλινές σύστημα.
- Ο όγκος της μοναδιαίας κυψελίδας αυξάνεται σύμφωνα με τη σειρά : 2A > 5A, για τα πολυφαινυλένια που έχουν παρασκευαστεί χρησιμοποιώντας την αναλογία Διφαινύλιο / AlCl₃ = 1/1.5 και 7A > 4A για τα πολυφαινυλένια που έχουν παρασκευαστεί χρησιμοποιώντας την αναλογία Διφαινύλιο / AlCl₃ = 1/0.75

- Μέσω ηλεκτροπολυμερισμού, ο οποίος πραγματοποιείται με κυκλικές σαρώσεις του δυναμικού (κυκλική βολταμετρία) ή υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες (εφαρμογή σταθερού δυναμικού) και χρησιμοποιώντας κατάλληλο ηλεκτρολυτικό διάλυμα παράγονται οργανικά (ημι)αγώγιμα υμένια πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας.
- Ανάλογα με τις συνθήκες ηλεκτροπολυμερισμού καθορίζεται το πάχος, καθώς επίσης ελέγχονται οι ηλεκτρικές ιδιότητες του τελικού υμενίου.
- Στο Σχήμα 7 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα της οξείδωσης του διφαινυλίου στην περιοχή δυναμικού από +1 V έως +2 V, στα οποία φαίνεται ότι το διφαινύλιο οξειδώνεται μη αντιστρεπτά, ενώ το χρώμα του παραγόμενου υμενίου δεν μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της σάρωσης. Τα τελικά υμένια έχουν χρώμα καφέ σκούρο.



Σχήμα 7. Κυκλικά βολταμμογραφήματα της οξείδωσης του διφαινυλίου (0.1 M) σε διάλυμα 0.1 M τετραφθοροβορικού τετραβουτυλεναμμωνίου, TBABF₄, και ακετονιτρίλιο, ταχύτητα σάρωσης=100 mV/s, στην περιοχή δυναμικού από +1 V έως +2 V

- Μέσω Κυκλικής Βολταμμετρίας προσδιορίζονται τα ενεργειακά επίπεδα του υψηλότετου καταλαμβανόμενου μοριακού τροχιακού, E_{HOMO} , δηλαδή της ζώνης σθένους (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) και του χαμηλότετου μη καταλαμβανόμενου μοριακού τροχιακού, E_{LUMO} , δηλαδή της ζώνης αγωγής (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO), καθώς και το ενεργειακό χάσμα, E_g των παραγόμενων υμενίων.
- Η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συνεχούς ρεύματος του υμενίου που παρασκευάστηκε με 80 κυκλικές σαρώσεις στην περιοχή του δυναμικού από +1 V έως +2 V βρέθηκε ίση με 6.5×10^{-1} S/cm και το ενεργειακό χάσμα, E_g ίσο με 1.48 V.

Τόσο από το χημικό πολυμερισμό όσο και από τον ηλεκτροπολυμερισμό παράγονται νέα (ημι)αγώγιμα συμπολυμερή υλικά αρωματικής βάσεως, τα οποία εμφανίζουν εντυπωσιακές ιδιότητες (θερμικές, ηλεκτρικές κλπ.) που διαφοροποιούνται σημαντικά από αυτές των ομοπολυμερών.

ΠΙΛΟΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ – ΙΔΙΟΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ
(ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ, ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΑΠΟ ΜΕΛΗ ΤΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ)



Πιλοτική Διάταξη Παραγωγής Ινών Πολυακρυλονιτριλίου μέσω Υγρής Ινοποίησης : Γενική Άποψη

ΠΙΛΟΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ – ΙΔΙΟΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ
(ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ, ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΑΠΟ ΜΕΛΗ ΤΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ)



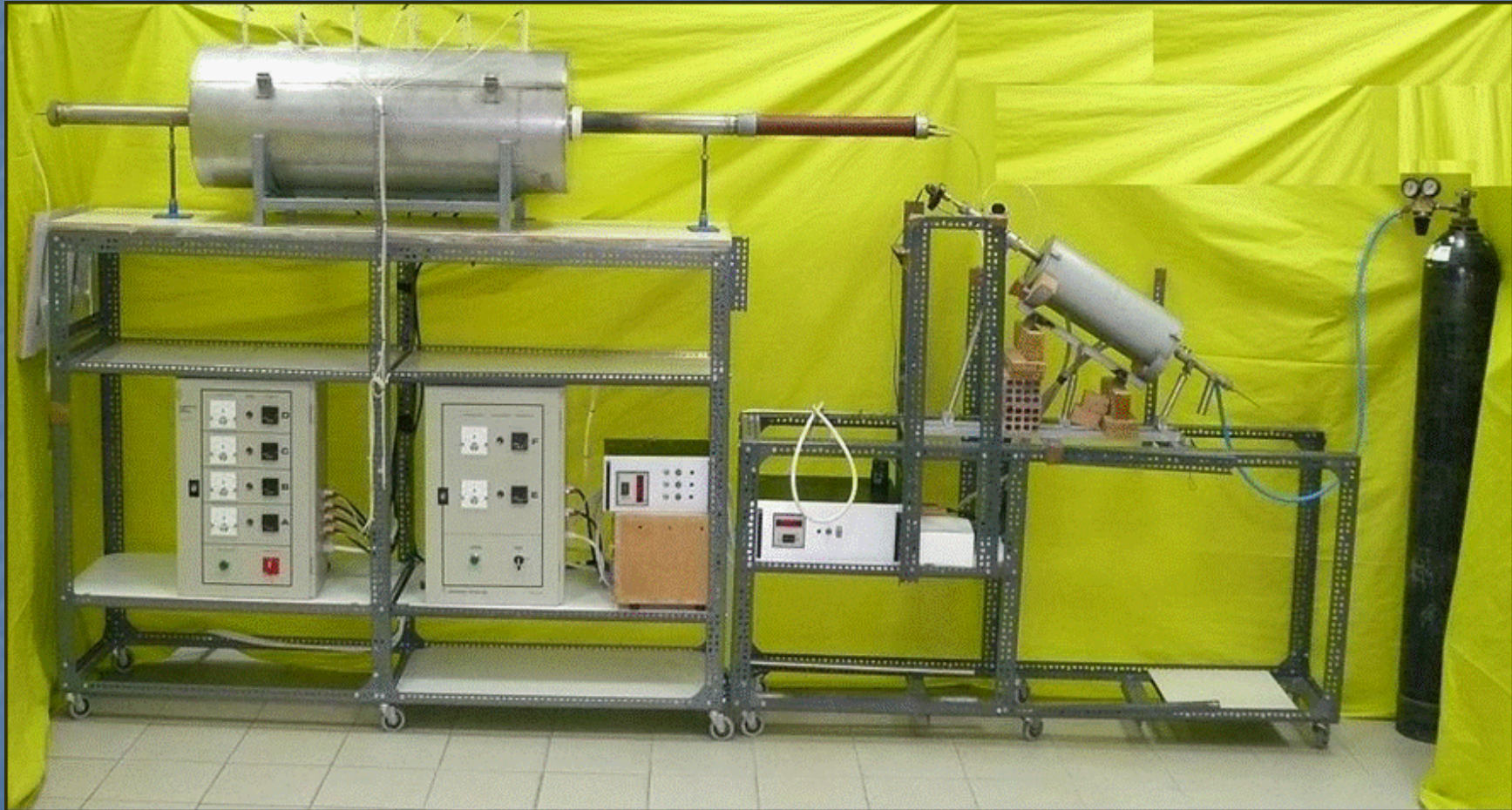
Πιλοτική Διάταξη Συνεχούς Έργου Παραγωγής Ινών Άνθρακα : Γενική Άποψη

ΠΙΛΟΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ – ΙΔΙΟΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ
(ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ, ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΑΠΟ ΜΕΛΗ ΤΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ)



Πιλοτική Διάταξη Παραγωγής Συνθέτου Υλικού με Ίνες Άνθρακα (επιφανειακή επεξεργασία, διαβροχή, περιτύλιξη ινών) : Γενική Άποψη

ΠΙΛΟΤΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ – ΙΔΙΟΚΑΤΑΣΚΕΥΕΣ
(ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ, ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΑΠΟ ΜΕΛΗ ΤΟΥ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ)



Πιλοτική Διάταξη Ανθρακοποίησης και Ενεργοποίησης Ανθρακούχων Προσροφητικών Υλικών : Γενική Άποψη

Μέλη ΔΕΠ της Εργαστηριακής Μονάδας

Σιμιτζής Ιωάννης, Καθηγητής ΕΜΠ

Τσαγκάρης Γεώργιος, Καθηγητής ΕΜΠ

Ζουμπουλάκης Λουκάς, Λέκτορας ΕΜΠ

Μόνιμο Προσωπικό της Εργαστηριακής Μονάδας

Σούλης Σπυρίδωνας, Χημ. Μηχανικός ΕΜΠ, Δρ. Μηχανικός, ΙΔΑΧ ΕΜΠ

Γεωργίου Παντελίτσα, Χημ. Μηχανικός ΕΜΠ, Υπ. Διδάκτωρ ΕΜΠ, ΙΔΑΧ ΕΜΠ

Κανελλοπούλου Ειρήνη, Χημικός ΑΠΘ, ΙΔΑΧ ΕΜΠ

Μη Μόνιμο Προσωπικό της Εργαστηριακής Μονάδας

Τριάντου Δέσποινα, Χημ. Μηχανικός ΕΜΠ, Υπ. Διδάκτωρ ΕΜΠ

Baciu Diana-Elena, Διπλ. Σχολής Ιατρικής Βιομηχανικής "GR. T. ΡΟΡΑ" Ιασίου, Υπ. Διδάκτωρ ΕΜΠ

Ιωάννου Ζαχαρίας, Χημ. Μηχανικός ΕΜΠ, Υπ. Διδάκτωρ ΕΜΠ

Πιζάνια Μαρκέλλα, Χημ. Μηχανικός ΕΜΠ, Υπ. Διδάκτωρ ΕΜΠ

Βαλσαμάκης Σωτήριος, Χημ. Μηχανικός ΕΜΠ, Υπ. Διδάκτωρ ΕΜΠ

ΣΥΝΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕ:

Prof. G. Hinrichsen, Technical University of Berlin, Institute of Nonmetallic Materials, Polymer-Physics