



ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΑΝΤΟΧΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ & ΑΕΡΟΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΜΑ: ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΑΥΤΟΕΠΟΥΛΩΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΛΟΥΚΟΠΟΥΛΟΣ ΑΝΔΡΕΑΣ
A.M. 6003

Επιβλέπων καθηγητής: Σπ. Παντελάκης
Επιβλέπουσα ερευνήτρια: Π. Πολυδωροπούλου

ΠΑΤΡΑ 2017

Περιεχόμενα

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	ii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	vi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ	vii
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	viii
1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Αυτοεπουλώμενα Υλικά	1
1.2 Τεχνικές αυτοεπούλωσης υλικών	2
1.2.1 Αυτοεπούλωση με κοίλες ίνες	4
1.2.2 Αυτοεπούλωση με μικροκάψουλες	5
1.2.3 Συστήματα με εσωτερική ικανότητα αυτοεπούλωσης.....	7
1.2.4 Αυτοεπούλωση με την προσθήκη θερμοπλαστικών πρόσθετων	7
1.2.5 Αυτοεπούλωση με χρήση υλικών με ικανότητα διόγκωσης κατά την επαφή με το νερό.	8
1.3 Εφαρμογές.....	9
1.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την αυτοεπούλωση με μικροκάψουλες	10
2.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	20
2.1 Γενικά.....	20
2.2 Υλικά και δοκίμια	20
2.2.1 Μέθοδοι παρασκευής των υλικών.....	22
2.3 Πειραματική διαδικασία	24
2.3.1 Πειραματικός προσδιορισμός αντοχής σε κάμψη.....	24
2.3.2 Πειραματικός προσδιορισμός διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση	26
2.3.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.....	28
3.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	29
3.1 Αποτελέσματα πειραματικού προσδιορισμού αντοχής σε κάμψη	29
3.1.1 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για τα πολυμερή	40
3.2 Αποτελέσματα πειραμάτων για τον υπολογισμό της μέγιστης διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση	43
3.2.1 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για τα σύνθετα υλικά	55
4.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	58
5.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	60

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1.1: Σύγκριση της απόδοσης των παραδοσιακών υλικών σε σχέση με βελτιωμένα υλικά και με αυτοεπούλωμένα σε σχέση με τον χρόνο [2]. σελ.2

Εικόνα 1.2.1: Κατηγορίες τεχνικών αυτοεπούλωσης [3].....σελ.3

Εικόνα 1.2.2: Τρόπος λειτουργίας αυτόνομης και μη αυτόνομης επούλωσης [3].σελ.3

Εικόνα 1.2.3: Τρόπος λειτουργίας τεχνικών με εσωτερικό και εξωτερικό μηχανισμό επούλωσης [3].....σελ.3

Εικόνα 1.2.1.1: Μέθοδος αυτοεπούλωσης με κοίλες ίνες.(I) Ο παράγοντας επούλωσης βρίσκεται μέσα στις ίνες.(II) Η ρωγμή καθώς πλησιάζει σπάει τις ίνες και γεμίζει με τον παράγοντα επούλωσης.(III) Ο παράγοντας επούλωσης στερεοποιείται και η ρωγμή κλείνει [8]. σελ.5

Εικόνα 1.2.2.1: Γεωμετρία δοκιμίου TDCB [10]. σελ.6

Εικόνα 1.2.2.2: Μέθοδος αυτοεπούλωσης με μικροκάψουλες [9]. σελ.6

Εικόνα 1.2.4.1: Μέθοδος αυτοεπούλωσης με θερμοπλαστικά πρόσθετα.(I) Η ρωγμή διαδίδεται και συναντάει το θερμοπλαστικό.(II) Το λιωμένο θερμοπλαστικό γεμίζει τη ρωγμή.(III) Το λιωμένο θερμοπλαστικό στερεοποιείται και κλείνει τη ρωγμή [8].....σελ.7

Εικόνα 1.4.1: Τιμή μέτρου ελαστικότητας ανάλογα με τη χημική σύσταση της μήτρας και της θερμοκρασίας πολυμερισμού (curing) των υλικών [13].....σελ.11

Εικόνα 1.4.2: Τιμή ικανότητας επούλωσης ανάλογα με τη χημική σύσταση της μήτρας και της θερμοκρασίας πολυμερισμού (curing) των υλικών [13]. σελ.11

Εικόνα 1.4.3: Τασικό πεδίο γύρω από τις μικροκάψουλες. Στην περίπτωση μιας μικροκάψουλας με μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας από τη μήτρα η ρωγμή τείνει να απομακρυνθεί από την μικροκάψουλα (αριστερό σχήμα). Στην αντίθετη η ρωγμή πλησιάζει την μικροκάψουλα (δεξιό σχήμα) [10].....σελ.13

Εικόνα 1.4.4: Γεωμετρία δοκιμίων WTDCB [19]. σελ.15

Εικόνα 1.4.5: Γεωμετρία δοκιμίων WTCB [21]. σελ.16

Εικόνα 1.4.6: Γεωμετρία δοκιμίων [23].	σελ.17
Εικόνα 2.2.1: Χημικές ενώσεις υλικών που χρησιμοποιήθηκαν.α)BADGE b)BDE c)ANKAMINE K54 d)HG1 catalyst e)ENB f)DCPD [27].	σελ.21
Εικόνα 2.2.2 : Συστατικά αυτοεπουλώμενου συστήματος [27].	σελ.21
Εικόνα 2.2.3: α)Δοκίμια με πολυμερική μήτρα χωρίς μικροκάψουλες.β)Με μικροκάψουλες. γ)Σύνθετα υλικά.	σελ.22
Εικόνα 2.2.1.1 a,b,c,d,e: Μέθοδος παρασκευής των συνθέτων υλικών με ικανότητα αυτοεπούλωσης [29]	σελ.23
Εικόνα 2.3.1.1: Πειραματική διάταξη πειράματος κάμψης τριών σημείων(three point bending).	σελ.26
Εικόνα 2.3.2.1: Πειραματική διάταξη για τα πειράματα προσδιορισμού της διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση.	σελ.27
Εικόνα 2.3.3.1: Τρόπος λειτουργίας Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης	σελ.28
Εικόνα 3.1.1 : Διαγράμματα τάσης(σ)-παραμόρφωσης (ε%) για τα δοκίμια αναφοράς R.....	σελ.29
Εικόνα 3.1.2 : Διαγράμματα τάσης(σ)-παραμόρφωσης (ε%) για τα αυτοεπουλώμενα δοκίμια SHR.....	σελ.29
Εικόνα 3.1.3 a,b: Διαγράμματα α)αντοχής σε κάμψη (R_m) b) Μέτρου ελαστικότητας (E_f) σε κάμψη για τα δοκίμια αναφοράς R-SHR.....	σελ.30
Εικόνα 3.1.4 a,b: Διαγράμματα τάσης (σ)-παραμόρφωσης (ε%) α) για τα δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες R1 b) για τα δοκίμια με μικροκάψουλες SH1.....	σελ.32
Εικόνα 3.1.5 a,b: Αντοχή σε κάμψη για φόρτιση στο 60% για α) Δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες b)Δοκίμια με μικροκάψουλες γ) Για τα δοκίμια των ομάδων R1-SH1.	σελ.33
Εικόνα 3.1.6 a,b: Μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη για φόρτιση στο 60% για α) Δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες b)Δοκίμια με μικροκάψουλες γ) Για τα δοκίμια των ομάδων R1-SH1.....	σελ.34
Εικόνα 3.1.7 a,b : Διαγράμματα τάσης(σ)-παραμόρφωσης (ε%) για τα δοκίμια α) για τα δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες R2 b) για τα δοκίμια με μικροκάψουλες SH2.....	σελ.35
Εικόνα 3.1.8 a,b,c: Αντοχή σε κάμψη για φόρτιση στο 60% για α) Δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες b) Δοκίμια με μικροκάψουλες. γ) Τα δοκίμια των ομάδων R1-SH1.....	σελ.36

Εικόνα 3.1.9 a,b,c: Αντοχή σε κάμψη για φόρτιση στο 90% για α) Δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες b) Δοκίμια με μικροκάψουλες. c) Για δοκίμια των ομάδων R2-SH2.
.....σελ.37

Εικόνα 3.1.1.1 a,b: α) Επιφάνεια δοκιμίου χωρίς μικροκάψουλες.β) Επιφάνεια δοκιμίου με μικροκάψουλες.....σελ.40

Εικόνα 3.1.1.2a,b: Επιφάνεια δοκιμίου με μικροκάψουλες.....σελ.41

Εικόνα 3.1.1.3a,b: α)Περιοχή επιφάνειας δοκιμίου με μικροκάψουλες.β) Υποπεριοχή της επιφάνειας της εικόνας 3.1.1.3 α.....σελ.42

Εικόνα 3.2.1: Εικόνα 3.2.1: Διαγράμματα δύναμης μετατόπισης για τα α) για τα δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες RC β) για τα δοκίμια με μικροκάψουλες SHCR.....σελ.43

Εικόνα 3.2.2: Διάγραμμα διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση για τα δοκίμια αναφοράς RC-SHCR.....σελ.43

Εικόνα 3.2.3 a,b,c,d,e,f : Διαγράμματα δύναμης-μετατόπισης για τα δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες RC1 (διαγράμματα a,b,c) και για τα δοκίμια με μικροκάψουλες SHC1 (διαγράμματα d,e,f) σελ.45

Εικόνα 3.2.4: Διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση για φόρτιση στο 75% για α) Δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες b) Δοκίμια με μικροκάψουλες c) Τα δοκίμια των ομάδων RC1-SHC1.....σελ.46

Εικόνα 3.2.5 a,b,c,d,e,f: Διαγράμματα δύναμης-μετατόπισης για τα δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες RC2 (διαγράμματα a,b,c) και για τα δοκίμια με μικροκάψουλες SHC2 (διαγράμματα d,e,f) σελ.48

Εικόνα 3.2.6 a,b,c: Διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση για φόρτιση στο 90 % για α) Δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες b) Δοκίμια με μικροκάψουλες. c) Για τα δοκίμια των ομάδων RC2-SHC2.....σελ.49

Εικόνα 3.2.7 a,b,c,d,e,f: Διαγράμματα δύναμης-μετατόπισης για τα δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες RC3 (διαγράμματα a,b,c) και για τα δοκίμια με μικροκάψουλες SHC3 (διαγράμματα d,e,f) σελ.51

Εικόνα 3.2.8 a,b,c: Διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση για φόρτιση στο 100% για α) Δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες b) Δοκίμια με μικροκάψουλες c) Τα δοκίμια των ομάδων RC3-SHC3.....σελ.52

Εικόνα 3.2.1.1 a,b: Επιφάνεια συνθέτου υλικού a) Χωρίς μικροκάψουλες b)Με μικροκάψουλες. σελ.55

Εικόνα 3.2.1.2 a,b,c: Επιφάνεια συνθέτου υλικού με μικροκάψουλες.....σελ.56

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 3.1.1: Πίνακας αντοχής σε κάμψη (R_m) και μέτρου ελαστικότητας (E_f) σε κάμψη για τα δοκίμια αναφοράς R-SHR. σελ.31

Πίνακας 3.1.2: Πίνακας αντοχής σε κάμψη (R_m) και μέτρου ελαστικότητας σε κάμψη (E_f) για τα δοκίμια R2 (UFLM2,UFLM3) και SH2 (FFLM3,FFLM5) σελ.38

Πίνακας 3.1.3: Αντοχή σε κάμψη για όλες τις ομάδες δοκιμίων. σελ.39

Πίνακας 3.2.1: Διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση των δοκιμίων της ομάδας RC και των δοκιμίων της ομάδας SHCR. σελ.44

Πίνακας 3.2.2: Διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση των δοκιμίων της ομάδας RC1 (IU7,IU8,IU9), των δοκιμίων της ομάδας SHC1 (IF7,IF8,IF9) και των δοκιμίων αναφοράς.....σελ.47

Πίνακας 3.2.3: Διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση των δοκιμίων της ομάδας RC2 (IU10,IU11) των δοκιμίων της ομάδας SHC2 (IF10,IF11,IF12) και των δοκιμίων αναφοράς.....σελ.50

Πίνακας 3.2.4: Διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση των δοκιμίων της ομάδας RC3 (IU13,IU14,IU15) των δοκιμίων της ομάδας SHC3 (IF13,IF14,IF15).....σελ.53

Πίνακας 3.2.5: Διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση όλων των ομάδων δοκιμίων. σελ.54

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ

R	Δοκίμια από πολυμερές υλικό χωρίς μικροκάψουλες που χρησιμοποιήθηκαν ως δοκίμια αναφοράς.
R1	Δοκίμια από πολυμερές υλικό χωρίς μικροκάψουλες που φορτίστηκαν στο 60% της αντοχής τους.
R2	Δοκίμια από πολυμερές υλικό χωρίς μικροκάψουλες που φορτίστηκαν στο 90% της αντοχής τους.
SHR	Δοκίμια από πολυμερές υλικό με μικροκάψουλες που χρησιμοποιήθηκαν ως δοκίμια αναφοράς.
SH1	Δοκίμια από πολυμερές υλικό με μικροκάψουλες που φορτίστηκαν στο 60% της αντοχής τους.
SH2	Δοκίμια από πολυμερές υλικό με μικροκάψουλες που φορτίστηκαν στο 90% της αντοχής τους.
RC	Δοκίμια από πολυμερές υλικό ενισχυμένα με ίνες άνθρακα χωρίς μικροκάψουλες που χρησιμοποιήθηκαν ως δοκίμια αναφοράς.
RC1	Δοκίμια από πολυμερές υλικό ενισχυμένα με ίνες άνθρακα χωρίς μικροκάψουλες που φορτίστηκαν στο 75% της αντοχής τους.
RC2	Δοκίμια από πολυμερές υλικό ενισχυμένα με ίνες άνθρακα χωρίς μικροκάψουλες που φορτίστηκαν στο 90% της αντοχής τους.
RC3	Δοκίμια από πολυμερές υλικό ενισχυμένα με ίνες άνθρακα χωρίς μικροκάψουλες που φορτίστηκαν στο 100% της αντοχής τους.
SHCR	Δοκίμια από πολυμερές υλικό ενισχυμένα με ίνες άνθρακα με μικροκάψουλες που χρησιμοποιήθηκαν ως δοκίμια αναφοράς.
SHC1	Δοκίμια από πολυμερές υλικό ενισχυμένα με ίνες άνθρακα με μικροκάψουλες που φορτίστηκαν στο 75% της αντοχής τους.
SHC2	Δοκίμια από πολυμερές υλικό ενισχυμένα με ίνες άνθρακα με μικροκάψουλες που φορτίστηκαν στο 90% της αντοχής τους.
SHC3	Δοκίμια από πολυμερές υλικό ενισχυμένα με ίνες άνθρακα με μικροκάψουλες που φορτίστηκαν στο 100% της αντοχής τους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η μηχανική συμπεριφορά και η ικανότητα επούλωσης αυτοεπουλώμενων υλικών με μικροκάψουλες. Στα υλικά αυτά, οι μικροκάψουλες βρίσκονται μέσα στη μήτρα και περιέχουν τον παράγοντα επούλωσης. Καθώς η ρωγμή διαδίδεται στο υλικό και συναντά τις μικροκάψουλες, αυτές σπάνε με αποτέλεσμα να διαχέεται ο παράγοντας επούλωσης. Στη συνέχεια ο παράγοντας επούλωσης με τη βοήθεια καταλύτη που περιέχεται ήδη στη μήτρα πολυμερίζεται και κλείνει τη ρωγμή.

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είχαν ως μήτρα την εποξική ρητίνη Epon 828. Οι μικροκάψουλες μέσα στο υλικό βρίσκονταν σε συγκέντρωση 18% w/w ενώ οι καταλύτες σε συγκέντρωση 5% w/w.

Για τον προσδιορισμό της αντοχής σε κάμψη για τα πολυμερή υλικά με μικροκάψουλες εκτελέστηκαν πειράματα κάμψης τριών σημείων (three point bending) στα οποία τα δοκίμια (δοκίμια αναφοράς) φορτίστηκαν μέχρι να αστοχήσουν ενώ για τον προσδιορισμό της ικανότητας αυτοεπούλωσης ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε κάμψη τριών σημείων με φορτίο μικρότερο του φορτίου αστοχίας. Στη συνέχεια παρέμειναν για μία μέρα για επούλωση και φορτίστηκαν ξανά μέχρι την τελική αστοχία. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για πολυμερή χωρίς μικροκάψουλες. Η εκτίμηση της ικανότητας αυτοεπούλωσης έγινε συγκρίνοντας την αντοχή σε κάμψη των δοκιμίων με μικροκάψουλες, των δοκιμίων αναφοράς και των δοκιμίων χωρίς μικροκάψουλες.

Για τα σύνθετα υλικά με μικροκάψουλες εκτελέστηκαν αρχικά πειράματα για τον προσδιορισμό της διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση (ILSS) όπου τα δοκίμια (δοκίμια αναφοράς) φορτίστηκαν μέχρι να αστοχήσουν ενώ για τον προσδιορισμό της ικανότητας αυτοεπούλωσης τα δοκίμια φορτίστηκαν αρχικά με φορτίο μικρότερο ή ίσο του φορτίου αστοχίας. Έπειτα, παρέμειναν για μία μέρα για επούλωση και φορτίστηκαν ξανά μέχρι να αστοχήσουν. Η εκτίμηση της ικανότητας αυτοεπούλωσης έγινε και σε αυτή την περίπτωση συγκρίνοντας την αντοχή σε κάμψη των δοκιμίων με μικροκάψουλες, των δοκιμίων αναφοράς και των δοκιμίων χωρίς μικροκάψουλες.

Τέλος, με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης έγινε ανάλυση των αρχικών επιφανειών αλλά και των επιφανειών θραύσης τόσο των πολυμερών όσο και των συνθέτων υλικών με μικροκάψουλες, για την παρουσία κενών, για να διαπιστωθεί εάν στην περίπτωση των συνθέτων οι μικροκάψουλες είχαν εγκλωβιστεί από τις ίνες κατά την διάρκεια παρασκευής του υλικού καθώς και για

το εάν είχαν σπάσει οι μικροκάψουλες στο υλικό απελευθερώνοντας με αυτόν τον τρόπο τον παράγοντα επούλωσης.

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη μικροκαψουλών στα πολυμερή οδήγησε σε μείωση της αντοχής σε κάμψη κατά 78,38%, και του μέτρου ελαστικότητας σε κάμψη κατά 18,79% ενώ για τα σύνθετα υπήρξε πτώση της διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση κατά 25,82% λόγω της προσθήκης μικροκαψουλών στο υλικό. Όσον αφορά την ικανότητα αυτοεπούλωσης αυτή είτε δεν υπήρξε είτε εάν υπήρξε ήταν περιορισμένη και τάξης μεγέθους μικρότερη από την επίδραση της μικροκάψουλας ως ατέλεια μέσα στο υλικό. Οι εικόνες από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης έδειξαν την παρουσία κενών στα πολυμερή υλικά με μικροκάψουλες. Όσον αφορά τα σύνθετα υλικά οι εικόνες έδειξαν την παρουσία μικροκαψουλών στη μήτρα του υλικού και όχι ανάμεσα στις ίνες. Επίσης, έδειξαν ότι οι μικροκάψουλες είχαν δημιουργήσει συσσωματώματα και δεν ήταν ομοιόμορφα κατανεμημένες μέσα στο υλικό. Τέλος, οι εικόνες από τις επιφάνειες θραύσης αποκάλυψαν περιοχές τόσο στα πολυμερή όσο και στα σύνθετα υλικά, όπου υπήρχαν μικροκάψουλες αλλά και άδειες μικροκάψουλες οι οποίες είχαν πολυμεριστεί επουλώνοντας τμήματα του υλικού.

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Αυτοεπουλόμενα Υλικά

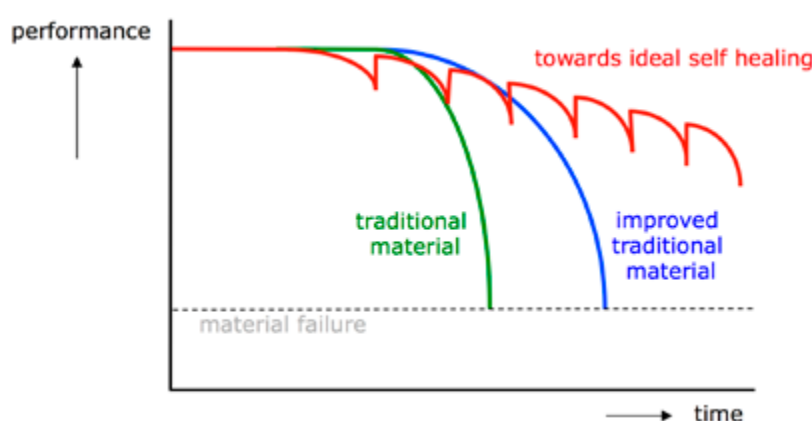
Οι ολοένα μεγαλύτερες κατασκευαστικές απαιτήσεις έχουν ωθήσει στη δημιουργία προηγμένων και συνθέτων υλικών. Τα σύνθετα υλικά είναι μια κατηγορία υλικών που είναι ιδανικά για εφαρμογές όπου απαιτείται υψηλός λόγος αντοχής ή ακαμψίας προς βάρος [1]. Χαρακτηριστικές περιπτώσεις είναι η χρήση τους στην αεροναυπηγική και στην αεροδιαστημική εφαρμογές στις οποίες γίνεται συνεχώς προσπάθεια για μείωση του βάρους το οποίο με τη σειρά του θα οδηγήσει σε μείωση στην κατανάλωση καυσίμου. Παρόλα αυτά τα δυναμικά φορτία που επιβάλλονται στα δομικά στοιχεία αυτών των κατασκευών μπορούν να οδηγήσουν το υλικό να αστοχήσει σε φορτία πολύ μικρότερα του ορίου αντοχής τους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι λόγω της δυναμικής καταπόνησης δημιουργούνται συνεχώς νέες ρωγμές στη μήτρα του υλικού. Στη συνέχεια καθώς η βλάβη εξελίσσεται προκαλούνται αποκολλήσεις των ινών από τη μήτρα οι οποίες οδηγούν τελικά σε διαστρωματική αποκόλληση. Αυτό σημαίνει ότι είναι απαραίτητο να γίνονται συχνές επιθεωρήσεις στις κατασκευές για την καταγραφή αστοχιών. Οι επιθεωρήσεις όμως και οι επισκευές είναι χρονοβόρες και έχουν μεγάλο κόστος. Για αυτό το λόγο θα ήταν ιδανικό να αναπτυχθούν υλικά που να μπορούν να επουλώνουν αυτές τις αρχικές ρωγμές στη μήτρα ή συσσώρευση των οποίων είναι η αιτία για την αστοχία του υλικού.

Η έμπνευση για τη δημιουργία υλικών με ικανότητα αυτοεπούλωσης προήλθε από τους ζωντανούς οργανισμούς οι οποίοι έχουν την ικανότητα να αντιμετωπίζουν τους τραυματισμούς που προκαλούνται κατά τη διάρκεια της ζωής τους. Αυτή η διαδικασία επιτυγχάνεται ουσιαστικά χωρίς κάποια εξωτερική παρέμβαση. Έτσι, πληγές θεραπεύονται, σπασμένα οστά επουλώνονται, ενώ σε μερικές περιπτώσεις έχουμε και τη δημιουργία καινούργιων μελών όπως γίνεται στη περίπτωση της ουράς της σαύρας. Μερικά φυσικά αυτοεπουλόμενα συστήματα όπως τα οστά δεν επουλώνονται μόνο αλλά αναδιαμορφώνονται συνεχώς. Το κατεστραμμένο υλικό αφαιρείται και αντικαθίσταται με νέο υλικό [2]. Σε αυτό το πλαίσιο, γίνεται προσπάθεια δημιουργίας πολυλειτουργικών υλικών, παρόμοιων με αυτά των έμβιων οργανισμών που θα έχουν τη δυνατότητα να αυτοεπουλώνονται μόνα τους χωρίς εξωτερική παρέμβαση.

Ο κυριότερος λόγος για την ανάπτυξη αυτοεπουλώνενων υλικών είναι η προσδοκία ότι αυτά τα υλικά θα απαιτούν λιγότερα έξοδα συντήρησης αφού το υλικό θα έχει την ικανότητα να αυτοεπουλώνεται κάτι που του δίνει μεγαλύτερη

διάρκεια ζωής. Αυτό είναι σημαντικό για κατασκευές όπου η πρόσβαση είναι ιδιαίτερα δύσκολη όπως είναι τα φράγματα, οι ανεμογεννήτριες [2] ή επικρατούν ακραίες συνθήκες λειτουργίας όπως στα αεροπλάνα τα οποία εκτός από τις δυναμικές καταπονήσεις, υποβάλλονται και σε μεγάλες θερμοκρασιακές μεταβολές ή δέχονται μηχανικές καταπονήσεις σε διαβρωτικό περιβάλλον και επομένως είναι απαραίτητο να δημιουργηθούν υλικά τα οποία θα είναι ικανά να κλείνουν τις ρωγμές που δημιουργούνται κατά την πτήση άμεσα.

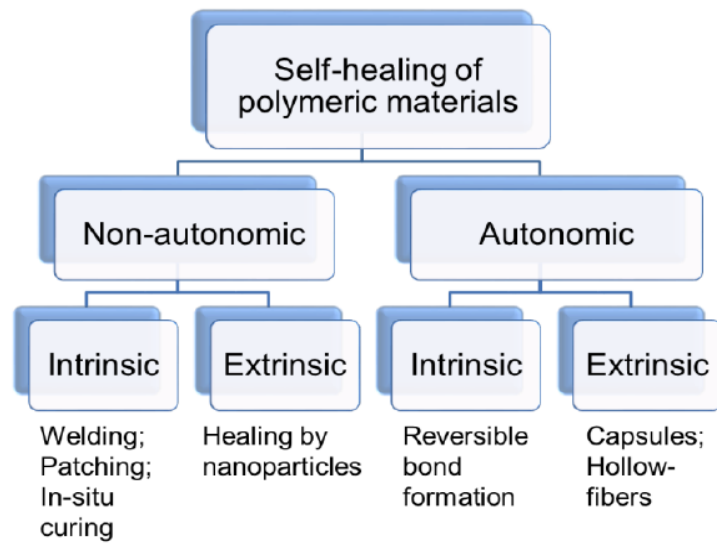
Στην παρακάτω εικόνα (εικόνα 1.1.1) γίνεται εμφανές ότι παρόλο που οι ιδιότητες των αυτοεπουλώμενων υλικών υποβαθμίζονται νωρίτερα σε σχέση με τα παραδοσιακά και βελτιωμένα υλικά, αυτά έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής καθώς ανακτούν ένα μέρος των αρχικών τους ιδιοτήτων.



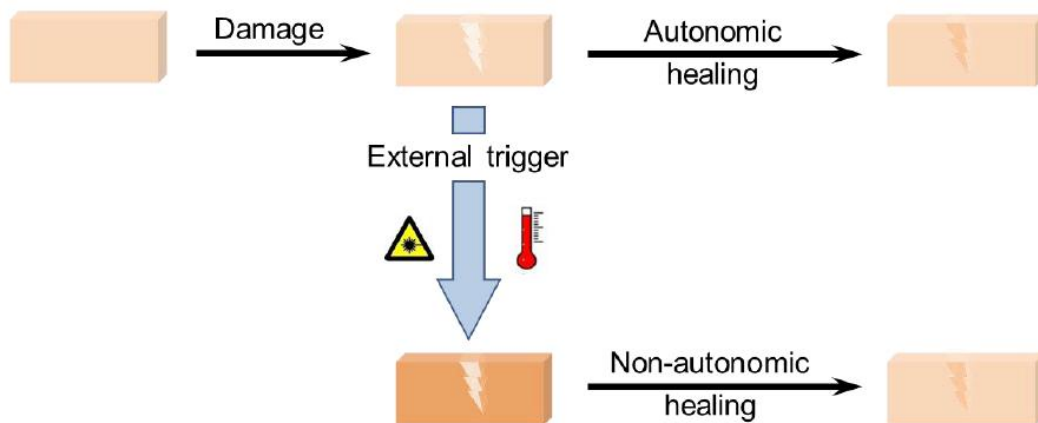
Εικόνα 1.1.1: Σύγκριση των ιδιοτήτων των παραδοσιακών υλικών με βελτιωμένα και με αυτοεπουλώμενα υλικά σε σχέση με τον χρόνο [2].

1.2 Τεχνικές αυτοεπούλωσης υλικών

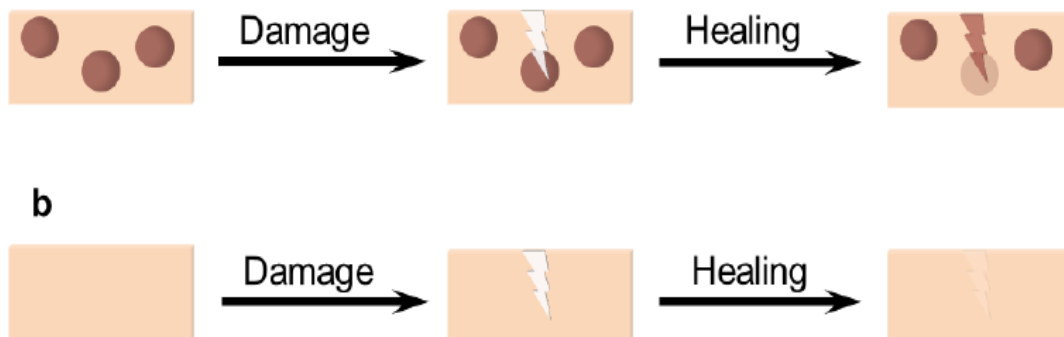
Οι τεχνικές αυτοεπούλωσης διακρίνονται σε αυτόνομες και σε μη αυτόνομες και αυτές με τη σειρά τους διακρίνονται σε τεχνικές με εσωτερικό μηχανισμό αυτοεπούλωσης και σε αυτές με εξωτερικό (εικόνα 1.2.1). Οι αυτόνομες δεν χρειάζονται κανέναν εξωτερικό παράγοντα (θερμότητα, ακτινοβολία) για την έναρξη της αυτοεπούλωσης σε αντίθεση με τις μη αυτόνομες τεχνικές (εικόνα 1.2.2). Οι τεχνικές με εσωτερικό μηχανισμό αυτοεπούλωσης έχουν κατάλληλη χημική σύσταση μήτρας η οποία έχει την ικανότητα να κλείνει τις ρωγμές που αναπτύσσονται σε αντίθεση με τις τεχνικές με τον εξωτερικό μηχανισμό αυτοεπούλωσης όπου ο παράγοντας επούλωσης βρίσκεται μέσα σε μικροκάψουλες ή κοίλες ίνες (εικόνα 1.2.3) [3].



Εικόνα 1.2.1: Κατηγορίες τεχνικών αυτοεπούλωσης [3].



Εικόνα 1.2.2: Τρόπος λειτουργίας αυτόνομης και μη αυτόνομης επούλωσης [3].



Εικόνα 1.2.3: Τρόπος λειτουργίας τεχνικών με εσωτερικό και εξωτερικό μηχανισμό επούλωσης [3].

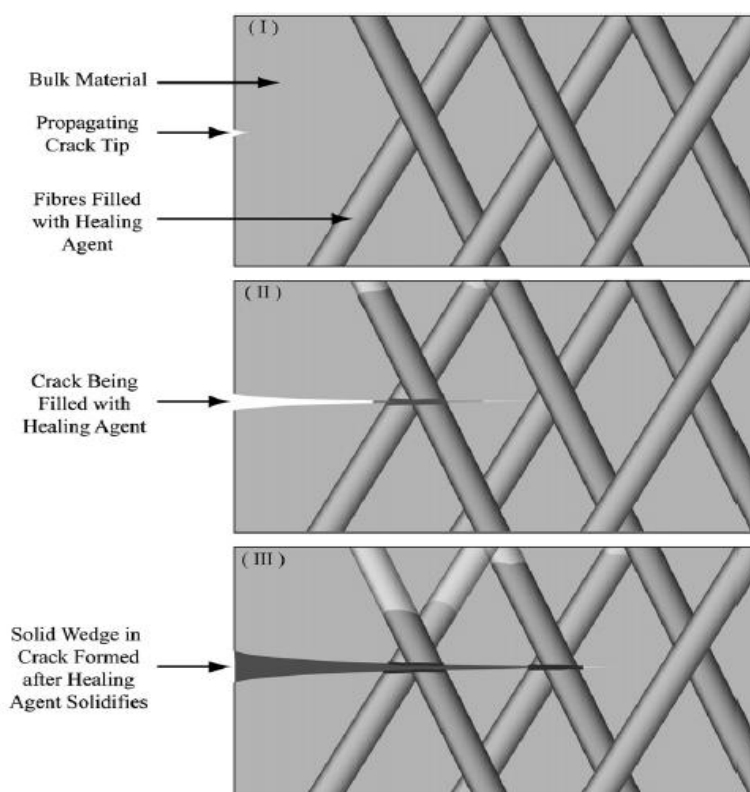
1.2.1 Αυτοεπούλωση με κοίλες ίνες

Αυτό το σύστημα αυτοεπούλωσης αποτελείται από δίκτυα κοίλων ινών και μέσα σε αυτές βρίσκεται ο παράγοντας επούλωσης (εικόνα 1.2.1.1). Αυτές οι ίνες μπορεί να είναι προσανατολισμένες είτε σε μία (1D) είτε σε δύο (2D) είτε σε τρεις διευθύνσεις (3D). Όταν το δίκτυο ινών αστοχήσει απελευθερώνεται ο παράγοντας επούλωσης κλείνοντας τη ρωγμή. Το δίκτυο αυτό μπορεί να ξαναγεμίσει με το υλικό του παράγοντα επούλωσης είτε από κάποια εξωτερική πηγή είτε από μία περιοχή του δικτύου η οποία δεν έχει πάθει κάποια ζημιά [4].

Ο Mehta [5] χρησιμοποίησε κοίλες ίνες γυαλιού σε σύνθετο υλικό στις οποίες τοποθέτησε τον παράγοντα επούλωσης. Η μήτρα του σύνθετου υλικού αποτελούταν από την ουσία SC 15 PART A ενώ ως μέσο σκλήρυνσης χρησιμοποιήθηκε η ένωση SC 15 PART B. Το υλικό ήταν ενισχυμένο από στρώσεις με ίνες γυαλιού. Εξετάστηκαν διάφοροι παράγοντες επούλωσης οι οποίοι προέκυπταν από διαφορετικούς συνδυασμούς των ουσιών SC 15 PART A, SC 15 PART B, EPA, μεθακρυλικού οξέος, αιθυλικής κυανοακρυλικής κόλλας και νιτροβενζολίου. Τα δοκίμια που χρησιμοποίησε τα καταπόννησε σε κρούση, στη συνέχεια τα άφησε για κάποιο χρονικό διάστημα να επουλωθούν και ύστερα τα υπέβαλε σε πειράματα θλίψης. Στόχος του ήταν να εξετάσει την εναπομένουσα θλιπτική αντοχή του υλικού. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η περιεκτικότητα σε κοίλες ίνες γυαλιού οδήγησε σε μία αρχική μείωση τις θλιπτικής αντοχής του υλικού της τάξεως του 19% έως 30%. Παρόλα αυτά έδειξε ότι μεγάλο μέρος της θλιπτικής αντοχής της τάξεως του 73% έως 88% αποκαταστάθηκε μετά την αυτοεπούλωση.

Ο K-M Wang και άλλοι [6] μελέτησαν διάφορα δισδιάστατα πλέγματα τα οποία θα ήταν ικανά να παρέχουν τον παράγοντα επούλωσης σε οποιαδήποτε σημείο του υλικού παρουσιάζεται μία ρωγμή. Τα δισδιάστατα αυτά πλέγματα αποτελούνταν από ορθογώνια κανάλια διασυνδεδεμένα μεταξύ τους με διάμετρο D1 και D2 αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο βέλτιστος λόγος D2/D1 εξαρτάται από τον τρόπο με τον οποίο το πλέγμα τέμνει τη ρωγμή.

Ο Aragon και άλλοι [7] βασισμένοι σε γενετικούς αλγόριθμους μοντελοποίησαν τρισδιάστατα δίκτυα καναλιών τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σε αυτοεπουλώμενα υλικά ή υλικά τα οποία θα μπορούσαν να ψυχθούν μόνα τους. Οι παράμετροι που έλαβαν υπόψιν τους ήταν η αξιοπιστία του δικτύου, η γεωμετρία του και η διάμετρος των καναλιών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη διαγώνιων καναλιών βελτιώνουν τη ροή μέσα στο σύστημα.



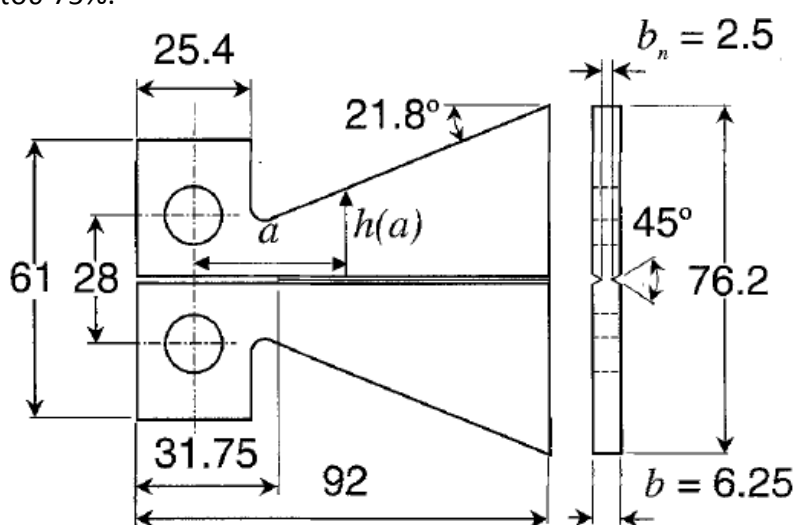
Εικόνα 1.2.1.1: Μέθοδος αυτοεπούλωσης με κοίλες ίνες.(I) Ο παράγοντας επούλωσης βρίσκεται μέσα στις ίνες.(II) Η ρωγμή καθώς πλησιάζει σπάει τις ίνες και γεμίζει με τον παράγοντα επούλωσης.(III) Ο παράγοντας επούλωσης στερεοποιείται και η ρωγμή κλείνει [8].

1.2.2 Αυτοεπούλωση με μικροκάψουλες

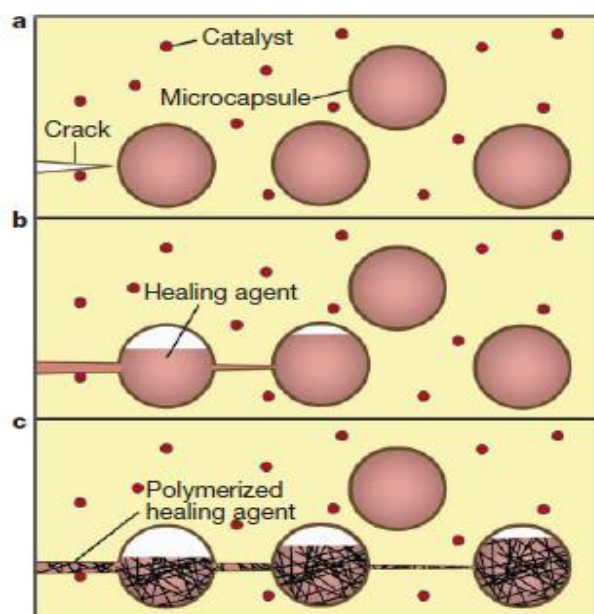
Η αυτοεπούλωση με μικροκάψουλες είναι η μέθοδος αυτοεπούλωσης πάνω στην οποία έχουν γίνει οι περισσότερες έρευνες. Σε αυτή τη μέθοδο μικροκάψουλες αλλά και καταλύτες είναι αναμεμιγμένοι μέσα σε μια πολυμερική μήτρα. Όταν αναπτύσσεται μία ρωγμή καθώς αυτή διαδίδεται συναντάει την μικροκάψουλα. Στη συνέχεια λόγω συγκέντρωσης τάσεων το τοίχωμα της μικροκάψουλας σπάει, με αποτέλεσμα να απελευθερώνεται ο παράγοντας επούλωσης. Τέλος, ο παράγοντας επούλωσης αντιδρά με τον καταλύτη με αποτέλεσμα να πολυμερίζεται και να κλείνει τη ρωγμή ώστε να αποτρέπεται η περεταίρω διάδοσή της (εικόνα 1.2.2.2) [8].

Χαρακτηριστική περίπτωση τέτοιου υλικού είναι αυτό που δημιουργήσαν ο White και άλλοι [9] οι οποίοι χρησιμοποίησαν την ουσία DCPD ως παράγοντα επούλωσης αποθηκευμένη σε μικροκάψουλες κατασκευασμένες από το πολυμερές UF. Επίσης χρησιμοποίησαν καταλύτες Grubbs HG1 έτσι ώστε να ξεκινήσει ο πολυμερισμός και τους ανέμιξαν σε εποξική μήτρα η οποία ήταν μίγμα της εποξικής

ρητίνης EPON 828 και του παράγοντα πολυμερισμού DETA σε αναλογία 100/12 w/w. Όταν ο παράγοντας επούλωσης (DCPD) έρχεται σε επαφή με τον καταλύτη Grubbs ξεκινάει ο πολυμερισμός (ring opening metathesis) (ROMP) και δημιουργείται το πολυμερές poly(DCPD) το οποίο σφραγίζει τη ρωγμή. Στη συνέχεια εκτέλεσαν πειράματα θραύσης mode I σε δοκίμια αναφοράς (χωρίς μικροκάψουλες) και σε δοκίμια με δυνατότητα αυτοεπούλωσης. Η γεωμετρία των δοκιμών ήταν TDCB όπως φαίνεται στην παρακάτω (εικόνα 1.2.2.1). Στα δοκίμια είχε επίσης δημιουργηθεί και μία αρχική ρωγμή. Τα δοκίμια αφού φορτίστηκαν μέχρι να αστοχήσουν στη συνέχεια αφέθηκαν για 48 ώρες να επουλωθούν σε θερμοκρασία δωματίου χωρίς καμία άλλη εξωτερική παρέμβαση και στη συνέχεια επαναφορτίστηκαν. Τα αποτελέσματα έδειξαν επαναφορά της δυσθραυστότητας της τάξεως του 75%.



Εικόνα 1.2.2.1: Γεωμετρία δοκιμίου TDCB [10].



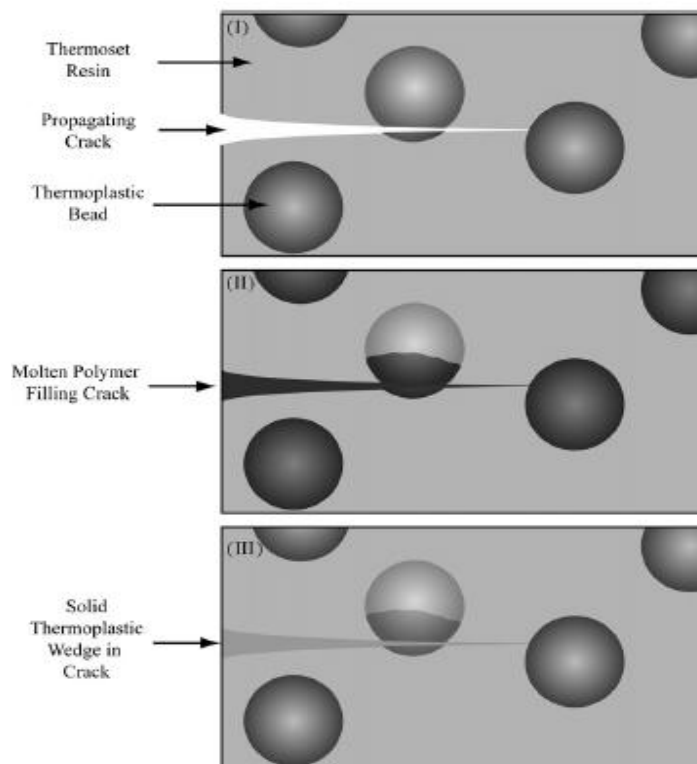
Εικόνα 1.2.2.2: Μέθοδος αυτοεπούλωσης με μικροκάψουλες [9].

1.2.3 Συστήματα με εσωτερική ικανότητα αυτοεπούλωσης

Σε αυτόν τον τρόπο αυτοεπούλωσης το σύστημά δεν περιέχει κάποιον παράγοντα επούλωσης αλλά έχει μία λανθάνουσα ικανότητα αυτοεπούλωσης η οποία ενεργοποιείται είτε από την αστοχία του υλικού είτε από κάποιο άλλο εξωτερικό ερέθισμα. Αυτά τα συστήματα μπορεί να βασίζονται στην κινητικότητα των αλυσίδων των υλικών οι οποίες μπλέκονται μεταξύ τους, στην αντίδραση του πολυμερισμού ή στη δημιουργία νέων δεσμών υδρογόνου. Επειδή αυτές οι αντιδράσεις είναι αντιστρεπτές η αυτοεπούλωση μπορεί να πραγματοποιηθεί παραπάνω από μία φορές [4].

1.2.4 Αυτοεπούλωση με την προσθήκη θερμοπλαστικών πρόσθετων

Αυτοεπούλωση σε θερμοσκληρυνόμενα υλικά μπορεί να επιτευχθεί με την ενσωμάτωση θερμοπλαστικών πρόσθετων. Η επούλωση συμβαίνει από την τήξη και επακόλουθη επαναδιασπορά του θερμοπλαστικού υλικού μέσα στη ρωγμή γεμίζοντας τη (εικόνα 1.3.4.1) [8].



Εικόνα 1.2.4.1: Μέθοδος αυτοεπούλωσης με θερμοπλαστικά πρόσθετα.(I) Η ρωγμή διαδίδεται και συναντάει το θερμοπλαστικό.(II) Το λιωμένο θερμοπλαστικό γεμίζει τη ρωγμή.(III) Το λιωμένο θερμοπλαστικό στερεοποιείται και κλείνει τη ρωγμή [8].

1.2.5 Αυτοεπούλωση με χρήση υλικών με ικανότητα διόγκωσης κατά την επαφή με το νερό.

Ο Easter [11] δημιούργησε ένα αυτοεπουλώμενο καλώδιο που αποτελείται από έναν αγωγό και ένα υλικό το οποίο έχει την ικανότητα να απορροφάει το νερό και περιβάλλει τον εν λόγω αγωγό. Όταν το καλώδιο έχει υποστεί βλάβη και το νερό φθάσει σε αυτό το υλικό, αυτό διαστέλλεται και γεμίζει το κάθε κενό ή ρωγμή, σφραγίζοντας έτσι τη ζημιά στο καλώδιο. Υπάρχουν δύο τρόποι λειτουργίας της συγκεκριμένης μεθόδου. Στη πρώτη περίπτωση το υλικό σχηματίζεται από το μίγμα ενός πολυμερούς χωρίς ικανότητα διόγκωσης σε περίπτωση που έρθει σε επαφή με το νερό, και ενός υλικού που έχει αυτή την ικανότητα. Στη δεύτερη περίπτωση το υλικό σχηματίζεται από ένα πολυμερές με ικανότητα διόγκωσης όταν έρθει σε επαφή με το νερό.

1.3 Εφαρμογές

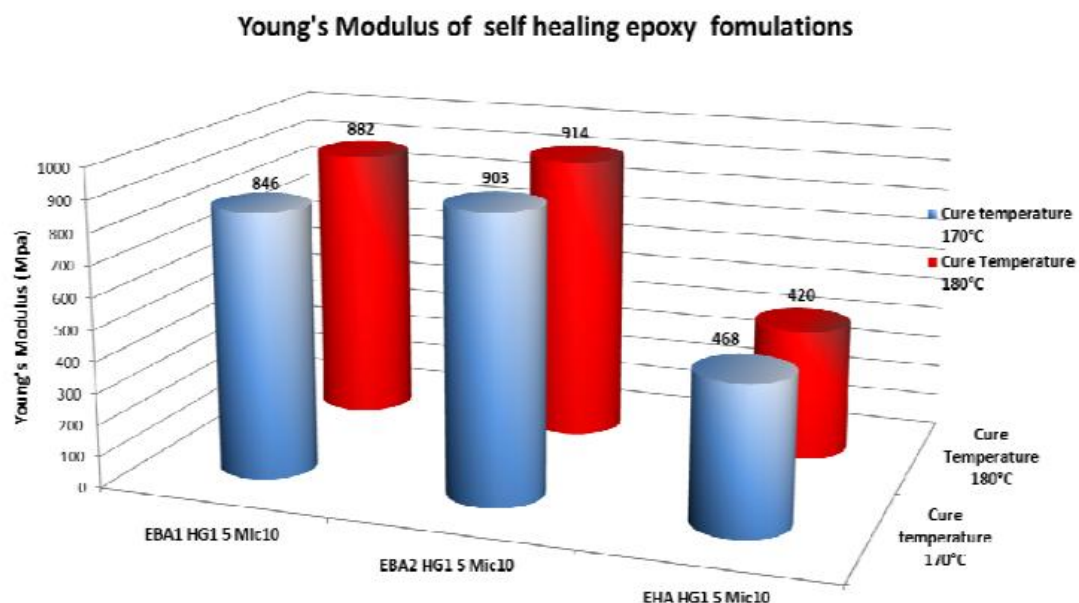
Μέχρι τώρα η ανάπτυξη αυτοεπουλώμενων υλικών βρίσκεται ακόμα σε αρχικό στάδιο και έτσι οι εφαρμογές τους είναι περιορισμένες. Χρησιμοποιούνται κυρίως στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην αεροναυπηγική και στην οικοδομική βιομηχανία. Για παράδειγμα η Nissan Motor Co.Ltd δημιούργησε μία υδροφοβική βαφή με εμπορική ονομασία 'Scratch Guard Coat' η οποία επισκευάζει τις γρατζουνιές στο χρώμα και είναι αποτελεσματική για τρία χρόνια. Ένα άλλο παράδειγμα είναι η επίστρωση από πολυουρεθάνη της Bayer Material Science. Οι εμπορικές ονομασίες των συστατικών που χρησιμοποιούνται για τη διαμόρφωση αυτής της επίστρωσης είναι Desmodur και Desmorphen. Σύμφωνα με την εταιρεία η επίστρωση επουλώνει τις μικράγρατζουνιές υπό την επίδραση της θερμότητας (ηλιακό φως). Επίσης όσον αφορά την κατασκευαστική βιομηχανία έχει γίνει έρευνα πάνω στο αυτοεπουλώμενο τσιμέντο. Άλλοι τομείς που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν είναι η ανάπτυξη βιοσυμβατών υλικών που μπορούν να επιμηκύνουν τη διάρκεια ζωής τεχνητών οργάνων (τεχνητό οστό, τεχνητό δόντι). Η πρόσφατη ανακάλυψη τεχνητού ελαστικού μπορεί να βρει εφαρμογή στη βιομηχανία παιχνιδιών [12].

Οι περιπτώσεις στις οποίες θα χρησιμοποιηθούν αυτά τα υλικά αναμένεται στο μέλλον να επεκταθούν σε περιοχές που απαιτούν αξιοπιστία και μεγάλη διάρκεια ζωής. Πιθανές εφαρμογές μπορεί να είναι:

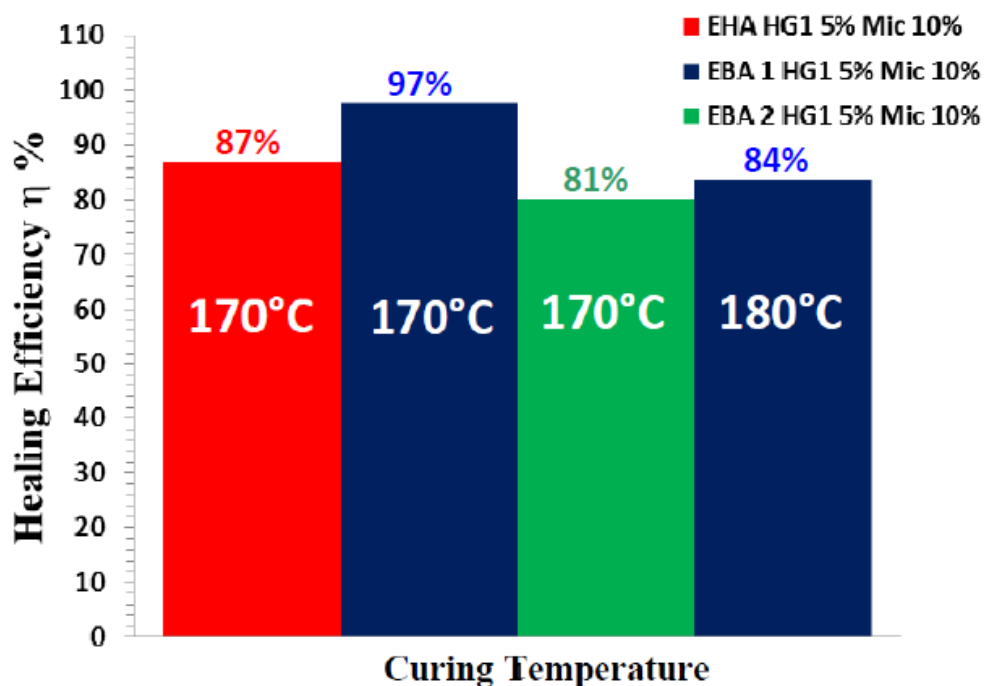
- Σε μέρη που είναι δύσκολη η πρόσβαση για να εκτελεστούν επισκευές, όπως σε περιπτώσεις με υψηλό υψόμετρο (υψηλά κτίρια, ανεμογεννήτριες), σε περιπτώσεις που η κατασκευή είναι υπόγεια (σωληνώσεις) ή κάτω από την επιφάνεια του νερού (καλώδια και σωληνώσεις).
- Εφαρμογές όπου η αξιοπιστία και η ασφάλεια αποτελούν βασικά ζητήματα, ακόμα και κατά τη διάρκεια υπερφόρτωσης: αεροπλάνα, διαστημόπλοια ή μακροχρόνια αποθήκευση των πυρηνικών αποβλήτων.
- Δομές που πρέπει να έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής όπως φράγματα και σήραγγες.
- Εφαρμογές όπου οι μεγάλες επισκευές προκαλούν μεγάλα προβλήματα στην κοινωνία, όπως στις επισκευές δρόμων και στον ενεργειακό εφοδιασμό.
- Σε προϊόντα, όπως βαμμένες επιφάνειες ή επικαλύψεις που πρέπει να προστατευτούν από τη διάβρωση ή υψηλές θερμοκρασίες. Άλλα παραδείγματα είναι τα αυτοκίνητα, οπτικά συστήματα ή παράθυρα [2].

1.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την αυτοεπούλωση με μικροκάψουλες

Η Guadagno και άλλοι [13] εκτέλεσαν μια σειρά πειραμάτων τα οποία περιελάμβαναν θερμοσταθμική ανάλυση, δυναμική μηχανική ανάλυση, πειράματα δυσθραυστότητας mode I και πειράματα εφελκυσμού και θλίψης με στόχο να δείξουν τον ρόλο που παίζει η χημική σύσταση της μήτρας αλλά και η διαδικασία πολυμερισμού του υλικού (curing) σε αυτοεπουλώμενα υλικά τα οποία είχαν ως κύριο συστατικό μήτρας το πολυμερές Epon 828. Πιο συγκεκριμένα δημιούργησαν τρεις διαφορετικές μήτρες EHA, EBA1 και EBA2. Η εποξική ρητίνη (E) με εμπορική ονομασία Epon 828 (DGEBA) αλλά και το μέσο σκλήρυνσης Ancamine K54(A) είναι τα ίδια συστατικά για όλες τις παραπάνω μήτρες. Οι EBA μήτρες διέφεραν από τις EHA στη χημική σύσταση του ελαστικοποιητή αφού ο Heloxy 71(H) που υπάρχει στις μήτρες EHA είχε αντικατασταθεί από τον σταθεροποιητή BDE. Οι μήτρες EBA1 και EBA2 διέφεραν μόνο ως προς τη συγκέντρωση του σταθεροποιητή BDE. Όλες οι μήτρες είχαν ως καταλύτη τον Hoveyda-Grubbs'1st Generation (HG1). Οι μικροκάψουλες είχαν εξωτερικό τοίχωμα κατασκευασμένο από poly(UF) και εσωτερικό τοίχωμα φτιαγμένο από EMA. Ο παράγοντας επούλωσης ήταν η ουσία ENB. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων εφελκυσμού έδειξαν ότι η EBA μήτρα σπάει με ψαθυρό τρόπο ενώ η EHA έχει μια μη γραμμική περιοχή μετά την ελαστική. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων εφελκυσμού και θλίψης έδειξαν ότι σε όλες τις μήτρες η προσθήκη μικροκαψουλών μείωσε την επιμήκυνση μέχρι την αστοχία και τη μέγιστη τάση ενώ αύξησε το μέτρο ελαστικότητας. Η ικανότητα επούλωσης ήταν μεγαλύτερη από 80% για όλα τα δοκίμια και προσδιορίστηκε από mode I πειράματα δυσθραυστότητας. Οι θερμικές αναλύσεις έδειξαν σταθερή χημική σύσταση της μήτρας. Επίσης το μέτρο ελαστικότητας στα πειράματα δυναμικής μηχανικής ανάλυσης ήταν μεγαλύτερο σε σχέση με αυτά του εφελκυσμού. Τέλος έδειξαν ότι το μέτρο ελαστικότητας και η ικανότητα αυτοεπούλωσης εξαρτώνται τόσο από τη θερμοκρασία πολυμερισμού της μήτρας (curing temperature) όσο και από την χημική της σύσταση (εικόνες 1.4.1,1.4.2).



Εικόνα 1.4.1:Τιμή μέτρου ελαστικότητας ανάλογα με τη χημική σύσταση της μήτρας και της θερμοκρασίας πολυμερισμού (curing) των υλικών [13].



Εικόνα 1.4.2:Τιμή ικανότητας επούλωσης ανάλογα με τη χημική σύσταση της μήτρας και την θερμοκρασία πολυμερισμού (curing) των υλικών [13].

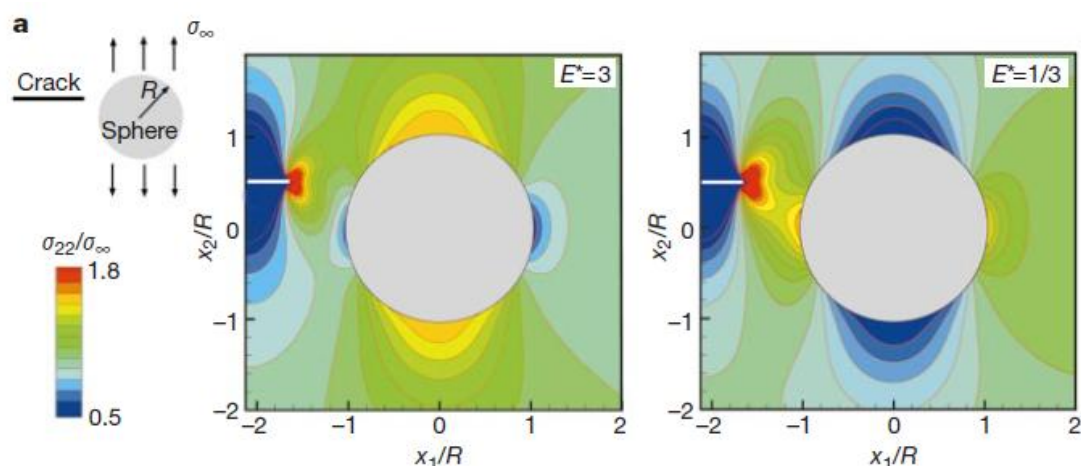
Πολλές έρευνες έχουν γίνει στο ρόλο που παίζει η συγκέντρωση των μικροκάψουλών μέσα στο υλικό. Η Rzeszutko και άλλοι [14] μελέτησαν αυτοεπούλωνα δοκίμια με εποξική μήτρα τα οποία είχαν περιεκτικότητα σε μικροκάψουλες που κυμαινόταν από 0% έως 30%. Η εποξική μήτρα αποτελούταν από την ρητίνη Epon 828 και τον παράγοντα πολυμερισμού DETA σε ποσότητα 12 ρρh. Οι μικροκαψουλες ήταν κατασκευασμένες από UF ενώ ως παράγοντας επούλωσης χρησιμοποιήθηκε το μονομερές DCPD. Σε περιεκτικότητα 5% χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά μεγέθη μικροκαψουλών (50 και 180 μm). Αυτά τα δοκίμια καταπονήθηκαν σε εφελκυσμό. Τα αποτελέσματα έδειξαν μείωση του μέτρου ελαστικότητας αλλά και της μέγιστης αντοχής σε εφελκυσμό. Το μέγεθος των μικροκαψουλών δεν επηρέασε τις εφελκυστικές ιδιότητες του υλικού.

Ο Brown και άλλοι [15] σύμφωνα με την μέθοδο που ακολούθησαν οι White και άλλοι [9] απέδειξαν με πειράματα δυσθραυστότητας (mode I) και κόπωσης ότι με αύξηση της συγκέντρωσης σε μικροκάψουλες αυξήθηκε η δυσθραυστότητα του υλικού. Επίσης έδειξαν επαναφορά της δυσθραυστότητας του υλικού που έφτανε και το 127%. Η συγκέντρωση σε μικροκάψουλες στην οποία συμβαίνει η αυτοεπούλωση που παίρνει τη μέγιστη τιμή εξαρτάται από τη διάμετρο της μικροκάψουλας. Για μικρότερες μικροκάψουλες η μέγιστη τιμή της δυσθραυστότητας λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερη συγκέντρωση. Τέλος ο ρυθμός διάδοσης της ρωγμής σε περίπτωση κόπωσης μειώθηκε από ένα σημείο και έπειτα.

Ο Moll και άλλοι [16] εκτέλεσαν πειράματα δυναμικής μηχανικής ανάλυσης αλλά και πειράματα για τον υπολογισμό της διατμητικής αντοχής (Short beam Shear) (SBS) σε σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες γυαλιού τα οποία περιείχαν μικροκάψουλες με στόχο να υπολογίσουν την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, το μέτρο αποθήκευσης αλλά και την μέγιστη διατμητική τάση. Η μήτρα των παραπάνω υλικών αποτελούταν από Epon 862/Epikure W σε αναλογία 100:26,4. Μέσα στη μήτρα υπήρχαν δύο τύποι από μικροκάψουλες. Ο πρώτος τύπος είχε τοίχωμα από UF και περιείχαν τον παράγοντα επούλωσης ο οποίος ήταν μίγμα των ενώσεων HOPDMS 53%w/w και PDES. Ο δεύτερος τύπος είχε τοίχωμα από πολυουρεθάνη και περιείχαν τον καταλύτη DBTL και τον διαλύτη hexylacetate σε αναλογία 50:50. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν ότι αύξηση της συγκέντρωσης σε μικροκάψουλες οδήγησε σε μείωση και στις τρεις παραπάνω ιδιότητες του συνθέτου. Σε συγκέντρωση 12 vol.% σε μικροκάψουλες η μέγιστη διατμητική τάση μειώθηκε κατά 30% και σε συγκέντρωση 15 vol.% το μέτρο αποθήκευσης μειώθηκε κατά 15%. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης σε συγκέντρωση 15 vol.% μειώθηκε κατά 3°C.

Ο White και άλλοι [9] ανέλυσαν την επίδραση που έχουν οι μηχανικές ιδιότητες και η γεωμετρία της μικροκάψουλας στην έναρξη της αυτοεπούλωσης. Συγκεκριμένα ανέφεραν ότι εάν τα τοιχώματα της μικροκάψουλας είναι πολύ παχιά τότε αυτά μπορεί να μην σπάσουν ενώ άμα είναι πολύ λεπτά τότε αυτά μπορεί να σπάσουν πριν η ρωγμή φτάσει σε εκείνο το σημείο. Άλλος ένας παράγοντας που

παίζει ρόλο είναι το μέτρο ελαστικότητας της μικροκάψουλας σε σχέση με τη μήτρα όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα (εικόνα 1.4.3). Σε περίπτωση που η μικροκάψουλα έχει μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας από τη μήτρα το τασικό πεδίο που αναπτύσσεται γειτονικά της άκρης της ρωγμής εμφανίζει μια ασυμμετρία η οποία παρουσιάζει μια τάση της ρωγμής να απομακρύνθει από την μικροκάψουλα. Αυτή η κατάσταση αντιστρέφεται στη περίπτωση που η μικροκάψουλα έχει μικρότερο μέτρο ελαστικότητας διότι σε αυτή την περίπτωση η ρωγμή προσεγγίζει την μικροκάψουλα.



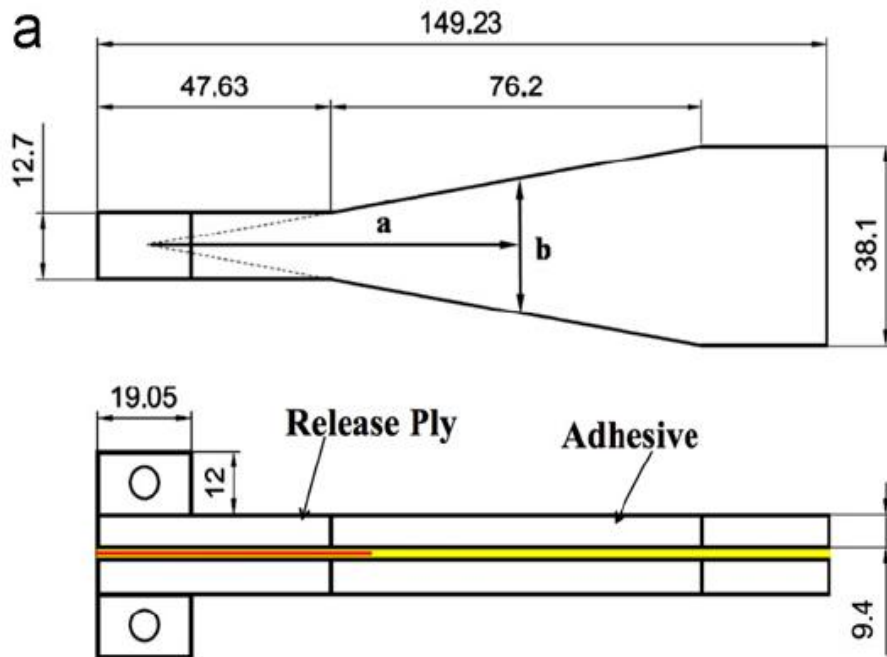
Εικόνα 1.4.3: Τασικό πεδίο γύρω από τις μικροκάψουλες. Στην περίπτωση μιας μικροκάψουλας με μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας από τη μήτρα η ρωγμή τείνει να απομακρυνθεί από την μικροκάψουλα (αριστερό σχήμα). Στην αντίθετη περίπτωση η ρωγμή πλησιάζει την μικροκάψουλα (δεξιό σχήμα) [10].

Ο Rule και άλλοι [17] μελέτησαν την επίδραση του μεγέθους της μικροκάψουλας στην ικανότητα αυτοεπούλωσης. Τα δοκίμια είχαν ως μήτρα την εποξική ρητίνη Epon 828 στην οποία είχε προστεθεί ο παράγοντας πολυμερισμού DETA. Το τοίχωμα των μικροκαψουλών ήταν από UF ενώ ως παράγοντας επούλωσης χρησιμοποιήθηκε το μονομερές DCPD. Ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε η ένωση HG1 την οποία περιείχαν μικροκάψουλες κατασκευασμένες από κερί. Η γεωμετρία των δοκιμίων ήταν TDCB και υποβλήθηκαν σε πειράματα δυσθραυστότητας τύπου mode I. Στη συνέχεια τα δοκίμια αφέθηκαν για 24 ώρες για επούλωση και επαναφορτίστηκαν μέχρι τη τελική αστοχία. Οι μικροκάψουλες που χρησιμοποιήθηκαν είχαν μέγεθος 63 μm, 151 μm και 386 μm σε διάφορες κατά βάρος περιεκτικότητες. Με βάση τα παραπάνω υπολόγισαν ότι η ποσότητα του παράγοντα επούλωσης που απελευθερώνεται εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε μικροκάψουλες και την διάμετρο της μικροκάψουλας. Επίσης, προέκυψε ότι όταν ο παράγοντας επούλωσης είναι επαρκής για να κλείσει τη ρωγμή η ικανότητα

επούλωσης μεγιστοποιείται ,διαφορετικά αυτή μειώνεται. Με άλλα λόγια η ποσότητα του παράγοντα επούλωσης που θεωρείται επαρκής εξαρτάται από τον όγκο της ρωγμής.

Ο O'Brien [18] χρησιμοποίησε σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα στα οποία μετά από κάθε στρώση ινών άνθρακα ακολουθούσε μία στρώση η οποία ήταν η μήτρα (εποξική ρητίνη Epon 862 με παράγοντα πολυμερισμού την ουσία Episcure 3274R) με τις μικροκάψουλες (το τοίχωμα τους ήταν κατασκευασμένο από πολυμερές) οι οποίες ήταν γεμισμένες με τον παράγοντα επούλωσης (DCPD). Τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε πειράματα κόπωσης χρησιμοποιώντας την τεχνική της κάμψης τριών σημείων με σταθερό πλάτος φόρτισης. Στον κύκλο που προκαλούταν αστοχία, το δοκίμιο παρέμενε υπό σταθερό φορτίο για 24 ώρες. Στη συνέχεια ο κύκλος φόρτισης επαναλήφθηκε και υπήρξε αύξηση στην τιμή της δυσκαμψίας σε σχέση με την τιμή που είχαν τα δοκίμια στον τελευταίο κύκλο φόρτισης πριν αφεθούν για επούλωση, κάτι που υποδεικνύει ότι το υλικό είχε αυτοεπούλωθεί. Όταν το δοκίμιο όμως καταπονήθηκε σε συνεχή κυκλική φόρτιση η ζημιά έγινε ίδια με την αρχική. Αυτό τον οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η ικανότητα αυτοεπούλωσης με αυτή τη τεχνική περιορίζεται από τον παράγοντα επούλωσης που είναι διαθέσιμος σε σχέση με τον όγκο της ρωγμής.

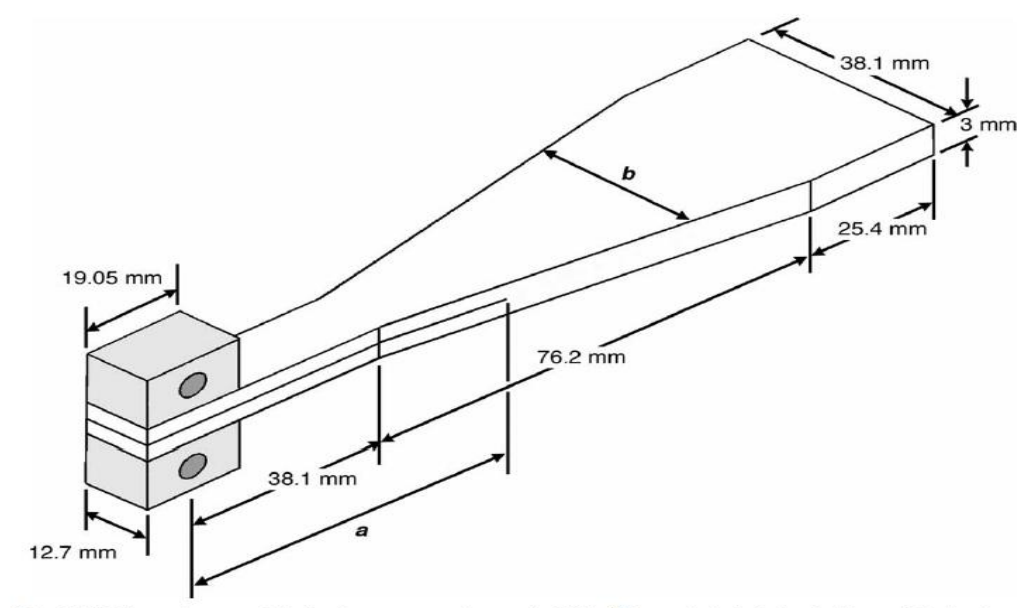
Ο Jin και άλλοι [19] μελέτησαν την ικανότητα αυτοεπούλωσης αυτοκόλλητου φιλμ από εποξική μήτρα με μικροκάψουλες. Οι μικροκάψουλες είχαν για παράγοντα επούλωσης την ουσία DCPD ενώ για την έναρξη του πολυμερισμού κατά τη διάρκεια της αυτοεπούλωσης χρησιμοποιήθηκε ο καταλύτης Grubbs. Το αυτοκόλλητο φιλμ ήταν FM^R73M. Τα δοκίμια είχαν γεωμετρία WTDCB (εικόνα 1.4.4) στα οποία είχε δημιουργηθεί μια αρχική ρωγμή και υποβλήθηκαν σε πείραμα δυσθραυστότητας mode I. Τα δοκίμια φορτίστηκαν μέχρι την αρχική αστοχία. Στη συνέχεια παρέμειναν για αυτοεπούλωση για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου και στη συνέχεια φορτίστηκαν ξανά μέχρι την τελική αστοχία. Η ικανότητα επούλωσης κυμάνθηκε από 20% έως 58% για 6,6% w/w περιεκτικότητα σε μικροκάψουλες και 10 mg καταλύτη. Επίσης η ικανότητα αυτοεπούλωσης αυξανόταν όσο αυξανόταν η συγκέντρωση των μικροκαψουλών σε βάρος όμως της δυσθραυστότητας.



Εικόνα 1.4.4:Γεωμετρία δοκιμίων WTDCB [19].

Ο Patel και άλλοι [20] μελέτησαν την ικανότητα αυτοεπούλωσης συνθέτων υλικών ύστερα από κρούση. Τα υλικά που χρησιμοποίησαν ήταν ενισχυμένα με ίνες γυαλιού. Ως μέσο αυτοεπούλωσης χρησιμοποίησαν μικροκάψουλες κατασκευασμένες από το πολυμερές poly(UF) με παράγοντα επούλωσης την ένωση DCPD. Επίσης χρησιμοποίησαν μικρές σφαίρες κατασκευασμένες από κερί οι οποίες περιείχαν τον καταλύτη Grubbs'. Η μήτρα αποτελούταν από την ουσία Epon 862 αναμιγμένη με τον παράγοντα πολυμερισμού Episcure 3274. Τα δοκίμια αυτά υποβλήθηκαν σε κρούση χαμηλών ταχυτήτων σε διαφορετικές ενέργειες κρούσης. Τα δοκίμια παρέμειναν σε θερμοκρασία δωματίου για 48 ώρες χωρίς κάποια εξωτερική παρέμβαση εκτός από αυτά που υποβλήθηκαν σε κρούση με 45,1 Joule στα οποία ασκήθηκε πλευρική πίεση 1077 kPa. Στη συνέχεια τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε πειράματα θλίψης για τον υπολογισμό της αντοχής τους σε θλίψη, η οποία είναι μία ιδιότητα που επηρεάζεται αρνητικά από την κρούση. Τα αποτελέσματα έδειξαν μειωμένο μήκος ρωγμής σε σχέση με τα δοκίμια αναφοράς (δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες και καταλύτες) ενώ παράλληλα διαπιστώθηκε μείωση της αντοχής σε κρούση κάτι που οφείλεται στις σφαίρες με τους καταλύτες και όχι στις μικροκάψουλες. Τα αποτελέσματα επίσης μετά τα πειράματα θλίψης έδειξαν ότι τα αυτοεπουλώμενα υλικά παρουσίασαν ανάκτηση της εναπομένουσας αντοχής σε θλίψη και μεγαλύτερη επαναφορά έδειξαν αυτά που τους είχε ασκηθεί πίεση.

Ο Kessler και άλλοι [21] εκτέλεσαν πειράματα δυσθραυστότητας mode I σε WTCB γεωμετρία (εικόνα 1.4.4) στα οποία είχε δημιουργηθεί μία αρχική ρωγμή, σε σύνθετο υλικό ενισχυμένο με στρώσεις από ίνες άνθρακα. Η μήτρα αποτελούνταν από EPON 828, Ancamine K54 και Heloxy 71. Οι μικροκάψουλες περιείχαν την ουσία DCPD ως παράγοντα επούλωσης. Για καταλύτης χρησιμοποιήθηκε ο καταλύτης Grubbs'(HG1). Τα δοκίμια φορτίστηκαν μέχρι την αρχική αστοχία. Στη συνέχεια έμειναν σε επαφή για 48 ώρες και αργότερα η φόρτιση επαναλήφθηκε ξανά μέχρι την αστοχία των δοκιμών. Η ικανότητα επούλωσης έφτασε το 45% ενώ με αύξηση της θερμοκρασίας το 80%. Η μείωση της διαστρωματικής αντοχής οφείλεται τόσο στις μικροκάψουλες όσο και στους καταλύτες.

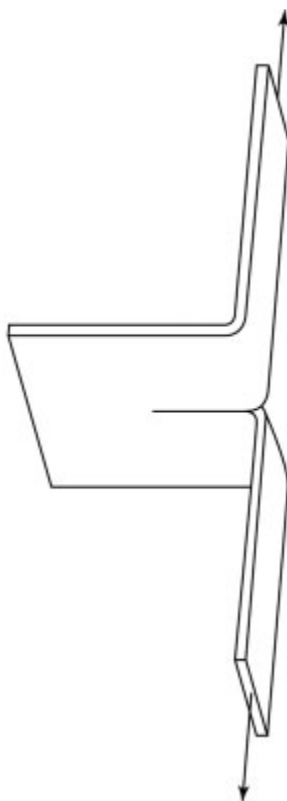


Εικόνα 1.4.5:Γεωμετρία δοκιμών WTCB [21].

Ο Yin και άλλοι [22] θέλησαν να δημιουργήσουν σύνθετα υλικά με εποξική μήτρα και δυνατότητα αυτοεπούλωσης. Για το σκοπό αυτό δημιούργησαν ένα σύστημα αποτελούμενο από εποξική μήτρα και μικροκάψουλες. Οι μικροκάψουλες ήταν από poly(UF) και κυμαίνονταν σε μέγεθος από 30 έως 70 μm . Ως παράγοντας επούλωσης χρησιμοποιήθηκε η ουσία $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4$ (type E-51). Στη μήτρα επίσης είχε διαλυθεί η ουσία $\text{CuBr}_2(2\text{-MeIm})_4$ η οποία αντιδρά όταν έρθει σε επαφή με τον παράγοντα επούλωσης. Για τον προσδιορισμό της επιρροής των εγκλεισμάτων στις μηχανικές ιδιότητες της παραπάνω εποξικής μήτρας εκτέλεσαν πειράματα εφελκυσμού. Τα δοκίμια είχαν σχήμα <<dogbone>>. Για να εκτιμήσουν την ικανότητα αυτοεπούλωσης εκτέλεσαν πειράματα κάμψης single-edge notched bending (SENB) σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D5045-99 έτσι ώστε να υπολογίσουν την δυσθραυστότητα. Αρχικά αυτά τα δοκίμια φορτίστηκαν μέχρι την αστοχία. Στη συνέχεια ξαναένωσαν τα κομμάτια και τα άφησαν για επούλωση σε έναν φούρνο στους 130°C για μία ώρα και στη συνέχεια ξαναφορτίστηκαν. Για να υπολογίσουν την διαστρωματική αντοχή δημιούργησαν σύνθετα υλικά με βάση την παραπάνω

εποξική μήτρα ενισχυμένα με ίνες γυαλιού. Εκτελέστηκαν mode I πειράματα δυσθραυστότητας και τα δοκίμια είχαν σχήμα double-cantilever beam (DCB) σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D 5528-01. Η επούλωση έγινε στους 130°C για μία ώρα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η τιμή της δυσθραυστότητας εξαρτάται από τα περιεχόμενα της μήτρας (μικροκάψουλες). Επίσης για 10% w/w μικροκάψουλες και 2% w/w σκληρυντικής ουσίας η ικανότητα επούλωσης φτάνει μέχρι και το 111%. Όσον αφορά τα σύνθετα υπήρξε 68% ανάκτηση της διαστρωματικής αντοχής.

Ο Keller [23] και άλλοι δημιούργησαν ένα ελαστομερές με δυνατότητα αυτοεπούλωσης. Η μήτρα αποτελούταν από την ουσία PDMS και οι μικροκάψουλες περιείχαν ένα πολυμερές ικανό να δημιουργήσει σταυροδεσμούς. Εκτέλεσαν πειράματα (Tear tests) σε δοκίμια (εικόνα 1.4.6) στα οποία είχε δημιουργηθεί μία αρχική εγκοπή. Τα δύο τμήματα ξαναενώθηκαν και τα άφησαν να επουλωθούν σε θερμοκρασία δωματίου για 48 ώρες και στη συνέχεια τα πειράματα επαναλήφθηκαν. Τα αποτελέσματα έδειξαν ικανότητα αυτοεπούλωσης που κυμαινόταν από 70 έως 100%. Η προσθήκη μικροκαψουλών όχι μόνο οδήγησε σε αύξηση της ικανότητας επούλωσης αλλά και σε αύξηση της αντίστασης στο συγκεκριμένο είδος καταπόνησης.



Εικόνα 1.4.6:Γεωμετρία δοκιμίων [23].

Ο Sanada και άλλοι [24] μελέτησαν την αποκόλληση των ινών από τη μήτρα σε αυτοεπούλωνα πολυμερή ενισχυμένα με ίνες άνθρακα (FRPs). Το μίγμα Epikote 828/Ancamine K54 αποτελούσε την εποξική μήτρα των δοκιμών. Στην μήτρα αυτή είχαν προστεθεί μικροκάψουλες και καταλύτες. Οι μικροκάψουλες ήταν γεμάτες με το μονομερές DCPD το οποίο ήταν ο παράγοντας επούλωσης ενώ για τον πολυμερισμό του παράγοντα επούλωσης χρησιμοποιήθηκε ο καταλύτης Grubbs'. Επίσης δημιουργήθηκε και μια ομάδα δοκιμών αναφοράς η οποία δεν περιείχε καταλύτες. Τα δοκίμια είχαν πάχος $t=2$ mm και $t=3$ mm και τους είχε δημιουργηθεί μία εγκοπή. Στη συνέχεια εκτέλεσαν πειράματα εφελκυσμού. Όλα τα δοκίμια τα φόρτισαν μέχρι το κρίσιμο φορτίο αστοχίας. Στη συνέχεια τα αποφόρτισαν. Τα δοκίμια με την ικανότητα αυτοεπούλωσης τα επαναφόρτισαν μετά από δέκα μέρες αφού τα άφησαν να επουλωθούν σε θερμοκρασία δωματίου πιασμένα σε μια αρπάγη. Τα δοκίμια αναφοράς ξαναφορτίστηκαν αμέσως. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι επιτυγχάνθηκε αυτοεπούλωση έως και 45% για τα δοκίμια με πάχος $t=2$ mm.

Ο Yuan και άλλοι [25] μελέτησαν τη μηχανική συμπεριφορά αυτοεπούλωμενων συνθέτων υλικών με εποξική μήτρα την ένωση BADCy ενισχυμένα με ίνες γυαλιού και μικροκάψουλες. Οι μικροκάψουλες (τοιχώμα από poly(UF)) είχαν μέγεθος 86, 140 και 200 μm με πάχος τοιχώματος 8, 20, 35 μm αντίστοιχα. Ως παράγοντας επούλωσης χρησιμοποιήθηκε η ρητίνη DGEBA. Επίσης δημιουργήθηκε και μια ομάδα δοκιμών χωρίς μικροκάψουλες και χρησιμοποιήθηκαν ως δοκίμια αναφοράς. Εκτέλεσαν πειράματα κάμψης, διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση και κρούσης και απέδειξαν ότι τόσο η διάμετρος όσο και η περιεκτικότητα σε μικροκάψουλες παίζουν μεγάλο ρόλο στις ιδιότητες του υλικού. Πιο συγκεκριμένα για μία δεδομένη διάμετρο μικροκαψουλών, καθώς η περιεκτικότητα τους αυξάνεται, οι μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών, όπως η αντοχή στην κάμψη, η διατμητική αντοχή, και η αντοχή στην κρούση αρχικά αυξάνεται και από ένα σημείο και μετά μειώνεται. Αυτή η αύξηση και μετέπειτα μείωση εξαρτάται τόσο από τη διάμετρο των μικροκαψουλών όσο και από την περιεκτικότητά τους.

Ο Moll και άλλοι [26] μελέτησαν την ικανότητα αυτοεπούλωσης συνθέτου υλικού ενισχυμένο με ίνες γυαλιού. Η μήτρα του υλικού αποτελούταν από τη εποξική ρητίνη Epon 862 ενώ ως παράγοντας πολυμερισμού χρησιμοποιήθηκε η ένωση Epikure 3274. Ως παράγοντας επούλωσης χρησιμοποιήθηκε η ουσία DCPD και ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε ο καταλύτης Grubbs'. Αρχικά προκάλεσαν στο υλικό τους μικρορωγμές μέσω πειραμάτων κυκλικής εισχώρησης. Στη συνέχεια τοποθετήθηκαν μέσα σε μια συσκευή πίεσης όπου υπήρχε ροή αζώτου έτσι ώστε να ποσοτικοποιήσουν τη ζημιά που προκλήθηκε. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι για διαμέτρους μικροκαψουλών 51 χιλιοστών σε 6.5% w/w περιεκτικότητα μέσα στη μήτρα, το 67% των δοκιμών έκλεισαν τη ρωγμή πλήρως σε σύγκριση με το 0% των δοκιμών ελέγχου χωρίς δυνατότητα επούλωσης. Όταν το μέγεθος της ζημιάς μειώνεται, το 100% των δοκιμών με ικανότητα επούλωσης σφράγισαν τις ρωγμές. Η ικανότητα επούλωσης μειώνεται με μικροκάψουλες μικρότερης διαμέτρου (διάμετρος 18 mm) και σε μικρότερες συγκεντρώσεις (2,7% w/w), υποδεικνύοντας ότι υπάρχει ένα ελάχιστο μέγεθος της μικροκάψουλας και μια ελάχιστη

συγκέντρωση έτσι ώστε ο παράγοντας επούλωσης να επαρκεί για να κλείσει μια ρωγμή.

2.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Γενικά

Η πειραματική διαδικασία περιελάμβανε τα εξής:

Αρχικά εκτελέστηκαν πειράματα για τον πειραματικό προσδιορισμό της αντοχής σε κάμψη με βάση το πρότυπο ASTM D790-03 των υλικών με πολυμερική μήτρα και μικροκάψουλες και έγινε σύγκριση με τα δοκίμια τα οποία δεν περιέχουν μικροκάψουλες.

Αργότερα ακολούθησε ο πειραματικός προσδιορισμός της διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση με βάση το πρότυπο ASTM D2344/D2344M των συνθέτων υλικών ενισχυμένων με ίνες άνθρακα με μικροκάψουλες και έγινε σύγκριση με τα δοκίμια που δεν είχαν.

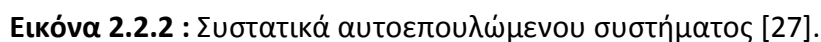
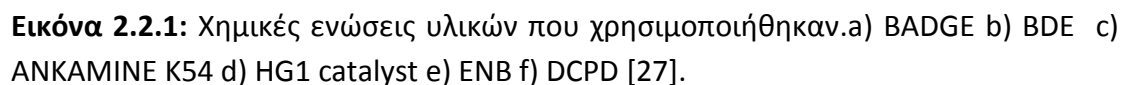
Επίσης με την ηλεκτρονική μικροσκοπία έγινε ανάλυση των αρχικών επιφανειών αλλά και των επιφανειών θραύσης των πολυμερών και των συνθέτων υλικών με μικροκάψουλες, για την παρουσία κενών, για να διαπιστωθεί εάν στην περίπτωση των συνθέτων οι μικροκάψουλες είχαν εγκλωβιστεί από τις ίνες κατά την διάρκεια παρασκευής του υλικού καθώς και για το εάν είχαν σπάσει οι μικροκάψουλες στο υλικό απελευθερώνοντας με αυτόν τον τρόπο τον παράγοντα επούλωσης.

Τόσο τα πειράματα για τον προσδιορισμό της αντοχής σε κάμψη των πολυμερών με μικροκάψουλες όσο και τα πειράματα για τον προσδιορισμό της διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση των συνθέτων υλικών εκτελέστηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας και Αντοχής Υλικών του τμήματος Μηχανολόγων και Αεροναυπηγών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών.

2.2 Υλικά και δοκίμια

Η μήτρα που χρησιμοποιήθηκε από όλα τα δοκίμια ήταν κοινή και δημιουργήθηκε με ανάμιξη εποξικής ρητίνης BADGE ($C_{21}H_{24}O_4$) με εμπορική ονομασία Epon 828 μαζί με τον διαλύτη BDE ($C_{10}H_{18}O_4$) σε συγκέντρωση 80%: 20% (κατά βάρος) ρητίνης προς διαλύτη. Η ουσία Ankamine K54 ($C_{15}H_{27}N_3O$) προστέθηκε σε μία συγκέντρωση 10:100 (κατά βάρος) στο μείγμα BADGE και BDE και λειτούργησε ως σταθεροποιητής. Το αυτοεπουλώμενο σύστημα δημιουργήθηκε με την ανάμιξη μικροκάψουλων, οι οποίες περιείχαν το μείγμα (ENB 95%(C_9H_{12}) / DCPD 5% ($C_{10}H_{12}$)) για παράγοντα επούλωσης, με την εποξική μήτρα. Επίσης προστέθηκε και καταλύτης Grubbs' HG1($C_{43}H_{72}Cl_2P_2Ru$) σε συγκέντρωση 5% w/w (DGEBΑ και BDE). Οι μικροκάψουλες βρίσκονταν σε συγκέντρωση 18% w/w μέσα στα δοκίμια τα οποία είχαν δυνατότητα επούλωσης. Οι μικροκάψουλες που χρησιμοποιήθηκαν

Τα σύνθετα υλικά ήταν ενισχυμένα με ίνες άνθρακα και είχαν τα εξής χαρακτηριστικά: Αποτελούνταν από την παραπάνω πολυμερική μήτρα ενισχυμένη με 24 στρώσεις αποτελούμενες από ίνες άνθρακα ‘plain weave’ διάταξης 0/90 της (SIGMATEX (UK) LDT) [27].



Τα δοκίμια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα φαίνονται παρακάτω.



Εικόνα 2.2.3: α) Δοκίμια με πολυμερική μήτρα χωρίς μικροκάψουλες. β) Με μικροκάψουλες. γ) Σύνθετα υλικά.

2.2.1 Μέθοδοι παρασκευής των υλικών

Α) Μέθοδος παρασκευής των πολυμερικών υλικών με μικροκάψουλες

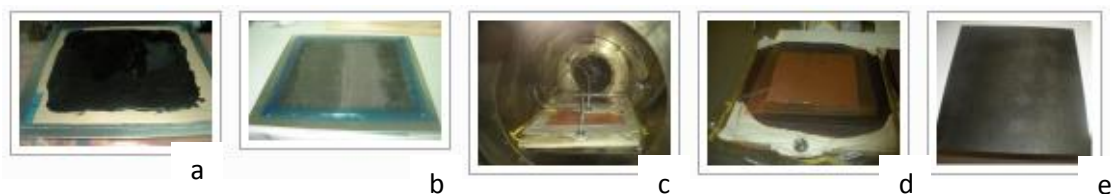
Η μέθοδος παρασκευής των πολυμερικών υλικών αποτελείται από τα εξής βήματα:

- Προετοιμασία του μίγματος που αποτελείται από την εποξική μήτρα E(Epon 828) και του διαλύτη B (BDE) και μηχανική ανάδευση στους 60°C για 10 λεπτά.
- Διάλυση των σωματιδίων του καταλύτη HG1 μέσα στο μίγμα (EB) και μηχανική ανάδευση στους 90°C μέχρι την πλήρη διάλυση του καταλύτη στο μίγμα.

- Προσθήκη μικροκαψουλών γεμισμένες με τον παράγοντα επούλωσης ENB/DCPD και μηχανική ανάδευση στους 60 ° C για 10 λεπτά.
- Προσθήκη της σκληρυντικής ουσίας A (ANKAMINE K54) και μηχανική ανάδευση στους 60 ° C για 5 λεπτά.
- Το μίγμα χύνεται μέσα σε καλούπια.
- Ο κύκλος σκλήρυνσης (curing cycle) αποτελείται από δύο στάδια: ένα πρώτο στάδιο ισόθερμης θέρμανσης στους 125 ° C για 1 ώρα και ένα δεύτερο στάδιο ισόθερμης θέρμανσης στους 170 ° C για 2 ώρες [27].

Β) Μέθοδος παρασκευής των συνθέτων υλικών με μικροκάψουλες

Ένα παχύ υγρό φιλμ ρητίνης έχει τοποθετηθεί κάτω από τις στρώσεις των ινών άνθρακα (24 στρώσεις αποτελούμενες από ίνες άνθρακα 'plain weave' διάταξης 0/90 της (SIGMATEX (UK) LDT)) , σε σακούλα κενού, χωρίς καμία σύνδεση σωλήνα με εξωτερική δεξαμενή, έτσι ώστε η ρητίνη να ωθείται μέσα από το συντομότερο δυνατό δρόμο μειώνοντας έτσι όχι μόνο στο ελάχιστο τον απαραίτητο χρόνο εμποτισμού των στρώσεων αλλά με αυτό τον τρόπο αντιμετωπίζεται και το πρόβλημα φιλτραρίσματος των μικροκαψουλών από τις ίνες (εικόνα 2.2.1.1a,b). Χρησιμοποιώντας αυτήν την προσέγγιση, η θερμοκρασία μπορεί να ελέγχεται καλύτερα αφού δεν υπάρχουν μεταβολές της κατά μήκος της διαδρομής της ρητίνης, στους σωλήνες και στη δεξαμενή. Επιπλέον, κατά την τελική φάση του εμποτισμού των στρώσεων και κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού (curing) είναι δυνατόν να προστεθεί πίεση σε αυτόκλειστο φούρνο έτσι ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια ρητίνης (εικόνα 2.2.1.1c,d,e) [28].



Εικόνα 2.2.1.1 a,b,c,d,e: Μέθοδος παρασκευής των συνθέτων υλικών με ικανότητα αυτοεπούλωσης [29] .

2.3 Πειραματική διαδικασία

2.3.1 Πειραματικός προσδιορισμός αντοχής σε κάμψη

Για τον προσδιορισμό της αντοχής σε κάμψη έγιναν πειράματα κάμψης τριών σημείων (three point bending) σύμφωνα με το πρότυπο D790-03. Όλα τα πειράματα έγιναν κάτω από τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και υγρασίας σε σερβουδραυλική μηχανή MTS 100kN (εικόνα 2.3.1.1).

Σύμφωνα με το πρότυπο D790-03 υπολογίστηκαν τα εξής:

A) Ρυθμός φόρτισης: $R = \frac{ZL^2}{6d}$

Όπου:

R=ρυθμός μετατόπισης της κεφαλής, mm/min

L=απόσταση ανάμεσα στις δύο στηρίξεις, mm

d=πάχος δοκιμίου, mm

Z=ρυθμός παραμόρφωσης της εξωτερικής επιφάνειας, mm/mm min⁻¹ ο οποίος ορίζεται από το πρότυπο ίσος με 0,01.

B) Ο υπολογισμός των τάσεων έγινε σύμφωνα με τη σχέση:

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2}$$

Όπου:

σ = τάση στην εξωτερική επιφάνεια στη μέση, MPa

P=φορτίο σε ένα σημείο, N

L= απόσταση ανάμεσα στις δύο στηρίξεις, mm

b=πλάτος δοκιμίου, mm

d=πάχος δοκιμίου, mm

Γ) Ο υπολογισμός των παραμορφώσεων έγινε σύμφωνα με τη σχέση:

$$\varepsilon_f = \frac{6Dd}{L^2}$$

Όπου:

ε_f=η παραμόρφωση στην εξωτερική επιφάνεια, mm/mm

D=μέγιστη μετατόπιση στο κέντρο του δοκιμίου, mm

L= απόσταση ανάμεσα στις δύο στηρίξεις, mm

d= πάχος δοκιμίου, mm

Δ)Ο υπολογισμός του μέτρου ελαστικότητας υπολογίστηκε από τον εξής τύπο:

$$E = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}}$$

Όπου

E= το μέτρο ελαστικότητας, MPa

σ_{f2}, σ_{f1} =οι τάσεις σε δύο σημεία της γραμμικής περιοχής, MPa

$\varepsilon_{f2}, \varepsilon_{f1}$ = οι παραμορφώσεις σε δύο σημεία της γραμμικής περιοχής

Αρχικά έγιναν πειράματα όπου τα δοκίμια φορτίστηκαν μέχρι να αστοχήσουν για να προσδιοριστούν οι ιδιότητες της αντοχής σε κάμψη και το μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη. Σε αυτό το στάδιο σε κάμψη τριών σημείων υποβλήθηκαν 2 δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες και 2 με μικροκάψουλες τα οποία αποτέλεσαν τα δοκίμια αναφοράς. Τα δοκίμια αναφοράς χωρίς μικροκάψουλες ονομάστηκαν R ενώ αυτά με μικροκάψουλες ονομάστηκαν SHR.

Στη συνέχεια τα πειράματα χωρίστηκαν σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο όλα τα δοκίμια φορτίστηκαν έως το 60% της προβλεπόμενης αντοχής τους. Στη συνέχεια αφέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου χωρίς καμία εξωτερική παρέμβαση για μία μέρα και αργότερα φορτίστηκαν μέχρι την αστοχία τους. Παρόμοια διαδικασία ακολουθήθηκε και στο δεύτερο στάδιο με τη διαφορά ότι τα δοκίμια φορτίστηκαν έως το 90% της αντοχής τους. Σκοπός ήταν η δημιουργία ρωγμών στη μήτρα έτσι ώστε στη συνέχεια να εκτιμηθεί η ικανότητα αυτοεπούλωσης. Τα δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες που φορτίστηκαν έως το 60% της προβλεπόμενης αντοχής τους ονομάστηκαν R1 ενώ αυτά με μικροκάψουλες ονομάστηκαν SH1. Η ομάδα R1 και η ομάδα SH1 αποτελούνταν από 1 δοκίμιο. Ομοίως τα δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες που φορτίστηκαν έως το 90% της προβλεπόμενης αντοχής τους ονομάστηκαν R2 και αποτελούνταν από 2 δοκίμια ενώ αυτά με μικροκάψουλες ονομάστηκαν SH2 και αποτελούνταν επίσης από 2 δοκίμια.



Εικόνα 2.3.1.1: Πειραματική διάταξη πειράματος κάμψης τριών σημείων(three point bending).

2.3.2 Πειραματικός προσδιορισμός διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση

Για τον προσδιορισμό της διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση (ILSS) εκτελέστηκαν πειράματα σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D2344/D2344M. Όλα τα πειράματα έγιναν κάτω από τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας. Ο ρυθμός φόρτισης ήταν 1 mm/min. Τα σημεία στήριξης σε σχέση με το πάχος είχαν αναλογία 4:1. Τα πειράματα εκτελέστηκαν σε σερβουδραυλική μηχανή MTS 100kN (εικόνα 2.3.2.1). Στα δοκίμια που είχαν μικροκάψουλες τους ασκήθηκε πίεση με τη βοήθεια ενός βάρους μετά την πρώτη φόρτιση ενώ σε αυτά που δεν είχαν δεν τους ασκήθηκε καμία πίεση.

Η διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση υπολογίζεται σύμφωνα με το πρότυπο D2344/D2344M από την σχέση:

$$F^{sbs} = 0.75 * \frac{P_m}{b * h}$$

Όπου F^{sbs} = η διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση, (MPa)

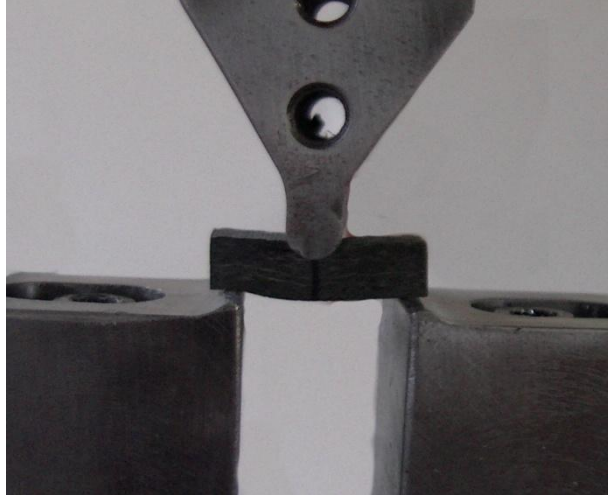
P_m = Μέγιστη τιμή φορτίου που παρατηρείται κατά τη διάρκεια του πειράματος, (N).

b = πλάτος δοκιμίου, (mm)

h = πάχος δοκιμίου, (mm)

Τα πειράματα χωρίστηκαν σε τρία στάδια. Στο πρώτο στάδιο όλα τα δοκίμια φορτίστηκαν έως το 75% της προβλεπόμενης αντοχής τους. Στη συνέχεια αφέθηκαν στις παραπάνω συνθήκες για μία μέρα και αργότερα φορτίστηκαν μέχρι την αστοχία τους. Παρόμοια διαδικασία ακολουθήθηκε και στο δεύτερο στάδιο με τη διαφορά ότι τα δοκίμια φορτίστηκαν έως το 90% της αντοχής τους. Τέλος στη τρίτη σειρά πειραμάτων ακολουθήθηκε και εδώ η ίδια διαδικασία με τη διαφορά ότι τα δοκίμια φορτίστηκαν αρχικά στο 100% της αντοχής τους. Σκοπός ήταν και εδώ όπως και παραπάνω η δημιουργία ρωγμών στη μήτρα έτσι ώστε να εκτιμηθεί η ικανότητα αυτοεπούλωσης. Η προβλεπόμενη αντοχή είχε προσδιοριστεί από παλαιότερα πειράματα και χρησιμοποιήθηκε ως μέτρο σύγκρισης. Σε εκείνα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν 5 δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες και 5 με μικροκάψουλες. Τα δοκίμια αυτά αποτέλεσαν τα δοκίμια αναφοράς με ονομασία RC για αυτά που δεν είχαν μικροκάψουλες ενώ αυτά που είχαν μικροκάψουλες ονομάστηκαν SHCR. Ομοίως τα δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες που φορτίστηκαν έως το 75% της προβλεπόμενης αντοχής τους ονομάστηκαν RC1 και αποτελούσαν από 3 δοκίμια ενώ αυτά με μικροκάψουλες ονομάστηκαν SHC1 και αποτελούσαν και αυτά από 3 δοκίμια. Τα 3 δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες που φορτίστηκαν έως το 90% της προβλεπόμενης αντοχής τους ονομάστηκαν RC2 ενώ τα 3 δοκίμια με μικροκάψουλες ονομάστηκαν SHC2. Τέλος τα 3 δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες που

φορτίστηκαν έως το 100% της προβλεπόμενης αντοχής τους ονομάστηκαν RC3 ενώ αυτά με μικροκάψουλες ονομάστηκαν SHC3 και αποτελούταν από 3 δοκίμια.

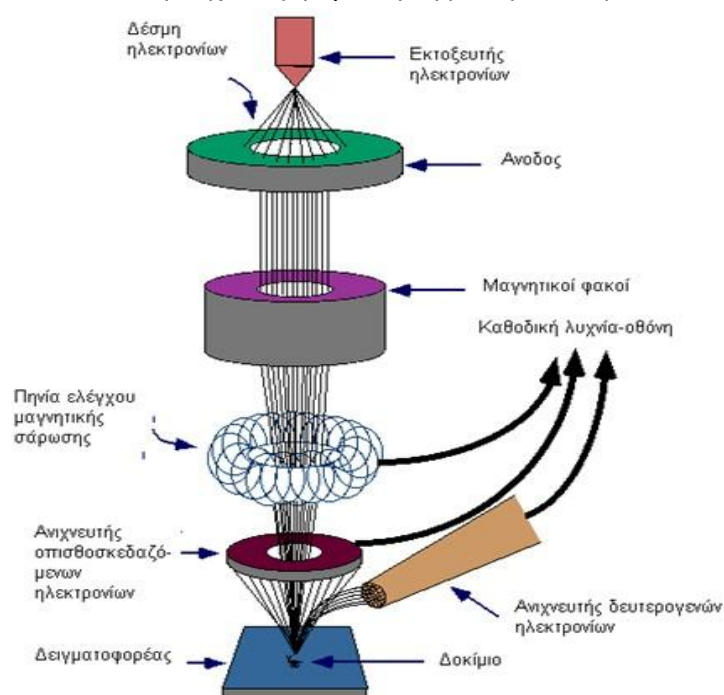


Εικόνα 2.3.2.1: Πειραματική διάταξη για τα πειράματα προσδιορισμού της διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση.

2.3.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (εικόνα 2.3.3.1) είναι μία από τις πιο σύγχρονες μεθόδους ανάλυσης για την μελέτη των χαρακτηριστικών της επιφάνειας των υλικών, όπως μέγεθος, σχήμα σωματιδίων και ασυνέχειες. Σε αυτή την εργασία αυτή η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση και τη σύγκριση της επιφάνειας των πολυμερών και συνθέτων υλικών με μικροκάψουλες σε σχέση με τα αντίστοιχα υλικά που δεν είχαν.

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης πραγματοποιήθηκε με το μικροσκόπιο Zeiss SUPRA 35VP. Τα δοκίμια ήταν επικαλυμμένα με χρυσό (Baltec 005 sputer coater) έτσι ώστε να αποφευχθεί η φόρτιση της επιφάνειας.



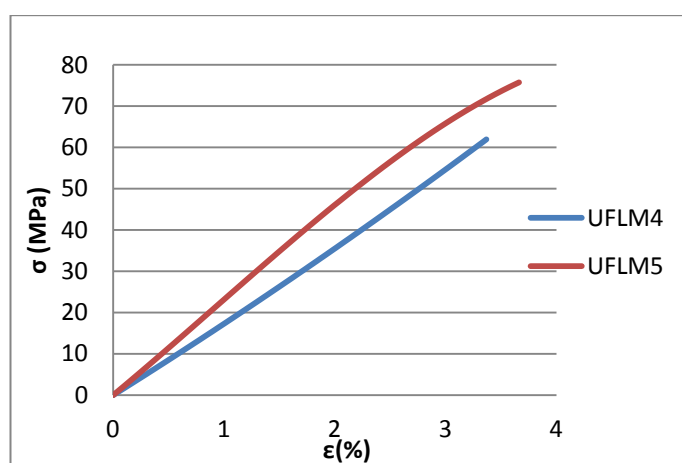
Εικόνα 2.3.3.1: Τρόπος λειτουργίας Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης

3.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

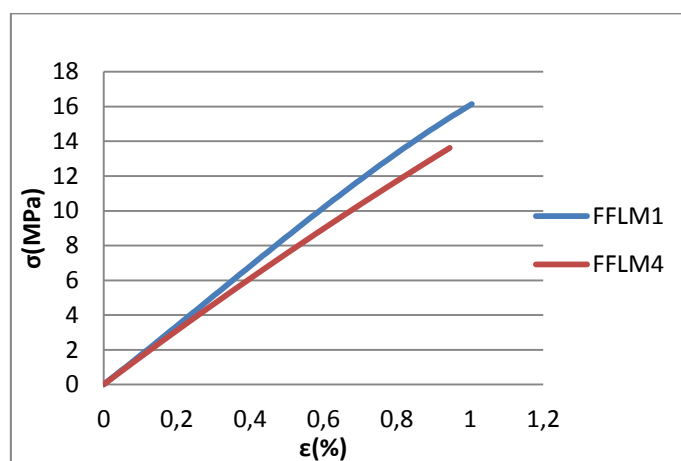
3.1 Αποτελέσματα πειραματικού προσδιορισμού αντοχής σε κάμψη

Αποτελέσματα υπολογισμού των ιδιοτήτων των δοκιμών αναφοράς (R) και των δοκιμών αναφοράς με μικροκάψουλες (SHR) σε αντοχή σε κάμψη

Παρακάτω ακολουθούν τα διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης που προέκυψαν από την κάμψη τριών σημείων που υποβλήθηκαν τα δοκίμια αναφοράς (R,SHR).

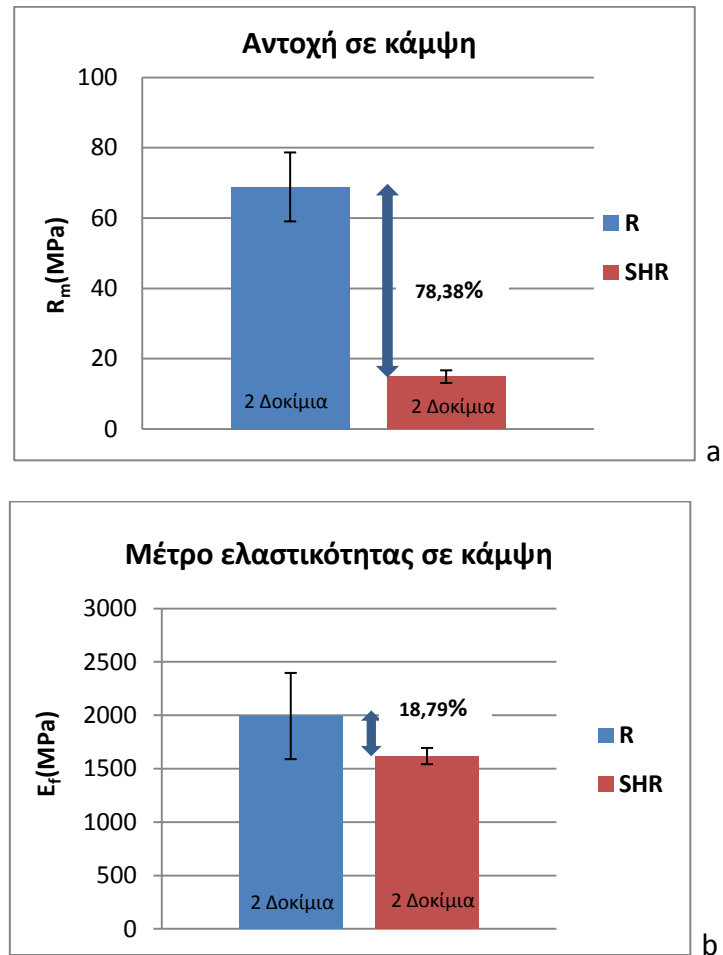


Εικόνα 3.1.1: Διαγράμματα τάσης (σ)-παραμόρφωσης (ϵ %) για τα δοκίμια αναφοράς R.



Εικόνα 3.1.2 : Διαγράμματα τάσης (σ)-παραμόρφωσης (ϵ %) για τα δοκίμια αναφοράς με μικροκάψουλες SHR.

Παρακάτω γίνεται σύγκριση μεταξύ των δοκιμίων των ομάδων R και SHR όσον αφορά την μέγιστη αντοχή σε κάμψη (R_m), και το μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη (E_f).



Εικόνα 3.1.3 a,b: Διαγράμματα α) Αντοχής σε κάμψη (R_m) b) Μέρους ελαστικότητας σε κάμψη (E_f) για τα δοκίμια αναφοράς R-SHR.

	R_m(MPa)	E_f(MPa)
UFLM4	61,91	1708,29
UFLM5	75,77	2279,20
Μέσος όρος	68,84	1993,75
Τυπική απόκλιση	9,80	403,69
FFLM1	16,15	1672,8
FFLM4	13,61	1565,26
Μέσος όρος	14,88	1619,03
Τυπική απόκλιση	1,80	76,04

Πίνακας 3.1.1: Πίνακας αντοχής σε κάμψη (R_m) και μέτρου ελαστικότητας σε κάμψη (E_f) για τα δοκίμια αναφοράς R-SHR.

Από τα παραπάνω δοκίμια τα οποία χρησιμεύουν και ως μέτρο σύγκρισης για τα επόμενα πειράματα προκύπτουν τα εξής: Τα δοκίμια της ομάδας SHR δηλαδή αυτά με μικροκάψουλες παρουσίασαν πτώση της αντοχής σε κάμψη σε ποσοστό 78,38% και τιμή ίση με 14,88 MPa έναντι των δοκιμών χωρίς μικροκάψουλες (δοκίμια R) τα οποία εμφάνισαν αντοχή σε κάμψη ίση με 68,84 MPa. Πτώση παρουσιάζεται και στο μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη όπου παρουσιάζεται πτώση της τάξεως του 18,79% (1619,03 για τα SHR έναντι 1993,75 για τα R). Αυτό δείχνει ότι η προσθήκη σε μικροκάψουλες είχε αρνητική επίδραση καθώς συμπεριφέρονται ως ατέλειες δημιουργώντας κενά και πορώδες στη μήτρα του υλικού.

Δοκίμια που υποβλήθηκαν σε αρχική προφόρτιση

Στη συνέχεια ακολουθούν τα επόμενα δύο στάδια του πειράματος όπου τα δοκίμια ύστερα από μία αρχική προφόρτιση αφήνονται για μία ημέρα σε ηρεμία για επούλωση και στη συνέχεια φορτίζονται ξανά μέχρι την τελική αστοχία. Στόχος είναι να αναλυθεί η συμπεριφορά του υλικού ύστερα από μία αρχική βλάβη και να βρεθεί η ικανότητα αυτοεπούλωσης του.

Την ικανότητα αυτοεπούλωσης την υπολογίζουμε ως εξής:

$$N = \frac{\lambda_{healed}}{\lambda_{reference}} [8] \quad (1)$$

όπου

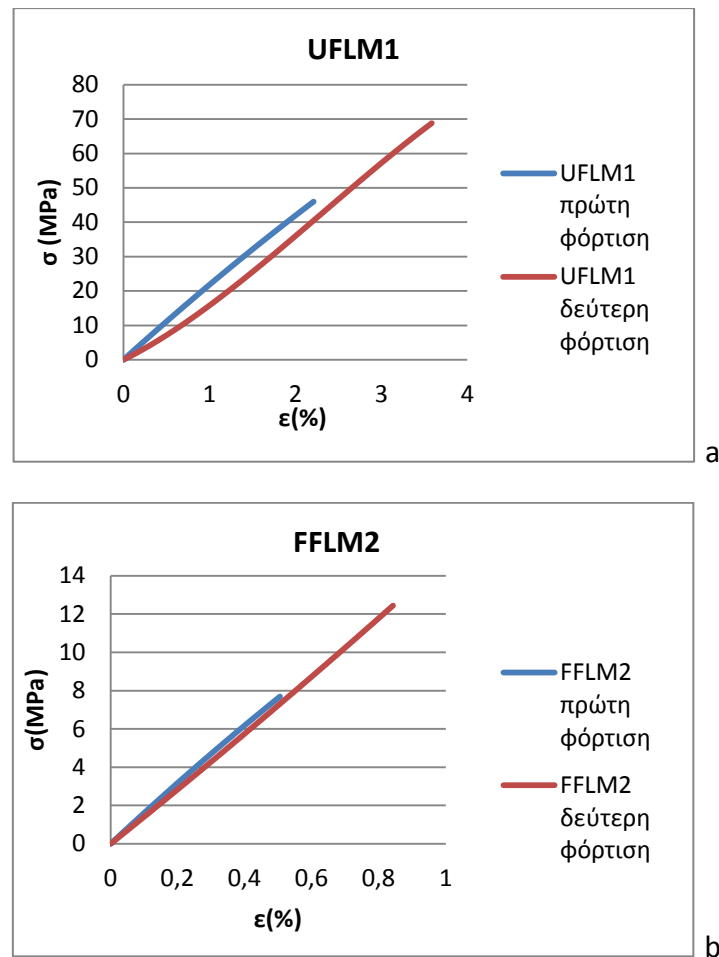
N: η ικανότητα αυτοεπούλωσης

λ_{healed} : η ιδιότητα των δοκιμών που έχουν επουλωθεί. Η ιδιότητα αυτή μπορεί να είναι οποιαδήποτε μηχανική ιδιότητα του υλικού.

$\lambda_{\text{reference}}$: η αρχική ιδιότητα του υλικού .

Δοκίμια που προφορτίστηκαν με το 60% της εκτιμώμενης αντοχής

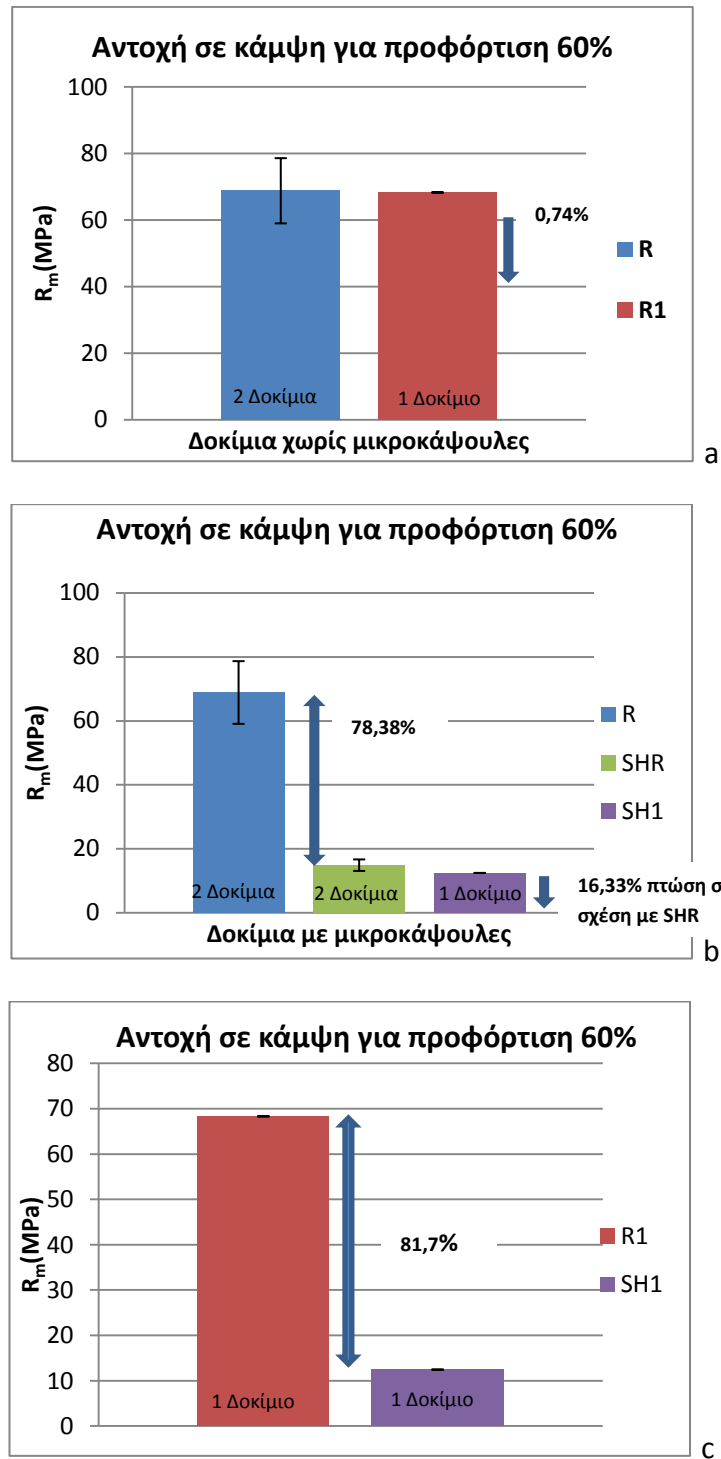
Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα δοκίμια που προφορτίστηκαν αρχικά με το 60% της εκτιμώμενης αντοχής.



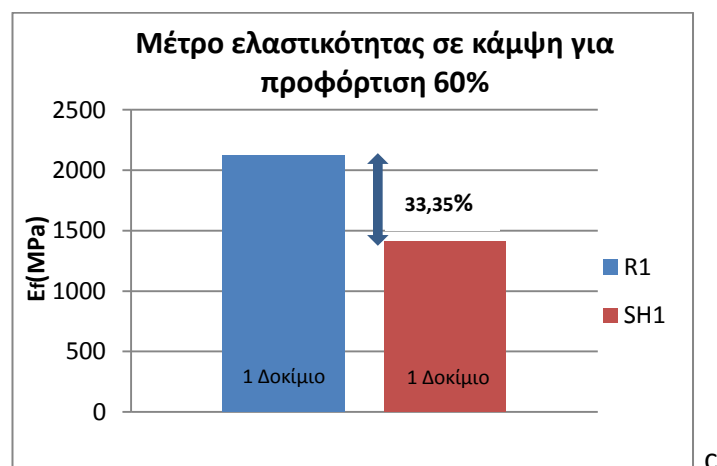
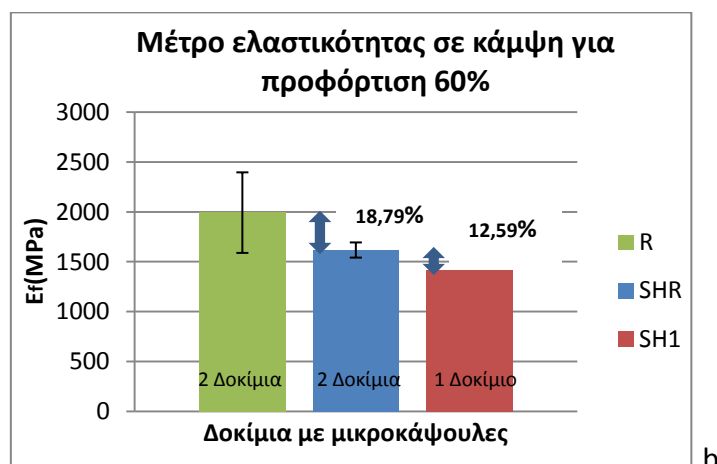
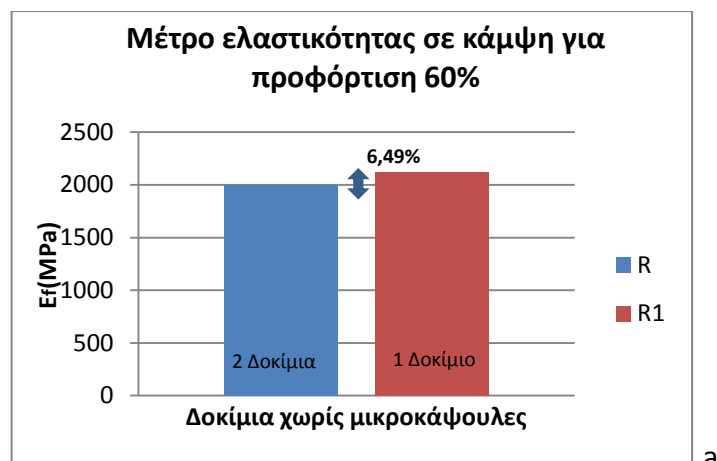
Εικόνα 3.1.4 a,b: Διαγράμματα τάσης (σ)-παραμόρφωσης (ϵ %) a) για τα δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες R1. b) για τα δοκίμια με μικροκάψουλες SH1.

Στη συνέχεια γίνεται σύγκριση μεταξύ των δοκιμών R1 και SH1 όσον αφορά την μέγιστη αντοχή σε κάμψη (R_m) και το μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη (E_f). Η σύγκριση τόσο για την αντοχή σε κάμψη όσο και για το μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη έγινε σε σχέση με τα δοκίμια αναφοράς (R και SHR). Για όλα τα δοκίμια των ομάδων με μικροκάψουλες το μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη υπολογίστηκε ανάμεσα στα σημεία με τάση 0 και 2 MPa καθώς η κλίση της καμπύλης σ - ϵ (%) παραμένει σταθερή κατά τη φόρτιση του υλικού. Για τα δοκίμια των ομάδων χωρίς μικροκάψουλες το μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη υπολογίστηκε ανάμεσα στα σημεία με τάση 30 και 40 MPa αφού από τα διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης

προκύπτει ότι όλες οι ομάδες δοκιμών χωρίς μικροκάψουλες μετά τα 15 MPa η καμπύλη παρουσιάζει μεγαλύτερη κλίση.



Εικόνα 3.1.5 a,b,c: Αντοχή σε κάμψη για προφόρτιση στο 60% για α) Δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες b) Δοκίμια με μικροκάψουλες. c) Για τα δοκίμια των ομάδων R1-SH1.



Εικόνα 3.1.6 a,b,c: Μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη για προφόρτιση στο 60% για α) Δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες b) Δοκίμια με μικροκάψουλες. c) Για τα δοκίμια των ομάδων R1-SH1.

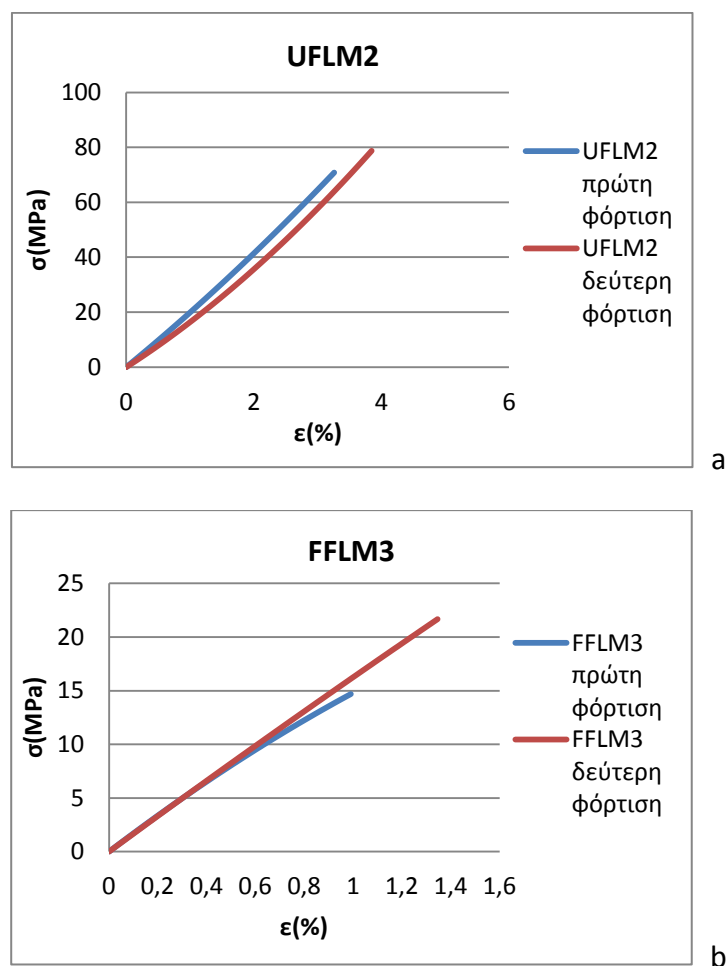
Από τα παραπάνω προκύπτουν τα εξής: Το δοκίμιο που άνηκε στην ομάδα R1 μετά την επαναφόρτιση παρουσίασε ελαφρώς μειωμένη αντοχή σε κάμψη της τάξεως του 0,74% (68,33 MPa έναντι 68,84 MPa των δοκιμίων της ομάδας R). Το μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη βρέθηκε αυξημένο κατά 6,49% με 2123,11 MPa

έναντι 1993,75 MPa των δοκιμών αναφοράς. Αυτό υποδεικνύει ότι η προφόρτιση στο 60% της προβλεπόμενης αντοχής δεν προκάλεσε κάποια σημαντική ζημιά στο υλικό. Από την άλλη πλευρά η ομάδα SH1 παρουσίασε πτώση στην αντοχή σε κάμψη σε σχέση με την SHR κατά 16,33% (12,45 MPa έναντι 14,88 MPa). Το μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη σημείωσε πτώση κατά 12,59 % (1415,13 MPa έναντι 1619,03 MPa των δοκιμών αναφοράς).

Συγκρίνοντας τα δοκίμια των ομάδων R1 και SH1 δηλαδή δοκίμια με το ίδιο ποσοστό βλάβης παρατηρείται ότι η αντοχή σε κάμψη των δοκιμών με μικροκάψουλες είναι μειωμένη κατά 81,7% και το μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη κατά 33,35%. Επομένως, δεν παρατηρείται αυτοεπούλωση για προφόρτιση στο 60% της αρχικής αντοχής.

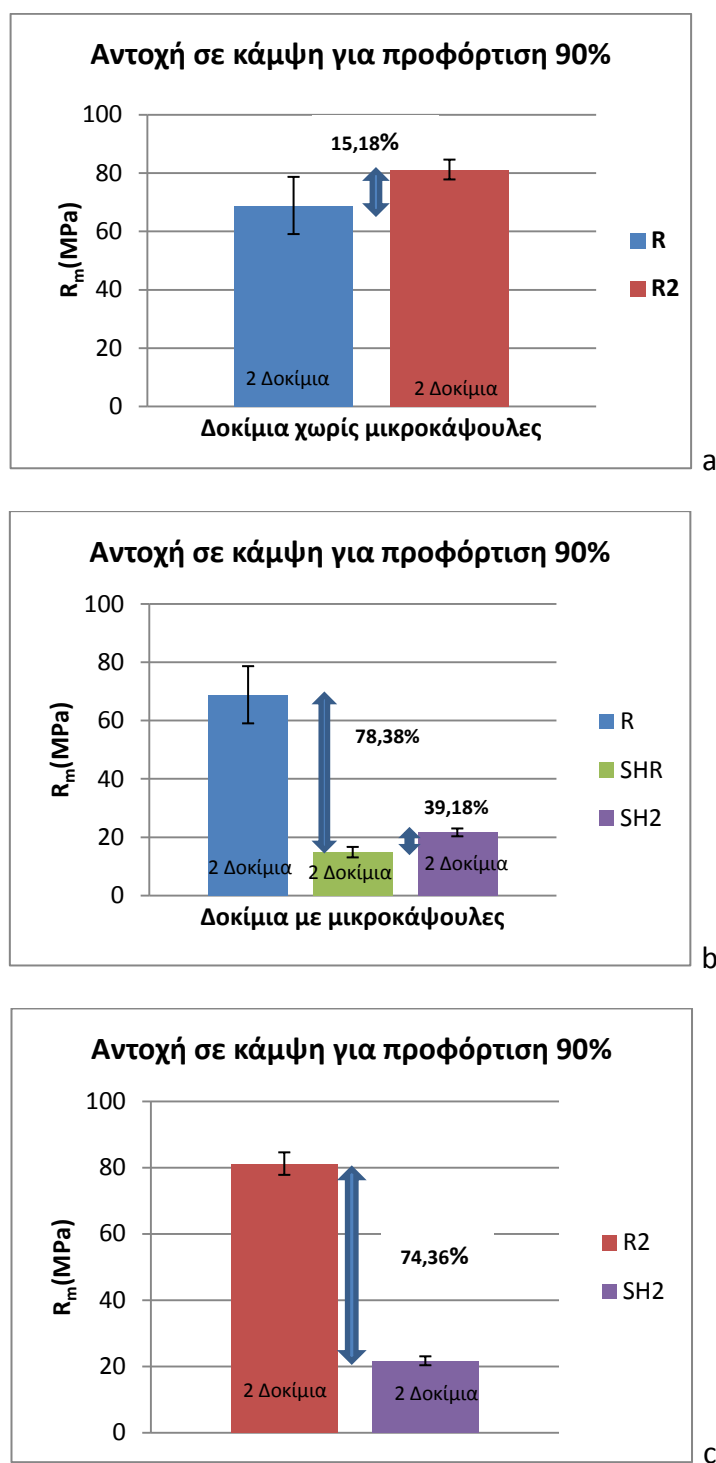
Δοκίμια που προφορτίστηκαν με το 90% της εκτιμώμενης αντοχής

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα δοκίμια που προφορτίστηκαν αρχικά με το 90% της εκτιμώμενης αντοχής.

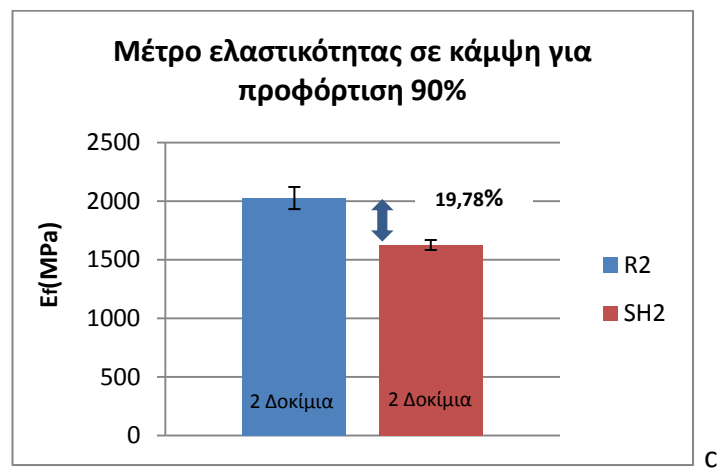
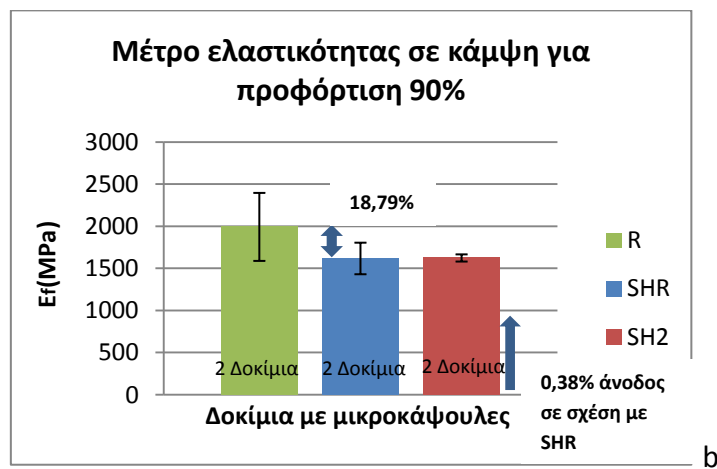
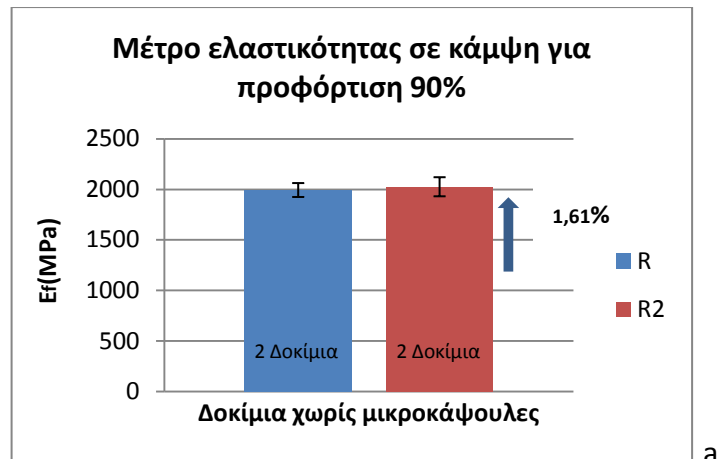


Εικόνα 3.1.7 a,b: Διαγράμματα τάσης(σ)-παραμόρφωσης (ϵ %) a) για τα δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες R2. b) για τα δοκίμια με μικροκάψουλες SH2.

Παρακάτω γίνεται η σύγκριση μεταξύ των δοκιμών R2 και SH2 όσον αφορά την μέγιστη αντοχή σε κάμψη (R_m) και το μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη (E_f) όπως και στην προηγούμενη περίπτωση.



Εικόνα 3.1.8 a,b,c: Αντοχή σε κάμψη για προφόρτιση στο 90% για α) Δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες b) Δοκίμια με μικροκάψουλες. c) Για τα δοκίμια των ομάδων R2-SH2.



Εικόνα 3.1.9 a,b,c: Αντοχή σε κάμψη για προφόρτιση στο 90% για α) Δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες β) Δοκίμια με μικροκάψουλες. γ) Για τα δοκίμια των ομάδων R2-SH2.

	R_m(MPa)	E_f(MPa)
UFLM2	78,76	1959,26
UFLM3	83,56	2109,16
Μέσος όρος	81,16	2025,99
Τυπική απόκλιση	3,39	94,37
FFLM3	21,66	1595
FFLM5	19,76	1655,24
Μέσος όρος	20,71	1625,12
Τυπική απόκλιση	1,34	45,59
R	68,84	1993,75
SHR	14,88	1619,03

Πίνακας 3.1.2: Πίνακας αντοχής σε κάμψη (R_m) και μέτρου ελαστικότητας σε κάμψη (E_f) για τα δοκίμια R2 (UFLM2,UFLM3) και SH2 (FFLM3,FFLM5).

Τα δοκίμια που ανήκαν στην ομάδα R2 μετά την επαναφόρτιση παρουσίασαν αυξημένη αντοχή στην κάμψη κατά 15,18% (81,16 MPa έναντι 68,84 MPa των δοκιμών της ομάδας R). Το μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη βρέθηκε αυξημένο κατά 1,61% με 2025,99 MPa έναντι 1993,75 MPa των δοκιμών αναφοράς. Αυτές οι τιμές ωστόσο βρίσκονται μέσα στα όρια της τυπικής απόκλισης.

Από την άλλη πλευρά η ομάδα SH2 παρουσίασε αύξηση στην αντοχή σε κάμψη της τάξεως του 39,18% σχέση με την SHR (20,71 MPa έναντι 14,88 MPa). Το μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη σημείωσε αύξηση κατά 0,38% (1625,12 MPa έναντι 1619,03 MPa).

Η ομάδα SH2 παρουσίασε αύξηση στην αντοχή σε κάμψη σε σχέση με την SHR κατά 39,18%. Όμως παρουσίασε μειωμένη αντοχή σε κάμψη κατά 74,36% καθώς και μειωμένο μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη κατά 19,78% σε σχέση με την αντίστοιχη ομάδα R2. Αυτές οι τιμές είναι παραπλήσιες με την πτώση που παρουσίασαν τα δοκίμια αναφοράς με μικροκάψουλες σε σχέση με τα δοκίμια αναφοράς χωρίς μικροκάψουλες (πτώση 78,38% για την αντοχή σε κάμψη και 18,79% για το μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη). Επομένως, αυτή η αύξηση όπως και η αύξηση που προκύπτει από τη σύγκριση της ομάδας SH2 με την SHR μπορεί να είναι εκτός των ορίων της τυπικής απόκλισης αλλά οφείλεται στον μικρό αριθμό δοκιμών που χρησιμοποιήθηκαν τόσο για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων αναφοράς όσο και για των προσδιορισμό των ιδιοτήτων του υλικού με προφόρτιση στο 90% της αρχικής αντοχής σε κάμψη.

Ικανότητα αυτοεπούλωσης

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι τιμές της αντοχής σε κάμψη για όλες τις φορτίσεις σε σχέση με τα δοκίμια αναφοράς.

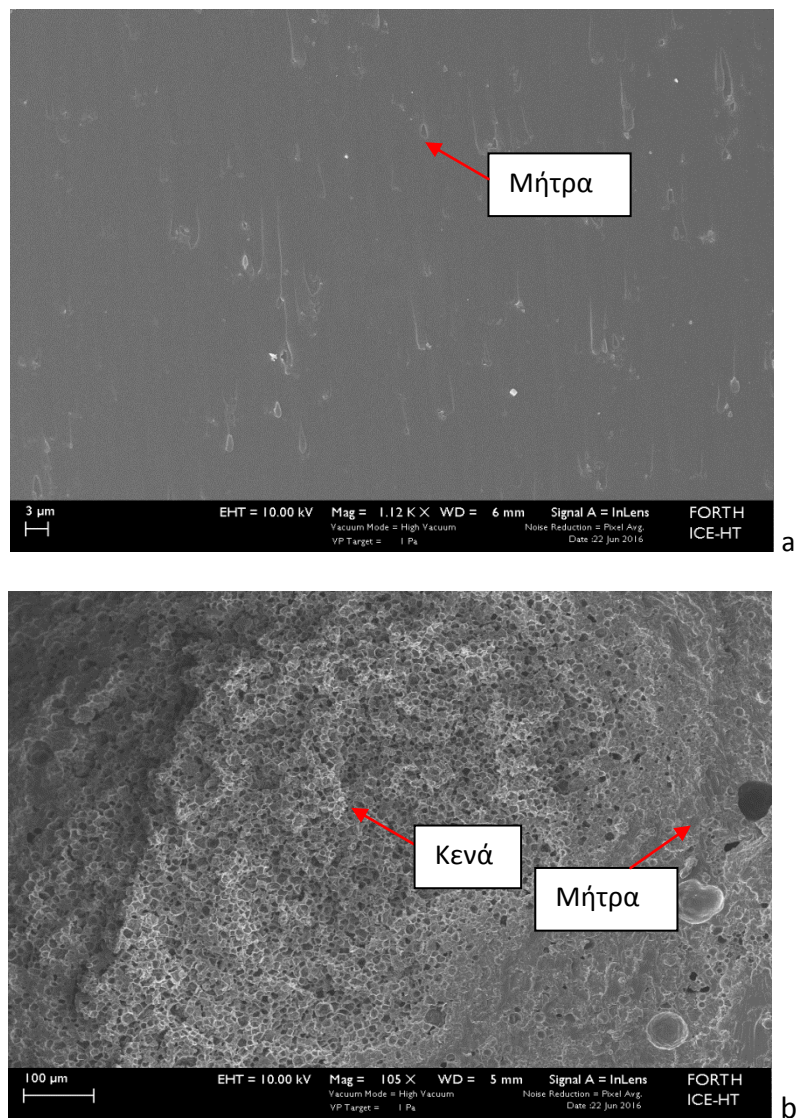
Αντοχή σε κάμψη(MPa)			
	Δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες	Δοκίμια με μικροκάψουλες	Μεταβολή (%) της αντοχής σε κάμψη με την προσθήκη μικροκαψουλών
Δοκίμια αναφοράς	68,84	14,88	78,8
Προφόρτιση στο 60%	68,33	12,45	81,7
Προφόρτιση στο 90%	81,16	20,81	74,36

Πίνακας 3.1.3:Αντοχή σε κάμψη για όλες τις ομάδες δοκιμίων

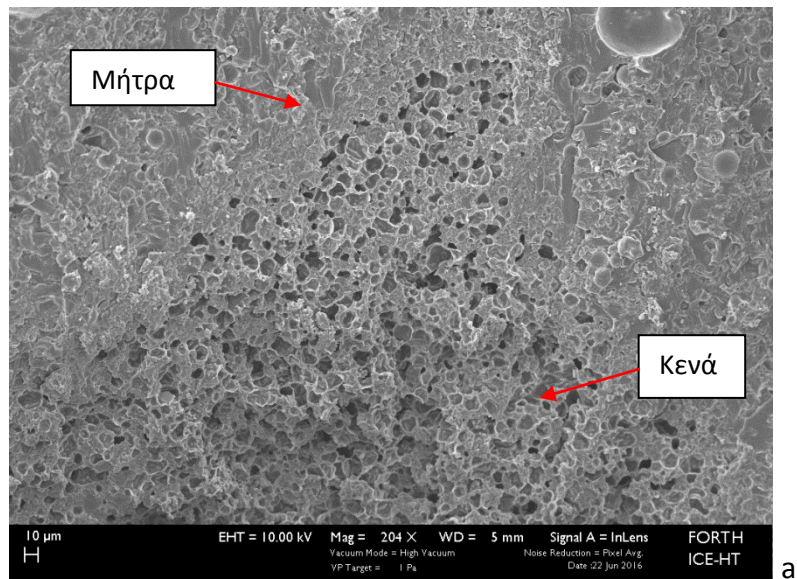
Από τον παραπάνω πίνακα αλλά και από τα προηγούμενα διαγράμματα προκύπτει ότι εάν υπάρχει αυτοεπούλωση αυτή είναι περιορισμένη και τάξης μεγέθους μικρότερη από την επίδραση της μικροκάψουλας ως ατέλεια. Για τον λόγο αυτό δεν υπολογίστηκε η ικανότητα αυτοεπούλωσης σύμφωνα με την σχέση (1).

3.1.1 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για τα πολυμερή

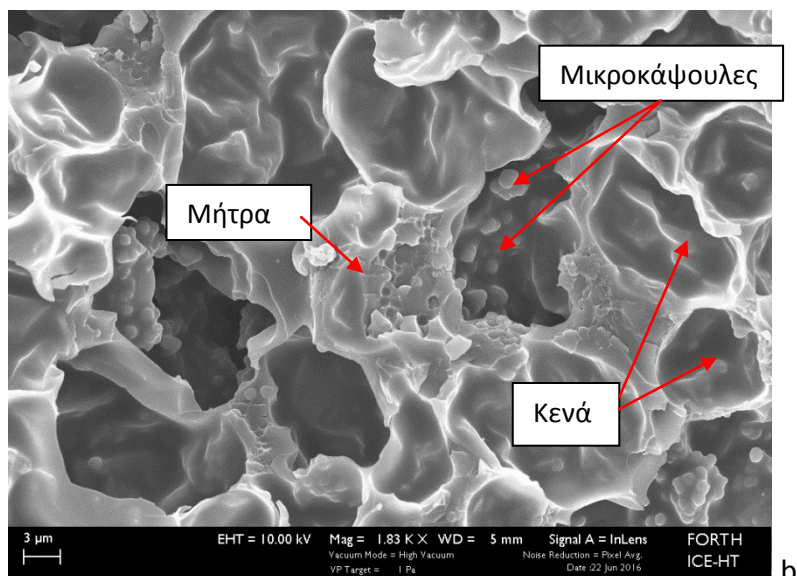
Παρακάτω παρουσιάζονται οι εικόνες από την επιφάνεια των δοκιμίων.



Εικόνα 3.1.1.1 a,b: a) Επιφάνεια δοκιμίου χωρίς μικροκάψουλες. b) Επιφάνεια δοκιμίου με μικροκάψουλες.

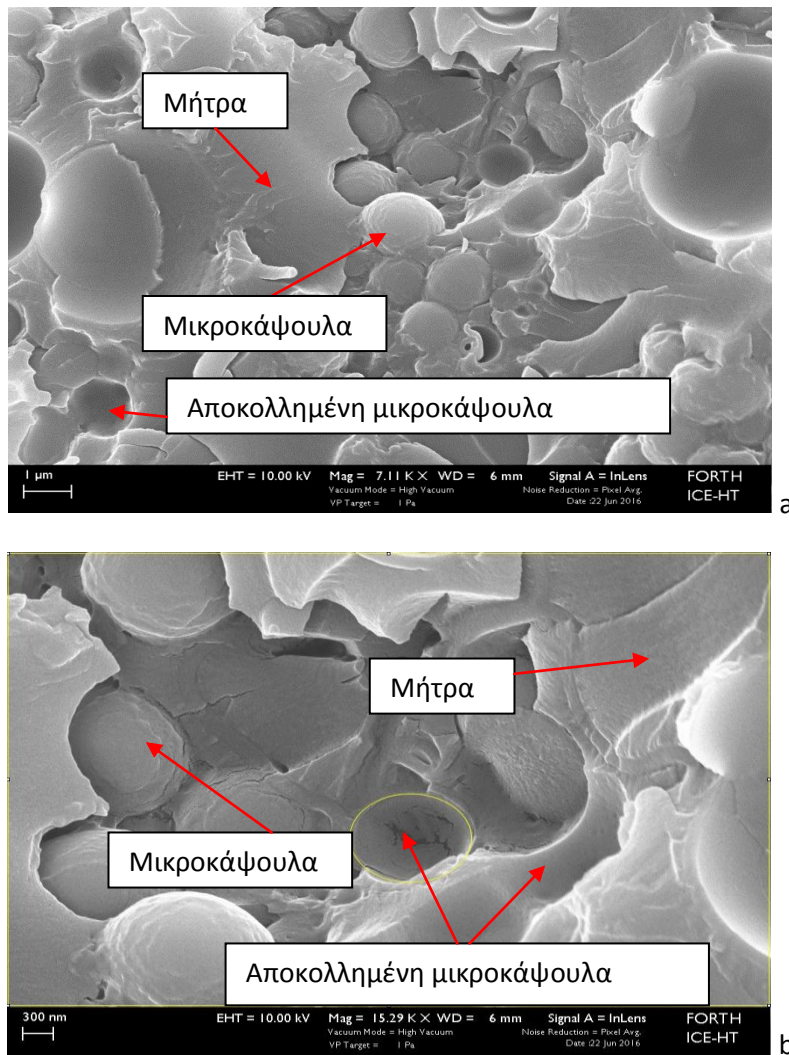


a



b

Εικόνα 3.1.1.2 α,β:Επιφάνεια δοκιμίου με μικροκάψουλες.

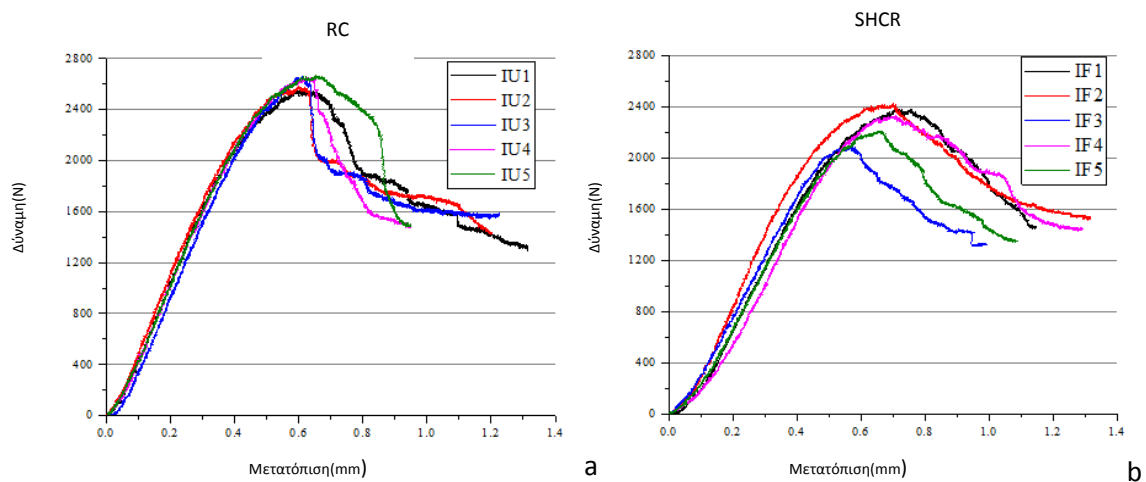


Εικόνα 3.1.1.3 a,b : α) Περιοχή επιφάνειας δοκιμίου με ικανότητα αυτοεπούλωσης. β) Υποπεριοχή της επιφάνειας της εικόνας 3.1.1.3 α.

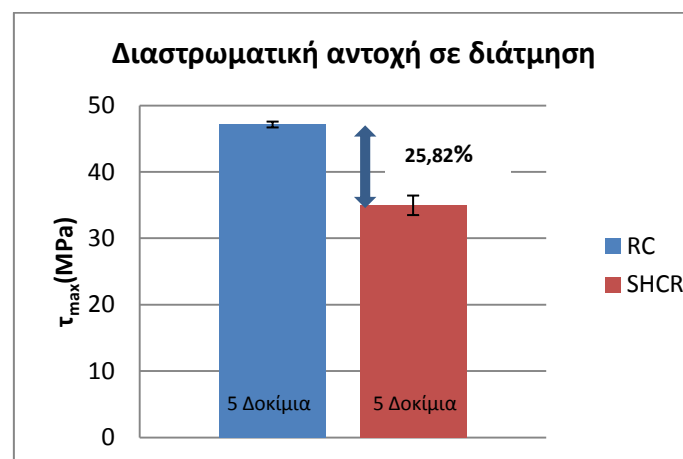
Από τις παραπάνω εικόνες προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα: Τα πολυμερή με μικροκάψουλες παρουσιάζουν κενά στην επιφάνειά τους κάτι που δεν ισχύει για τα πολυμερή χωρίς μικροκάψουλες (εικόνα 3.1.1.1 α,β). Αυτό αιτιολογεί και το γεγονός ότι παρουσιάζεται πτώση στις μηχανικές ιδιότητες σε κάμψη των δοκιμίων που έχουν μικροκάψουλες. Επίσης προκύπτει ότι οι μικροκάψουλες στη μήτρα δεν είναι ομοιόμορφα κατανεμημένες (εικόνα 3.1.1.2). Οι εικόνες 3.1.1.3 α,β,γ δίνουν μια καλύτερη ανάλυση του αυτοεπουλώμενου συστήματος αφού φαίνονται ξεκάθαρα και οι περιοχές όπου υπήρχαν μικροκάψουλες που φαίνεται να έχουν σπάσει. Η ύπαρξη αυτών των περιοχών οδηγεί στο συμπέρασμα ότι απελευθερώθηκε ο παράγοντας επούλωσης ξεκινώντας με αυτόν τον τρόπο την διαδικασία της αυτοεπούλωσης.

3.2 Αποτελέσματα πειραμάτων για τον υπολογισμό της μέγιστης διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα δοκίμια αναφοράς από τα οποία προέκυψαν οι αρχικές ιδιότητες που χρησιμοποιήθηκαν τόσο για την εκτέλεση των πειραμάτων όσο και σαν μέτρο σύγκρισης.



Εικόνα 3.2.1: Διαγράμματα δύναμης μετατόπισης για τα α) για τα δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες RC. β) για τα δοκίμια με μικροκάψουλες SHCR.



Εικόνα 3.2.2: Διάγραμμα διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση για τα δοκίμια αναφοράς RC-SHCR.

RC	Διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση(MPa)		SHCR	Διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση(MPa)
IU1	46,73		IF1	35,74
IU2	46,47		IF2	37,02
IU3	47,54		IF3	32,56
IU4	47,52		IF4	34,86
IU5	47,41		IF5	34,64
Μέσος όρος	47,13		Μέσος όρος	34,96
Τυπική απόκλιση	0,44		Τυπική απόκλιση	1,47

Πίνακας 3.2.1: Διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση των δοκιμίων της ομάδας RC και των δοκιμίων της ομάδας SHCR.

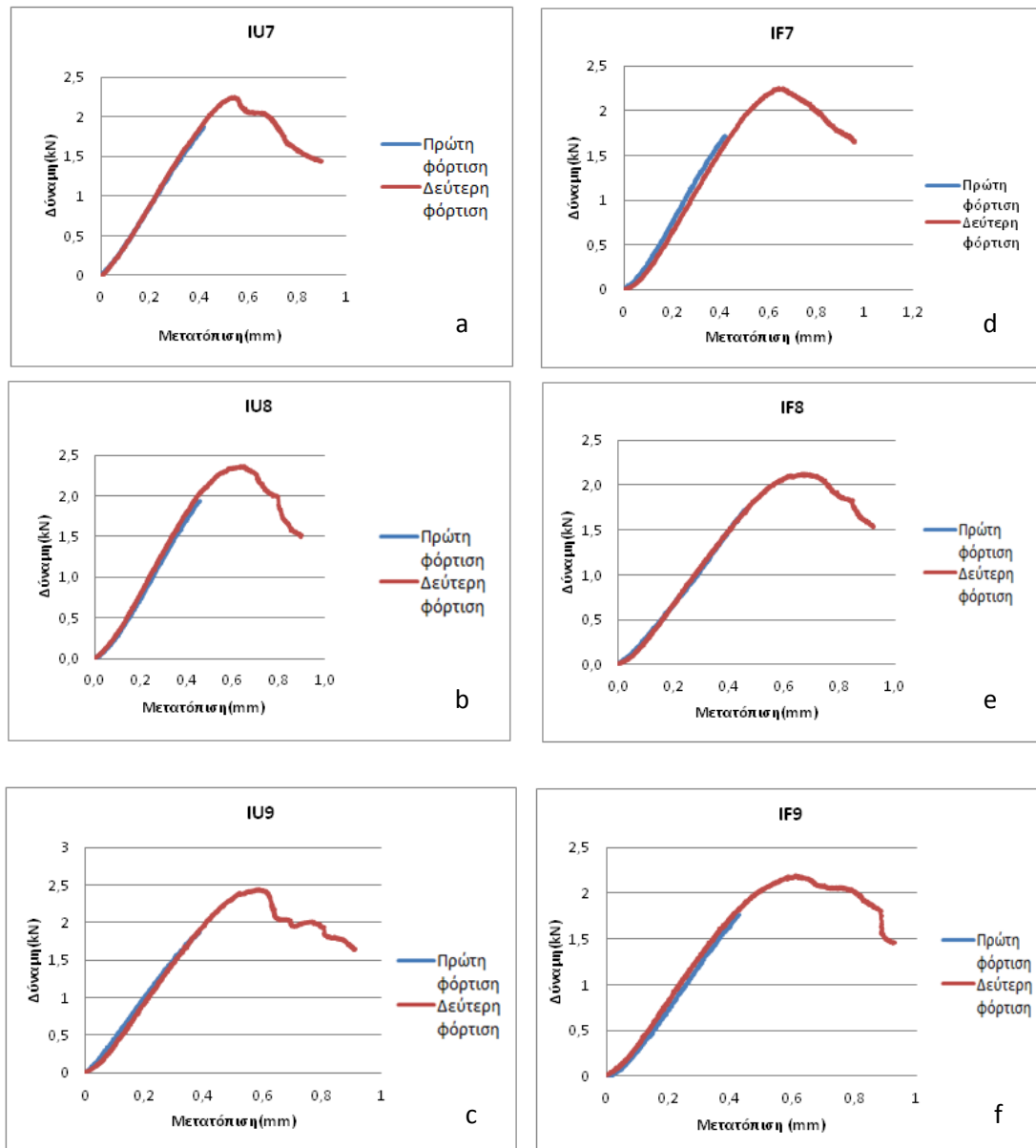
Από τα παραπάνω δοκίμια προκύπτουν τα εξής: Τα δοκίμια της ομάδας SHCR δηλαδή αυτά με μικροκάψουλες παρουσίασαν μικρότερη διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση κατά 25,82% με τιμή ίση με 34,96 MPa έναντι των δοκιμίων χωρίς μικροκάψουλες (δοκίμια RC) τα οποία εμφάνισαν αντοχή σε κάμψη ίση με 47,13 MPa. Αυτό δείχνει ότι η προσθήκη σε μικροκάψουλες συνέβαλε και εδώ αρνητικά στη συγκεκριμένη ιδιότητα του υλικού αφού λειτούργησε ως ατέλεια.

Δοκίμια που υποβλήθηκαν σε αρχική προφόρτιση

Στη συνέχεια ακολουθούν τα επόμενα τρία στάδια του πειράματος όπου τα δοκίμια ύστερα από μία αρχική προφόρτιση αφήνονται για μία ημέρα σε ηρεμία για αυτοεπούλωση και στη συνέχεια φορτίζονται ξανά μέχρι την τελική αστοχία. Στα σύνθετα υλικά με μικροκάψουλες έχει τοποθετηθεί στην επιφάνειά τους ένα βάρος. Στόχος είναι να αναλυθεί η συμπεριφορά του υλικού ύστερα από μία αρχική βλάβη και να βρεθεί η ικανότητα επούλωσης του.

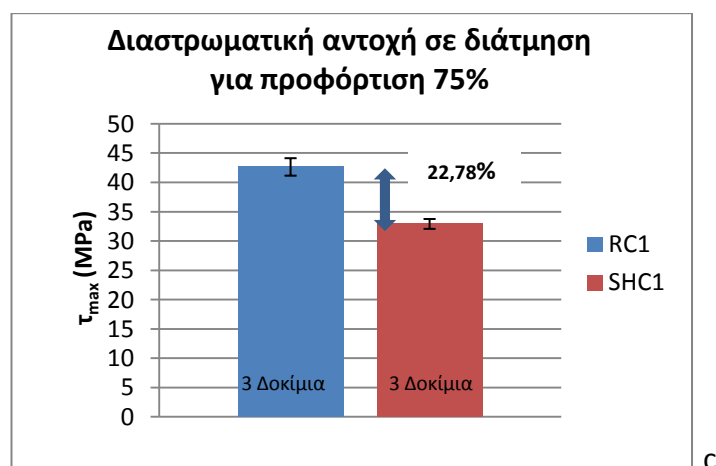
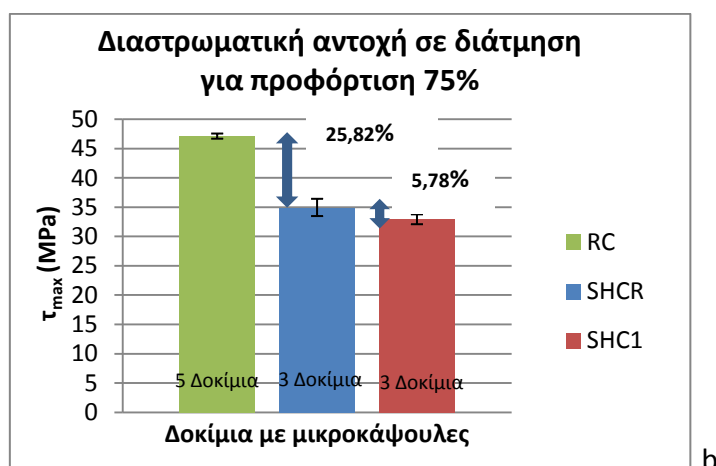
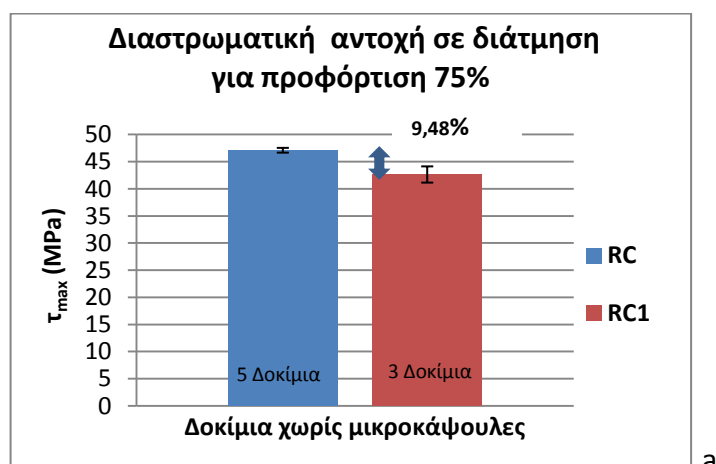
Προφόρτιση στο 75% της προβλεπόμενης αντοχής

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα δύναμης-μετατόπισης που προέκυψαν από τα πειράματα που εκτελέστηκαν για τον υπολογισμό της διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση.



Εικόνα 3.2.3 a,b,c,d,e,f: Διαγράμματα δύναμης-μετατόπισης για τα δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες RC1 (διαγράμματα a,b,c) και για τα δοκίμια με μικροκάψουλες SHC1 (διαγράμματα d,e,f).

Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται η μεταβολή της διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση για τα δοκίμια των ομάδων SHC1 και RC1 σε σχέση με τα δοκίμια αναφοράς.



Εικόνα 3.2.4 a,b,c: Διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση για φόρτιση στο 75% για α) Δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες b) Δοκίμια με μικροκάψουλες. c) Για τα δοκίμια των ομάδων RC1-SHC1.

Δοκίμια	Διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση(MPa)
IU7	41,57
IU8	42,05
IU9	44,37
Μέσος όρος	42,66
Τυπική απόκλιση	1,49
IF7	32,47
IF8	32,43
IF9	33,91
Μέσος όρος	32,94
Τυπική απόκλιση	0,84
RC	47,13
SHRC	34,96

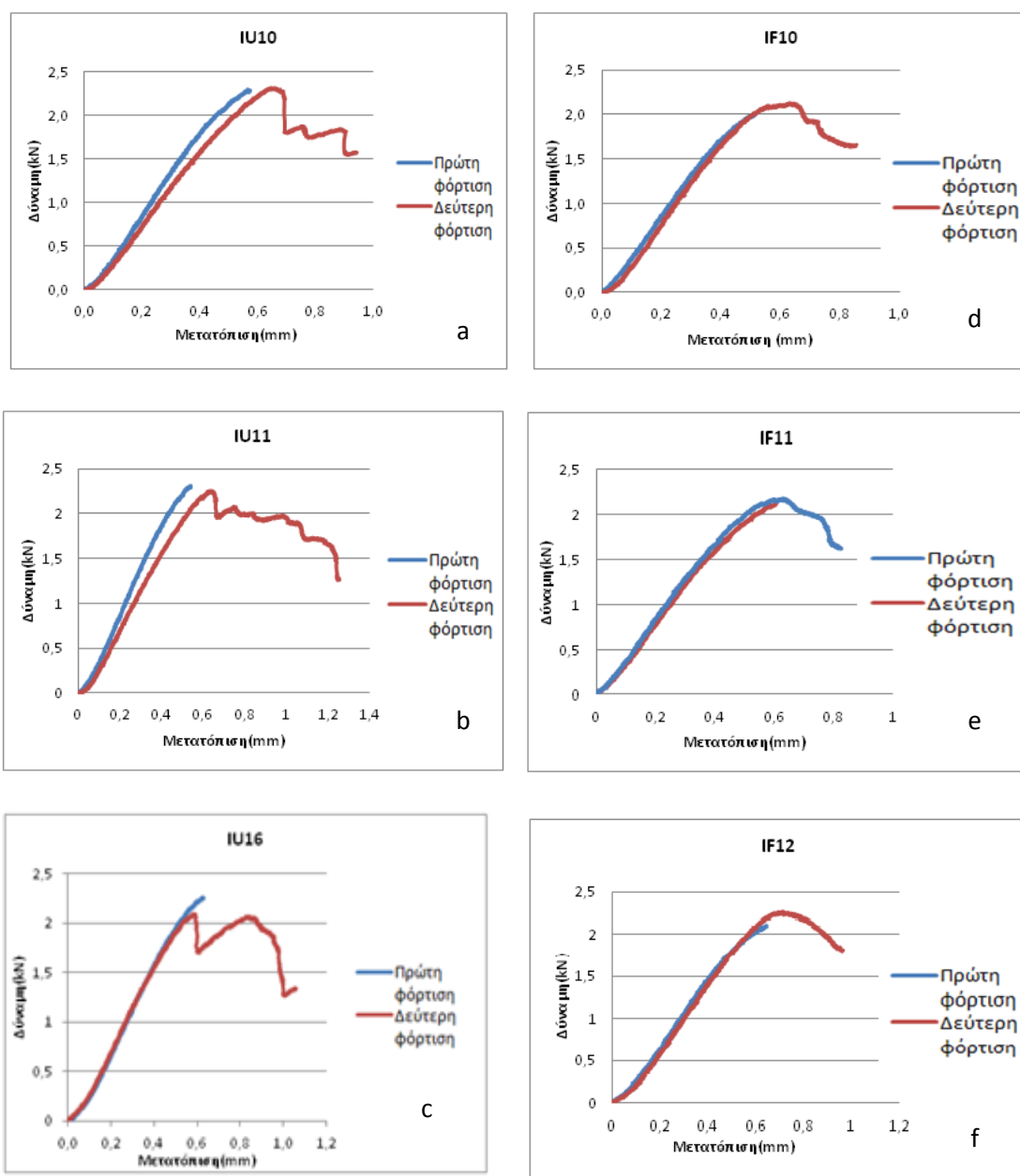
Πίνακας 3.2.2: Διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση των δοκιμών της ομάδας RC1 (IU7,IU8,IU9), των δοκιμών της ομάδας SHC1 (IF7,IF8,IF9) και των δοκιμών αναφοράς.

Τα δοκίμια που δεν περιείχαν μικροκάψουλες παρουσίασαν μεγαλύτερη διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση από αυτά που είχαν. Επίσης τόσο η ομάδα RC1 όσο και η ομάδα SHC1 παρουσίασαν μικρότερες τιμές κατά την επαναφόρτιση σε σχέση με τα δοκίμια αναφοράς κατά 9,48% (42,66 έναντι 47,13 των δοκιμών αναφοράς) και 5,78% (32,94 έναντι 34,96) αντίστοιχα.

Όσον αφορά τις καμπύλες δύναμης-μετατόπισης τόσο η ομάδα RC1 όσο και η ομάδα SHC1 παρουσιάζουν ίδια συμπεριφορά δηλαδή οι καμπύλες φόρτισης και επαναφόρτισης ταυτίζονται (για την ίδια τιμή δύναμης η μετατόπιση είναι η ίδια και στις δύο καμπύλες) κάτι που σημαίνει ότι το υλικό δεν επηρεάστηκε ιδιαίτερα από την αρχική φόρτιση στο 75% της διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση.

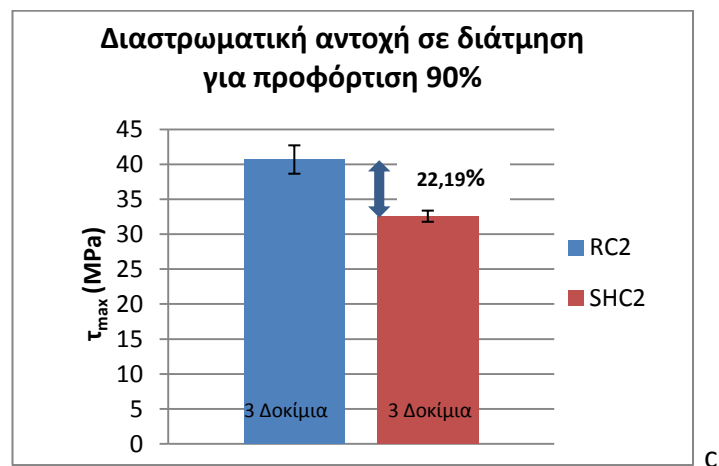
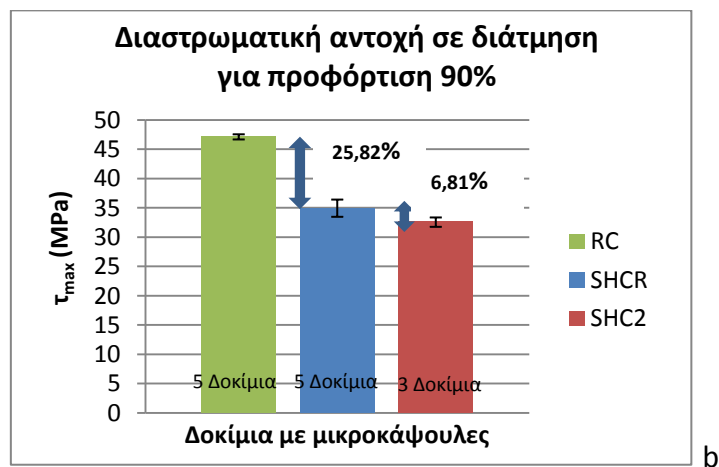
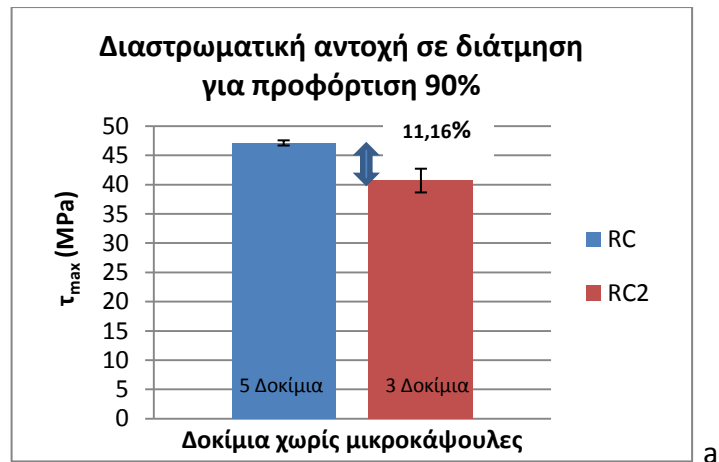
Συγκρίνοντας τα δοκίμια των ομάδων RC1 και SHC1 δηλαδή δοκίμια με το ίδιο ποσοστό αρχικής βλάβης παρατηρείται ότι η διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση των δοκιμών με μικροκάψουλες είναι μειωμένη κατά 22,78% τιμή πολύ κοντινή με την πτώση 25,82% της διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση που εμφάνισαν τα δοκίμια της ομάδας SHCR σε σχέση με τα δοκίμια της ομάδας RC κάτι που σημαίνει ότι δεν υπήρξε αυτοεπούλωση στο υλικό.

Προφόρτιση στο 90% της προβλεπόμενης αντοχής



Εικόνα 3.2.5 a,b,c,d,e,f: Διαγράμματα δύναμης-μετατόπισης για τα δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες RC2 (διαγράμματα a,b,c) και για τα δοκίμια με μικροκάψουλες SHC2 (διαγράμματα d,e,f) .

Η μεταβολή της διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση για τα δοκίμια των ομάδων SHC2 και RC2 σε σχέση με τα δοκίμια αναφοράς παρουσιάζεται στα παρακάτω διαγράμματα.



Εικόνα 3.2.6 α,β,γ: Διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση για προφόρτιση στο 90 % για α) Δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες b) Δοκίμια με μικροκάψουλες. c) Για τα δοκίμια των ομάδων RC2-SHC2.

Δοκίμια	Διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση(MPa)
IU10	41,84
IU11	41,89
IU16	38,34
Μέσος όρος	40,69
Τυπική απόκλιση	2,03
IF10	33,27
IF11	31,70
IF12	32,77
Μέσος όρος	32,58
Τυπική απόκλιση	0,80
RC	47,13
SHCR	34,96

Πίνακας 3.2.3: Διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση των δοκιμών της ομάδας RC2 (IU10,IU11,IU16) των δοκιμών της ομάδας SHC2 (IF10,IF11,IF12) και των δοκιμών αναφοράς.

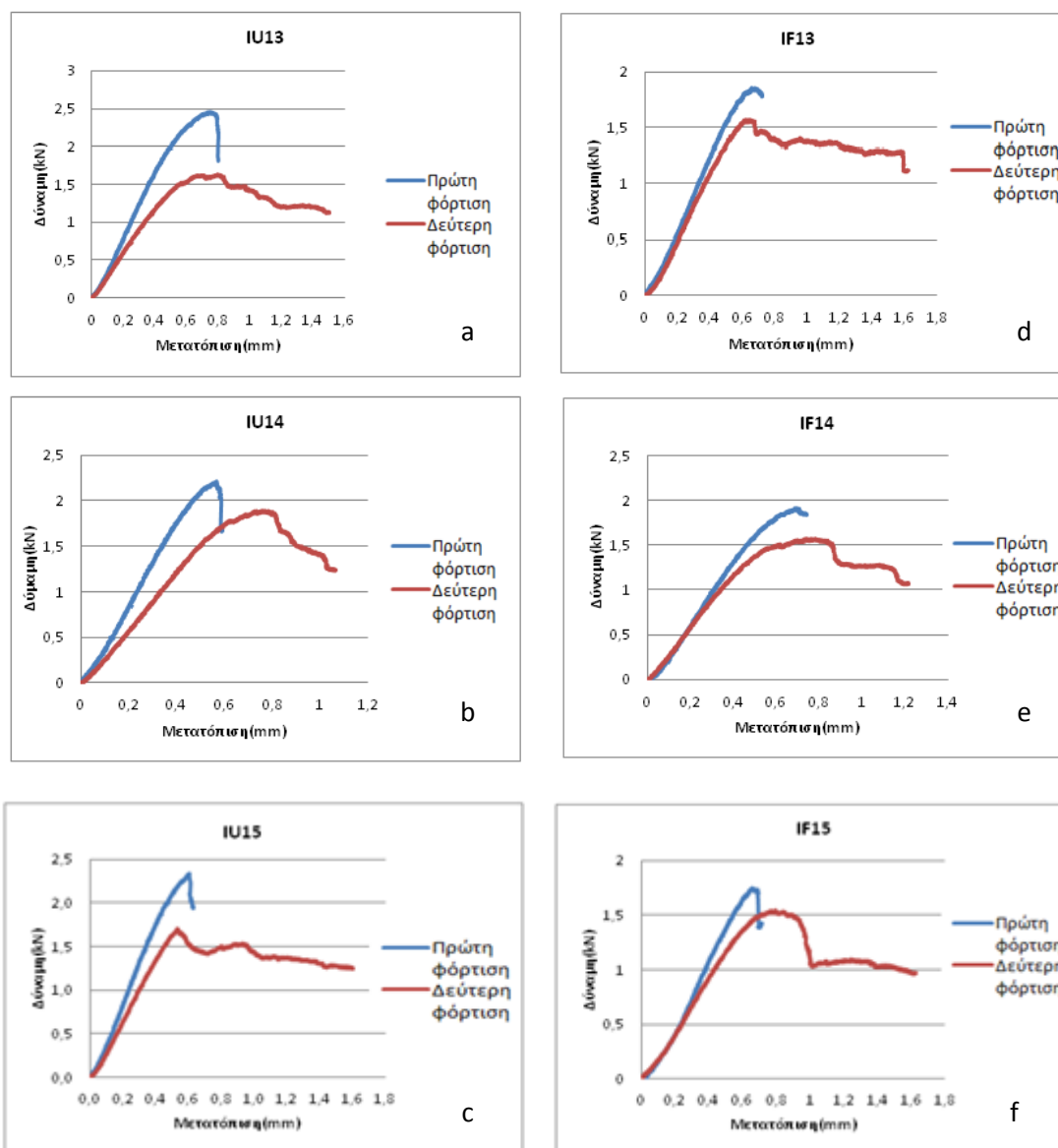
Όλα τα δοκίμια τόσο της ομάδας RC2 όσο και της ομάδας SHC2 παρουσίασαν μικρότερες τιμές κατά την επαναφόρτιση σε σχέση με τα δοκίμια αναφοράς. Πιο συγκεκριμένα τα δοκίμια της ομάδας RC2 παρουσίασαν πτώση της τάξεως του 11,16% (41,87 έναντι 47,13 των δοκιμών RC). Επίσης τα δοκίμια της ομάδας SHC2 παρουσίασαν πτώση της τάξεως του 6,81% (32,58 έναντι 34,96 των δοκιμών SHCR).

Όσον αφορά τις καμπύλες δύναμης-μετατόπισης αυτή τη φορά τα δοκίμια που ανήκαν στην ομάδα RC2 δεν παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά με τα δοκίμια που ανήκαν στην ομάδα SHC2 όπως έγινε στην προηγούμενη φόρτιση. Οι καμπύλες της προφόρτισης και της επαναφόρτισης όσον αφορά τα δοκίμια της ομάδας RC2 σε αντίθεση με ότι συνέβει στην φόρτιση στο 75% της διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση, αρχίζουν από ένα σημείο και έπειτα να αποκλίνουν μεταξύ τους(δηλαδή στην ίδια τιμή δύναμης αντιστοιχεί μεγαλύτερη τιμή μετατόπισης στη καμπύλη της επαναφόρτισης μέχρι την αστοχία) κάτι που δεν συμβαίνει στα δοκίμια της ομάδας SHC2. Αυτό οφείλεται είτε στην ύπαρξη των μικροκαψουλών μέσα στο υλικό οι οποίες εμποδίζουν την διάδοση της ρωγμής είτε σε μικρής τάξεως αυτοεπούλωση.

Τέλος, η ομάδα SHC2 παρουσίασε μειωμένη διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση κατά 22,19% σε σχέση με την αντίστοιχη ομάδα RC2 τιμή και εδώ πολύ κοντινή με την πτώση 25,82% της διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση που εμφάνισαν τα δοκίμια της ομάδας SHCR σε σχέση με τα δοκίμια της ομάδας RC κάτι που σημαίνει ότι και εδώ δεν υπήρξε αυτοεπούλωση στο υλικό.

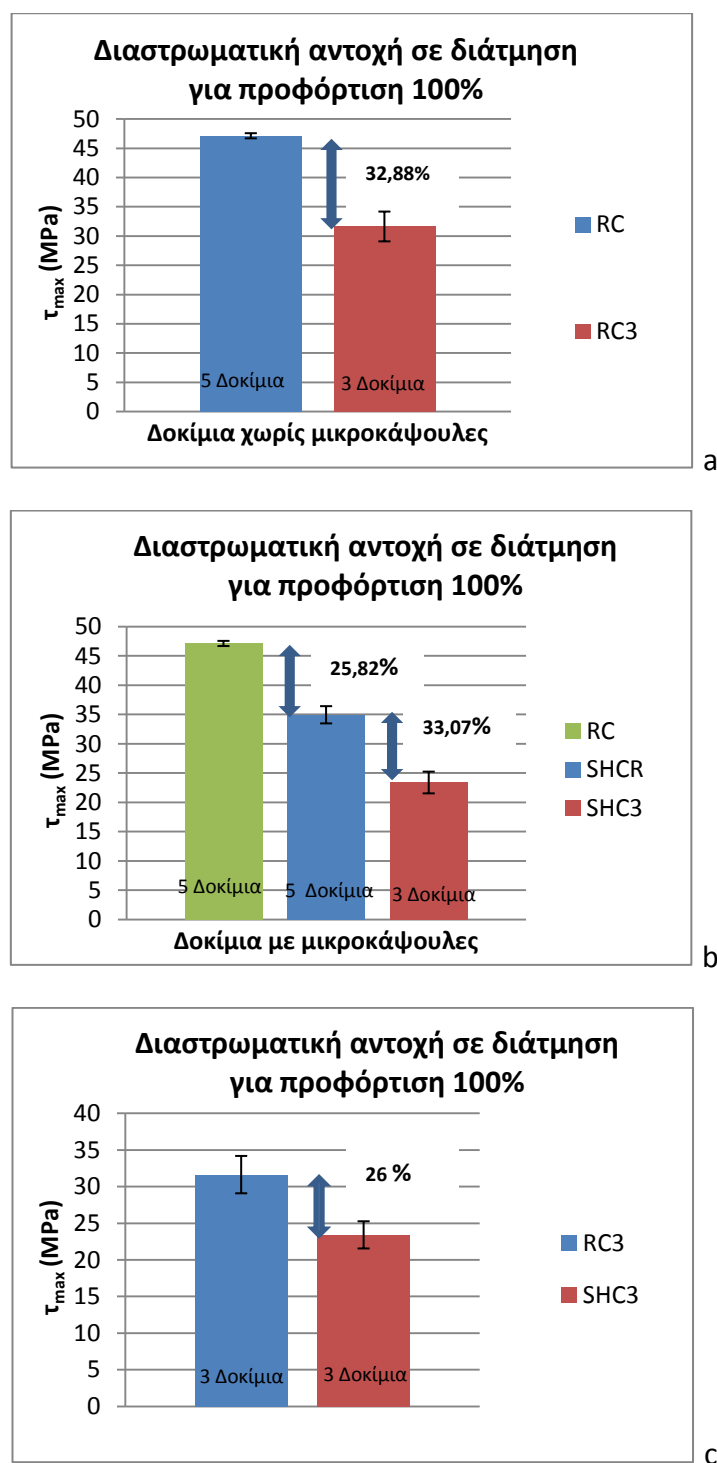
Προφόρτιση στο 100% της προβλεπόμενης αντοχής

Ομοίως παρουσιάζονται τα διαγράμματα δύναμης-μετατόπισης που προέκυψαν από τα πειράματα για τον προσδιορισμό της διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση.



Εικόνα 3.2.7 a,b,c,d,e,f: Διαγράμματα δύναμης-μετατόπισης για τα δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες RC3 (διαγράμματα a,b,c,) και για τα δοκίμια με μικροκάψουλες SHC3 (διαγράμματα d,e,f).

Ακολουθεί η μεταβολή της διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση για τα δοκίμια των ομάδων SHC3 και RC3.



Εικόνα 3.2.8 a,b,c: Διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση για προφόρτιση στο 100% για α) Δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες β) Δοκίμια με μικροκάψουλες. γ) Για τα δοκίμια των ομάδων RC3-SHC3.

Δοκίμια	Διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση(MPa)
IU13	29,50
IU14	34,45
IU15	30,93
Μέσος όρος	31,62
Τυπική απόκλιση	2,55
IF13	24,46
IF14	21,26
IF15	24,49
Μέσος όρος	23,40
Τυπική απόκλιση	1,86
RC	47,13
SHCR	34,96

Πίνακας 3.2.4: Διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση των δοκιμών της ομάδας RC3 (IU13,IU14,IU15) των δοκιμών της ομάδας SHC3 (IF13,IF14,IF15).

Σε αυτή τη περίπτωση τα δοκίμια και των δύο ομάδων (RC3,SHC3) παρουσίασαν την εξής συμπεριφορά: Τα δοκίμια της ομάδας RC3 παρουσίασαν πτώση της τάξεως του 32,88% (31,63MPa έναντι 47,13MPa των δοκιμών αναφοράς). Επίσης τα δοκίμια της ομάδας SHC3 παρουσίασαν πτώση της τάξεως του 33,07% (23,4MPa έναντι 34,96MPa των δοκιμών αναφοράς).

Όσον αφορά τα διαγράμματα δύναμης-μετατόπισης οι καμπύλες της φόρτισης και της επαναφόρτισης όσον αφορά τα δοκίμια της ομάδας RC3 συνεχώς αποκλίνουν μεταξύ τους κάτι που δεν συμβαίνει στα δοκίμια της ομάδας SHC3. Αυτό οφείλετε και εδώ είτε στην ύπαρξη των μικροκαψουλών μέσα στο υλικό οι οποίες εμποδίζουν την διάδοση της ρωγμής είτε σε μικρής τάξεως αυτοεπούλωση.

Συγκρίνοντας τα δοκίμια των ομάδων RC3 και SHC3 ότι η διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση των δοκιμών με μικροκάψουλες είναι μειωμένη κατά 26% τιμή μεγαλύτερη σε σχέση με τις προηγούμενες περιπτώσεις (προφόρτιση στο 75% και 90%) κάτι που οφείλεται στο ότι σε αυτή την περίπτωση υπήρξε σπάσιμο των ινών.

Ικανότητα αυτοεπούλωσης

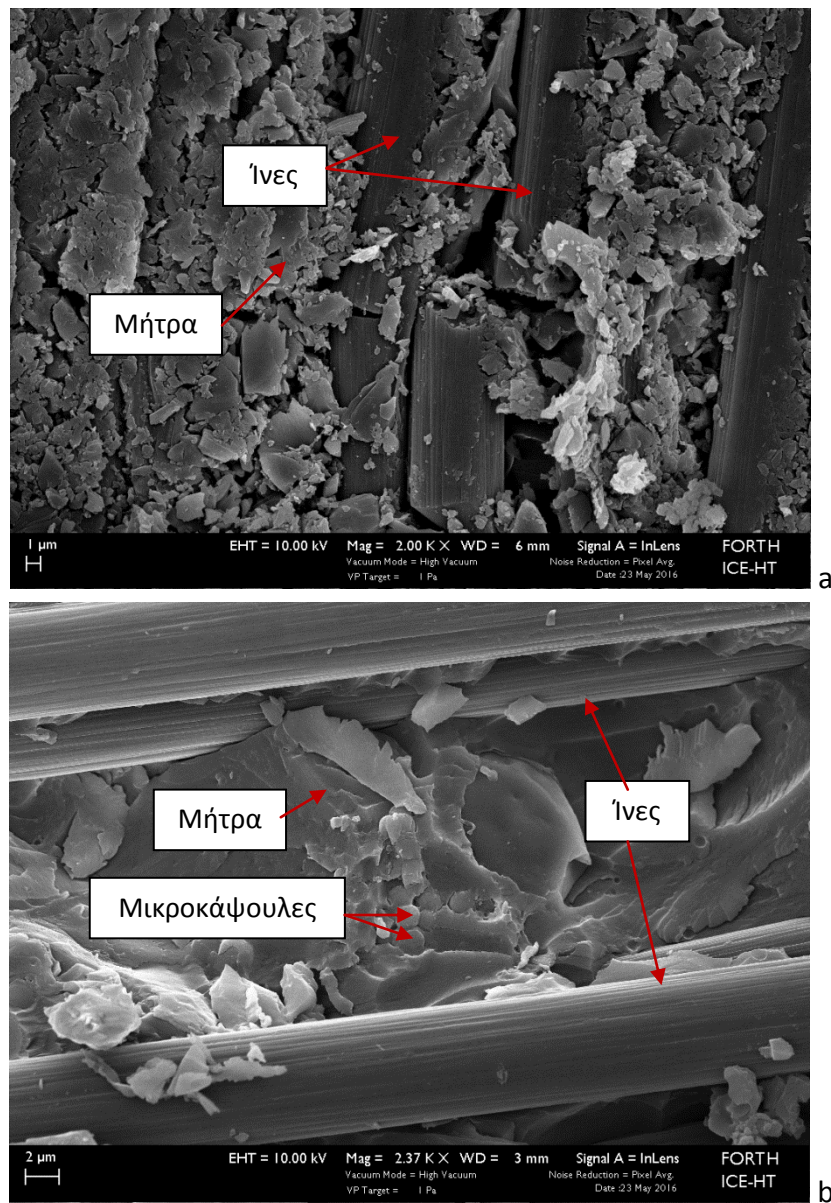
Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι τιμές της διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση για όλες τις φορτίσεις σε σχέση με τα δοκίμια αναφοράς.

Διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση (MPa)			
	Δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες	Δοκίμια με μικροκάψουλες	Μεταβολή (%) της διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση με την προσθήκη μικροκαψουλών
Δοκίμια αναφοράς	47,13	34,96	25,82
Προφόρτιση στο 75%	42,66	32,94	22,78
Προφόρτιση στο 90%	41,87	32,58	22,19
Προφόρτιση στο 100%	31,63	23,40	26

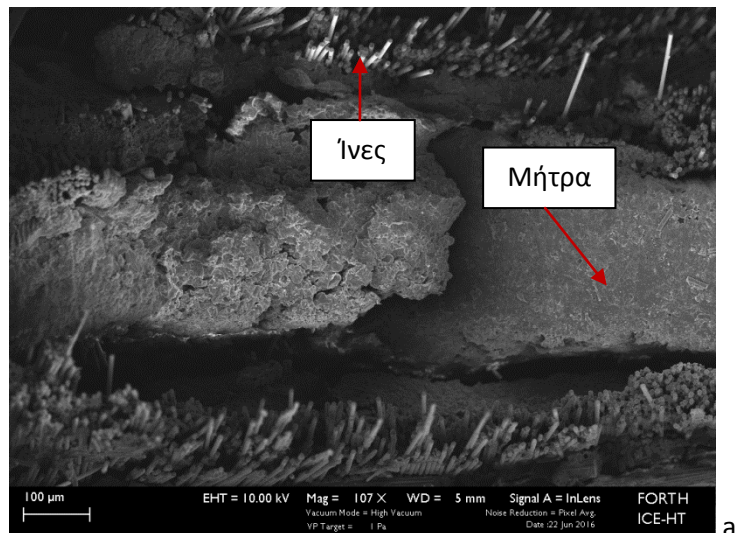
Πίνακας 3.2.5: Διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση όλων των ομάδων δοκιμίων.

Από τον παραπάνω πίνακα αλλά και από τα προηγούμενα διαγράμματα προκύπτει ότι εάν υπάρχει αυτοεπούλωση αυτή είναι περιορισμένη και τάξης μεγέθους μικρότερη από την επίδραση της μικροκάψουλας ως ατέλεια. Αυτό φαίνεται και από το γεγονός ότι η πτώση της διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση τόσο για τα δοκίμια αναφοράς όσο και για τα δοκίμια με προφόρτιση στο 75% και στο 90% είναι σχεδόν ίδια ανάμεσα στα δοκίμια με μικροκάψουλες και στα δοκίμια χωρίς μικροκάψουλες. Αυτή η πτώση είναι ακόμα μεγαλύτερη για προφόρτιση στο 100% της διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση καθώς σε αυτή την περίπτωση προκαλείται και σπάσιμο των ινών των συνθέτων και το οποίο είναι ένα είδος βλάβης το οποίο δεν μπορεί να αντιμετωπιστεί από τις μεθόδους αυτοεπούλωσης που έχουν αναπτυχθεί.

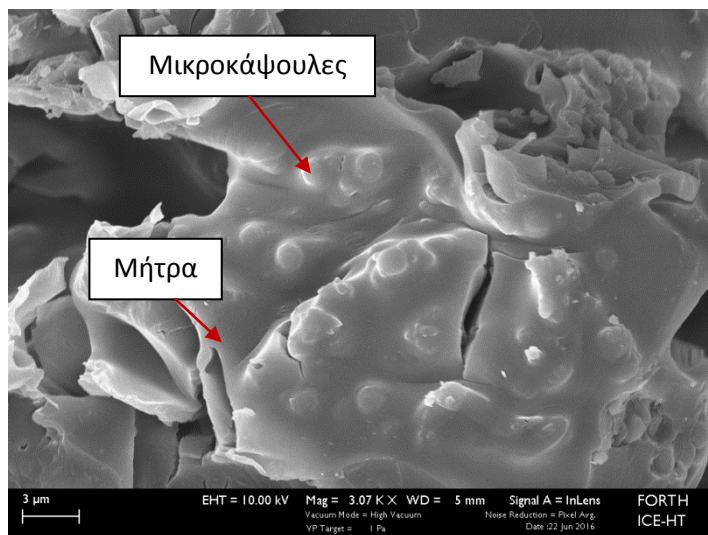
3.2.1 Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για τα σύνθετα υλικά



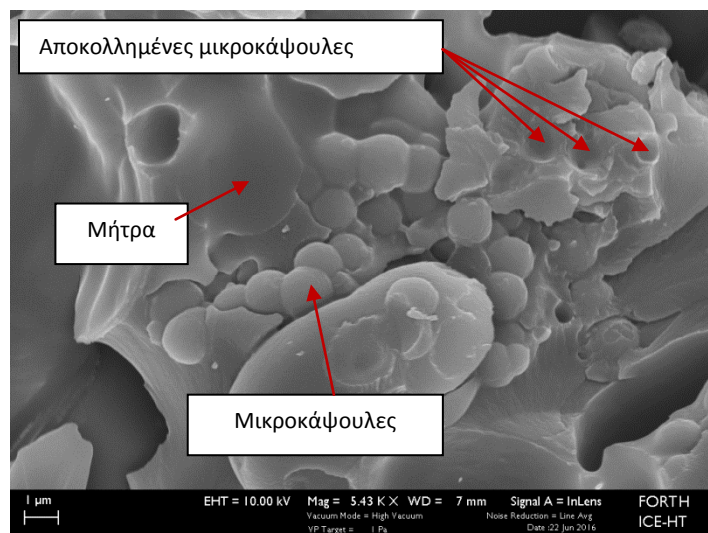
Εικόνα 3.2.1.1 a,b:Επιφάνεια συνθέτου υλικού α)Χωρίς μικροκάψουλες β)Με μικροκάψουλες.



a



b



c

Εικόνα 3.2.1.2 α,β,γ: Επιφάνεια σύνθετου υλικού με μικροκάψουλες

Η προσθήκη μικροκαψουλών στην ρητίνη είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους της με πιθανό κίνδυνο των εγκλωβισμό των μικροκαψουλών ανάμεσα στις ίνες κατά τη διάρκεια της έγχυσης της ρητίνης στις στρώσεις. Από τις εικόνες όμως της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι μικροκάψουλες έχουν διασκορπιστεί με επιτυχία σε όλη τη μήτρα του υλικού. Τέλος, στις παραπάνω εικόνες φαίνονται και περιοχές όπου υπήρχαν μικροκάψουλες και οι οποίες έχουν σπάσει απελευθερώνοντας τον παράγοντα επούλωσης με επιτυχία μέσα στο υλικό και ο οποίος στη συνέχεια πολυμερίζεται με τη βοήθεια του καταλύτη. Τέλος, από τις παραπάνω εικόνες προκύπτει ότι οι μικροκάψουλες σχηματίζουν συσσωματώματα και δεν είναι ομοιόμορφα διασκορπισμένες στη μήτρα του υλικού με αποτέλεσμα να υπάρχουν περιοχές χωρίς καθόλου μικροκάψουλες και επομένως θα ήταν αδύνατον να επουλωθούν.

4.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα αυτοεπουλώμενα υλικά είναι μια κατηγορία προηγμένων υλικών, εμπνευσμένα από την ικανότητα που έχουν οι ζωντανοί οργανισμοί να μπορούν να επουλώνονται μόνοι τους. Η ανάπτυξή τους έχει σαν στόχο να δημιουργηθούν υλικά τα οποία θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις κατασκευές και δεν θα χρειάζονται συνεχώς συντήρηση.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες και η ικανότητα επούλωσης αυτοεπουλώμενων υλικών στα οποία ο παράγοντας επούλωσης βρισκόταν μέσα σε μικροκάψουλες. Τα υλικά αυτά είχαν ως μήτρα την εποξική ρητίνη Εποη 828. Οι μικροκάψουλες μέσα στο υλικό βρίσκονταν σε συγκέντρωση 18% w/w ενώ οι καταλύτες σε συγκέντρωση 5% w/w.

Εκτελέστηκαν πειράματα κάμψης τριών σημείων για τον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων σε κάμψη και πειράματα για τον προσδιορισμό της διαστρωματικής αντοχής σε διάτμηση για τα πολυμερή και για τα σύνθετα υλικά αντίστοιχα. Παράλληλα υπολογίστηκε και η ικανότητα αυτοεπούλωσης αυτών των υλικών. Επίσης με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης έγινε ανάλυση της αρχικής επιφάνειας και της επιφάνειας θραύσης τόσο των πολυμερών όσο και των συνθέτων υλικών.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσθήκη μικροκαψουλών οδήγησε σε μείωση της αντοχής σε κάμψη κατά 78,38% και στο μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη κατά 18,79% όσον αφορά τα πολυμερή. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στα σύνθετα αφού υπήρξε πτώση στη διαστρωματική αντοχή σε διάτμηση κατά 25,82%. Αυτό δείχνει ότι στη διεπιφάνεια μήτρας και μικροκαψουλών οι δεσμοί που έχουν δημιουργηθεί είναι ασθενείς με αποτέλεσμα η μικροκάψουλα να λειτουργεί σαν ατέλεια μέσα στο υλικό και αυτό οδηγεί στο είτε να μην υπάρχει αυτοεπούλωση είτε εάν υπάρχει αυτή να είναι περιορισμένη και τάξης μεγέθους μικρότερη από την επίδραση της μικροκάψουλας ως ατέλεια μέσα στο υλικό.

Οι εικόνες από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης έδειξαν την παρουσία κενών στα πολυμερή με μικροκάψουλες. Όσον αφορά τα σύνθετα υλικά οι εικόνες έδειξαν την παρουσία μικροκαψουλών στη μήτρα του υλικού κάτι που σημαίνει ότι δεν εγκλωβίστηκαν στις ίνες κατά την διαδικασία παραγωγής του συνθέτου. Επίσης, οι παραπάνω εικόνες έδειξαν την ύπαρξη περιοχών όπου υπήρχαν μικροκάψουλες οι οποίες έσπασαν απελευθερώνοντας τον παράγοντα επούλωσης ξεκινώντας με αυτόν τον τρόπο την διαδικασία της αυτοεπούλωσης. Επίσης η επιλογή του ολιγομερούς κρίνεται κατάλληλη αφού πολυμερίζεται σε θερμοκρασία δωματίου. Ωστόσο από αυτές τις εικόνες φάνηκε ότι οι μικροκάψουλες είχαν δημιουργήσει συσσωματώματα και δεν ήταν ομοιόμορφα κατανομημένες μέσα στο υλικό κάτι που είχε σαν συνέπεια περιοχές του υλικού να μην έχουν καθόλου μικροκάψουλες.

Με βάση τα παραπάνω προκύπτει ότι χρειάζεται περαιτέρω προσπάθεια κατά το στάδιο παρασκευής του υλικού (ομοιόμορφη κατανομή μικροκαψουλών, βελτιστοποίηση του μεγέθους των μικροκαψουλών, δημιουργία ισχυρότερης διεπιφάνειας με τη μήτρα) έτσι ώστε να μπορεί να μελετηθεί η ικανότητα αυτοεπούλωσης αυτών των υλικών.

5.ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] “Mechanics of Composite Materials (R. Jones; 1998).”
- [2] E. Brinkman, “Self healing materials concept and applications,” *Betase BV IOP*, vol. 100, no. 47, pp. 5424–30, 2011.
- [3] N. Pureskiy, “Design of self-repairable superhydrophobic and switchable surfaces using colloidal particles,” 2013.
- [4] S. R. White, B. J. Blaiszik, S. L. B. Kramer, S. C. Olugebefola, J. S. Moore, and N. R. Sottos, “Self-healing polymers and composites,” *Am. Sci.*, vol. 99, no. 5, pp. 392–399, 2011.
- [5] N. K. Mehta, “Self-healing Fiber-reinforced Epoxy Composites: Solvent-epoxy Filled Hollow Glass Fibers,” *Int. J. Compos. Mater.*, vol. 3, no. 6, pp. 145–155, 2013.
- [6] K.-M. Wang, S. Lorente, and A. Bejan, “Vascularized networks with two optimized channel sizes,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 14, pp. 3086–3096, 2006.
- [7] A. M. Aragón, J. K. Wayer, P. H. Geubelle, D. E. Goldberg, and S. R. White, “Design of microvascular flow networks using multi-objective genetic algorithms,” *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.*, vol. 197, no. 49–50, pp. 4399–4410, 2008.
- [8] D. Y. Wu, S. Meure, and D. Solomon, “Self-healing polymeric materials: A review of recent developments,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, no. 5, pp. 479–522, 2008.
- [9] S. R. White *et al.*, “Autonomic healing of polymer composites,” *Nature*, vol. 409, no. 6822, pp. 794–797, 2001.
- [10] E. N. Brown, N. . Sottos, and S. R. White, “Fracture Testing of a Self-Healing Polymer Composite,” *Exp. Mech.*, vol. 42, no. 4, pp. 372–379, 2002.
- [11] M. R. Easter, “SELF-HEALING CABLES,” 2010
- [12] S. K. Ghosh, “Self-healing Materials : Fundamentals , Design Strategies , and Applications,” 2009.
- [13] W. H. B. Liberata Guadagno, Marialuigia Raimondo, Anja Stojanovic, Andrea Sorrentino, “Mechanical properties of self-healing epoxy mixtures,” pp. 1–27.
- [14] Alyssa A. Rzeszutko, Eric N. Brown, Nancy R. Sottos “Tensile Properties of Self-Healing Epoxy,” PhD Propos., vol. 1, pp. 25–31, 2003.
- [15] E. N. Brown, J. S. Moore, S. R. White, and N. Sottos, “Fracture and fatigue behavior of a self-healing polymer composite,” *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 735, no. 1, pp. 4–9, 2002.
- [16] J. L. Moll, H. Jin, C. L. Mangun, S. R. White, and N. R. Sottos, “Self-sealing of mechanical damage in a fully cured structural composite,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 79, pp. 15–20, 2013.
- [17] J. D. Rule, N. R. Sottos, and S. R. White, “Effect of microcapsule size on the performance of self-healing polymers,” *Polymer (Guildf)*, vol. 48, no. 12, pp. 3520–3529, 2007.
- [18] T. K. O’Brien, “Assesment of composite delamination self-healing under cyclic loading,” *ICCM-17 17th Int. Conf. Compos. Mater.*, pp. 1–10, 2009.

- [19] H. Jin *et al.*, "Fracture behavior of a self-healing, toughened epoxy adhesive," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 44, pp. 157–165, 2013.
- [20] A. J. Patel, N. R. Sottos, E. D. Wetzel, and S. R. White, "Autonomic healing of low-velocity impact damage in fiber-reinforced composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 3, pp. 360–368, 2010.
- [21] M. R. Kessler, N. R. Sottos, and S. R. White, "Self-healing structural composite materials," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 34, no. 8, pp. 743–753, 2003.
- [22] T. Yin, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, and G. C. Yang, "Self-healing epoxy composites - Preparation and effect of the healant consisting of microencapsulated epoxy and latent curing agent," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 2, pp. 201–212, 2007.
- [23] M. W. Keller, S. R. White, and N. R. Sottos, "A self-healing poly(dimethyl siloxane) elastomer," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 14, pp. 2399–2404, 2007.
- [24] K. Sanada, Y. Mizuno, and Y. Shindo, "Evaluation of strength recovery and analysis of damage progression of notched unidirectional carbon/epoxy composites encompassing self-healing of interfacial debonding," *13th Int. Conf. Fract. 2013, ICF 2013*, vol. 6, pp. 5020–5025, 2013.
- [25] L. Yuan, A. J. Gu, G. Z. Liang, J. Y. Wu, W. Wang, and Z. Q. Sun, "Novel Glass Fiber-reinforced Cyanate Ester/Microcapsule Composites," *J. Compos. Mater.*, vol. 43, no. 16, pp. 1679–1694, 2009.
- [26] J. L. Moll, S. R. White, and N. R. Sottos, "A Self-sealing Fiber-reinforced Composite," *J. Compos. Mater.*, vol. 44, no. 22, pp. 2573–2585, 2010.
- [27] Liberata Guadagno "Improving the Aircraft Safety by Self-Healing Structure and Protecting Nanofillers ,D9.5: Mid - term assessment report,2014
- [28] M. Raimondo, F. De Nicola, R. Volponi, W. Binder, P. Michael, and L. Guadagno, "Manufacturing of Self-Healing Carbon Fiber Reinforced Composites for structural aerospace applications," no. June, pp. 24–26, 2015.
- [29] "Progress and latest results | IASS Project." [Online]. Available: <http://www.iass-project.eu/progress-and-latest-results/>.

