



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ ΚΑΙ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΕΩΡΓΙΟΣ Δ. ΠΑΓΩΝΗΣ

Επιβλέπων : Δέρβος Κωνσταντίνος
Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα, Νοέμβριος 2020



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ ΚΑΙ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΕΩΡΓΙΟΣ Δ. ΠΑΓΩΝΗΣ

Επιβλέπων : Δέρβος Κωνσταντίνος
Καθηγητής ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 6 Νοεμβρίου 2020

.....
Κωνσταντίνος Δέρβος
Καθηγητής ΣΗΜΜΥ ΕΜΠ

.....
Κωνσταντίνα Κόλλια
Καθηγήτρια ΣΧΜ ΕΜΠ

.....
Παναγιώτης Τσαραμπάρης
Επικ. καθηγητής ΣΗΜΜΥ
ΕΜΠ

Αθήνα, Νοέμβριος 2020

.....
ΓΕΩΡΓΙΟΣ Δ. ΠΑΓΩΝΗΣ

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Παγώνης Γεώργιος 2020

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Ευχαριστίες

Για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Δέρβο Κωνσταντίνο, ηλεκτρολόγο μηχανικό για τη στήριξη, καθοδήγηση και διάθεση του να μεταλαμπαδεύσει γνώσεις για το εν λόγω θέμα και εποικοδομητικούς προβληματισμούς για την ερευνητική διαδικασία, μέσα από τη πολυετή πείρα του.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες δε θα μπορούσα να παραλείψω στον ΕΕΔΙΠ κ. Αργυρόπουλο Θεόδωρο και τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Γεώργιο Παπαλάμπρη για την έμπρακτη βοήθειά τους κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας και τη γενικότερη πολύτιμη συνεισφορά τους.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω την τριμελή εξεταστική επιτροπή για τον χρόνο που αφιέρωσαν και τη γενικότερη συμβολή τους στην ακαδημαϊκή μου πορεία.

Σημαντική ήταν η συνεισφορά που έλαβα από τους στενούς φίλους μου, καθώς και ορισμένους συμφοιτές μου για την πολύτιμη στήριξή τους όλο αυτό το χρονικό διάστημα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τη σύντροφό μου για τη συνολική υποστήριξη τους κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματική εργασίας είναι η μελέτη για την ενδεχόμενη μεταβολή των διηλεκτρικών χαρακτηριστικών του πολυμερούς υλικού με την ονομασία εποξική ρητίνη με εμπλούτιση μικροσωματιδίων ενός εκ των παρακάτω έκαστη και ανεξάρτητη φορά: ανθρακικού ασβεστίου, αλουμίνας ή τριοξειδίου του σιδήρου. Για τη επίτευξη αυτού του σκοπού κατασκευάστηκαν δοκίμια που περιείχαν μόνο ρητίνη και δοκίμια που περιείχαν ένα από τα παραπάνω πληρωτικά μέσα. Τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν εξ ολοκλήρου από καθαρή εποξική ρητίνη λειτούργησαν ως δοκίμια αναφοράς. Επιπρόσθετα κατασκευάστηκαν ταυτόχρονα δοκίμια απο απλή ρητίνη και δοκίμια απο ρητίνη με πληρωτικό μέσο την αλουμίνα με σκοπό την μελέτη της ενδεχόμενης διαφοροποίησης των διηλεκτρικών χαρακτηριστικών κατά τη διάρκεια της πρώτης εβδομάδας, όπου λαμβάνει χώρα η διαδικασία πολυμερισμού και στερεοποίησης αυτών. Σε συσχέτιση με τα δοκίμια αναφοράς μετρήθηκαν και σχολιάστηκαν τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν με εμπλούτιση των μικροσωματιδίων.

Ύστερα από τη κατασκευή των δοκιμίων ακολουθήθηκε η μέτρηση των διηλεκτρικών χαρακτηριστικών τους. Πιο συγκεκριμένα τα δοκίμια αυτά υποβλήθηκαν σε υψηλές συχνότητες και λήφθηκαν οι αντίστοιχες μετρήσεις. Με αυτή τη μέθοδο ήταν εφικτό να σχολιαστεί η συσχέτιση της εμπλούτισης με κάποια ποσότητα μικροσωματιδίων ενός από τα προαναφερθέντα υλικά ή όχι, η τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς, και της εφαπτομένης απωλειών, σε υψηλές συχνότητες (1GHz).

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ

Διηλεκτρικά υλικά, Μονωτήρας, Πολυμερή, Σύνθετα υλικά, Πληρωτικά, Νανοσωματίδια, Εποξειδική ρητίνη, Τριοξείδιο του αλουμινίου(Al_2O_3), Ανθρακικό ασβέστιο($CaCO_3$), Διοξείδιο του τιτανίου(TiO_2), Διηλεκτρική σταθερά, Εφαπτομένη απωλειών

ABSTRACT

The purpose of this dissertation is to study the dielectric properties of the polymeric material called epoxy resin by enriching microparticles of each of the following each time and independently: calcium carbonate, alumina or iron trioxide. To achieve this, specimens containing only resin and specimens with resin and one of the above enrichment materials were fabricated. The specimens made entirely of epoxy resin functioned as reference specimens. In addition, plain resin specimens and resin specimens with alumina filler were made in order to study the possible differentiation of the dielectric characteristics during the first week, where the process of polymerization and solidification takes place. In relation to the reference specimens, the specimens made by enriching the microparticles were measured and commented.

After the construction of the specimens, the measurement of their dielectric characteristics was followed. More specifically, these specimens were subjected to high frequencies and the corresponding measurements were taken. With this method it was possible to comment on the correlation of the enrichment with some amount of microparticles of one of the aforementioned materials or not the value of the dielectric constant and the tangent losses at high frequencies respectively.

KEYWORDS

Dielectric materials, Insulator, Polymer, Composite materials, Fillers, Nanofillers, Epoxy resin, Aluminum trioxide (Al_2O_3), Calcium carbonate (CaCO_3), Titanium dioxide (TiO_2), Dielectric constant, Loss tangent

Πίνακας περιεχομένων

Αθήνα, Νοέμβριος 2020.....	1
Κεφάλαιο 1 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....	11
1.1 Διηλεκτρικό υλικό.....	11
1.2 Χαρακτηριστική περιγραφή.....	12
1.3 Ιδιότητες.....	13
1.4 Ιστορική αναδρομή.....	13
1.5 Εξέλιξη και προκλήσεις.....	15
Κεφάλαιο 2 Διηλεκτρικά μεγέθη.....	16
2.1 Δύναμη μεταξύ φορτίων.....	16
2.2 Διηλεκτρική σταθερά.....	17
2.3 Διηλεκτρική επιδεκτικότητα.....	18
2.4 Εφαπτομένη απωλειών.....	19
Κεφάλαιο 3 Ηλεκτρικές και διηλεκτρικές ιδιότητες ηλεκτρομονωτικών υλικών.....	20
3.1 Ειδική αγωγιμότητα όγκου (σ) & ειδική επιφανειακή αγωγιμότητα (σ_s).....	20
3.2 Απορρόφηση ενέργειας στα μονωτικά υλικά.....	21
3.3 Επιθυμητές ιδιότητες μονωτικών υλικών.....	21
3.4 Μηχανισμοί πόλωσης.....	23
Κεφάλαιο 4 Διηλεκτρικές Μετρήσεις.....	26
4.1 Διηλεκτρικό σε παράλληλες πλάκες.....	26
4.2 Σύγκριση σειριακού με παράλληλο ισοδύναμο κύκλωμα.....	27
4.3 Διηλεκτρική φασματοσκοπία.....	29
Κεφάλαιο 5 Πολυμερή και η εποξική ρητίνη.....	30
5.1 Ιστορική αναδρομή.....	30
5.2 Περιγραφή των πολυμερών διηλεκτρικών υλικών.....	31
5.3 Κατηγορίες πολυμερών.....	32
5.4 Σύνθεση πολυμερών.....	33
5.5 Μορφή μοριακής πολυμερικής αλυσίδας.....	34
5.6 Κρυσταλλικότητα των πολυμερών.....	35
5.7 Μοριακό βάρος.....	35
5.8 Κατανομή μοριακού βάρους.....	37
Κεφάλαιο 6 Σύνθετα υλικά.....	37
6.1 Κατηγοριοποίηση σύνθετων υλικών.....	37
6.2 Πρόσθετα και πληρωτικά υλικά.....	38
6.2.1 Τιτανία.....	41
6.2.2 Ανθρακικό ασβέστιο.....	47
6.2.1 Αλουμίνα.....	53
Κεφάλαιο 7 Αποδόμηση – Φωτόλυση πολυμερών.....	59
7.1 Αποδόμηση πολυμερών.....	59
7.2 Φωτόλυση.....	60
7.3 Φωτόλυση στις εποξικές ρητίνες.....	61
7.4 Προστασία από τη φωτόλυση.....	62
Κεφάλαιο 8 Περιγραφή του πειράματος.....	63
Κεφάλαιο 9 Η πειραματική διαδικασία.....	64
9.1 Υλικά της πειραματικής διαδικασίας.....	64
9.1.1 Η εποξειδική ρητίνη.....	64
9.1.2 Πληρωτικά μέσα.....	65
9.2 Τα καλούπια.....	66
Κεφάλαιο 10 Διαδικασία προετοιμασίας και παραγωγής δοκιμών.....	68

Κεφάλαιο 11 Όργανα μετρήσεων των δοκιμίων.....	72
11.1 Ζυγός.....	72
11.2 Παχύμετρο.....	72
11.3 Γέφυρα LCR ραδιοσυχνοτήτων.....	73
Κεφάλαιο 12 Μετρήσεις και σχολιασμοί.....	74
12.1 Ημερήσιες μετρήσεις των δοκιμίων Α.....	74
12.1.1 Δοκίμιο S4 – Καθαρή ρητίνη.....	74
12.1.2 Δοκίμιο A5.9 – Ρητίνη με πρόσμιξη τριοξειδίου του αλουμινίου με ποσοστό 5% κατά βάρος.....	75
12.2 Εβδομαδιαίες μετρήσεις των δοκιμίων Β.....	76
Κεφάλαιο 13 Συμπεράσματα.....	77
Δοκίμια Α.....	77
Δοκίμια Β.....	78
Κεφάλαιο 14 Περαιτέρω διερεύνηση.....	79
Βιβλιογραφία.....	80

Μέρος I

Θεωρητικό μέρος

Κεφάλαιο 1 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

1.1 Διηλεκτρικό υλικό

Ο όρος διηλεκτρικό (Dielectric) χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά από τον Άγγλο επιστήμονα William Whewell (1794-1896). Ο Whewell χρησιμοποίησε ως πρώτο συνθετικό το ελληνικό πρόθεμα "δια" που υποδηλοί ότι το ηλεκτρικό πεδίο διαπερνά το υλικό[1].

Ένα στερεό (ή υγρό) υλικό ονομάζεται διηλεκτρικό, όταν έχει την ικανότητα να αποθηκεύει ενέργεια ύστερα από την επιβολή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου[6].

Τι είναι μονωτικό υλικό / ηλεκτρικό μονωτικό υλικό;

Ως ηλεκτρικό μονωτικό υλικό / μονωτικά υλικά ονομάζονται τα υλικά, τα οποία αναστέλλουν τη μετάδοση θερμότητας, ηλεκτρικού ρεύματος ή θορύβου. Όλα τα μονωτικά υλικά έχουν αντίσταση με αρνητικό συντελεστή θερμοκρασίας και ως εκ τούτου η αντίσταση τους μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η λειτουργία του μονωτή είναι καθοριστικής σημασίας, διότι χωρίς αυτήν κανένα ηλεκτρικό μηχάνημα δεν μπορεί να λειτουργήσει. Η πλειονότητα αστοχιών στον τομέα της ηλεκτρολογικής μηχανικής οφείλεται στην αποτυχία της μόνωσης. Συνεπώς, αυξάνεται συνεχώς μέρα με τη μέρα η σημασία της κατάλληλης επιλογής των μονωτικών υλικών, καθώς παράλληλα παρατηρείται ένας αναρίθμητος αριθμός τύπων μονωτών οι οποίοι διατίθενται στην αγορά. Από τον τύπο υλικού που χρησιμοποιείται εξαρτάται η διάρκεια ζωής του εξοπλισμού. Επομένως, αυτό το γεγονός καθιστά την επιλογή του σωστού τύπου μονωτικής ύλης πολύ σημαντική.

Η χρήση ενός ηλεκτρικού μονωτικού υλικού γίνεται για την παρεμπόδιση της ροής του ρεύματος.

Συνήθως τα ηλεκτρομονωτικά υλικά σχηματίζουν ιοντικούς ή ομοιοπολικούς δεσμούς και τα υλικά που διαθέτουν χαμηλή αγωγιμότητα και υψηλή αντίσταση είναι διαθέσιμα με τη μορφή στερεού, υγρού και αερίου όπως το πλαστικό που χρησιμοποιείται για μονώσεις καλωδίων ή όπως το μονωτικό λάδι που χρησιμοποιείται στον μετασχηματιστή κ.λ.π. Τα συγκεκριμένα υλικά

χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλή τιμή ειδικής αντίστασης. Συνεπώς, για τη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος απαιτείται εξαιρετικά υψηλή τάση, όπως kV ή MV για να διαρρεύσουν μέσα σε αυτά ρεύματα μερικών χιλιοστών του Ampere(mA ή μ A). Οι μονωτές χρησιμοποιούνται κυρίως για αποθήκευση, αλλά και σε όλον τον οικιακό και εμπορικό ηλεκτρικό εξοπλισμό για την απομόνωση μεταξύ του ρευματοφόρου αγωγού προς τη γή.

1.2 Χαρακτηριστική περιγραφή

Ακολουθεί η χαρακτηριστική περιγραφή των προαναφερθέντων εννοιών.

Τα διηλεκτρικά υλικά πολύ συχνά συγχέονται με τα μονωτικά υλικά. Οι λέξεις διηλεκτρικό και μονωτικό υλικό χρησιμοποιούνται συχνά ως περίπου συνώνυμες, όμως με την πρώτη να δίνεται έμφαση στις ιδιότητες του υλικού από φυσική άποψη, ενώ με τη δεύτερη στη χρήση του σε πρακτικές εφαρμογές. [6]

Στην πραγματικότητα υπάρχουν περισσότερες διαφορές των δύο αυτών λέξεων, όσο πιο κοντά εστιάζει κανείς σε ατομικό επίπεδο της ύλης, όπου επιδρούν τα ατομικά και κβαντικά φαινόμενα.

Το διηλεκτρικό σε παρουσία ηλεκτρικού πεδίου αποθηκεύει την ενέργεια στο εσωτερικό του.

Στην πράξη τα ηλεκτρικά φορτία δεν ρέουν μέσω του υλικού, αλλά αλλάζουν τις μεσαίες θέσεις ισορροπίας τους προκαλώντας με αυτόν τον τρόπο πόλωση στο υλικό. Το αποτέλεσμα αυτής της πόλωσης θα επιφέρει μετατόπιση των αρνητικών φορτίων αντίθετη αυτής των θετικών φορτίων στον εσωτερικό χώρο. Έτσι, πραγματοποιείται ένα εσωτερικό πεδίο, το οποίο αποθηκεύει την παρεχόμενη ενέργεια. Όπως είναι φυσικό, η περιγραφή αυτή είναι εν μέρει ρεαλιστική. Για την ακρίβεια της περιγραφής του διηλεκτρικού υλικού αξίζει να αναφερθεί πως ένας αριθμός ηλεκτρικών φορέων διαπερνά το υλικό και επιτρέπει σε κάποιο πολύ μικρό ρεύμα να το διαπεράσει. Με βάση τον περιορισμό αυτού του ρεύματος, μπορεί να χαρακτηριστεί και ένα διηλεκτρικό υλικό καλύτερο από κάποιο άλλο. Ωστόσο, αυτή η έννοια θα καλυφθεί αναλυτικότερα στο κεφάλαιο που ακολουθεί.

Ένα διηλεκτρικό υλικό ονομάζεται μονωτικό υλικό υπό ορισμένες συνθήκες. Σε αυτήν την περίπτωση το ιδανικό διηλεκτρικό υλικό είναι ένα υλικό στο οποίο δεν υπάρχουν ελεύθερα φορτία και κατ' επέκταση δεν επιτρέπει τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος στο εσωτερικό του παρουσία ηλεκτρικού πεδίου. Στη πραγματικότητα, δεν υπάρχουν φυσικά ή τεχνητά υλικά τα οποία δύνανται να χαρακτηριστούν ιδανικά μονωτικά. Ωστόσο, υπάρχουν διαθέσιμα υλικά τα οποία υπό συγκεκριμένες συνθήκες προσεγγίζουν τον παραπάνω χαρακτηρισμό, δίνοντας λόγο ύπαρξης στην εν λόγω «ιδανική» συμπεριφορά.[2]

Συγκεκριμένα, η σχετική διηλεκτρική σταθερά ενός μονωτικού υλικού πρέπει να είναι σημαντικά μικρή (μικρότερη του 10), ενώ για ένα διηλεκτρικό υλικό δύναται η τιμή αυτή να είναι και μεγαλύτερη. Το μονωτικό υλικό θα πρέπει ακόμα να χαρακτηρίζεται από εξαιρετικά μεγάλη αντίσταση, τόσο σε συνεχές, όσο και σε εναλλασσόμενο πεδίο. [6]

1.3 Ιδιότητες

Τα τρία βασικά υλικά σε ένα μονωτήρα είναι το ηλεκτρομονωτικό υλικό, οι ακροδέκτες που συνδέουν τον ηλεκτρομονωτή με την υπόλοιπη μηχανολογική δομή και τα ενδιάμεσα υλικά στο εσωτερικό του μονωτήρα, όπως είναι το τσιμέντο, τα λιπαντικά ή οι βαφές. [5]

Τα διηλεκτρικά υλικά απαιτείται να διατηρούν την εφαρμοσμένη διαφορά δυναμικού για μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς να παρατηρείται κάποια καταστροφή ή μεγάλη μεταβολή στη διαρροή ρευμάτων. Επιπλέον, ορισμένοι από τους σημαντικότερους παράγοντες, οι οποίοι χρήζουν προσοχής, σχετίζονται με την τοποθέτηση των εν λόγω υλικών σε μια μηχανική εγκατάσταση, την γεωγραφική περιοχή όπου θα γίνει η εγκατάσταση αυτή με γνώμονα το υπολογισμό των αναμενόμενων περιβαλλοντικών ρύπων της περιοχής καθώς και της ανθρώπινης - ζωικής δραστηριότητας, την επικρατούσα θερμοκρασία που περιβάλλει το υλικό και την έκθεση της εγκατάστασης σε ακτινοβολία ή υγρασία.

Αντίστοιχα, επιζητείται η αντοχή σε καταπονήσεις ηλεκτρικών κρουστικών τάσεων που προκαλούνται από χειρισμούς διακοπών ή κεραυνούς, η αντοχή σε μακροχρόνιες μηχανικές καταπονήσεις, η ανθεκτικότητα σε χημική προσβολή από τους περιβαλλοντικούς ρύπους. Ως εκ τούτων απαιτείται η προστασία του υλικού με κάποιο περίβλημα προστασίας με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά. Με το σκεπτικό της πολύπλευρης μελέτης ενός διηλεκτρικού υλικού, πριν την τοποθέτηση θα καταλήξει ο ηλεκτρολόγος μηχανικός σε έναν βέλτιστο και εφικτό συμβιβασμό, δεδομένου πως ρεαλιστικά δεν υπάρχει ως δεδομένο το ιδανικό υλικό για κάθε μία εφαρμογή.

Ορισμένοι παράγοντες έχει παρατηρηθεί πως επιδρούν σε σημαντικό βαθμό στο διηλεκτρικό υλικό. Πιο συγκεκριμένα, είναι ασφαλές να διατυπωθεί η άποψη πως το διηλεκτρικό υλικό γηράσκει με ρυθμό που εξαρτάται από την πεδιακή ένταση, τη συνολική διάρκεια καταπόνησης, την έκθεση του υλικού σε περιβαλλοντικούς ρύπους, την υγρασία και την ακτινοβολία. Οι μετατοπίσεις λόγω πιεζοηλεκτρικών μηχανισμών στο εσωτερικό ενός διηλεκτρικού έχει θεωρηθεί ως ένας επιπρόσθετος παράγοντας στο βαθμό αστοχίας του υλικού. Τα κινούμενα ιόντα αλκαλίου ή αλκαλικού εδάφους είναι πιθανό να είναι οι πρωταρχικοί παράγοντες στη γήρανση. [5]

1.4 Ιστορική αναδρομή

Σημαντικά σημεία ιστορικής εξέλιξης του εν λόγω θέματος αξίζει να αναφερθούν.

Τα μονωτικά υλικά είναι ιστορικά προγενέστερα από τη μεταβίβαση ηλεκτρικής ισχύος. [5]

Τα πρώτα ηλεκτρικά συστήματα στα οποία χρησιμοποιήθηκαν τα ηλεκτρομονωτικά υλικά (electric insulators) ήταν οι τηλεγραφικές γραμμές. Η στήριξη των καλωδίων πραγματοποιήθηκε αρχικά σε ξύλινους πυλώνες. Ωστόσο, το αποτέλεσμα δεν ήταν το επιθυμητό. Πιο συγκεκριμένα, ειδικά σε ημέρες όπου ο καιρός ήταν βροχερός ή υπήρχε υψηλή σχετική υγρασία, παρατηρήθηκε πως υπήρχε αισθητή μείωση της μόνωσης. Στη συνέχεια, ακολούθησε η αντικατάσταση των ξύλινων πυλώνων με μονωτικές πορσελάνες, οι οποίες είχαν μία οπή χωρίς σπείρωμα. Οι μονωτήρες πορσελάνης τοποθετήθηκαν πάνω σε ξύλινη βάση με εγκάρσια γεωμετρία. Η συστολή και διαστολή των αγωγών των γραμμών οδήγησε σε δυσκολία της χειροκίνητης επανατοποθέτησης αυτών, εφόσον οι μονωτήρες ήταν χωρίς σπειρώματα. [4]

Η εξέλιξη των μονωτήρων στο σημείο αυτό ήταν οι μονωτήρες από κεραμικό υλικό. Μεταξύ των πρώτων που παρήγαγαν κεραμικούς μονωτές ήταν εταιρείες στο Ηνωμένο Βασίλειο, με τους Stiff και Doulton να χρησιμοποιούν κεραμικά από τα μέσα της δεκαετίας του 1840. Ο Joseph Bourne (αργότερα μετονομάστηκε Denby) τα παράγει από το 1860 περίπου και Bullers από το 1868. Ο αριθμός διπλώματος ευρεσιτεχνίας 48,906 χορηγήθηκε σε Louis A. Cauvet στις 25 Ιουλίου 1865 για μια διαδικασία παραγωγής μονωτών με σπειροειδές φρεάτιο: οι μονωτές τύπου πείρου έχουν ακόμη σπειροειδείς οπές. Η εφεύρεση μονωτών τύπου ανάρτησης κατέστησε δυνατή τη μετάδοση ισχύος με υψηλή τάση. Καθώς οι τάσεις της γραμμής μεταφοράς έφτασαν και πέρασαν τα 60.000 V, οι απαιτούμενοι μονωτές γίνονται πολύ μεγάλοι και βαριοί, με μονωτές κατασκευασμένους για περιθώριο ασφαλείας 88.000 V περίπου για το πρακτικό όριο συντελεστή ασφάλειας της κατασκευής και εγκατάστασης. Οι μονωτές ανάρτησης, από την άλλη πλευρά, μπορούν να συνδεθούν διαδοχικά σχηματίζοντας χορδές όσο απαιτείται για την τάση της γραμμής. [4]

Μια ακόμα ιστορική αναφορά των ηλεκτρομονωτικών υλικών, η οποία αξίζει να αναφερθεί, σχετίζεται με την αποθήκευση ηλεκτροστατικής ενέργειας και περιλαμβάνει τη συνειδητοποίηση του Benjamin Franklin ότι το νερό του Leyden Jar (1746) δεν ήταν απαραίτητο για την αποθήκευση ενέργειας. Αυτό επέφερε ως συνέπεια τους πυκνωτές επίπεδης μεταλλικής μεμβράνης - γυαλιού στις αρχές του 1750. Η τεχνολογία ηλεκτρολυτικών πυκνωτών ξεκίνησε με τον Pollak, ο οποίος το 1887 υπέβαλε δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για έναν ηλεκτρολυτικό πυκνωτή που περιελάμβανε μια πλήρη και σύγχρονη περιγραφή της λειτουργίας του. Το πρώτο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας για ένα «αυτοκαθαριζόμενο» διηλεκτρικό πυκνωτή χρονολογείται από το 1900 και αποδίδεται στον Mansbridge. Οι κύριες τεχνολογίες που χρησιμοποιήθηκαν μέχρι τον εικοστό αιώνα ήταν ήδη γνωστές. Όμως, τα μέσα αποθήκευσης για σύνθεση ραδιοσυχνοτήτων (RF), ήταν πολύ χαμηλής ενεργειακής πυκνότητας. Τα κυρίαρχα διηλεκτρικά ήταν το κέρινο χαρτί, το μεταλλικό φύλλο για εφαρμογές φίλτρου (1876) και ασήμι – μίκα (1909). Ακόμα και οι αρχικοί ηλεκτρολυτικοί πυκνωτές ήταν χαμηλής ενεργειακής πυκνότητας, καθώς περιείχαν ένα ογκώδες ηλεκτρολυτικό υγρό μεταξύ των ηλεκτροδίων. Τέλος, μόλις το 1927 κατοχυρώθηκε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας ο σύγχρονος ηλεκτρολυτικός πυκνωτής με διαχωριστή εμποτισμένο σε ηλεκτρολύτη. [3]

Η πρώτη εφαρμογή πολυμερών στην τεχνολογία των πυκνωτών ήταν βερνίκι εφαρμοσμένο σε χαρτί με σκοπό τη βελτίωση της διηλεκτρικής αντοχής και την αναστολή της ηλεκτρολυτικής διάβρωσης που σχετίζεται με την υγρασία των πυκνωτών μεταλλικού χαρτιού (Bosch, WWII). Ο πρώτος πυκνωτής με υμένιο πολυμερούς βασίστηκε σε βερνίκι που διαχωρίστηκε από χαρτί που χρησιμοποιήθηκε ως πολυμερικό διηλεκτρικό πάχους 2,5 μm από τη 'Bell System' γύρω στο 1954. [3]

Η τεχνολογία πολυμερών εξελίχθηκε γρήγορα μετά από το 1950 και μέχρι το 1959 οι πυκνωτές κατασκευάζονταν από πολυαιθυλένιο (PE), πολυστυρόλιο (PS), φιλμ πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE), τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) και πολυανθρακικό (PC), και αργότερα, διαξονικά προσανατολισμένο πολυπροπυλένιο (BOPP), το οποίο επί του παρόντος κυριαρχεί σε εφαρμογές υψηλής ενεργειακής πυκνότητας. Η πρώιμη ιστορία των πυκνωτών μετά τη μαζική αγορά ηλεκτρονικών ειδών ευρείας κατανάλωσης (ραδιόφωνο) στοχεύει στην αναζήτηση βελτιωμένων τεχνολογιών με μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα και μειωμένο κόστος. [3]

Άλλα αξιοσημείωτα βήματα πραγματοποιήθηκαν από τον C.E.L. Brown που κατασκεύασε το 1886 μια γραμμή 2 kV σε μεγαλύτερο μήκος από 8km από το Kriegstetten μέχρι το Solothurn και στη συνέχεια το 1891 σχεδίασε μια γραμμή μήκους περίπου 175km, αρχικά στα 15 kV και αργότερα στα 25 kV. Η δεύτερη γραμμή εκτεινόταν από το Lauffen μέχρι το Nectar. Ο Brown χρησιμοποίησε μονωτήρες ελαίου, βασισμένους στο μονωτήρα τηλεγράφων των Johnson και Phillips. [5]

Ύστερα, η ανάπτυξη ήταν ταχύτερη στο δίκτυο διανομής με κατασκευή γραμμών μεταφοράς άνω των 40 kV το 1903 και άνω των 140 kV το 1912. [5]

1.5 Εξέλιξη και προκλήσεις

Ένα χρησιμοποιούμενο διηλεκτρικό υλικό οφείλει να τηρεί συγκεκριμένες λειτουργικές προϋποθέσεις με βασικότερες την αντοχή στη πεδιακή ηλεκτρική ένταση και την υψηλή προσδοκώμενη διάρκεια ζωής.

Τα συγκεκριμένα, ωστόσο, είναι δύσκολο να συζητηθούν με μεγάλη ακρίβεια. Αυτό προκύπτει από την πολύπλευρη προσθήκη σφαλμάτων στα πλαίσια της κατασκευής, της τοποθέτησης και της συντήρησης του εκάστοτε διηλεκτρικού υλικού. Συγκεκριμένα, η κατασκευή του διηλεκτρικού υλικού ανεξάρτητα από την τεχνική παραγωγή και ως εκ τούτου, κάθε υλικό φέρει πάντοτε σφάλματα εκ κατασκευής. Ο λόγος αυτού στηρίζεται πρωτίστως σε αιτίες που εντοπίζονται τόσο στην γεωγραφική περιοχή όπου κατασκευάζεται το υλικό, όσο και σε περιβαλλοντικούς παράγοντες εν γένει. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η υγρασία ή η θερμοκρασία της περιοχής. Η κατασκευή του διηλεκτρικού υλικού στο κενό βοηθάει στη αποφυγή σφαλμάτων, χωρίς ωστόσο να τα απαλείφει. Στη συνέχεια, η διαδικασία της τοποθέτησης του υλικού επιφέρει ορισμένες φορές μικρούς τραυματισμούς ή φθορές, οι οποίες με την έκθεση του υλικού σε υγρασία ή ακτινοβολία δύνανται να επιφέρουν αλλοιωμένες διηλεκτρικές ιδιότητες από τις αναμενόμενες. Η συντήρηση, τέλος, των διηλεκτρικών υλικών

είναι πολύπλοκη και υπάρχει ένας συμβιβασμός μεταξύ της αποτελεσματικότητας και των δυνατοτήτων εφαρμογής της.

Η ακριβής περιγραφή του ηλεκτρικού πεδίου σε συγκεκριμένες επιφάνειες καθίσταται ακόμα δύσκολο να γίνει στη πράξη. Αν η απόλυτη χαρτογράφηση του ηλεκτρικού πεδίου σε ατομικό επίπεδο ήταν εφικτή, θα ήταν δυνατή η περιγραφή του εκάστοτε υλικού τόσο στον όγκο, όσο και στις εξωτερικές επιφάνειες, όπου μας ενδιαφέρει και περισσότερο. Κατ'επέκταση, συνεπώς, θα ήταν δυνατή και η κατασκευή καλύτερων μετρητικών εργαλείων, λόγω της κατασκευής ακριβέστερων ηλεκτροδίων.

Όπως γίνεται αντιληπτό, όσο η τεχνολογία εξελίσσεται, τόσο τα ερωτήματα που αφορούν την προσέγγιση της πλησιέστερης ιδανικής κατασκευής ενός διηλεκτρικού υλικού θα λύνονται. Φυσικά τα διηλεκτρικά υλικά (ή υγρά ή αέρια) πλησιάζουν το επιθυμητό αποτέλεσμα, χωρίς ωστόσο προστίθενται συνεχώς και νέες προκλήσεις, όπως είναι η τοξικότητα, η φιλικότητα προς το περιβάλλον, η διαθεσιμότητα και το κόστος.

Κεφάλαιο 2 Διηλεκτρικά μεγέθη

2.1 Δύναμη μεταξύ φορτίων

Η ηλεκτρική δύναμη μεταξύ των φορτίων του υλικού δίνεται από τη σχέση που ακολουθεί:

$$F = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2}$$

,όπου ϵ_0 διηλεκτρική σταθερά για το κενό.

Ισχύει πώς: $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ F/m

Αν παρεμβάλλεται υλικό μεταξύ των φορτίων, η δύναμη μειώνεται και τότε ισχύει η σχέση που ακολουθεί:

$$F = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon} \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2}$$

όπου ϵ η απόλυτη διηλεκτρική σταθερά ή επιτρεπτότητα που δίνεται από τη σχέση: $\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$. [7]

2.2 Διηλεκτρική σταθερά

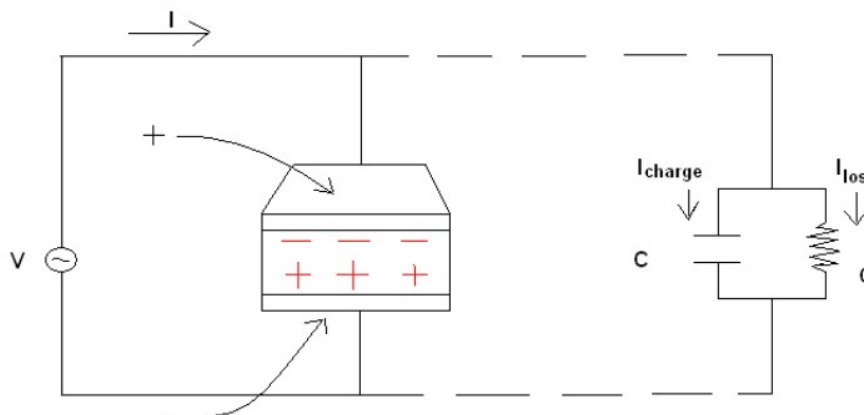
Τα διηλεκτρικά υλικά, όπως έχει ήδη προαναφερθεί, όταν υπάρξουν σε χώρο όπου επιβάλλεται εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, πολώνονται εσωτερικά. Με αυτόν τον τρόπο αποθηκεύεται η ενέργεια στο εσωτερικό του υλικού. Ωστόσο, η προσέγγιση αυτή δεν είναι ιδανική. Στη πραγματικότητα κάποιος αριθμός ηλεκτρονίων θα διαπεράσει το υλικό δημιουργώντας ένα μικρό ρεύμα. Το ρεύμα αυτό δεν είναι επιθυμητό, δεδομένου πως μπορεί να εκληφθεί ως μείωση της διηλεκτρικής ικανότητας του υλικού να απορροφά εξ'ολοκλήρου την ενέργεια στο εσωτερικό του.

Αυτό το φαινόμενο ίσως γίνει περισσότερο κατανοητό με ένα παράδειγμα ενός πυκνωτή παραλλήλων πλακών, όπου κατά μήκος των οπλισμών εφαρμόζεται μία DC τάση. Η ικανότητα του πυκνωτή να αποθηκεύει ενέργεια στο εσωτερικό του εξαρτάται από τα διηλεκτρικά χαρακτηριστικά του υλικού και όπως γίνεται αντιληπτό το στερεό διηλεκτρικό υλικό διαθέτει μεγαλύτερη δυνατότητα αποθήκευσης ενέργειας από το κενό (πυκνωτής αέρα).

Στη συγκεκριμένη περίπτωση, λοιπόν, η χωρητικότητα θα σχετίζεται με τη διηλεκτρική σταθερά του υλικού, σύμφωνα με την εξής σχέση:

$$C = C_0 \cdot \epsilon_r'$$

όπου ϵ_r' η σχετική διηλεκτρική σταθερά (αδιάστατο μέγεθος), C_0 η χωρητικότητα με την παρουσία του υλικού, και C_0 η χωρητικότητα χωρίς την προσθήκη υλικού.



Φωτογραφία 1: Πυκνωτής παράλληλων πλακών με DC τάση τροφοδοσίας.
[7]

Όταν εφαρμοστεί μια εναλλασσόμενη ημιτονοειδής τάση στα άκρα του ίδιου πυκνωτή, το συνολικό ρεύμα που υπολογίζεται θα περιέχει δύο συνιστώσες. Η πρώτη θα είναι το ρεύμα φόρτισης I_{charge} , το οποίο ρέει στον κλάδο του πυκνωτή και η δεύτερη θα είναι το ρεύμα

απωλειών I_{loss} , το οποίο διαρρέει την πολύ μεγάλη παράλληλη αντίσταση. Οι απώλειες στο υλικό μπορούν να προσδιορισθούν από την αγωγιμότητα G , η οποία συνδέεται παράλληλα με το πυκωνή C . Το συνολικό ρεύμα που διαρρέει το δοκίμιο θα χαρακτηρίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$I = I_{charge} + I_{loss} = V \cdot (j \cdot \omega \cdot C + G) = V \cdot (j \cdot \omega \cdot C_0 \cdot \epsilon_r' + G) \Rightarrow$$

$$I = V \cdot (j \cdot \omega \cdot C_0 \cdot \epsilon_r' + \omega \cdot C_0 \cdot \epsilon_r'') = V \cdot j \cdot \omega \cdot C_0 \cdot (\epsilon_r' - j \cdot \epsilon_r'') = V(j \cdot \omega \cdot C_0) \cdot \epsilon_r^*$$

όπου $G = \omega \cdot C_0 \cdot \epsilon_r'' \Leftrightarrow \epsilon_r'' = \frac{G}{\omega \cdot C_0}$ και $\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j \cdot \epsilon_r''$

Η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά (ϵ_r^*) απορτίζεται από το πραγματικό μέρος (ϵ_r') στο οποίο οφείλεται η αποθήκευση φορτίου και το φανταστικό μέρος (ϵ_r'') στο οποίο οφείλονται οι απώλειες φορτίων.

Να σημειωθεί πως στην ηλεκτρονική το ϵ_r' συμβολίζεται συνήθως ως κ' , το ϵ_r'' ως κ'' και το ϵ_r^* ως κ^* .

2.3 Διηλεκτρική επιδεκτικότητα

Η διηλεκτρική επιδεκτικότητα (ϵ_r^*) (dielectric permittivity) περιγράφει την αλληλεπίδραση των υλικών με το επιβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο.

Η σχέση που περιγράφει τη διηλεκτρική επιτρεπτότητα είναι η ακόλουθη:

$$\epsilon_r^* = \kappa^* / \epsilon_0 = (\kappa' / \epsilon_0) - j(\kappa'' / \epsilon_0)$$

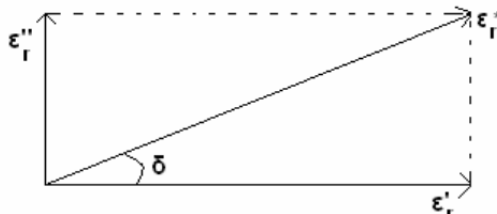
, όπου ϵ_r^* η ηλεκτρική επιτρεπτότητα, ϵ_0 διηλεκτρική σταθερά για το κενό.

$$\text{Ισχύει πώς: } \epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$$

Το πραγματικό μέρος αποτελεί μία ένδειξη για την ποσότητα της ενέργειας η οποία αποθηκεύεται στο εσωτερικό του διηλεκτρικού υλικού από το εξωτερικά επιβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Η συγκεκριμένη τιμή για τα περισσότερα υγρά και στερεά διηλεκτρικά υλικά είναι μεγαλύτερη της μονάδας. Η μιγαδική συνιστώσα αναφέρεται και ως συντελεστής απωλειών. Αποτελεί μία ένδειξη, η οποία φανερώνει πόσο αγωγίμο μπορεί να γίνει ένα διηλεκτρικό υλικό κατά την επιβολή του ηλεκτρικού πεδίου. [5][6]

2.4 Εφαπτομένη απωλειών

Η εφαπτομένη απωλειών ενός διηλεκτρικού υλικού προκύπτει από τη μιγαδική διηλεκτρική σταθερά. Συγκεκριμένα, όταν το διάνυσμα εκείνης σχεδιασθεί σε καρτεσιανό επίπεδο, τότε η πραγματική και η φανταστική συνιστώσα εμφανίζουν διαφορά φάσης 90° . Η διανυσματική συνιστώσα σχηματίζει μια γωνία δ με τον πραγματικό άξονα (ϵ_r'). Τα αναμενόμενα επίπεδα απωλειών στο εσωτερικό του υλικού, δηλαδή η μη ικανότητα του υλικού να αποθηκεύσει εξ' ολοκλήρου την ενέργεια του πεδίου σε κάποια σημεία, προκύπτουν από την αναλογία της απολεσθείσας ενέργειας προς την αποθηκευόμενη ενέργεια. [5][6]

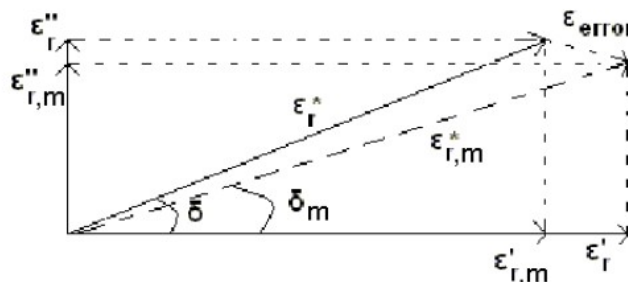


Φωτογραφία 2: Διάγραμμα εφαπτομένης απωλειών χωρίς σφάλμα.[7]

$\epsilon\phi\delta = \text{απολεσθείσα ενέργεια} / \text{αποθηκευόμενη ενέργεια, ανά κύκλο συχνότητας}$

$$\epsilon\phi\delta = I_{\text{loss}}/I_{\text{charge}} = \kappa''/\kappa' = \epsilon_r''/\epsilon_r'$$

Όταν πραγματοποιούνται μετρήσεις σε ισχυρά μονωτικά υλικά, η αγωγιμότητα G είναι πολύ μικρή και όμοια η φανταστική συνιστώσα ϵ_r'' . Επομένως, το διάνυσμα ϵ_r^* προσεγγίζει αυτό του ϵ_r' , καθώς η τιμή $\tan\delta$ λαμβάνει μικρές τιμές κοντά στο μηδέν (πάντα θετικό). Σε αυτό το σημείο το μέτρο του διανυσματικού σφάλματος ϵ_{error} της μετρητικής διάταξης είναι συγκρίσιμο με το μέτρο του ϵ_r'' και τότε η συνολικά μετρούμενη γωνία δ_m μπορεί να γίνει αρνητική. Φυσικά, αυτό παραπέμπει αυτόματα στην αναγκαιότητα μείωσης του σφάλματος της μέτρησης για την εγκυρότερη λήψη μέτρησης της εφαπτομένης απωλειών. [6]



Φωτογραφία 3: Διάγραμμα εφαπτομένης απωλειών με σφάλμα.[6]

Κεφάλαιο 3 Ηλεκτρικές και διηλεκτρικές ιδιότητες ηλεκτρομονωτικών υλικών

Τα διηλεκτρικά υλικά χαρακτηρίζονται από τις διηλεκτρικές ιδιότητες (μιγαδική επιτρεπτότητα, εφαπτομένη απωλειών) και από τις ηλεκτρικές ιδιότητες (ειδική αντίσταση, επιφάνειας και όγκου). [6]

Οι ιδιότητες αυτές δεν είναι σταθερές για κάθε υλικό και μάλιστα ούτε για κάθε δεδομένη στιγμή. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την τιμή τους είναι η τιμή της συχνότητας του εφαρμοζόμενου πεδίου, η κατεύθυνση του υλικού και οι ισχύουσες περιβαλλοντικές συνθήκες. [6] Καθίσταται σημαντικό να επισημανθεί πως όσο εστιάζει κάποιος στην ύλη και στην εσωτερική δομή του διηλεκτρικού υλικού, τόσο επηρεάζονται παράγοντες που αλλάζουν τις ιδιότητες του υλικού. Ακόμα και το ίδιο υλικό μετά την έκθεσή του για αρκετό χρονικό διάστημα σε ισχυρά ηλεκτρικά πεδία, ακτινοβολίες ή περιβαλλοντικούς παράγοντες αρχίζει να αλλάζει τις ιδιότητές του και να αλλοιώνεται. Ένα σημαντικό παράδειγμα αποτελεί ένα υλικό το οποίο με τη ενσωμάτωση νανοσωματιδίων ή μικροσωματιδίων ενός άλλου υλικού αποκτά νέες ηλεκτρικές ιδιότητες. [5][6]

3.1 Ειδική αγωγιμότητα όγκου (σ) & ειδική επιφανειακή αγωγιμότητα (σ_s)

Οι ειδικές αγωγιμότητες όγκου (σ) και επιφάνειας (σ_s) χαρακτηρίζουν κάθε στερεό υλικό και παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στα διηλεκτρικά υλικά. Η ειδική αγωγιμότητα όγκου είναι αισθητά μικρή για τους μονωτές, σε αντίθεση με ό, τι συμβαίνει στα μέταλλα. [6] Η επιφανειακή αγωγιμότητα (σ_s) στην πραγματικότητα εξαρτάται από περισσότερους παράγοντες, ορισμένοι από τους οποίους είναι οι περιβαλλοντικοί ρύποι. Γενικά, ισχύει πως $\sigma \ll \sigma_s$ και αυτό γίνεται αντιληπτό λόγω της αγωγίμης οδού ρεύματος που συχνά δημιουργούν οι παραπάνω ρύποι.

Το ρεύμα που δημιουργείται ονομάζεται ρεύμα ερπυσμού και φθείρει τα διηλεκτρικά υλικά. Η έγκαιρη ανίχνευση τέτοιων ρευμάτων και η άμεση αναστολή τους κρίνεται σημαντική. Ανάλογα με το υλικό και την εγκατάσταση υπάρχουν μηχανισμοί, οι οποίοι βοηθούν τον ηλεκτρολόγο μηχανικό να αντιμετωπίσει το συγκεκριμένο φαινόμενο.

Το ιδανικό διηλεκτρικό υλικό έχει σχεδόν μηδενική αγωγιμότητα. Δηλαδή, το ενεργειακό διάκενο είναι αρκετά μεγάλο, ώστε τα ηλεκτρόνια να μην έχουν την απαραίτητη ενέργεια για να μεταβούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και δεν υπάρχουν ενεργειακές στάθμες εντός του ενεργειακού του διακένου, οπότε δεν μπορεί να δημιουργηθεί αγωγιμότητα όγκου με την μετάβαση ηλεκτρονίων από τη μία στάθμη σε άλλη(γειτονική) με μηχανισμούς θερμιονικής εκπομπής ή εκπομπής πεδίου(hopping conduction).

3.2 Απορρόφηση ενέργειας στα μονωτικά υλικά

Όταν τα μονωτικά υλικά βρίσκονται υπό την επίδραση ενός εξωτερικά επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου, απορροφούν ένα ποσοστό ενέργειας από το πεδίο. Η ενέργεια αυτή μετατρέπεται σε θερμότητα, η οποία απαιτείται να απάγεται από το υλικό προς το περιβάλλον για τη βέλτιστη λειτουργία του υλικού. Σε μη επαρκή απαγωγή θερμότητας υπάρχει αυξημένη πιθανότητα το υλικό να αστοχήσει και να μην είναι πλέον λειτουργικό.

Οι απορροφήσεις ενέργειας διαφοροποιούνται ανάλογα με τη φύση του ρεύματος σε συνεχές ή εναλλασσόμενο. [7]

- Συνεχές ρεύμα: Υπάρχει ρεύμα διαρροής στο μονωτικό υλικό και επέρχεται θέρμανση μέσω του φαινομένου joule.
- Εναλλασσόμενο ρεύμα: Στη περίπτωση αυτή υπάρχει επιπλέον απορρόφηση ενέργειας λόγω των περιοδικών πολώσεων και αποπολώσεων του υλικού.
-

Η απώλεια ενέργειας ανά μονάδα όγκου και ανά περίοδο είναι η εξής:

$$W = \pi \cdot E_m^2 \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_o \cdot \tan \delta$$

Η εφαπτομένη απωλειών $\tan \delta$ εκφράζει τη συμπεριφορά του υλικού για δεδομένες συνθήκες. Τέτοιες συνθήκες είναι η θερμοκρασία και η συχνότητα πεδίου. Η γωνία δ εκφράζει το χρονικό προβάδισμα με το οποίο το διηλεκτρικό υλικό παρακολουθεί τη μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου. [7]

3.3 Επιθυμητές ιδιότητες μονωτικών υλικών

Οι επιθυμητές ιδιότητες των διηλεκτρικών υλικών εξαρτώνται από τον σκοπό για τον οποίο επιλέγονται να επιτελέσουν. Επιπρόσθετα, ιδιαίτερο ρόλο αποτελεί η μορφή της ηλεκτρικής τροφοδοσίας (συνεχής, εναλλασσόμενη τάση), η συχνότητα του εξωτερικά επιβαλλόμενου ηλεκτρικού πεδίου, οι περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν στη περιοχή όπου

τοποθετείται το υλικό (ενδεχομένως να υπάρχει αυξημένη υγρασία, σκόνη ή ακτινοβολία) και άλλοι λειτουργικοί παράγοντες, όπως μηχανικές καταπονήσεις, θερμικές καταπονήσεις, ταλαντώσεις, κ.λ.π.

- Στο συνεχές ηλεκτρικό πεδίο το μονωτικό υλικό οφείλει να παρέχει όσο το δυνατόν μικρότερη τιμή των μεγεθών σ και σ_e .
- Στο εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο επιλέγονται υλικά με μικρό ϵ_r και σχεδόν μηδενικό $\tan\delta$ για τις ενδιαφερόμενες συχνότητες.

Το διηλεκτρικό μέγεθος, το οποίο παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον είναι η διηλεκτρική αντοχή, η οποία είναι ίση με τη μέγιστη πεδιακή ένταση ($E_{d,max}$), η οποία δύναται να υποστεί το υλικό χωρίς να αστοχήσει και το χρονικό διάστημα το οποίο αντέχει το υλικό αυτό την πεδιακή αυτή ένταση. Αυτό το κριτήριο είναι και το βασικότερο για την επιλογή του εκάστοτε υλικού για τις διάφορες εφαρμογές σε ηλεκτρολογικές διατάξεις.

Ιδιότητες οι οποίες, επίσης, καθίστανται σημαντικές σε συγκεκριμένες εφαρμογές είναι: η μηχανική αντοχή, η υγροσκοπικότητα, η αντοχή στις ακτινοβολίες, η πυκνότητα, η αντοχή στη θέρμανση, σε βιολογικές επιδράσεις από μικροοργανισμούς και έντομα, η θερμική αγωγιμότητα, η χημική σταθερότητα. Αρκετές από αυτές μεταβάλλονται και με βάση παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η συχνότητα του πεδίου και το χρονικό διάστημα κατά το οποίο εκτίθεται το υλικό σε κάποια μορφή καταπόνησης.

Ειδικότερα, η συχνότητα ενδέχεται να μεταβάλλει σημαντικά τα μεγέθη ϵ_r και $\tan\delta$. Η υγρασία επηρεάζει προς το χειρότερο τις ιδιότητες των μονωτικών υλικών και λόγω της υγροσκοπικότητας παρατηρείται τα υλικά να έχουν την τάση να απορροφούν την υγρασία από το περιβάλλον τους. Η θερμική αγωγιμότητα ορίζεται ως η δυνατότητα απαγωγής της θερμότητας που παράγεται στο υλικό λόγω των ηλεκτρικών απωλειών και είναι σχεδόν σταθερή για τα περισσότερα μονωτικά υλικά για θερμοκρασίες 20-100 βαθμών C.

Ανάλογα με την εκάστοτε χρήση, προκύπτουν και συγκεκριμένες προτιμήσεις. Για παράδειγμα, στους πυκνωτές επιδιώκεται διηλεκτρικό, ώστε να εξασφαλίζεται μεγάλη χωρητικότητα και να μπορούν να αποθηκεύουν μεγάλο φορτίο στους οπλισμούς τους. [7]

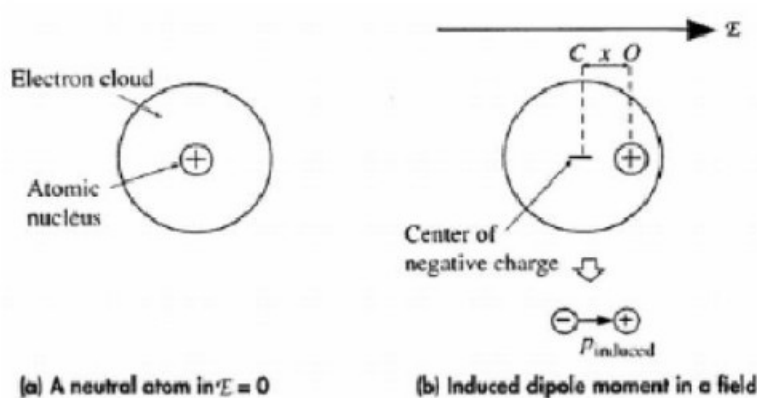
3.4 Μηχανισμοί πόλωσης

Η διηλεκτρική σταθερά ενός υλικού διαμορφώνεται όταν επιδρούν αρκετοί, ενδεχομένως, διηλεκτρικοί μηχανισμοί. Στα διηλεκτρικά υλικά παρατηρείται μία χωρική κατανομή ηλεκτρικών φορτίων, τα οποία στην ύπαρξη εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, ενδέχεται να υποστούν μετατοπίσεις. Για να παραμείνει το συνολικό φορτίο σταθερό, τα εν λόγω φορτία πολώνονται και προσανατολίζονται σε αντίθετες κατευθύνσεις. Ως αποτέλεσμα πραγματοποιείται διαχωρισμός των θετικών και αρνητικών φορτίων.

Οι κυριότεροι μηχανισμοί πόλωσης ακολουθούμενοι από ένα σχήμα ο καθένας είναι οι εξής:

- Ηλεκτρονική πόλωση

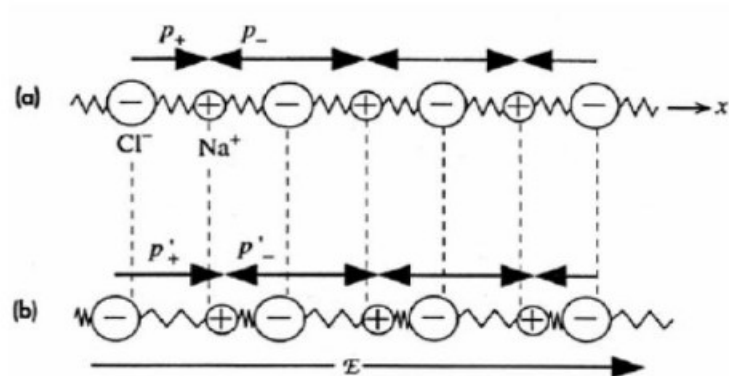
Σχετίζεται με κάθε άτομο ή μόριο του υλικού, εφόσον τα κέντρα μάζας του νέφους ηλεκτρονίων των ατόμων θα μετατοπιστούν από το ηλεκτρικό πεδίο, διαμορφώνοντας με αυτόν τον τρόπο δίπολα. Το συγκεκριμένο φαινόμενο είναι παρατηρήσιμο μέχρι τις οπτικές συχνότητες. Η θερμοκρασία συμβάλλει σε σημαντικό βαθμό στην εν λόγω πόλωση.



Φωτογραφία 4: Σχηματική περιγραφή ηλεκτρονικής πόλωσης. [7]

- Ιοντική πόλωση

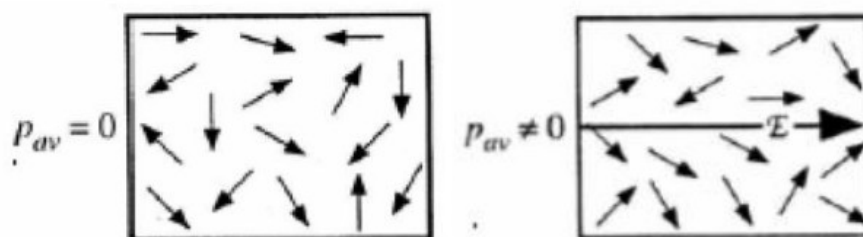
Σχετίζεται με τα υλικά, τα άτομα των οποίων σχηματίζουν ιόντα τα οποία δεν διαχωρίζονται από χαμηλές θερμοκρασίες ή ασθενή ηλεκτρικά πεδία. Στην περίπτωση αυτή, εκτός από την ηλεκτρονική πόλωση, γίνονται παρατηρήσιμες και ελαστικές μετατοπίσεις των ιόντων και με αυτόν τον τρόπο επιπρόσθετα δίπολα. Σε αυτήν την περίπτωση η θερμοκρασία δεν επηρεάζει. Το συγκεκριμένο φαινόμενο λειτουργεί έως τις υπέρυθρες συχνότητες.



Φωτογραφία 5: Σχηματική περιγραφή ιοντικής πόλωσης. [7]

- Μοριακή πόλωση ή πόλωση προσανατολισμού

Σχετίζεται με υλικά που περιέχουν μόρια με μόνιμες διπολικές ροπές, καθώς και με τους προσανατολισμούς στατιστικά ομοιόμορφα κατανεμημένους λόγω της δράσης της θερμικής ενέργειας. Σε αυτόν τον μηχανισμό η συνολική πόλωση είναι μηδέν, χωρίς την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου. Με την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου, τα δίπολα προσανατολίζονται μερικώς με αποτέλεσμα να προκύπτει γραμμική εξάρτηση του p με το E του ηλεκτρικού πεδίου. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός επηρεάζεται από τη θερμοκρασία αντιστρόφως ανάλογα και χαρακτηρίζεται αρκετά γρήγορος. Μπορεί να ακολουθήσει σε συχνότητες της τάξης των $10^{11} - 10^{12}$ Hz.

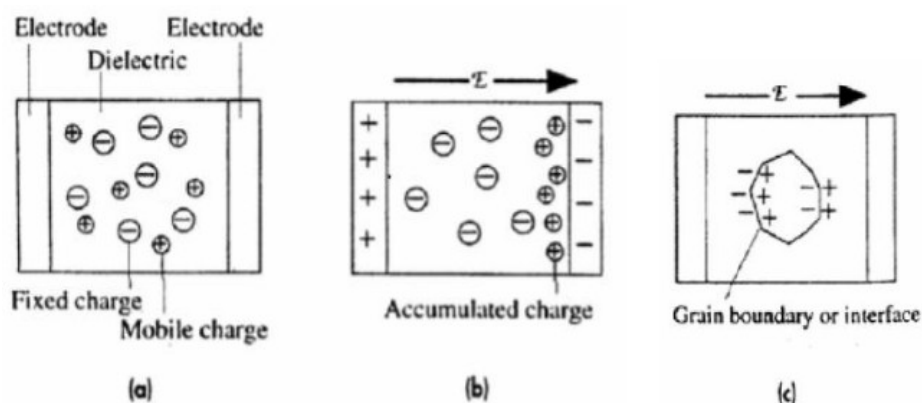


Φωτογραφία 6: Σχηματική περιγραφή μοριακής πόλωσης. [7]

- Διεπιφανειακή πόλωση

Παρατηρείται κυρίως σε μονωτικά υλικά τα οποία αποτελούνται από διαφορετικά διηλεκτρικά υλικά. Στην περίπτωση που υπάρχει “κακός” συνδυασμός τέτοιων υλικών μέσα σε ένα

ηλεκτρικό πεδίο, παρατηρείται απόθεση κινούμενων θετικών και αρνητικών φορτίων στις διεπιφάνειες των υλικών, προκαλώντας με αυτόν τον τρόπο ορισμένα είδη διπόλων. Πρόκειται για ένα φαινόμενο αργό, το οποίο γίνεται αντιληπτό στο φάσμα των συχνοτήτων ισχύος. Επιπρόσθετα, στη δημιουργία πόλωσης δύναται να συμβάλλει η μεταφορά φορτίων από στάθμη σε στάθμη. Η συγκεκριμένη πόλωση συναντάται συνήθως στις εφαρμογές ισχύος των μονωτικών υλικών. Ακόμα, εξαρτάται έντονα και σε σημαντικό βαθμό από τη θερμοκρασία και εξελίσσεται αργά.



Φωτογραφία 7: Σχηματική περιγραφή διεπιφανειακής πόλωσης. [7]

Η πόλωση των διηλεκτρικών προκύπτει από τη σχετική μετατόπιση των θετικών και αρνητικών κέντρων των φορτίων σε ένα υλικό. Φυσικά, το ηλεκτρικό πεδίο δε δύναται να αναγκάσει τα φορτία να ξεφύγουν από τα αρχικά άτομα και από το υλικό. Σε μία τέτοια περίπτωση θα υπήρχε ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Για κάθε ένα διηλεκτρικό μηχανισμό πόλωσης παρατηρείται η ύπαρξη μιας χαρακτηριστικής συχνότητας συντονισμού και μιας συχνότητας χαλάρωσης. Πιο συγκεκριμένα, στον συντονισμό αυξάνεται απότομα η διηλεκτρική σταθερά σε συγκεκριμένη συχνότητα, ενώ στη χαλάρωση μειώνεται σταδιακά η διηλεκτρική σταθερά με την αύξηση της συχνότητας. Καθώς η συχνότητα αυξάνεται, οι πιο αργοί διηλεκτρικοί μηχανισμοί πόλωσης σταματούν. Στις περιοχές υψηλών συχνοτήτων παραμένουν μόνο οι πιο ευέλικτοι μηχανισμοί, συμβάλλοντας με αυτόν τον τρόπο στα φαινόμενα αποθήκευσης ενέργειας. Τα φαινόμενα χαλάρωσης θωσ με την πόλωση

προσανατολισμού και τη διεπιφανειακή πόλωση, ενώ τα φαινόμενα συντονισμού συνήθως με την ατομική πόλωση.

Κεφάλαιο 4 Διηλεκτρικές Μετρήσεις

4.1 Διηλεκτρικό σε παράλληλες πλάκες

Έχει ήδη προαναφερθεί ότι η εισαγωγή ενός διηλεκτρικού υλικού αυξάνει την χωρητικότητα ενός ζεύγους παράλληλων πλακών. Συγκεκριμένα, η χωρητικότητα πολλαπλασιάζεται με τη σχετική διηλεκτρική σταθερά. Επιπρόσθετα, το ότι η χωρητικότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη του ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ των πλακών και το ότι η παρουσία διηλεκτρικού μειώνει το ενεργό ηλεκτρικό πεδίο αποτελούν γνώσεις μας για το συγκεκριμένο φαινόμενο.

Ισχύουν λοιπόν οι ακόλουθοι τύποι:

$$C = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot A}{d},$$

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot A}{d}$$

Για ένα ζεύγος παράλληλων φορτισμένων πλακών παρατηρείται επίσης:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{V}{d}, \quad E_{\text{effective}} = E - E_{\text{polarization}} = \frac{\sigma}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0}$$

όπου σ_n είναι η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου.

Στην περίπτωση που τοποθετηθεί ένα διηλεκτρικό ανάμεσά στους οπλισμούς, η πόλωση η οποία θα προκύψει θα οδηγήσει στη παραγωγή ενός ηλεκτρικού πεδίου αντίθετης φοράς από αυτό που

παρατηρείται από τις φορτισμένες πλάκες. Οι απώλειες που παρατηρούνται στο διηλεκτρικό υλικό, είναι οι ωμικές και οι διηλεκτρικές

Η ολική ωμική αντίσταση ενός μονωτικού υλικού είναι η εξής:

$$R_{total} = \frac{R_V \cdot R_S}{R_V + R_S}$$

Όπου R_s η επιφανειακή αντίσταση και R_v η αντίσταση όγκου, οι οποίες είναι διαφορετικές. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία του μονωτήρα, αυξάνονται τα ρεύματα απωλειών οπότε οι αντιστάσεις μειώνονται.

Τα δίπολα που εμπεριέχονται σε ένα διηλεκτρικό εναλλάσσουν τον προσανατολισμό τους με τη μεταβολή της πολικότητας και έτσι προκαλούν τις διηλεκτρικές απώλειες. Οι απώλειες αυτές συνδέονται με τον επιβαλλόμενο ρυθμό στην αλλαγή της φοράς του πεδίου, δηλαδή την, η οποία και προκαλεί τις ταλαντώσεις διπόλων που λόγω της τριβής παράγουν θερμότητα.

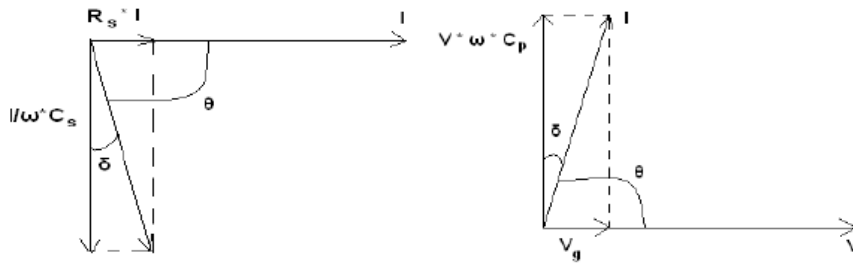
Με την εφαπτομένη απωλειών $\tan\delta$ ένα μέτρο των διηλεκτρικών απωλειών, εξαρτώμενο από τη συχνότητα, διαμορφώνει την τιμή των απωλειών ως εξής:

$$P = V_{rms}^2 \cdot 2 \cdot \pi \cdot f \cdot C \cdot \tan \delta$$

4.2 Σύγκριση σειριακού με παράλληλο ισοδύναμο κύκλωμα

Το χρησιμοποιούμενο ηλεκτρικό ισοδύναμο κύκλωμα για την προσομοίωση ενός πυκνωτή παραλλήλων πλακών δύναται να αποτελείται από μία αντίσταση και μία χωρητικότητα συνδεδεμένες είτε σε σειρά, είτε παράλληλα. Συνήθως, παρατηρείται η χρήση του παράλληλου ισοδύναμου κυκλώματος. Ωστόσο, ενδεχομένως να αναπαρασταθεί με έναν πυκνωτή σε μία δεδομένη συχνότητα λειτουργίας, με μία χωρητικότητα σε σειρά με μία αντίσταση.

Τα διανυσματικά διαγράμματα ρευμάτων και τάσεων για τα δύο ισοδύναμα κυκλώματα είναι τα εξής:



Φωτογραφία 8: Διανυσματικό διάγραμμα ρευμάτων και τάσεων απο αριστερά προς τα δεξιά: α)Σειριακό, β)παράλληλο ισοδύναμο κύκλωμα

Για να οδηγηθεί κάποιος στις αναλυτικές εξισώσεις που συνδέουν τα μεγέθη του σειριακού ισοδύναμου κυκλώματος με τη μιγαδική διηλεκτρική σταθερά και την εφαπτομένη απωλειών που προκύπτουν από το παράλληλο ισοδύναμο κύκλωμα, θα ακολουθήσει τις σχέσεις που προκύπτουν ως εξής:

Σχέση μεταξύ σειριακών και παράλληλων μεγεθών:

$$\tan \delta = \omega \cdot R_s \cdot C_s = \frac{1}{\omega \cdot C_p \cdot R_p}, \quad \tan \delta = \cot \theta = \frac{X_p}{R_p} = \frac{G}{\omega \cdot C_p} = \frac{1}{\omega \cdot C_p \cdot R_p} = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$$

Με αντικατάσταση προκύπτει πως:

$$C_p = \frac{C_s}{1 + \tan^2 \delta} \Rightarrow C_p = \frac{1}{1 + \omega^2 \cdot R_s^2 \cdot C_s^2}$$

Επίσης, ισχύει:

$$\frac{R_p}{R_s} = \frac{1 + \tan^2 \delta}{\tan^2 \delta} = 1 + \frac{1}{\tan^2 \delta}$$

Συνεπώς, προκύπτουν για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς τα εξής :

$$\varepsilon_r' = \frac{C_p}{C_o} \Rightarrow \varepsilon_r' = \frac{C_s}{C_o \cdot (1 + \omega^2 \cdot R_s^2 \cdot C_s^2)}, \quad \varepsilon_r'' = \omega \cdot R_s \cdot C_s \cdot \varepsilon_r' = \frac{\omega \cdot R_s \cdot C_s^2}{C_o \cdot (1 + \omega^2 \cdot R_s^2 \cdot C_s^2)}$$

Στην πράξη δεν πρέπει το αποτέλεσμα για το εξεταζόμενο υλικό να εξαρτάται από τη μορφή του ισοδύναμου κυκλώματος που χρησιμοποιείται.

4.3 Διηλεκτρική φασματοσκοπία

Με τη διηλεκτρική φασματοσκοπία καθίσταται δυνατή η καταγραφή της μεταβολής των διηλεκτρικών ιδιοτήτων ενός υλικού τόσο σε σχέση με τη θερμοκρασία όσο και με τη συχνότητα. Το αποτέλεσμα υποδεικνύει την ικανότητα μόνωσης του υλικού, αφού ληφθούν υπόψη τα τυχόντα φαινόμενα χαλάρωσης στις λειτουργικές συνθήκες χαλάρωσης των εξεταζόμενων υλικών, καθώς τα φαινόμενα αυτά προκαλούν αλλαγές στη διηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού και του επιτρέπουν να αποθηκεύει περισσότερη ηλεκτρική ενέργεια.

Η αλληλεπίδραση μεταξύ γνωστών ηλεκτρικών ποσοτήτων αποτελεί τη βάση των μεθόδων για τη μέτρηση της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Τα διανύσματα της μακροσκοπικής πόλωσης P και της έντασης E του ηλεκτρικού πεδίου διαθέτουν την ίδια κατεύθυνση και ισχύει η εξής σχέση: $P = \chi - \varepsilon_o \cdot E$

,όπου χ η ηλεκτρική επιδεκτικότητα του υλικού. Το χ είναι καθαρός αριθμός, για το κενό είναι ίσο με 0 και εμπεριέχει όλα τα είδη πόλωσης. Το ε_o είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού και ισούται με $8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ As} / \text{Vm}$.

Η εξίσωση δείχνει πως η πόλωση θα αλλάξει ή θα μηδενιστεί, αν το πεδίο αλλάξει ή μηδενιστεί. Σε κάθε διηλεκτρικό, κάθε μείωση του E θα καταλήξει σε σταδιακή αποπόλωση ή χαλάρωση. Επομένως, γίνεται εμφανές πως οι διηλεκτρικές ιδιότητες αλλάζουν ανάλογα με τον χρόνο και τη συχνότητα και όπως προαναφέρθηκε ήδη και ανάλογα με τη θερμοκρασία.

Κεφάλαιο 5 Πολυμερή και η εποξική ρητίνη

5.1 Ιστορική αναδρομή

Κρίνεται σημαντικό να ακολουθήσει μία σύντομη ιστορική αναδρομή του εν λόγω θέματος. Πριν από 150 περίπου χρόνια, αναγνωρίστηκε από τους χημικούς ότι οι ιδιάζουσες ιδιότητες των πολυμερών, όπως είναι π.χ. η ελαστικότητα του καουτσούκ και η πλαστικότητα του κελλουλοΐτη ήταν αποτέλεσμα του μεγάλου μεγέθους του μορίου τους. Στην αρχή πίστεψαν ότι τα πολυμερή είναι συσσωματώματα μικρών μορίων και τα ονόμασαν ‘κολλοειδή’ για να διαχωρίζονται από τα κρυσταλλικά σώματα.

Ο πρώτος που αντέκρουσε την υπόθεση των ‘κολλοειδών’ ήταν ο H. Staudinger το 1920 εισάγοντας την έννοια των μακρομορίων. Η συγκεκριμένη έννοια δεν έγινε αμέσως αποδεκτή. Αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι δεν μπορούσε να γίνει αντιληπτός ο τρόπος κορεσμού των ακραίων ατόμων του άνθρακα του μακρομορίου.

Ως ‘οι πατέρες της επιστήμης των πολυμερών’ θεωρούνται οι Staudinger και Flory. Τιμήθηκαν για την όλη τους συμβολή στα πολυμερή και συγκεκριμένα με το Βραβείο Nobel Χημείας, ο πρώτος το 1954 και ο δεύτερος το 1974.

Αν και η χημική φύση των πολυμερών άρχισε να γίνεται αντιληπτή το 1920, η βιομηχανία των πλαστικών είχε αρχίσει αρκετά νωρίτερα, το 1829 και συγκεκριμένα με τη χρησιμοποίηση του καουτσούκ στην παρασκευή ελαστικών σβηστήρων. Το 1839, ανακαλύπτεται τελειώς τυχαία ο βουλκανισμός του καουτσούκ από τον Charles Goodyear στο Akron στο OHIO και το 1851 αρχίζει η βιομηχανία του σκληρού καουτσούκ, του εβονίτη, για την παρασκευή διαφόρων συμπαγών, και όχι μόνο, ελαστικών προϊόντων. Στη συνέχεια, στην Αγγλία το 1862 ανακαλύπτεται ένα πλαστικό με βάση τη νιτροκυτταρίνη από τον A. Parkes . Γρήγορα όμως σταματάει η χρήση του, καθώς παρατηρείται ότι οι μηχανικές ιδιότητες του συγκεκριμένου πλαστικού είναι κακές. Το 1868 όμως ο J. Hyatt στις ΗΠΑ βρίσκει τρόπο να αντιμετωπίσει το μειονέκτημα της νιτροκυτταρίνης (κακές μηχανικές ιδιότητες) αναμειγνύοντάς την με καμφορά. Στη συνέχεια, το 1907 αρχίζει η βιομηχανία των συνθετικών πολυμερών με την παρασκευή του βακελίτη, από τον Βέλγο χημικό L. Baekeland. Κατά τον Α΄ Παγκόσμιο Πόλεμο σημειώνεται για πρώτη φορά στην Γερμανία η παραγωγή του πρώτου συνθετικού καουτσούκ από διμεθυλοβουταδιένιο. Επειδή όμως οι ιδιότητές του δε θεωρούνται ικανοποιητικές, δίνει τη θέση του σε άλλα συνθετικά καουτσούκ όπως π.χ. συμπολυμερή βουταδιενίου-στυρενίου, συμπολυμερή βουταδιενίου-ακρυλονιτριλίου κλπ. Τέλος, το 1920 παράγεται ο πολυ(οξικός

βινυλεστέρας), το 1927 το πολυ(βινυλοχλωρίδιο), το 1931 τα πολυακρυλικά πολυμερή, το 1937 το πολυστυρένιο και το 1938 το Nylon-6,6 από τον Carothers. [12]

5.2 Περιγραφή των πολυμερών διηλεκτρικών υλικών

Ακολουθεί η περιγραφή των πολυμερών διηλεκτρικών υλικών. Αρχικά, για εφαρμογές ηλεκτρικών εγκαταστάσεων για την παροχή μηχανικής υποστήριξης της δομής και για μόνωση των ηλεκτρικών στοιχείων μεταξύ τους χρησιμοποιήθηκαν υλικά όπως το ξύλο, το γυαλί, τα υφάσματα, το ορυκτέλαιο και τα κεραμικά. Με την ανάπτυξη της βιομηχανίας όμως προέκυψε η ανάγκη για ένα εναλλακτικό υλικό, το οποίο θα είχε τις επιθυμητές ηλεκτρικές, θερμικές και μηχανικές ιδιότητες και θα μπορούσε επίσης να πραγματοποιηθεί η παραγωγή του σε χαμηλό κόστος. Έτσι, ξεκίνησε η παραγωγή και εστίαση του ερευνητικού και εμπορικού ενδιαφέροντος στα πολυμερή υλικά.

Οι όροι πλαστικά, ρητίνες και πολυμερή συνήθως χρησιμοποιούνται ως συνώνυμα. Ως πολυμερές θεωρείται ένα καθαρό υλικό, χωρίς προσμείξεις που αποτελείται από μακριές αλυσίδες μακρομορίων. Οι αλυσίδες αποτελούνται από συνδυασμούς άνθρακα, υδρογόνου, οξυγόνου, αζώτου, χλωρίου, φθορίου και θείου. Κατά την παρασκευή τους είναι σε ρευστή κατάσταση και έτσι δύνανται να μορφοποιηθούν εύκολα στην τελική στερεή κατάστασή τους. Ωστόσο, σπάνια παρατηρείται να χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές τα καθαρά πολυμερή. Στην πραγματικότητα χρησιμοποιούνται με την προσθήκη σε αυτά πληρωτικών μέσων, όπως μέταλλα και γίνονται κράματα. Ο κύριος τρόπος δεσμού είναι ο ομοιοπολικός δεσμός. [13]

Τα πολυμερή υλικά χρησιμοποιούνται στην πλειονότητα των εφαρμογών που απαιτούν αντοχή σε ακραίες συνθήκες θερμοκρασίες, χημικές ουσίες, υγρασία και έντονη μηχανική και ηλεκτρική καταπόνηση.

Τα υλικά συνήθως εξυπηρετούν μία επιλεκτική λειτουργία μόνωσης ή μετάδοσης σήματος, η οποία συμπορεύεται με μία ανάγκη για μηχανική αντοχή στην ηλεκτρολογική διάταξη. [8]

Τα πολυμερή είναι χημικές ουσίες όπου τα μόρια τους σχηματίζουν μακρές αλυσίδες και αποτελούνται από επαναλαμβανόμενα τμήματα (δομικές μονάδες). [10]

Τα πολυμερή διακρίνονται σε φυσικά και σε συνθετικά. [11]

Τα φυσικά πολυμερή αποτελούνται από τις εξής κατηγορίες: [11]

- πρωτεΐνες, πολυνουκλεοτίδια
- πολυσακχαρίτες
- κόμια, ρητίνες

Τα σύνθετα πολυμερή αποτελούνται από τις εξής κατηγορίες: [11]

- θερμοπλαστικά
- θερμοσκληρυνόμενα
- ελαστομερή

Ωστόσο, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας εστιάζεται το ενδιαφέρον στα συνθετικά πολυμερή και κατά τη διάρκεια όλης της εργασίας χρησιμοποιείται ο όρος πολυμερή για να περιγράψει μόνο τα συνθετικά πολυμερή.

Πιο συγκεκριμένα, τα χαρακτηριστικά του εκάστοτε τύπου πολυμερούς είναι τα εξής[10]:

- **Θερμοπλαστικά:** Τα συγκεκριμένα πολυμερή μπορούν να τήκονται με θέρμανση, να στερεοποιούνται με ψύξη και να επανατήκονται επαναληπτικά. Τέτοια υλικά είναι το πολυαιθυλένιο, το πολυστυρένιο, το πολυβινυλοχλωρίδιο.
- **Θερμοσκληρυνόμενα:** Στη ρευστή τους κατάσταση παρουσιάζονται σαν μόρια μακράς αλυσίδας αλλά με τη δυνατότητα να αντιδρούν και να σκληραίνουν. Δεν υπάρχει η δυνατότητα επιστροφής τους στη ρευστή μορφή. Τέτοια υλικά είναι η φαινολική φορμαλδεΰδη, εποξειδία και οι περισσότερες πολυουραιθάνες.
- **Ελαστομερή:** Τα πολυμερή αυτά αποτελούνται από διασταυρούμενες δομές δικτύου με μεγάλη δυνατότητα παραμόρφωσης και βασικά πλήρη επανάκαμψη, εξαιτίας του μεγάλου βαθμού ευελιξίας των αλυσίδων.

Τα θερμοπλαστικά και τα θερμοσκληρυνόμενα ονομάζονται συνήθως πλαστικά.

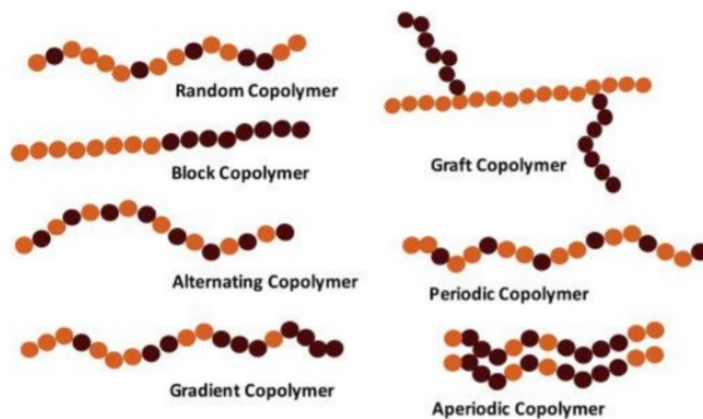
5.3 Κατηγορίες πολυμερών

Τα πολυμερή κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τη διαδοχή των μονομερών στις εξής ομάδες [11]:

- **Ομοπολυμερή (Homopolymers).**
Αποτελούνται από ένα είδος δομικών μονάδων.
- **Συμπολυμερή (Copolymers)**
Αποτελούνται από δύο ή περισσότερα είδη μονομερών.

Τα συμπολυμερή κατηγοριοποιούνται στη συνέχεια στις εξής κατηγορίες [11]:

- **Συσταδικά ή αδρομερή (Block copolymers)**
Όταν είναι γραμμικά και αποτελούνται από εναλλασσόμενες συστάδες (blocks) ομοπολυμερών. Αντίστοιχα προκύπτουν δυσυσταδικά, τρισυσταδικά κ.ο.κ, ανάλογα με τον αριθμό των συστάδων
- **Τυχαία ή στατικά (Random copolymers)**
Όταν οι δομικές μονάδες κατανέμονται τυχαία.
- **Εναλλασσόμενα (Alternating copolymers)**
Όταν δύο δομικές μονάδες εναλλάσσονται με απόλυτη κανονικότητα.
- **Ενοφθαλμισμένα (Graft copolymers)**
Όταν κατά μήκος ενός ομοπολυμερούς ενοφθαλμίζονται ως διακλαδώσεις συστάδες ενός άλλου ομοπολυμερούς.

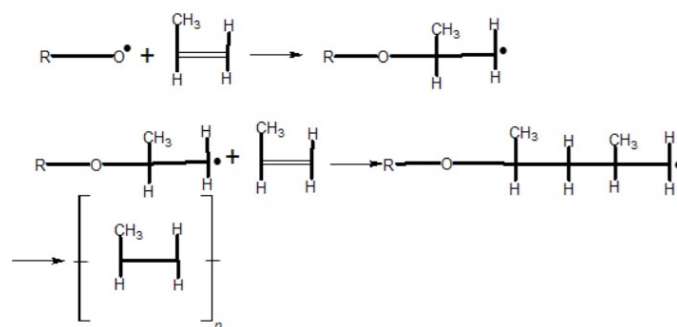


Φωτογραφία 9: Τύποι συμπολυμερών. [11]

5.4 Σύνθεση πολυμερών

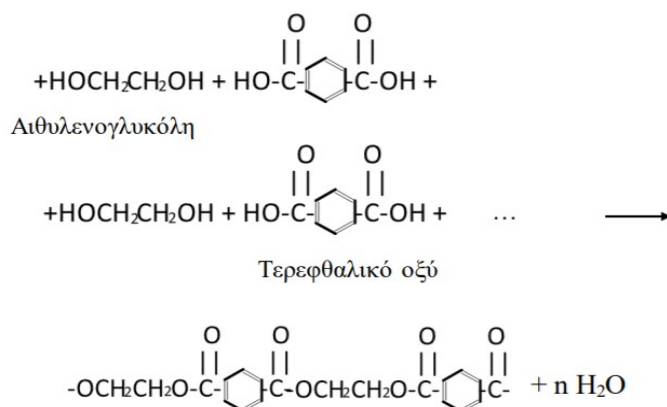
Η σύνθεση των πολυμερών ακολουθεί τρεις μεθόδους.

- Η πρώτη μέθοδος είναι ο πολυμερισμός προσθήκης (ή αλυσιδωτός). Στη μέθοδο αυτή ο πολυμερισμός προκαλείται μέσω ενός καταλύτη έναρξης. Συγκεκριμένα, η ουσία αυτή παράγει ελεύθερες ρίζες οι οποίες ενώνονται με τουλάχιστον ένα διπλό ή τριπλό δεσμό. Με τη μέθοδο αυτή γίνεται αναδιάρθρωση δεσμών και δεν παράγονται υποπροϊόντα. Η επαναλαμβανόμενη μονάδα είναι ίδια με τα μονομερή και οι μονάδες αυτές προστίθενται η μία μετά την άλλη. Η συγκέντρωση των μονομερών μειώνεται σταθερά κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και μεγάλα μοριακά βάρη σχηματίζονται αμέσως, καθώς δεν αλλάζει το μοριακό βάρος κατά τη διάρκεια της αντίδρασης αισθητά. Υπάρχει μεγάλος χρόνος αντίδρασης και υψηλή απόδοση. Πχ ακολουθεί ο πολυμερισμός του πολυπροπυλενίου. [11]



Φωτογραφία 10: Αλυσιδωτός πολυμερισμός του πολυπροπυλενίου. [11]

- Η δεύτερη μέθοδος είναι ο πολυμερισμός συμπύκνωσης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση συντελείται αντίδραση δύο χαρακτηριστικών ομάδων και ο σχηματισμός μιας νέας δομικής μονάδας που δεν προϋπήρχε στα μονομερή. Τα μονομερή εξαφανίζονται άμεσα από την έναρξη της αντίδρασης και το μοριακό βάρος αυξάνεται σταθερά κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Σε κάθε στάδιο της αντίδρασης όλα τα μοριακά βάρη είναι παρόντα. [11]. Πχ ακολουθεί ο πολυμερισμός συμπύκνωσης του πολυεστέρα. [11]



Φωτογραφία 11: Πολυμερισμός συμπύκνωσης του πολυεστέρα. [11]

- Η τρίτη μέθοδος είναι ο συνδυασμός προσθήκης και συμπύκνωσης. Σε αυτήν οι παραπάνω τύποι αντίδρασης συμβαίνουν σε σειρά. Στην πραγματικότητα, γίνεται πρώτα η αντίδραση συμπύκνωσης για να παραχθεί ένα σχετικά μικρό πολυμερές, όπου στη συνέχεια υπόκειται σε άλλη αντίδραση με πολυμερισμό προσθήκης με ένα τρίτο συστατικό για να δημιουργηθούν μεγάλα μόρια. [13]

5.5 Μορφή μοριακής πολυμερικής αλυσίδας

Τα μόρια των πολυμερών διευθετούνται ως μεγάλου μήκους γραμμικά μόρια και ονομάζονται γραμμικά μόρια. Ωστόσο, ο πολυμερισμός δύναται να οδηγήσει σε περίπλοκες δομές με διασταυρώσεις. Οι προεξοχές σε ένα γραμμικό μόριο ονομάζονται στερεοχημικές παρεμποδίσεις. Με αυτόν τον τρόπο τα απλά γραμμικά μόρια δύνανται να τακτοποιηθούν πιο κοντά μεταξύ τους. Τα γραμμικά μόρια έχουν υψηλότερες πυκνότητες, όπως το πολυαιθυλένιο, PE, υψηλής πυκνότητας. [13]

Τα διακλαδισμένα πολυμερή κατηγοριοποιούνται στα εξής [11]:

- Κτενοειδή
- Τυχαία διακλαδισμένα
- Αστεροειδή
- Πολυμερικό δίκτυο / Χημικό πύκτωμα

5.6 Κρυσταλλικότητα των πολυμερών

Τα πολυμερή δύνανται να είναι άμορφα ή κρυσταλλικά ή ήμικρυσταλλικά με βαθμό κρυσταλλικότητας. Σε αντιδιαστολή με τα πολυμερή τα μέταλλα είναι σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις κρυσταλλικά, ενώ τα κεραμικά είναι είτε ολικώς κρυσταλλικά είτε ολικώς μη-κρυσταλλικά. Τα ήμικρυσταλλικά πολυμερή είναι ανάλογα των διφασικών κραμάτων των μετάλλων.

Η πυκνότητα ενός κρυσταλλικού πολυμερούς είναι μεγαλύτερη από εκείνη ενός άμορφου πολυμερούς από το ίδιο υλικό και μοριακό βάρος. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας κατά βάρος βρίσκεται από ακριβείς μετρήσεις πυκνότητας, σύμφωνα με τον τύπο:

$$\% \text{ κρυσταλλικότητα} = \frac{\rho_c(\rho_s - \rho_a)}{\rho_s(\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

όπου ρ_s = πυκνότητα υλικού του οποίου την κρυσταλλικότητα θέλουμε να προσδιορίσουμε,

ρ_a = πυκνότητα τελείως άμορφου πολυμερούς,

ρ_c = πυκνότητα τελείως κρυσταλλικού πολυμερούς.

Ο βαθμός κρυσταλλικότητας μπορεί να διαγνωσθεί με τη βοήθεια της περίθλασης ακτίνων-X, περίθλασης νετρονίων ή της υπέρυθρης φασματοσκοπίας.

Δύο βασικές θεωρίες έχουν προταθεί για την εξήγηση της κρυσταλλικής δομής των πολυμερών. Σύμφωνα με αυτές τις θεωρίες, τα κρυσταλλικά πολυμερή αποτελούνται από περιελιγμένες ή κατευθυνόμενες αλυσίδες, οι οποίες περιέχουν κρυσταλλίτες (ή μικύλλια, micelles). Αυτό λέγεται μοντέλο των κροσσών μικυλλίων (fringed micelle model). Πρόσφατα όμως έχει προταθεί μία διαφορετική θεωρία για την κρυστάλλωση των πολυμερών κατά τη στερεοποίησή τους. Αυτή η θεωρία λέγεται μοντέλο πτυσσόμενων αλυσίδων (chain-folded model), και προβλέπει ότι η κρυστάλλωση συμβαίνει σε 2 στάδια: (α) ετερογενής πυρηνοποίηση των πολυμερών λαμβάνει χώρα και η οποία οφείλεται στην παρουσία ξένων στοιχείων ή ανωμαλιών στη μάζα του πολυμερούς. Αυτές αποτελούν θέσεις για την τοποθέτηση των αλυσίδων σε διάφορες κατευθύνσεις. (β) ομοιογενής πυρηνοποίηση λαμβάνει χώρα σε όλη τη μάζα του πολυμερούς.

5.7 Μοριακό βάρος

Το μοριακό βάρος αναφέρεται στο μέσο βάρος των μορίων στο μείγμα των διαφορετικών μεγεθών των μορίων που αποτελούν το πολυμερές. Αυτό το μέγεθος εκφράζεται είτε ως μέσος όρος μορίων MB σε αριθμό είτε ως μέσο βάρος MB. [13]

Ο μέσος όρος του μοριακού βάρους M_A βασίζεται στο άθροισμα του αριθμού των κλασμάτων βάρους του κάθε μεγέθους ή είδους των παρόντων μορίων. Η σχέση που περιγράφει το μοριακό βάρος είναι η εξής:

$$M_a = \sum x_i \cdot M_i$$

όπου το x_i είναι το κλάσμα του αριθμού των μορίων με μέσο μοριακό βάρος M_i και περιγράφεται από την εξής σχέση:

$$x_i = n_i / N_T$$

όπου n_i είναι ο αριθμός των μορίων με μέσο μοριακό βάρος M_i , και είναι το $N_T = \sum n_i$, δηλαδή ο ολικός αριθμός των μορίων.

Το μέσο βάρος M_w , M_w βασίζεται στα κλάσματα των βαρών του κάθε είδους ή του μεγέθους των παρόντων μορίων στο πολυμερές και εκφράζεται ως εξής [13]:

$$M_w = \sum f_i \cdot M_i$$

όπου f_i είναι το βάρος των μορίων με μέσο M_i και $W_T = \sum w_i$ και είναι το ολικό βάρος του πολυμερούς.

Μία ακόμα βασική έννοια είναι ο βαθμός του πολυμερισμού και σχετίζεται με το M_w . Ονομάζεται με συντομογραφία ως ΒΠ ή DP. Ο ΒΠ αναφέρεται στον αριθμό των μορίων του μονομερούς που συνδέονται για να κατασκευαστεί το πολυμερές. Ο ΒΠ υπολογίζεται με την ακόλουθη σχέση [13]:

$$BΠ = M_n / w_m$$

όπου w_m είναι το βάρος από το χημικό τύπο του πολυμερούς.

Τα πολυμερή με μεγάλο μοριακό βάρος παρουσιάζουν υψηλότερη χημική και μηχανική αντοχή σε σχέση με τα πολυμερή με μικρό μοριακό βάρος. Ωστόσο κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού, τα πολυμερή με υψηλό μοριακό βάρος απαιτούν αυξημένη ενέργεια σε μορφή θερμοκρασίας και πίεσης.

5.8 Κατανομή μοριακού βάρους

Με τον όρο κατανομή μοριακού βάρους των μορίων, του οποίου η συντομογραφία είναι KMB, εννοείται το ιστόγραμμα των βαρών ή των διαφορών μεγεθών των μορίων στο πολυμερές. Ειδικότερα, διακρίνεται στις εξής [13]:

- **Στενή**
Όταν το πολυμερές αποτελείται από αλυσίδες μονομερών πολύ κοντά στο μέσο MB και μήκος.
- **Ευρεία**
Όταν το πολυμερές αποτελείται από ποικιλία βαρών και μηκών.

Για παράδειγμα οι ρητίνες έχουν στενή κατανομή. Αυτό συνεπάγεται καλύτερες μηχανικές ιδιότητες και πως επεξεργάζονται ευκολότερα από εκείνες με ευρεία KMB. [13]

Κεφάλαιο 6 Σύνθετα υλικά

Τα σύνθετα υλικά μπορεί να ορισθούν ως μακροσκοπικοί συνδυασμοί μεταλλικών, κεραμικών και / ή πολυμερικών υλικών που έχουν μια χαρακτηριστική διεπιφάνεια μεταξύ τους. Το ένα υλικό ονομάζεται μήτρα και το άλλο πληρωτικό ή υλικό ενίσχυσης. Συνήθη σύνθετα υλικά είναι αυτά, τα οποία χρησιμοποιούν ως μήτρα πλαστικό και τα πληρωτικά είναι ένα μέταλλο, ένα κεραμικό ή ένα άλλο πολυμερές υπό μορφή σωματιδίων (μικροσωματιδίων ή νανοσωματιδίων) ή μακρών ινών. [13]

6.1 Κατηγοριοποίηση σύνθετων υλικών

Τα σύνθετα υλικά κατηγοριοποιούνται αρχικά σύμφωνα με τη μήτρα. Οπότε προκύπτουν οι εξής κατηγορίες [13]:

- Μεταλλικής μήτρας
- Πολυμερικής μήτρας
- Κεραμικής μήτρας.

Ακόμα παρατηρούνται κατηγοριοποιήσεις σύμφωνα με το είδος της πλήρωσης στις εξής κατηγορίες:[13]

- Σωματιδιακά

Ένα σύνθετο σωματιδιακό υλικό είναι το υλικό, στο οποίο η ενίσχυση με σωματίδια έχει σχεδόν ίδιες διαστάσεις σε όλες τις διευθύνσεις. Στα σωματίδια παρατηρούνται διάφορα μεγέθη και γεωμετρίες, όπως μακρόστενα, σφαιρικά και πορώδη. Στα σύνθετα αυτά υλικά οι ιδιότητες εξαρτώνται από το μέγεθος, τη μορφή και την κατανομή των σωματιδίων. Όπως είναι φυσικό εξαρτώνται και από το ποσό και το μέτρο των σωματιδίων. Η επιθυμητή κατανομή κατά μήκος του υλικού πρέπει να είναι ομοιόμορφη. [13]

- Ινώδη

Ένα σύνθετο υλικό με ίνες είναι το υλικό, στο οποίο η ενίσχυση έχει ένα λόγο μορφής κατά πολύ μεγαλύτερο του 1.0. Τα ινώδη σύνθετα υλικά κατηγοριοποιούνται σε [13]:

- Ασυνεχή σύνθετα με βραχείς ίνες
- Σύνθετα ενίσχυσης με συνεχείς ίνες

Στα σύνθετα με βραχείς ίνες ή ασυνεχή, οι ιδιότητες κυμαίνονται με το μήκος των ινών. Όταν το μήκος των ινών είναι τέτοιο που η επιπλέον αύξηση στο μήκος δεν αυξάνει άλλο το μέτρο του σύνθετου, τότε το σύνθετο έχει συνεχή ενίσχυση από ίνες. [13]

- Στρωματικά - Ελασματοειδή

Ως σύνθετο υλικό με στρώματα ορίζεται το υλικό, το οποίο αποτελείται από τουλάχιστον δύο φύλλα υλικών (ένα σε κάθε συστατικό) των οποίων οι δύο διαστάσεις είναι κατά πολύ μεγαλύτερες από την τρίτη. [13]

6.2 Πρόσθετα και πληρωτικά υλικά

Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα υλικά αναμειγνύονται με τα πλαστικά για να αλλάξουν και να βελτιώσουν τις ιδιότητές τους. Τέτοια υλικά μπορούν να προσδώσουν τις επιθυμητές ιδιότητες στο υλικό, όπως να αυξήσουν την ευκαμψία, την αντοχή στον εφελκυσμό, την αντοχή έκθεσης του υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες, την προστασία από την οξείδωση, την αντοχή στην ακτινοβολία ή τους περιβαλλοντικούς παράγοντες, την μείωση του ηλεκτροστατικού πεδίου στις επιφάνειες, να μειώσουν την παραγωγή της φλόγας κατά τη καύση, να μην παράγουν τοξικές ουσίες κάτω από διάφορες συνθήκες καταπόνησης (χημική, θερμική, ηλεκτρική) και άλλες πολλές ιδιότητες ανάλογα με την εκάστοτε εφαρμογή. [13]

Ωστόσο, στην παρούσα εργασία θα δοθεί έμφαση κυρίως στις ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών και των πληρωτικών μέσων. Έχει ήδη αναφερθεί πως τα πλαστικά είναι συνήθως ηλεκτρικοί μονωτές. Όμως οι διηλεκτρικές ιδιότητες του κάθε υλικού διαφέρουν και σαφώς και οι δυνατότητες ηλεκτρικής μόνωσης. Η διηλεκτρική αντοχή είναι η αντοχή του υλικού να λειτουργεί ως μονωτικό υλικό κατά την επιβολή τάσης ή ηλεκτρικού πεδίου. Όταν το διηλεκτρικό υλικό αστοχήσει, τότε παύει να είναι μονωτικό. Όσο περισσότερη είναι η διηλεκτρική αντοχή, τόσο καλύτερη είναι και η παρεχόμενη μόνωση. Οι μονάδες σύγκρισης είναι συνήθως Volts/πάχος, υλικού μέχρι την έναρξη μερικών εκκενώσεων. [13]

- Το πάχος έχει μεγάλη σημασία στις ιδιότητες και για τον λόγο αυτό συνυπολογίζεται πάντα σαν βασική παράμετρος στους υπολογισμούς και πολλές φορές είναι κρίσιμη παράμετρος για την επιλογή του διηλεκτρικού υλικού. Αν παραδείγματος χάριν υπάρχει δυνατότητα για ένα συγκεκριμένο πάχος μόνο σε μία εφαρμογή και απαιτείται ένα αξιόπιστο διηλεκτρικό υλικό, τότε θα επιλεγεί κάποιο που να ανταποκρίνεται. Αν υπήρχε μεγαλύτερη ευέλικτη περιοχή πάχους, τότε ίσως το κριτήριο να ήταν κάποιο άλλο, διότι οι πιθανές επιλογές υλικών θα αυξανόντουσαν. [13]

Η ειδική αντίσταση είναι το μέτρο της ικανότητας του υλικού να αντιστέκεται στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος. Επειδή κυμαίνεται σε μεγάλο εύρος τιμών για τα διάφορα υλικά, υπάρχουν διαφορετικές δοκιμές για τα μέταλλα και τους μονωτές. Οι συνήθεις μονάδες είναι Ohm/cm. Η συνηθέστερη κοινή δοκιμή γίνεται σε ένα κύβο από πλαστικό με αγωγούς τοποθετημένους στις δύο παράλληλες έδρες. [13]

Στον πίνακα που ακολουθεί παρατηρείται η διαφορά ανάμεσα σε κάποια υλικά και τη δυνατότητα μόνωσής τους. Συγκεκριμένα, αυτό γίνεται αντιληπτό μέσα από την εφαπτομένη απωλειών $\tan\delta$. [13][ASTM 1531]

Διηλεκτρικές απώλειες σε πολυμερή	
Φαινόλη - φορμαλδεΰδη (βακελίτης)	0.06 – 0.10
Λάστιχο σιλικόνης	0.001 – 0.025
Εποξειδικά	0.002 – 0.010
Νάυλον 6/6	0.01
Πολυκαρβονικά	0.0009
Πολυστυρένιο	0.0001 – 0.0006
Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας	<0.0002
Πολυτετραφθοροαιθυλένιο	0.0002
Πολυβινυλοχλωρίδιο	0.007 – 0.02

Μία άλλη ενδιαφέρουσα ιδιότητα των πλαστικών που ενδιαφέρει είναι η συμπεριφορά των πλαστικών στην αντίσταση τόξου και στον συντελεστή απωλειών. Ο συντελεστής απωλειών είναι ένα μέτρο της απώλειας ισχύος σε θερμότητα όταν το υλικό λειτουργεί σαν πυκνωτής. Η τιμή που απαιτείται είναι συνήθως μικρή. Οι μονάδες είναι χρόνος ανά κύκλο-Ohm – Farad. Η αντίσταση σε τόξο είναι η δυνατότητα της επιφάνειας του υλικού να αντισταθεί όταν υποβάλλεται σε συνθήκες εφαρμογής ηλεκτρικού τόξου. Οι μονάδες είναι ο χρόνος. [13]

Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται ορισμένα παραδείγματα σύνθετων υλικών με τους διαφορετικούς συνδυασμούς μηρών, πληρωτικών μέσων και οι ιδιότητες τους: [13]

Σύνθετα υλικά με διαφορετικές μήτρες, ενισχύσεις και οι ιδιότητές τους		
Υλικό μήτρας	Υλικό ενίσχυσης	Τροποποιημένες ιδιότητες
Μεταλλική	Μέταλλα, κεραμικά, άνθρακας, υαλονήματα	<ul style="list-style-type: none"> • Αυξημένη αντοχή στη θερμοκρασία • Ηλεκτρική αντίσταση • Θερμική σταθερότητα
Κεραμική	Μεταλλικά σωματίδια και ίνες, Κεραμικές ίνες και σωματίδια	<ul style="list-style-type: none"> • Χημική αντίσταση • Θερμική αντίσταση
Γυάλινη	Κεραμικές ίνες και σωματίδια	<ul style="list-style-type: none"> • Μηχανική αντοχή • Αντίσταση στη θερμοκρασία • Χημική αντίσταση • Θερμική σταθερότητα
Οργανική <ul style="list-style-type: none"> • Θερμοσκληρυνόμενα • Θερμοπλαστικά 	Άνθρακας, γυαλί, οργανικές ίνες, υαλοσφαιρίδια, ρινίσματα, κεραμικά σωματίδια, μεταλλικά σύρματα	<ul style="list-style-type: none"> • Μηχανική αντοχή • Αυξημένη αντοχή στη θερμοκρασία • Χημική αντίσταση • Αντιστατικό • Ηλεκτρική αντίσταση • Ηλεκτρομαγνητική θωράκιση • Ευκαμπτότητα • Αντίσταση στη φθορά • Απορρόφηση ενέργειας – ακτινοβολίας • Θερμική σταθερότητα

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία ήταν η τιτανία, το ανθρακικό ασβέστιο και η αλουμίνα. Στη συνέχεια, παρατίθενται σχετικές πληροφορίες για τα παραπάνω υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ως πληρωτικά μέσα με μήτρα εποξικής ρητίνης.

6.2.1 Τιτανία

Το τιτάνιο ανακαλύφθηκε το 1791 σε ένα ορυκτό στην Κορνουάλη της Αγγλίας από τον πάστορα και ερασιτέχνη γεωλόγο William Gregor.

6.2.1.1 Κρυσταλλική δομή και ιδιότητες

Η τιτανία (Διοξείδιο του τιτανίου ή TiO_2) αποτελεί ένα πολυμορφικό ορυκτό υλικό, το οποίο παρατηρείται σε τρεις διαφορετικές μεταξύ τους κρυσταλλικές δομές. Οι δομές αυτές αναλύονται στις εξής:

- Τον ανατάση

Ονομάστηκε από τον Rene Just Hauy από την ελληνική ανάτασις για ‘επέκταση’, σε υπαινιγμό για το μήκος των πυραμιδικών προσώπων που είναι μεγαλύτερο σε σχέση με τις βάσεις τους από ό,τι σε πολλά τετραγωνικά ορυκτά. [20]



Φωτογραφία 12: Κρύσταλλοι ανατάση από την περιοχή (από αριστερά προς τα δεξιά): α) Vestland, Norway β) Trentino Alto Adige, Italy γ) Baden-Württemberg, Germany. [20]

- Το ρουτίλιο

Το όνομα προέρχεται από το λατινικό rutilus, που σημαίνει ‘κοκκινωπό’. Ο Von Bron ήταν ο πρώτος που περιέγραψε το ορυκτό στο κατάλογο του το έτος 1772 ως Basaltes crystallisatus ruber. Η τοποθεσία που δόθηκε από τον von Born ήταν ο Muran κοντά στο Revuca της Σλοβακίας. Ο Richard Kirwan (1796) περιέγραψε το ορυκτό με το όνομα τιτανίτης και ο Hauy(1801) χρησιμοποίησε το όνομα οξείδιο του τιτανίου. [20]



Φωτογραφία 13: Κρύσταλλοι ρουτίλιου από την περιοχή (από αριστερά προς τα δεξιά): α) Minas Gerais, Brazil, β) Styria, Austria, γ) Bahia, Brazil. [20]

- Τον μπρουκίτη

Ονομάστηκε το 1825 από τον Serve – Dieu Abailard ‘Armand’ Levy προς τιμήν του Henry James Brooke στο Έξετερ, στην Αγγλία, ο οποίος ήταν ευκατάστατος κατασκευαστής υφασμάτων και αναλογιστής, ερασιτέχνης Άγγλος κρυσταλλογράφος και ορυκτολόγος. [20]



Φωτογραφία 14: Κρύσταλλοι μπρουκίτη από την περιοχή (από αριστερά προς τα δεξιά): α) Balochistan Region, Pakistan, β) Auvergne-Rhône-Alpes, France, γ) Arkansas, USA. [20]

Ωστόσο, βασική παραγωγή της αγοράς καλύπτεται από την επεξεργασία του ιλμενίτη (FeTiO_3). Οι μεγαλύτεροι παραγωγοί της τιτανίας σε παγκόσμια κλίματα είναι ο Καναδάς, η Ινδία, η Νότια Αφρική και η Αυστραλία. [7]

Το ορυκτό που συναντάται στις περισσότερες περιπτώσεις από τα τρία που αναφέρθηκαν είναι το ρουτίλιο και σπανιότερα ο ανατάσης. Η δομή του άλλωστε είναι η πιο σταθερή, ενώ ο

ανατάσης και ο μπρουκίτης όταν θερμανθούν στους 915 °C μετατρέπονται σε ρουτίλιο. Το φαινόμενο μετατροπής εκδηλώνεται στη περίπτωση του βρουκίτη στους 750°C. [7] Ωστόσο, όταν το μέγεθος είναι στην τάξη των νανομέτρων, τότε η δομή του ανατάση είναι σταθερότερη με τη μορφή νανοπούδρας. [6] Σε συνθήκες συγκεκριμένης θερμοκρασίας ο βαθμός μετατροπής του ανατάση σε ρουτίλιο μπορεί να εξαρτηθεί από πολλούς διαφορετικούς παράγοντες. Μερικά παραδείγματα των παραγόντων αυτών είναι τα εξής: [6]

- Μέγεθος και σχήμα κόκκων
- Καθαρότητα του υλικού
- Ύπαρξη πηγής φορτίων
- Περιβάλλουσα ατμόσφαιρα
- Συνθήκες παρασκευής του υλικού
- Συγκέντρωση κρυσταλλικών ατελειών μέσα στο υλικό
- Βαθμός συμπίεσης των κόκκων
- Καταστάσεις των κόκκων στα όρια της δομής τους
- Επίδραση μεταλλικών ή διάφορων άλλων προσμείξεων
- κ.ο.κ.

Το διοξείδιο του τιτανίου έχει πολλές ενδιαφέρουσες ιδιότητες, οι οποίες το καθιστούν εξαιρετικά χρήσιμο. Ακόμα, το τιτάνιο είναι τόσο ισχυρό όσο ο χάλυβας και είναι 45% ελαφρύτερο. Τα χαρακτηριστικά αυτά το καθιστούν αναντικατάστατο σε πολλές εφαρμογές όπου η αντοχή και το μικρό βάρος είναι σημαντικές απαιτήσεις.

Συγκεκριμένα, ορισμένες ιδιότητες της τιτανίας είναι οι ακόλουθες:

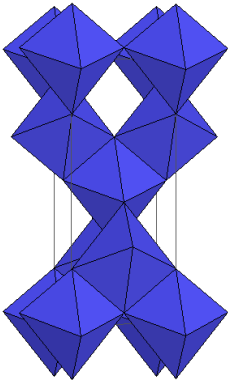
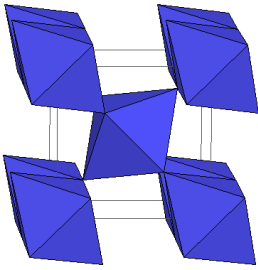
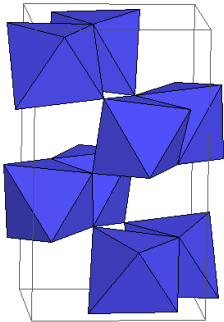
- Υψηλή αντοχή στον εφελκυσμό
- Αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες χωρίς να αλλοιώνονται οι μηχανικές ιδιότητές του
- Αντοχή σε ακραίες θερμοκρασίες
- Υψηλή αντοχή στη διάβρωση
- Μικρό βάρος

Το ρουτίλιο είναι ίσως το σημαντικότερο ορυκτό που χρησιμοποιείται για κατασκευή κραμάτων υψηλής τεχνολογίας. Αυτό βασίζεται στο μικρό βάρος, την υψηλή μηχανική αντοχή και την αντοχή στη διάβρωσή του τιτανίου.

Τα φυσικά χαρακτηριστικά των υλικών παρουσιάζονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα: [14]
[20]

Οξειδίο του Τιτανίου – TiO ₂			
Φυσικά Χαρακτηριστικά ορυκτού	Ρουτίλιο	Ανατάσης	Μπρουκίτης
Χρώμα	Ποικίλα χρώματα. Καφέ, κίτρινο, κόκκινο, γκρι-μαύρο, μαύρο, χρυσοκίτρινο.	Ποικίλα χρώματα. Καφέ, ανοιχτό κίτρινο ή κοκκινωπό καφέ, μαύρο, ανοιχτό πράσινο, απαλό λιλιά, γκρι, σπάνια άχρωμο, κίτρινο-καφέ, μπλέ.	Ποικίλα χρώματα. Καφέ, καφέ-κίτρινο, κοκκινο-καφέ έως σκούρο καφέ.
Λάμψη	Αδαμάντινη, μεταλλική	Αδαμάντινη, υπομεταλλική	Αδαμάντινη, υποαδαμάντινη,
Διαφάνεια	Διαφανείς σε λεπτούς κρυστάλλους, διαφορετικά αδιαφανείς.	Αδιαφανείς	Αδιαφανείς
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τετραγωνικό	Τετραγωνικό	Ορθορομβικό
Θραύση	Κογχοειδή	Υποκογχοειδή	Υποκογχοειδή και ανώμαλη
Σκληρότητα	6 – 6.5	5.5 - 6	5.5 – 6
Ειδικό βάρος	4.2	3.79 – 3.97	3.9 – 4.1
Τοξικότητα	Όχι τοξικό	Όχι τοξικό	Όχι τοξικό

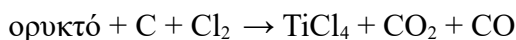
Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται οι κρυσταλλικές δομές και οι σχετικές ιδιότητες των υλικών αυτών. [7]

Πολυμορφισμός	Ανατάσης	Ρουτίλιο	Μπρουκίτης
Κρυσταλλικό σύστημα	Τετραγωνικό (tet)	Τετραγωνικό (tet)	Ορθορομβικό (orth)
Κρυσταλλική δομή			
Μοριακό βάρος	79.890	79.890	79.890
Αριθμός σύνταξης (Coordination number)	4	2	8
Ομάδα σημείου (Space Group)	4/mmm	4/mmm	4/mmm
Ομάδα χώρου (SpaceGroup)	P4 ₂ /mmm	I4 ₁ /amd	Pbca
Όγκος (Vol) (gr/lit)	136.25	62.07	257.38
Μοριακός όγκος (Molar Vol) (mol/ lit)	20.156	18.693	19.377
Πυκνότητα (gr/cm ³)	3.895	4.2743	4.123
Σκληρότητα Mohs	5.5 – 6	6 – 6.5	5.5 - 6

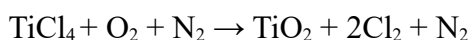
6.2.1.2 Βιομηχανική παρασκευή

Οι διαδικασίες βιομηχανικής παραγωγής της τιτανίας ή διοξειδίου του τιτανίου μπορούν να διαχωριστούν σε δύο κύριες. Η πρώτη είναι η διαδικασία των θεικών και η δεύτερη διαδικασία, η οποία αποτελεί και νεότερη τεχνική, είναι η διαδικασία των χλωριόντων. Ωστόσο, και οι δύο διαδικασίες έχουν ορισμένα κοινά χαρακτηριστικά, τα οποία είναι τα εξής: χρησιμοποιούν αντιδραστήρια με υψηλό κόστος, έχουν αυξημένη ενεργειακή κατανάλωση και οδηγούν στη παρασκευή διαφόρων μη επιθυμητών παραπροϊόντων.

- Κατά τη διαδικασία των θεικών τίθενται υπό κατεργασία κατάλληλα ορυκτά με θεικό οξύ. Ο ιμμενήτης παρουσία πυκνού θεικού οξέος σε υψηλή θερμοκρασία οδηγεί στη μετατροπή του τιτανίου και του σιδήρου στα αντίστοιχα θεικά άλατα. Τα άλατα μπορούν στη συνέχεια να απομακρυνθούν από τη κύρια μάζα με αραιό διάλυμα οξέος ή νερό. Με την απομάκρυνση των αλάτων του σιδήρου, ακολουθεί μία διαδικασία παρουσία ατμού για την υδρόλυση του θεικού τιτανιίου. Στη περίπτωση παραγωγής του ρουτιλίου προστίθενται ποσότητες ψευδαργύρου ή αλάτων του αλουμινίου, ενώ για την παραγωγή του ανατάση προστίθενται στη διαδικασία φωσφορικά άλατα. Τελικώς, προκύπτει η τιτανία TiO_2 .
- Κατά τη διαδικασία των χλωριόντων η ορυκτή πρώτη ύλη αντιδρά παρουσία κωκ (C) και χλώριο στους $950^{\circ}C$ σύμφωνα με την αντίδραση που φαίνεται παρακάτω:



Στη συνέχεια το $TiCl_4$ αφού καθαριστεί και θερμανθεί στους $1000^{\circ}C$ σε αέρα παρουσία οξυγόνου παράγεται με οξείδωση η τιτανία με βάση την αντίδραση που φαίνεται παρακάτω:



6.2.1.3 Εφαρμογές

Ορισμένες εφαρμογές του διοξειδίου του τιτανίου είναι οι εξής:

- Κατασκευή αεροσκαφών
- Σωλήνες για σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας
- Ελάσματα
- Πολεμικά πλοία
- Διαστημόπλοια
- Πυραυλικά συστήματα

- Πετροχημική βιομηχανία
- Γεωργία
- Ιατρικές εφαρμογές και βιοϊατρική τεχνολογία
- Οδοντιατρικά εμφυτεύματα
- Προϊόντα καθημερινής χρήσης

6.2.2 Ανθρακικό ασβέστιο

Το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO_3) είναι ένα από τα πιο κοινά ορυκτά που μπορεί να συναντήσει ο άνθρωπος, αφού αποτελεί το 4% κατά βάρος του φλοιού της γης και σχηματίζεται σε ποικίλα γεωλογικά περιβάλλοντα. [14] Συναντάται σε μεγάλες μάζες που σχηματίζουν βράχους, οι οποίοι ονομάζονται ασβεστόλιθοι, σε ιζηματογενή πετρώματα και σε υποθαλάσσια πετρώματα, τα οποία συμμετέχουν στο pH του υδάτινου περιβάλλοντος. Είναι βασικό συστατικό πολλών πετρωμάτων αλλά και έμβιων οργανισμών. Η ύπαρξη του στον ανθρώπινο οργανισμό αποτελεί αναγκαιότητα για την εύρυθμη λειτουργία του και τη συντήρησή του.

Επιπρόσθετα, το ανθρακικό ασβέστιο μπορεί να συναντηθεί σε ποικίλους τομείς, λόγω της αφθονίας του και του μειωμένου κόστους παραγωγής τους σαν πρώτη ύλη.

6.2.2.1 Κρυσταλλική δομή και ιδιότητες

Ειδικότερα, ανθρακικό ασβέστιο είναι ένα πολυμορφικό υλικό και εμφανίζεται σε τρεις άνυδρους κρυσταλλικούς τύπους, οι οποίοι είναι οι εξής: [5][15]

- Ασβεστίτης (calcite) [15]



Φωτογραφία 15: Κρύσταλλοι ασβεστίτη από την περιοχή (από αριστερά προς τα δεξιά): α) Carthage, Tennessee, U.S.A., β) Cumbria, England, UK γ) Massachusetts, USA. [20]

- Αραγονίτης (aragonite)



Φωτογραφία 16: Κρύσταλλοι αραγωνίτη από την περιοχή (από αριστερά προς τα δεξιά): α) Styria, Austria, β) Auvergne-Rhône-Alpes, France, γ) North Rhine-Westphalia, Germany. [20]

- Βατερίτης (vaterite).



Φωτογραφία 17: Κρύσταλλοι βατερίτη από την περιοχή (από αριστερά προς τα δεξιά) α) Naples, Campania, Italy β) Montérégie, Québec, Canada γ) Montérégie, Québec, Canada. [20]

Ωστόσο, αυτές οι μορφές είναι σε συνήθεις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, σε άυδρη φάση. Επιπλέον εμφανίζει και ακόμα τρεις μορφές οι οποίες είναι σε ένυδρες φάσεις: [15]

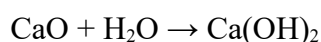
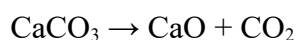
- Άμορφο ανθρακικό ασβέστιο (ACC)
- Εξαένυδρο ανθρακικό ασβέστιο ή ικαΐτης ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Μονοένυδρο ανθρακικό ασβέστιο ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Ο ασβεστίτης συναντάται ορισμένες φορές σε πετρώματα μεγάλης μάζας και αποτελεί σημαντικό μέρος και των τριών κύριων τύπων των πετρωμάτων. Οι τύποι αυτοί είναι οι εξής:

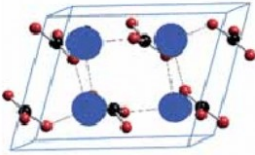
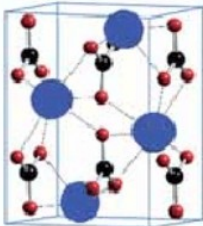
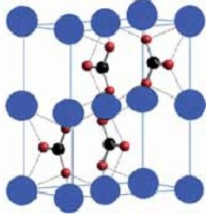
- Ιζηματογενές
- Μεταμορφωσιγενές
- Πυριγενές

Σχηματίζει ολιτικό, απολιθωμένο και τεράστιο ασβεστόλιθο σε ιζηματογενή περιβάλλοντα. Λειτουργεί ως συνδετικό υλικό για πολλούς ψαμμίτες και σχιστόλιθους. Κάτω από συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία σχηματίζει το μάρμαρο. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται μεταμόρφωση. Ακόμα, ο ασβεστίτης είναι σημαντικό συστατικό του πυριγενούς πετρώματος καρμπονατίτη και πολλών διάφορων υδροθερμικών φλεβών. Υπάρχουν περισσότερες από 300 κρυσταλλικές μορφές που προσδιορίζονται στον ασβεστίτη και αυτές οι κρυσταλλικές μορφές με το συνδυασμό τους παράγουν ακόμα περισσότερες [14]. Είναι ο πιο σταθερός τύπος ανθρακικού ασβεστίου από θερμοδυναμικής απόψεως, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αμέσως μετά ακολουθεί σε επίπεδο σταθερότητας ο αραγονίτης και ύστερα ο βατερίτης, ο οποίος χαρακτηρίζεται ως η λιγότερη σταθερή μορφή ανθρακικού ασβεστίου [5].

Ο ασβεστίτης αντιδρά με τα οξέα εκλύοντας διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Αυτό συνεπάγεται τη φυσική διάβρωση των ασβεστολιθικών πετρωμάτων από την όξινη βροχή, όταν το όξινο νερό εισχωρεί στα πετρώματα. Κατά τη διαδικασία αυτή σχηματίζονται οι σταλακτίτες και σταλαγμίτες, καθώς επανακρυσταλλώνεται το ανθρακικό ασβέστιο[14]. Ακόμα κατά τη θέρμανση διασπάται σε οξείδιο του ασβεστίου απελευθερώνοντας και πάλι διοξείδιο του άνθρακα. Η αντίδραση αυτή ονομάζεται ασβεστοποίηση. Τέλος, με την προσθήκη νερού μετατρέπεται σε υδροξείδιο. Οι παρακάτω αντιδράσεις περιγράφουν τις διαδικασίες αυτές[5]:

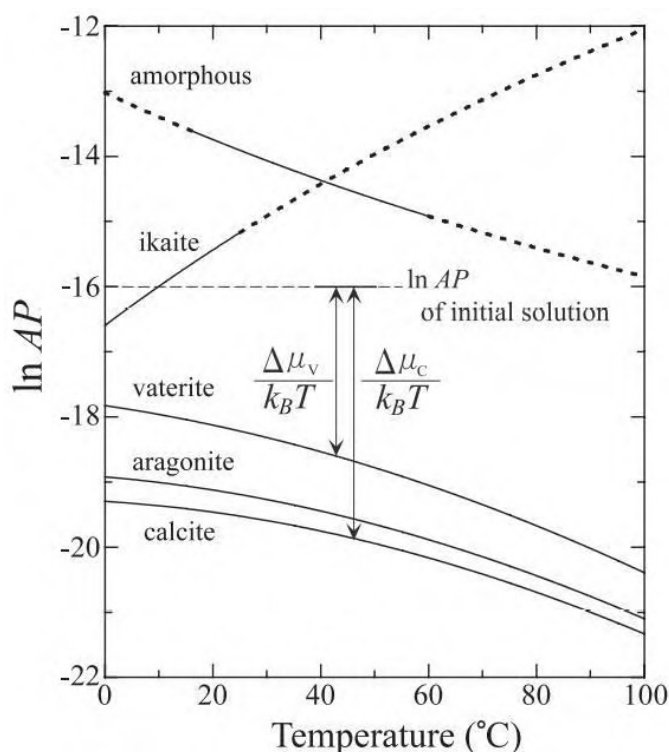


Οι βασικές ιδιότητες του ανθρακικού ασβεστίου και των τύπων του φαίνονται στον παρακάτω πίνακα[5][15][16][14]:

Πολυμορφισμός	Ασβεστίτης	Αραγονίτης	Βατερίτης
Κρυσταλλικό σύστημα	Τριγωνικό / εξαγωνικό	Ορθορομβικό	Εξαγωνικό
Κρυσταλλική δομή			
Εξισώσεις pKs (T σε K, t σε °C)	$171.9065 + 0.077993 \cdot T - 2839.319/T + 71.595 \cdot \log(T)$	$171.9773 + 0.077993 \cdot T - 2903.293/T - 71.595 \cdot \log(T)$	$172.1295 + 0.077996 \cdot T - 3074.688/T + 71.595 \cdot \log(T)$
-logKs (25 °C)	8.48	8.34	7.91
Θερμοκρασίες	0 < t < 90°C	0 < t < 90°C	0 < t < 90°C
Μοριακό βάρος	100.087		
Πυκνότητα (gr/cm ³)	2.71	2.83	2.71
Σκληρότητα Mohs	3	3.5 – 4	3
Χρώμα	Άσπρο / Κίτρινο / Κόκκινο κ.α	Άχρωμο προς άσπρο / γκρί	Άχρωμο
Δείκτες διάθλασης	N _α = 1.486 n _β = 1.658	n _α = 1.531 n _β = 1.68 n _γ = 1.686	N _α = 1.55 n _β = 1.645
Διαλυτότητα	Αδιάλυτο νερό Διαλυτό σε αραιά όξινα διαλύματα		

Στην εικόνα που ακολουθεί παρατηρείται ένα διάγραμμα καταβύθισης των διαφόρων πολυμορφικών φάσεων του ανθρακικού ασβεστίου όπου καταγράφεται ο λογάριθμος του γινομένου των ενεργοτήτων των ιόντων ασβεστίου (Ca²⁺) και των ανθρακικών ιόντων (CO₃²⁻),

$\ln AP$, σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (T °C). Η καμπύλη ισορροπίας για τον ασβεστίτη είναι η χαμηλότερη που απεικονίζεται στο διάγραμμα υποδεικνύοντας ότι η συγκεκριμένη φάση είναι η πιο σταθερή σε όλο το εύρος θερμοκρασιών[15].



6.2.2.2 Βιομηχανική παρασκευή

Η βιομηχανική παραγωγή ανθρακικού ασβεστίου χρησιμοποιεί την επεξεργασία ορυκτών ασβεστόλιθων και μαρμάρων. Αναλόγως την εταιρεία και την τοποθεσία παρατηρείται κατεργασία καθαρών ορυκτών ή υπολειμμάτων ασβεστόλιθων και μαρμάρου από διάφορα λατομεία. Κάθε τοποθεσία χαρακτηρίζεται και από μία πρόσμειξη του ορυκτού πετρώματος με επιπρόσθετα υλικά όπως είναι ο χαλαζίας, σερικήτη, αργιλικά ορυκτά και άλλα. Η διαδικασία παραγωγής περιλαμβάνει την ξήρανση, λεπτομερή κονιοποίηση, ταξινόμηση με βάση το μέγεθος κόκκων και την επικάλυψη των κόκκων για ορισμένες εφαρμογές.

Η διαδικασία κατά την οποία δίνεται μεγάλη έμφαση είναι η κονιοποίηση της πρώτης ύλης μετά τη θρυμάτιση του ορυκτού και η μελέτη της κρυσταλλικής δομής των κόκκων για μεγαλύτερη ακρίβεια χαρακτηρισμού. Συνήθως η περιεκτικότητα σε ανθρακικό ασβέστιο στο τέλος της διαδικασίας είναι ένα ποσοστό ελαφρά μικρότερο από το 100%.

6.2.2.3 Εφαρμογές

Το ανθρακικό ασβέστιο βρίσκει την εφαρμογή του σε πολλές εφαρμογές της καθημερινότητας του ανθρώπου. Ορισμένες καθημερινές εφαρμογές είναι οι εξής[17]:

- Χαρτί

Το ανθρακικό ασβέστιο χρησιμοποιείται σε όλους του τύπους χαρτιού είτε ως πληρωτικό υλικό, είτε ως υλικό επικάλυψης. Προσδίδει αυξημένη αντοχή, καλή αδιαφάνεια, γυαλάδα, καλή εκτυπωσιμότητα σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος παραγωγής.

- Μεμβράνες και πλαστικές συσκευασίες

Το ανθρακικό ασβέστιο χρησιμοποιείται σε μεμβράνες πολυαιθυλενίου (PE), στα φιλμ πολυπροπυλενίου διαζονικού προσανατολισμού (BOPP)

- Πλαστικά

Το ανθρακικό ασβέστιο χρησιμοποιείται σε εφαρμογές πλαστικών και πολυμερών. Στους σωλήνες και στα προφίλ PVC συναντάται κατά κόρο, όπου προσφέρει υψηλή στιλπνότητα, αύξηση της αντοχής σε κρούσεις. Με αυτό το τρόπο μειώνεται η ποσότητα της ρητίνης που ενδεχομένως να αυξάνει το κόστος. Τα θερμοσκληρυντικά πλαστικά που περιέχουν ανθρακικό ασβέστιο διατηρούν μεγαλύτερη ακαμψία, ταχύτερη θέρμανση και ψύξη και έλεγχο συρρίκνωσης.

- Οικοδομικά υλικά

Υπάρχει εκτεταμένη χρήση του ανθρακικού ασβεστίου στα οικοδομικά υλικά. Προσδίδει στα υλικά μειωμένο κόστος πρώτης ύλης και βελτιώνει την αντοχή στον εφελκυσμό παρέχοντας και καλές ιδιότητες μόνωσης.

- Κόλλες και στεγανωτικά υλικά

Στις κόλλες και στα στεγανωτικά υλικά χρησιμοποιείται επίσης για μείωση του κόστους πρώτης ύλης και ενίσχυση των χαρακτηριστικών τους. Προσδίδει στα υλικά μειωμένη απορρόφηση υγρασίας και καλή εμφάνιση προϊόντος λόγω της καλής αδιαφάνειας και του λευκού χρώματος.

- Χρώματα και υλικά επίστρωσης

Στα χρώματα χρησιμοποιείται έναντι άλλων ακριβών υποκατάστατων ορυκτών υλικών όπως η τιτανία ως λευκό υλικό επίστρωσης. Το ανθρακικό ασβέστιο προσδίδει χαρακτηριστικά ανθεκτικότητας στις εκάστοτε καιρικές συνθήκες. Ακόμα παρέχουν υψηλή φωτεινότητα στα χρώματα οδοποιίας.

- Τρόφιμα και φάρμακα

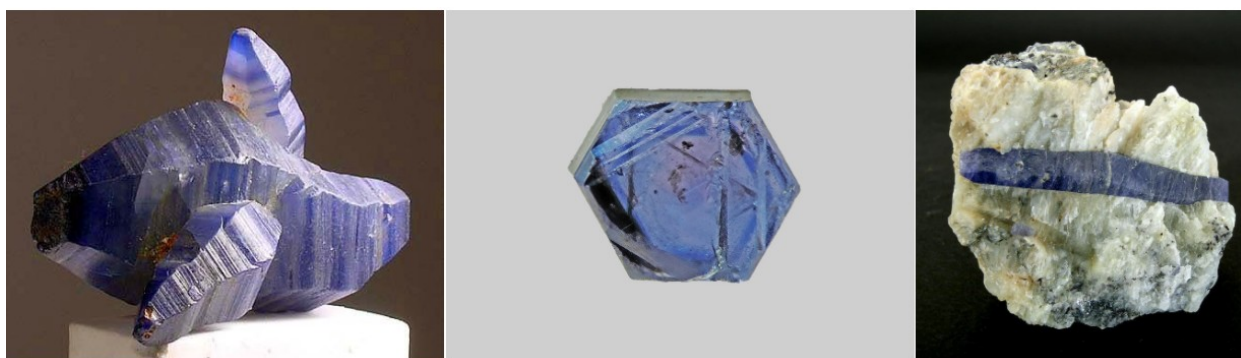
Το ανθρακικό ασβέστιο λόγω της ουδετερότητάς του προς τον ανθρώπινο οργανισμό χρησιμοποιείται ευρέως σε εφαρμογές τροφίμων και φαρμάκων. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται στις οδοντόκρεμες για την αύξηση της λευκότητας και την ελεγχόμενη λείανση. Οι φαρμακοβιομηχανίες το χρησιμοποιούν για την ήπια διάλυση του χαπιού στο

σώμα για την αποδέσμευση του ενεργού συστατικού. Ακόμα προστίθεται σε τρόφιμα σαν μέσο εμπλούτισης.

6.2.1 Αλουμίνα

Η ονομασία αλουμίνα χρησιμοποιείται για να περιγράψει τις μορφές του τριοξειδίου του αλουμινίου, το οποίο έχει γενικό τύπο Al_2O_3 .

Η ονομασία αλουμίνα προέρχεται από τη λατινική ονομασία *alum-en (inis)* της στύψης ή στυπηρία, μίας ουσίας γνώριμης στους αρχαίους Έλληνες και Ρωμαίους την οποία παρασκεύαζαν με την επεξεργασία ενός ορυκτού (αλουνίτης): $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$. Η στυπηρία έχει τη ιδιότητα να ξηραίνει και συστέλλει τους ιστούς προκαλώντας αιμόσταση και οι ιατροί της εποχής τη χρησιμοποιούσαν κυρίως για τη θεραπεία τραυμάτων. Μεγάλες ποσότητες στυπηρίας ακόμα χρησιμοποιούσαν επίσης στη βαφή υφασμάτων ως πρόστυμμα, δηλαδή ως ουσία που σχηματίζει δυσδιάλυτες ενώσεις με φυσικά οργανικά χρώματα με αποτέλεσμα τις μόνιμες και σταθερές βαφές στα υφάσματα[18].



Φωτογραφία 18:Κρύσταλλοι αλουμίνας από την περιοχή (από αριστερά προς τα δεξιά) α) Sabaragamuwa Province, Sri Lanka β) Auvergne-Rhône-Alpes, France γ) Mandalay Region, Myanmar

6.2.1.1 Κρυσταλλική δομή και ιδιότητες

Σε καθαρή μορφή στη φύση το οξείδιο του αλουμινίου συναντάται σε ορυκτό κορούνδιο. Οι προσμείξεις σε κρυστάλλους κορούνδιου προσδίδουν χαρακτηριστικά χρώματα και υπάρχουν διαφορετικές χαρακτηριστικές ονομασίες για κάθε περίπτωση. Το κόκκινο χρώμα οφείλεται σε ιόντα χρωμίου (Cr^{3+}) και η ονομασία που το χαρακτηρίζει είναι το ρουμπίνι. Αντίστοιχα

ονομάζονται ως σάπφειροι οι αποχρώσεις του γαλάζιου[14]. Οι ενώσεις που έχουν ως κύριο συστατικό την αλουμίνα αντιπροσωπεύουν περίπου το 25% του στερεού φλοιού της γης, ενώ το αλουμίνιο αποτελεί το 8% του εξωτερικού φλοιού της γης[18]. Ωστόσο συναντάται σπάνια η καθαρή μορφή του οξειδίου του αλουμινίου, Το ιόν Al^{3+} έχει μικρό μέγεθος και υψηλό φορτίο, όπως και το Si^{4+} . Συνεπώς είναι συνηθέστερο να παρατηρηθούν κρυσταλλικές ενώσεις που περιέχουν και τα δύο αυτά ιόντα σε διαφορετικές αναλογίες με συνδυασμό των αρνητικών ιόντων οξυγόνου[5].

Η επεξεργασία της αλουμίνα είναι αναγκαίο ενδιάμεσο στάδιο για την κατασκευή του μετάλλου του αλουμινίου. Η κονία αλουμίνας παράγεται σε μεγάλη ποσότητα και με μικρό σχετικά κόστος. Υπάρχουν πολλοί τύποι κεραμικής αλουμίνας και κάθε τύπος χαρακτηρίζεται από συγκεκριμένες ιδιότητες. Συναντάται σε διάφορα σχήματα και μεγέθη όπως είναι τα κομμάτια που προκύπτουν με πύρωση, σε κόκκους που λειαινούνται με μηχανικές διαδικασίες, σε κολλοειδή διαλύματα και σε κόνιες πολλών διαφορετικών τάξεων μεγέθους[5].

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά της αλουμίνας είναι τα εξής[5]:

- Μεγάλη σκληρότητα
- Υψηλή αντοχή
- Υψηλό σημείο τήξης
- Αντοχή στις εκδορές
- Μεγάλη διηλεκτρική αντοχή
- Υψηλή θερμική αγωγιμότητα
- Μεγάλη αντοχή σε συμπίεση
- Υψηλή ηλεκτρική αντίσταση ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες
- Χημική σταθερότητα
- Αντοχή σε απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας
- Ευκολα διαθέσιμη πρώτη ύλη
- Φθινή παραγωγή

Ορισμένες ιδιότητες της αλουμίνας φαίνονται στο παρακάτω πίνακα[5][18]:

Μοριακό βάρος	101.96
Ειδικό βάρος	3.4 – 4.0
Φαινόμενη πυκνότητα (g/cm ³)	0.7 – 0.9
Ασυμπίεστη πυκνότητα (g/cm ³)	0.83 – 1.01
Σημείο τήξης (°C)	2054
Σημείο ζέσεως (°C)	2980
Τάση ατμών (kN/m ²) στους 2148 °C στους 2977 °C	0.133 101.325
Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	0.5 – 50
Θερμική αγωγιμότητα (cal/s*cm* °C)	0.005 – 1.10
Σκληρότητα Mohs στους 20 °C	0.9
PH	7 - 9
Δείκτης διάθλασης στους 300 °C, 550 nm	1.63 – 1.77
Κρυσταλλική δομή	Εξαγωνική
Διαλυτότητα	Αδιάλυτο. Διαλυτό σε πυκνά και θερμά διαλύματα ισχυρών βάσεων, διαλυτό σε υδροφθορικό οξύ, σε άνυδρο HF και στο υγρό F ₂ . Διαλυτό και σε άλλα ισχυρά οξέα, εφόσον δεν έχει θερμανθεί σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 800°C.
Τοξικότητα	Μη τοξικό

Φυσικά χαρακτηριστικά της αλουμίνας φαίνονται στο παρακάτω πίνακα[14]:

Διοξείδιο του αλουμινίου - Al_2O_3	
Φυσικά Χαρακτηριστικά ορυκτού	
Χρώμα	Πολύ μεταβλητό. Ενδέχεται να είναι: λευκό, άχρωμο, μπλε, κόκκινο, κίτρινο, πράσινο, καφέ, μοβ, ροζ ή και να έχει ζώνες διαφορετικών χρωμάτων
Λάμψη	Υαλώδης για την αδαμαντίνη
Διαφάνεια	Διαφανή έως ημιδιαφανή
Κρυσταλλικό Σύστημα	Τριγωνικό
Θραύση	Κογχοειδή
Σκληρότητα	9
Ειδικό βάρος	4.0+

Υπάρχουν διαφορετικές κρυσταλλικές δομές της αλουμίνας και περιγράφονται με ελληνικά γράμματα. Ο λόγος ύπαρξης των διαφορετικών τύπων βασίζεται στις διαφορετικές μεθόδους παρασκευής και της ευρείας περιοχής θερμοκρασιών πύρωσης. Ωστόσο, δεν πρόκειται για πολυμορφικό υλικό, αφού η αλουμίνα συναντάται σε μία μόνο κρυσταλλική δομή. Οι άλλοι τύποι περιέχουν αποκλίσεις από την ιδανική στοιχειομετρία του οξειδίου.

Συγκεκριμένα οι τύποι της αλουμίνας είναι οι εξής[5]:

- α – αλουμίνα

Χαρακτηρίζεται ως η καθαρότερη αλουμίνα και συναντάται σε μία μόνο κρυσταλλική δομή.

- β – αλουμίνα

Χαρακτηρίζεται μία σειρά δυαδικών οξειδίων με γενικό τύπο $M_2O \cdot 11Al_2O_3$. Το στοιχείο που βρίσκεται στη θέση M είναι ένα μονοσθενές στοιχείο, όπως το λίθιο, ο άργυρος, το κάλιο και το νάτριο. Συνηθίζεται να είναι το νάτριο.

- γ – αλουμίνα

Είναι ένα ενδιάμεσο στάδιο στις περισσότερες φορές που παράγεται κατά την πύρωση του γυψίτη. Περιλαμβάνει μόρια νερού στο κρυσταλλικό πλέγμα της.

Όλοι οι τύποι αλουμίνας έχουν μία συμπαγή δομή ατόμων οξυγόνου με τα άτομα αλουμινίου τοποθετημένα σε περιφερειακές θέσεις και άτακτη κρυσταλλική δομή.

6.2.1.2 Βιομηχανική παρασκευή

Η παγκόσμια παραγωγή αλουμίνας είναι κοντά στους 90 εκατομμύρια τόνους, οι μισοί εκ των οποίων παράγονται στην Κίνα και στην Αυστραλία.

Η κύρια παραγωγή αλουμίνας προέρχεται από το βωξίτη και τα αργιλοπυριτικά πετρώματα. Ο βωξίτης είναι το ορυκτό υλικό με γενικό τύπο $Al_2O(OH)_4$. Στις περισσότερες περιπτώσεις πρόκειται για μείγμα διαφόρων ορυκτών, με κυριότερα τον υδραργιλίτη ή γυψίτη, τον βοημίτη και τον διάσπορο. Οι τύποι αυτοί περιγράφουν τα διάφορα στάδια ενυδάτωσης. Στα μεταλλεύματα φυσικά περιέχονται και διάφορα ακόμα υλικά. Η άλλη κατηγορία μεταλλευμάτων είναι τα αργιλοπυριτικά και αναλύονται στον καολίνη ή άργιλος[5].

Οι διαδικασίες βιομηχανικής παραγωγής εξαρτώνται από την εκάστοτε χώρα με βάση την πρώτη ύλη, τη τεχνική και μεθολογία. Παρακάτω αναφέρονται ορισμένες μεθοδολογίες από αυτές [5]:

- Διεργασία Bayer

Η διεργασία αυτή εισηγήθηκε από τον Κ. J. Bayer το έτος 1888 και είναι η πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενη διαδικασία παραγωγής αλουμίνας από βωξίτη με χαμηλό κόστος. Τέσσερις τόνοι βωξίτη παράγουν δύο τόνους αλουμίνας. Το κόστος, όπως σε όλες τις διαδικασίες επεξεργασίας ορυκτών, εξαρτάται από το επιθυμητό βαθμό καθαρότητας και τη κοκκομετρική διαβάθμιση. Με την επίδραση διαλύματος καυστικού νατρίου σε βωξίτη υπό πίεση τεσσάρων ατμόσφαιρων παράγεται το διάλυμα αργιλικού νατρίου. Ο λεπτόκοκκος γυψίτης με καθορισμένο μέγεθος κόκκων, υφή και καθαρότητα παράγεται με συμπύκνωση του παραπάνω διαλύματος μέχρι κορεσμού και ελεγχόμενη γήρανση. Μετά την υδρόλυση θα παραχθεί ένα παχύρρευστο ίζημα $Al(OH)_3$ και θα ακολουθήσει η διαδικασία πύρωσης. Τέλος, στη διαδικασία καθαρισμού απομακρύνονται οι διάφορες προσμείξεις και η καθαρότητα της αλουμίνας πλησιάζει το 90+%. [18]

- Πυρογενετική μέθοδος

Η διαδικασία αυτή είναι όμοια με τη διαδικασία Bayer με τη διαφορά πως γίνεται κατεργασία του βωξίτη στο $1200^\circ C$. Ωστόσο, η διαδικασία αυτή αυξάνει το κόστος παραγωγής της αλουμίνας.

- Διαδικασία Peniakoff

Η διαδικασία αυτή βασίζεται σε μία εξώθερμη αντίδραση στους $900 - 1000^\circ C$ και παρουσιάζει μικρότερο ενεργειακό κόστος από τη πυρογενετική μέθοδο, χωρίς ωστόσο

να παράγει αλουμίνα υψηλής καθαρότητας. Ο βωξίτης αναμειγνύεται με θειικό νάτριο και θερμαίνεται στους παραπάνω βαθμούς κελσίου. από την αντίδραση αυτή προκύπτει διοξείδιο του θείου, διοξείδιο του άνθρακα και άλλα νατρίου

- Μέθοδοι επεξεργασίας αργίλο

Στη διαδικασία αυτή η πρώτη ύλη που είναι ο καολινίτης πυλός θερμαίνεται μέχρι τους 500°C, όπου αφυδατώνεται και μετατρέπεται σε καολινίτη. Στη συνέχεια, ακολουθείται κατεργασία του παρουσία HCl ή H₂SO₄. Στο παραγόμενο διάλυμα περιέχεται η αλουμίνα. Με συμπύκνωση και κατεργασία υγρού παραλαμβάνεται από το παραπάνω διάλυμα η αλουμίνα. Τα παραπροϊόντα που παράγονται είναι κυρίως της πυριτίας.

6.2.1.3 Εφαρμογές

Η αλουμίνα βρίσκει την εφαρμογή του σε πολλές εφαρμογές της καθημερινότητας του ανθρώπου. Ορισμένες από αυτές είναι οι εξής[19]:

- Οικοδόμηση και κατασκευή κτιρίων

Το αλουμίνιο προσδίδει σημαντική αντοχή σε σχέση με το βάρος και επιτρέπει την υλοποίηση δομών με σταθερότητα.

- Αυτοκινητοβιομηχανία

Συμβάλλει στην αντικατάσταση των βαριών υλικών και στην εξοικονόμηση εκπομπών του διοξειδίου του άνθρακα.

- Συσκευασίες

Αποτελεί ιδανικό υλικό, αφού είναι εύκολο στη διαλογή ανάμεσα από άλλα υλικά και την μετέπειτα ανακύκλωση του. Η διαλογή του έχει χαμηλό κόστος και η ανακύκλωση δε θυσιάζει τις καλές ιδιότητές του με βάση την πρώτη χρήση του.

- Φαρμακευτικά προϊόντα

Χρησιμοποιείται σε εξειδικευμένες συσκευασίες φαρμακευτικών και ιατρικών προϊόντων.

- Πολύτιμοι λίθοι

Κεφάλαιο 7 Αποδόμηση – Φωτόλυση πολυμερών

7.1 Αποδόμηση πολυμερών

Οι αντιδράσεις κατά τις οποίες ο βαθμός πολυμερισμού των πολυμερών ελλατώνεται είναι γνωστές ως ανατιδράσεις αποδόμησης. Προυπόθεση είναι να μὴν ἔχει παρατηρηθεῖ χημική μεταβολή στη σύνθεση των μονομερών.[21]

Ἡ αντίδραση αποδομήσεως ενός μακρομορίου προκαλείται ἀπὸ τὴ καταστροφή των ομοιοπολικῶν δεσμῶν τῆς κύριας αλυσίδας τοῦ μακρομορίου. Τὴν ἀπαραίτητη ἐνέργεια τὴν παρέχει μίᾳ πηγῇ ἐνέργειας ἀπὸ τὸ περιβάλλον με θερμότητα, φῶς – ακτινοβολία ἢ κάποιον χημικὸ τρόπο. Συνέπεια αὐτοῦ εἶναι τὸ φαινόμενο τῆς υδρόλυσης των πολυμερῶν σταδιακοῦ πολυμερισμοῦ[23].

Οἱ κατηγορίες τῆς αποδόμησης εἶναι ποικίλες καὶ βασίζονται στὴν αἰτία που προκαλεῖ τὴ φθορὰ καὶ καταστροφή τοῦ πολυμεροῦς. Διακρίνονται στὶς παρακάτω[23]:

- Θερμική
- Οξειδωτική
- Φωτοαποδόμηση – Φωτόλυση
- Μηχανική
- Χημική
- Μικροβιακή

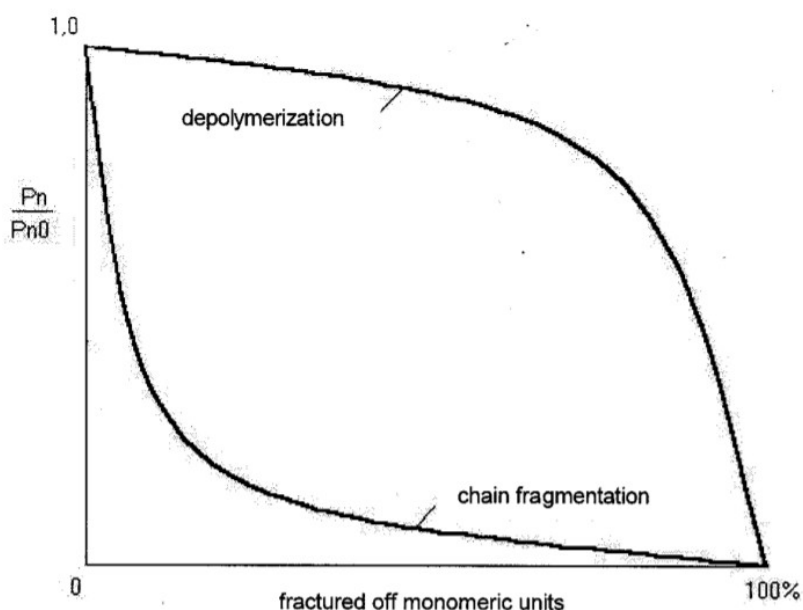
Καθὼς προχωροῦν οἱ αντιδράσεις αποδόμησης ἐπέρχονται συνήθως ἀλλαγές στα χαρακτηριστικὰ τοῦ μορίου, ὅσον ἀφορὰ στὴ σύσταση καὶ τὶς ιδιότητες τοῦ. Ἡ διαδικασία αὐτὴ ονομάζεται γήρανση τοῦ πολυμεροῦς[23]. Συγκεκριμένα ὁ ὅρος γήρανση των πολυμερῶν συνδέεται με τὶς μακροχρόνιες ἀλλαγές των ιδιοτήτων τοῦ πολυμεροῦς ἀπὸ τὶς λειτουργικὲς συνθήκες[25]. Εἶναι σημαντικό νὰ μελετηθεῖ τὸ φαινόμενο τῆς αποδόμησης στα πολυμερῆ δεδομένου πως ἐκτίθονται σε ἐναλλαγὴ καιρικῶν φαινομένων, τὰ ὁποῖα ἐπιδρῶν σε μίᾳ ἢ περισσότερες ἀπὸ τῆς παραπάνω κατηγορίες αποδόμησης ταυτόχρονα. Ἐπιπρόσθετα οἱ πλέον ἐντονες καὶ γρήγορες ἐναλλαγές τοῦ κλίματος καθιστοῦν τὴ πρόκληση τῆς πρόβλεψης τῆς λειτουργικῆς κατάστασης των πολυμερῶν, πολύπλοκη καὶ ὀρισμένες φορές δυσεπίλυτη.

Υπάρχουν δύο διαφορετικοὶ μηχανισμοὶ αποδόμησης των πολυμερῶν καὶ εἶναι οἱ ἐξῆς[23]:

- Ὁ ἀποπολυμερισμὸς ἢ αλυσωτὸς ἀποπολυμερισμὸς
Κατὰ τὸ συγκεκριμένο μηχανισμό οἱ δομικὲς μονάδες ἀπομακρύνονται ἢ μίᾳ μετὰ τὴν ἄλλη ἀπὸ τὰ ἄκρα τῆς κύριας αλυσίδας τοῦ μακρομορίου καὶ ἡ αντίδραση προχωρὰ ἕως ὅτου ἀποκατασταθεῖ ἰσορροπία ἀνάμεσα στα μονομερῆ καὶ τὸ πολυμερές. Ἡ διαφορά μεταξύ σταδιακοῦ ἀποπολυμερισμοῦ καὶ αλυσωτοῦ ἀποπολυμερισμοῦ εἶναι πως στο δεύτερο παρατηρεῖται ἀπομάκρυνση ενός μορίου μονομεροῦς κάθε φορά. Ἀντίθετα στο πρῶτο παρατηρεῖται προσθήκη ενός μορίου κάθε φορά. Ὁ αλυσωτὸς ἀποπολυμερισμὸς ἀκολουθεῖ τὸν μηχανισμό ἐλευθέρων ριζῶν, με τὶς φάσεις ἐνάρξεως, προόδου καὶ τερματισμοῦ.
- Διάσπαση/Θρυμματισμὸς τῆς αλυσίδας ἢ τυχαῖος ἀποπολυμερισμὸς
Στο μηχανισμό αὐτὸ παρατηρεῖται πως τὰ πολυμερῆ που δὲν υφίστανται πολυμερισμὸ, ἀποδομοῦνται σε μικρότερα τμήματα ἀπὸ τὴν ἀρχικὴ αλυσίδα. Δηλαδή ἔχει ἐπέλθει

θρυμματισμός. Συνήθως σε θρυμματισμό οδηγεί ο αποπολυμερισμός από θερμότητα και τη ακτινοβολία, ο χημικός και μηχανικός αποπολυμερισμός.

Οι μηχανισμοί αυτοί αναπαριστούνται ευκρινέστερα στο διάγραμμα που ακολουθεί[23]:



Φωτογραφία 19: Μεταβολή βαθμού πολυμερισμού κατά τους δύο διαφορετικούς μηχανισμούς αποικοδόμησης των πολυμερών. [23]

όπου P_n ο βαθμός πολυμερισμού του πολυμερούς και P_{n0} ο βαθμός πολυμερισμού του αρχικού πολυμερούς.

7.2 Φωτόλυση

Το φως του ηλίου προκαλεί σημαντικές άμεσες και έμμεσες χημικές αντιδράσεις, στο περιβάλλον χρήσης των υλικών. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται φωτόλυση[24].

- Άμεσες χημικές διεργασίες
Η υπεριώδη ακτινοβολία απορροφάται από τις χημικές ουσίες απευθείας.
- Έμμεσες χημικές διεργασίες
Η υπεριώδη ακτινοβολία αντιδρά με ένα ενδιάμεσο που διεγείρεται ή το παράγει

Η φωτόλυση προκαλείται από την απορρόφηση φωτονίων από το πολυμερές. Η ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στην επιφάνεια της γής χαρακτηρίζεται από μήκη κύματος που βρίσκονται στο εύρος 295 έως 2500nm. Ωστόσο το εύρος που αποτελεί την υψηλότερη ενέργεια φιλτράρεται από τη στρατόσφαιρα και δέν φτάνει στην επιφάνει της γής[25]. Θα ενδιέφερε το μήκος κύματος αυτό μόνο σε διαστημικές εφαρμογές. Το φάσμα που επηρεάζει την φωτόλυση των πολυμερών στην επιφάνεια της γής είναι κυρίως αυτό με μήκος κύματος από 250 έως 500 nm. Αυτό αντιστοιχεί στην υπεριώδη ακτινοβολία, UV, ορατό φως, VIS. Τα μήκη κύματος αυτά

έχουν την απαραίτητη ενέργεια ώστε να οδηγήσουν στη διάσπαση των ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ άνθρακα με άνθρακα, άνθρακα με οξυγόνο ή υδρογόνο και του οξυγόνου με οξυγόνο. Συνεπώς όταν τα πολυμερή που εκτίθενται στα παραπάνω μήκη κύματος διεγείρονται και υφίστανται θραύση επιλεκτικών δεσμών(άμεσες), ανακατατάξεις(άμεσες) ή διαμοριακές αντιδράσεις(έμμεσες).[23] Ακόμα μειώνεται το μοριακό βάρος και προκαλείται φυσικά επιδείνωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Το αποτέλεσμα είναι να αχρηστεύονται τα πολυμερή σε κάποιο χρόνο, με εξέλιξη η οποία είναι δύσκολο να προβλεφθεί χρονικά.[25] Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως η φωτόλυση είναι μη αναστρέψιμη φθορά.

Σημαντικοί παράγοντες της φωτόλυσης ενός πολυμερούς είναι οι εξής[23][25]:

- Ύπαρξη χρωμοφόρων ομάδων
- Εσωτερικές ακαθαρσίες στο υλικό όπως υδροπεροξειδίο, καρβονύλιο, ακόρεστοι δεσμοί, συμπλέγματα μεταφοράς φορτίου με οξυγόνο, κ.ο.κ
- Ελεύθερος όγκος
- Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης
- Κρυσταλλικότητα

Η φωτόλυση των πολυμερών ξεκινά από την εξωτερική επιφάνεια και διεισδύει σταδιακά στο εσωτερικό του υλικού.[25] Κατα τη διαδικασία αυτή παράγονται ελεύθερες ρίζες και/ή ιόντα, τα οποία στη συνέχεια οδηγούν σε σχάση και διασταυρώσεις πλέματος. Ακόμα εμφανίζεται οξειδωση, αφού η έκθεση στο φως και κατ'επέκταση στην ακτινοβολία γίνεται σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις παρουσία οξυγόνου[23]. Η παρουσία οξυγόνου μεταβάλλει την ευαισθησία του υλικού στην αποδόμηση και η διαδικασία ονομάζεται φωτοοξειδωση. Η φωτοοξειδωση προχωράει στο υλικό είτε μέσω άμεσης αντίδρασης απλού οξυγόνου με το υπόστρωμα είτε με τη παραγωγή ριζών και την αντίδραση με το οξυγόνο να ακολουθεί.[25] Η αυξημένη θερμοκρασία και υγρασία επιδρά ενισχυτικά στη διαδικασία της φωτόλυσης.

7.3 Φωτόλυση στις εποξικές ρητίνες

Οι εποξικές ρητίνες είναι σε σημαντικό βαθμό ευαίσθητες στο υπεριώδες φως και φωτοαποδομούνται σε μεγάλο βαθμό. Ο μηχανισμός της αποδόμησης τους εξαρτάται από τη χημική τους δομή, καθώς η ρητίνη μπορεί να βρεθεί σε μία μεγάλη ποικιλία χημικών συνθέσεων[26].

Ο κύριος μηχανισμός φωτόλυσης που επιδρά στις εποξικές ρητίνες είναι ο θρυματισμός της μακροαλυσίδας και το κιτρίνισμα του χρώματος, το οποίο οφείλεται στο σχηματισμό μίας δομής μεθιδίου κινόνης[26].

Το φαινόμενο της φωτόλυσης στην εποξική ρητίνη ξεκινά με την αφαίρεση του υδρογόνου στο δευτερεύον άτομο άνθρακα που βρίσκεται στη θέση του αιθερικού δεσμού. Το αποτέλεσμα είναι να σχηματιστούν μυρμηκικά φαινύλια. Η αφαίρεση του υδρογόνου στο πρωτεύον άνθρακα της ισοπροπυλιδενικής ομάδας λαμβάνεται υπόψιν και το αποτέλεσμα είναι τα προϊόντα της φωτόλυσης να είναι κυρίως ακετοφαινόλες. Ακόμα η απώλεια ρίζας μεθυλίου του ισοπροπυλιδενίου έχει ληφθεί ως ενδεχόμενο[26].

Οι εποξικές ρητίνες έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στη βιομηχανία με προσθήκη αντιγηραντικών ουσιών είτε ύστερα από μελέτη σε αναλογία αμίνης ως προστατευτικό κάλυμα. Ο διγλυκιδυλαιθέρας των διφαινολών-A (DGEBA E51) εποξικών ρητινών είναι ένα παράδειγμα που έχει λειτουργήσει σε εφαρμογές, όπως σε προστατευτικά επιχρίσματα, προσκολλήσεις υλικών και στην ηλεκτρονική μηχανική. Επιπρόσθετα η εισαγωγή της χαμηλής μοριακής πολυαμιδικής ρητίνης LMPAR 651 σε εποξική ρητίνη βελτιώνει όχι μόνο το αντιγηραντικό αποτέλεσμα , αλλά και την υδροφοβία της επικάλυψης ελαττώνοντας αποδόμησης.[27]

7.4 Προστασία από τη φωτόλυση

Για την προστασία των πολυμερών από την ακτινοβολία χρησιμοποιούνται πολλοί τρόποι. Διαχωρίζονται στους εξής[23][25]:

- UV σταθεροποιητές
Οι σταθεροποιητές είναι ουσίες που απορροφούν την ακτινοβολία και τη μετατρέπουν σε αβλαφή μορφή ενέργειας, ώστε να προστατέψουν το πολυμερές. Τέτοιες κατασταλτικές ουσίες είναι οι ενώσεις του νικελίου, οι οποίες απενεργοποιούν τα μόρια που έχουν διεγερθεί πριν το σχηματισμό ελεύθερων ριζών.
- Διάφορα οργανικά και ανόργανα πιγμέντα.
Συγκεκριμένα, τα παραπάνω συμβάλουν στην απορρόφηση της ακτινοβολίας σε κάποιο ποσοστό στα μήκη κύματος του ορατού και υπεριώδους.
- Διαχωριστικά φωτός
- Αποσβεστήρες διεργεμένης κατάστασης
- Αποσυνθέτες υπεροξειδίου
- Καθαριστές ριζών

Πολλοί τρόποι που επιλέγονται για τη προστασία από το φαινόμενο της φωτόλυσης λειτουργούν σαν συνδυασμός ενός ή περισσότερων εκ των παραπάνω. Ωστόσο αρκετά αποτελεσματικοί είναι ιδιαίτερα οι αποσβεστήρες διεργεμένης κατάστασης, αποσυνθέτες υπεροξειδίου και οι καθαριστές ριζών[25]. Δίνεται τεράστια έμφαση στη προστασία των υλικών από τη ακτινοβολία και παρατηρείται έντονη ερευνητική δραστηριότητα στο τομέα αυτό. Είναι σημαντικό να προβλεφθεί και να αποτραπεί το φαινόμενο της φωτόλυσης.

Μέρος II

Πειραματικό μέρος

Κεφάλαιο 8 Περιγραφή του πειράματος

Στη διάρκεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας κατασκευάστηκαν δοκίμια απο μόνο ρητίνη και δοκίμια με ρητίνη ως μήτρα και τριοξείδιο του αλουμινίου ή διοξείδιο του τιτανίου ή ανθρακικό ασβέστιο ως πληρωτικό μέσο. Τα δοκίμια της σκέτης ρητίνης και τα δοκίμια ρητίνης με πληρωτικό μέσο την αλουμίνα μετρήθηκαν την έβδομη μέρα και δειγματολογικά ορισμένες μέρες κατα τη διάρκεια στερεοποίησης τους μέχρι την έβδομη ημέρα. Ο σκοπός των παραπάνω μετρήσεων ήταν η προσπάθεια να εξακριβωθεί με τη πειραματική μέθοδο η ενδεχόμενη αλλαγή λόγω του πολυμερισμού με αύξηση ή μείωση των διηλεκτρικών χαρακτηριστικών τους, δηλαδή των μεγεθών του κ' και του $\tan\delta$ (Βλέπε Κεφ.2) , σε υψηλές – τηλεπικοινωνιακές συχνότητες. (1MHz - 1GHz)

Επιπρόσθετα κατασκευάστηκαν σειρές των εξής δοκιμών ταυτόχρονα και ετεροχρονισμένα:

- Απλής ρητίνης
- Με μήτρα τη ρητίνη και πληρωτικό μέσο το τριοξείδιο του αλουμινίου
- Με μήτρα τη ρητίνη και πληρωτικό μέσο το διοξείδιο της τιτανίας
- Με μήτρα τη ρητίνη και πληρωτικό μέσο το ανθρακικό ασβέστιο

Με τον τρόπο αυτό θα ήταν δυνατό να αντιληφθεί κάποιος με τη πειραματική μέθοδο την ύπαρξη ή μη της απόκλισης των αποτελεσμάτων αναφορικά με τα διηλεκτρικά χαρακτηριστικά στις τηλεπικοινωνιακές συχνότητες, η οποία θα οφείλεται στους περιβαλλοντικούς παράγοντες και πως εκείνοι επιδρούν στη διαδικασία πολυμερισμού των κατασκευασμένων σύνθετων υλικών.

Τέλος θα περιγραφούν τα διηλεκτρικά χαρακτηριστικά στις τηλεπικοινωνιακές συχνότητες των δοκιμών και πως εκείνα διαφοροποιούνται με βάση την ύπαρξη κάποιου πληρωτικού μέσου και ποιού ή όχι και με ποιόν τρόπο. Τα δοκίμια που κατασκευάστηκαν με μόνο τη ρητίνη θα αποτελούν στην αναφορά των πειραματικών μετρήσεων.

Είναι σημαντικό να τονιστεί πως καθόλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας και παραγωγής των δοκιμών ακολουθήθηκε η ίδια μέθοδος για την κατασκευή, ο ίδιος χώρος κατασκευής, καταβλήθηκε κάθε δυνατή προσπάθεια για τη προφύλαξη των δοκιμών απο ενδεχόμενους περιβαλλοντικούς ρύπους, διαδικασία μέτρησης. Ο σκοπός αυτού έγκειται στην επιθυμία για ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων που προστίθενται στη μελέτη απο τις μικροδιαφορές που ενδεχομένως υπεισέρχονται στην κατασκευαστική διαδικασία λαο τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των δοκιμών.

Κεφάλαιο 9 Η πειραματική διαδικασία

9.1 Υλικά της πειραματικής διαδικασίας

Στη συγκεκριμένη ενότητα παρατίθενται τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά του υλικού της μήτρας που είναι η εποξική ρητίνη και των πληρωτικών μέσων τριοξείδιο του αλουμινίου, ανθρακικό ασβέστιο ή διοξείδιο του τιτανίου που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος.

9.1.1 Η εποξειδική ρητίνη

Για τη κατασκευή της μήτρας από ρητίνη χρησιμοποιήθηκε η εποξειδική ρητίνη Eroxol 2847 της εταιρίας Neotex. Η ρητίνη παρασκευάστηκε έπειτα από την πρόσμιξη των δύο συστατικών της, τα οποία βρίσκονται σε υγρή μορφή. Η κατά βάρος αναλογία ανάμιξης των δύο συστατικών ήταν 100 A : 58 B

όπου το συστατικό A:αποτελεί τη καθαρή ρητίνη και το συστατικό B τον σκληρυντή. Οι δύο αυτές ουσίες προκαλούν τη διαδικασία του πολυμερισμού και προκαλούν στερεοποίηση του μείγματος.

Τα τεχνικά χαρακτηριστικά της ρητίνης ακολουθούν, σύμφωνα με τη κατασκευάστρια εταιρία:

Εποξειδική ρητίνη Eroxol 2847 Τεχνικά χαρακτηριστικά	
Μορφή μείγματος:	διαφανές, ελαφρά πορτοκαλί
Δοσολογία κατά βάρος:	100 A : 58 B
Πυκνότητα:	1.09 g/ cm ³
Χρόνος σκλήρυνσης στους 25°C	3 ώρες περίπου
Χρόνος πλήρους σκλήρυνσης:	7 ημέρες
Αντοχή σε κάμψη (DIN 53452):	80 N/mm ²
Αντοχή σε εφελκυσμό (DIN 53452):	38 N/mm ²
Αντοχή σε θλίψη (DIN 53452):	82 N/mm ²

9.1.2 Πληρωτικά μέσα

Σαν πληρωτικό- ενισχυτικό μέσο του προς κατασκευή σύνθετου υλικού χρησιμοποιήθηκε το τριοξείδιο του αλουμινίου ή το διοξείδιο του τιτανίου ή το ανθρακικό ασβέστιο. Οι περιεκτικότητες των πληρωτικών μέσων στα δοκίμια ήταν 5% κατά βάρος σε όλα τα δοκίμια. Ωστόσο είναι σημαντικό να αναφερθεί μία διακύμανση της τάξεως $\pm (0.1 - 0.9)\%$ η οποία παρατηρήθηκε κατά τη μέτρηση των ποσοτήτων στο ζυγό ακριβείας

10.1.2.1 Το τριοξείδιο του αλουμινίου Al_2O_3

Το τριοξείδιο του αλουμινίου Al_2O_3 με μορφή πορώδης πούδρας. Η εταιρείας παραγωγής της είναι η MERCK και τα τεχνικά χαρακτηριστικά του οξειδίου ακολουθούν, σύμφωνα με τη κατασκευάστρια εταιρία:

Τριοξείδιο του αλουμινίου Al_2O_3 Τεχνικά χαρακτηριστικά	
Μοριακή μάζα	101,96
Μέγεθος κόκκων	63-200 μm
CAS number	1344-28-1
Περιεκτικότητα σε νερό	0,2% max
PH	6,8 – 7,8
Βαθμός ενεργότητας	1

9.1.2.2 Το ανθρακικό ασβέστιο $CaCO_3$

Τριοξείδιο του αλουμινίου $CaCO_3$ Τεχνικά χαρακτηριστικά	
Μοριακή μάζα	100.09 g/mol
CAS αριθμός	312 08
Περιεκτικότητα σε νερό	1.7%
PH	9.5 - 10.5
Βαθμός ενεργότητας	1
Σημείο τήξεως	825 °C
Μαζική πυκνότητα	300 - 1400 kg / m ³

9.1.2.3 Το διοξείδιο του τιτανίου ή TiO_2

Τριοξείδιο του αλουμινίου TiO_2 Τεχνικά χαρακτηριστικά	
Μοριακή μάζα	79,87 g / mol
Μέγεθος κόκκων	200 – 500 μ m
CAS αριθμός	13463-67-7
Επίπεδο ποιότητας	MQ300
Περιεκτικότητα σε νερό	0.5%
PH	7 - 8
Βαθμός ενεργότητας	1
Σημείο βρασμού	2900 ° C σε 1013 Pa
Σημείο τήξεως	1855 ° C
Πυκνότητα μάζας	850 kg / m ³
Απώλεια βάρους κατά την ξήρανση 105 ° C, 3 ώρες	$\leq 0,5\%$

9.2 Τα καλούπια

Τα καλούπια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κυλινδρικά με λεία επιφάνει στο εσωτερικό και εξωτερικό. Η διάμετρος ήταν 5,5 εκατοστά, το ύψος 3 χιλιοστά και είχαν εντελώς επίπεδες πλευρές. Το υλικό κατασκευής του ήταν το τετραφθοροαιθυλένιο (Εμπορική ονομασία: Teflon) ή το πολυβινυλοχλωρίδιο(Εμπορική ονομασία: PVC). Η διαφορά μεταξύ των δύο υλικών δεν επιφέρει κάποιο σφάλμα στη πειραματική διαδικασία. Ωστόσο υπήρχε διαφορά μεταξύ της ευκολίας αφαίρεσης του δοκιμίου μεταξύ του πολυβινυλοχλωρίδιο και του τετραφθοροαιθυλενίου, δεδομένου πως το δεύτερο είναι εξαιρετικά αδρανές υλικό και η αφαίρεση του δοκιμίου ήταν ελαφρά ευκολότερη.

Το κυλινδρικό καλούπι φαίνεται στη παρακάτω φωτογραφία:



Φωτογραφία 20: Κυλινδρικό καλούπι. (Το συγκεκριμένο κατασκευασμένο από PCV)

Το κάθε κυλινδρικό καλούπι τοποθετήθηκε σε ένα τετράγωνο κομμάτι γυαλιού διαστάσεων 6,5 x 6.5 cm και χρησιμοποιήθηκαν μεταλλικοί συνδετήρες στις τέσσερις πλευρές του γυαλιού για να μην υπάρξει διαρροή του μείγματος κάτω από το δακτύλιο και εκτός του καλουπιού.

Το τελικό καλούπι που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στη παρακάτω φωτογραφία



Φωτογραφία 22: Καλούπια που χρησιμοποιήθηκαν για τη κατασκευή των δοκιμών

Κεφάλαιο 10 Διαδικασία προετοιμασίας και παραγωγής δοκιμίων

Η προετοιμασία που υπήρξε για τη καλύτερη οργάνωση του χώρου, χρόνου και των υλικών με σκοπό τη τυποποιημένη διαδικασία παραγωγής όλων των δοκιμίων με τον ίδιο ακριβώς τρόπο περιλάμβανε τα εξής βήματα.

1. Καθαρισμός των βάσεων από γυαλί με ακετόνη και προσοχή να μην έχουν παραμείνει προγενέστεροι ρύποι.
2. Καθορισμός θέσης των βάσεων με τα εξής χαρακτηριστικά:
 - I. Οριζόντια θέση βάσης .
 - II. Ο χώρος χύτευσης των καλουπιών να είναι στο ίδιο σημείο όπου θα αφεθούν για 7 μέρες.
 - III. Να υπάρχει κάλυψη όσο το δυνατόν περισσότερο ώστε να μην απορροφηθεί ή επικαθήσει σκόνη στα δοκίμια.
 - IV. Εκτεθειμένα στο περιβάλλον και όχι αεροστεγώς κλεισμένα. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε όμοια διαδικασία φύλαξης σε όλα τα δοκίμια και φαίνεται στη φωτογραφία που ακολουθεί:



Φωτογραφία 23: Διαδικασία φύλαξης των παραγόμενων δοκιμίων

3. Υπολογισμός των γραμμαρίων της ποσότητας της ρητίνης που θα χρειαστεί για τη κατασκευή των δοκιμίων και της ποσότητας του εκάστοτε πληρωτικού υλικού. Συγκεκριμένα ανάλογα με τη ποσότητα των δοκιμίων που απαιτούνται να είναι προυπολογισμένες οι ποσότητες Α και Β ή της ποσότητας του πληρωτικού μέσου. σε περίπτωση που τα δοκίμια εμπεριέχουν πληρωτικό μέσο.

4. Καθαρά σκεύη ανάδευσης. Τόσο της σπάτουλας, όσο και του δοχείου όπου θα γίνει η ανάδευση. Είναι απαραίτητο οποιοδήποτε σκέυος χρησιμοποιηθεί για τη τοποθέτηση του υλικού Α ή Β ή του πληρωτικού μέσου, τη ανάδευση ή τοποθέτηση του μείγματος να είναι απόλυτα στεγνά, χωρίς ρύπους ή επικαθήσεις σκόνης.
5. Υπολογισμός αναμενόμενου χρόνου κατασκευής και διαθέσιμου χρόνου. Ο διαθέσιμος χρόνος είναι σημαντικός, ώστε να κατασκευαστούν με το απαραίτητο χρονοδιάγραμμα η κάθε σειρά δοκιμών που έχει προγραμματιστεί και να τηρηθεί ο χρόνος και η μεθοδολογία αντίστοιχα στη κατασκευή όλων των δοκιμών. Ο σκοπός είναι η τήρηση μίας σταθεράς παραγωγικής διαδικασίας για την αποφυγή σφαλμάτων ή έλλειψη χρόνου κατα τη διάρκεια των σταδίων της κατασκευής.

Κατασκευή δοκιμών των δοκιμών απλής ρητίνης

1. Προσθήκη της ποσότητας Α στο δοχείο ανάδευσης.
2. Προσθήκη της ποσότητας Β στο δοχείο ανάδευσης και ανάδευση για λίγη ώρα(1-2μιν) μέχρι να παρατηρηθεί η διαδικασία της σκλήρυνσης, δηλαδή μία θολότητα στο χρώμα. Χρειάζεται προσοχή να μην δημιουργηθούν φυσαλίδες.
3. Χύτευση της ρητίνης στις μήτρες.
4. Καθαρισμός του δοχείου και της σπατουλας με ακετόνη.

Κατασκευή δοκιμών με πληρωτικά υλικά - Fillers

5. Προσθήκη της ποσότητας Α στο δοχείο ανάδευσης.
6. Υπολογισμός στη ζυγαριά ακριβείας της ποσότητας του πληρωτικού υλικού.
7. Προσθήκη του πληρωτικού υλικού στο δοχείο με τη ποσότητα Α.
8. Ανάδευση μέχρι τη επίτευξη ομογενούς μείγματος όσο είναι δυνατόν.
9. Βαθμονομήθηκε σε μηδενική τιμή ο ζυγός ή υπολογισμός της έξτρα ποσότητας του υλικού στο συνολικό βάρος του δοκιμίου.
10. Χύτευση της ποσότητας Β στο δοχείο ανάδευσης και ανάδευση για λίγη ώρα(1-2μιν) μέχρι να παρατηρηθεί η διαδικασία της σκλήρυνσης, δηλαδή μία θολότητα στο χρώμα. Απαιτείται προσοχή να μην δημιουργηθούν φυσαλίδες.
Στη περίπτωση του διοξειδίου του τιτανίου το υλικό συνήθως κάνει συσσωματώματα. Για το λόγο αυτό υπήρξε επιπλέον επεξεργασία συγκριτικά με την αλουμίνα και το ανθρακικό ασβέστιο. Συγκρικριμένα το υλικό αλέθηκε όσο το δυνατόν καλύτερα στο γουδί που φαίνεται στη φωτογραφία που ακολουθεί:



Φωτογραφία 24: Το σκεύος λείανσης κονιάματος που χρησιμοποιήθηκε στη περίπτωση της τιτανίας.

11. Ύστερα η τιτανία θερμάνθηκε για 45 λεπτά για να απομακρυνθεί η υγρασία στους 150°C στο φούρνο απο την εταιρία nabertherm που φαίνεται στη φωτογραφία που ακολουθεί:



Φωτογραφία 25: Ο φούρνος απο την εταιρία nabertherm που χρησιμοποιήθηκε στη περίπτωση της τιτανίας.

12. Προσθήκη της ρητίνης με τα μικροσωματίδια στα καλούπια.
13. Καθαρισμός του δοχείου και της σπατουλας με ακετόνη.

Αφαίρεση των δοκιμίων από τις μήτρες

1. Τα δοκίμια ακουμπήθηκαν μόνο από τις πλαϊνές επιφάνειες.
2. Τοποθετήθηκαν τα δοκίμια στη μέγγενη.
3. Με τη βοήθεια του κοπιδιού αφαιρέθηκαν τα δοκίμια απο τη γυάλινη βάση.
4. Με στρέψεις απομακρύνθηκαν τα δοκίμια απο τα κυλινδικά καλούπια τεφλόν ή pvc.
5. Ακολουθεί η τοποθέτηση των δοκιμίων σε αεροστεγή φάκελο και ονομάτιση του φακέλου με το δοκίμιο του περιέχει, και αρίθμηση του δοκιμίου.

Χρονολογική κατασκευή των δοκιμίων

Δοκίμια Α:

- Απλή ρητίνη: 29/09/2020
- Ρητίνη με πληρωτικό μέσο την αλουμίνα: 01/10/2020

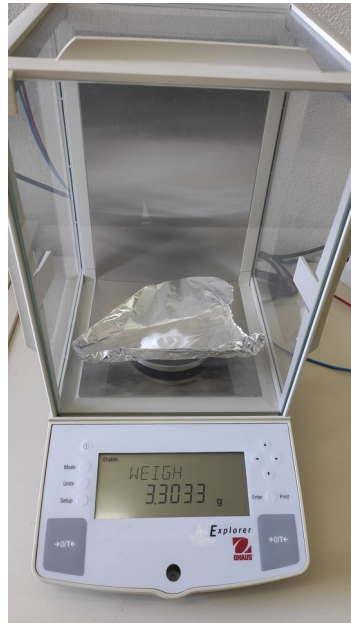
Δοκίμια Β:

- Όλα τα δοκίμια κατασκευάστηκαν την ίδια ημέρα: 12/10/2020

Κεφάλαιο 11 Όργανα μετρήσεων των δοκιμίων

11.1 Ζυγός

Για τη διαδικασία της μέτρησής των ποσοτήτων Α, Β και των πληρωτικών μέσων χρησιμοποιήθηκε ζυγός ακριβείας της σειράς explorer της εταιρίας ohaus. Ο συγκεκριμένος ζυγός είναι υψηλής ακρίβειας, έγινε βαθμονόμηση σύμφωνα με τις οδηγίες και φαίνεται στη φωτογραφία που ακολουθεί.



Φωτογραφία 26: Ζυγός ακριβείας απο την εταιρία Ohaus.

11.2 Παχύμετρο

Η τιμή του πάχους στα σημεία του εκάστοτε δοκιμίου μετρήθηκε με μικρόμετρο ακριβείας απο την εταιρία Mitutoyo φαίνεται στη φωτογραφία που ακολουθεί:



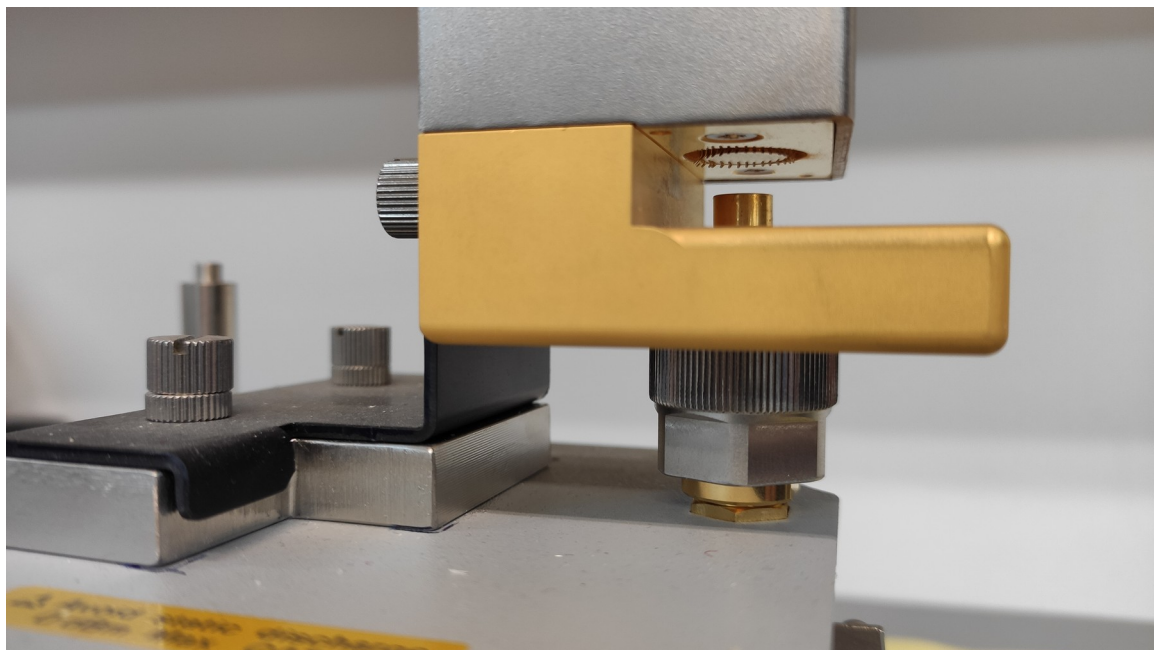
Φωτογραφία 27: Παχύμετρο ακριβείας απο την εταιρία Mitutoyo.

11.3 Γέφυρα LCR ραδιοσυχνότητων

Για το φάσμα συχνοτήτων 1MHz έως 1GHz χρησιμοποιήθηκε η υψηλής ακριβείας γέφυρα LCR ραδιοσυχνότητων Agilent 4287A σε συνδυασμό με διάταξη ηλεκτροδίων για μετρήσεις σε στερεά μονωτικά Agilent 16453A, με ενεργό επιφάνεια $0,3 \text{ cm}^2$. Η διάταξη της συγκεκριμένης γέφυρας φαίνεται στις ακόλουθες φωτογραφίες.



Φωτογραφία 28: Διάταξη γέφυρας LCR ραδιοσυχνότητων



Φωτογραφία 29: Γέφυρα LCR ραδιοσυχνότητων

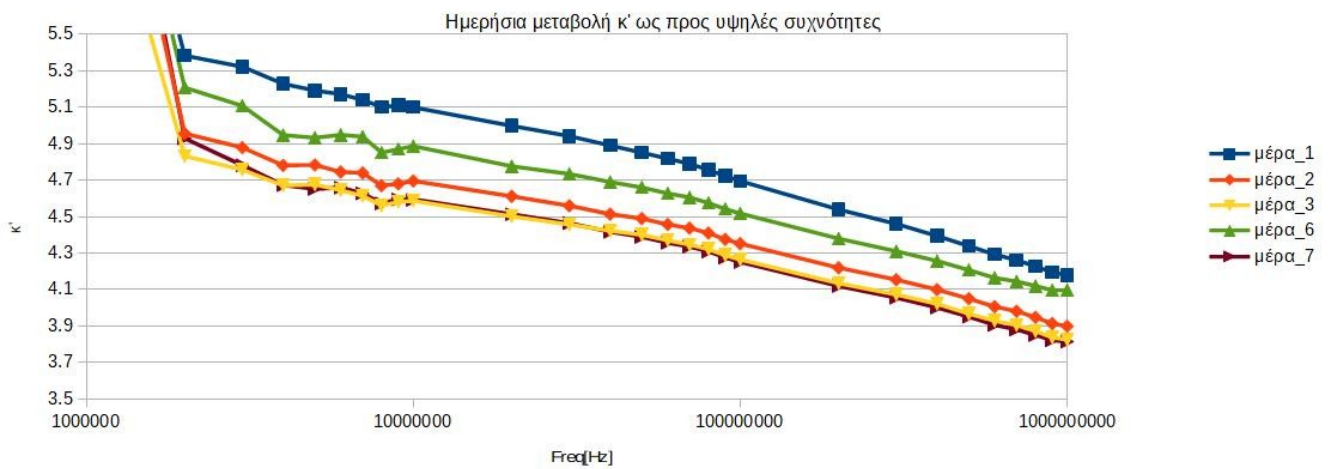
Κεφάλαιο 12 Μετρήσεις και σχολιασμοί

12.1 Ημερήσιες μετρήσεις των δοκιμών A

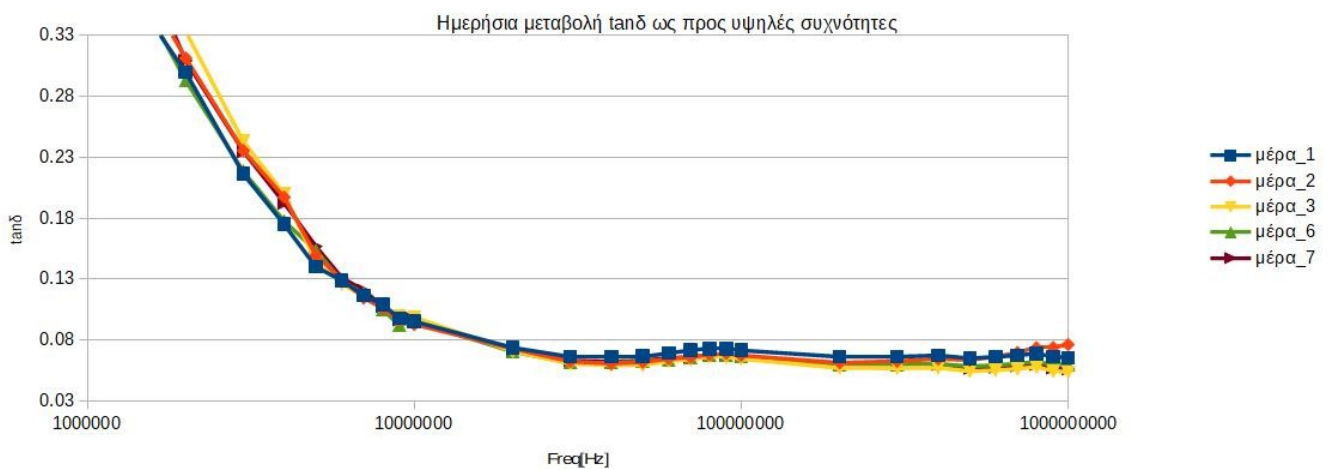
Τα δοκίμια A αποτελούνται από τα δοκίμια S4 και A5.9. Το δοκίμιο S4 αποτελείται από μόνο ρητίνη, ενώ το δοκίμιο A5.9 αποτελείται από ρητίνη ως μήτρα και πληρωτικό μέσο το τριοξείδιο του αλουμινίου με ποσοστό πρόσμιξης 5% κατά βάρος. Τα διηλεκτρικά μεγέθη με τα οποία χαρακτηρίστηκαν είναι το μέγεθος κ' και η εφαπτομένη απωλειών $\tan\delta$ σε συνάρτηση των υψηλών συχνοτήτων τηλεπικοινωνιακών εφαρμογών. Τα αποτελέσματα ακολουθούν παρακάτω στα αντίστοιχα διαγράμματα.

12.1.1 Δοκίμιο S4 – Καθαρή ρητίνη

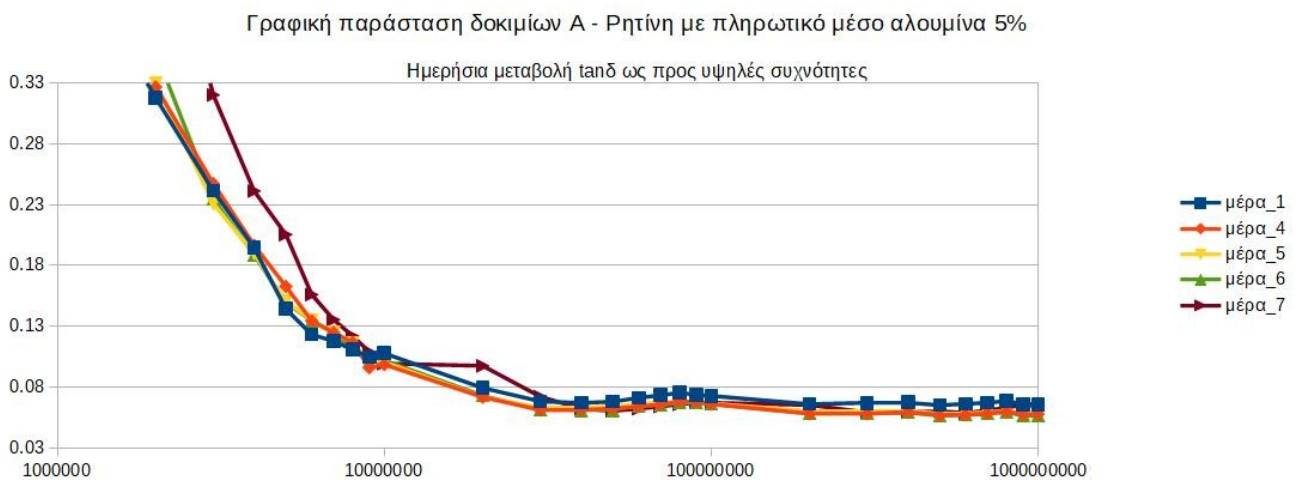
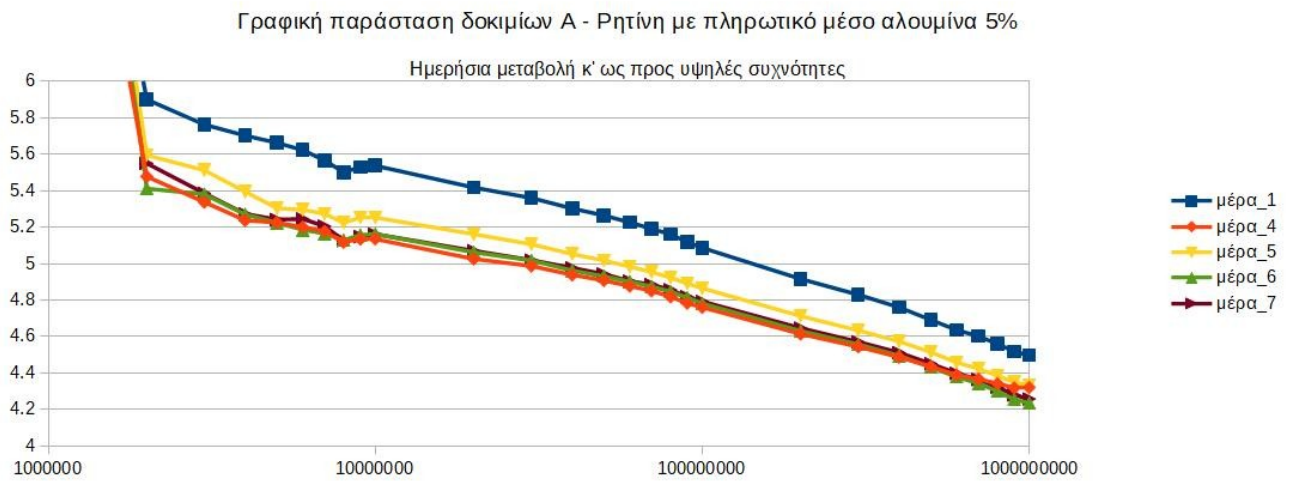
Γραφική παράσταση δοκιμών A - Απλή ρητίνη



Γραφική παράσταση δοκιμών A - Απλή ρητίνη

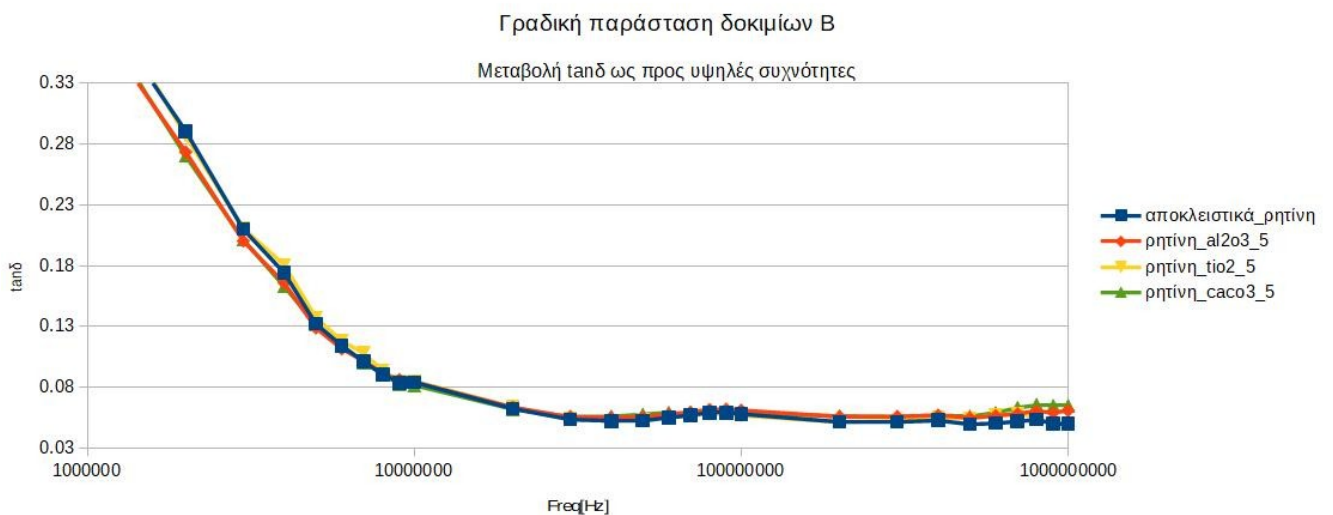
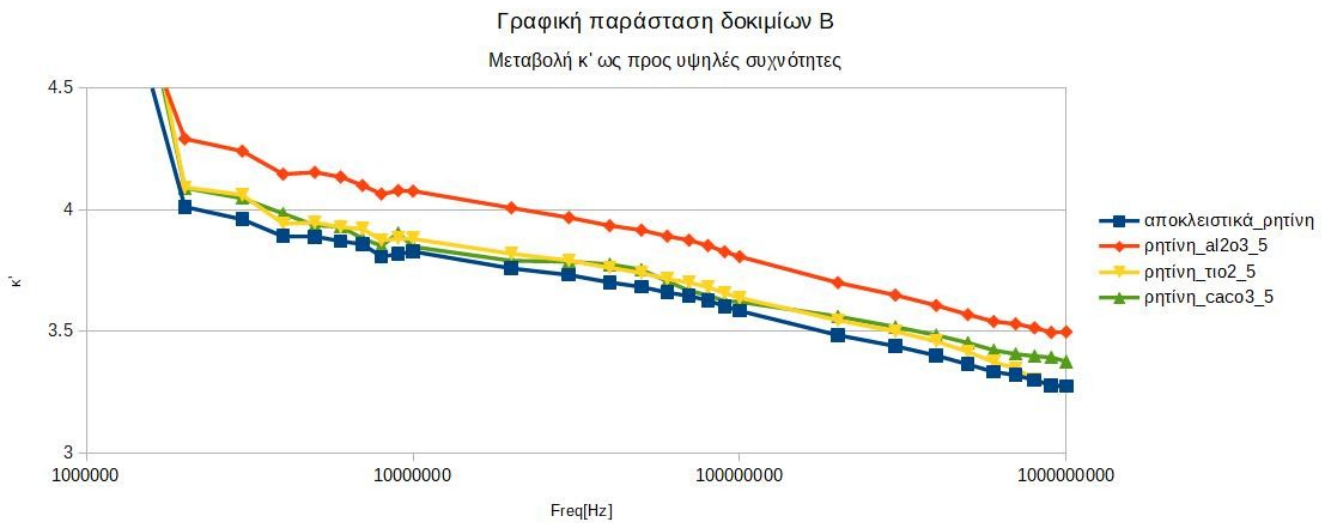


12.1.2 Δοκίμιο A5.9 – Ρητίνη με πρόσμιξη τριοξειδίου του αλουμινίου με ποσοστό 5% κατά βάρος



12.2 Εβδομαδιαίες μετρήσεις των δοκιμών Β

Τα δοκίμια Β αποτελούνται απο δοκίμια με μόνο ρητίνη, ρητίνη ως μήτρα και με πρόσμιξη τριοξειδίου του αλουμινίου με ποσοστό 5% κατά βάρος, ρητίνη ως μήτρα και με πρόσμιξη διοξειδίου του τιτανίου με ποσοστό 5% κατά βάρος ή ρητίνη ως μήτρα και με πρόσμιξη ανθρακικού ασβεστίου με ποσοστό 5% κατά βάρος. Τα δοκίμια κατασκευάστηκαν ταυτόχρονα την ίδια ημέρα και μετρήθηκαν επίσης όλα ταυτόχρονα ύστερα απο 7 ημέρες όπου ολοκληρώθηκε η διαδικασία πολυμερισμού και στερεοποίησης του. Σύμφωνα με τις οδηγίες της κατασκευάστρια εταιρίας της ρητίνης. Τα διηλεκτρικά μεγέθη με τα οποία χαρακτηρίστηκαν είναι το μέγεθος κ' και η εφαπτομένη απωλειών $\tan\delta$ σε συνάρτηση των υψηλών συχνοτήτων τηλεπικοινωνιακών εφαρμογών. Τα αποτελέσματα ακολουθούν στα παρακάτω αντίστοιχα διαγράμματα.



Κεφάλαιο 13 Συμπεράσματα

Δοκίμια Α

Με τη επεξεργασία των αποτελεσμάτων και τα διαθέσιμα διαγράμματα κ' και tanδ ως προς τις υψηλές συχνότητες υπάρχει η δυνατότητα σχολιασμού των διηλεκτρικών χαρακτηριστικών του δοκιμίου απλής ρητίνης και εκείνου της ρητίνης με πληρωτικό μέσο την αλουμίνα. Ο σχολιασμός αναφέρεται στη ενδεχόμενη αλλαγή των χαρακτηριστικών του κάθε δοκιμίου ξεχωριστά κατά τη διάρκεια της πρώτης εβδομάδα απο τη στιγμή παρασκευής τους, όπου σύμφωνα με τη κατασκευάστρια εταιρία ολοκληρώνεται η διαδικασία πολυμερισμού και στερεοποίησης της ρητίνης. Μία διαδικασία που απαιτεί περίοδο 7 ημερών. Μετά απο παρατήρηση των γραφικών παραστάσεων σχολιάζεται σχετικά με τα δοκίμια το εξής:

- Απλή ρητίνη: Η διηλεκτρική σταθερά κ' γενικά μειώνεται με το πέρας των ημερών μέχρι την ολοκλήρωση της στερεοποίησης και πολυμερισμού την έβδομη ημέρα. Η τάξη μεγέθους της διαφοράς Δκ' γαι δεδομένη συχνότητα είναι κοντά στη μία μονάδα. Ωστόσο οι ενδιάμεσες μέρες απο τη πρώτη(1) και την έβδομη(7) ημέρα φαίνεται να μην υπακούουν πλήρως στον παραπάνω σχολιασμό. Ενδεχομένως επειδή κατά τη περίοδο του πολυμερισμού παράγονται αέρια στον όγκο της ρητίνης τα οποία εσωκλείονται και αποδίδονται προς το περιβάλλον με αργή διαδικασία. Επίσης ενδέχεται να επιδρά η σχετική υγρασία στο χώρο των μετρήσεων ιδιαίτερα λόγω της μεγάλης ικανότητας απορρόφησης της απο τα σωματίδια του τριοξειδίου του αλουμινίου. Τέλος στο δοκίμιο επικάθισε ενδεχομένως σκόνη, λόγω του γεγονότος ότι τις δύο πρώτες μέρες, ύστερα απο την αφαίρεση του, φυλάχτηκε σε ανοιχτό χώρο. Ύστερα τα δοκίμια φυλάσσονταν σε κλειστό προστατευμένο χώρο. Όσον αναφορά την εφαπτομένη απωλειών tanδ δεν παρατηρείται ασφαλής διαφορά που να παράγει ασφαλές συμπέρασμα, συμπεριλαμβανομένων των πιθανών σφαλμάτων.
- Ρητίνη με πληρωτικό μέσο αλουμίνα 5% κατά βάρος: Η διηλεκτρική σταθερά κ' φαίνεται να αυξάνεται με το πέρας των ημερών, όμοια όπως στο δοκίμιο αναφοράς καθαρής ρητίνης. Ωστόσο υπάρχει και στη περίπτωση αυτή η παρατήρηση των ενδιάμεσων μετρήσεων που υποστηρίζουν το παραπάνω σχολιασμό. Τα δοκίμια φυλάχτηκαν σε αεροστεγές χώρο, πράγμα που κάνει αμφίβολη την ύπαρξη σκόνης η έντονων ρύπων στην επιφάνεια των δοκιμίων. Όσων αναφορά την εφαπτομένη απωλειών tanδ δεν παρατηρείται ασφαλής διαφορά που να παράγει ασφαλές συμπέρασμα, συμπεριλαμβανομένων των πιθανών σφαλμάτων.

Δοκίμια Β

Ύστερα απο παρατήση των αποτελεσμάτων και των γραφικών παραστάσεων είναι ασφαλές να θεωρηθεί πως η προσθήκη του πληρωτικού μέσου στη μήτρα ρητίνης σε ποσοστό 5% κατά βάρος αυξάνει τη διηλεκτρική σταθερά κ' σε σύγκριση με τα δοκίμια αναφορά, τα οποία περιείχαν αποκλειστικά καθαρή ρητίνη. Αυτό γίνεται ιδιαίτερα ασθητό για τη ρητίνη με πληρωτικό μέσο το τριοξείδιο του αλουμινίου σε όλες τις συχνότητες. Ακόμα η εφαπτομένη απωλειών $\tan\delta$ στα δοκίμια με το αλουμίνιο εμφανίζεται σε συχνότητες κοντά στο 1MHz-100MHz αισθητή μείωση και στα 100MHz – 1GHz μία αύξηση σχετικά με την ρητίνη αναφοράς. Ωστόσο η διαφορά θεωρείται μικρή για να είναι ασφαλές συμπέρασμα δεδομένων των πιθανών σφαλμάτων που θεωρητικά υπάρχουν τόσο στα πλαίσια κατασκευής των δοκιμίων, όσο και στη διαδικασία μέτρησης. Τα δοκίμια με πληρωτικό μέσο 5% κατά βάρος με ανθρακικό ασβέστιο ή διοξείδιο του τιτανίου φαίνεται να έχουν παρόμοια διηλεκτρικά χαρακτηριστικά, δηλαδή του $\tan\delta$ και του κ'. Προκύπτει ελαφρά αυξημένο το μέγεθος κ' και ελαφρά αυξημένη η εφαπτομένη απωλειών $\tan\delta$ σε σύγκριση με την αναφορά, η οποία είναι τα δοκίμια καθαρής ρητίνης. Όμως η διαφορά αυτή βρίσκεται σε μικρή τάξη μεγέθους για να χαρακτηριστεί ως κάτι συστηματικό, δεδομένου των επερχόμενων σφαλμάτων. Άλλωστε η προσθήκη των πληρωτικών μέσω της τιτανίας και του ανθρακικού ασβεστίου προσφέρουν σημαντική διαφορά στις μηχανικές και φυσικές ιδιότητες των δοκιμίων, κάτι το οποίο δεν είναι το αντικείμενο μελέτης της συγκεκριμένης εργασίας.

Σχολιασμός σφαλμάτων: Είναι σημαντικό να αναφερθεί πώς στα δοκίμια εγκλωβίστηκαν κάποιες φυσαλίδες αέρα. Ακόμα κατα τη διαδικασία παραγωγής η κατανομή των πληρωτικών μέσων δέν ήταν ομοιόμορφη κατά μήκος του υλικού. Συγκεκριμένα στο κατώτερο μέρος των δοκιμίων τα πληρωτικά μέσα ήταν πίο συγκεντρωμένα σε σύγκριση με την επιφάνεια τους, λόγω βαρυτικής τους. Επιπρόσθετα, ενδεχομένως η αναλογία των ποσοτήτων Α και Β σε κάθε δοκίμιο ξεχωριστά να μίν τηρήθηκε αυστηρά. Ο λόγος του παραπάνω είναι πως κατασκευάστηκαν περισσότερα του ενός δοκίμια και η ποσότητα παράχθηκε συνολικά και ύστερα τοποθετήθηκε στα καλούπια. Είναι πιθανό να μίν τηρήθηκε η αναλογία Α:100 Β:58 σε κάθε δοκίμιο ξεχωριστά, παρόλο που τηρήθηκε στην αρχική συνολική παραγωγή της ποσότητας της ρητίνης με μεγάλη ακρίβεια. Είναι σημαντικό να σχολιαστεί πως η ανάδευση ήταν χειροκίνητη. Εν τέλει είναι άξιο αναφορά πως τα προαναφερθέντα σφάλματα περιορίζονται στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, δεδομένου πως η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε αυστηρά κατα τη παραγωγή όλων των δοκιμίων. Οπότε είναι ασφαλές να διατυπωθεί η άποψη πως η συμβολή των διαφοροποιήσεων στους τελικούς υπολογισμούς των μετρήσεων είναι σχετικά μικρός, όπως και τα σφάλματα των μετρητικών οργάνων.

Κεφάλαιο 14 Περαιτέρω διερεύνηση

Σε μελλονικό χρόνο θα ήταν χρήσιμο να επαναληφθεί το πείραμα με ακριβέστερες διαδικασίες και μεγαλύτερη συλλογή δοκιμίων. Συγκεκριμένα για να εξακριβωθεί η διαφοροποίηση των διηλεκτρικών χαρακτηριστικών ενός δοκιμίου κατά τη διάρκεια των επτά πρώτων ημερών, όπου λαμβάνει χώρα η διαδικασία πολυμερισμού και στερεοποίησης θα πρέπει να ληφθούν κάποια επιπρόσθετα μέτρα για το ακριβή και ασφαλή σχολιασμό. Θα ήταν αναγκαίο να πραγματοποιηθεί ακριβέστερη διαδικασία κατανομής διασποράς του πληρωτικού υλικού στη μήτρα. Ίσως το λουτρό υπερήχων να βοηθούσε μέχρι κάποιο βαθμό. Ακόμα θα πρέπει το πείραμα της χύτευσης να πραγματοποιηθεί εν κενώ και τα δοκίμια να αφαιρεθούν από το καλούπι με έναν ομαλό τρόπο που να τα αποκολλά από τις βάσεις, ώστε να μειωθεί η πιθανότητα μηχανικής καταπόνησης και παραγωγής ρηγματώσεων. Αυτό συμβάλει στη μείωση των ανομοιογενειών και κατ'επέκταση σφαλμάτων μέτρησης στη γέφυρα υψηλών συχνοτήτων. Τέλος ένα μεγάλο πλήθος δοκιμίων θα οδηγούσε σε ένα ασφαλέςτερο συμπέρασμα.

Είναι σημαντικό να μελετηθεί ταυτόχρονα με οποιοδήποτε μελλονικό, παρόμοιο πείραμα η κρυσταλλική δομή του υλικού ώστε να παρατηρηθεί κατά πόσο το υλικό με το πληρωτικό μέσο έχει διατηρήσει τα βασικά χαρακτηριστικά του και πώς αυτό έχει ή όχι επιδράσει τις φυσικοχημικές και μηχανικές του ιδιότητες.

Βιβλιογραφία

- [1]. J. Daintith, “Biographical Encyclopedia of Scientists” CRC Press, 1994.
- [2] I. Ρουμελιώτης, I. Τσαλαμέγκας, “Ηλεκτρομαγνητικά πεδία, Τόμος Β” , Εκδόσεις Τσιόλα, 2016
- [3] Huan, T. D., Boggs, S., Teyssedre, G., Laurent, C., Cakmak, M., Kumar, S., & Ramprasad, R. (2016). Advanced polymeric dielectrics for high energy density applications. *Progress in Materials Science*, 83, 236–269.
- [4] Holtzhausen, J.P. High Voltage Insulators, IDC Technologies. Retrieved February 16, 2009.
- [5] Κ. Θ. Δέρβος, “Μονωτικά υλικά υψηλών τάσεων”, ΕΜΠ, Αθήνα, 2006
- [6] I. Α. Μέργος, “Διηλεκτρικά υλικά και περιβάλλον”, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2007
- [7] Μ. Δ. Αθανασοπούλου, “Διηλεκτρικές ιδιότητες υλικών ”, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2012
- [8] Campo, E. A. (2008). 1 - Polymeric Materials and Properties. In E. A. B. T.-S. of P. M. Campo (Ed.), *Plastics Design Library* (pp. 1–39). William Andrew Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-081551551-7.50003-6>
- [9] Campo, E. A. (2008). 4 - Electrical Properties of Polymeric Materials. In E. A. B. T.-S. of P. M. Campo (Ed.), *Plastics Design Library* (pp. 141–173). William Andrew Publishing.
- [10] Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχ. Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Πολυμερή & Σύνθετα Υλικά - OnLine Υλικό Διδασκαλίας, Εισαγωγή στην Επιστήμη και Τεχνολογία των Πολυμερών
- [11] Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα επιστήμης και τεχνολογίας υλικών, Γ. Πετεκίδης, Υλικό Διδασκαλίας μαθήματος: Υλικά ΙΙ: Πολυμερή-Κολλοειδή
- [12] Εθνικό και καποδιστριακό πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα χημείας, Νίκος Χατζηρησιτίδης Μαίνος Πιτσικάλης, Ερμής ιατρού, , Υλικό διδασκαλίας μαθήματος: Βιομηχανική χημεία – πολυμερή, Αθήνα 2008
- [13] Κ.Θ. Δέρβος, Π. Βασιλείου, “Εισαγωγή στα υλικά”, Σημειώσεις 2ου Εξαμήνου Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, Αθήνα, 2012
- [14] Mineral Gallery ιστότοπος: <http://www.galleries.com>
- [15] Πανεπιστήμιο Πατρών, Τμήμα χημικών μηχανικών, Εργαστήριο Φαινομένων μεταφοράς και φυσικοχημικής υδροδυναμικής, Κρυσταλλική ανάπτυξη ανθρακικού ασβεστίου σε πορώδες μέσο παρουσία ελαικής φάσης, Σοφία Γιάχο, Διπλωματική εργασία, Πάτρα 2017
- [16] Διαδικτυακή σελίδα: <https://www.researchgate.net/>
- [17] Διαδικτυακή σελίδα: <https://stonenews.eu/>
- [18] Διαδικτυακή σελίδα: http://195.134.76.37/chemicals/chem_Al2O3.htm
- [19] Διαδικτυακή σελίδα: <https://www.ahellas.com/el-gr/appliances/aluminium-products-appliances>
- [20] Πρόγραμμα προσέγγισης του Ινστιτούτου Ορυκτολογίας του Hudson: <https://www.mindat.org/>
- [21] Διαδικτυακή σελίδα: https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/bitstream/handle/123456789/38949/stamataki_synthesis.pdf?sequence=1
- [22] John Emsley (2001). «Titanium». *Nature's building blocks: an A - Z guide to the elements*. Oxford, New York: Oxford University Press

[23] Σταματάκη Αθηνά – Αικατερίνη, ‘Σύνθεση και χαρακτηρισμός συμπολυεστέρων με βάση το αδιπικό οξύ, το γλυκολικό οξύ και την προπυλενογλυκόλη’, Διπλωματική εργασία, ΣΧΜ ΕΜΠ, Αθήνα 2014

[24] Διαδικτυακή σελίδα: http://www.chemistry.uoc.gr/xhm405/6-Xhmikes%20Diergasies%20Ydrosfaira%203_2019.pdf

[25] Yousif, E., & Haddad, R. (2013). Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *SpringerPlus*, 2, 398. <https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-398> (<https://springerplus.springeropen.com/articles/10.1186/2193-1801-2-398>)

[26] Mailhot-Jensen, B., Therias, S., Ouahioune, M., & Gardette, J.-L. (2005). Study of the degradation of an epoxy/amine resin. Part 1: Photo- and thermo-chemical mechanisms. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206, 575–584. <https://doi.org/10.1002/macp.200400395>

[27] Peng, X. (2018). Effect of Curing Agents on the Photodegradation of Epoxy Coatings investigated by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *International Journal of Electrochemical Science*, 13, 8944–8952. <https://doi.org/10.20964/2018.09.42>