



Πανεπιστήμιο Αιγαίου

**Τμήμα Μηχανικών Σχεδίασης Προϊόντων & Συστημάτων
Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης:**

«Σχεδίαση Διαδραστικών & Βιομηχανικών Προϊόντων & Συστημάτων»

Διπλωματική Εργασία

**«Μηχανική συμπεριφορά σύνθετων υλικών
ενισχυμένων με νανοσωλήνες άνθρακα»**

ΝΙΚΟΛΟΠΟΥΛΟΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ

Επιβλέπων: Παπανίκος Παρασκευάς

Σύρος 2007

*Αφιερώνεται στους γονείς μου
Δημήτρη και Πηνελόπη*

Ευχαριστίες

Η εκπόνηση αυτής της διπλωματικής δεν θα ήταν δυνατό να πραγματοποιηθεί δίχως την υποστήριξη, κατανόηση και βοήθεια μιας ομάδας ανθρώπων.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Παρασκευά Παπανίκο για την άριστη συνεργασία μαζί του, διότι χωρίς την συμβολή του αυτή η διπλωματική αυτή δεν θα είχε πραγματοποιηθεί. Θέλω να τον ευχαριστήσω για την καθοδήγηση του σε σημαντικά κομμάτια της διπλωματικής, τις πολύτιμες γνώσεις που μου μετέδωσε αλλά και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε.

Ευχαριστώ θερμά τον κ. Χρήστο Τράπαλη για τη δυνατότητα που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα της εργασίας, αλλά και την βοήθειά του για την ολοκλήρωση των κεφαλαίων 1 και 2.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω και όλους τους διδάσκοντες του μεταπτυχιακού προγράμματος για τις πολύτιμες γνώσεις που μου μετέδωσαν.

Ευχαριστώ εκ βάθους καρδιάς την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την αμέριστη υποστήριξη και συμπαράσταση που μου έδειξαν κατά την διάρκεια της εκπόνησης αυτής της εργασίας.

Πρόλογος

Από την πρώτη παρατήρησή τους, σχεδόν δύο δεκαετίες πριν, από τον Iijima [1] το 1991, οι νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon-NanoTubes, CNTs) έγιναν το επίκεντρο της επιστημονικής έρευνας. Πολλοί ερευνητές έχουν αναφερθεί από τότε στις αξιοπρόσεκτες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες αυτής της νέας μορφής άνθρακα. Με μοναδικές ηλεκτρονικές ιδιότητες, με θερμική αγωγιμότητα υψηλότερη από το διαμάντι, και μηχανικές ιδιότητες που υπερβαίνουν οποιοδήποτε κατασκευαστικό υλικό, οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν ιδανική βάση για τη δημιουργία νέων υλικών συστημάτων. Ειδικότερα, οι εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες τους που συνδυάζονται με τη χαμηλή πυκνότητά τους, καθιστούν τους νανοσωλήνες ως μοναδικό υλικό ενίσχυσης των σύνθετων υλικών. Η δυνατότητες των νανوسύνθετων υλικών που ενισχύονται με τους νανοσωλήνες άνθρακα και παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή σε εφελκυσμό και υψηλό μέτρο ελαστικότητας αντιπροσωπεύουν μια τεράστια ευκαιρία για την εφαρμογή νέων υλικών στο 21^ο αιώνα.

Σκοπός της εργασίας

Για να γίνει δυνατή η αξιόπιστη χρήση των σύνθετων υλικών που ενισχύονται με τους νανοσωλήνες άνθρακα σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλές μηχανικές ιδιότητες των δομικών στοιχείων, είναι απαραίτητο, αρχικά, να διερευνηθεί η μηχανική τους συμπεριφορά όταν καταπονούνται από μηχανικά φορτία. Στην εργασία αυτή αναπτύσσεται μία μεθοδολογία για την πρόβλεψη της μηχανικής συμπεριφοράς σύνθετων υλικών ενισχυμένων με νανοσωλήνες άνθρακα. Αρχικά αναπτύσσεται ένα μοντέλο, χρησιμοποιώντας την μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων και βασικές αρχές της μηχανικής των υλικών, για να υπολογιστούν τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και οι δυσκαμψίες δοκών (ισοδύναμων δοκών) που έχουν την ίδια μηχανική συμπεριφορά με τους νανοσωλήνες σε εφελκυστικά, καμπτικά και στρεπτικά φορτία. Χρησιμοποιώντας τις ισοδύναμες δοκούς, είναι δυνατός ο προσδιορισμός της μηχανικής συμπεριφοράς δομικών στοιχείων σύνθετων υλικών. Τυπικές τέτοιες συμπεριφορές απλών δομικών στοιχείων εξετάζονται στην εργασία αυτή και εξάγονται συμπεράσματα για την βέλτιστη ενίσχυση με νανοσωλήνες άνθρακα.

Δομή της εργασίας

Η εργασία χωρίζεται σε έξι κεφάλαια. Το πρώτο κεφάλαιο αποτελεί μία εισαγωγή στους νανοσωλήνες άνθρακα και στις εφαρμογές τους, ενώ στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με τις θεωρητικές και πειραματικές μελέτες που αφορούν τόσο τους νανοσωλήνες όσο και τα νανο-σύνθετα υλικά. Οι λεπτομέρειες της μοντελοποίησης παρουσιάζονται στο τρίτο κεφάλαιο, ενώ τα αποτελέσματα της ανάλυσης των νανοσωλήνων περιγράφονται στο τέταρτο κεφάλαιο. Η μελέτη της συμπεριφοράς των σύνθετων υλικών ενισχυμένων με νανοσωλήνες παρουσιάζεται στο πέμπτο κεφάλαιο. Τέλος, τα γενικά συμπεράσματα της εργασίας καθώς και ορισμένες προτάσεις για μελλοντική έρευνα παρουσιάζονται στο έκτο κεφάλαιο.

Πίνακας Περιεχομένων

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	6
1.1. Μια συνοπτική ιστορία των φουλερενίων και των νανοσωλήνων άνθρακα	6
1.2. Από τα φουλερένια στους νανοσωλήνες άνθρακα.....	8
1.3. Δομή των νανοσωλήνων άνθρακα.....	9
1.4. Ιδιότητες νανοσωλήνων	13
1.5. Εφαρμογές των νανοσωλήνων	17
1.5.1. Αποθήκευση ενέργειας	17
1.5.2. Μοριακά ηλεκτρονικά (molecular electronics) με CNTs	18
1.6. Σύνθετα υλικά	19
1.6.1. Κατηγορίες των σύνθετων υλικών	21
1.6.2. Πλεονεκτήματα των σύνθετων υλικών	22
1.7. Οι νανοσωλήνες ως υλικό ενίσχυσης σύνθετων πολυμερών.	22
1.7.1. Μηχανικές ιδιότητες	24
1.7.2. Θερμικές ιδιότητες.....	26
1.7.3. Ηλεκτρικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες.....	26
1.7.4. Οπτικές και φωτοβολταϊκές ιδιότητες	27
1.7.5. Άριστες υδροφοβικές ιδιότητες	27
1.7.6. Εφαρμογές.....	28
2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	30
2.1. Μηχανικές ιδιότητες των νανοσωλήνων	31
2.2. Μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων πολυμερών με νανοσωλήνες.....	33
2.3. Αύξηση της διασποράς των CNTs στις πολυμερείς μήτρες.....	34
2.3.1. Φυσική ανάμιξη.....	35
2.3.2. Κανονικός πολυμερισμός.....	36
2.3.3. Chemical functionalization	36
2.4. Ευθυγράμμιση των CNTs στην πολυμερή μήτρα	37
2.4.1. «Πρώιμη» ευθυγράμμιση.....	37
2.4.2. Ευθυγράμμιση με χρήση δυναμικού πεδίου	38
2.4.3. Ευθυγράμμιση με χρήση μαγνητικού πεδίου	38
2.4.4. Ευθυγράμμιση με Electrospinning	39
2.4.5. Ευθυγράμμιση με υγρούς κρυστάλλους	40
2.5. Μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια νανοσωλήνα-μήτρας.....	41
3. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΩΝ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ	42
3.1. Η Μέθοδος των Πεπερασμένων Στοιχείων	42
3.2. Γεωμετρία νανοσωλήνων.....	44
3.2.1. Τύποι στοιχείων	45
3.2.3. Μοντελοποίηση νανοσωλήνα	46
3.3. Ιδιότητες των δεσμών-δοκών.....	53
3.3. Φορτίσεις και συνοριακές συνθήκες.....	57
3.3.1. Εφελκυσμός.....	58
3.3.2. Κάμψη.....	59
3.3.3. Στρέψη	59

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ	62
4.1. Επίδραση του μήκους των νανοσωλήνων	62
4.2. Προσδιορισμός ισοδύναμης δοκού	67
4.2.1. Συμπαγής ισοδύναμη δοκός	70
4.2.2. Κοίλη ισοδύναμη δοκός	72
4.2.3. Αριθμητικά αποτελέσματα.....	73
4.2.4. Σύγκριση με τη βιβλιογραφία	76
5. ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ	79
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	84
Βιβλιογραφία.....	85

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι μεταξύ των καταπληκτικών αντικειμένων τα οποία η επιστήμη δημιουργεί μερικές φορές τυχαία, αλλά που είναι πιθανόν να επηρεάσουν σημαντικά το τεχνολογικό τοπίο του αιώνα μας. Η κοινωνία μας πρόκειται να επηρεαστεί σημαντικά από τις εφαρμογές που θα βασίζονται στους νανοσωλήνες άνθρακα, ακριβώς όπως η τεχνολογία βασισμένη στη σιλικόνη, η οποία ακόμα και σήμερα διαμορφώνει την κοινωνία. Ο κόσμος ονειρεύεται ήδη διαστημικούς ανελκυστήρες, υδρογόνο-τροφοδοτημένα οχήματα, τεχνητούς μύες και άλλα τα οποία θα μπορέσουν να πραγματοποιηθούν από την αναδυόμενη επιστήμη των νανοσωλήνων άνθρακα. Φυσικά, τίποτα δεν είναι απόλυτα βέβαιο ακόμα. Είμαστε ακόμα στο στάδιο των πιθανοτήτων και της δυνατότητας. Το πρόσφατο παράδειγμα των μορίων φουλερενίων (fullerenes), που σχετίζονται άμεσα με τους νανοσωλήνες, αποδεικνύεται από το γεγονός ότι η ανακάλυψή τους το 1985 επιβράβευσε με Νόμπελ τους εφευρέτες τους, αποδεικνύει την σημαντικότητα της ανακάλυψής τους, αν και είναι λίγες οι σχετικές εφαρμογές τους στην αγορά. Στην περίπτωση όμως των νανοσωλήνων άνθρακα οι προσδοκίες είναι υψηλές. Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να μας βοηθήσουν να εκπληρώσουμε την προσδοκία μας για σταθερή τεχνολογική πρόοδο με στόχο την καλύτερη ποιότητα ζωής [2].

1.1. Μια συνοπτική ιστορία των φουλερενίων και των νανοσωλήνων άνθρακα

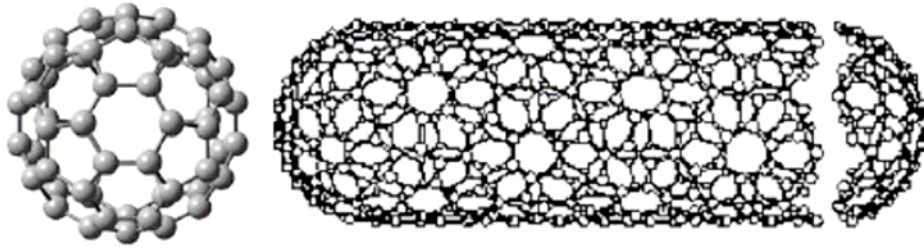
Το 1985, ο Kroto (Μ.Βρετανία) και οι Heath, Brien, Curl, Smalley (ΗΠΑ) [3] ανακάλυψαν πως όταν εξαερώνεται ο γραφίτης υπό την επίδραση μιας δέσμης laser μέσα σε ρεύμα ηλίου δημιουργούνται μόρια, αρκετά σταθερά, που αποτελούνται από έναν μεγάλο (32-90) αριθμό ατόμων άνθρακα. Το σταθερότερο μόριο ήταν το C_{60} το οποίο παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.1 [4]. Το μόριο αυτό αποτελείται από ένα σφαιρικό συγκρότημα εξήντα ατόμων άνθρακα. Κάθε μόριο αποτελείται από ομάδες ατόμων άνθρακα που είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους για να σχηματίσουν πενταγωνικούς και εξαγωνικούς γεωμετρικούς σχηματισμούς. Συνολικά ένα μόριο απαρτίζεται από 20 εξάγωνα και 12 πεντάγωνα, τα οποία είναι διαταγμένα ώστε να μην υπάρχουν δύο πεντάγωνα με κοινή πλευρά. Η μοριακή επιφάνεια συνεπώς παρουσιάζει την

συμμετρία μπάλας ποδοσφαίρου. Το υλικό που αποτελείται από μόρια C_{60} είναι γνωστό σαν μπακμινστερφουλερένιο ή buckminster fullerene προς τιμή του αρχιτέκτονα Buckminster Fuller ο οποίος ανακάλυψε το γεωδαιτικό θόλο. Κάθε μόριο του C_{60} είναι απλά ένα μοριακό αντίγραφο ενός τέτοιου θόλου ο οποίος συχνά αναφέρεται ως «buckyball» για συντομία. Ο όρος φουλερένια (fullerene) χρησιμοποιείται για να δηλώσει την κατηγορία υλικών που αποτελούνται από αυτού του είδους τα μόρια .

Τα άτομα άνθρακα στο μπακμινστερφουλερένιο συνδέονται μεταξύ τους με σκοπό να σχηματίσουν αυτό το σφαιρικό μόριο, και σε στερεή κατάσταση οι μονάδες C_{60} σχηματίζουν μια κρυσταλλική δομή και διατάσσονται σε μία εδροκεντρωμένη κυβική συμμετρία. Σαν καθαρά κρυσταλλικό στερεό, το υλικό αυτό είναι ηλεκτρικά μονωτικό. Όμως με την προσθήκη των κατάλληλων προσμίξεων, μπορεί να γίνει πολύ αγωγίμο και ημιαγωγίμο. [5]

Μετά την ανακάλυψη των φουλερενίων, πολλοί χημικοί έστρεψαν το ερευνητικό τους ενδιαφέρον στην χημική ανάλυση αυτών των μορίων ,αλλά η ερευνητική δραστηριότητα έγινε εντονότερη το 1990 όταν οι Kratschmer et al [6] περιγράψανε μια μέθοδο υπολογισμού των μακροσκοπικών ποσοτήτων του C_{60} . Στη συνέχεια πολλοί από τους επιστήμονες που μελετούν πολυμερή υλικά μετατόπισαν την προσοχή τους σε αυτόν τον τομέα. Προσπάθησαν να χρησιμοποιήσουν αυτό το μόριο ως δομική μονάδα για να κατασκευάσουν νέα σύνθετα υλικά με ασυνήθιστες ιδιότητες. Τα ελεύθερα μόρια του «buckyball» ενώνονται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις van der Waals και εξαιτίας αυτής της έλξης, τα μόρια σχηματίζουν κρυστάλλους κυβικού εδροκεντρωμένου πλέγματος, που ονομάστηκαν φουλερίτες. Η απόσταση ανάμεσα στα γειτονικά μόρια «buckyball» του κρυστάλλου είναι 1nm. Ο καθαρός φουλερίτης που αποτελείται μόνο από buckminster fullerene είναι μονωτής.

Αυτά τα νέα μόρια άνθρακα (τα φουλερένια) και οι κρύσταλλοι που δημιουργούν (οι φουλερίτες) είναι η τρίτη μορφή του άνθρακα ή η τρίτη αλλοτροπική μορφή.



Σχήμα 1.1: Ιδανική δομή (α) του C_{60} και (β) ενός SWCNT (μονοφλοϊκού νανοσωλήνα άνθρακα).

Με την σταδιακή μείωση της τιμής και τη διάθεση μεγάλων ποσοτήτων C_{60} , η πρώτη μαζική εφαρμογή των φουλερενίων εμφανίστηκε το 2003 μέσα μια πολύ απροσδόκητη μορφή, όπου σφαίρες μπόουλινγκ είχαν επίστρωση φουλερενίων. Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) (Σχήμα 1.1.β), το μακρομοριακό ανάλογο των φουλερενίων, βρέθηκε από τον Iijima το 1991 [1]. Οι νανοσωλήνες σχηματίζουν σωλήνα διαμέτρου περίπου 1nm και μανδύα από αλληπάλληλα στρώματα εξαγωνικών δικτύων άνθρακα. Οι ιδιότητες τους μηχανικές και ηλεκτρικές είναι σπουδαίες και οφείλονται στη σωληνοειδή τους δομή. Αυτές είναι η μεγάλη αντοχή, το χαμηλό βάρος, η σταθερότητα, η δυσκαμψία, η καλή θερμική αγωγιμότητα, το μεγάλο εμβαδόν επιφανείας και πολλές άλλες χρήσιμες ηλεκτρικές ιδιότητες [7].

1.2. Από τα φουλερένια στους νανοσωλήνες άνθρακα

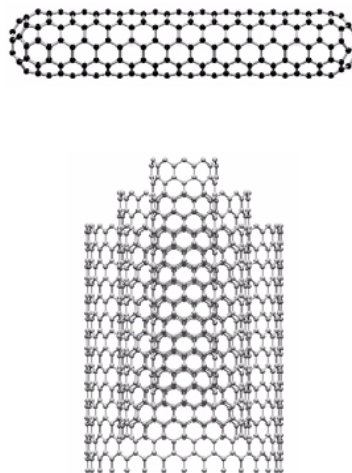
Το 1991 ο Iijima [1] ανακάλυψε ότι η εναπόθεση άνθρακα στην κάθοδο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας κατασκευής φουλερενίων από την αιθάλη, σε ένα τόξο συνεχούς ρεύματος έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία σωλήνων, οι οποίοι έχουν δομή όπως αυτή του γραφίτη. Η ανακάλυψη αυτή έχει δώσει μεγάλη ώθηση στον τομέα της έρευνας των φουλερενίων. Οι νανοσωλήνες περιλαμβάνουν ομόκεντρα φύλλα του γραφίτη, τα οποία στις άκρες τους καλύπτονται από τους ημισφαιρικούς θόλους φουλερενίων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2 [4].

Οι τρόποι παρασκευής των νανοσωλήνων άνθρακα είναι :

- Εξάχνωση ηλεκτροδίων άνθρακα με τη χρήση ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης (electric-arc discharge technique).

- Φωτοδιάσπαση γραφίτη με τη χρήση laser (laser ablation, laser evaporation technique). Ένα κομμάτι άνθρακα εξατμίζεται με ακτινοβολία από laser σε υψηλή θερμοκρασία και αδρανή ατμόσφαιρα. Οι παραγόμενοι σωλήνες έχουν μικρή διασπορά ως προς τη διάμετρο.
- Καταλυτική χημική απόθεση από ατμό (catalytical chemical vapor deposition, CCVD). Αέριες ενώσεις του άνθρακα (συνήθως υδρογονανθράκων ή μονοξειδίου του άνθρακα) διασπώνται καταλυτικά με τη χρήση μεταλλικών καταλυτών (Fe , Co , Ni) υποστηριγμένων σε υποστρώματα οξειδίων μετάλλων ή αιρουμένων στην αέρια φάση.

Τα προϊόντα μπορεί να είναι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες (MWCNTs) ή μονοφλοιϊκοί (SWCNTs) ανάλογα με τις παραμέτρους της μεθόδου (Σχήμα 1.2). Γενικά, ενώ οι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες μπορούν να συντεθούν και χωρίς τη χρήση καταλύτη, οι μονοφλοιϊκοί απαιτούν την παρουσία του. Το μέγεθος μάλιστα των καταλυτικών σωματιδίων καθορίζει και τη διάμετρο του νανοσωλήνα. Θα πρέπει να αναφερθεί ότι υπάρχουν και άλλες μέθοδοι παρασκευής, ωστόσο παραπάνω αναφέρονται οι πιο σημαντικές [2].

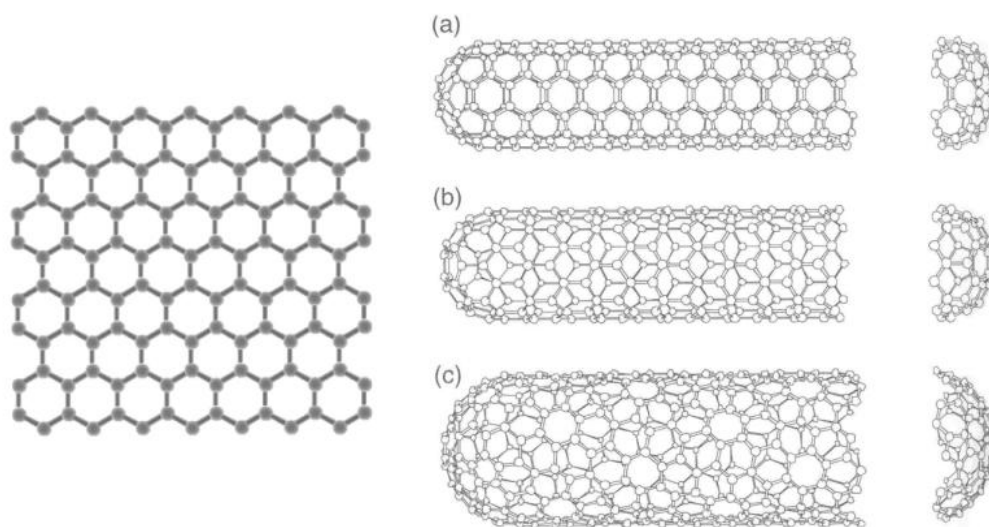


Σχήμα 1.2: Τα είδη των νανοσωλήνων (πάνω ο μονοφλοιϊκός και κάτω ο πολυφλοιϊκός)

1.3. Δομή των νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες μπορεί να θεωρηθεί ότι προκύπτουν από ένα φύλλο γραφίτη, αν αυτό διπλωθεί ώστε τα 2 άκρα του να ενωθούν. Όμως ο τρόπος αναδίπλωσης του φύλλου γραφίτη δεν είναι μοναδικός. Αν η δεξιά πλευρά ενός φύλλου γραφίτη, όπως φαίνεται

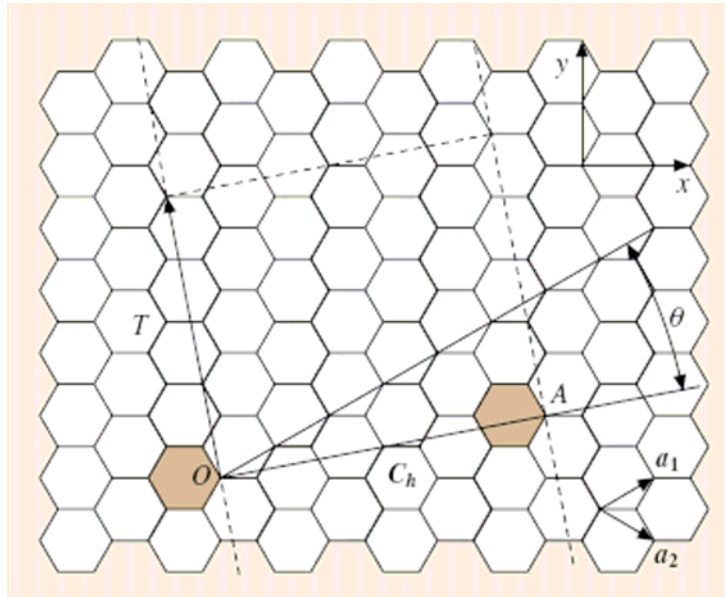
στο παρακάτω Σχήμα 1.3, περιστραφεί κατά την οριζόντια διεύθυνση ώστε να συμπίσει με την δεξιά πλευρά, τότε προκύπτει ο νανοσωλήνας zig-zag (b). Αν περιστραφεί η άνω πλευρά κατά την κάθετη διεύθυνση ώστε να συμπίσει με την κάτω πλευρά, τότε δημιουργείται ο σωλήνας τύπου armchair (a). Αν η περιστροφή γίνεται με οποιοδήποτε άλλο τρόπο, π.χ. με τέτοιο τρόπο ώστε το άνω αριστερό άκρο να ενωθεί με το κάτω δεξιό, τότε σχηματίζεται ο σωλήνας τύπου chiral (c). Όλοι αυτοί τρόποι αναδίπλωσης του φύλλου γραφίτη συνοψίζονται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 1.3: Σχηματισμός νανοσωλήνα ύστερα από δίπλωμα ενός φύλλου γραφίτη και κάλυμμα κάθε άκρου με το μισό ενός μορίου φουλερενίου

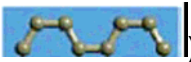
Ανάλογα με τον τρόπο διπλώματος προκύπτει επίσης η ονοματολογία και ο χαρακτηρισμός του νανοσωλήνα. Ο γενικός ορισμός των νανοσωλήνων μπορεί να γίνει μαθηματικά σε σχέση με τη διάμετρο dt και την χειρόμορφη (chiral) γωνία θ [8,9] τα οποία φαίνονται στο Σχήμα 1.4, όπου το χειρόμορφο (chiral) διάνυσμα C_h ορίζεται ως:

$$C_h = na_1 + ma_2$$

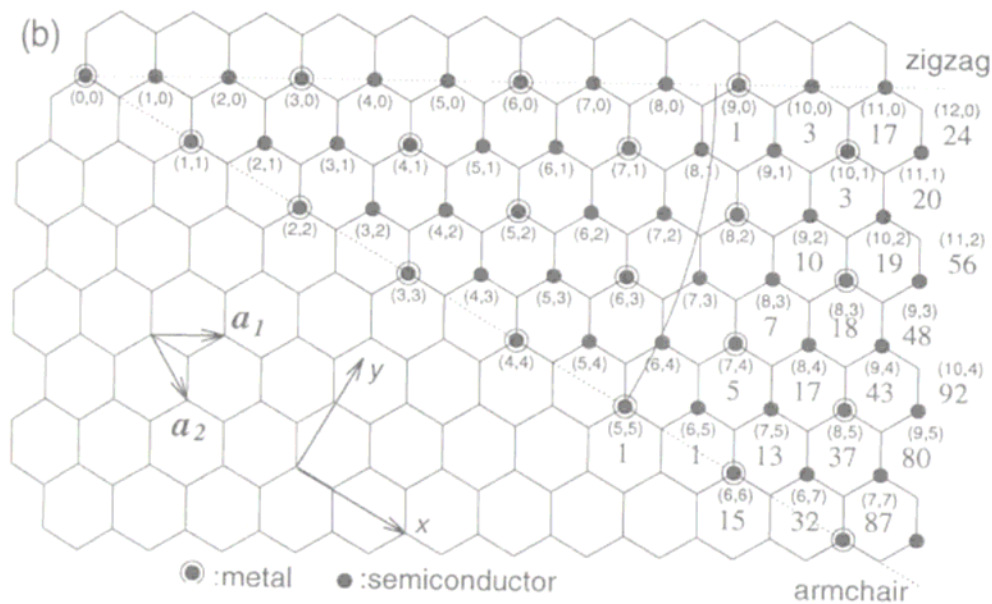


Σχήμα 1.4: Ορισμός χειρόμορφου διανύσματος C_h και γωνίας θ .

Τα μοναδιαία διανύσματα \mathbf{a}_1 και \mathbf{a}_2 καθορίζουν την διεύθυνση, κατά την οποία γίνεται η δίπλωση του φύλλου γραφίτη για τον σχηματισμό του σωλήνα. Το διάνυσμα αυτό συνδέει 2 κρυσταλλογραφικά ισοδύναμες θέσεις O και A στο δισδιάστατο φύλλο γραφίτη.

Όταν η γωνία παίρνει την τιμή $\theta = 0^\circ$, τότε ο νανοσωλήνας ονομάζεται **zig-zag**. Ονομάστηκε έτσι, γιατί κάθετα στον άξονα του σωλήνα τα άτομα του άνθρακα σχηματίζουν μια ζιγκ-ζαγκ γραμμή (). Όταν η γωνία παίρνει την τιμή $\theta = 30^\circ$, τότε παίρνει την ονομασία **armchair**. Η ονομασία αυτή προέρχεται επειδή το μοτίβο (), το οποίο επαναλαμβάνεται κάθετα στον άξονα του σωλήνα, μοιάζει με μπράτσο πολυθρόνας. Για οποιαδήποτε άλλη τιμή της γωνίας οι νανοσωλήνες ονομάζονται **chiral**.

Οι δείκτες n , m αντιπροσωπεύουν το επαναλαμβανόμενο κρυσταλλικό πλέγμα, το οποίο καθορίζει την διάμετρο και την ελικοειδή μορφή κατά μήκος του άξονα του σωλήνα (helicity). Αν $m = 0$, τότε ο νανοσωλήνας $(n,0)$ είναι τύπου *zig-zag*, ενώ για την περίπτωση $m = n$ ο νανοσωλήνας (n,n) είναι τύπου *armchair*. Τέλος, για $n \neq m$ ανήκουν στην κατηγορία των *chiral* νανοσωλήνων.

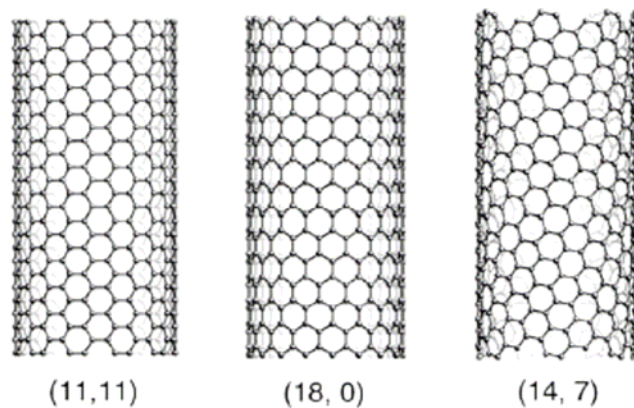


Σχήμα 1.5: Πιθανά διανύσματα νανοσωλήνων όπως ορίζονται από τους δείκτες (n,m) και χαρακτηρισμός τους ως μέταλλα ή ημιαγωγούς

Οι δείκτες αυτοί εκτός από την διάμετρο ορίζουν και τις ηλεκτρονικές ιδιότητες [10] των νανοσωλήνων.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα που ανακάλυψε ο Iijima είχαν εξωτερικές διαμέτρους από 4-30nm και μήκος μέχρι 1 μm . Οι σωλήνες αυτοί αποτελούνται από δύο ή περισσότερους μη συνδεδεμένους κυλίνδρους γραφίτη ομόκεντρα τοποθετημένους. Οι εσωτερικοί σωλήνες είχαν διαμέτρους της τάξης των 2.2 nm . Η ανάλυση διάθλασης ηλεκτρονίων έδειξε ότι ο άξονας κρυστάλλου από τα φύλλα γραφίτη σε μερικούς σωλήνες είχαν μια ελικοειδή στοίχιση σχετικά με τον άξονα των σωλήνων. Αυτού του είδους οι νανοσωλήνες ονομάστηκαν πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα (MWNTs) λόγω της κλίμακας μεγέθους των διαμέτρων τους.

Οι μονοφλοιϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα (SWNTs) δημιουργούνται από ένα ενιαίο φύλλο γραφίτη (Σχήμα 1.5). Οι διαμέτροί τους κυμαίνονται από 0,4 ως 2-3 nm, και το μήκος τους είναι συνήθως της τάξης των μικρόμετρων. Όταν οι νανοσωλήνες ομαδοποιούνται έχουμε τις λεγόμενες συστοιχίες νανοσωλήνων (nanotubes bundles). Αυτές οι μοναδικές δομές οδηγούν σε μοναδικές ιδιότητες: αντοχή μεγαλύτερη από αυτή του χάλυβα και πυκνότητα μικρότερη από αυτή του αλουμινίου.



Σχήμα 1.6: Τύποι νανοσωλήνων (a) (11,11) armchair, (b) (18,0) zig-zag, (c) (14,7) chiral.

Η μετακίνηση των νανοσωλήνων στο χώρο πάνω σε κάποιο υπόστρωμα μπορεί να γίνει με τη χρήση της ακίδας ενός AFM μικροσκοπίου. Αυτή η τεχνική έχει χρησιμοποιηθεί και για άλλους σκοπούς, όπως η μέτρηση της φύσης της αλληλεπίδρασης μεταξύ ενός νανοσωλήνα και του υλικού του υποστρώματος. Τέλος, οι ίδιοι οι νανοσωλήνες έχουν πολύ καλή εφαρμογή σαν ακίδες AFM και STM μικροσκοπίων λόγω των αναλογιών μήκους-διαμέτρου εισχωρώντας στις βαθιές ανωμαλίες των επιφανειών. Δεν σπάνε και όντας εξαιρετικά ελαστικοί αποφεύγονται φαινόμενα προσκόλλησης της ακίδας στο δείγμα [11].

Εκτός από τη μοναδική μικροδομή τους, οι CNTs καταδεικνύουν τις εξαιρετικά χρήσιμες δομικές, ηλεκτρικές, θερμικές, και χημικές ιδιότητες τους και επιτρέπει σε ποικίλα προϊόντα που έχουν κατασκευαστεί από νανοσωλήνες να είναι ελαφρύτερα, ισχυρότερα, φτηνότερα, καθαρότερα, αποδοτικότερα, και ακριβή στη λειτουργία τους.

1.4. Ιδιότητες νανοσωλήνων

Οι νανοσωλήνες είναι εξαιρετικά ανθεκτικοί κατά μήκος του άξονά τους. Η ιδιότητα τους αυτή βρίσκει χρήση στην ενίσχυση άλλων υλικών. Αυτός είναι ένας επιπλέον λόγος που επιζητούμε σύνθεση δεσμών νανοσωλήνων σε μεγάλες ποσότητες. Το μέτρο ελαστικότητας τόσο για πολυφλοιϊκούς όσο και μονοφλοιϊκούς σωλήνες είναι άνω του 1 TPa και μειώνεται καθώς η διάμετρος τους αυξάνει. Φορτίσεις μέχρι και 30 GPa δε καταστρέφουν τη βασική δομή του σωλήνα. Η πυκνότητα τους εξαρτάται από την

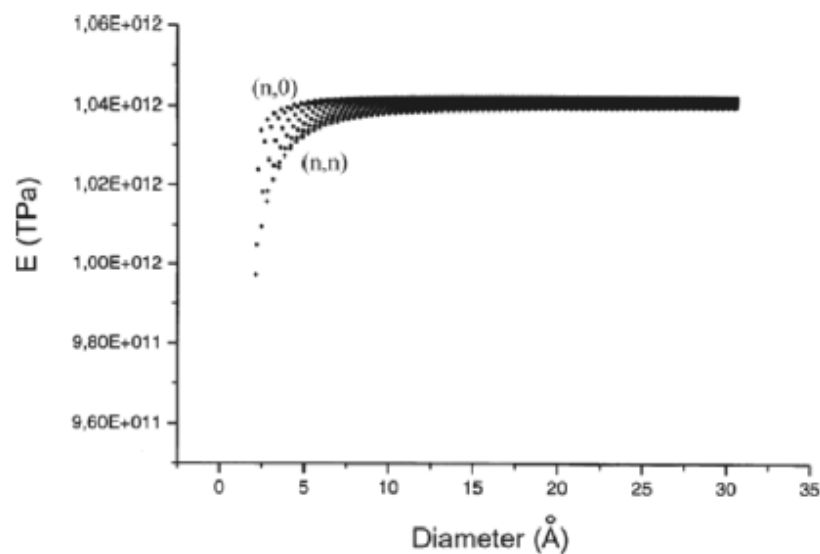
ακριβή δομή τους. Ενδεικτικά, η πυκνότητα ενός zig-zag (17,0) νανοσωλήνα υπολογίζεται $1,34 \text{ gr/cm}^3$.

Στο παρελθόν έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας των νανοσωλήνων όπου ανάλογα με την διαδικασία του κάθε πειράματος ή με την μοντελοποίηση του νανοσωλήνα προκύπτουν διαφορετικές τιμές. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μηχανικές ιδιότητες τόσο των SWCNT όσο και των MWCNT [12].

Πίνακας 1.1. Μηχανικές ιδιότητες νανοσωλήνων

	<i>L/D</i>	Young's modulus (TPa)	<i>A</i> (TPa)	<i>B</i> (TPa)	Proportional strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Proportional strain limit	Elastic strain limit	Maximum strain
Single-walled CNT of (10,10)	4.5	1.043	-2.625	1.211	6.103×10^4	1.369×10^5	1.404×10^5	0.0585	0.231	0.280
	9.1	1.031	-2.522	1.190	6.271×10^4	1.421×10^5	1.485×10^5	0.0594	0.236	0.279
Two-walled CNT of (5,5) and (10,10)	4.5	1.161	-2.543	1.259	7.231×10^4	1.614×10^5	1.624×10^5	0.0627	0.247	0.279
	9.1	1.175	-2.810	1.362	7.287×10^4	1.633×10^5	1.684×10^5	0.0621	0.242	0.281
Three-walled CNT of (5,5), (10,10) and (15,15)	4.5	1.000	-2.358	1.160	6.068×10^4	1.430×10^5	1.434×10^5	0.0605	0.238	0.281
	9.1	0.972	-2.275	1.120	5.645×10^4	1.381×10^5	1.414×10^5	0.0611	0.246	0.282
Four-walled CNT of (5,5), (10,10), (15,15) and (20,20)	4.5	0.932	-2.234	1.103	6.075×10^4	1.343×10^5	1.382×10^5	0.0654	0.235	0.281
	9.1	0.872	-2.132	1.023	5.784×10^4	1.278×10^5	1.327×10^5	0.0633	0.241	0.280

Στο παρακάτω Σχήμα 1.7 αναπαρίσται στο διάγραμμα του μέτρου ελαστικότητας με την διάμετρο του νανοσωλήνα η κατανομή του μέτρου ελαστικότητας τόσο για τους νανοσωλήνες τύπου armchair όσο και zig-zag [13].



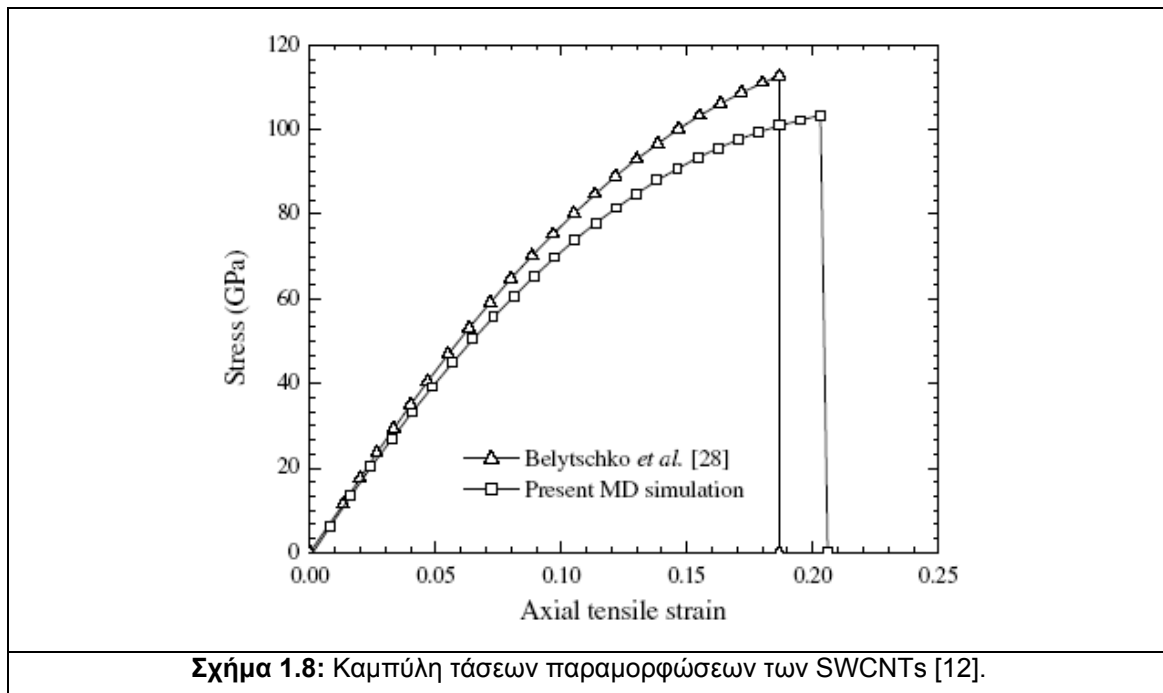
Σχήμα 1.7: Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας σε συνάρτηση με την διάμετρο του νανοσωλήνα.

Στον Πίνακα 1.2 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι βασικές ιδιότητες των νανοσωλήνων σε σχέση με άλλα υλικά [14].

Πίνακας 1.2. Οι βασικές ιδιότητες των νανοσωλήνων σε σχέση με άλλα υλικά.

Υλικό	Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	Παραμόρφωση θραύσης (%)	Εφελκυστική αντοχή (GPa)	Πυκνότητα (g/cm)
SWCNT	1210	4	65.0	1.4
MWCNT	1260	1.5	65.0	1.8
Ίνα άνθρακα	152	1.2	2.1	1.6
Τιτάνιο	103	15	0.9	4.5
Αλουμίνιο (2024)	69	16	0.5	2.7
Χάλυβας (1050)	207	9	0.8	7.8

Η τυπική καμπύλη τάσεων παραμορφώσεων των SWCNTs φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 1.8 [12].



1.5. Εφαρμογές των νανοσωλήνων

1.5.1. Αποθήκευση ενέργειας

Ο γραφίτης, τα ανθρακούχα υλικά και τα ηλεκτρόδια από ίνες άνθρακα χρησιμοποιούνται συχνά σε κυψελίδες καυσίμων, μπαταρίες και άλλες ηλεκτροχημικές εφαρμογές. Τα πλεονεκτήματα των νανοσωλήνων, όσον αφορά την αποθήκευση ενέργειας, είναι οι μικρές τους διαστάσεις, η ομαλή τοπογραφία της επιφάνειάς του και η ιδανική επιφανειακή τους ιδιαιτερότητα. Η απόδοση των κυψελίδων καυσίμων καθορίζεται από το ρυθμό μεταφοράς ηλεκτρονίων στα ηλεκτρόδια του άνθρακα, ο οποίος είναι ταχύτερος στους νανοσωλήνες.

Αποθήκευση υδρογόνου

Το βασικό πλεονέκτημα του υδρογόνου σαν πηγή ενέργειας είναι ότι η καύση του παράγει νερό. Οι δύο κοινοί τρόποι αποθήκευσης υδρογόνου είναι η απορρόφηση αέριας φάσης και η ηλεκτροχημική. Λόγω του γεωμετρίας σωλήνα και της διαμέτρου νανοκλίμακας, έχει προβλεφθεί ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να αποθηκεύσουν υγρό ή αέριο μέσω του τριχοειδούς φαινομένου. Ως ελάχιστο όριο για οικονομική αποθήκευση υδρογόνου έχει οριστεί το 6.5% του βάρους, ως ελάχιστο όριο για τις κυψελίδες καυσίμου υδρογόνου. Έχει αναφερθεί ότι οι SWNTs είναι κατάλληλοι για την οικονομική αποθήκευση υδρογόνου, χρησιμοποιώντας απορρόφηση από αέρια φάση (physisorption). Μια άλλη δυνατότητα για αποθήκευση υδρογόνου είναι η ηλεκτροχημική αποθήκευση. Στην περίπτωση αυτή δεν απορροφώνται μόρια, αλλά ατομικό υδρογόνο (chemisorption).

Εμβολή λιθίου (lithium intercalation)

Η βασική αρχή των επαναφορτιζόμενων μπαταριών λιθίου είναι η ηλεκτροχημική εμβολή (electrochemical intercalation) απεμπολή του λιθίου στα δύο ηλεκτρόδια. Μια ιδανική μπαταρία έχει μεγάλη χωρητικότητα ενέργειας, μικρό χρόνο φόρτισης και μεγάλο χρόνο κύκλου. Οι SWNTs έχουν δείξει ότι κατέχουν υψηλές αναστρέψιμες και μη αναστρέψιμες χωρητικότητες. Εξαιτίας της υψηλής υστέρησης τάσης, η εμβολή του Li στους νανοσωλήνες είναι ακόμη ακατάλληλη για εφαρμογές σε μπαταρίες.

Ηλεκτροχημικοί υπερ-πυκνωτές (electrochemical supercapacitors)

Η χωρητικότητα ενός ηλεκτροχημικού υπερ-πυκνωτή εξαρτάται από τον διαχωρισμό μεταξύ του φορτίου στο ηλεκτρόδιο και του αντίθετου φορτίου στον ηλεκτρολύτη. Επειδή αυτός ο διαχωρισμός είναι περίπου 1 nm για τους CNTs στα ηλεκτρόδια, η μεγάλη προσπελάσιμη επιφάνεια των CNTs προς τον ηλεκτρολύτη, έχει σαν αποτέλεσμα πολύ μεγάλες χωρητικότητες. Με τον τρόπο αυτό προκύπτει ένα μεγάλο ποσό επαγόμενου φορτίου, ακόμη και όταν εφαρμόζεται μικρή τάση. Το φορτίο αυτό χρησιμοποιείται για την αποθήκευση ενέργειας σε υπερ-πυκνωτές από CNTs.

1.5.2. Μοριακά ηλεκτρονικά (molecular electronics) με CNTs

Field emitting devices (FEDs)

Εάν σ' ένα στερεό εφαρμοστεί ένα αρκετά υψηλό ηλεκτρικό πεδίο, τα ηλεκτρόνια κοντά στο επίπεδο Fermi μπορούν να εξαχθούν με φαινόμενο της σύραγγος, μέσα από τα φράγματα δυναμικού. Η εκπομπή αυτή ρεύματος εξαρτάται από την ισχύ του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου στην επιφάνεια εκπομπής και τη συνάρτηση του έργου εξόδου (το οποίο εκφράζει την απαραίτητη ενέργεια για την εξαγωγή ενός ηλεκτρονίου από την υψηλότερη δεσμευμένη κατάσταση στο κενό). Το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο πρέπει να είναι αρκετά υψηλό για να μπορέσει να προκαλέσει εξαγωγή ηλεκτρονίου. Η συνθήκη αυτή ικανοποιείται για του CNTs, γιατί το επίμηκες σχήμα τους διασφαλίζει πολύ μεγάλη ενίσχυση του πεδίου. Για τεχνολογικές εφαρμογές, το υλικό εκπομπής πρέπει να έχει χαμηλό κατώφλι πεδίου εκπομπής και μεγάλη σταθερότητα σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος. Επιπλέον, ένας ιδανικός εκπομπός επιβάλλεται να έχει διάμετρο νανοδιαστάσεων, δομική ακεραιότητα, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, μικρή διασπορά ενέργειας και μεγάλη χημική σταθερότητα. Οι CNTs έχουν όλα αυτά τα χαρακτηριστικά. Δυστυχώς, ένα εμπόδιο στη χρήση των νανοσωλήνων στις εφαρμογές είναι η εξάρτηση της αγωγιμότητας και της σταθερότητας εκπομπής από τη διαδικασία παραγωγής και τις συνθήκες σύνθεσης. Παραδείγματα πιθανών εφαρμογών νανοσωλήνων για FEDs είναι τα flat panel displays, gas discharge tubes σε δίκτυα τηλεπικοινωνιών, κανόνια ηλεκτρονίων για ηλεκτρονικά μικροσκόπια, ακίδες AFM και ενισχυτές μικροκυμάτων.

Transistors

Τα τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (field effect transistors – FETs) είναι μια διάταξη διακόπτη με τρεις ακροδέκτες που μπορούν να δομηθούν μόνο με έναν ημιαγωγικό SWNT. Εφαρμόζοντας μια τάση στο ηλεκτρόδιο πύλης, ο νανοσωλήνας μπορεί να μεταβαίνει από αγώγιμη σε μονωτική κατάσταση. Τέτοια τρανζίστορ από CNT μπορούν να συζευκτούν μεταξύ τους και να δουλεύουν σαν λογικές πύλες, βασικά συστατικά των υπολογιστών.

Νανο-ακίδες (nanoprobes) και αισθητήρες (sensors)

Εξαιτίας της ευλυγισίας τους, οι νανοσωλήνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διατάξεις σάρωσης ακίδας. Οι ακίδες από MWNTs είναι αγωγίμες κι έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διατάξεις STM και AFM. Τα πλεονεκτήματα είναι η βελτιωμένη ανάλυση σε σύγκριση με τις συμβατικές ακίδες από Si ή μέταλλο και επιπλέον δεν διαλύονται στις επιφάνειες, λόγω της υψηλής ελαστικότητάς τους. Οι ακίδες από νανοσωλήνες μπορούν να τροποποιηθούν χημικά με προσκόλληση λειτουργικών ομάδων. Εξαιτίας αυτού, οι νανοσωλήνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν μοριακές ακίδες, με δυνατές εφαρμογές στη Χημεία και τη Βιολογία.

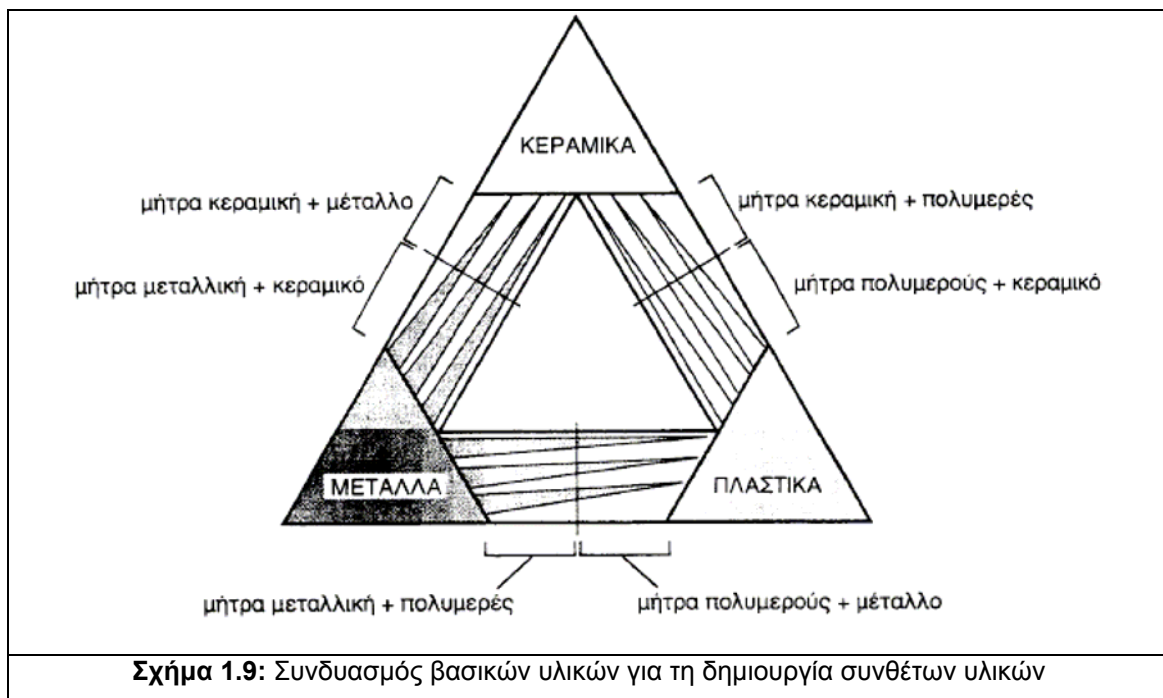
Άλλες εφαρμογές είναι οι ακόλουθες:

- Ζεύγος νανοσωλήνων μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν λαβίδα (tweezers) για τη μετακίνηση πάνω σε επιφάνειες δομών νανοκλίμακας.
- Φύλλα από SWNTs μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν ηλεκτροχημικοί ενεργοποιητές, μιμούμενοι των μηχανισμό ενεργοποίησης των μυών.
- Οι SWNTs μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν μικροσκοπικοί χημικοί ανιχνευτές. Σε έκθεσή τους σε περιβάλλον που περιέχει NO_2 , NH_3 ή O_2 η ηλεκτρική του αντίσταση μεταβάλλεται [15].

1.6. Σύνθετα υλικά

ΟΡΙΣΜΟΣ (Agarwal–1990): Σύνθετα είναι τα υλικά, τα οποία μακροσκοπικά αποτελούνται από δύο ή περισσότερα χημικά ευδιάκριτα συστατικά μέρη που έχουν μια συγκεκριμένη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ τους.

Το ένα, από τα συστατικά μέρη, χαρακτηρίζεται ως συστατικό ενίσχυσης και προσδίδει στο σύνθετο βελτιωμένες μηχανικές, κυρίως, ιδιότητες. Το δεύτερο συστατικό καλείται μήτρα, είναι συνήθως χαμηλής πυκνότητας και η συμμετοχή του στο σύνθετο εξασφαλίζει τη μέγιστη δυνατή εκμετάλλευση των ιδιοτήτων της ενίσχυσης. Στο Σχήμα 1.9 παρουσιάζεται ο συνδυασμός ανά δύο των βασικών οικογενειών υλικών (μεταλλικά, πολυμερή και κεραμικά υλικά) και οι ομάδες συνθέτων που προκύπτουν.

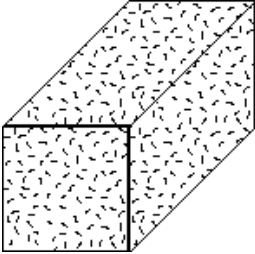
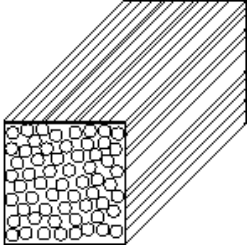
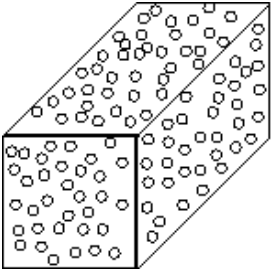


Γενικά, ένα σύνθετο υλικό αποτελείται από την ενίσχυση (ίνες, μόρια, σωματίδια και υλικά πληρώσεως) που ενσωματώνεται σε μια μήτρα (πολυμερή σώματα, μέταλλα, ή κεραμικά υλικά). Η μήτρα κρατά την ενίσχυση για να διαμορφώσει την επιθυμητή μορφή ενώ η ενίσχυση βελτιώνει τις γενικές μηχανικές ιδιότητες της μήτρας. Όταν σχεδιάζεται κατάλληλα, το νέο συνδυασμένο υλικό εκθέτει την καλύτερη δύναμη από κάθε μεμονωμένο υλικό.

1.6.1. Κατηγορίες των σύνθετων υλικών

Ανάλογα με το διάταξη του υλικού ενίσχυσης τα σύνθετα υλικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν:

Πίνακας 1.3. Είδη ενίσχυσης μέσα σε μήτρα.

<p>1. Τυχαία κατανομή των ινών ενίσχυσης μέσα στο σύνθετο.</p>	
<p>2. Κατευθυνόμενη ενίσχυση των ινών μέσα στο σύνθετο.</p>	
<p>3. Σωματίδια ως ενίσχυση μέσα στο σύνθετο.</p>	

1.6.2. Πλεονεκτήματα των σύνθετων υλικών

Τα διαφορετικά υλικά είναι κατάλληλα για τις διαφορετικές εφαρμογές. Όταν τα σύνθετα επιλέγονται πέρα από τα παραδοσιακά υλικά όπως τα κράματα μετάλλων ή τα ξύλα, είναι συνήθως λόγω ενός ή περισσότερων από τα ακόλουθα πλεονεκτήματα [16] :

- Κόστος:
 - Πρωτότυπα
 - Μαζική παραγωγή
 - Σταθεροποίηση μερών
 - Συντήρηση
 - Μακροπρόθεσμη διάρκεια
 - Χρόνος παραγωγής
 - Ωριμότητα της τεχνολογίας
- Βάρος:
 - Ελαφριά κατασκευή
 - Κατανομή βάρους
- Δύναμη και ακαμψία:
 - Υψηλή αντοχή στο φορτίο βάρους.
 - Υψηλή αντοχή και δυσκαμψία σε μία διεύθυνση
- Ιδιότητες επιφάνειας:
 - Αντίσταση σε διάβρωση
 - Αντίσταση σε κλιματολογικές συνθήκες
- Θερμικές ιδιότητες:
 - Χαμηλή θερμική αγωγιμότητα
 - Χαμηλός συντελεστής της θερμικής επέκτασης
- Ηλεκτρική ιδιότητα:
 - Υψηλή διηλεκτρική δύναμη
 - Μη μαγνητικά
 - Μη αναγνωρίσιμα από Radar

1.7. Οι νανοσωλήνες ως υλικό ενίσχυσης σύνθετων πολυμερών.

Ο Πίνακας 1.4 [17] παρουσιάζει θεωρητικές και πειραματικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα . Από τον Πίνακα 1.4, είναι σαφές ότι οι CNTs έχουν μοναδικές μηχανικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές, οπτικές και θερμικές ιδιότητες. Σε μερικές ειδικές εφαρμογές, όπως οι διαστημικές εξερευνησεις, απαιτούνται υψηλής απόδοσης ελαφρά δομικά υλικά και αυτά μπορούν να δημιουργηθούν με την προσθήκη CNTs σε μήτρα από πολυμερή ή άλλα υλικά. Επιπλέον, αν και ο γραφίτης είναι ένα ημι-μέταλλο, οι CNTs μπορεί να είναι είτε μεταλλικά είτε ημιαγώγιμα υλικά ανάλογα με την τοπολογική

διάταξη των ατόμων τους (armchair ή zig-zag). Κατά συνέπεια, οι φυσικομηχανικές ιδιότητες των CNTs εξαρτώνται από τις διαστάσεις, την ελικοειδή μορφή ή το τρόπο κατασκευής του σωλήνα από το φύλλο γραφίτη (chirality).

Πίνακας 1.4 . Θεωρητικές και πειραματικές ιδιότητες των CNTs[17].

Property	CNTs	Graphite
Specific gravity	0.8 g/cm ³ for SWCNT; 1.8 g/cm ³ for MWCNT (theoretical)	2.26 g/cm ³
Elastic modulus	~1 TPa for SWCNT; ~0.3–1 TPa for MWCNT	1 TPa (in-plane)
Strength	50–500 GPa for SWCNT; 10–60 GPa for MWCNT	
Resistivity	5–50 μΩ cm	50 μΩ cm (in-plane)
Thermal conductivity	3000 W m ⁻¹ K ⁻¹ (theoretical)	3000 W m ⁻¹ K ⁻¹ (in-plane), 6 W m ⁻¹ K ⁻¹ (c-axis)
Magnetic susceptibility	22 × 10 ⁶ EMU/g (perpendicular with plane), 0.5 × 10 ⁶ EMU/g (parallel with plane)	
Thermal expansion	Negligible (theoretical)	-1 × 10 ⁻⁶ K ⁻¹ (in-plane), 29 × 10 ⁻⁶ K ⁻¹ (c-axis)
Thermal stability	>700 °C (in air); 2800 °C (in vacuum)	450–650 °C (in air)
Specific surface area	10–20 m ² /g	

Οι ανώτερες ιδιότητες των CNTs προσφέρουν συναρπαστικές ευκαιρίες για την κατασκευή νέων προηγμένων σύνθετων υλικών. Η NASA έχει επενδύσει μεγάλα ποσά χρημάτων για να αναπτύξει σύνθετα υλικά ενισχυμένα με νανοσωλήνες άνθρακα για εφαρμογές όπως οι αποστολές στον Άρη. Πρόσφατα, τα πολυμερή σύνθετα με CNTs έχουν προσελκύσει ιδιαίτερη προσοχή εξ αιτίας των μοναδικών μηχανικών ιδιοτήτων τους, καθώς και των ισχυρών αλληλεπιδράσεων τους με το υλικό της μήτρας ως αποτέλεσμα της μικροδομής νανοκλίμακας και της εξαιρετικά μεγάλης επιφάνειας σύνδεσης με τη μήτρα.

Οι Wagner et al [18] μελέτησαν πειραματικά τον τεμαχισμό και την ενσωμάτωση των MWCNTs μέσα σε πολυμερή λεπτά υμένα, όπου ύστερα από θλιπτικές και εφελκυστικές παραμορφώσεις διαπίστωσαν ότι η διατμητική τάση συνάφειας είναι της τάξης των 500 MPa, η οποία είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των σύνθετων ινών. Αυτό δείχνει την καλή σύνδεση μεταξύ των νανοσωλήνων και της πολυμερούς μήτρας. Όμως, τα CNTs είναι εύκολα στο συσσωμάτωμα, ενώνονται και μπλέκονται, οδηγώντας σε πολλές περιοχές ατέλειας στα σύνθετα, και περιορίζουν την αποδοτικότητα των CNTs στις πολυμερείς μήτρες.

Οι Salvetat et al [19] μελέτησαν την επίδραση της διασποράς CNTs στις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς σώματος και διαπίστωσαν ότι η φτωχή διασπορά και η ένωση CNTs οδήγησαν στη δραστική αποδυνάμωση των σύνθετων υλικών. Κατά συνέπεια, η ευθυγράμμιση των CNTs στη μήτρα έχει κυρίαρχο ρόλο στις μηχανικές και λειτουργικές ιδιότητες του σύνθετου ενισχυμένου με CNTs. Έτσι, οι κύριες προκλήσεις είναι να βελτιωθεί η διασπορά και η ευθυγράμμιση CNTs σε μια πολυμερή μήτρα κατά την επεξεργασία αυτών των νανοσύνθετων.

Οι CNTs έχουν προταθεί για πολλές πιθανές εφαρμογές συμπεριλαμβανομένων των αγώγιμων και υψηλής αντοχής σύνθετων, συσκευές ενεργειακής αποθήκευσης και ενεργειακής μετατροπής, αισθητήρες, πηγές ακτινοβολίας, μέσα αποθήκευσης υδρογόνου, νανομετρικής κλίμακας ημιαγώγιμες συσκευές, ακροσωλήνια εναέριας πλήρωσης, κ.λπ. Το νανοσύνθετο πολυμερές σώμα αναμένεται να έχει καλή δυνατότητα επεξεργασίας και υψηλές μηχανικές και λειτουργικές ιδιότητες. Επίσης με τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων που αποκτούν οι CNTs με την διασπορά και την ευθυγράμμισή τους στις πολυμερείς μήτρες θα επεκτείνουν τη σειρά των εφαρμογών αυτών των νανοσύνθετων.

1.7.1. Μηχανικές ιδιότητες

Η ενσωμάτωση των CNTs σε μια πολυμερή μήτρα παρέχει στα δομικά υλικά εντυπωσιακά αυξανόμενη δυσκαμψία και αντοχή. Παραδείγματος χάριν, προσθέτοντας 1% κατά βάρος MWCNTs στις συνθετικές μεμβράνες PS/MWCNT με τη μέθοδο του διαλύματος-εξάτμισης, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μέτρου ελαστικότητας από 36 ως 42% και έως 25% της τάσης θραύσης. Οι Biercuk et al [20] έχουν παρατηρήσει μια αύξηση της σκληρότητας του υλικού (Vickers) πάνω από 3,5 φορές κατά την προσθήκη 2% κατά βάρος SWCNTs σε εποξική ρητίνη.

Οι Cadek et al [21] επίσης διαπίστωσαν ότι η προσθήκη 1% κατά βάρος MWSNTs στην πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) αύξησε τη δυσκαμψία και τη σκληρότητα κατά 1,8 φορές. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η ομοιογενής διασπορά και η ευθυγράμμιση των CNTs στις πολυμερείς μήτρες είναι σημαντικές στην αποτελεσματικότητα της ενίσχυσης. Παραδείγματος χάριν, για τα σύνθετα PMMA/MWCNT που περιέχουν 1% κατά βάρος MWCNTs, η δυσκαμψία στους 90°C αυξάνεται κατά 1135% λόγω της

ομοιογενούς διασποράς που ενισχύεται κατά τον κανονικό πολυμερισμό. Το μέτρο ελαστικότητας και η αντοχή των σύνθετων μεμβρανών PS/MWCNT αυξάνονται κατά 137% και 49%, αντίστοιχα.

Οι Ruan et al [22] έχουν δείξει ότι, με 1% σε βάρος MWCNTs σε UHMWPE, η ενέργεια παραμόρφωσης (δηλαδή το εμβαδόν της περιοχής κάτω από την καμπύλη εφελκυσμού) αυξήθηκε 150% και η ολκιμότητα κατά 104%. Ομοίως, οι Weisenberger et al [23] διαπίστωσαν ότι η προσθήκη 1,8 % MWCNTs αύξησε τις ενέργειες διαρροής και θραύσης κατά περίπου 80% για ευθυγραμμισμένες polyacrylonitrile/MWCNT ίνες.

Πρόσφατα, οι Blake et al [24] τροποποίησαν MWCNTs με χλωριωμένο πολυπροπυλένιο (CPP) για να λάβουν τα σύνθετα CPP/MWCNT. Υποστήριξαν ότι όταν αυξάνεται η πυκνότητα των MWCNTs στο 0,6% κατά όγκο, το μέτρο ελαστικότητας αυξήθηκε έως τρεις φορές σε σχέση με το καθαρό CPP, δηλαδή από 0,22 σε 0,68 GPa, και η αντοχή και ενέργεια παραμόρφωσης αυξήθηκαν κατά 3,8 φορές (από 13 σε 49 MPa) και 4 φορές (από 27 σε 108 J/g), αντίστοιχα. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η ομοιοπολική ενεργοποίηση των CNTs επιτρέπει και την αποδοτική διασπορά και την άριστη μεταφορά της τάσης συνάφειας .

Συνοπτικά, οι μηχανικές ιδιότητες τυπικών σύνθετων υλικών ενισχυμένων με νανοσωλήνες παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.5.

Πίνακας 1.5 . Οι τυπικές μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων ενισχυμένων με CNTs [25]

Selected mechanical properties of CNT/polymer composites										
CNT	Matrix	Conc. (%)	Loading	Modulus	Yield stress	Strength	Toughness	Max. strain	ISS (Mpa)	Ref.
MWNT	None	100	Tensile ^a	910 GPa		150 GPa				[**9]
MWNT	None	100	Tensile ^b	270-950 GPa		11-200 GPa		12%		[39]
MWNT	PAN	1.8 vol.%	Tensile	+36%	+46%	+31%	+80%			[*4]
SWNT	PVA	60 wt.%	Tensile	80 GPa		1.8 GPa	570 J/g	~100%		[**16]
MWNT	PS	5 wt.%	DMA (25 °C)	+49% (aligned)+10% (random)						[17]
MWNT	PE-B ^c		AFM ^c						47 MPa	[**22]
MWNT	UHMWPE	1 wt.%	Tensile	+25%	+48%	+25%	+150%	+60 to +140%		[**28]
SWNT	PAN	4 wt.%	AFM ^d	~+100%						[14]
CNF	PMMA	5 wt.%	Tensile	+50%		+200% ^e		-37.5%		[34]
MWNT	PMEMA	1 wt.%	DMA	+200%						[33]

(+/-) indicates an enhancement/diminishment from the neat matrix. Recently reported mechanical property enhancements for various CNT/polymer composites are presented with additional information on the method used to collect the data. Experimentally measured values of MWNT mechanical properties are also presented.

^a In situ TEM tensile testing of individual MWNTs via a micro-fabricated device.

^b In situ SEM tensile testing of individual MWNTs via dual AFM tips.

^c In situ AFM pull-out of individual MWNT from PE-B film.

^d Moduli measured using an AFM nanoindentation technique.

^e Compressive strength via loop test.

1.7.2. Θερμικές ιδιότητες

Η προσθήκη CNTs θα μπορούσε να αυξήσει τη θερμοκρασία μετάβασης γυαλιού, την τήξη και τις θερμοκρασίες αποσύνθεσης της πολυμερούς μήτρας λόγω του περιορισμού που επιβάλλουν στα πολυμερή τμήματα και τις αλυσίδες. Αποτέλεσμα αυτού είναι η βελτίωση της θερμικής αντοχής των πολυμερών σύνθετων. Έχει βρεθεί ότι, προσθέτοντας 1% κατά βάρος CNTs στις εποξικές ρητίνες, αυξάνεται η θερμοκρασία μετάβασης γυαλιού από 63 σε 88 °C . Ομοίως, με 1% κατά βάρος SWCNTs, η θερμοκρασία μετάβασης γυαλιού του PMMA αυξάνεται κατά 40 °C. Επειδή τα CNTs ενεργούν ως περιοχές σχηματισμού φύτρων στη μήτρα, ο συνυπολογισμός τους ενισχύει την πολυμερή κρυστάλλωση και αυξάνει τη θερμοκρασία τήξης. Οι Kashiwagi et al [26] διαπίστωσαν ότι η θερμοκρασία αποσύνθεσης του πολυπροπυλενίου (PP) με τη μέγιστη απώλεια βάρους στο άζωτο αυξήθηκε κατά 12° C με 2% MWCNTs κατά βάρος.

Επίσης, η ενσωμάτωση CNTs θα μπορούσε να βελτιώσει την θερμική αγωγιμότητα των πολυμερών σύνθετων λόγω της άριστης θερμικής αγωγιμότητας των CNTs. Αυτό προσφέρει μια ευκαιρία για το πολυμερές σώμα το οποίο ενισχύεται με CNTs για χρήσεις ως πίνακες κυκλωμάτων, διακόπτες, θερμικά υλικά διεπαφών, δεξαμενές θερμότητας, κ.α.

1.7.3. Ηλεκτρικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες

Η πιο σημαντική εμπορική εφαρμογή των νανοσωλήνων άνθρακα είναι η χρήση τους ως ηλεκτρικά αγώγιμα συστατικά στα σύνθετα πολυμερή. Αναφέρεται ότι η GE Plastics χρησιμοποιεί CNTs σε poly(phenylene oxide) (PPO)/polyamide (PA) μείγμα ως προστατευτικό κάλυμμα για τους αυτοκινούμενους καθρέφτες της Ford με σκοπό να αντικαταστήσει τα συνήθη υλικά μικρο-κλίμακας, τα οποία απαιτούσαν υλικό γεμίσματος κενού τόσο υψηλό όσο το 15% του βάρους της κατασκευής ώστε να έχουν ικανοποιητικές αντι-στατικές ιδιότητες χωρίς να προσφέρουν ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες στο σύνθετο ενώ παράλληλα αύξησαν την πυκνότητα του.

Η ευθυγράμμιση των νανοσωλήνων μέσα στην πολυμερή μήτρα επιδρά και στις ηλεκτρικές ιδιότητες του σύνθετου. Έχει παρατηρηθεί ότι σε ένα σύνθετο

epoxy/MWCNT με τους νανοσωλήνες να έχουν ευθυγραμμιστεί σε μαγνητικό πεδίο των 25T, παρουσιάζεται μια αύξηση της τάξης του 35% της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του σε αντίθεση με παρόμοια σύνθετα υλικά χωρίς όμως μαγνητική ευθυγράμμιση των CNT.

Πρόσφατα, οι σούπερ-πυκνωτές (supercapacitors) προσελκύουν μεγάλη προσοχή λόγω της υψηλής αποθηκευτικής τους ικανότητάς και τις πιθανές εφαρμογές τους στις ηλεκτρονικές συσκευές. Έχει αναφερθεί ότι η απόδοση των supercapacitors με MWCNTs αυξάνεται σημαντικά λόγω του φαινομένου Faraday του πολυμερούς.

1.7.4. Οπτικές και φωτοβολταϊκές ιδιότητες

Τα μη γραμμικά οπτικά οργανικά υλικά, όπως οι porphyrins (πορφυρίνες), χρωστικές ουσίες και rhtalocyanines (φθαλοκυανίνες), παρέχουν περιορισμένες οπτικές ιδιότητες για τις φωτονιακές συσκευές οι οποίες να ελέγχουν την συχνότητα και την ένταση με ένα προβλέψιμο τρόπο.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα τόσο οι SWCNTs όσο και οι MWCNTs, έχει μελετηθεί με σκοπό να εξερευνηθούν οι οπτικές και οι φωτοβολταϊκές τους ιδιότητες. Οι O'Flaherty et al [27] παρατήρησαν τον κορεσμό του οπτικού ορίου για πυκνότητα CNTs 3.8% κατά βάρος.

Το σύνθετο πολυμερές σώμα με CNT θα μπορούσε επίσης να χρησιμοποιηθεί για να προστατεύσει τα ανθρώπινα μάτια, τα οπτικά στοιχεία και τους οπτικούς αισθητήρες. Οι CNTs χρησιμοποιούνται ευρέως στις οργανικές φωτοβολταϊκές συσκευές. Σαφώς, το σύνθετο πολυμερές σώμα/CNT αντιπροσωπεύει μια εναλλακτική κατηγορία οργανικών ημιαγωγικών υλικών που είναι ελπιδοφόρα για τα οργανικές φωτοβολταϊκές κύτταρα και τις συσκευές με βελτιωμένη απόδοση .

1.7.5. Άριστες υδροφοβικές ιδιότητες

Ο Li et al [28] αρχικά παρατήρησαν ότι η γωνία επαφής του νερού σε μια ευθυγραμμισμένη μεμβράνη νανοσωλήνων περίπου 128° . Στη συνέχεια η μεμβράνη

των CNTs τροποποιείται μέσω της βύθισης της σε ένα διάλυμα hydrolyzed fluoroalkylsilane, με αποτέλεσμα οι μεμβράνες να παρουσιάζουν έξοχες αμφοβικές ιδιότητες, πλέον οι γωνίες επαφής με το νερό και το λάδι είναι 171° και 161° , αντίστοιχα. Σύμφωνα με τα παραπάνω οι Feng et al [29] παρασκεύασαν με ένα συνδυασμό από μικρό και νάνο-δομές δομές που παρουσιάζουν το φαινόμενο του Λοτού με μεμβράνη με ευθυγραμμισμένους νανοσωλήνες. Τα παραπάνω αποδεικνύουν ότι οι καλά ευθυγραμμισμένοι νανοσωλήνες άνθρακα, οι οποίοι έχουν ενσωματωθεί σε μία πολυμερή μήτρα μπορούν να έχουν μεγάλο πλήθος εφαρμογών εξ αιτίας των έξοχων-υδροφοβικών επιφανειών τους.

1.7.6. Εφαρμογές

Λόγω της ακαμψίας τους οι CNTs είναι ιδανικοί υποψήφιοι για δομικές εφαρμογές. Για παράδειγμα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν ενισχύσεις σε μεγάλης αντοχής, μικρού βάρους και υψηλής απόδοσης σύνθετα υλικά. Θεωρητικά, οι SWCNTs μπορούν να έχουν μέτρο ελαστικότητας της τάξης των 1 TPa. Οι MWCNTs είναι ασθενέστεροι, λόγω των δυνάμεων van der Waals μεταξύ των ομόκεντρων νανοσωλήνων.

Μια από τις σημαντικότερες εφαρμογές των νανοσωλήνων, βασισμένη στις ιδιότητές τους, μπορεί να είναι η ενίσχυση σύνθετων υλικών. Παρόλα αυτά δεν υπάρχουν πολλά επιτυχή πειράματα που δείχνουν ότι οι CNTs είναι καλύτερα υλικά πλήρωσης απ' ό,τι οι παραδοσιακές ίνες άνθρακα. Το βασικό πρόβλημα είναι η δημιουργία καλής διεπιφάνειας μεταξύ των νανοσωλήνων και της πολυμερικής μήτρας, καθώς οι νανοσωλήνες είναι πολύ ομαλοί και έχουν μικρή διάμετρο, που πλησιάζει αυτή της αλυσίδας του πολυμερούς. Επιπλέον, τα συσσωματώματα των νανοσωλήνων, που είναι σύνηθες φαινόμενο, συμπεριφέρονται διαφορετικά στα φορτία από τους μεμονωμένους σωλήνες. Για τη λύση του προβλήματος, πρέπει να σπάσουν τα συσσωματώματα και να ανακατευθούν ή να διασταυρωθούν (cross-linking), ώστε να αποφευχθεί η ολίσθηση.

Βασικό πλεονέκτημα της χρήσης νανοσωλήνων σε σύνθετα δομικά πολυμερή είναι η αύξηση της σκληρότητας των υλικών και η μεγάλη δυνατότητα απορρόφησης της ενέργειας. Άλλα πλεονεκτήματα είναι η χαμηλή πυκνότητα των νανοσωλήνων, αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα και καλύτερη απόδοση στα θλιπτικά φορτία. Μια ακόμη δυνατότητα, που είναι παράδειγμα μη δομικής εφαρμογής, είναι η πλήρωση

φωτοευαίσθητων πολυμερών με νανοσωλήνες. Το σύνθετο PPV (Poly-p-phenylenevinylene) που περιέχει MWNTs και SWNTs έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλά πειράματα. Αυτά τα σύνθετα υλικά επιδεικνύουν μεγάλη αύξηση στην αγωγιμότητα με ελάχιστη απώλεια στην απόδοση της φωτοδιαύγειας (photoluminescence) και της ηλεκροδιαύγειας (electroluminescence). Ένα επιπλέον κέρδος είναι ότι το σύνθετο υλικό είναι πιο ανθεκτικό από το καθαρό πολυμερές. Τα σύνθετα υλικά νανοσωλήνων-πολυμερών μπορούν να βρουν εφαρμογή και σε άλλους τομείς. Για παράδειγμα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη Βιοχημεία ως μεμβράνες για μοριακούς διαχωρισμούς ή για την ανάπτυξη οστέϊκων κυττάρων. Δυστυχώς όμως, η χρήση σε αυτούς τους τομείς δεν έχει ερευνηθεί επαρκώς. Το σημαντικότερο στοιχείο που πρέπει να γνωρίζουμε σχετικά με την αποδοτική χρήση των νανοσωλήνων σαν ίνες ενίσχυσης είναι η γνώση του χημικού χειρισμού των επιφανειών ώστε να ενισχύσουμε την διεπιφανειακή συμπεριφορά μεταξύ των μεμονωμένων νανοσωλήνων και του υλικού της μήτρας.

Τα σύνθετα πολυμερή με νανοσωλήνες άνθρακα έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές ευρείας κλίμακας, όπως:

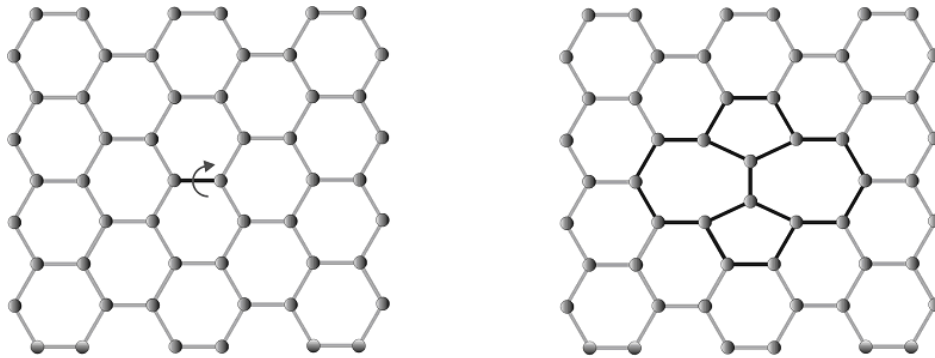
- Αεροδιαστημικός τομέας (εξαιρετικά υψηλή αντοχή, ελαφριά σύνθετα υλικά)
- Στρατιωτικός τομέας (ισχυρότερες, ελαφρύτερες θωρακίσεις συμπεριλαμβανομένων των κρανών και των υφασμάτων).
- Βιοϊατρικός τομέας (ισχυρότερα, πιο ελαστικά και μικρότερα πολυμερή τμήματα για την κατασκευή ιατρικών εργαλείων).
- Αθλητικά προϊόντα υψηλής απόδοσης (ισχυρότερα, ελαφρύτερα , μπαστούνια γκολφ, ρακέτες αντισφαίρισης, πλαίσια ποδηλάτων).
- Υπολογιστές/ηλεκτρικός τομέας (καλώδια από νανοσωλήνες).[30]

2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με τις ιδιότητες και τις εφαρμογές των νανοσωλήνων άνθρακα καθώς και των σύνθετων υλικών που ενισχύονται με νανοσωλήνες. Επιπλέον, εξετάζονται και οι διάφοροι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση νανοσωλήνων άνθρακα τόσο με μοριακή δυναμική όσο και με την μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων (ΠΣ). Σκοπός της ανάλυσης των νανοσωλήνων είναι η εξέταση της μηχανικής τους συμπεριφοράς με τελικό στόχο τη μελέτη της συμπεριφοράς σύνθετων υλικών ενισχυμένων με νανοσωλήνες και τη χρήση τους σε δομικές και άλλες εφαρμογές.

Από την στιγμή της ανακάλυψης των νανοσωλήνων άνθρακα, οι έρευνες σχετικά με τους νανοσωλήνες και τα σύνθετά τους υλικά αυξήθηκαν ραγδαία. Ένα κοινό στοιχείο στις έρευνες αυτές είναι η διαφωνία σχετικά με τις πραγματικές μηχανικές ιδιότητες των μονοφλοιϊκών (SWCNTs) και πολυφλοιϊκών (MWCNTs) νανοσωλήνων. Επιπροσθέτως, υπάρχει ακόμα διαφωνία σχετικά με την ύπαρξη ή όχι χημικού δεσμού μεταξύ των νανοσωλήνων και της περιβάλλουσας μήτρας. Τα δύο αυτά στοιχεία πρέπει να διευκρινιστούν πριν γίνει δυνατή η αξιόπιστη χρήση των νανο-δομικών υλικών σε πραγματικές εφαρμογές που απαιτούν ιδιαίτερες μηχανικές ιδιότητες.

Παράδειγμα της διαφωνίας σχετικά με τις ιδιότητες των SWCNTs είναι οι αναφορές [31] και [32] όπου το μέτρο ελαστικότητας υπολογίστηκε 1 και 4.7 TPa, αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας τις ιδιότητες του φύλλου γραφίτη. Εντούτοις, υπολογιστικές μελέτες έχουν δείξει ότι η πραγματική δυσκαμψία των νανοσωλήνων είναι πολύ μικρότερη από τις τιμές που υπολογίστηκαν από το φύλλο γραφίτη. Το πιο χρήσιμο εργαλείο στον υπολογισμό των φυσικών, μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων των νανοσωλήνων είναι η μοριακή δυναμική επειδή επιτρέπει τη αναπαραγωγή της πραγματικής δομής του νανοσωλήνα. Το πρόβλημα, όμως, της μοριακής δυναμικής είναι ότι λόγω της πολυπλοκότητας της δομής του νανοσωλήνα, ο χρόνος υπολογισμού είναι πολύ μεγάλος ακόμα και για μικρού μήκους νανοσωλήνες. Έχει αναφερθεί [33,34,35] ότι ένας από τους κύριους λόγους της χαμηλότερης δυσκαμψίας και αντοχής που παρατηρείται πειραματικά είναι οι διάφορες ατέλειες που εμφανίζονται στους νανοσωλήνες, όπως η ατέλεια Stone-Waals (Σχήμα 2.1). Στη περίπτωση των MWCNTs, η αντοχή τους μειώνεται λόγω και των ασθενών δυνάμεων van der Waals.

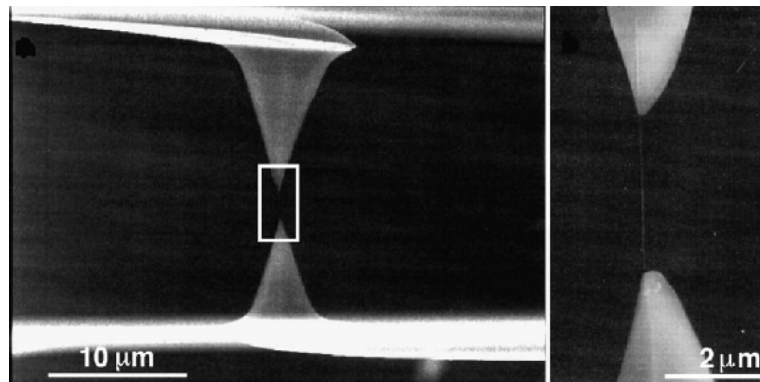


Σχήμα 2.1: Η ατέλεια Stone Waals [35]

2.1. Μηχανικές ιδιότητες των νανοσωλήνων

Μολονότι μεγάλο πλήθος εργασιών έχει επικεντρωθεί στον υπολογισμό των μηχανικών και άλλων ιδιοτήτων των νανοσωλήνων και των νανο-σύνθετων υλικών, δεν υπάρχει ακόμα μια συνισταμένη άποψη. Ο κύριος λόγος γι' αυτό είναι οι διαφορετικές αναλυτικές και υπολογιστικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται. Επιπλέον, τα πειραματικά αποτελέσματα αποκλίνουν σημαντικά λόγω της αντικειμενικής δυσκολίας ως προς την κλίμακα μεγέθους των νανοσωλήνων.

Οι πραγματικές μηχανικές ιδιότητες των νανοσωλήνων, όπως το μέτρο ελαστικότητας, η τάση διαρροής, η αντοχή και η συμπεριφορά σε θραύση (αστοχία) είναι ακόμα και σήμερα μη επακριβώς προσδιορίσιμες. Η αβεβαιότητα ως προς τις ιδιότητες δεν επιτρέπουν την ασφαλή και αποτελεσματική χρήση των νανοσωλήνων και των νανο-σύνθετων υλικών. Τα αρχικά πειράματα έδειξαν ότι το μέτρο ελαστικότητας των νανοσωλήνων κυμαίνεται από 270-950 GPa. Η μεγάλη αυτή απόκλιση οφειλόταν στα διαφορετικά μεγέθη, μήκη και τύπου νανοσωλήνα. Εντούτοις, είναι δύσκολο να αναπαραχθούν τα ίδια αποτελέσματα ακόμα και από τον ίδιο ερευνητή. Το πείραμα εφελκυσμού που φαίνεται στο Σχήμα 2.1 πραγματοποιήθηκε από τους Ruoff και Lorents [36] χρησιμοποιώντας MWCNTs. Παρατηρήθηκε ότι σε κάθε δοκιμή η φόρτιση παραλαμβάνονταν από διαφορετικό αριθμό φλοιών και επομένως υπήρχε μεγάλη απόκλιση στο ίδιο πείραμα. Στον Πίνακα 2.1 [37] παρουσιάζονται συνοπτικά τα αναφερόμενα στη βιβλιογραφία μέτρα ελαστικότητας που υπολογίστηκαν πειραματικά και υπολογιστικά. Είναι ενδιαφέρον ότι οι αναφερόμενες τιμές κυμαίνονται από 0.27 έως 5.5 GPa.



Σχήμα 2.2: Πείραμα εφελκυσμού MWCNT [36]

Πίνακας 2.1: Μηχανικές ιδιότητες νανοσωλήνων [37]

Author	E (TPa)	ν	Year	Method	Ref.
Yakoson	5.5	0.19	1996	MD	[14]
Zhou et al.	0.77	0.32	2001	Theoretical	[15]
Lu	1.0	0.28	1997	MD	[2]
Tu	4.7	0.34	2002	Theoretical	[3]
Chnag and Gao	1.33	0.26	2003	MD	[10]
Kristnan et al.	1.25	–	1998	Theoretical	[16]
Li and Chou	1.05	–	2003	FEM	[17]
Yu et al.	0.27–0.95	–	2000	Experimental	[18]
Li et al.	0.79	–	2000	Experimental	[19]
Demczyk et al.	0.9	–	2002	Experimental	[20]
Natsuki et al.	0.73–1.1	–	2003	Molecular and solid mechanics	[21]
Li et al.	0.8	–	2005	Experimental	[22]
Tserpes et al.	2.3–2.4	–	2005	Structural mechanics and FEM	[23]
Lau et al.	0.44	–	2004	MD	[24]

Οι νανοσωλήνες άνθρακα αναμενόταν ότι θα επεδείκνυαν μηχανικές ιδιότητες ανάλογες με αυτές του γραφίτη. Ήταν γνωστό ότι ο γραφίτης είχε ένα προβλεπόμενο μέτρο ελαστικότητας της τάξης του 1,06 TPa [38] και επομένως οι νανοσωλήνες αναμενόταν να επιδείξουν παρόμοια δυσκαμψία. Ενώ η εφελκυστική αντοχή του γραφίτη δεν ήταν γνωστή ακριβώς, ο Perepelkin την είχε υπολογίσει να είναι περίπου 130 GPa σύμφωνα με τις ιδιότητες των δεσμών άνθρακα [39]. Κατά συνέπεια, αναμενόταν ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα θα αποτελούσαν μία ξεχωριστή κατηγορία εξαιτίας της υψηλής αντοχής και δυσκαμψίας. Πολύ πριν γίνει δυνατή η παραγωγή νανοσωλήνων ώστε να επιτραπεί η μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων τους, διάφορες μελέτες είχαν χρησιμοποιήσει υπολογιστική προσομοίωση για να μελετήσουν τις ιδιότητες αυτές. Το 1993, οι Overney et al [40] υπολόγισαν το μέτρο ελαστικότητας ενός SWNT μικρού μήκους ίσο με 1500 GPa, παρόμοιο με αυτό του γραφίτη. Στην συνέχεια ακολουθήθηκε μια σειρά μελετών που προέβλεπαν ότι το μέτρο ελαστικότητας των

νανοσωλήνων ήταν κοντά στο 1 TPa ανεξάρτητα του τύπου και της διαμέτρου του νανοσωλήνα [41]. Οι Treacy et al [42] υπολόγισαν ότι το μέτρο ελαστικότητας των νανοσωλήνων είναι 0.41-4.15 TPa, χρησιμοποιώντας τις μετρήσεις του εύρους των ταλαντώσεων που παρατηρούνται στο TEM. Επιβάλλοντας συντονισμένη ηλεκτρομηχανική ταλάντωση, ο Poncheral υπολόγισε το μέτρο ελαστικότητας από 0.7 έως 1.3 TPa [43].

Η πρώτη άμεση μέτρηση της δυσκαμψίας των νανοσωλήνων έγινε από τους Wong et al [44] το 1997, οι οποίοι χρησιμοποίησαν ένα ατομικό μικροσκόπιο δύναμης (AFM) για να μετρήσουν την δυσκαμψία καμπύλων MWNTs πακτωμένων στο ένα άκρο. Αυτό έδωσε μια μέση τιμή για το μέτρο ελαστικότητας της τάξης του 1,28 TPa. Επιπλέον, υπολόγισαν ότι η καμπτική αντοχή ανέρχεται στα 14 GPa. Με την ίδια πειραματική διαδικασία, οι Salvétat et al υπολόγισαν ότι το μέτρο ελαστικότητας είναι 810 GPa [45]. Αργότερα, οι Yu et al το 2000 [46] κατόρθωσαν να εκτιμήσουν τη σχέση τάσεων – παραμορφώσεων λαμβάνοντας ένα εύρος τιμών από 0.27-0.95 TPa. Υπολόγισαν ότι η θραύση των MWNTs γίνεται σε 12% παραμόρφωση και ότι η αντοχή τους κυμαίνεται από 11-63 GPa. Οι μετρήσεις στους SWNT διήρκησαν περισσότερο χρόνο εξαιτίας του δύσκολου χειρισμού τους. Οι πρώτες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν από τους Salvétat et al χρησιμοποιώντας τη μέθοδο AFM [47] και παρατήρησαν μέτρο ελαστικότητας της τάξης του 1 TPa σε SWCNTs με μικρή διάμετρο με την μέθοδο της κάμψης. Εντούτοις, οι ιδιότητες των συσσωματωμάτων μεγαλύτερων διαμέτρων καθορίζονταν από τη διατμητική ολίσθηση των νανοσωλήνων μέσα σε αυτά. Οι Yu et al κατάφεραν να μετρήσουν τις εφελκυστικές ιδιότητες των συσσωματωμάτων νανοσωλήνων και βρήκαν ότι η δυσκαμψία κυμαίνονταν από 0.32-1.47 TPa ενώ η αντοχή από 10 έως 52 GPa.

2.2. Μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων πολυμερών με νανοσωλήνες.

Πολλές μελέτες έχουν δημοσιευθεί σχετικά με τις μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων πολυμερών με νανοσωλήνες και το κοινό συμπέρασμα είναι ότι η αύξηση της κατά όγκο πυκνότητας των νανοσωλήνων οδηγεί στην αύξηση του μέτρου ελαστικότητας του σύνθετου υλικού. Ως μέτρο σύγκρισης χρησιμοποιείται συχνά ο ρυθμός αύξησης του μέτρου ελαστικότητας ως προς το ποσοστό των νανοσωλήνων κατά όγκο (dY/dV_f).

Η πρώτη μελέτη που χρησιμοποίησε νανοσωλήνες για την ενίσχυση σύνθετων ήταν από τους Shaffer και Windle [48] το 1999. Παρατήρησαν ότι με πολύ μικρή ενίσχυση του σύνθετου, η αύξηση του μέτρου ελαστικότητας ήταν από 6 GPa για το πολυμερές σώμα σε 12 GPa για το σύνθετο πολυμερές με 60% κατά όγκο νανοσωλήνες άνθρακα. Στη συνέχεια οι Qian et al [49] μελέτησαν τα σύνθετα CVD-MWNT-PS χρησιμοποιώντας την δοκιμή του εφελκυσμού και παρατήρησαν μια αύξηση του μέτρου ελαστικότητας από 1,2 GPa για το PS σε 1,62 GPa και 1,69 GPa για το σύνθετο PS ενισχυμένο με 1% κατά βάρος με νανοσωλήνες 15nm και 50nm, αντίστοιχα. Αυτές οι αυξήσεις είναι ισοδύναμες με τις τιμές του dY/dV_f 64 και 74 GPa, αντίστοιχα. Επιπλέον, η αντοχή σε εφελκυσμό αυξήθηκε από 12,8 MPa για το πολυμερές σώμα σε 16 MPa και για τους δύο τύπους νανοσωλήνων με 1% κατά βάρος. Πολλοί άλλοι ερευνητές μελέτησαν στη συνέχεια τις ιδιότητες σύνθετων υλικών με διαφορετικές πυκνότητες ενίσχυσης και τυπικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2 [50].

Πίνακας 2.2: Τυπικά μέτρα ελαστικότητας σύνθετων ενισχυμένων με νανοσωλήνες [50]

Nanotube type	Polymer	Y_{Poly} (GPa)	Y_{Max} (GPa)	Max NT content	dY/dV_f (GPa)	Comment	Reference and year
CVD-MWNT	PVA	~6.3	~12.6	60 wt.%	~4.7	DMA	[78] 1999
CVD-MWNT	PS	1.2	1.69	1 wt.%	~74	TT	[79] 2000
Arc-MWNT	PVA	7	12.6	0.6 vol.%	990	NHT. Probably too big by ~ 3.5	[87] 2002
Arc-MWNT	PVK	2	5.6	4.8 vol.%	75	NHT	[87] 2002
CVD-MWNT	PSBA (elastomer)	0.52×10^{-3}	3.54×10^{-3}	8.3 vol.%	35×10^{-3}	TT	[82] 2002
CVD-MWNT	PS	1.53	3.4	2.5 vol.%	122	TT	[80] 2002
CVD-MWNT	HDPE	0.98	1.35	1 wt.%	57	TT	[54] 2003
Arc-MWNT	MEMA	0.71	2.34	1 wt.%	272	DMA	[81] 2003
DWNT	PVA	2	3.6	0.2 vol.%	1244	TT	[86] 2004
CVD-MWNT			4.2	0.6 vol.%	376		[86] 2004
CVD-MWNT			3.2	0.6 vol.%	240		[86] 2004
CVD-MWNT			3.0	0.6 vol.%	204		[86] 2004
Arc-MWNT			3.6	1.5 vol.%	128		[86] 2004
SWNT			3.2	2 vol.%	112		[86] 2004
CVD-MWNT	PVA	1.9	7.04	0.6 vol.%	754	TT	[48] 2004

The abbreviations DMA, TT and NHT refer to dynamic mechanical analysis, tensile testing and nanohardness testing, respectively.

2.3. Αύξηση της διασποράς των CNTs στις πολυμερείς μήτρες

Για να μεγιστοποιηθεί το πλεονέκτημα των CNTs ως αποτελεσματικές ενισχύσεις στα σύνθετα υψηλής αντοχής, δεν πρέπει να πάρουν τη μορφή μείγματος αλλά πρέπει να διασκορπιστούν καλά για να αποτραπεί η ολίσθηση [51]. Υπάρχουν διάφορες τεχνικές για να βελτιωθεί η διασπορά των CNTs στις πολυμερείς μήτρες, όπως με φυσική ανάμιξη, με κανονικό πολυμερισμό ή με χημική ενεργοποίηση (chemical functionalization).

2.3.1. Φυσική ανάμιξη

Η ευρέως χρησιμοποιημένη τεχνική της φυσικής ανάμιξης για να παρασκευαστούν τα συμβατικά ενισχυμένα πολυμερή είναι και σήμερα ο καταλληλότερος και ο πιο πρακτικός τρόπος όταν ενισχύσεις νανοκλίμακας χρησιμοποιούνται για να αντικαταστήσουν τις ενισχύσεις μικροκλίμακας με σκοπό την δημιουργία ενισχυμένων πολυμερών σωμάτων υψηλών αποδόσεων. Εντούτοις, η διασπορά των νανο-υλικών ενίσχυσης στην πολυμερή μήτρα είναι δυσκολότερη από αυτή των μικρο-υλικών ενίσχυσης λόγω της ισχυρής τάσης για συσσωμάτωση των νανο-υλικών.

Για το πολυμερή σύνθετα με CNT, οι μέθοδοι διασποράς υψηλής ισχύος, όπως οι υπέρηχοι, είναι οι απλούστερες και οι καταλληλότερες μέθοδοι για να βελτιώσουν τη διασπορά των CNTs σε μια πολυμερή μήτρα. Παραδείγματος χάριν, οι Qian et al [52] χρησιμοποίησαν μια απλή λύση (μέθοδο της εξάτμισης) για να προετοιμάσουν τις σύνθετες μεμβράνες του πολυστυρολίου (PS) με τα MWCNT, στις οποίες τα MWCNTs διασκορπίστηκαν ομοιογενώς στη μήτρα PS.

Ομοίως, οι Sandler et al [53] διασκορπίσαν τα CNTs σε εποξική ρητίνη με την μέθοδο της φυγοκέντρισης με υψηλή ταχύτητα περιστροφής (2000 περιστροφές/λεπτό) για 1 ώρα, και απέδειξαν ότι το έντονο ανακάτωμα ήταν μια αποτελεσματική διαδικασία για τον ομοιόμορφο διασκορπισμό των CNTs σε εποξική ρητίνη. Οι Xie et al [54] παρασκεύασαν σύνθετα με μήτρα πολυπροπυλένιο (PP) και ενίσχυση CNT με μηλαινικό ανυδρίτη παρεμβάλλοντας στην χημική αλυσίδα την ένωση styrene–(ethylene-co-butylene)–styrene συμπολυμερές (MA-SEBS).

Επιπλέον, τα απολυμαντικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να βελτιώσουν τη διασπορά των CNTs στο πολυμερές σώμα. Οι Gong et al [55] χρησιμοποίησαν ένα μη ιοντικό μέσο απολυμαντικό, το polyoxyethylene ως ενίσχυση επεξεργασίας για δημιουργία εποξικό/CNT σύνθετου, λόγω των ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των CNTs και του υδροφοβικού τμήματος του απολυμαντικού μέσω των δυνάμεων van der Waals, καθώς επίσης και το εποξικό με το υδρόφιλο τμήμα του μέσου του απολυμαντικού μέσω του δεσμού υδρογόνου. Η ομοιογενής διασπορά των CNTs σε εποξικό βελτίωσε τις θερμομηχανικές ιδιότητες των σύνθετων μόνο με 1% κατά βάρος CNTs στο εποξικό/ CNT σύνθετο, η θερμοκρασία μετάβασης γυαλιού αυξήθηκε κατά 25 °C (από 63 έως 88 °C) και το μέτρο ελαστικότητας πάνω από 30%.

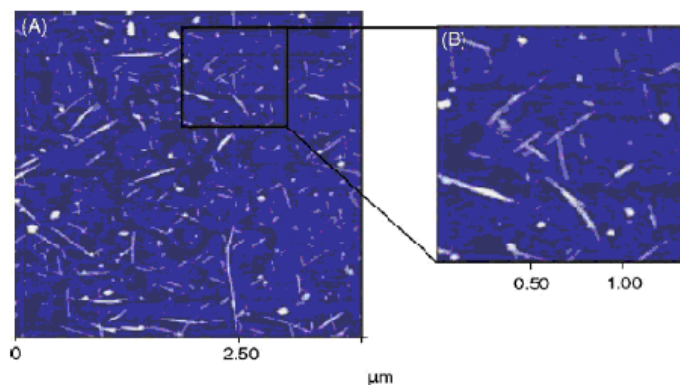
2.3.2. Κανονικός πολυμερισμός

Για να βελτιωθούν η επεξεργασιμότητα, οι ηλεκτρικές, μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες των CNTs, προστίθενται, με την μέθοδο του κανονικού πολυμερισμού, στην επιφάνειά τους αγώγιμα πολυμερή ή πολυμερή που ενεργούν ως συζευκτικά. Ο Tang και ο Xu [56] συνέθεσαν poly(phenylacetylene) τυλιγμένο στους νανοσωλήνες άνθρακα (PPA-CNTs), το οποίο ήταν διαλυτό στους οργανικούς διαλύτες, όπως το tetrahydrofuran, το toluene, το χλωροφόρμιο και το 1,4-dioxane. Υψηλής απόδοσης δομικά σύνθετα βασισμένα σε CNTs και το πολυμερές σώμα έχουν παρασκευαστεί επίσης από κανονικό πολυμερισμό. Οι Jia et al [57] πρώτοι συνέθεσαν τα σύνθετα PMMA/CNT από κανονικό πολυμερισμό των MMA με CNTs .

2.3.3. Chemical functionalization

Για να πετύχουμε καλή διασπορά των CNTs στο σύνθετο πολυμερές σώμα και την ισχυρή επιφάνεια διεπαφής απαιτούνται καθαρισμός, ο «τεμαχισμός» ή το ξέπλεγμα καθώς και επεξεργασίες ενεργοποίησης πριν από το χημικό functionalization. Η πρώτη μέθοδος για να καθαριστούν οι MWCNTs είναι βασισμένη στην οξείδωση, η οποία εφαρμόζεται κυρίως στις άκρες των νανοσωλήνων και στα νανομόρια, τα οποία έχουν υψηλή συγκέντρωση τοπολογικών ατελειών. Οι MWCNTs καθαρίζονται από τα νανομόρια και τον άμορφο άνθρακα με θέρμανση στους 700 °C στον αέρα ή στο οξυγόνο. Ο Hiura et al [58] καθάρισαν τους CNTs με ένα συμπυκνωμένο διάλυμα θειικού οξέος και υπερμαγγανικού καλίου, αλλά η μέθοδος αυτή δεν έχει αποδειχθεί κατάλληλη για μεγάλης κλίμακας διαχωρισμό.

Οι CNTs είναι μακριοί και μπλεγμένοι μεταξύ τους όπως τα σχοινιά. Η διαδικασία του ξεμπερδέματος είναι απαραίτητη για τους CNTs για να ξεχωρίσει τους σωλήνες και να προετοιμάσει τις ενεργές περιοχές για την χημική functionalization. Οι Liu et al [59] επέλεξαν ένα μίγμα 3:1 συμπυκνωμένου διαλύματος θειικού οξέος και νιτρικού οξέος ώστε να τεμαχίσουν τους νανοσωλήνες ανά 150 nm μήκος (Σχήμα 2.3) .



Σχήμα 2.3: Εικόνα AFM τεμαχισμένων νανοσωλήνων [38]

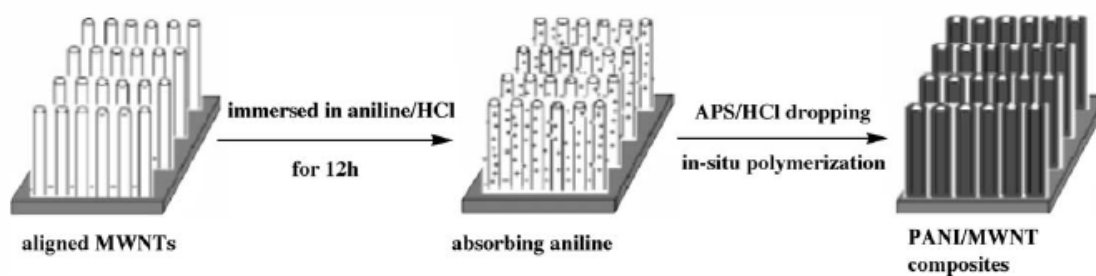
2.4. Ευθυγράμμιση των CNTs στην πολυμερή μήτρα

Όπως με τα συμβατικά σύνθετα ινών, οι μηχανικές ιδιότητες, όπως η δυσκαμψία και η αντοχή, και οι λειτουργικές ιδιότητες, όπως οι ηλεκτρικές, μαγνητικές και οπτικές ιδιότητες, του πολυμερούς νανοςύνθετου σώματος με CNT συνδέονται άμεσα με την ευθυγράμμιση των νανοσωλήνων άνθρακα στη μήτρα. Αυτό είναι ένα θέμα που έχει λάβει πρόσφατα πολλή προσοχή.

2.4.1. «Πρώιμη» ευθυγράμμιση

Μια από τις μεθόδους για την ευθυγράμμιση των CNTs είναι η λεγόμενη «πρώιμη» ευθυγράμμιση, η οποία αναφέρεται στην εκ των προτέρων ευθυγράμμιση των CNTs και την κατόπιν σύνθεσή τους με την πολυμερή μήτρα με την διαδικασία του κανονικού πολυμερισμού. Οι Feng et al [60] προπαρασκεύασαν καλά ευθυγραμμισμένες σύνθετες μεμβράνες polyaniline (PANI)/MWCNT με την μέθοδο του κανονικού πολυμερισμού της ανιλίνης όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4.

Η μέθοδος της πρώιμης ευθυγράμμισης των CNTs προσφέρει ένα γενικό τρόπο για την ελεγχόμενη συναρμολόγηση των οργανωμένων νανοςύνθετων. Προφανώς, η πρόκληση για τη μέθοδο είναι το πώς να ευθυγραμμιστούν οι CNTs αρχικά. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι η διήθηση και η χημική απόθεση ατμού.



Σχήμα 2.4: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας ευθυγράμμισης σε PANI/MWCNT σύνθετα

Συνοψίζοντας, τα σωστά διαταγμένα CNTs είναι χρήσιμα για πολλές εφαρμογές, όπως σε αισθητήρες, σε αποθήκευση δεδομένων, και ως εκπομποί φωτός. Αυτό παρέχει επίσης τις βασικές τεχνικές για να αναπτυχθεί το καλά-ευθυγραμμισμένα σύνθετο πολυμερές σώμα με CNTs.

2.4.2. Ευθυγράμμιση με χρήση δυναμικού πεδίου

Η ευθυγράμμιση των νανοσωλήνων με χρήση δυναμικού πεδίου αναπτύχθηκε από τους Οι Ajayan et al [61] για να παράγουν τις ευθυγραμμισμένες σειρές CNTs από τον τεμαχισμό ενός νανοςύνθετου εποξικού με CNTs. Τα ερευνητικά αποτελέσματά τους κατέδειξαν τη φύση της ρεολογίας στα σύνθετα μέσα σε νανομετρικές κλίμακες και την ανισοτροπία λόγω ροής κατά τη διαδικασία του τεμαχισμού. Το γεγονός ότι οι CNTs δεν σπάζουν και παραμένουν ευθυγραμμισμένοι και μετά την διαδικασία τεμαχισμού, δηλώνει ότι έχουν άριστες μηχανικές ιδιότητες. Εντούτοις, ο προσανατολισμός των CNTs σε σύνθετο εποξικό με CNT υλικό επηρεάζεται από το πάχος των τομών, και η επίδραση της ευθυγράμμισης γίνεται λιγότερο έντονη με αυξανόμενο πάχος των τομών

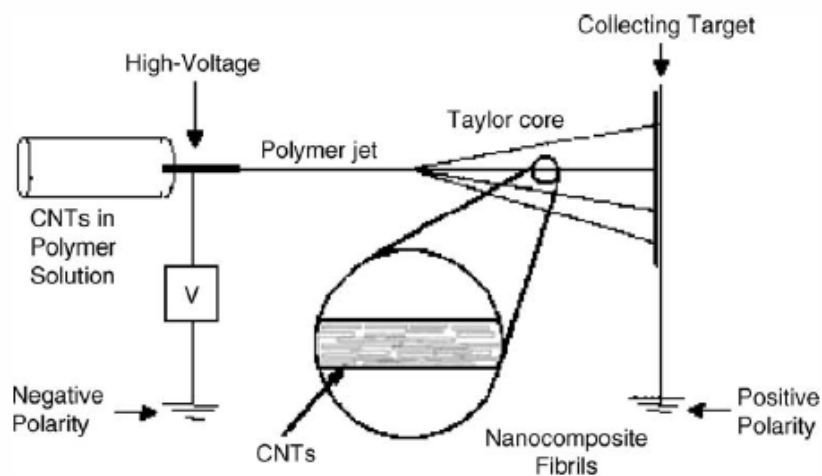
2.4.3. Ευθυγράμμιση με χρήση μαγνητικού πεδίου

Οι Kimura et al [62] ήταν οι πρώτοι που χρησιμοποίησαν ένα υψηλό μαγνητικό πεδίο για να ευθυγραμμίσουν τους MWCNTs σε μια πολυεστερική μήτρα για την δημιουργία ηλεκτρικά αγώγιμων και μηχανικά ανισότροπων σύνθετων. Διασκόρπισαν MWCNTs σε διάλυμα μονομερούς του ακόρεστου πολυεστέρα, κατόπιν εφάρμοσαν ένα σταθερό μαγνητικό πεδίο 10 T για να ευθυγραμμίσουν τους νανοσωλήνες. Αυτό προσφέρει μια νέα μέθοδο ευθυγράμμισης, η οποία δημιουργεί σύνθετα υλικά με ανισότροπες ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες βασισμένες στην ανισότροπη φύση των MWCNTs.

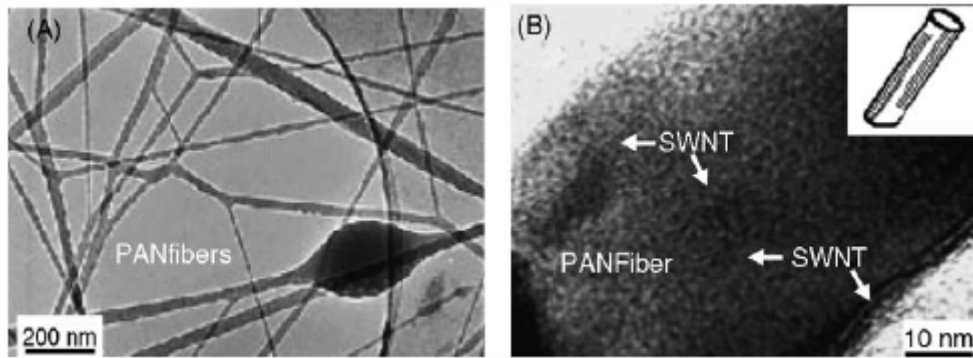
Οι Choi et al [63] προετοίμασαν ευθυγραμμισμένα MWepoxy/CNT νανοσύνθετα μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο 25 T. Οι θερμικές και οι ηλεκτρικές τους ιδιότητες κατά μήκος της κατεύθυνσης ευθυγράμμισης των μαγνητικών πεδίων αυξήθηκαν κατά 10 και 35%, έναντι εκείνων των εποξικού/MWCNT νανοσύνθετων χωρίς την εφαρμογή ενός μαγνητικού πεδίου.

2.4.4. Ευθυγράμμιση με Electrospinning

Το Electrospinning είναι μια ηλεκτροστατική μέθοδος για την επεξεργασία των μακρών οργανικών ινών. Πρόσφατα, η διαδικασία αυτή [64-69] χρησιμοποιήθηκε για να ευθυγραμμίσει CNTs σε πολυμερή νανο-ίνες, στις οποίες μια τάση συνεχούς ρεύματος (π.χ. 25 kV) παράγεται μεταξύ ενός αρνητικά φορτισμένου πολυμερούς ρευστού και ενός συλλέκτη μεταλλικών ινών [70]. Η διαδικασία αυτή φαίνεται στο Σχήμα 2.5 ενώ στο Σχήμα 2.6 φαίνεται η ευθυγράμμιση.



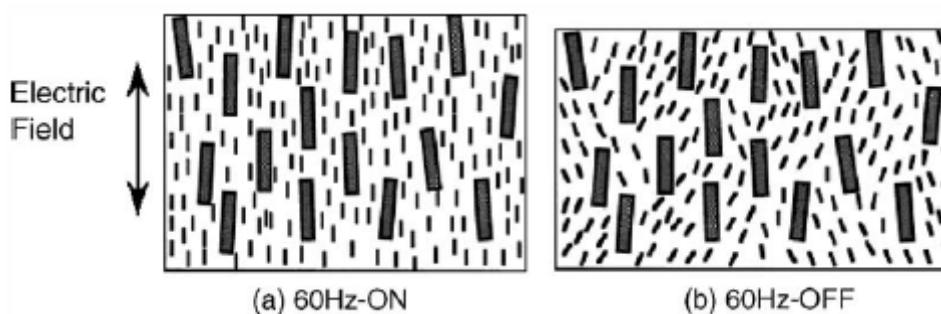
Σχήμα 2.5: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας electrospinning



Σχήμα 2.6: Εικόνες TEM των PAN/SWCNT νανοσύνθετων

2.4.5. Ευθυγράμμιση με υγρούς κρυστάλλους

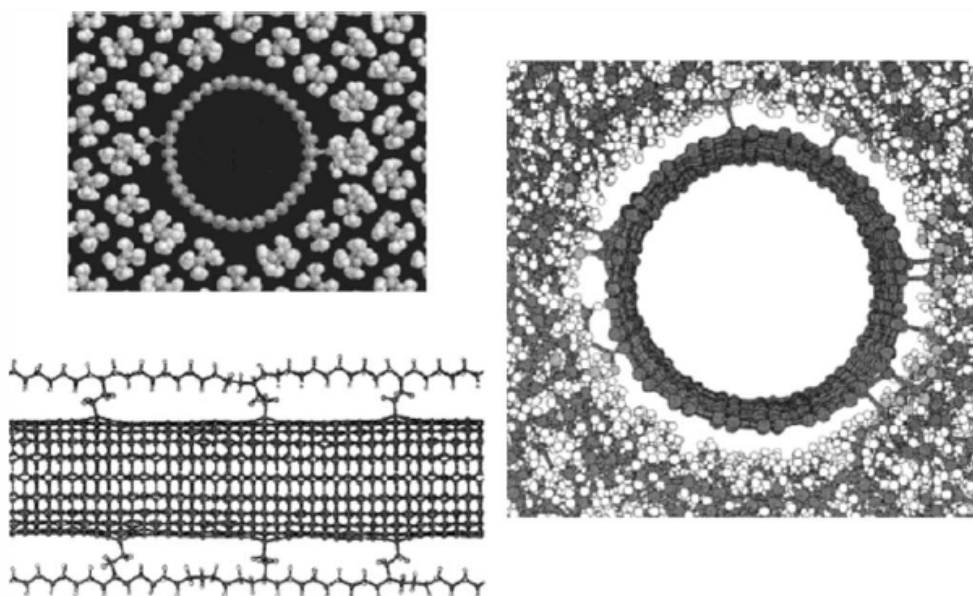
Λόγω της μοναδικής μοριακής δομής των υγρών κρυστάλλων (LC), η υγρή κρυστάλλινη φάση είναι εύκολο να προσανατολιστεί κατά μήκος του εφαρμοσμένου πεδίου, όπως η δύναμη, τα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία. Σύμφωνα με αυτήν την αρχή, οι Kawasumi et al [71,72] παρασκεύασαν ένα σύνθετο υγρών κρυστάλλων/αργίλου, και χρησιμοποίησαν τη χαμηλή μοριακή μάζα των υγρών κρυστάλλων για να προκαλέσουν τον προσανατολισμό των στρωμάτων αργίλου κατά μήκος της κατεύθυνσης του χαμηλής συχνότητας ηλεκτρικού πεδίου. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.7, όταν εφαρμόστηκε ένα ηλεκτρικό πεδίο χαμηλής συχνότητας στο σύστημα LC/αργίλου, τα στρώματα του αργίλου ευθυγραμμίστηκαν παράλληλα στο ηλεκτρικό πεδίο. Ακόμα και όταν το ηλεκτρικό πεδίο απενεργοποιήθηκε, τα προσανατολισμένα στρώματα αργίλου διατήρησαν τον προσανατολισμό τους λόγω της οργανωμένης δομής τους.



Σχήμα 2.7: Σχηματική αναπαράσταση του LC/αργίλου σε διάφορα στάδια

2.5. Μεταφορά φορτίου στη διεπιφάνεια νανοσωλήνα-μήτρας

Μολονότι οι νανοσωλήνες θεωρήθηκαν και θεωρούνται ως ο ιδανικός υποψήφιος για την ενίσχυση σύνθετων υλικών και για την βελτίωση των ηλεκτρικών και θερμικών ιδιοτήτων τους, η χρήση τους είναι ακόμα πολύ περιορισμένη λόγω των αβεβαιοτήτων σχετικά με τη διασπορά τους, την ευθυγράμμιση τους και τη μεταφορά φορτίου στην διεπιφάνεια με τη μήτρα. Μια σχηματική αναπαράσταση της διεπιφάνειας παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.8. Οι παραδοσιακοί τρόποι υπολογισμού της μεταφοράς φορτίου (εξόλκευση) δεν είναι εύκολο να εφαρμοστούν στην περίπτωση των νανοσωλήνων λόγω του μικρού μεγέθους. Η διατμητική αντοχή της διεπιφάνειας του νανοσωλήνα με την μήτρα έχει μετρηθεί από 35 έως 376 MPa [73,74,75] ανάλογα με τη διάμετρο και τον τύπο. Τα παραπάνω έχουν επιβεβαιωθεί και από υπολογιστικές μελέτες από τους Wagner [76], Lau [77], Haque και Ramasetty [78] και Gao και Li [79]. Στις εργασίες αυτές αναφέρθηκε μεγαλύτερη αντοχή στη διεπιφάνεια των zig-zag SWCNTs και ότι το μήκος της διεπιφάνειας στο οποίο έχουμε μεταφορά φορτίου επηρεάζεται σημαντικά από τη διάμετρο και τον τύπο του νανοσωλήνα.



Σχήμα 2.8: Σχηματική αναπαράσταση της διεπιφάνειας νανοσωλήνα-μήτρας [80]

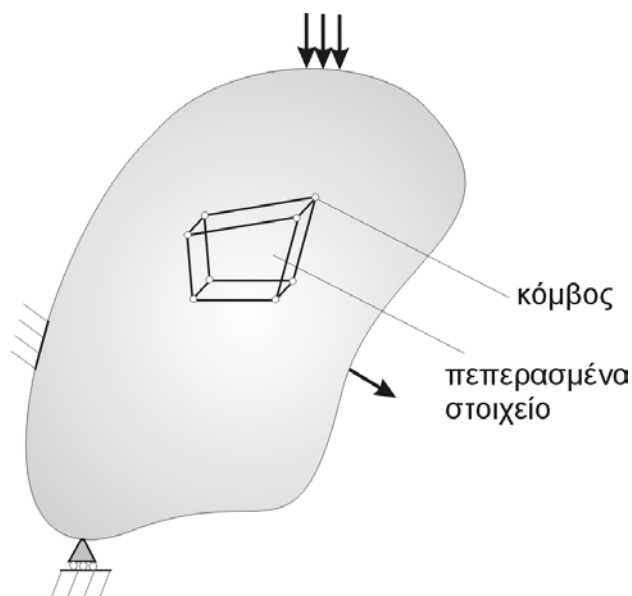
3. ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΩΝ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

3.1. Η Μέθοδος των Πεπερασμένων Στοιχείων

Η Μέθοδος των Πεπερασμένων Στοιχείων (ΜΠΣ) πήρε το όνομά της από τον τρόπο θεώρησης και προσομοίωσης (μοντελοποίησης) των προς επίλυση κατασκευών. Το πρώτο βήμα συνίσταται στην υποδιαίρεση και διάσπαση της κατασκευής σε έναν, ανάλογα με την επιθυμητή ακρίβεια, μικρότερο ή μεγαλύτερο πλήθος στοιχείων πεπερασμένων διαστάσεων (Σχήμα 3.1). Τα στοιχεία αυτά έχουν κοινά σημεία τις κορυφές τους που ονομάζονται κόμβοι. Μετά τη διακριτοποίηση της κατασκευής θεωρείται κάθε τέτοιο πεπερασμένο στοιχείο ξεχωριστά και για το λόγο αυτό αποσπάται από το σύμπλεγμα των στοιχείων που συνθέτουν την κατασκευή. Αφού μελετηθεί και καθορισθεί η μηχανική συμπεριφορά κάθε στοιχείου ακολουθεί το τρίτο βήμα της διαδικασίας επίλυσης που είναι η σύνθεση της κατασκευής από τα επί μέρους πεπερασμένα στοιχεία, η κατάλληλη δηλαδή επανασύνδεση των στοιχείων προς σχηματισμό της διακριτοποιημένης κατασκευής. Η μηχανική συμπεριφορά κάθε στοιχείου καθορίζεται συνήθως από την σχέση ανάμεσα στις δυνάμεις και στις μετατοπίσεις στους κόμβους του. Ο υπολογισμός της αρχικής κατασκευής γίνεται επομένως σε τρία στάδια : Διακριτοποίηση - Θεώρηση των επί μέρους στοιχείων – Σύνθεση [81].

Η ΜΠΣ είναι προσεγγιστική εφόσον ο αρχικός συνεχής φορέας (κατασκευή) , για να μπορέσει να επιλυθεί, μετατρέπεται σε ένα ασυνεχές σύμπλεγμα πεπερασμένων στοιχείων. Όσο περισσότερα πεπερασμένα στοιχεία χρησιμοποιούνται για την κατασκευή του ασυνεχούς μοντέλου υπολογισμού του αρχικού φορέα, όσο πιο εκλεπτυσμένο είναι δηλαδή το μηχανικό/υπολογιστικό προσομοίωμα του πραγματικού συστήματος, τόσο ακριβέστερα μπορούν να θεωρηθούν γενικώς τα αποτελέσματα (εφόσον βέβαια και η μηχανική συμπεριφορά των χρησιμοποιούμενων στοιχείων περιγράφεται ικανοποιητικά). Το εποπτικό αυτό σκεπτικό αντιστοιχεί απόλυτα στο ακόλουθο μαθηματικό σκεπτικό. Ο βασικός στόχος μιας αριθμητικής μεθόδου είναι να αντικαταστήσει τις διαφορικές ή ολοκληρωτικές εξισώσεις που περιγράφουν το εκάστοτε πρόβλημα με ένα σύστημα αλγεβρικών εξισώσεων. Προφανώς, όσο πιο

πολλές αλγεβρικές εξισώσεις χρησιμοποιούνται για να αντικαταστήσουν τις διαφορικές, τόσο περισσότερο θα πλησιάζει η προσεγγιστική την αναλυτική λύση του προβλήματος. Το πλήθος των πεπερασμένων στοιχείων έχει επομένως την αντιστοιχία του στο πλήθος των προς επίλυση αλγεβρικών εξισώσεων.



Σχήμα 3.1: Διακριτοποίηση σώματος [81]

Η ΜΠΣ είναι από την φύση της πολύ δαπανηρή σε πόρους ηλεκτρονικού υπολογιστή. Ο χωρισμός του σώματος σε πολλά στοιχεία μπορεί να αυξάνει την ακρίβεια αλλά καθιστά την ανάλυση πολύ αργή στην περίπτωση πολύπλοκων σωμάτων. Είναι λοιπόν αναγκαίο να υπάρχει μια ισορροπία ανάμεσα στην ακρίβεια και στον χρόνο υπολογισμού. Συνήθως αυτό επιτυγχάνεται με ελεγχόμενη διακριτοποίηση του σώματος, δηλαδή πυκνή διακριτοποίηση (μικρά στοιχεία) στα σημεία που έχουμε αυξημένες τάσεις (π.χ. εγκοπές) και αραιή διακριτοποίηση (μεγάλα στοιχεία) στις περιοχές που δεν ενδιαφέρουν ως προς την αντοχή του σώματος, δηλαδή εκεί που οι τάσεις είναι μικρές.

Δομή εμπορικών προγραμμάτων ΠΣ

Από την δεκαετία του 60 άρχισαν να αναπτύσσονται τα εμπορικά προγράμματα Πεπερασμένων Στοιχείων. Σήμερα τα προγράμματα αυτά μας δίνουν όχι μόνο τη δυνατότητα επίλυσης ενός προβλήματος αλλά συνήθως περιέχουν και γραφικά υπο-προγράμματα, τα οποία μας δίνουν τη δυνατότητα σχεδιασμού της γεωμετρίας της

κατασκευής και την παρουσίαση των αποτελεσμάτων σε γραφική μορφή. Τα εμπορικά προγράμματα ΠΣ, όπως το πρόγραμμα ANSYS που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, αποτελούνται από τα εξής τμήματα:

Προ-επεξεργαστής (Pre-processor):

Καθορισμός των τύπων στοιχείων και των ιδιοτήτων των υλικών

Κατασκευή της γεωμετρίας

Διακριτοποίηση

Επίλυση

Συνοριακές συνθήκες

Φορτίσεις

Επίλυση

Μετα-επεξεργαστής (Post-processor)

Γραφικές απεικονίσεις της κατανομής των τάσεων, παραμορφώσεων, κλπ.

Γραφική απεικόνιση της παραμόρφωσης του σώματος

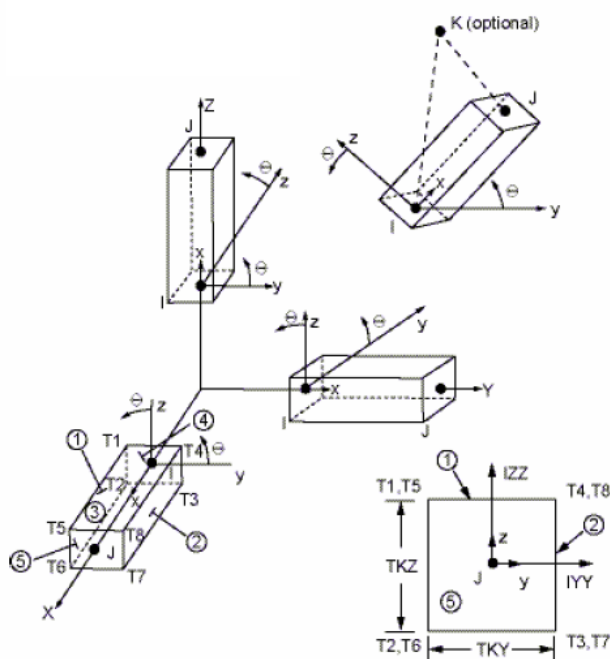
Εξαγωγή αποτελεσμάτων για μετέπειτα επεξεργασία

3.2. Γεωμετρία νανοσωλήνων

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1, τα άτομα άνθρακα που αποτελούν ένα νανοσωλήνα συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς, οι οποίοι διαμορφώνουν ένα εξαγωνικό δικτυωτό πλέγμα. Αυτοί οι δεσμοί έχουν ένα χαρακτηριστικό μήκος δεσμού a_{C-C} και μία γωνία δεσμών στο τρισδιάστατο χώρο. Η μετατόπιση των μεμονωμένων αυτών ατόμων με την επίδραση μιας εξωτερικής δύναμης περιορίζεται από τους δεσμούς. Επομένως, η συνολική παραμόρφωση ενός νανοσωλήνα είναι το αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δεσμών. Θεωρώντας τους δεσμούς ως ελαστικές δοκούς και τα άτομα άνθρακα ως τα σημεία σύνδεσης των δοκών, μπορούμε να προσομοιώσουμε την δομή ενός νανοσωλήνα άνθρακα με τη δομή ενός χωροδικτυώματος.

3.2.1. Τύποι στοιχείων

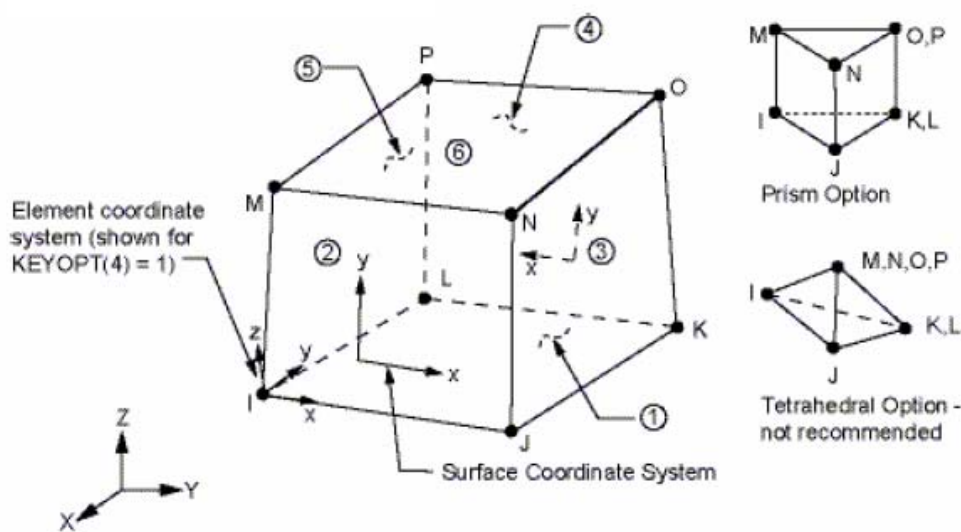
Με τη προσομοίωση του νανοσωλήνα ως χωροδικτύωμα, η μηχανική συμπεριφορά του μπορεί να αναλυθεί χρησιμοποιώντας τις κλασσικές μεθόδους μηχανικής. Στην εργασία αυτή, οι μηχανικές ιδιότητες των μονοφλοιϊκών νανοσωλήνων άνθρακα υπολογίζονται με την τρισδιάστατη μοντελοποίηση ενός νανοσωλήνα με την μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων. Το τρισδιάστατο μοντέλο των πεπερασμένων στοιχείων αναπτύσσεται χρησιμοποιώντας τον κώδικα των πεπερασμένων στοιχείων του εμπορικού πακέτου ANSYS [82]. Για τη διαμόρφωση των δεσμών, χρησιμοποιείται το τρισδιάστατο ελαστικό στοιχείο του ANSYS BEAM4, το οποίο απεικονίζεται στο Σχήμα 3.2. Το συγκεκριμένο στοιχείο είναι ένα μονοδιάστατο στοιχείο με δυνατότητες εφελκυσμού, θλίψης, στρέψης και κάμψης. Κάθε κόμβος του στοιχείου έχει 6 βαθμούς ελευθερίας, δηλαδή 3 μετατοπίσεις και 3 στροφές ως προς τους άξονες X, Y και Z. Το στοιχείο BEAM4 ορίζεται από 2 ή 3 κόμβους, το εμβαδόν της διατομής του, 2 ροπές αδρανείας ως προς τους άξονες Y και Z, τα δύο μέγιστα πάχη της διατομής του κατά την διεύθυνση των Y και Z, μία γωνία προσανατολισμού θ σχετικά με τον άξονα X, τη στρεπτική ροπή αδρανείας και τις ιδιότητες του υλικού (μέτρα ελαστικότητας και διάτμησης). Υπάρχει η δυνατότητα να δώσουμε και μια αρχική αξονική παραμόρφωση.



Σχήμα 3.2: Σχηματική αναπαράσταση του BEAM4 στοιχείου του ANSYS, [82]

Για την μοντελοποίηση της μήτρας του σύνθετου υλικού που ενισχύεται με νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιείται το τρισδιάστατο στοιχείο SOLID45 του ANSYS. Ο νανοσωλήνας, ως η μία φάση του σύνθετου υλικού, μπορεί να μοντελοποιηθεί είτε ως δοκός (BEAM4) είτε με το τρισδιάστατο στοιχείο SOLID45. Στη πρώτη περίπτωση ο νανοσωλήνας ορίζεται με τα χαρακτηριστικά της δοκού, δηλαδή τα μέτρα ελαστικότητας και διάτμησης, τη διατομή του και τις ροπές αδρανείας. Στη δεύτερη περίπτωση ο νανοσωλήνας ορίζεται ως ελαστικό υλικό, δηλαδή από τη γεωμετρία της διατομής του, το μέτρο ελαστικότητας και το λόγο Poisson.

Το στοιχείο SOLID45, το οποίο απεικονίζεται στο Σχήμα 3.3, είναι ένα τρισδιάστατο στοιχείο με οχτώ κόμβους. Το στοιχείο μπορεί να πάρει και τη μορφή τετράεδρου (4 κόμβοι) ή σφήνας (6 κόμβοι). Κάθε κόμβος του στοιχείου έχει 3 βαθμούς ελευθερίας, δηλαδή τις 3 μετατοπίσεις ως προς τους άξονες X, Y και Z. Τα δεδομένα εισόδου για το στοιχείο είναι οι ελαστικές ιδιότητες του υλικού, δηλαδή το μέτρο ελαστικότητας και το λόγο Poisson.

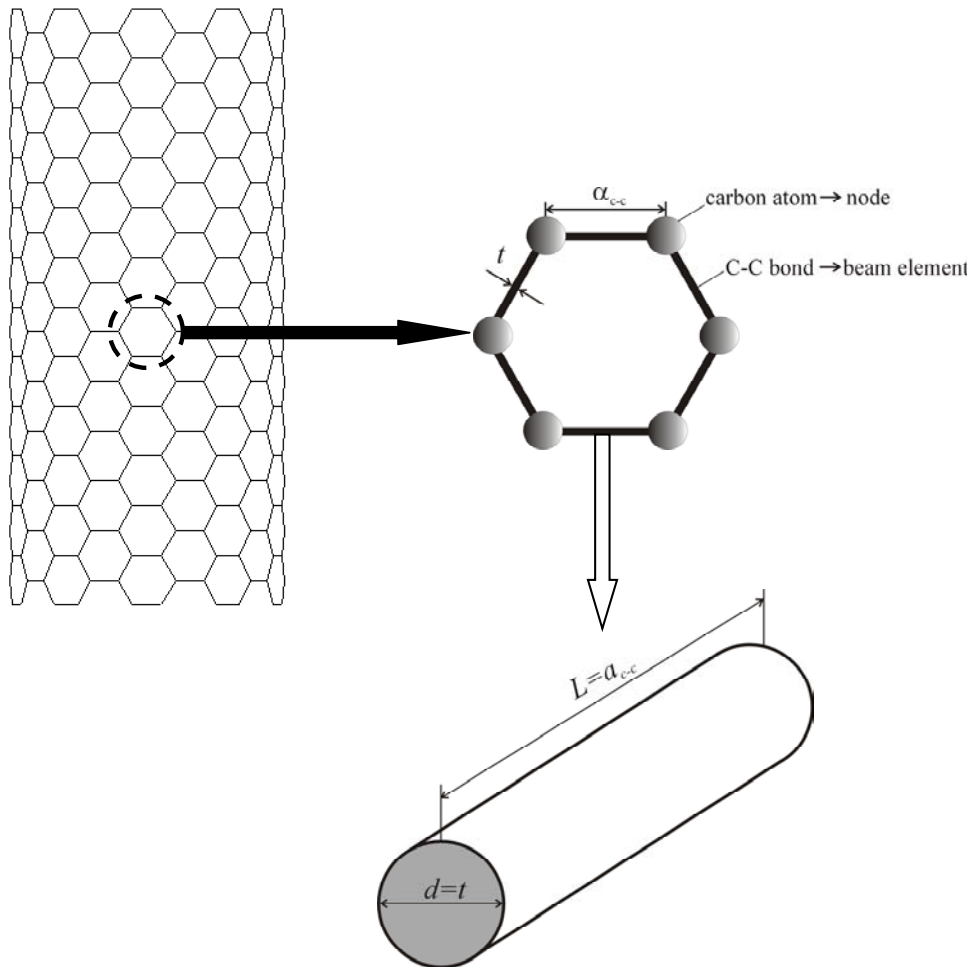


Σχήμα 3.3: Σχηματική αναπαράσταση του SOLID45 στοιχείου του ANSYS, [82]

3.2.3. Μοντελοποίηση νανοσωλήνα

Το Σχήμα 3.4 απεικονίζει πώς το εξάγωνο, το οποίο είναι το δομικό στοιχείο της νανοδομής του νανοσωλήνα, μπορεί να παρουσιαστεί ως το αντίστοιχο δομικό μοντέλο ενός χωροδικτύωματος [83]. Με τον ίδιο τρόπο ο νανοσωλήνας μπορεί να

προσομοιωθεί με ένα χωροδικτύωμα. Η προσομοίωση οδηγεί στην αντιστοίχιση του μήκους a_{C-C} των δεσμών με το μήκος L των στοιχείων καθώς επίσης και του πάχους t του νανοσωλήνα με το πάχος των στοιχείων. Με την υπόθεση ότι το στοιχείο έχει κυκλική διατομή, μπορούμε να θεωρήσουμε το πάχος t ως την διάμετρο d του κυκλικού στοιχείου.



Σχήμα 3.4: Προσομοίωση του SWCNT ως χωροδικτύωμα [83]

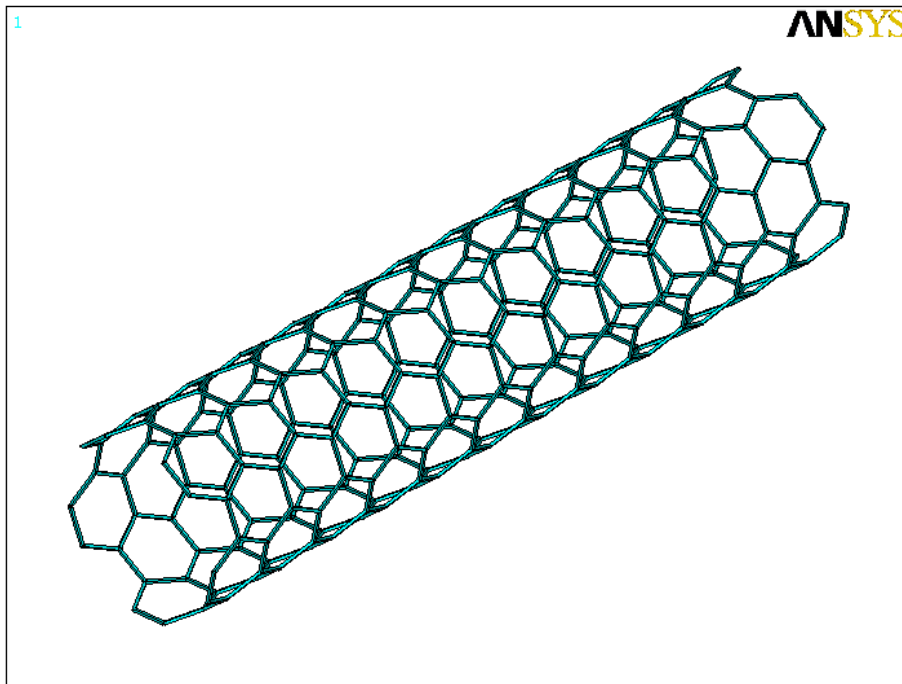
Οι τύποι των νανοσωλήνων που μοντελοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. Επιλέχθηκαν μόνο τύποι armchair και zig-zag καθώς καθορίζονται από μόνο μία παράμετρο (παράμετρο chiral) και είναι δυνατή η μελέτη της επίδρασης της παραμέτρου αυτής στη μηχανική τους συμπεριφορά. Τα μεγέθη που μοντελοποιήθηκαν ($n = 5, 10, 15, 20$) είναι αντιπροσωπευτικά των μεγεθών που αναλύονται θεωρητικά και πειραματικά στη βιβλιογραφία.

Πίνακας 3.1: Τύποι νανοσωλήνων που μοντελοποιήθηκαν με τη ΜΠΣ

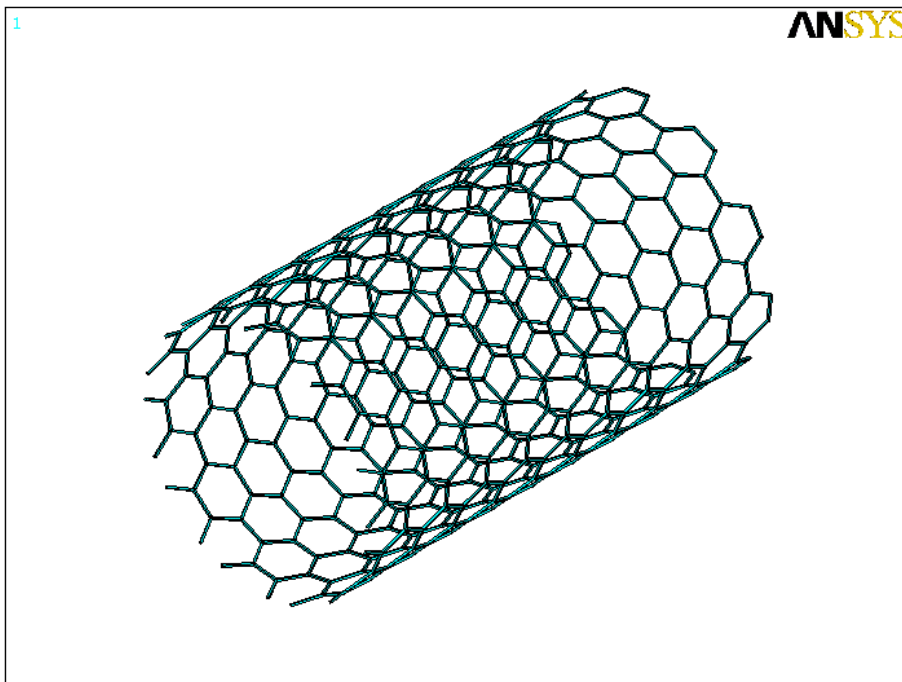
Armchair	Zig-zag
(5,5)	(5,0)
(10,10)	(10,0)
(15,15)	(15,0)
(20,20)	(20,0)

Οι γεωμετρίες που μοντελοποιήθηκαν παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.5 έως 3.12. Πρέπει να αναφερθεί ότι οι γεωμετρίες που παρουσιάζονται αφορούν σε ένα μήκος νανοσωλήνα και ότι για να υπολογίσουμε την επίδραση του μήκους, μοντελοποιήθηκαν 10 διαφορετικά μήκη για κάθε τύπο νανοσωλήνα.

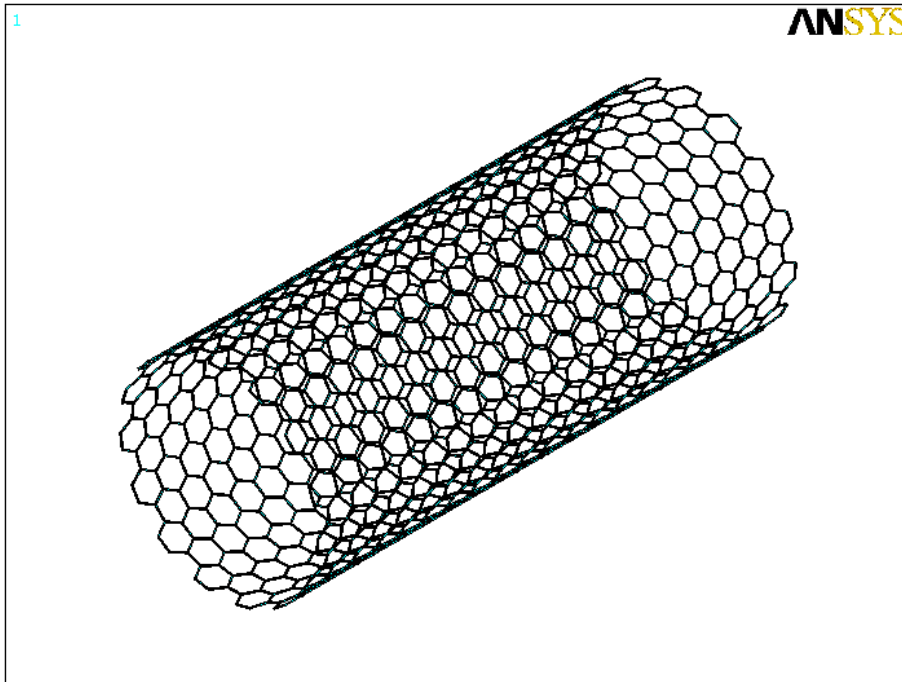
Αν και οι νανοσωλήνες είναι κοίλοι κύλινδροι με κλειστά και τα δύο άκρα (Σχήμα 1.1), η μοντελοποίησή τους γίνεται σε μορφή κυλίνδρων με ανοικτές άκρες προκειμένου να απλοποιηθεί η ανάλυση. Η απλοποίηση αυτή δεν επηρεάζει την ακρίβεια των αποτελεσμάτων αφού στην πραγματικότητα οι νανοσωλήνες είναι πολύ μεγάλου μήκους (έως και 1 μm) και επομένως οι άκρες τους αποτελούν μόνο ένα πολύ μικρό μέρος της δομής τους. Για την παραμετρική κατασκευή των μοντέλων, δημιουργήθηκε ένας αλγόριθμος στη γλώσσα προγραμματισμού του ANSYS. Δεδομένα εισόδου του αλγορίθμου είναι οι καρτεσιανές συντεταγμένες των ατόμων άνθρακα. Το μοντέλο των πεπερασμένων στοιχείων χρησιμοποιεί τις συντεταγμένες των ατόμων άνθρακα για τη δημιουργία των κόμβων και έπειτα συνδέει τους κόμβους μεταξύ τους με τα στοιχεία των δοκών.



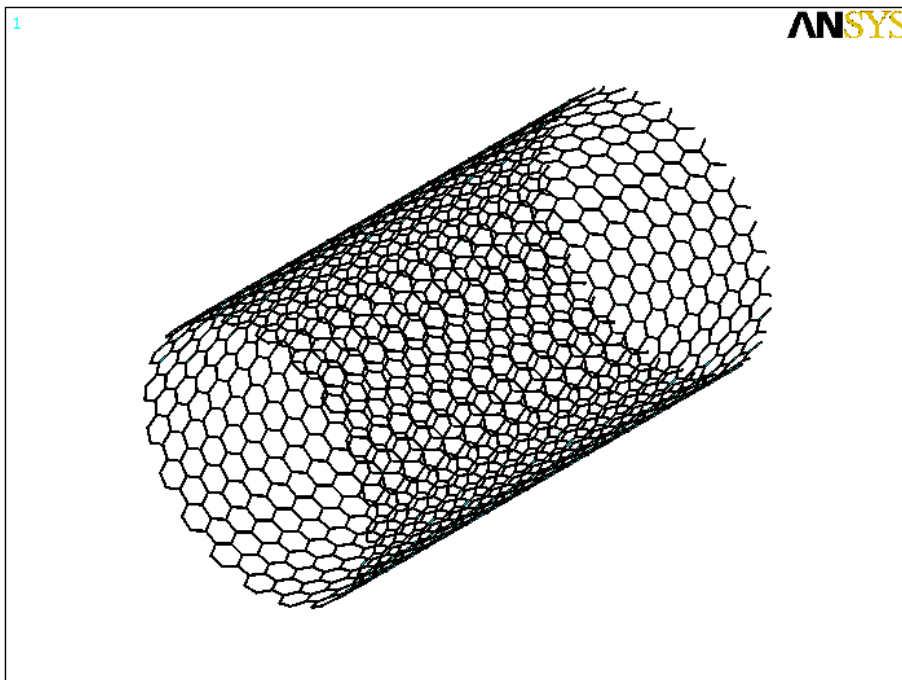
Σχήμα 3.5: Μοντέλο Π.Σ. νανοσωλήνα τύπου armchair (5,5)



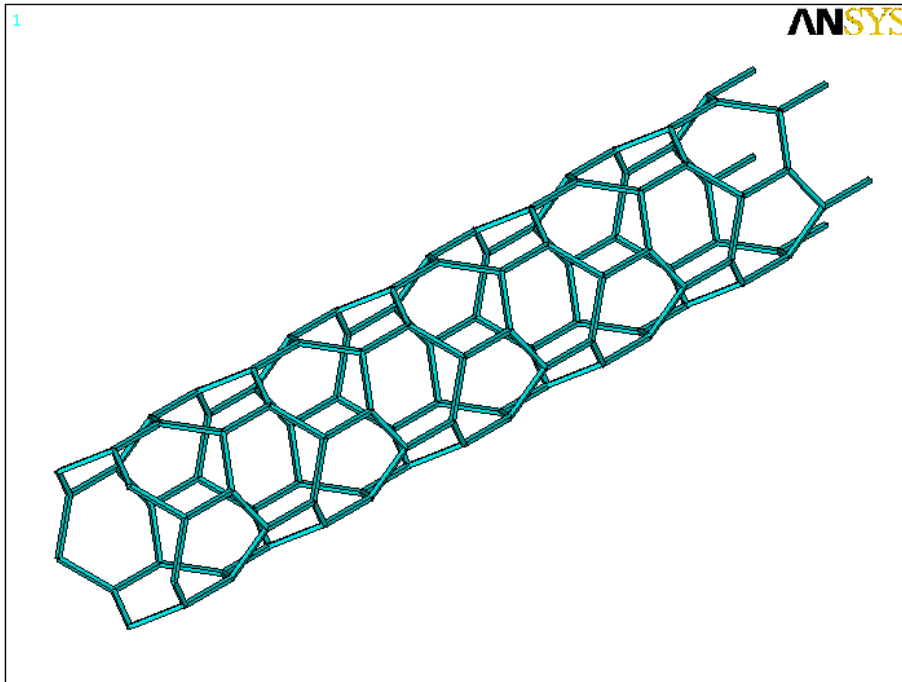
Σχήμα 3.6: Μοντέλο Π.Σ. νανοσωλήνα τύπου armchair (10,10)



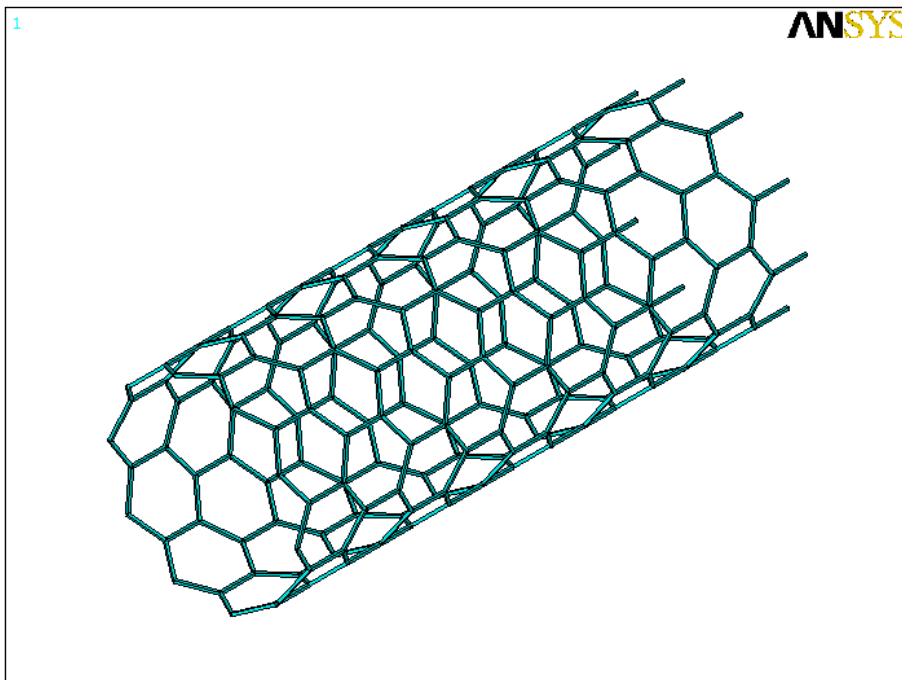
Σχήμα 3.7: Μοντέλο Π.Σ. νανοσωλήνα τύπου armchair (15,15)



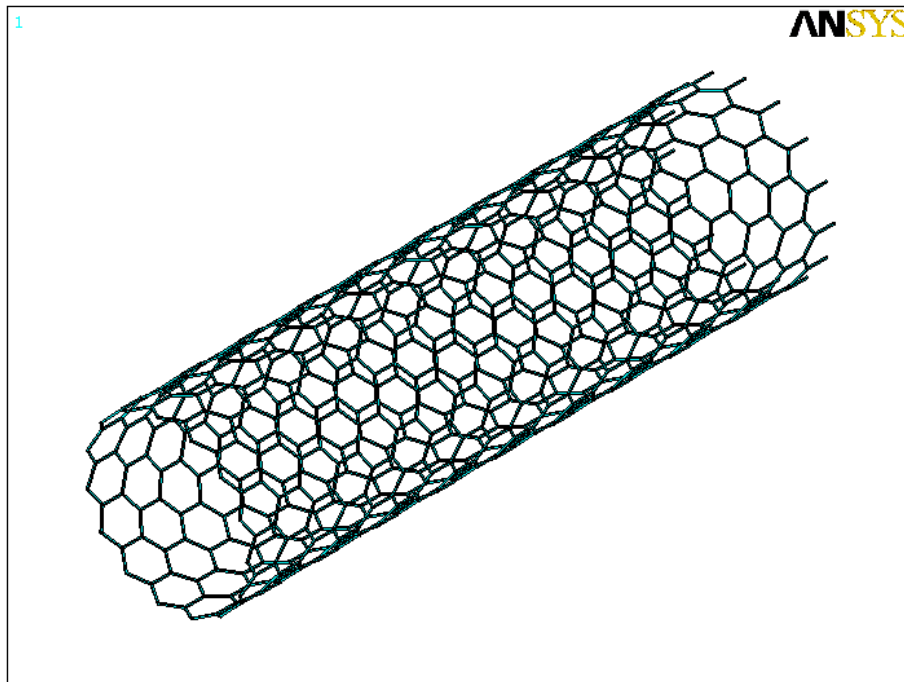
Σχήμα 3.8: Μοντέλο Π.Σ. νανοσωλήνα τύπου armchair (20,20)



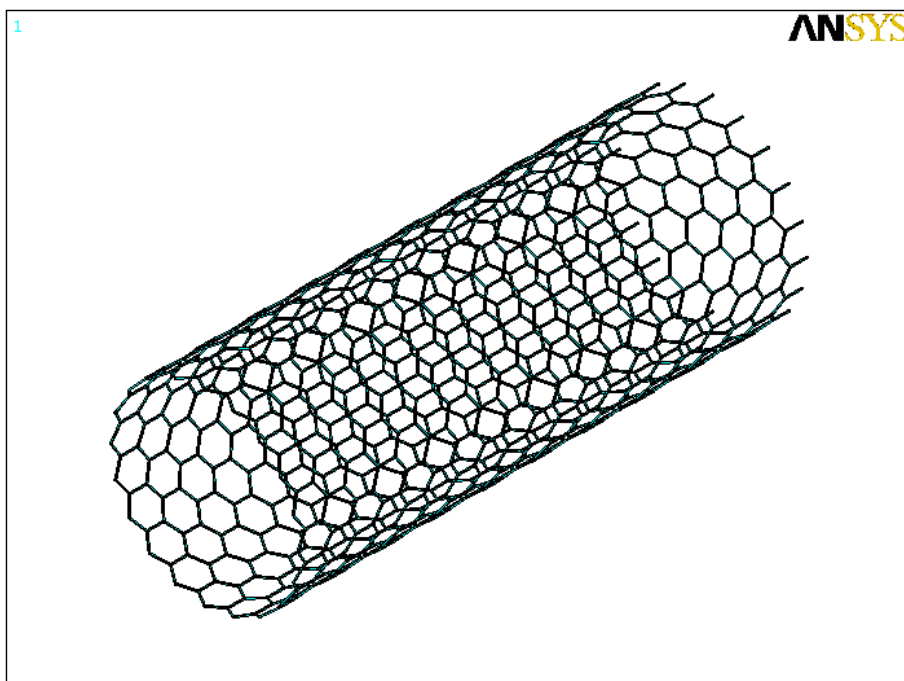
Σχήμα 3.9: Μοντέλο Π.Σ. νανοσωλήνα τύπου zig-zag (5,0)



Σχήμα 3.10: Μοντέλο Π.Σ. νανοσωλήνα τύπου zig-zag (10,0)



Σχήμα 3.11: Μοντέλο Π.Σ. νανοσωλήνα τύπου zig-zag (15,0)



Σχήμα 3.12: Μοντέλο Π.Σ. νανοσωλήνα τύπου zig-zag (20,0)

3.3. Ιδιότητες των δεσμών-δοκών

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένα, οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα μοντελοποιούνται ως δοκοί. Για να υπολογιστούν οι ελαστικές σταθερές και δυσκαμψίες του στοιχείου δοκού χρησιμοποιείται μία αναλογία μεταξύ της μοριακής μηχανικής και της μηχανικής του υλικών. Η αναλογία αυτή χρησιμοποιήθηκε αρχικά από τον Odegard [84] και έπειτα από τους Li και Chou [85] και Tserpes και Papanikos [83]. Η αναλογία αυτή περιγράφεται περιληπτικά παρακάτω.

Από την άποψη της μοριακής μηχανικής, ο νανοσωλήνας άνθρακα (CNT) μπορεί να θεωρηθεί σαν ένα μεγάλο μόριο που αποτελείται από άτομα άνθρακα. Οι ατομικοί πυρήνες μπορούν να θεωρηθούν ως υλικά σημεία και οι κινήσεις τους καθορίζονται από ένα δυναμικό πεδίο που παράγεται από τις ατομικές αλληλεπιδράσεις. Το δυναμικό πεδίο εκφράζεται με τη μορφή της στερεοχημικής δυναμικής ενέργειας, η οποία εξαρτάται αποκλειστικά από τη σχετική θέση των ατόμων που απαρτίζουν το μόριο. Η γενική μορφή της συνολικής στερεοχημικής δυναμικής ενέργειας, παραβλέποντας τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, εκφράζεται ως το παρακάτω άθροισμα ενεργειών.

$$U_{total} = \sum U_r + \sum U_\theta + \sum U_\phi + \sum U_\omega + \sum U_{vdw} \quad (3.1)$$

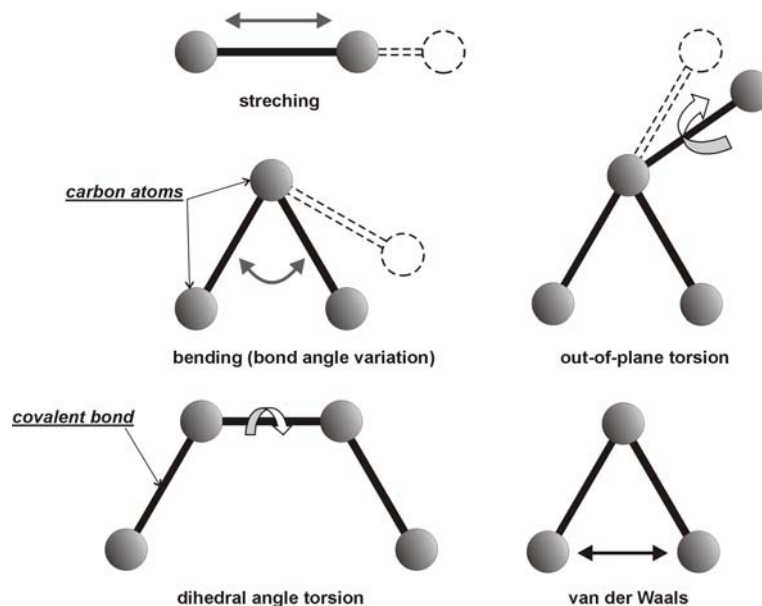
όπου U_r είναι η ενέργεια λόγω της αλληλεπίδρασης του δεσμού (bond stretch), U_θ η ενέργεια λόγω της κάμψης (bond angle variation), U_ϕ η ενέργεια λόγω της στρέψης (dihedral angle torsion), U_ω η ενέργεια λόγω της μη επίπεδης στρέψης (out-of-plane torsion) και U_{vdw} η ενέργεια λόγω των δυνάμεων van der Waals. Μια σχηματική αναπαράσταση των δι-ατομικών αλληλεπιδράσεων στη μοριακή μηχανική, όπως περιγράφονται από την εξ. (3.1), παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.13. Για ομοιοπολικά συστήματα, η συνεισφορά των δυνάμεων van der Waals στη συνολική στερεοχημική ενέργεια είναι πολύ μικρή και δεν λαμβάνεται υπόψη. Στη περίπτωση μικρών παραμορφώσεων οι όροι της εξ. (3.1) δίνονται από τους τύπους

$$U_r = \frac{1}{2} k_r (r - r_o)^2 = \frac{1}{2} k_r (\Delta r)^2 \quad (3.2)$$

$$U_{\theta} = \frac{1}{2}k_{\theta}(\theta - \theta_0)^2 = \frac{1}{2}k_{\theta}(\Delta\theta)^2 \quad (3.3)$$

$$U_{\tau} = U_{\phi} + U_{\omega} = \frac{1}{2}k_{\tau}(\Delta\phi)^2 \quad (3.4)$$

όπου τα k_r , k_{θ} και k_{τ} είναι οι δυσκαμψίες του δεσμού σε εφελκυσμό, κάμψη και στρέψη, αντίστοιχα, ενώ τα Δr , $\Delta\theta$ and $\Delta\phi$ είναι οι αντίστοιχες παραμορφώσεις.



Σχήμα 3.13: Δι-ατομικές αλληλεπιδράσεις στη μοριακή μηχανική

Προκειμένου να υπολογιστούν οι ελαστικές σταθερές και δυσκαμψίες των στοιχείων δοκού, πρέπει να καθοριστούν αρχικά οι σχέσεις μεταξύ των δυσκαμψιών του στοιχείου δοκού (μηχανική των υλικών) και των δυσκαμψιών του δεσμού, όπως ορίστηκαν παραπάνω. Τα στοιχεία δοκού θεωρούνται ότι είναι κυκλικής διατομής (Σχήμα 3.4) και επομένως έχουν την ίδια ροπή αδρανείας κάμψης σε όλες τις διευθύνσεις. Οι ελαστικές σταθερές που πρέπει να καθοριστούν είναι το μέτρο ελαστικότητας E και το μέτρο διάτμησης G .

Η παραμόρφωση ενός χωροδικτυώματος επιφέρει αλλαγές στη συνολική ενέργεια παραμόρφωσης καθώς και στις ενέργειες των επιμέρους φορτίσεων (εφελκυσμός, κάμψη και στρέψη). Κατά συνέπεια, οι ελαστικές σταθερές μπορούν να καθοριστούν μέσω της ισοδυναμίας των ενεργειών λόγω των δι-ατομικών αλληλεπιδράσεων και των

ενεργειών λόγω της παραμόρφωσης των δομικών στοιχείων του χωροδικτυώματος. Όπως κάθε ένας από τους ενεργειακούς όρους των εξισώσεων (3.2)-(3.4) αντιπροσωπεύει συγκεκριμένες παραμορφώσεις, και καμία αλληλεπίδραση δεν συμπεριλαμβάνεται, το ίδιο μπορεί να γίνει για τις ενέργειες παραμόρφωσης των δομικών στοιχείων κάτω από συγκεκριμένες παραμορφώσεις.

Σύμφωνα με τη κλασική μηχανική των υλικών, η ενέργεια παραμόρφωσης μιας ομοιόμορφης δοκού μήκους L και διατομής A , στην οποία ασκείται αξονική δύναμη N ισούται με :

$$U_A = \frac{1}{2} \int_0^L \frac{N^2}{EA} dL = \frac{1}{2} \frac{N^2 L}{EA} = \frac{1}{2} \frac{EA}{L} (\Delta L)^2 \quad (3.5)$$

όπου ΔL είναι η αξονική επιμήκυνση.

Η ενέργεια παραμόρφωσης μιας ομοιόμορφης δοκού που υπόκειται σε καθαρή κάμψη με ροπή M είναι:

$$U_M = \frac{1}{2} \int_0^L \frac{M^2}{EI} dL = \frac{2EI}{L} a^2 = \frac{1}{2} \frac{EI}{L} (2a)^2 \quad (3.6)$$

όπου το a είναι η γωνία στροφής στις άκρες της δοκού και I η καμπτική ροπή αδρανείας.

Η ενέργεια παραμόρφωσης μιας ομοιόμορφης δοκού που υπόκειται σε καθαρή στρέψη με ροπή T είναι:

$$U_T = \frac{1}{2} \int_0^L \frac{T^2}{GJ} dL = \frac{1}{2} \frac{T^2 L}{GJ} = \frac{1}{2} \frac{GJ}{L} (\Delta\beta)^2 \quad (3.7)$$

όπου το $\Delta\beta$ είναι η σχετική στροφή μεταξύ των ακρών της δοκού και J η πολική ροπή αδρανείας.

Από τα παραπάνω μπορεί να γίνει κατανοητό ότι οι ενέργειες U_r και U_A αντιπροσωπεύουν τις ενέργειες εφελκυσμού στα δύο συστήματα (μοριακό και δομικό). Αντίστοιχα οι ενέργειες U_θ και U_M αντιπροσωπεύουν τις ενέργειες κάμψης όπως και οι ενέργειες U_τ και U_T αντιπροσωπεύουν τις ενέργειες στρέψης των δύο συστημάτων. Μπορεί να θεωρηθεί ότι η γωνία στροφής $2a$ είναι ισοδύναμη με τη συνολική αλλαγή $\Delta\theta$ της γωνίας των δεσμών, το ΔL είναι ισοδύναμο με το Δr , και το $\Delta\beta$ είναι ισοδύναμο με το $\Delta\phi$. Επομένως, συγκρίνοντας τις εξισώσεις (3.2)-(3.4) με τις εξισώσεις (3.5)-(3.78), προκύπτουν οι ακόλουθες άμεσες σχέσεις μεταξύ των μηχανικών και μοριακών παραμέτρων :

$$\frac{EA}{L} = k_r, \quad \frac{EI}{L} = k_\theta, \quad \frac{GJ}{L} = k_\tau \quad (3.8)$$

Οι εξισώσεις (3.8) αποτελούν τη βάση για την χρήση της δομικής μηχανικής στην ανάλυση των νανοσωληνών άνθρακα και στις νανοδομές σχετικές με τον άνθρακα. Θεωρώντας ένα κυκλικό τμήμα μιας δοκού με διάμετρο d και χρησιμοποιώντας τις σχέσεις $A = \frac{\pi d^2}{4}$, $I = \frac{\pi d^4}{64}$ και $J = \frac{\pi d^4}{32}$, οι εξισώσεις (3.8) γίνονται :

$$d = 4 \sqrt{\frac{k_\theta}{k_r}}, \quad E = \frac{k_r^2 L}{4\pi k_\theta}, \quad G = \frac{k_r^2 k_\tau L}{8\pi k_\theta^2} \quad (3.9)$$

Οι εξισώσεις (3.9) μας δίνουν όλες τις παραμέτρους, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως δεδομένα εισόδου του στοιχείου δοκού. Στην εργασία αυτή χρησιμοποιήθηκαν για τις ενέργειες k_r , k_θ και k_τ οι παρακάτω τιμές με βάση την υπάρχουσα βιβλιογραφία [86,87]:

$$k_r = 938 \text{ kcal mole}^{-1} \text{ \AA}^{-2} = 6.52 \times 10^{-7} \text{ N/nm} = 652 \frac{\text{nN}}{\text{nm}}$$

$$k_\theta = 126 \text{ kcal mole}^{-1} \text{ rad}^{-2} = 8.76 \times 10^{-10} \text{ N nm/ rad}^{-2} = 0.876 \frac{\text{nN} \cdot \text{nm}}{\text{rad}^2}$$

$$k_\tau = 40 \text{ kcal mole}^{-1} \text{ rad}^{-2} = 2.78 \times 10^{-10} \text{ N nm/ rad}^{-2} = 0.278 \frac{\text{nN} \cdot \text{nm}}{\text{rad}^2}$$

Χρησιμοποιώντας τις παραπάνω τιμές και τις εξισώσεις (3.9), προκύπτουν οι παρακάτω τιμές για τις ελαστικές σταθερές και τις γεωμετρικές παραμέτρους των δοκών που προσομοιώνουν τον ατομικό δεσμό:

$$\begin{aligned}
 d &= 0.147 \text{ nm} \\
 E &= 5488 \text{ nN} / \text{nm}^2 = 5488 \text{ GPa} \\
 G &= 870.7 \text{ nN} / \text{nm}^2 = 870.7 \text{ GPa}
 \end{aligned}
 \tag{3.10}$$

όπου για το μήκος του δεσμού χρησιμοποιήθηκε η τιμή $L = a_{C-C} = 0.1421 \text{ nm}$.

Η διατομή και οι ροπές αδρανείας υπολογίζονται από τη διάμετρο ως εξής:

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{\pi d^2}{4} = 0.01688 \text{ nm}^2 \\
 I &= \frac{\pi d^4}{64} = 2.269 \times 10^{-5} \text{ nm}^4 \\
 J &= \frac{\pi d^4}{32} = 4.537 \times 10^{-5} \text{ nm}^4
 \end{aligned}
 \tag{3.11}$$

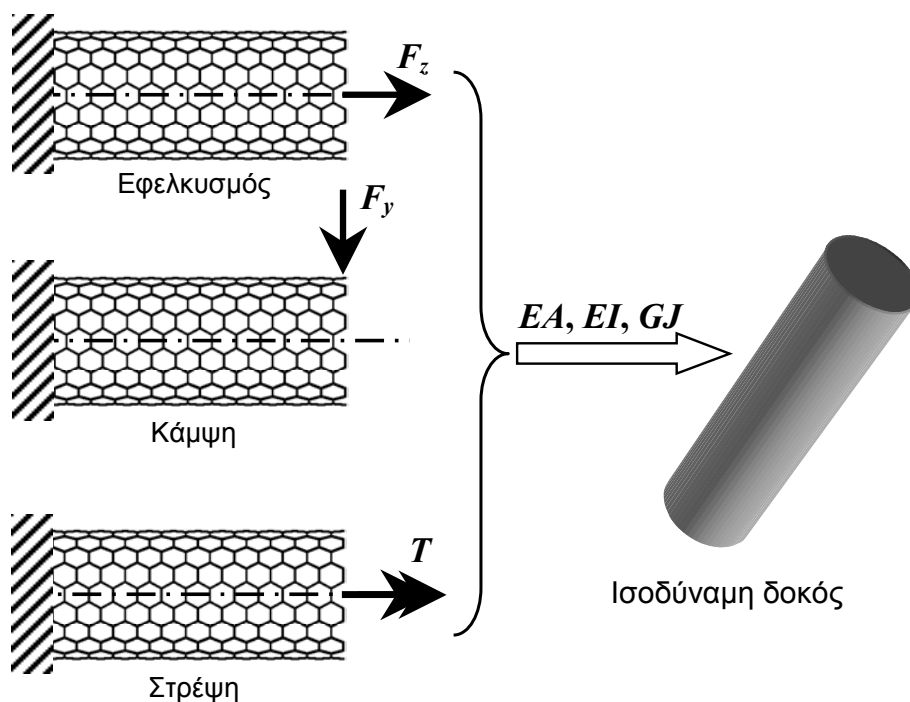
Από τις πρώτες αναλύσεις προέκυψε ότι τα αποτελέσματα είναι τα ίδια, ανεξάρτητα από τις τιμές των παραμέτρων αρκεί οι δυσκαμψίες EA , EI , GJ να είναι οι ίδιες. Οι εκφράσεις για τις δυσκαμψίες προκύπτουν απευθείας από τις σχέσεις (3.8).

$$\begin{aligned}
 EA &= 92.65 \text{ nN} \\
 EI &= 0.1245 \text{ nN nm}^2 \\
 GJ &= 0.0395 \text{ nN nm}^2
 \end{aligned}
 \tag{3.12}$$

3.3. Φορτίσεις και συνοριακές συνθήκες

Βασικός στόχος της εργασίας είναι να υπολογιστούν οι δυσκαμψίες διαφόρων τύπων νανοσωλήνων. Ουσιαστικά αυτό σημαίνει τον υπολογισμό των ελαστικών σταθερών E_{eq} , G_{eq} και των γεωμετρικών παραμέτρων A_{eq} , I_{eq} , J_{eq} μιας «ισοδύναμης» δοκού, η

οποία έχει την ίδια μηχανική συμπεριφορά με τον νανοσωλήνα. Η έννοια της «ισοδύναμης» δοκού αντιστοιχεί με τη ίδια μηχανική συμπεριφορά σε φορτία εφελκυσμού (ή θλίψης), κάμψης και στρέψης. Η ισοδυναμία αυτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.14, όπου φαίνεται ότι αναγκαίες αναλύσεις είναι αυτές του εφελκυσμού, της κάμψης και της στρέψης.



Σχήμα 3.14: Οι τρεις τύποι φορτίσεων

Λόγω της θεωρούμενης γραμμικής συμπεριφοράς των νανοσωλήνων (μικρές παραμορφώσεις) αρκεί να υπολογίσουμε τις δυσκαμψίες για μια αυθαίρετη φόρτιση από κάθε τύπο. Ο τρόπος φόρτισης και οι συνοριακές φορτίσεις (πάκτωση στο ένα άκρο) παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.15-3.17. Ο υπολογισμός των δυσκαμψιών περιγράφεται παρακάτω:

3.3.1. Εφελκυσμός

Για τη περίπτωση του εφελκυσμού εφαρμόζουμε μια αξονική δύναμη F_z στο ένα άκρο του νανοσωλήνα (ο άξονας της νανοσωλήνα είναι παράλληλος στον άξονα z) και πακτώνουμε το άλλο άκρο. Από την ανάλυση πεπερασμένων στοιχείων υπολογίζουμε την μέση τιμή της μετατόπισης του φορτιζόμενου άκρου u_z . Από την μηχανική των υλικών γνωρίζουμε ότι ισχύει

$$u_z = \frac{F_z}{E_{eq} A_{eq}} L_n \quad (3.13)$$

όπου L_n είναι το μήκος του ναοσωλήνα.

Η εφελκυστική δυσκαμψία υπολογίζεται από τη εξ. (3.13) ως

$$(EA)_{eq} = \frac{F_z L_n}{u_z} \quad (3.14)$$

3.3.2. Κάμψη

Για τη περίπτωση της κάμψης, η δύναμη F_y εφαρμόζεται κάθετα στον άξονα του ναοσωλήνα δοκού και από την ανάλυση υπολογίζουμε την εγκάρσια μετατόπιση u_y (βέλος κάμψης). Από την μηχανική των υλικών γνωρίζουμε ότι ισχύει

$$u_y = \frac{F_y}{3E_{eq} I_{eq}} L_n^3 \quad (3.15)$$

Η καμπτική δυσκαμψία υπολογίζεται από τη εξ. (3.15) ως

$$(EI)_{eq} = \frac{F_y}{3u_y} L_n^3 \quad (3.16)$$

3.3.3. Στρέψη

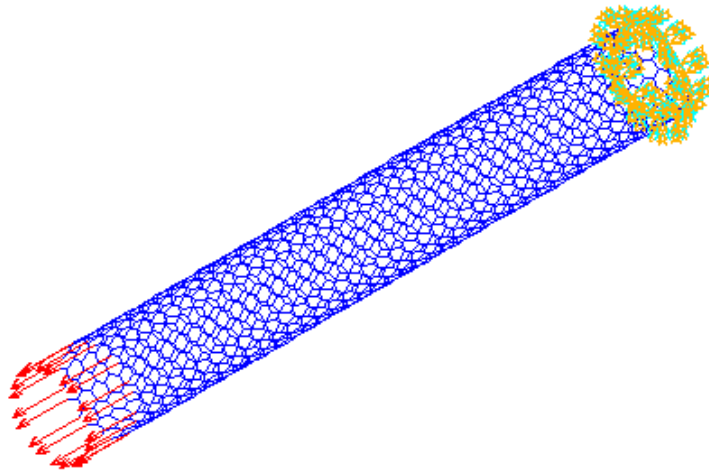
Για τη περίπτωση της στρέψης, η δύναμη F_φ εφαρμόζεται εφαπτομενικά στην άκρη του ναοσωλήνα με αποτέλεσμα την εφαρμογή της ροπής στρέψης $T = F_\varphi \times R_n$, όπου R_n είναι η ακτίνα του ναοσωλήνα. Από την μηχανική των υλικών γνωρίζουμε ότι ισχύει

$$\phi = \frac{TL_n}{G_{eq}J_{eq}} \quad (3.17)$$

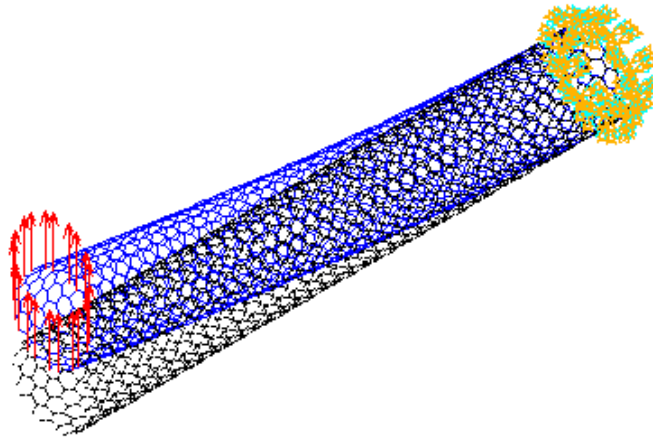
όπου ϕ είναι η γωνία στροφής του ναοσωλήνα στο φορτιζόμενο άκρο.

Η στρεπτική δυσκαμψία υπολογίζεται από τη εξ. (3.17) ως

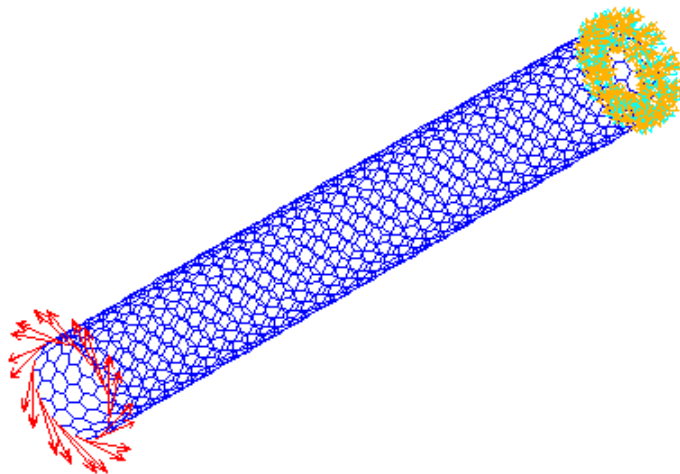
$$(GJ)_{eq} = \frac{TL_n}{\phi} = \frac{F_\phi R_n L_n}{\phi} \quad (3.18)$$



Σχήμα 3.15: Συνοριακές συνθήκες και φόρτιση σε εφελκυσμό



Σχήμα 3.16: Συνοριακές συνθήκες και φόρτιση σε κάμψη



Σχήμα 3.17: Συνοριακές συνθήκες και φόρτιση σε στρέψη

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων των νανοσωλήνων με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων. Αρχικά, εξετάζεται η επίδραση του μήκους των νανοσωλήνων στις εφελκυστικές, καμπτικές και στρεπτικές δυσκαμψίες. Στη συνέχεια, καθορίζονται προσεγγιστικές σχέσεις για τον υπολογισμό των δυσκαμψιών συναρτήσει της παραμέτρου $chiral\ n$. Τέλος, εξάγονται οι σχέσεις των ελαστικών σταθερών και γεωμετρικών παραμέτρων των ισοδύναμων δοκών.

4.1. Επίδραση του μήκους των νανοσωλήνων

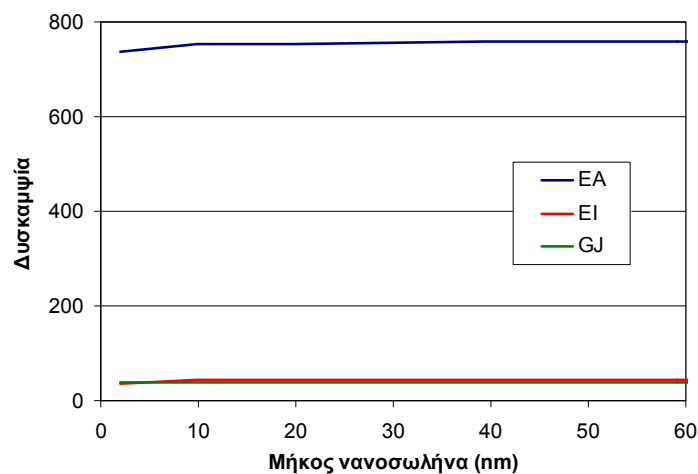
Όπως αναφέρθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια, οι νανοσωλήνες έχουν πολύ μεγάλο μήκος (έως και 1 μm) συγκριτικά με τη διάμετρό τους (0.5 έως 3 nm). Η μοντελοποίηση του νανοσωλήνα χρησιμοποιώντας το πραγματικό του μήκος θα ήταν υπολογιστικά πολύ χρονοβόρα, ιδιαίτερα αν επιθυμούμε τη μελέτη πολλών διαφορετικών τύπων νανοσωλήνων που προϋποθέτουν μεγάλο πλήθος αναλύσεων. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι για την μοντελοποίηση ενός νανοσωλήνα armchair (10,10) μήκους 1 μm , απαιτούνται περίπου 240.000 στοιχεία δοκού. Εντούτοις, η μοντελοποίηση του συνολικού μήκους του νανοσωλήνα δεν είναι απαραίτητη καθώς οι νανοσωλήνες συμπεριφέρονται το ίδιο ανεξάρτητα μήκους, εκτός για πολύ μικρά μήκη. Η επιλογή του ελάχιστου μήκους μπορεί να γίνει μόνο με ανάλυση διαφόρων μηκών και την εύρεση του μήκους, στο οποίο παρουσιάζεται σταθεροποίηση των τιμών των δυσκαμψιών.

Στα Σχήματα 4.1-4.8 παρουσιάζονται οι τιμές των δυσκαμψιών που υπολογίστηκαν από την ανάλυση πεπερασμένων στοιχείων για μήκη νανοσωλήνων έως 50 nm. Για τον υπολογισμό των δυσκαμψιών χρησιμοποιήθηκαν οι σχέσεις (3.13)-(3.18). Οι τύποι των νανοσωλήνων που μοντελοποιήθηκαν φαίνονται στον Πίνακα 3.1. Τυπικές κατανομές αξονικών μετατοπίσεων για τον εφελκυσμό των νανοσωλήνων (10,10) και (10,0) παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.9-4.10.

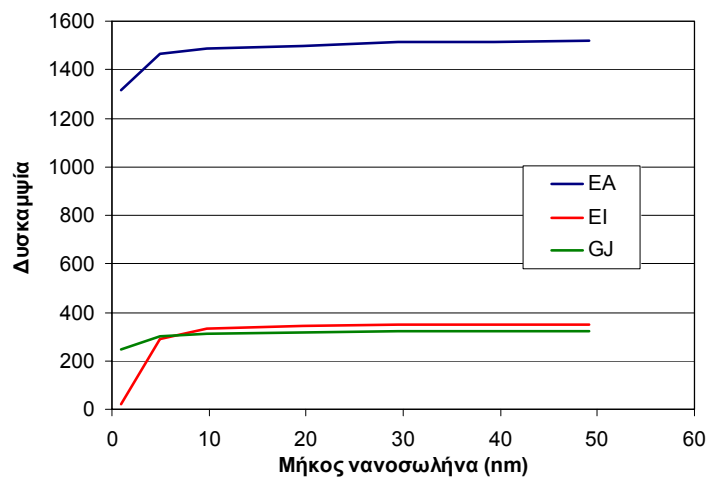
Από τα Σχήματα 4.1-4.8 παρατηρούμε ότι οι τιμές των δυσκαμψιών για μικρά μήκη είναι πολύ διαφορετικές από τις τιμές για μεγάλα μήκη, ιδιαίτερα για την καμπτική δυσκαμψία EI . Η διαφορά στις τιμές για τα μικρά μήκη οφείλεται κυρίως στην επίδραση των συνοριακών συνθηκών (πάκτωση). Ιδιαίτερα για την κάμψη, η αρχική πολύ μικρή τιμή οφείλεται στο γεγονός ότι για πολύ μικρά μήκη η θεωρία της κάμψης

δεν ισχύει, επειδή ο μαθηματικός τύπος για να υπολογιστεί το EI προϋποθέτει ότι το μήκος της δοκού είναι πολύ μεγαλύτερο από τις διαστάσεις της διατομής.

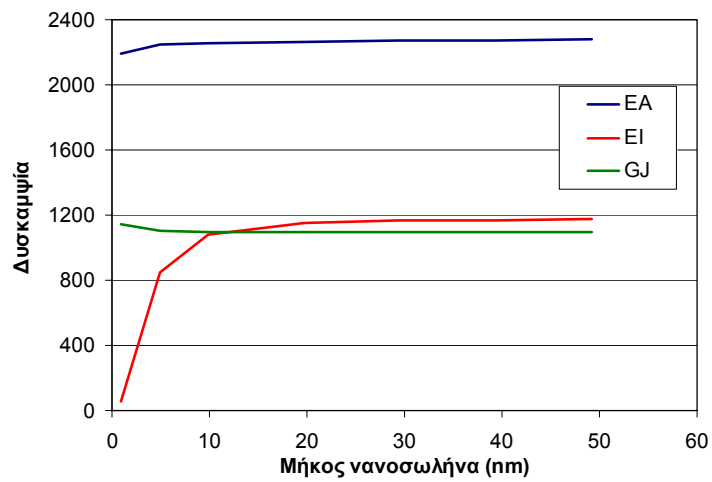
Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι δυσκαμψίες των zig-zag νανοσωλήνων είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες των armchair και σταθεροποιούνται για μικρότερα μήκη. Επιπλέον, παρατηρείται ότι οι καμπτικές και στρεπτικές δυσκαμψίες έχουν συγκρίσιμες τιμές για όλους τους τύπους νανοσωλήνων. Για όλους του τύπους νανοσωλήνων, οι τιμές των δυσκαμψιών σταθεροποιούνται για μήκη μεγαλύτερα από 40-50 nm. Οι σταθεροποιημένες τιμές των δυσκαμψιών θα χρησιμοποιηθούν στις επόμενες ενότητες για τον προσδιορισμό των ισοδύναμων δοκών.



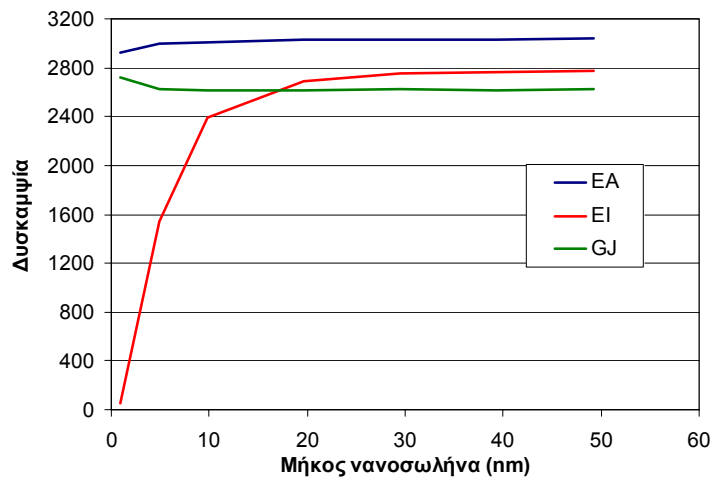
Σχήμα 4.1: Επίδραση του μήκους για νανοσωλήνα armchair (5,5)



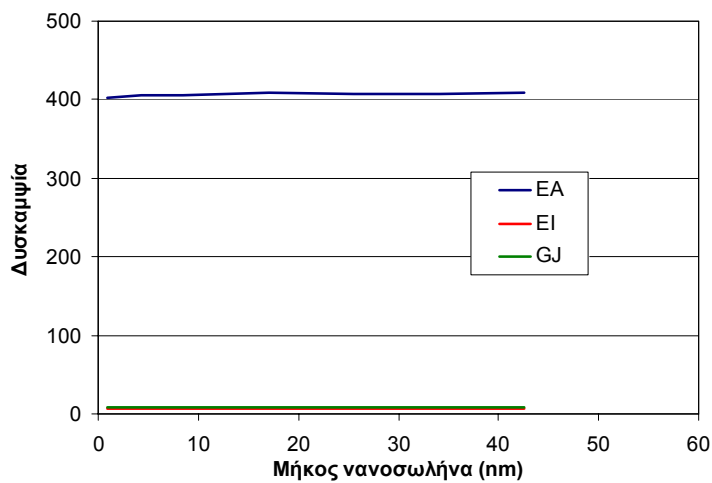
Σχήμα 4.2: Επίδραση του μήκους για νανοσωλήνα armchair (10,10)



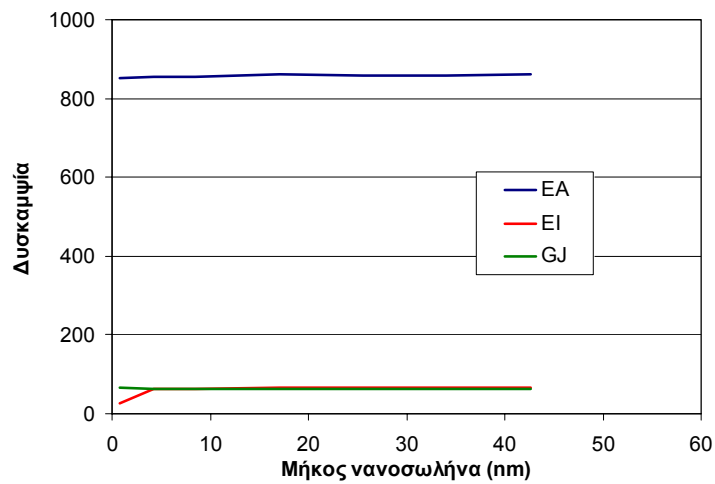
Σχήμα 4.3: Επίδραση του μήκους για νανοσωλήνα armchair (15,15)



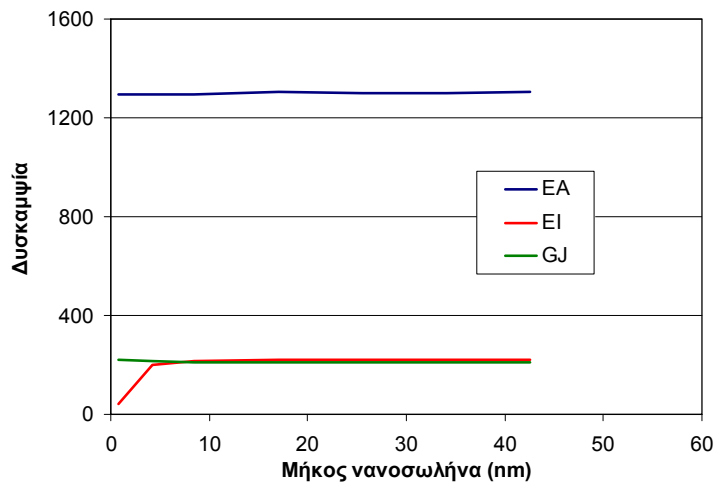
Σχήμα 4.4: Επίδραση του μήκους για νανοσωλήνα armchair (20,20)



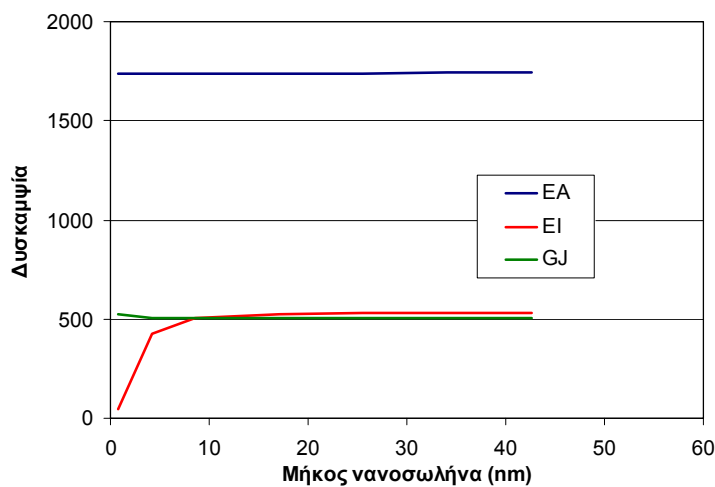
Σχήμα 4.5: Επίδραση του μήκους για νανοσωλήνα zig-zag (5,0)



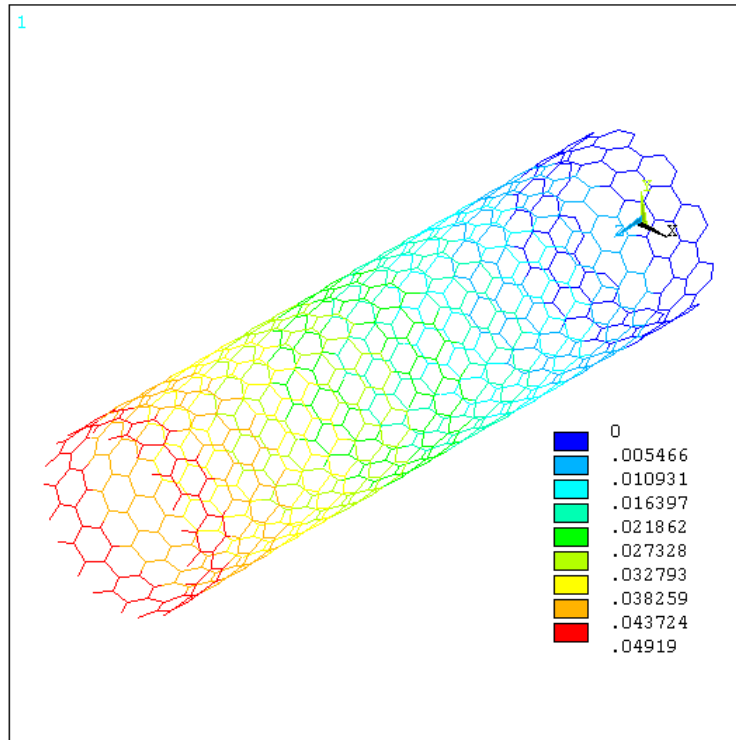
Σχήμα 4.6: Επίδραση του μήκους για νανοσωλήνα zig-zag (10,0)



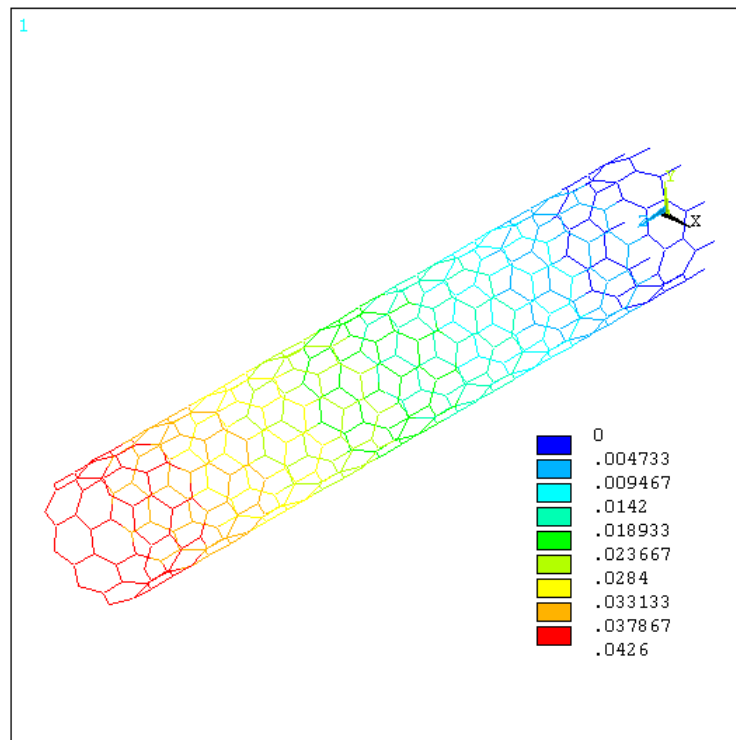
Σχήμα 4.7: Επίδραση του μήκους για νανοσωλήνα zig-zag (15,0)



Σχήμα 4.8: Επίδραση του μήκους για νανοσωλήνα zig-zag (20,0)



Σχήμα 4.9: Μετατοπίσεις κατά μήκος του νανοσωλήνα armchair (10,10) - U_z



Σχήμα 4.10: Μετατοπίσεις κατά μήκος του νανοσωλήνα zig-zag (10,0) - U_z

4.2. Προσδιορισμός ισοδύναμης δοκού

Για τον προσδιορισμό των ελαστικών σταθερών και των γεωμετρικών παραμέτρων μιας δοκού που έχει την ίδια μηχανική συμπεριφορά με τον κάθε τύπου νανοσωλήνα, είναι αναγκαίο αρχικά να εκφραστούν οι δυσκαμψίες με μαθηματικές προσεγγιστικές σχέσεις. Θεωρώντας τις σταθεροποιημένες τιμές των δυσκαμψιών, όπως υπολογίστηκαν στην προηγούμενη ενότητα, το Σχήμα 4.11 παρουσιάζει τις δυσκαμψίες των νανοσωλήνων armchair σε συνάρτηση με την παράμετρο chiral n . Παρατηρούμε ότι η εφελκυστική δυσκαμψία έχει γραμμική εξάρτηση από το n , ενώ η καμπτική και η στρεπτική δυσκαμψία μη γραμμική. Εντούτοις, παρατηρήθηκε ότι οι δυσκαμψίες αυτές εξαρτώνται γραμμικά από το n^3 , όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.12. Παρόμοια συμπεριφορά έχουμε και για τις δυσκαμψίες των zig-zag νανοσωλήνων, όπως παρουσιάζεται στα Σχήματα 4.13-4.14. Μπορούμε, επομένως, να προσεγγίσουμε με μεγάλη ακρίβεια τις τιμές των δυσκαμψιών από τις παρακάτω σχέσεις (ο δείκτης eq αναφέρεται στην ισοδύναμη δοκό):

$$(EA)_{eq} = \alpha(n - n_0) \quad (4.1)$$

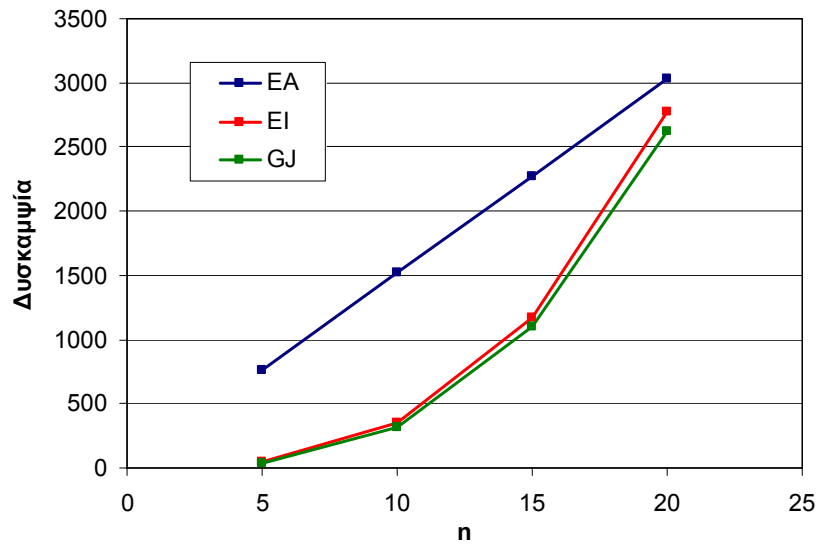
$$(EI)_{eq} = \beta(n - n_0)^3 \quad (4.2)$$

$$(GJ)_{eq} = \gamma(n - n_0)^3 \quad (4.3)$$

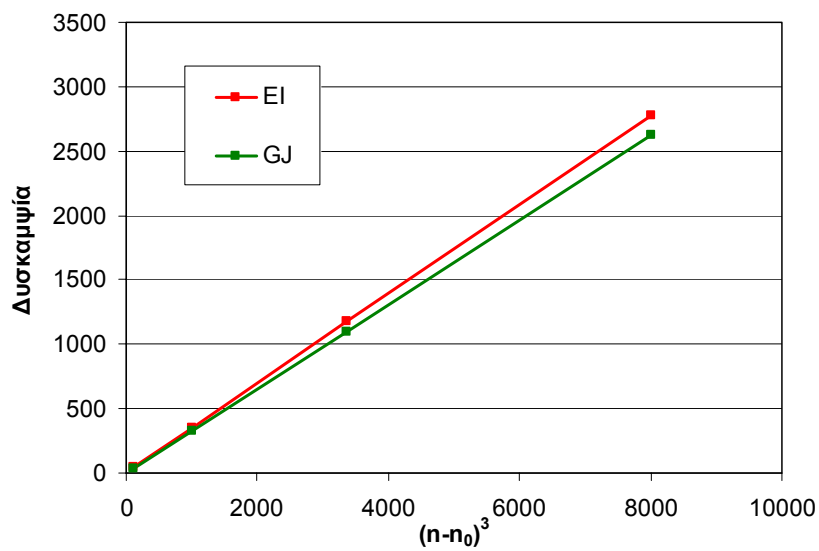
όπου οι σταθερές α , β , γ , n_0 δίνονται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Σταθερές για τον προσδιορισμό των δυσκαμψιών

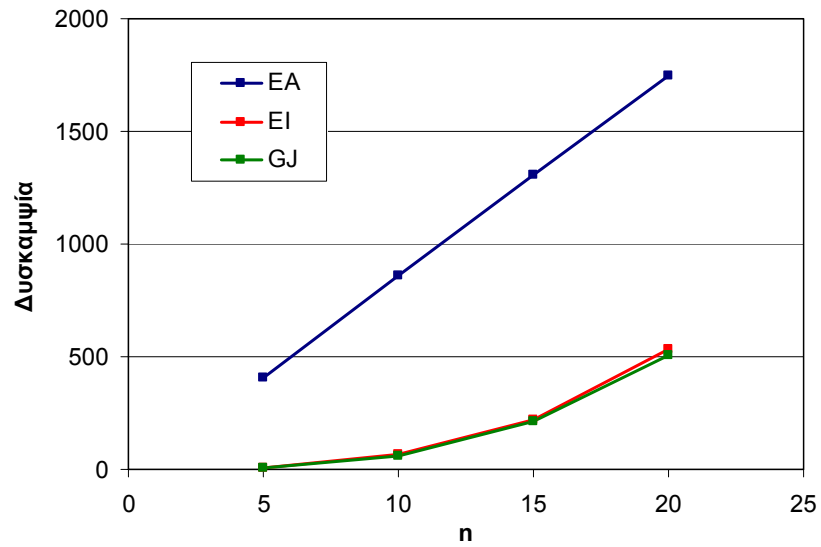
Σταθερές	Armchair	Zig-zag
α (nN)	151.8	89.04
β ($nN \cdot nm^2$)	0.3469	0.0701
γ ($nN \cdot nm^2$)	0.3284	0.0668
n_0 (-)	0	0.381



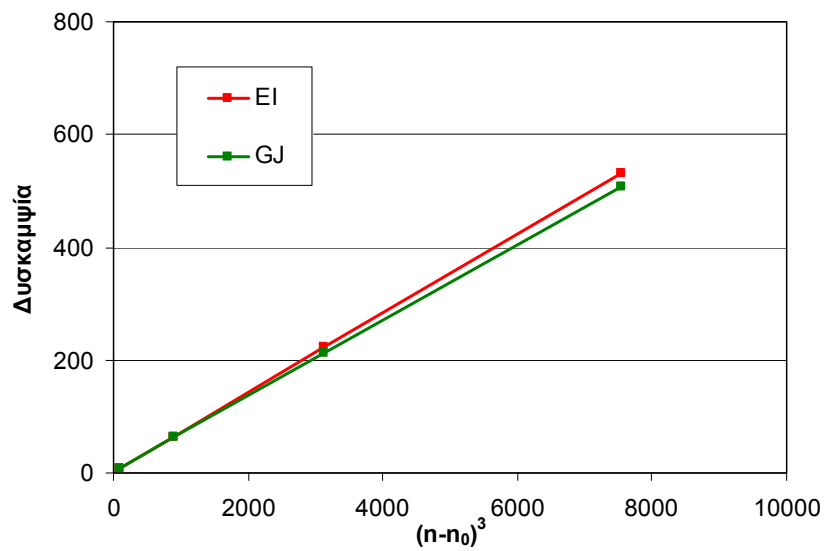
Σχήμα 4.11: Δυσκαμψίες ως συνάρτηση του n, armchair



Σχήμα 4.12: Γραμμική συμπεριφορά των καμπτικών και στρεπτικών δυσκαμψιών, armchair

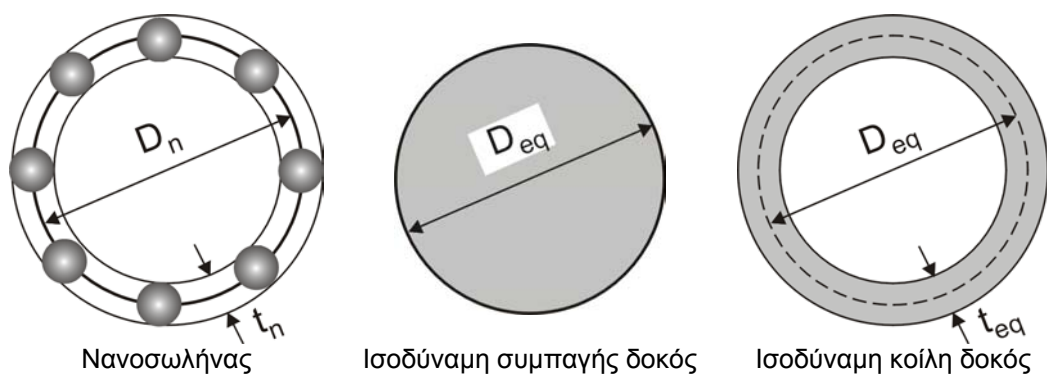


Σχήμα 4.13: Δυσκαμψίες ως συνάρτηση του n, zig-zag



Σχήμα 4.14: Γραμμική συμπεριφορά των καμπτικών και στρεπτικών δυσκαμψιών, zig-zag

Για τον προσδιορισμό των ελαστικών σταθερών και των γεωμετρικών παραμέτρων της ισοδύναμης δοκού, αρχικά πρέπει να καθορίσουμε τον τύπο της διατομής της. Λόγω της «κυκλικής» διατομής του νανοσωλήνα, είναι λογικό να υποθέσουμε ότι η ισοδύναμη δοκός θα έχει και αυτή κυκλική διατομή. Μπορούμε να υποθέσουμε δύο τύπους διατομής, συμπαγής ή κοίλη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.15. Στα παρακάτω θα υπολογιστούν οι δύο αυτοί τύποι ισοδύναμων δοκών.



Σχήμα 4.15: Σχηματική αναπαράσταση των διατομών των ισοδύναμων δοκών

4.2.1. Συμπαγής ισοδύναμη δοκός

Θεωρούμε μία συμπαγή ισοδύναμη δοκό διαμέτρου D_{eq} , Η διατομή, η καμπτική ροπή αδρανείας και η πολική ροπή αδρανείας δίνονται από τις ακόλουθες σχέσεις

$$A_{eq} = \frac{\pi}{4} D_{eq}^2 \quad (4.4)$$

$$I_{eq} = \frac{\pi}{64} D_{eq}^4 \quad (4.5)$$

$$J_{eq} = \frac{\pi}{32} D_{eq}^4 \quad (4.6)$$

Χρησιμοποιώντας τις εξ. (4.1, 4.2) και (4.4, 4.5) η διάμετρος της ισοδύναμης δοκού υπολογίζεται ως

$$\frac{(EI)_{eq}}{(EA)_{eq}} = \frac{1}{16} D_{eq}^2 = \frac{\beta}{\alpha} (n - n_0)^2 \Rightarrow D_{eq} = 4\sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} (n - n_0) \quad (4.7)$$

και με αντικατάσταση της εξ. (4.7) στις εξ. (4.4-4.6) υπολογίζουμε τις γεωμετρικές παραμέτρους της ισοδύναμης δοκού ως συνάρτηση των σταθερών του Πίνακα 4.1.

$$A_{eq} = \frac{\pi}{4} D_{eq}^2 = 4\pi \frac{\beta}{\alpha} (n - n_0)^2 \quad (4.8)$$

$$I_{eq} = \frac{\pi}{64} D_{eq}^4 = 4\pi \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^2 (n - n_0)^4 \quad (4.9)$$

$$J_{eq} = \frac{\pi}{32} D_{eq}^4 = 8\pi \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^2 (n - n_0)^4 \quad (4.10)$$

Χρησιμοποιώντας τις εξ. (4.1, 4.3) μπορούμε να υπολογίσουμε τα μέτρα ελαστικότητας και διάτμησης του υλικού της ισοδύναμης δοκού ως

$$E_{eq} = \frac{(EA)_{eq}}{A_{eq}} = \frac{\alpha^2}{4\pi\beta} (n - n_0)^{-1} \quad (4.11)$$

$$G_{eq} = \frac{(GJ)_{eq}}{J_{eq}} = \frac{\alpha^2\gamma}{8\pi\beta^2} (n - n_0)^{-1} \quad (4.12)$$

Στην περίπτωση που η ισοδύναμη δοκός μοντελοποιηθεί τρισδιάστατα, πρέπει να γνωρίζουμε και το λόγο Poisson, που υπολογίζεται ακολούθως

$$G_{eq} = \frac{E_{eq}}{2(1+\nu_{eq})} \Rightarrow \nu_{eq} = \frac{E_{eq}}{2G_{eq}} - 1 = \frac{\beta}{\gamma} - 1 \quad (4.13)$$

4.2.2. Κοίλη ισοδύναμη δοκός

Θεωρούμε μία κοίλη δοκό διαμέτρου D_{eq} και πάχους t_{eq} , Η διατομή, η καμπτική ροπή αδρανείας και η πολική ροπή αδρανείας δίνονται από τις ακόλουθες σχέσεις

$$A_{eq} = \frac{\pi}{4} [(D_{eq} + t_{eq})^2 - (D_{eq} - t_{eq})^2] = \pi D_{eq} t_{eq} \quad (4.14)$$

$$I_{eq} = \frac{\pi}{64} [(D_{eq} + t_{eq})^4 - (D_{eq} - t_{eq})^4] \quad (4.15)$$

$$J_{eq} = \frac{\pi}{32} [(D_{eq} + t_{eq})^4 - (D_{eq} - t_{eq})^4] \quad (4.16)$$

Στη περίπτωση της κοίλης δοκού, οι διαθέσιμες εξισώσεις είναι 3, δηλαδή οι (4.1-4.3) ενώ οι άγνωστοι είναι 4, δηλαδή οι E_{eq} , G_{eq} , D_{eq} και t_{eq} . Αυτό σημαίνει ότι δεν μπορούμε να υπολογίσουμε ανεξάρτητα τα D_{eq} και t_{eq} . Από την βιβλιογραφία [83] ξέρουμε ότι μια τυπική τιμή του πάχους του νανοσωλήνα είναι η $t_n = 0.34 \text{ nm}$. Θεωρώντας $t_{eq} = t_n$, και χρησιμοποιώντας τις εξ. (4.1, 4.2) και (4.14, 4.15) η διάμετρος της ισοδύναμης δοκού υπολογίζεται ως

$$\frac{(EI)_{eq}}{(EA)_{eq}} = \frac{1}{8} (D_{eq}^2 + t_n^2) = \frac{\beta}{\alpha} (n - n_0)^2 \Rightarrow D_{eq} = \sqrt{8 \frac{\beta}{\alpha} (n - n_0)^2 - t_n^2} \quad (4.17)$$

και με αντικατάσταση της εξ. (4.17) στις εξ. (4.14-4.16) υπολογίζουμε τις γεωμετρικές παραμέτρους της κοίλης ισοδύναμης δοκού ως συνάρτηση των σταθερών του Πίνακα 4.1.

$$A_{eq} = \pi D_{eq} t_n = \pi t_n \sqrt{8 \frac{\beta}{\alpha} (n - n_0)^2 - t_n^2} \quad (4.18)$$

$$I_{eq} = \pi t_n \frac{\beta}{\alpha} (n - n_0)^2 \sqrt{8 \frac{\beta}{\alpha} (n - n_0)^2 - t_n^2} \quad (4.19)$$

$$J_{eq} = 2\pi t_n \frac{\beta}{\alpha} (n - n_0)^2 \sqrt{8 \frac{\beta}{a} (n - n_0)^2 - t_n^2} \quad (4.20)$$

Χρησιμοποιώντας τις εξ. (4.1, 4.3) μπορούμε να υπολογίσουμε τα μέτρα ελαστικότητας και διάτμησης του υλικού της κοίλης ισοδύναμης δοκού ως

$$E_{eq} = \frac{\alpha(n - n_0)}{\pi t_n \sqrt{8 \frac{\beta}{a} (n - n_0)^2 - t_n^2}} \quad (4.21)$$

$$G_{eq} = \frac{\alpha\gamma(n - n_0)}{2\pi t_n \beta \sqrt{8 \frac{\beta}{a} (n - n_0)^2 - t_n^2}} \quad (4.22)$$

και το λόγο Poisson ως

$$G_{eq} = \frac{E_{eq}}{2(1 + \nu_{eq})} \Rightarrow \nu_{eq} = \frac{E_{eq}}{2G_{eq}} - 1 = \frac{\beta}{\gamma} - 1 \quad (4.23)$$

Από τις εξ. (4.13) και (4.23) παρατηρούμε ότι η τιμή του λόγου Poisson δεν αλλάζει ανεξάρτητα από την επιλογή του της διατομής της ισοδύναμης δοκού. Για τους νανοσωλήνες τύπου armchair, ο λόγος Poisson παίρνει την τιμή 0.049 και για τη συμπαγή και για την κοίλη ισοδύναμη δοκό. Για τους νανοσωλήνες τύπου zig-zag η τιμή του είναι 0.056.

4.2.3. Αριθμητικά αποτελέσματα

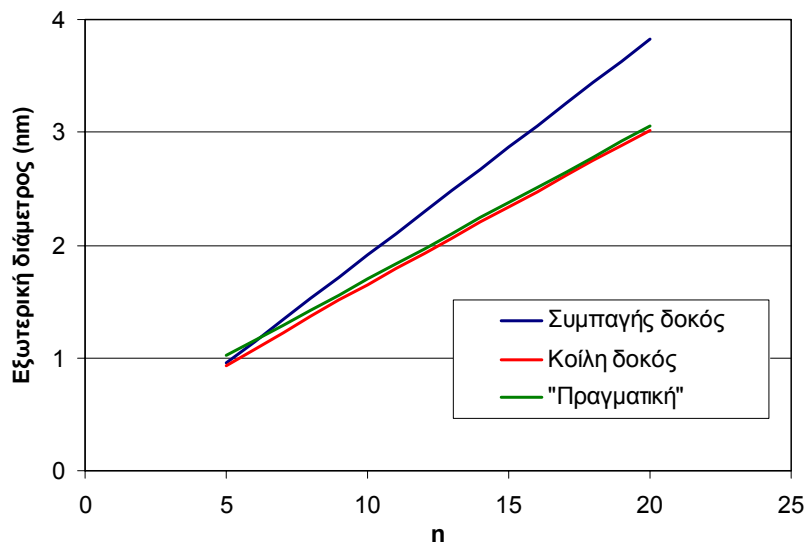
Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται αριθμητικά αποτελέσματα για τις ελαστικές σταθερές και γεωμετρικές παραμέτρους των ισοδύναμων δοκών που προσδιορίστηκαν στην προηγούμενη ενότητα. Εξετάζονται δύο βασικά στοιχεία: διαφορές ανάμεσα στη συμπαγή και την κοίλη δοκό και σύγκριση των γεωμετρικών χαρακτηριστικών με τις «πραγματικές» διαστάσεις του νανοσωλήνα. Θα πρέπει να τονιστεί ότι η πραγματική εξωτερική διάμετρος ενός νανοσωλήνα δεν είναι επακριβώς προσδιορίσιμη, εντούτοις, στη βιβλιογραφία θεωρείται ότι είναι περίπου ίση με

$$D_n + t_n = \frac{3L}{\pi}n + 0.34 = 0.1357 \cdot n + 0.34 \text{ (nm) για τους armchair}$$

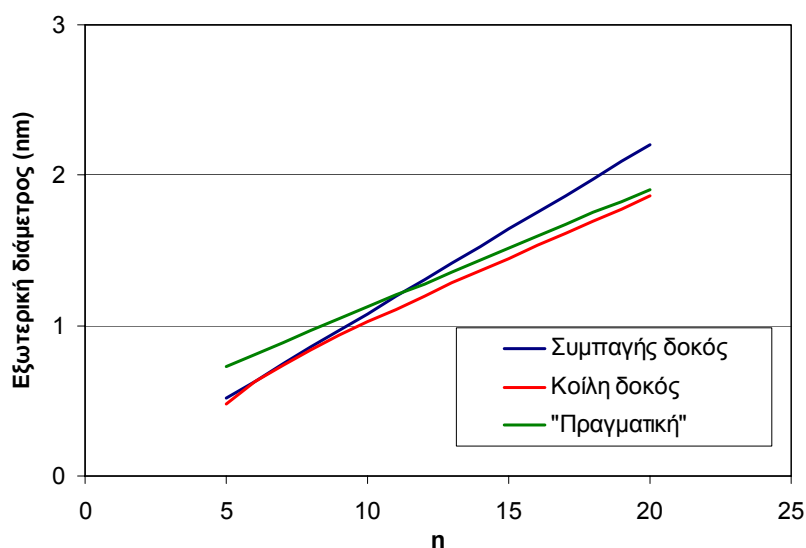
και

$$D_n + t_n = \frac{\sqrt{3}L}{\pi}n + 0.34 = 0.0783 \cdot n + 0.34 \text{ (nm) για τους zig-zag.}$$

Στα Σχήματα 4.16-4.17 παρουσιάζονται οι διάμετροι των ισοδύναμων δοκών σε σύγκριση με την «πραγματική» εξωτερική διάμετρο. Για την περίπτωση της συμπαγούς δοκού χρησιμοποιούμε το D_{eq} ενώ για την κοίλη δοκό το άθροισμα $D_{eq} + t_{eq}$. Είναι φανερό ότι η κατάλληλη επιλογή είναι η κοίλη δοκός και για τους δύο τύπους νανοσωλήνων. Η επιλογή αυτή βασίζεται στην ανάγκη οι διαστάσεις της ισοδύναμης δοκού να πλησιάζουν όσο το δυνατόν περισσότερο τις διαστάσεις του νανοσωλήνα. Αυτό είναι σημαντικό στην περίπτωση καμπτικής φόρτισης του σύνθετου υλικού και έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη ίδιου μεγέθους τάσεων στην διεπιφάνεια.



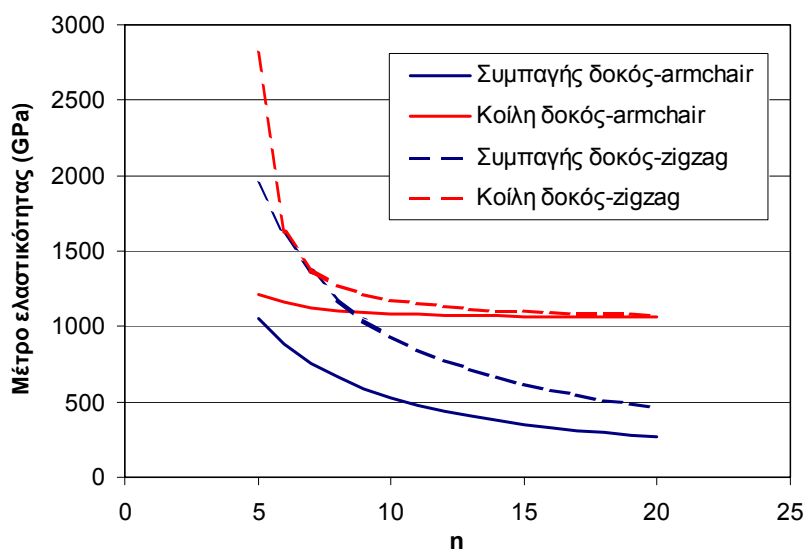
Σχήμα 4.16: Εξωτερική διάμετρος συναρτήσει του n, armchair



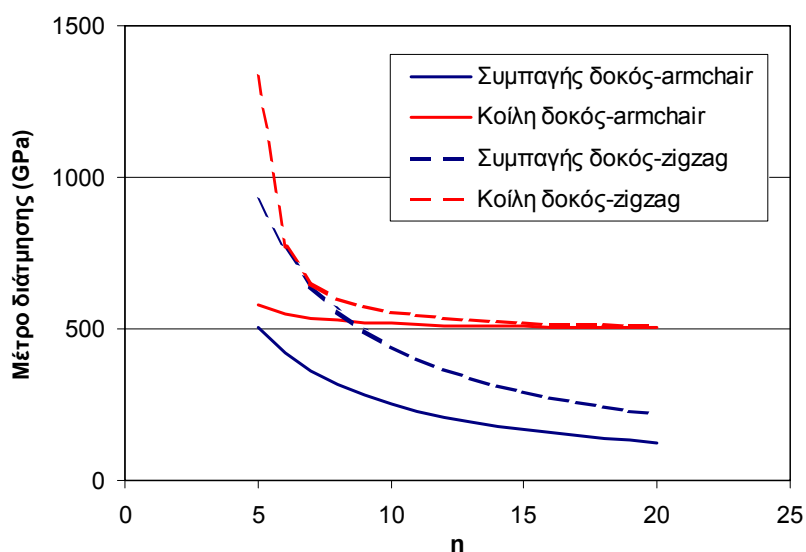
Σχήμα 4.17: Εξωτερική διάμετρος συναρτήσει του n , zig-zag

Στα Σχήματα 4.18-4.19 παρουσιάζονται τα μέτρα ελαστικότητας E_{eq} και διάτμησης G_{eq} της ισοδύναμης δοκού συναρτήσει του n . Αρχικά, πρέπει να τονιστεί ότι η συμπεριφορά και των δύο ελαστικών σταθερών είναι παρόμοια λόγω της άμεσης σχέσης τους μέσω του λόγου Poisson που έχει σταθερή τιμή σε σχέση με το n και περίπου την ίδια τιμή για armchair και zig-zag νανοσωλήνες (0.049 και 0.056, αντίστοιχα).

Παρατηρούμε ότι οι ισοδύναμες ελαστικές σταθερές μειώνονται σημαντικά με το n . Ο λόγος της μείωσης αυτής είναι η μεγάλη αύξηση της ισοδύναμης διαμέτρου, όπως φαίνεται στα σχήματα 4.16-4.17. Οι ελαστικές σταθερές της κοίλης δοκού συγκλίνουν πολύ πιο γρήγορα στις τιμές που συνήθως χρησιμοποιούνται στη βιβλιογραφία, δηλαδή 1 TPa για το μέτρο ελαστικότητας και 0.5 TPa για το μέτρο διάτμησης. Οι τιμές αυτές προέρχονται από τις ιδιότητες του φύλλου γραφίτη. Μπορούμε να συμπεράνουμε ότι για τύπους νανοσωλήνων με $n \geq 10$ μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τις παραπάνω τιμές για τις ελαστικές σταθερές, ενώ για $n \leq 10$ είναι αναγκαίο να χρησιμοποιηθούν οι τιμές των ισοδύναμων δοκών που υπολογίστηκαν στην παρούσα εργασία.



Σχήμα 4.18: Μέτρο ελαστικότητας συναρτήσει του n



Σχήμα 4.19: Μέτρο διάτμησης συναρτήσει του n

4.2.4. Σύγκριση με τη βιβλιογραφία

Η γραμμική σχέση ανάμεσα στην εφελκυστική δυσκαμψία και στην παράμετρο n δεν έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία. Εντούτοις, αν εξετάσουμε προσεκτικά τα αποτελέσματα που έχουν δημοσιευτεί συμπεραίνουμε ότι η σχέση αυτή ισχύει. Οι Chang and Gao [88] έχουν υπολογίσει με μοριακή μηχανική ότι το μέτρο ελαστικότητας ενός νανοσωλήνα μεγάλου μήκους δίνεται από τη σχέση

$$E = \frac{1}{t_n} \cdot \frac{4\sqrt{3}K}{3\lambda KL^2 / C + 9} \quad (4.24)$$

όπου $K = 742 \text{ nN/nm}$ and $C = 1.42 \text{ nN nm}$, και

$$\lambda = \frac{7 - \cos(\pi/n)}{34 + 2\cos(\pi/n)} \text{ για armchair και } \lambda = \frac{5 - 3\cos(\pi/n)}{14 - 2\cos(\pi/n)} \text{ για zig-zag νανοσωλήνες.}$$

Η σχέση (4.24) μπορεί να γραφεί

$$EA = \frac{1}{t_n} \cdot \frac{4\sqrt{3}K}{3\lambda KL^2 / C + 9} A = \frac{1}{t_n} \cdot \frac{4\sqrt{3}K}{3\lambda KL^2 / C + 9} \pi D_n t_n \Rightarrow EA = \frac{4\sqrt{3}K}{3\lambda KL^2 / C + 9} \pi D_n \quad (4.25)$$

Αντικαθιστώντας $D_n = \frac{3L}{\pi} n$ για armchair και $D_n = \frac{L\sqrt{3}}{\pi} n$ για zig-zag νανοσωλήνες, η

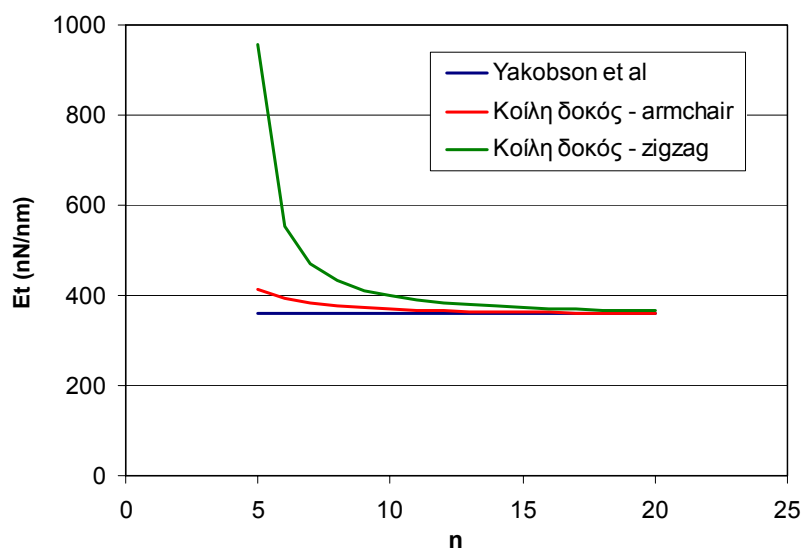
παραπάνω σχέση προσαρμόζεται με πολύ ακρίβεια στις ακόλουθες σχέσεις

$$EA = 154 \cdot n \text{ για armchair, και}$$

$$EA = 89.82 \cdot n \text{ για zig-zag.}$$

Οι σχέσεις αυτές συμφωνούν πολύ καλά με την εξ. (4.1) (ιδιαίτερα για μεγάλες τιμές του n) χρησιμοποιώντας τις τιμές του Πίνακα 4.1.

Άλλες αναφορές στη βιβλιογραφία θεωρούν ότι το γινόμενο Et είναι σταθερό, όπως οι Yakobson et al [89] που το έχουν υπολογίσει ίσο με 360 nN/nm . Στο Σχήμα 4.20 φαίνεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας με την [89]. Παρατηρείται ότι η σταθερότητα του γινομένου Et είναι αλήθεια μόνο για μεγάλες τιμές του n , ενώ για τιμές $n \leq 10$ το λάθος είναι πολύ μεγάλο, ιδιαίτερα για του νανοσωλήνες τύπου zig-zag.



Σχήμα 4.20: Σύγκριση με τη βιβλιογραφία

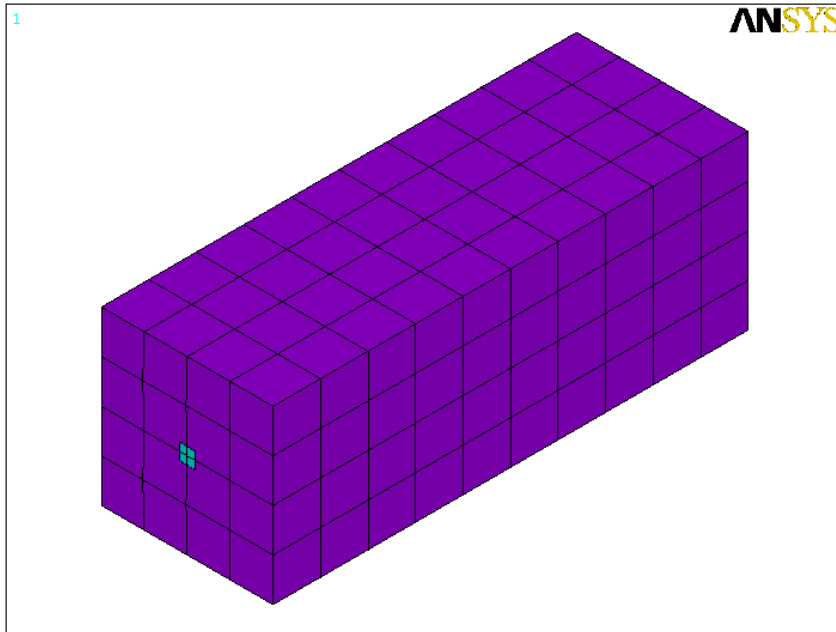
Σχετικά με την τιμή του μέτρου διάτμησης G , οι Li και Chou [85] αναφέρουν ότι αυτό κυμαίνεται από 0.25-0.48 TPa για τιμές του $n = 5$ έως 15. Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιώντας τις τιμές του GJ από την εξ. (4.3) και διαιρώντας με το $J_n = \frac{\pi}{32} [(D_n + t_n)^4 - (D_n - t_n)^4]$, οι αντίστοιχες τιμές βρέθηκαν 0.39-0.48 TPa για τους νανοσωλήνες τύπου armchair και 0.23-0.46 TPa για τους νανοσωλήνες τύπου zig-zag.

5. ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

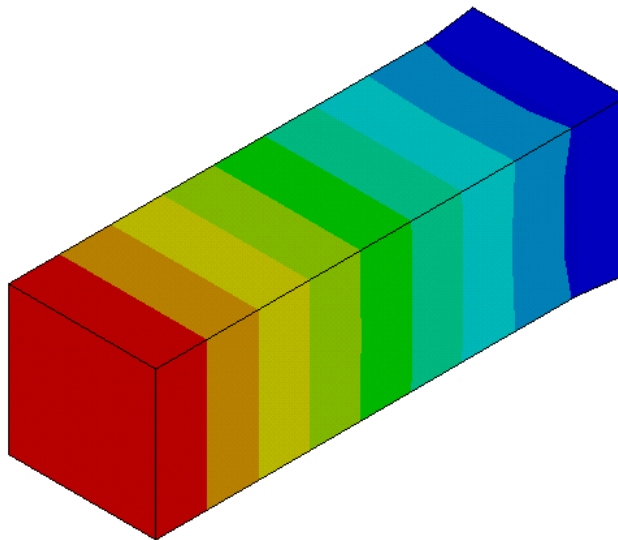
Οι ιδιότητες της ισοδύναμης δοκού, όπως υπολογίστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη της μηχανικής συμπεριφοράς σύνθετων υλικών ενισχυμένων με νανοσωλήνες άνθρακα. Είναι σύνηθες στη βιβλιογραφία, η μελέτη αυτή να γίνεται σε ένα μικρό τμήμα του σύνθετου υλικού που περιέχει ένα μόνο νανοσωλήνα. Το τμήμα αυτό ονομάζεται «αντιπροσωπευτικό στοιχείο του σύνθετου υλικού» (representative volume element – RVE). Η μηχανική συμπεριφορά του RVE μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μελέτη ενός δομικού στοιχείου από νανο-σύνθετα υλικά. Το RVE αποτελείται από ένα ορθογώνιο τμήμα του σύνθετου που στο κέντρο του βρίσκεται ο νανοσωλήνας. Η βασική παράμετρος που καθορίζει τον τύπο του σύνθετου υλικού, είναι το ποσοστό κατ' όγκο (V_f) των νανοσωλήνων (όγκος νανοσωλήνων προς συνολικό όγκο του υλικού). Αν το μήκος του RVE είναι το ίδιο με το μήκος του νανοσωλήνα, τότε το V_f καθορίζεται από το λόγο των επιφανειών στη διατομή του RVE.

Όπως αναφέρθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια, η μοντελοποίηση του νανοσωλήνα στο RVE θα γίνει με δύο τρόπους, ως μονοδιάστατη δοκός ή ως τρισδιάστατο υλικό. Στην δεύτερη περίπτωση πρέπει να μοντελοποιηθεί επακριβώς η διατομή της ισοδύναμης δοκού (D_{eq} και t_{eq}). Επειδή οι διαστάσεις της ισοδύναμης κοίλης δοκού είναι πιο κοντά στις «πραγματικές» διαστάσεις του νανοσωλήνα, η μοντελοποίηση έγινε για κοίλη δοκό. Σκοπός της ανάλυσης του RVE είναι να εξεταστεί η δυνατότητα μοντελοποίησης με τα αποτελέσματα του κεφαλαίου 4 και όχι η παραμετρική μελέτη του, και γι' αυτό επιλέχθηκε να εξεταστεί ο αντιπροσωπευτικός τύπος νανοσωλήνα (10,10).

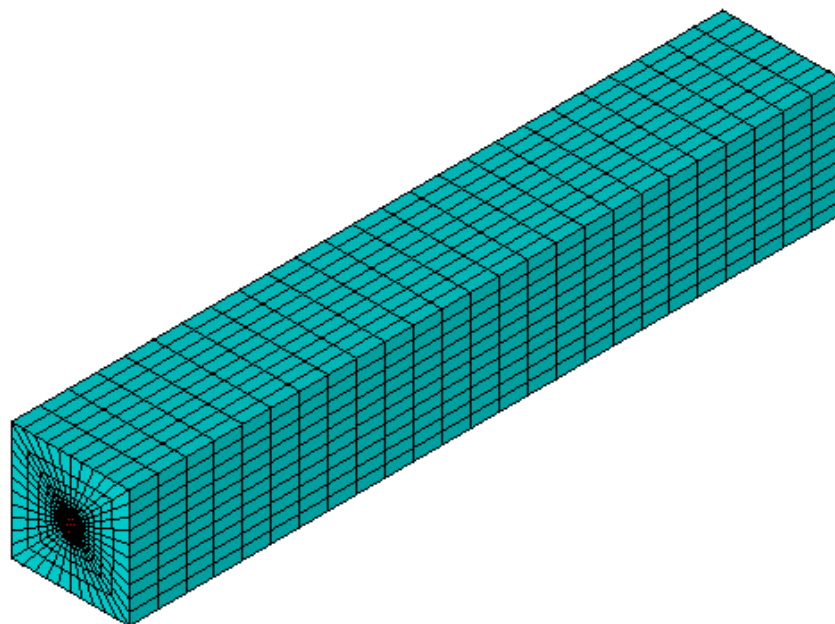
Στο Σχήμα 5.1 φαίνεται η μοντελοποίηση του RVE με τον νανοσωλήνα ως μονοδιάστατη δοκό. Τυπικά αποτελέσματα της φόρτισης εφελκυσμού φαίνονται στο Σχήμα 5.2. Ο δεύτερος τρόπος μοντελοποίησης παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.3 και οι λεπτομέρειες της διατομής του RVE για διαφορετικές τιμές του V_f στο Σχήμα 5.4.



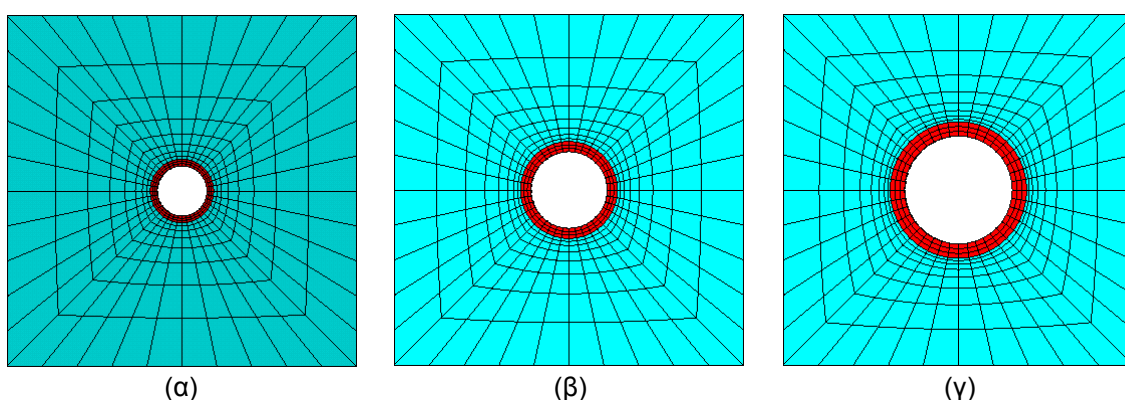
Σχήμα 5.1: Μοντελοποίηση του νανοσωλήνα ως δοκού στο RVE



Σχήμα 5.2: Κατανομή των αξονικών μετατοπίσεων



Σχήμα 5.3: Μοντελοποίηση του νανοσωλήνα ως τρισδιάστατο υλικό στο RVE

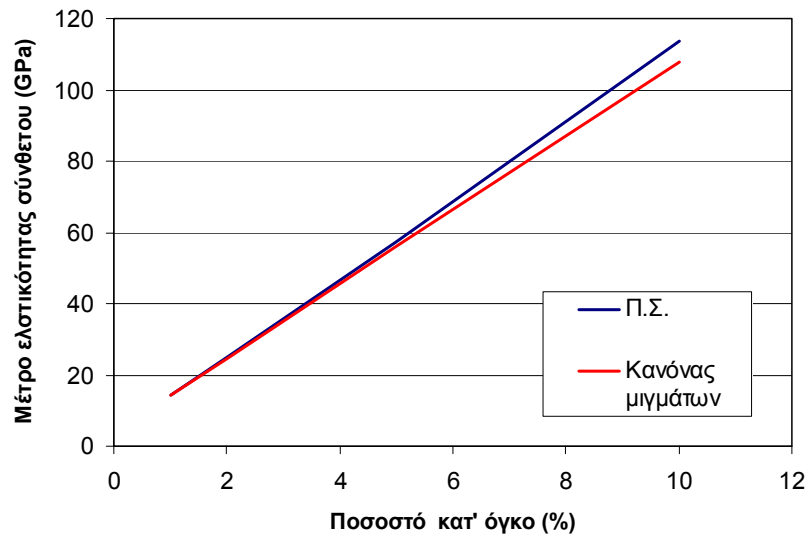


Σχήμα 5.4: Λεπτομέρειες της διατομής του RVE του σχήματος 5.3 για ποσοστό κατ' όγκο (α) 1%, (β) 5%, και (γ) 10%

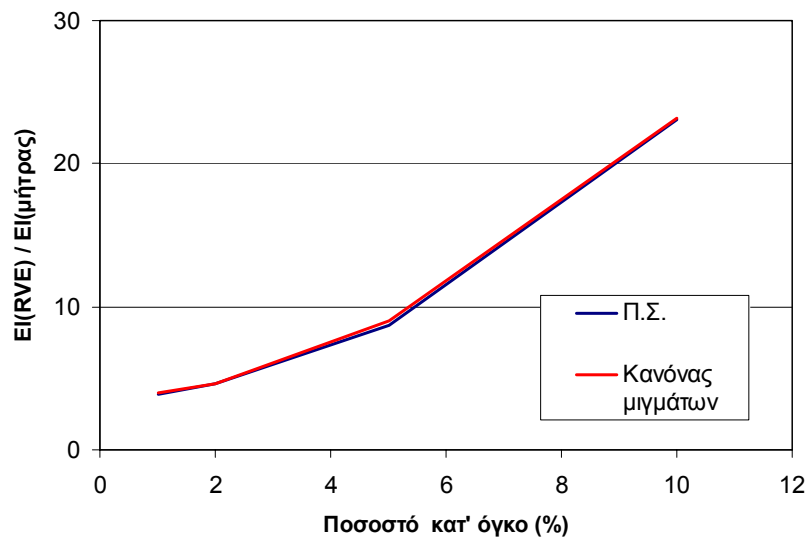
Η μηχανική συμπεριφορά των RVE εξετάστηκε για φόρτιση εφελκυσμού και κάμψης. Υπολογίστηκαν η εφελκυστική και καμπτική δυσκαμψία χρησιμοποιώντας την ίδια μεθοδολογία όπως στους νανοσωλήνες. Για τον εφελκυσμό χρησιμοποιήθηκαν και οι δύο τύποι ισοδύναμης δοκού, μονοδιάστατος και τρισδιάστατος. Για την κάμψη χρησιμοποιήθηκε μόνο ο τρισδιάστατος τύπος καθώς η εισαγωγή μιας μονοδιάστατης δοκού στο RVE, δεν επιτρέπει την κάμψη της λόγω του αποκλεισμού των 3 βαθμών ελευθερίας σχετικά με τις στροφές.

Εξετάστηκαν 4 διαφορετικές τιμές του V_f , 1, 2, 5, και 10%. Η μήτρα θεωρήθηκε ότι έχει μέτρο ελαστικότητας 3.8 GPa και λόγο Poisson 0.3. Οι δυσκαμψίες υπολογίστηκαν και με τον συνήθη τρόπο που χρησιμοποιείται στη μηχανική των υλικών για σύνθετες δοκούς (κανόνας μιγμάτων [90]). Τα αποτελέσματα για το μέτρο ελαστικότητας (εφελκυστική δυσκαμψία / διατομή του RVE) παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.6. Η ενίσχυση του σύνθετου υλικού με 10% κατ' όγκο νανοσωλήνες αυξάνει το μέτρο ελαστικότητας από 3.8 σε 110 GPa. Και οι δύο τρόποι υπολογισμού παρουσιάζουν τα ίδια αποτελέσματα. Επιπλέον, η τρισδιάστατη μοντελοποίηση του νανοσωλήνα μας δίνει ακριβώς τα αποτελέσματα με τον κανόνα μιγμάτων.

Για την φόρτιση της κάμψης, η αύξηση της καμπτικής δυσκαμψίας του RVE σε σχέση με τη μήτρα παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.7. Η δυσκαμψία αυξάνεται 23 φορές για 10% κατ' όγκο νανοσωλήνες. Εντούτοις, η αλλαγή αυτή είναι σχετικά μικρή και οφείλεται κατά κύριο λόγο στη μεγάλη αύξηση του μέτρου ελαστικότητας (X30).



Σχήμα 5.6: Μέτρο ελαστικότητας του RVE συναρτήσει του ποσοστού κατ' όγκο του νανοσωλήνα (10,10)



Σχήμα 5.7: Καμπτική δυσκαμψία του RVE συναρτήσει του ποσοστού κατ' όγκο του νανοσωλήνα (10,10)

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην εργασία αυτή αναπτύχθηκε μια μεθοδολογία για τον υπολογισμό των ελαστικών σταθερών και γεωμετρικών παραμέτρων δοκών που παρουσιάζουν την ίδια μηχανική συμπεριφορά με τους νανοσωλήνες άνθρακα. Αναπτύχθηκαν προσεγγιστικές σχέσεις με μόνη μεταβλητή τη παράμετρο chiral των νανοσωλήνων τύπου armchair και zig-zag. Η ακρίβεια των προβλέψεων του μοντέλου επιβεβαιώθηκε με τη σύγκρισή τους με σχετικά υπολογιστικά μοντέλα από τη βιβλιογραφία. Τα κύρια συμπεράσματα της παρούσας εργασίας συνοψίζονται παρακάτω:

- Οι δυσκαμψίες των νανοσωλήνων armchair και zig-zag είναι ανάλογες της παραμέτρου chiral με μεγάλη ακρίβεια
- Η ισοδύναμη κοίλη δοκός προσομοιώνει καλύτερα την μηχανική συμπεριφορά των νανοσωλήνων
- Οι ισοδύναμες ελαστικές σταθερές νανοσωλήνων μικρής διαμέτρου παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση στις τιμές τους και απαιτείται μεγάλη προσοχή στην μοντελοποίησή τους ως υλικό ενίσχυσης

Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Από τα αποτελέσματα της εργασίας καθώς και από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση προκύπτουν τα ακόλουθα θέματα, τα οποία μπορούν να αποτελέσουν αντικείμενο περαιτέρω έρευνας

- Μη γραμμική συμπεριφορά των νανοσωλήνων θεωρώντας το πραγματικό δυναμικό του δεσμού άνθρακα
- Μελέτη της αντοχής της διεπιφάνειας νανοσωλήνα-μήτρας χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα για την ισοδύναμη δοκό
- Παραμετρική μελέτη της συμπεριφοράς των νανο-σύνθετων υλικών βάσει του τύπου, πυκνότητας, διασποράς και ταξινόμησης των νανοσωλήνων

Βιβλιογραφία

- [1] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, vol 354, 1991, p,56-68.
- [2] Handbook of Nanotechnology, Springer, Bhushan Editor.
- [3] H. Kroto, J. Heath, S. O'Brien, R. Curl, R. Smalley. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* 1985:318:162–3.
- [4] C.N.R. Rao, Ram Seshadri, A. Govindaraj, Rahul Sen. Fullerenes, nanotubes, onions and related carbon structures. *Materials Science and Engineering*, RI5 95 209-262.
- [5] William. D. Callister, JR. *Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών*. Εκδόσεις Τζιόλα 2004.
- [6] W. Kratschmer, K. Fostiropoulos, Donald R. Huffman. The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C⁶⁰ molecule. *Chemical Physics Letters*, Volume 170, number 2,3.
- [7] Changchun Wang, Zhi-Xin Guo, Shoukuan Fu, Wei Wu, Daoben Zhu. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures. *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) 1079–1141.
- [8] M. Terrones et al. *Nanotubes: A Revolution in Materials Science and Electronics*. Topics in Current Chemistry, Vol. 199, Springer Verlag Berlin Heidelberg 1999.
- [9] M.S Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Eklund, Academic Press (1996).
- [10] Riichiro Saito, Mitsutaka Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Electronic structure of graphene tubules based on C₆₀. *Phys. Rev. B* 46, 1804 - 1811 (1992).
- [11] Sumio Iijima. Carbon nanotubes: past, present, and future. *Physica B* 323 (2002) 1–5.
- [12] K.M. Liew , X.Q. He , C.H. Wong. On the study of elastic and plastic properties of multi-walled carbon nanotubes under axial tension using molecular dynamics simulation. *Acta Materialia* 52 (2004) 2521–2527.
- [13] J.P. Salvetat et al. Mechanical properties of individual nanotubes and composites. *Lect. Notes Phys.* 677, 439–493 (2006).
- [14] www.nanotube.msu.edu
- [15] Σημειώσεις Νικόλαου Π. Καλφαγιάννη. Καθηγητή Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, Τμήμα msc “Nanosciences and nanotechnologies”.
- [16] www.ntua.gr (www.metal.ntua.gr/index.pl/notes7d2d28d8_gr).
- [17] Xiao-Lin Xie, Yiu-Wing Mai, Xing-Ping Zhou. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Materials Science and Engineering R* 49 (2005) 89–112.

- [18] H.D. Wagner, O. Lourie, Y. Feldman, R. Tenne. Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix. *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 188.
- [19] J.P. Salvetat, G. Andrew, D. Briggs, J.M. Bonard, R.R. Bacsa, A. Kulik, T. Stöckli, N.A. Burnham, and L. Forró. Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 944-7.
- [20] M. J. Biercuk, M. C. Liaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun and A. T. Johnson. Carbon nanotube composites for thermal management. *Phys. Lett.* 80 (2002) 2767.
- [21] M. Cadek, J.N. Coleman, V. Barron, K. Hedicke. Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites. *Phys. Lett.* 81 (2002) 5123.
- [22] S.L. Ruan, P. Gao, X.G. Yang and T.X. Yu. Toughening high performance ultrahigh molecular weight polyethylene using multiwalled carbon nanotubes. *Polymer* 44 (2003) 5643.
- [23] M.C. Weisenberger, E.A. Grulke, D. Jacques, T. Rantell, R. Andrews, J. Enhanced mechanical properties of polyacrylonitrile/multiwall carbon nanotubes. *Nanosci. Nanotechnol.* 3 (2003).
- [24] R. Blake, Y.K. Gun'ko, J. Coleman, M. Cadek, A. Fonseca, J.B. Nagy, W.J. Blau, J. Am. Reinforcement of poly(vinyl chloride) and polystyrene using chlorinated polypropylene grafted carbon nanotubes. *Chem. Soc.* 126 (2004) 10226.
- [25] Jihua Gou, Bob Minaie, Ben Wang, Zhiyong Liang, Chuck Zhang. Computational and experimental study of interfacial bonding of single-walled nanotube reinforced composites. *Computational Materials Science* 31 (2004) 225–236.
- [26] T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, R. Harris, W. Awad, J. Douglas. Thermal Degradation and Flammability Properties of Poly(propylene)/Carbon Nanotube Composites. *Macromol. Rapid Commun.* 232 (2002) 761.
- [27] S.M. O'Flaherty, R. Murphy, S.V. Hold, M. Cadek, J.N. Coleman, W.J. Blau. Nonlinear optical response of multiwalled carbon-nanotube dispersions. *Phys. Chem. B* 107 (2003) 958.
- [28] H.J. Li, X.B. Wang, Y.L. Song, Y.Q. Liu, Q.S. Li, L. Jiang, B.D. Zhu. Super-"Amphiphobic" Aligned Carbon Nanotube Films. *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 1743.
- [29] T.L. Sun, G.J. Wang, H. Liu, L. Feng, L. Jiang, D.B. Zhu, J. Am. Reversible Switching between Superhydrophilicity and Superhydrophobicity. *Chem. Soc.* 125 (2003) 14996.
- [30] John Robertson, Realistic applications of CNTs, *Materialstoday* October 2004 ISSN:1369 7021 © Elsevier Ltd 2004.
- [31] J.P. Lu. Elastic properties of single and multilayered nanotubes. *J Phys Chem Solids* 1997:58:1649–52.
- [32] Z.C. Tu, Z.C. Ou-yang. Single-walled and multiwalled carbon nanotubes viewed as elastic tubes with effective Young's moduli dependent on layer number. *Phys Rev B* 2002:65:233–407.

- [33] T. Belytschko, S.P. Xiao, G.C. Schatz, R.S. Ruoff. Atomistic simulations of nanotube fracture. *Phys Rev B* 2002;65:235430.
- [34] A. Maiti, A. Svizhenko, M.P. Anantram. Electronic transport through carbon nanotubes: effects of structural deformation and tube chirality. *Phys Rev Lett* 2002;88(12):126905.
- [35] K.I. Tserpes, P. Papanikos. The effect of Stone–Wales defect on the tensile behavior and fracture of single-walled carbon nanotubes. *Composite Structures*, Volume 79, Issue 4, August 2007, Pages 581-589.
- [36] R.S. Ruoff, D.C. Lorents. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. *Carbon* 1995;33:925–30.
- [37] Kin-tak Lau, Chong Gu, David Hui. A critical review on nanotube and nanotube/nanoclay related polymer composite materials. *Composites: Part B* 37 (2006) 425–436.
- [38] B.T. Kelly. *Physics of graphite*. London: Applied Science: 1981.
- [39] A. Kelly, N.H. Macmillan. *Strong solids*. Oxford University Press: 1986.
- [40] G Overney, W. Zhong, D. Tomanek. Structural rigidity and low frequency vibrational-modes of long carbon tubules. *Z Phys D Mol Clusters* 1993;27(1):93–6.
- [41] J.P. Lu. Elastic properties of single and multilayered nanotubes. *Phys Chem Solids* 1997;58(11):1649–52.
- [42] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature* 1996;381(6584):678–80.
- [43] P. Poncharal, Z.L. Wang, D. Ugarte. Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes. *Science* 1999;283(5407):1513–6.
- [44] E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science* 1997;277:1971–5.
- [45] J.P. Salvetat, A.J. Kulik, J.M. Bonard, G.A.D. Briggs, T. Stockli, K. Metenier. Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes. *Adv Mater* 1999;11(2):161–5.
- [46] M. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, T.F. Kelly, R.S. Ruoff. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science* 2000;287:637–40.
- [47] J.P. Salvetat, G.A.D. Briggs, J.M. Bonard, R.R. Bacsa, A.J. Kulik, T. Stockli. Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes. *Phys Rev Lett* 1999;82(5):944–7.
- [48] M.S.P. Shaffer, A.H. Windle. Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composites. *Adv Mater* 1999; 11(11):937–41.
- [49] D. Qian, E.C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube–polystyrene composites. *Appl Phys Lett* 2000;76(20):2868–70.

- [50] Jonathan N. Coleman, Umar Khan, Werner J. Blau, Yuri K. Gun'ko. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. *Carbon* 44 (2006) 1624–1652
- [51] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, C. Giannaris, A. Rubio. Single-Walled Carbon Nanotube±Polymer Composites: Strength and Weakness. *Adv. Mater.* 12 (2000) 750.
- [52] D. Qian, E.C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2868.
- [53] J. Sandler, M.S.P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, A.H. Windle. Percolation in Multi-Wall Carbon Nanotube-Epoxy Composites-Influence of Processing Parameters, Nanotube Aspect Ratio and Electric Fields on the Bulk Conductivity. *Polymer* 40 (1999) 5967.
- [54] X.L. Xie, X.P. Zhou, J. Tang, H.C. Hu, H.B. Wu, J.W. Zhang, China Synth. Rubber Ind. 25 (2002) 46.
- [55] X.Y. Gong, J. Liu, S. Baskaran, R.D. Voise, J.S. Young. Surfactant-Assisted Processing of Carbon Nanotube/Polymer Composites. *Chem. Mater.* 12 (2000) 1049.
- [56] B.Z. Tang, H.Y. Xu, *Macromolecules* 32 (1999) 2569.
- [57] Z.J. Jia, Z.J. Wang, C.L. Xu, J. Liang, B.Q. Wei, D.H. Wu, S.W. Zhu. Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites. *Mater. Sci. Eng. A: Struct.* 271 (1999) 395.
- [58] H. Hiura, T.W. Ebbesen, K. Tanigaki. Opening and purification of carbon nanotubes in high yields. *Adv. Mater.* 7 (1995) 275.
- [59] J. Liu, A.G. Rinzler, H.J. Dai, J.H. Hafner, R.K. Bradley, P.J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C.B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.S. Shon, T.R. Lee, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Science* 280 (1998) 1253.
- [60] W. Feng, X.D. Bai, Y.Q. Lian, J. Liang, X.G. Wang, K. Yoshino. Electrical properties of multi-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) nanocomposite. *Carbon* 41 (2003) 1551.
- [61] P.M. Ajayan, O. Stephen, C. Colliex, D. Trauth. Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin-Nanotube Composite. *Science* 265 (1994) 1212.
- [62] T. Kimura, H. Ago, M. Tobita. Polymer Composites of Carbon Nanotubes Aligned by a Magnetic Field. *Adv. Mater.* 14 (2002) 1380.
- [63] E.S. Choi, J.S. Brooks, D.L. Eaton, M.S. Al-Haik, M.Y. Hussaini, H. Garmestani, D. Li, K. Dahmen, J. Enhancement of thermal and electrical properties of carbon nanotube polymer composites by magnetic field processing. *Appl. Phys.* 94 (2003) 6034.
- [64] M.J. Casavant, D.A. Walters, J.J. Schmidt, R.E. Smalley, J. Neat macroscopic membranes of aligned carbon nanotubes. *Appl. Phys.* 93 (2003) 2153.
- [65] J.E. Fischer, W. Zhou, J. Vavro, M.C. Llaguno, C. Guthy, R. Haggemuller, M.J. Casavant, D.A. Walters, R.E. Smalley, J. Appl. Magnetically aligned single wall carbon nanotube films: Preferred orientation and anisotropic transport properties. *Phys.* 93 (2003) 2157.

- [66] Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal, P.N. Provencio. Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass. *Science* 282 (1998) 1105.
- [67] Z.P. Huang, J.W. Xu, Z.F. Ren, J.H. Wang, M.P. Siegal, P.N. Provencio, Electroabsorptionspectroscopy study of an azo-polymer film fabricated by electrostatic adsorption. *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 3345.
- [68] Z.F. Ren, Z.P. Huang, D.Z. Wang, J.G. Wen, J.W. Xu, J.H. Wang, L.E. Calvet, J. Chen, J.F. Klemic, M.A. Reed, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 1086.
- [69] C. Bower, W. Zhu, S.H. Jin, O. Zhou. Method and apparatus for high-efficiency synthesis of carbon nanostructure, and carbon nanostructure. *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 830.
- [70] F. Ko, Y. Gogotsi, A. Ali, N. Naguib, H. Ye, G. Yang, C. Li, P. Wills, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1161.
- [71] M. Kawasumi, N. Hasegawa, A. Usuki, A. Okada, *Mater. Sci. Eng. C* 6 (1998) 135.
- [72] M. Kawasumi, N. Hasegawa, A. Usuki, A. Okada. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Appl. Clay Sci.* 15 (1999) 93.
- [73] D. Qian, E.C. Dickey, R. Andrew, T. Rantell. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. *Appl Phys Lett* 2000:76(2):2868-70.
- [74] C.A. Cooper, S.R. Cohen, A.H. Barber, H.D. Wagner. Detachment of nanotubes from a polymer matrix. *Appl Phys Lett* 2002:81(20):3873-5.
- [75] X.J. Xu, M.M. Thwe, C. Shearwood, Liao K. Mechanical properties and interfacial characteristics of carbon nanotube reinforced epoxy thin films. *Appl Phys Lett* 2002:81(15):2833-5.
- [76] H.D. Wagner. Nanotube-polymer adhesion: a mechanics approach. *Chem Phys Lett* 2002:361:57-61.
- [77] K.T. Lau. Interfacial bonding characteristics of nanotube/polymer composites. *Chem Phys Lett* 2003:370:399-405.
- [78] A. Haque, A. Ramasetty. Theoretical study of stress transfer in carbon nanotube reinforced polymer matrix composites. *Compos Struct* 2005:71(1):68-77.
- [79] X.L. Gao, K. Li. A shear-lag model for carbon nanotube-reinforced polymer composites. *Int J Solids Struct* 2005:42:1649-67.
- [80] M. Wong, M. Paramsothy, X.J. Xu, Y. Ren, S. Li, K. Liao. Physical interactions at carbon nanotube-polymer interface. *Polymer* 2003:44: 7757-64.
- [81] Π. Παπανίκος. Συμπληρωματικές σημειώσεις μαθήματος «Γεωμετρική Μοντελοποίηση» Σύρος 2006.
- [82] ANSYS Users Manual. SAS IP Inc, 1997.
- [83] K.I. Tserpes, P. Papanikos. Finite element modeling of single-walled carbon nanotubes. *Composites: Part B* 36 (2005) 468-477

- [84] G.M. Odegard, T.S. Gates, L.M. Nicholson, K.E. Wise. Equivalent continuum modeling of nano-structured materials. *Compos Sci Technol* 2002; 62:1869–80.
- [85] C. Li, T-W. Chou. Elastic moduli of multi-walled carbon nanotubes and the effect of van der Waals forces. *Compos Sci Technol* 2003; 63:1517-24.
- [86] W.D. Cornell, P. Cieplak, C.I. Bayly et al. A second generation force-field for the simulation of proteins, nucleic acids and organic molecules. *Journal of American Chemical Society* 1995;117:5179:5197.
- [87] W.L. Jorgensen, D.L. Severance. Aromatic interactions-free energy profiles for the benzene dimer in water chloroform and liquid benzene. *Journal of American Chemical Society* 1990;112:4768-4774.
- [88] T. Chang, H. Gao. Size-dependent elastic properties of a single-walled carbon nanotube via a molecular mechanics model. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* (2003) 51 1059-1074.
- [89] B.I. Yakobson, C.J. Brabec, J. Bernhoc. Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response. *Phys Rev Lett* 1996;76(14):2511-4.
- [90] Ε. Παπαμίχος , Ν. Χαραλαμπάκης . Αντοχή των Υλικών. Εκδόσεις Τζιόλα. Θεσσαλονίκη 2005.