

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΑΤΡΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

***ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ
ΆΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΆΛΛΩΝ
ΓΡΑΦΙΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ***

Διπλωματική Εργασία
Εμμανουήλ Κωνσταντίνος

Επιβλέπων Καθηγητής:
Γαλιώτης Κωνσταντίνος

Πάτρα,
Φεβρουάριος 2007

Περίληψη

Μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων νανοσωλήνων άνθρακα και άλλων γραφιτικών υλικών. Ο κύριος σκοπός της διπλωματικής εργασίας αυτής είναι η εξοικείωση με τα γραφιτικά υλικά και τις μηχανικές τους ιδιότητες. Στο πρώτο μέρος της εργασίας, γίνεται μια εισαγωγή στους νανοσωλήνες άνθρακα και διεξάγεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση στο θέμα, με έμφαση στη μικροσκοπία Laser Raman ως μη-καταστρεπτική τεχνική μέτρησης μηχανικών ιδιοτήτων. Στο δεύτερο τμήμα, μελετώνται οι μηχανικές τους ιδιότητες με πειράματα εφελκυσμού σε πρωτότυπα ινίδια νανοσωλήνων, σε συσκευή δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (DMA) και επίσης διεξάγονται μετρήσεις σε άλλα υλικά, όπως *buckypapers* και ίνες γραφίτη αλλά και αραμιδικές ίνες Kevlar[®]. Δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στη διαδικασία παραγωγής ινιδίων νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχείου με διηλεκτροφόρηση, την οποία ελπίζουμε να αναπαράγουμε στο μέλλον.

Abstract

Mechanical properties study of carbon nanotubes and other graphitic materials. The main purpose of this thesis is to get acquainted with graphitic materials and their mechanical properties. The first part of the thesis is an introduction in carbon nanotubes and emphasis is put on Laser Raman spectroscopy as a non-destructive method to measure mechanical properties. In the second part, the mechanical properties of prototype carbon nanotube fibrils are measured in a dynamic mechanical analysis (DMA) machine and also measurements are carried out on other graphitic materials like *buckypapers*, graphitic fibres and aramidic polymer (Kevlar[®]) fibres. The production process of these carbon nanotubes fibrils via dielectrophoresis, which we hope to reproduce in the future, is specially stressed.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη - Abstract

σελ. 2

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ Ι

Κεφάλαιο 1 – Εισαγωγή στους Νανοςωλήνες Άνθρακα

σελ. 6

- 1.1. Η φύση του Άνθρακα
- 1.2. Εισαγωγή στους Νανοςωλήνες Άνθρακα
- 1.3. Ατομική Δομή και Μορφολογία Νανοςωλήνων Άνθρακα
- 1.4. Εισαγωγή στα Νανοσύνθετα Υλικά
- 1.5. Κατηγορίες και Εφαρμογές Νανοσύνθετων Υλικών

Κεφάλαιο 2 – Παρασκευή Νανοςωλήνων Άνθρακα

σελ. 19

- 2.1. Εισαγωγή στην Παρασκευή Νανοςωλήνων Άνθρακα
- 2.2. Η τεχνική Arc-Discharge
- 2.3. Η τεχνική Laser Ablation
- 2.4. Η τεχνική HiPCo
- 2.5. Η τεχνική CVD

Κεφάλαιο 3 – Φασματοσκοπικός Χαρακτηρισμός CNTs

σελ. 26

- 3.1. Εισαγωγή
- 3.2. Χαρακτηρισμός Νανοςωλήνων Άνθρακα
- 3.3. Στη Δική Μας Περίπτωση
- 3.4. Το φαινόμενο Raman
 - 3.4.1. Εισαγωγικά
 - 3.4.2. Θεωρία του Φαινομένου Raman
 - 3.4.3. Η Διαδικασία Σκέδασης Raman (Raman Scattering)
- 3.5. Φασματοσκοπία Raman ((Laser) Raman Spectroscopy – (L)RS)
 - 3.5.1. Φασματοσκοπία Raman σε Σύνθετα Υλικά

Κεφάλαιο 4 – Χαρακτηρισμός και Μελέτη Μηχανικών Ιδιοτήτων CNTs

σελ. 35

- 4.1. Σύνοψη
- 4.2. Η Ελαστική Συμπεριφορά των Νανοςωλήνων Άνθρακα
 - 4.2.1. Θεωρητικές Προβλέψεις
 - 4.2.2. Πειραματικά Αποτελέσματα

Κεφάλαιο 5 - Η Τεχνική της Πακτωμένης Δοκού

σελ. 43

- 5.1. Εισαγωγικά
- 5.2. Γενικά για την Τεχνική της Πακτωμένης Δοκού
- 5.3. Παραλλαγή Τεσσάρων Σημείων (four-point bending beam method)
- 5.4. Μετρήσεις σε Ίνες

Παράρτημα Ι – Αναφορές (Κομμάτι Ι)

σελ. 49

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ II

Εισαγωγή – Γενική Επισκόπηση	σελ. 51
Κεφάλαιο 6 - Εισαγωγή στο Πειραματικό Μέρος της Εργασίας	σελ. 52
6.1. Ανάδρομη – Σύνδεση με τη Διπλωματική Εργασία I	
6.2. Το «Σχέδιο» Πακτωμένης Δοκού - LRS	
Κεφάλαιο 7 - Οργανολογία & Προετοιμασία Δοκιμίων	σελ. 55
7.1. Η Συσκευή Μηχανικών Δοκιμών MTS	
7.1.1. Τεχνικά στοιχεία του MTS R58 Mini Bionix	
7.1.2. Χαρακτηριστικά Δειγμάτων	
7.2. Η Συσκευή Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης	
7.3. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης	
7.3.1. Τεχνικά Στοιχεία του LEO SUPRA 35VP	
7.3.2. Χαρακτηριστικά Δειγμάτων	
7.3.3. Εφαρμογές	
7.4. Διάταξη Παρασκευής “Buckypaper” με Διήθηση	
7.5. Προετοιμασία Δοκιμίων	
7.6. Πρότυπα Δοκιμίων	
7.7. Χρήσιμοι Υπολογισμοί	
Κεφάλαιο 8 - “Buckypapers” Νανοσωλήνων Άνθρακα Πολλαπλών Τοιχίων	σελ. 65
8.1. Η Συσκευή Μηχανικών Δοκιμών MTS	
8.2. Μεθοδολογία παρασκευής “Buckypaper”	
8.3. Προετοιμασία Δοκιμίων	
8.4. Αποτελέσματα Δοκιμών Εφελκυσμού	
8.5. Αποτελέσματα Μετρήσεων Πορώδους	
Κεφάλαιο 9 - Μια Νέα Κατεύθυνση: Ινίδια Νανοσωλήνων Άνθρακα Μονού Τοιχίου	σελ. 73
9.1. Μονοδιάστατες Νανοδομές Άνθρακα	
9.2. Η Μέθοδος Σύνθεσης με Διηλεκτροφόρηση	
9.3. Πλεονεκτήματα και Προοπτικές	
9.4. DC Παραλλαγή	
Κεφάλαιο 10 - Μετρήσεις σε Ινίδια Νανοσωλήνων Άνθρακα Μονού Τοιχίου	σελ. 80
10.1. Τρόποι Ενίσχυσης Ινιδίων ΝΣΑ – Συζήτηση	
Κεφάλαιο 11 - Ίνες Άνθρακα και Kevlar®	σελ. 87
11.1. Προετοιμασία Δοκιμίων & Μετρήσεις	
11.1.1. Μετρήσεις MTS	
11.1.2. Μετρήσεις στη Συσκευή Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης	
11.2. Μετρήσεις Ινών Άνθρακα Μέσου Μέτρου Ελαστικότητας	
11.3. Μετρήσεις Ινών Άνθρακα Υψηλού Μέτρου Ελαστικότητας	
11.4. Μετρήσεις Αραμιδικών Ινών Kevlar® 29 & 129	
Κεφάλαιο 12 – Συζήτηση Αποτελεσμάτων & Μελλοντικές Εργασίες	σελ. 101
Παράρτημα II – Αναφορές (Κομμάτι II)	σελ. 102

Στους γονείς μου,
Δημήτρη και Κεραστώ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ Ι

Κεφάλαιο 1^ο

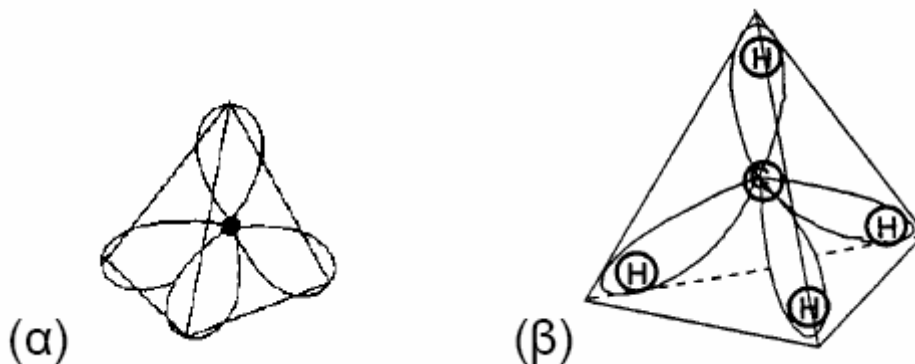
Εισαγωγή στους Νανοσωλήνες Άνθρακα

1.1. Η Φύση του Άνθρακα

Θεμελιώδους σημασίας στη μελέτη των ιδιοτήτων των ινών άνθρακα, είναι η κατανόηση της φύσης του, δομής του, των ατομικών δεσμών (interatomic bonds) που σχηματίζει με άλλα άτομα και η διάταξη του στο χώρο.

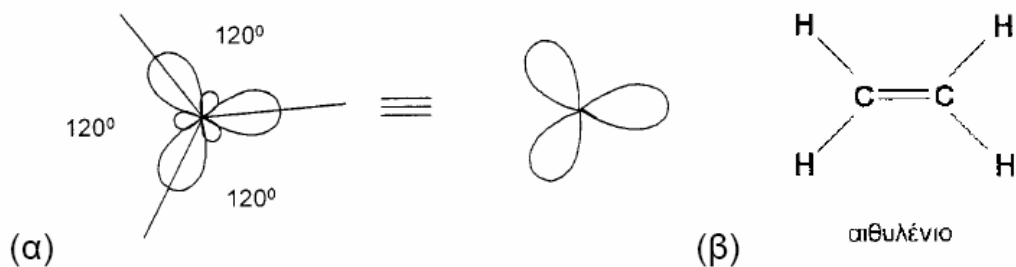
Εν συντομία υπάρχουν τρεις καταστάσεις των τεσσάρων «δεσμικών» ηλεκτρονίων του άνθρακα:

1. Η τετραεδρική sp^3 κατάσταση, όπου τα 4 ηλεκτρόνια (e^-) είναι δομημένα σε τέσσερα τετραεδρικά υβριδικά τροχιακά (tetrahedral hybrid orbitals) με κέντρο τον πυρήνα του άνθρακα. Κλασσικό παράδειγμα αυτού του υβριδισμού, αποτελεί το μόριο του μεθανίου CH_4 .



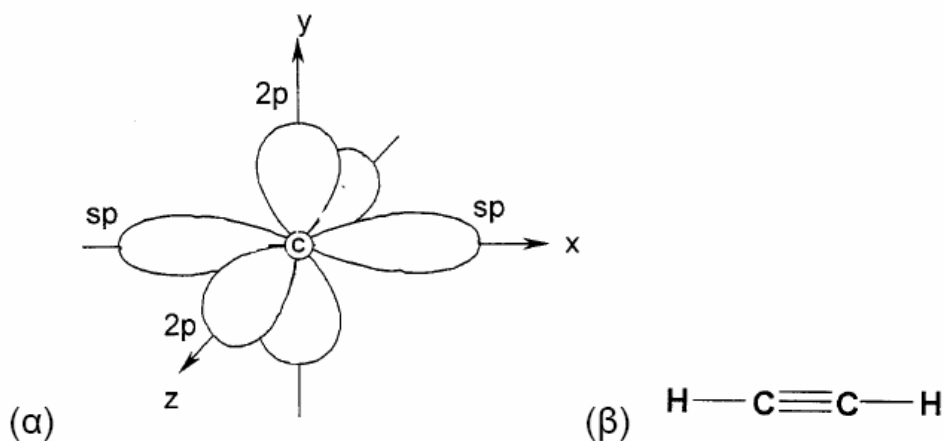
Σχήμα 1 - 1. (α) τα sp^3 υβριδικά τροχιακά του άνθρακα και (β) η δομή του μεθανίου.

2. Η τριγωνική sp^2 κατάσταση, στην οποία 3 e^- απορροφούνται σε ένα συμμετρικά υβριδοποιημένο τροχιακό σύστημα (symmetric hybridized orbital system) και έναν δεσμό τύπου- π (π -type bond). Παράδειγμα αυτού του τύπου υβριδισμού αποτελεί το αιθυλένιο (ή αιθένιο $H_2C=C_2H$).



Σχήμα 1 - 2. (α) τα τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά και (β) το μόριο του αιθυλενίου.

3. Η διαγώνια sp υβριδική κατάσταση, όπου 2 e^- απορροφούνται σε ένα μοριακό τροχιακό σύστημα (molecular orbital system) και τα υπόλοιπα 2 είναι ελεύθερα για τη δημιουργία 2 δευτερευόντων π -δεσμών. Παράδειγμα εδώ αποτελεί το ακετυλένιο (ή αιθίνιο $HC\equiv CH$)

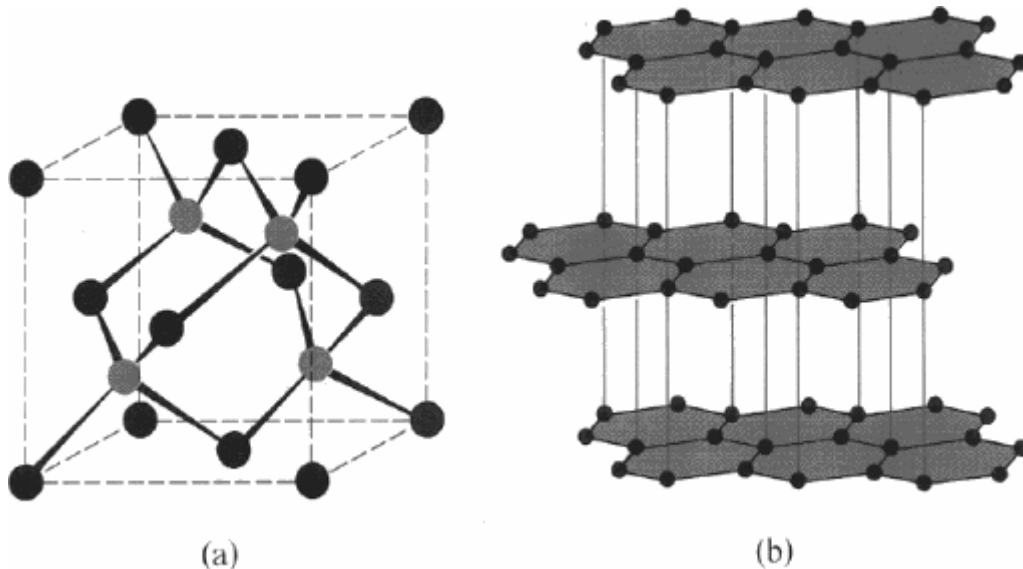


Σχήμα 1 - 3. (α) η sp υβριδική μορφή του άνθρακα και (β) το ακετυλένιο

Στη φύση ο άνθρακας απαντάται σε δυο αλλοτροπικές κρυσταλλικές μορφές (allotropic crystalline forms), σαν **γραφίτης** και σαν **διαμάντι**.

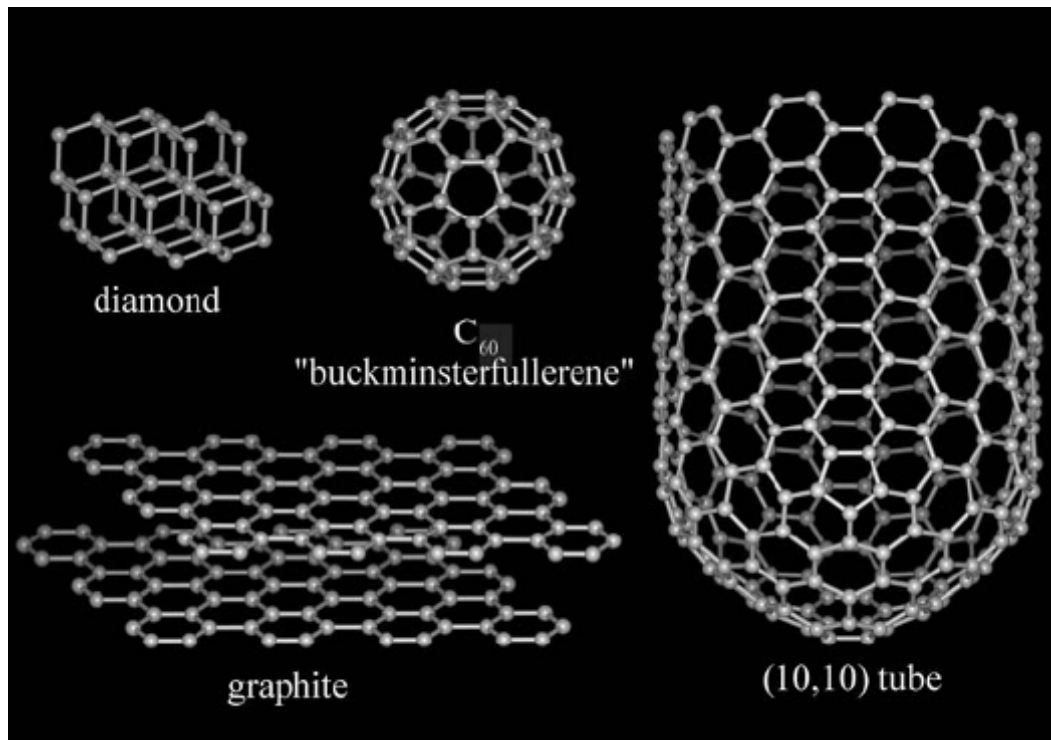
Ο **γραφίτης** αποτελείται από παράλληλα επίπεδα άνθρακα στην sp^2 κατάσταση σχηματίζοντας τη χαρακτηριστική δομή εξάγωνων που φαίνεται παρακάτω στο σχήμα 1 - 4. Οι δεσμοί σε κάθε επίπεδο του γραφίτη είναι δυνατοί και αρκετά άκαμπτοι, τόσο ώστε αυτός να παραμένει σε στέρα κατάσταση (απουσία οξυγόνου) μέχρι και τους 3300°C . Αντίθετα, οι δεσμοί van der Waals που συγκρατούν μεταξύ τους τα επίπεδα αυτά είναι σχετικά ασταθείς και έχουν μικρή αντίσταση στη διάτμηση.

Το **διαμάντι** αποτελείται από άτομα άνθρακα στην sp^3 κατάσταση που δημιουργούν δεσμούς εξίσου δυνατούς, άκαμπτους και με μεγάλη αντοχή. Διατηρεί τη δομή του μέχρι τους 1800°C και πάνω από αυτή τη θερμοκρασία μετατρέπεται σε γραφίτη, εξαιτίας της μεγαλύτερης σταθερότητας της sp^2 κατάστασης στις θερμοκρασίες αυτές.



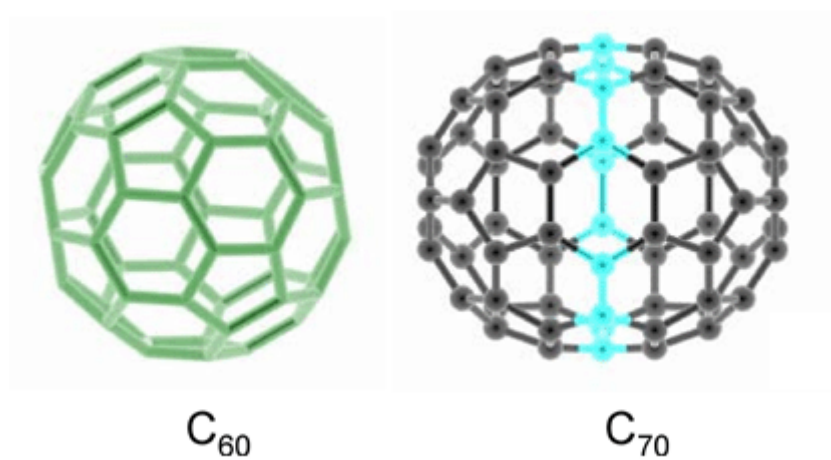
Σχήμα 1 - 4. Η κρυσταλλική δομή (α) του διαμαντιού και (β) του γραφίτη.

Οι αλλοτροπικές μορφές που μόλις παραπάνω περιγράφηκαν είναι οι μόνες που απαντώνται στη φύση, αλλά δεν είναι οι μόνες που είναι γνωστές στον άνθρωπο. Το 1985, κατά τη διάρκεια ενός πειράματος και κατά την εκπομπή μιας δέσμης laser πάνω σε στόχο γραφίτη και υπό συγκεκριμένες συνθήκες, δημιουργήθηκε μια νέα αλλοτροπική μορφή του άνθρακα που ονομάστηκε «φουλλερένιο» (fullerene).



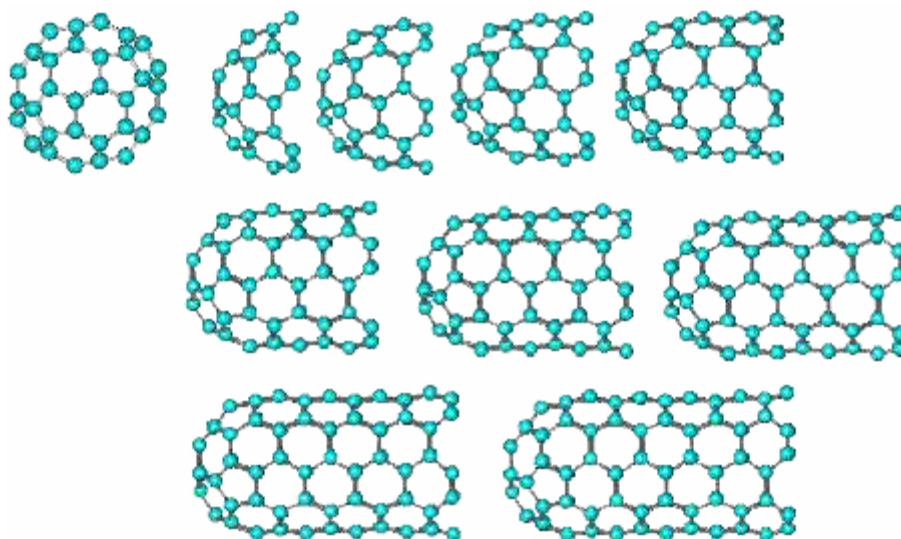
Σχήμα 1 - 5. Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα

Τα Μοριά των φουλλερενίων αποτελούνται από ένα δίκτυο ατόμων άνθρακα στην sp^2 κατάσταση σε πεντάγωνα και εξάγωνα με αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός σφαιρικού μορίου. Το πιο κοινό μόριο φουλλερενίων είναι αυτό που αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα (C_{60}) και φαίνεται στο σχήμα 1 - 6.



Σχήμα 1 - 6. Τα φουλλερένια C_{60} και C_{70}

Αργότερα, το 1991 και ενώ γινόταν έρευνα στα φουλλερένια, ανακαλύφθηκε άλλη μια αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, οι Νανοσωλήνες άνθρακα. Οι Νανοσωλήνες άνθρακα είναι δομές συγγενείς με τα φουλλερένια και αποτελούνται από γραφιτικά επίπεδα που έχουν περιστραφεί σχηματίζοντας κυλίνδρους τα άκρα των οποίων κλείνουν με ημισφαιρικά φουλλερένια.



Σχήμα 1 - 7. Νανοσωληνες άνθρακα και φουλλερένια.

Οι νανοσωλήνες έχουν διάμετρο από μερικά νανόμετρα και φτάνουν σε μήκος μέχρι και πάνω από ένα mm. Έχουν ένα ευρύ φάσμα μηχανικών, θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων που επιτυγχάνεται με μικρές αλλαγές στο μόριο του νανοσωλήνα και ο κύλινδρος μπορεί να έχει ένα (single-walled carbon nanotubes – SWCNTs) ή πολλά τοιχώματα (multi-walled carbon nanotubes - MWCNTs).

Το φάσμα των ιδιοτήτων των νανοσωλήνων τους καθιστούν κατάλληλους να χρησιμοποιηθούν σε πολλές τρέχουσες και ακόμη περισσότερες μελλοντικές τεχνολογικές εφαρμογές.

1.2 Εισαγωγή στους Νανοσωλήνες Άνθρακα

Στα μέσα της δεκαετίας του 1980 αναπτύσσεται η χημεία των φουλλερενίων – μορίων των οποίων η δομή παρομοιάζει κλειστά κελιά από άτομα άνθρακα σε πενταγωνικές και εξαγωνικές διατάξεις. Το όνομα τους προέρχεται από τον αρχιτέκτονα *R. Buckminster Fuller*, ο οποίος έγινε γνωστός για το σχεδιασμό γεωδαιτικών θόλων αποτελούμενων από πεντάγωνα και εξάγωνα. Το πρώτο τέτοιο μόριο που διαμορφώθηκε και μελετήθηκε είναι το C_{60} – γνωστό και ως *buckminsterfullerene* – ένα μόριο 60 ατόμων άνθρακα στο οποίο κάθε πλευρά κάθε πεντάγωνα γειτονεύει με εξάγωνο, όπως μια μπάλα ποδοσφαίρου (αναφέρεται και ως *bucky ball*). Λίγα χρόνια αργότερα, η ανακάλυψη αυτή, οδήγησε στη σύνθεση των νανοσωλήνων άνθρακα. Οι νανοσωλήνες αυτοί, είναι επιμήκη μόρια φουλλερενίων στα οποία τα τοιχία αποτελούνται από εξαγωνικές διατάξεις (γραφιτική δομή) και συχνά είναι κλειστά σε κάθε άκρο με ημισφαίρια φουλλερενίων.

Οι σχηματισμοί αυτοί παρομοιάζουν κελί και οι ιδιαίτερες ιδιότητες τους απορρέουν από τη συμμετρία στη δομή τους. Παρά τις διαφορές στις βιβλιογραφικές αναφορές πάνω στις ιδιότητες των νανοσωλήνων, θεωρητικά μοντέλα αλλά και πειραματικά δεδομένα δείχνουν εξαιρετικά υψηλό μέτρο ελαστικότητας που ξεπερνά το 1TPa και οι καταγεγραμμένες αντοχές είναι κατά 10-100 φορές μεγαλύτερες από το ισχυρότερο χάλυβα. Με δεδομένα αυτές τις τιμές, οι νανοσωλήνες δείχνουν να είναι ικανοί να δημιουργήσουν μια ολόκληρη νέα κατηγορία προηγμένων υλικών.

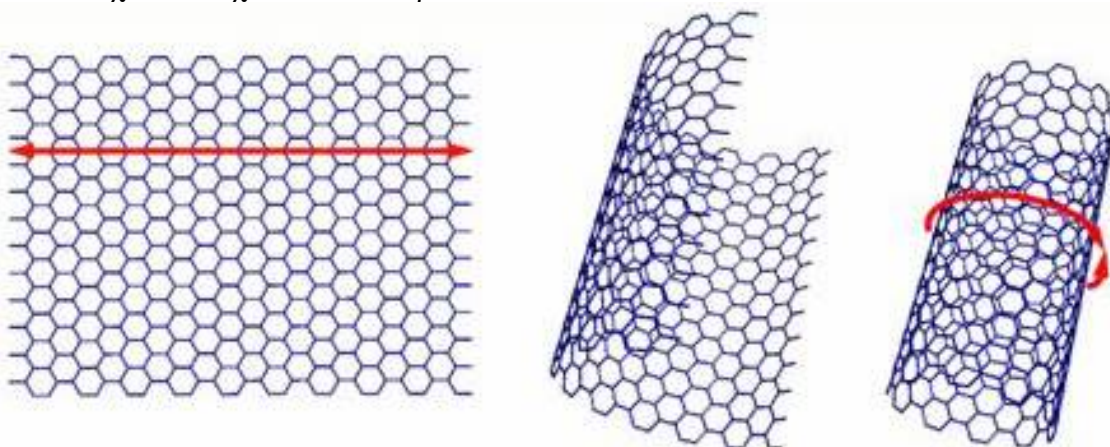
Όμως δεν εκπλήσσουν μόνο οι μηχανικές τους ιδιότητες, καθώς συνδυάζουν υψηλές θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες: είναι θερμικά σταθεροί μέχρι τους 2800°C υπό κενό, η θερμική τους αγωγιμότητα είναι συγκρίσιμη με το γραφίτη και η ηλεκτρική τους χωρητικότητα είναι περίπου 1000 φορές μεγαλύτερη από αυτή του χαλκού.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι νέα καινοτόμα υλικά τα οποία μπορούν να έχουν διάμετρο μικρότερη από 1 nm – ένας νανοσωλήνας άνθρακα μπορεί να είναι 10,000 φορές μικρότερος από μια ανθρώπινη τρίχα! Το μήκος τους μπορεί να φτάσει τα αρκετά μικρόμετρα (1μm = 10000nm) και συνεπώς ο λόγος μήκος προς διάμετρο, είναι τυπικά πολύ μεγάλος και συνήθως στην τάξη των χιλιάδων.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν στεφθεί βασιλιάς της νανοτεχνολογίας εξαιτίας των μοναδικών και εκπληκτικών τους ιδιοτήτων. Εκτός από τη μοναδική τους μικροδομή, οι νανοσωλήνες άνθρακα επιδεικνύουν εξαιρετικά χρήσιμες δομικές, ηλεκτρικές, θερμικές και χημικές ιδιότητες και έτσι επιτρέπουν σε πολλά υλικά να γίνουν πιο ελαφρά, πιο ανθεκτικά, φθηνότερα, καθαρότερα και πιο αποδοτικά. Με απλά λόγια, υπάρχουν δυο τύποι λεκτικής αγωγιμότητας στους CNTs, ανάλογα με τη διεύθυνση των εξάγωνων του γραφιτικού επιπέδου που τους αποτελούν.

1.3 Ατομική Δομή και Μορφολογία Νανοςωλήνων Άνθρακα

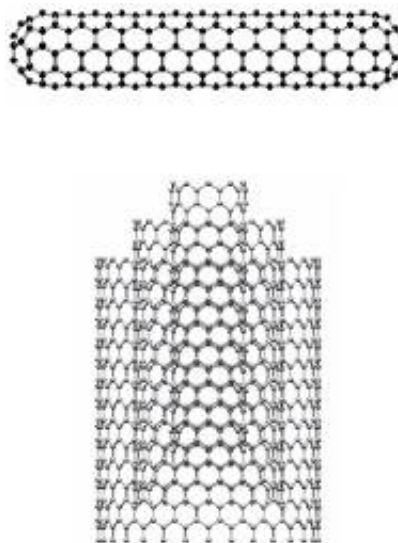
Οι νανοςωληνες άνθρακα μπορούν να παρασταθούν ως γραφιτικά επίπεδα που έχουν τυλιχθεί σε κύλινδρο.



Σχήμα 1 - 8. Γραφιτικό επίπεδο → τύλιγμα → SWCNT

Αντίθετα με την τετραεδρική δομή του διαμαντιού, όπου κάθε άνθρακας γειτονεύει με τέσσερις άλλους άνθρακες, στη δυδιάστατη δομή του γραφίτη, όπου τα άτομα σχηματίζουν εξάγωνα, κάθε άτομο άνθρακα γειτονεύει με αλλά τρία άτομα. Έτσι, τυλίγοντας το επίπεδο αυτό σε κύλινδρο όπως φαίνεται στο σχήμα 1 - 8, δομούνται νανοςωληνες. Οι ιδιότητες των νανοςωληνων εξαρτώνται από τη μοριακή τους διαμόρφωση – το «πως» τυλίγονται τα επίπεδα του γραφίτη, από τη διάμετρο τους, από το μήκος τους, καθώς και από τη μορφολογία τους.

Οι νανοςωληνες υπάρχουν είτε ως μόνου-τοιχίου (SWCNTs – Single Walled Carbon NanoTubes), είτε ως πολλαπλών-τοιχίων (MWCNTs – Multi Walled Carbon NanoTubes). Η δομή των MWCNTs αποτελείται απλά από πολλούς ομόκεντρους SWCNTs.



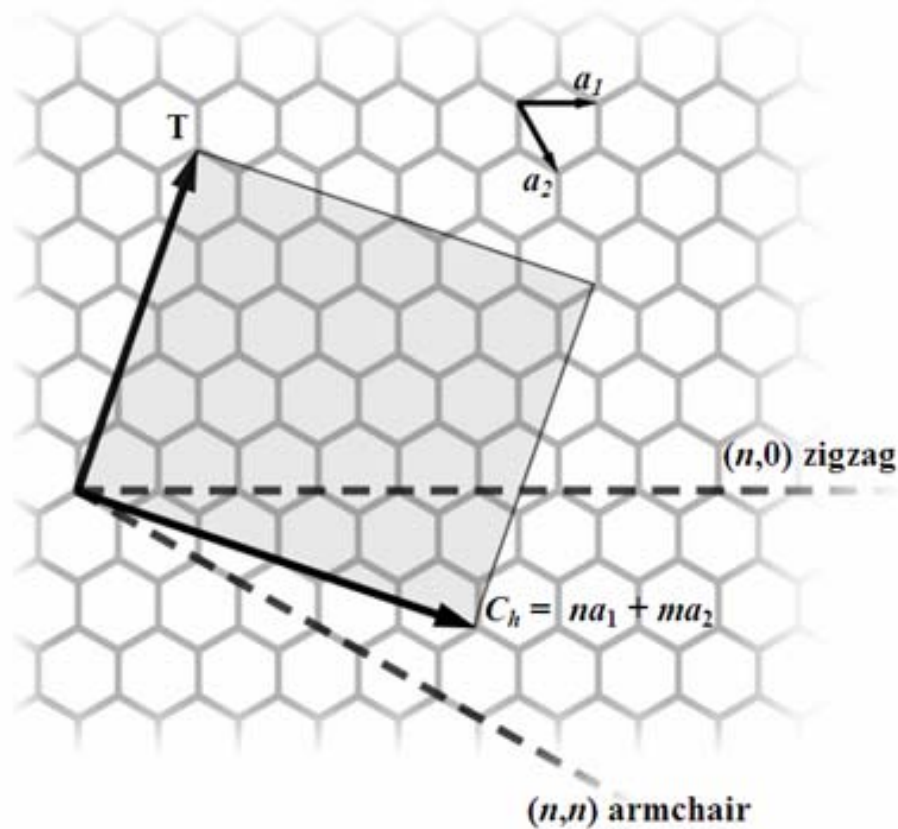
Σχήμα 1 - 9. Νανοςωλήνας μονού τοιχίου (επάνω) και νανοςωλήνες πολλαπλού τοιχίου (κάτω).

Η ατομική δομή των νανοςωλήνων περιγράφεται με όρους χειρομορφίας ή ελίκωσης των σωλήνων, η οποία καθορίζεται από το διάνυσμα ελίκωσης $\vec{C}_h$, και τη γωνία χειρομορφίας, $\hat{\theta}$.

Στο σχήμα 1 - 9 φαίνεται το διάνυσμα χειρομορφίας – πιο απλά διάνυσμα τυλίγματος, το οποίο περιγράφεται από την εξίσωση:

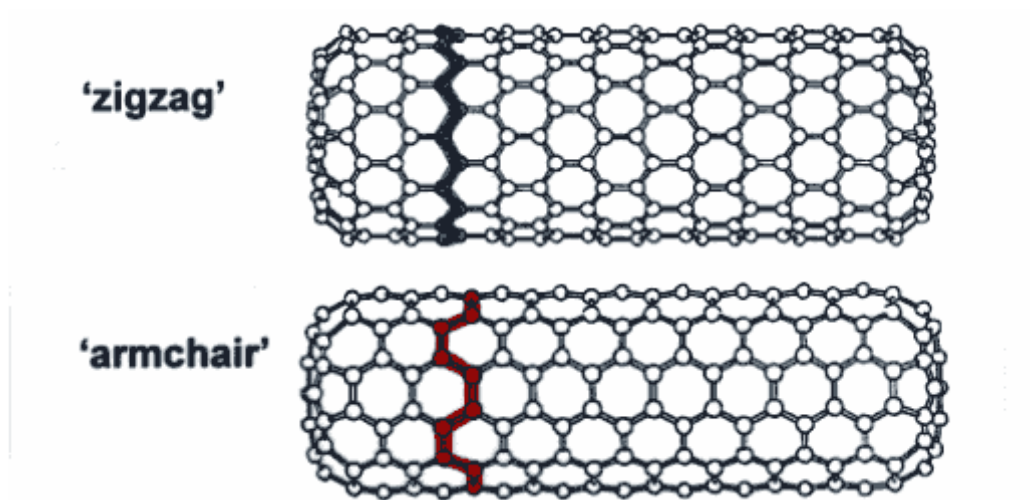
$$\vec{C}_h = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2$$

Όπου οι ακέραιοι n, m είναι οι αριθμοί των βημάτων κατά μήκος των δεσμών “zig-zag” του άνθρακα του εξαγωνικού πλέγματος και τα $\vec{a}_1$ και $\vec{a}_2$ είναι τα μοναδιαία διανύσματα. Υπάρχουν δυο ακραίες περιπτώσεις: στην πρώτη η γωνία χειρομορφίας είναι 0° (“zig-zag” περίπτωση) και στη δεύτερη είναι 30° (“armchair” περίπτωση).

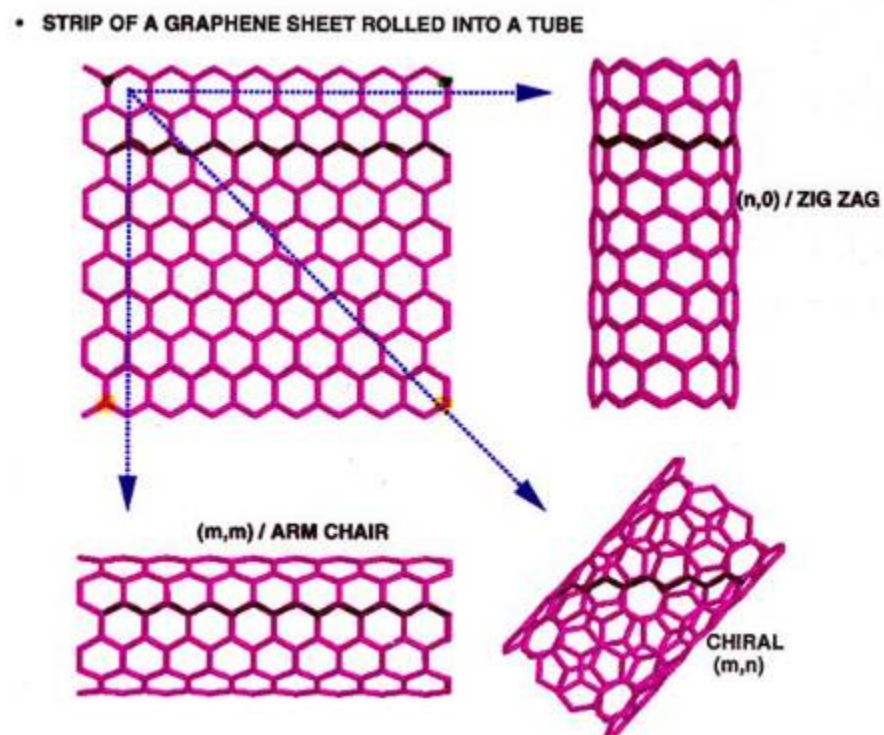


Σχήμα 1 - 10. Σχηματικό διάγραμμα που δείχνει πως το εξαγωνικό επίπεδο του γραφίτη τυλίγεται για να σχηματίσει έναν νανοςωλήνα άνθρακα.

Η διαφορά μεταξύ zig-zag και armchair φαίνεται πιο καθαρά στους νανοςωληνες των σχημάτων 1 - 11 και 1 - 12 που ακολουθούν.



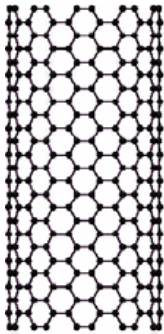
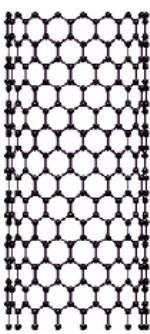
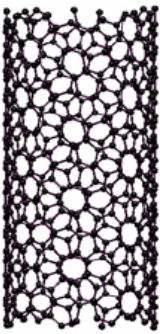
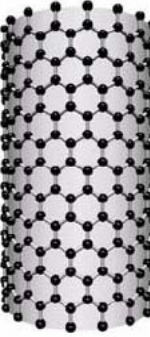
Σχήμα 1 - 11. Η διαφορά στη δομή zig-zag και armchair νανοσωληνων.



Σχήμα 1 - 12. Zig-zag, armchair και chiral (ενδιάμεσοι) νανοσωλήνες ανάλογα με τον άξονα τυλίγματος του γραφιτικού επιπέδου.

Η χειρομορφία των νανοσωληνων παίζει μεγάλο ρόλο στις ιδιότητες τους, και ιδιαίτερα στις ηλεκτρονικές. Ο γραφίτης λαμβάνεται ως ημι-μέταλλο, όμως οι νανοσωληνες μπορούν να έχουν μεταλλική ή ημιαγωγική συμπεριφορά, ανάλογα με το είδος χειρομορφίας τους. Έτσι, οι “armchair” CNTs έχουν τα χαρακτηριστικά του μετάλλου στην ηλεκτρική αγωγή, οι τύπου “zig-zag” έχουν ιδιότητες που εξαρτώνται από τη διάμετρο τους - εν γενεί μπορούμε να πούμε πως το 1/3 αυτών είναι μεταλλικοί και τα 2/3 συμπεριφέρονται ως ημιαγωγοί, οι “spiral” ή αλλιώς “chiral” CNTs έχουν κι αυτοί ιδιότητες που εξαρτώνται από τη διάμετρο τους καθώς και από τη διεύθυνση τυλίγματος.

Πίνακας 1 - 1. Armchair, Zig-zag και Chiral CNTs.

ΤΥΠΟΣ	Armchair	Zig-zag	Chiral or Spiral
Δείκτες Χειρομορφίας (n,m)	(10, 10)	(17, 0)	(15, 4)
Πλάγια όψη (χωρίς προοπτική – φαίνονται όλα τα άτομα)			
όψη κοιτώντας «μέσα» στον νανοσωλήνα (με προοπτική)			
Πλάγια όψη (με προοπτική, τα άτομα της πίσω πλευράς δεν φαίνονται)			
Γενική ηλεκτρονική συμπεριφορά	Μεταλλική	1/3 μεταλλική 2/3 ημιαγωγική	1/3 μεταλλική (όταν $n - m = 3q$, με q = ακέραιο) 2/3 είναι ημιαγωγική

Οι CNTs επιδεικνύουν επίσης εκπληκτικές μηχανικές ιδιότητες. Για παράδειγμα το μέτρο Young είναι τυπικά μεγαλύτερο από 1 TPa στη διεύθυνση του μήκους τους, και είναι συγκρίσιμο με αυτό του διαμαντιού. Η υπολογιζόμενη αντοχή σε εφελκυσμό είναι της τάξης των 200 GPa, μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από κάθε άλλο υλικό (100 φορές ισχυρότερο και 6 φορές ελαφρύτερο από το ατσάλι). Αρκετά σημεία στα οποία υπερέχουν οι νανοσωληνες άνθρακα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα και συγκρίνονται με άλλα υλικά. Είναι εμφανές πως οι CNTs είναι ανώτεροι για πολλές χρήσεις.

Πίνακας 1 - 2. Ιδιότητες νανοσωληνων άνθρακα.

Ιδιότητες	Νανοσωληνες Άνθρακα		Σε Σύγκριση	
Διάμετρος	SWCNT: 0.6 – 1.8 nm (1.4 nm τυπικά) MWCNT: 20 – 50 nm		Η λιθογραφία ακτινών ηλεκτρονίων μπορεί να δημιουργήσει γραμμές πλάτους 50 nm, και πάχους μερικών nm.	
Δυνατότητα Μεταφοράς Ηλεκτρικού Ρεύματος	Εκτιμάται στο 1 δις. Amperes ανά τετραγωνικό εκατοστό για MWCNT: 20 – 50 nm		Τα χάλκινα καλώδια καίγονται περίπου στο 1 εκατομμύριο A/cm ²	
Εκπομπή Πεδίου	Μπορούν να ενεργοποιήσουν φωσφόρο στα 1 – 3 volts αν τα ηλεκτρόδια έχουν απόσταση 1 μm		Ηλεκτρόδια από Μολυβδαίνιο χρειάζονται πεδία 50 – 100 V/μm και έχουν πολύ περιορισμένο εύρος ζωής.	
Διάδοση Θερμότητας	Προβλέπεται μέχρι και 6.000 watts ανά μέτρο ανά Kelvin σε θερμοκρασία δωματίου.		Το καθαρό διαμάντι φτάνει τα 3,320 W/m·K	
Θερμική Σταθερότητα	Σταθεροί μέχρι τους 2.800 °C υπό κενό και τους 750°C στον αέρα		Τα μεταλλικά καλώδια στα μικροτσίπ λιώνουν στους 600 – 1,000 °C	
Υλικό	Μέτρο Ελαστικότητας (GPa)	Παραμόρφωση (%)	Αντοχή σε Εφελκυσμό (GPa)	Πυκνότητα (gr/cm ³)
SWCNT	1210	4	65.0	1.4
MWCNT	1260	1.5	2.7	1.8
IM-7 / 977-3 (ίνα γραφίτη)	152	1.2	2.1	1.6
Τιτάνιο	103	15	0.9	4.5
Αλουμίνιο (2024)	69	16	0.5	2.7
Ατσάλι (1050)	207	9	0.8	7.8

Ως αποτέλεσμα αυτών των εκπληκτικών ιδιοτήτων, οι νανοσωληνες άνθρακα υπόσχονται μια μικρή επανάσταση. Οι ιδιαίτερες και ακραίες ιδιότητες τους, τους επιτρέπουν να χρησιμοποιούνται σε μεγάλο φάσμα εφαρμογών, καθώς είναι

πιο ισχυροί από ατσάλι, γρηγορότεροι από το πυρίτιο και πολύ ελαφρύτεροι από το αλουμίνιο:

- ο Μπορούν να ενισχύσουν αποτελεσματικά σύνθετα υλικά και είναι κατάλληλοι για κατασκευές που υποστηρίζουν φορτία.
- ο Μηχανικές, αεροναυπηγικές και αεροδιαστημικές εφαρμογές (δομικά στοιχεία)
- ο Ηλεκτροχημικές εφαρμογές (επαναφορτιζόμενες μπαταρίες και fuel cells)
- ο Βιοϊατρικές εφαρμογές (νανοσένσορες και nanoprobos)
- ο Ηλεκτρονικές εφαρμογές (τρανζίστορ, λογικές πύλες, μικρο-ηλεκτρονικά κτλ.)
- ο Και πολλά άλλα...

1.4 Εισαγωγή στα Νανοσύνθετα Υλικά

Τα πολυμερή σύνθετα υλικά είναι πολύ σημαντικά εμπορικά υλικά με εφαρμογές σε πολλούς τομείς όπως: ελαστομερή για απόσβεση κραδασμών, ηλεκτρικοί μονωτές, θερμικοί αγωγοί και σύνθετα υλικά υψηλής αντοχής για χρήση σε αεροδιαστημικές εφαρμογές. Οι υψηλής αντοχής, αλλά ψαθυρές ίνες άνθρακα προστίθενται σε χαμηλής αντοχής πολυμερή για να δημιουργήσουν δύσκαμπτα και ελαφρά σύνθετα υλικά. Οι ιδιότητες των σύνθετων υλικών με ενίσχυση ινών άνθρακα μπορούν εύκολα να ξεπεραστούν αν περάσουμε στη κλίμακα των νανομέτρων – αν αντί για ενίσχυση ινών (διαστάσεων χιλιοστών ή μικρομέτρων), χρησιμοποιήσουμε ενίσχυση από νανοϊνες (νανοσωληνες) άνθρακα (διαμέτρου στην τάξη των νανομέτρων). Με τον τρόπο αυτό, οι ατέλειες που παρατηρούνται στα κλασσικά σύνθετα υλικά και που οφείλονται συχνά σε επιμολύνσεις των ινών, με τις νανοϊνες άνθρακα σχεδόν εξαλείφονται. Ένα μεγάλο παράθυρο ευκαιριών έχει λοιπόν ανοίξει καθώς αφήνονται πίσω οι περιορισμοί των παραδοσιακών σύνθετων υλικών μικροκλίμακας, με χρήση ενισχυτικών φάσεων με μια τουλάχιστον διάσταση μικρότερη από 100nm.

Παρόλο που έχει δειχθεί ότι οι νανοσωληνες είχαν παρατηρηθεί από το 1960, μόνο μέσα στη δεκαετία του 1990 έγινε δυνατή η παραγωγή αρκετών ποσοτήτων για να εκτιμηθούν οι ιδιότητες των νανোসυνθέτων υλικών. Ιδιαίτερα οι ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες των νανοσωληνών άνθρακα είναι σημαντικά διαφορετικές από τις ανάλογες του γραφίτη και όπως αναφέρθηκε και

προηγουμένως, προσφέρουν ασυνήθιστες ιδιότητες και δυνατότητες για παραγωγή νέων νανοσύνθετων υλικών.

1.5 Κατηγορίες και Εφαρμογές Νανοσύνθετων Υλικών

Οι κυριότερες κατηγορίες νανοσύνθετων υλικών, καθώς και μερικά παραδείγματα αυτών δίνονται παρακάτω:

- Τεχνολογικά σύνθετα υλικά MWCNTs
 - Ελαφρύτερα, ισχυρότερα και πιο σκληρά υλικά
 - Ελαφρύτερα και με βελτιωμένη ασφάλεια αυτοκίνητα
 - σύνθετα υλικά για θωράκιση σε αεροσκάφη, δεξαμενές κ.ά.
- (Ηλεκτρικά) Αγωγή πολυμερή και επιστρώσεις
 - Αντιστατικές ή προστατευτικά καλύμματα και επιστρώσεις
 - Βελτιωμένες οικονομικά διαδικασίες για επιστρώσεις κ.ά.
- Θερμικά Αγωγή πολυμερή
 - Διαχείριση θερμότητας απόβλητων ή διοχέτευση της με σωλήνες θερμότητας (heat-pipes)
- Πολύ-λειτουργικά υλικά (multi-functional materials)
 - Εμπεριέχουν τα ευφυή υλικά των οποίων οι ιδιότητες προσφέρουν πολλές δυνατότητες με την ελεγχόμενη παραμόρφωση / απόκριση υπό ελεγχόμενη διέγερση

Κεφάλαιο 2^ο

Παρασκευή Νανοσωλήνων Άνθρακα

2.1. Εισαγωγή στην Παρασκευή Νανοσωλήνων Άνθρακα

Μια από τις πιο δύσκολες πλευρές της τεχνολογίας των νανοσωληνων είναι αυτή της παρασκευής τους. Από τις αρχές της δεκαετίας του 1990 που ανακαλύφθηκαν τα φουλλερένια και οι νανοσωληνες άνθρακα, έχουν γίνει σημαντικά βήματα στον τομέα της σύνθεσης και μέχρι τώρα έχουν αναπτυχθεί αρκετές τεχνικές για το σκοπό αυτό. Ο *Iijima* ήταν ο πρώτος που παρατήρησε νανοσωληνες πολλαπλών τοιχίων και λίγα χρόνια αργότερα οι *Iijima et al.* και ανεξάρτητα οι *Bethune et al.* ανάφεραν την σύνθεση νανοσωληνων μονού τοιχίου.

Οι πρωταρχικές τεχνικές σύνθεσης νανοσωληνων μονού και πολλαπλών τοιχίων περιλαμβάνουν:

- ▶ Την τεχνική Ηλεκτρικής Εκκένωσης (Arc-Discharge)
- ▶ Την τεχνική Εξάχνωσης με Δέσμη Laser (Laser Ablation)
- ▶ Την τεχνική Χημικής Εναπόθεσης Ατμών (Chemical Vapor Deposition)
- ▶ Την τεχνική Μετατροπής Μονοξειδίου του Άνθρακα (υπό υψηλή πίεση) – (High Pressure Carbon Monoxide Conversion – HiPco)

Ανάλογα με την ποσότητα, με τη χρήση που προορίζονται οι παραγόμενοι νανοσωληνες και ανάλογα με το είδος που απαιτείται (μονού ή πολλαπλών τοιχίων), επιλέγεται διαφορετική τεχνική. Έτσι για παράδειγμα, οι μεγάλες ποσότητες που απαιτούνται για σύνθετα υλικά με ενίσχυση νανοσωληνων άνθρακα, καθιστούν τις τεχνικές arc-discharge και laser ablation απαγορευτικές από οικονομικής άποψης.

Κατά τη διάρκεια της σύνθεσης, με τη βοήθεια προσμίξεων, χρήσης και ανάλογα με τη μορφή του καταλύτη, καθώς και με τη αλλαγή διάφορων παραμέτρων, επιτυγχάνεται η παραγωγή άμορφου άνθρακα, σφαιρικών ή επιμηκών φουλλερενίων και φυσικά νανοσωληνων διάφορων διαστάσεων, διατομής, μήκους, χειρομορφίας κτλ και αναλόγως απαιτούνται επιπλέον βήματα μετά τη σύνθεση για τον καθαρισμό και απομάκρυνση των άχρηστων παραπροϊόντων και το διαχωρισμό των νανοσωληνων που μας ενδιαφέρουν.

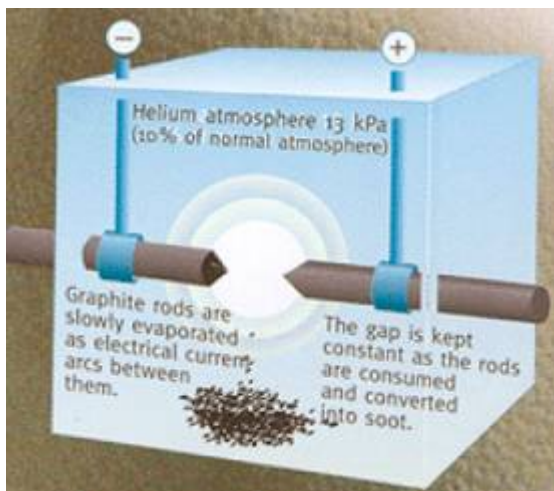
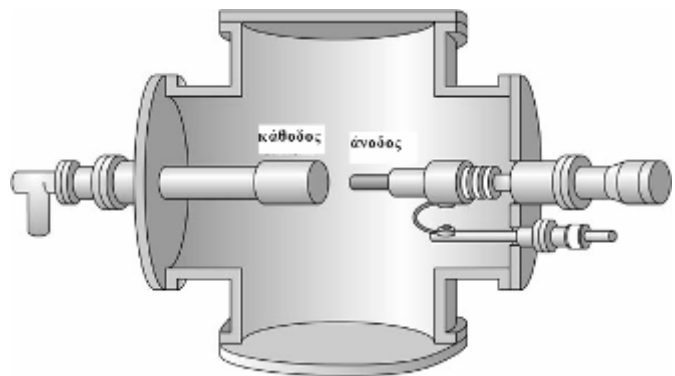
Εδώ αξίζει να αναφέρουμε πως οι τεχνικές αέριας φάσης, όπως η CVD, τείνουν να παράγουν νανοσωληνες με λιγότερα παραπροϊόντα και προτιμώνται περισσότερο για παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων, που απαιτούνται για παράδειγμα, για τη χρήση σε νάνο-σύνθετα υλικά.

Αμέσως πιο κάτω γίνεται μια γρήγορη ανασκόπηση των τεχνικών παραγωγής νανοσωληνων άνθρακα και αναφέρονται μερικά από τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα κάθε τεχνικής.

2.2.

Η Τεχνική Ηλεκτρικής Εκκένωσης (Arc-Discharge)

Ο *Iijima* ήταν ο πρώτος που παρατήρησε νανοσωλήνες που παράγονται από την τεχνική εκκένωσης ηλεκτρικού τόξου. Η τεχνική αυτή βασίζεται στη χρήση δυο υψηλής καθαρότητας ηλεκτροδίων από γραφίτη, οι οποίοι έρχονται κοντά σε ατμόσφαιρα χαμηλής πίεσης αδρανούς αερίου (συνήθως ηλίου) και με την εφαρμογή τάσης, επιτυγχάνεται σταθερό ηλεκτρικό τόξο (electric arc). Καθώς καταναλώνεται η άνοδος, η κάθοδος κινείται ανάλογα ώστε να διατηρείται σταθερή η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων. Το υλικό εναποτίθεται στην κάθοδο και σχηματίζει διάταξη με τηγμένο κέλυφος και μαλακό ινώδη πυρήνα, ο οποίος περιέχει νανοσωληνες άνθρακα και άλλα σωματίδια άνθρακα. Για την παραγωγή νανοσωληνων, τα ηλεκτρόδια συνήθως ντοπάρονται με σωματίδια μεταλλικού καταλύτη. Η ακριβής διαδικασία ποικίλει ανάλογα με το μέγεθος των γραφιτικών ηλεκτροδίων.

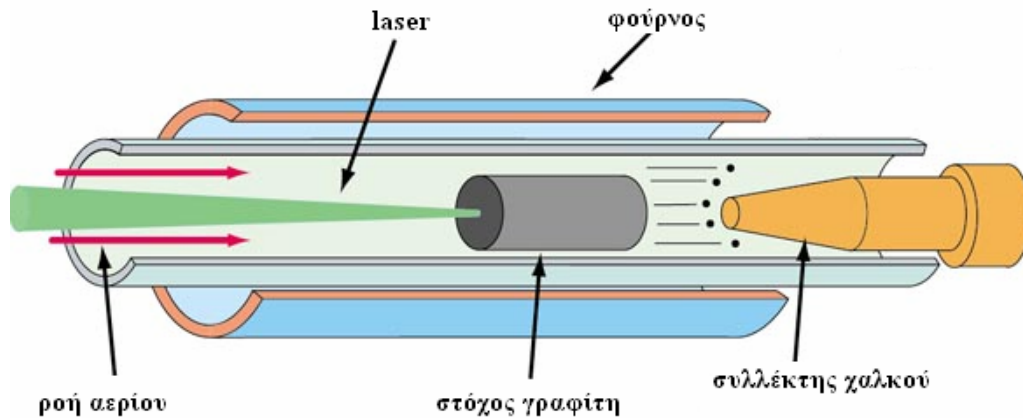


Σχήμα 2 - 1. Σχηματικά η τεχνική Arc-Discharge

2.3.

Η Τεχνική Εξάχνωσης με Δέσμη Laser (Laser Ablation)

Η τεχνική αυτή αρχικά χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή φουλλερενίων, αλλά έχει βελτιωθεί ώστε να επιτρέπει την παραγωγή νανοσωληνων άνθρακα μονού τοιχίου. Στην τεχνική αυτή γίνεται χρήση μιας δέσμης laser η οποία εξαχνώνει ένα στόχο γραφίτη ο οποίος είναι σταθερός μέσα σε ένα, συνήθως κυλινδρικό, φούρνο με ελεγχόμενη ατμόσφαιρα και σε θερμοκρασίες κοντά στους 1200°C. Η γενική ιδέα της διάταξης φαίνεται στο σχήμα 2 - 2. Για να παραχθούν νανοσωλήνες μονού τοιχίου, ο γραφιτικός στόχος ντοπάρεται με κοβάλτιο και νικέλιο τα οποία λειτουργούν ως καταλύτες. Με τη ροή αερίου που υπάρχει μέσα στο φούρνο, ο εξαχνωμένος γραφίτης παρασύρεται και προσκολλάται πάνω σε έναν υδρόψυκτο συλλέκτη χαλκού.



Σχήμα 2 - 2. Σχηματικά η τεχνική Laser Ablation

Είναι προφανές πως οι τεχνικές που μόλις αναφέρθηκαν, υπόκεινται στους περιορισμούς του όγκου του γραφιτικού στόχου, έτσι δεν μπορούν να παράγουν πολύ μεγάλες ποσότητες νανοσωληνων και δεν προσφέρονται για συνεχή παραγωγή νανοσωληνων που απαιτείται από τη βιομηχανία. Επιπροσθέτως, οι παραγόμενοι νανοσωληνες χρειάζονται πάντα επιπλέον βήματα επεξεργασίας, καθώς είναι απαραίτητος ο καθαρισμός τους από τα παραπροϊόντα που παράγονται, κάτι που αυξάνει το κόστος και το χρόνο παραγωγής.

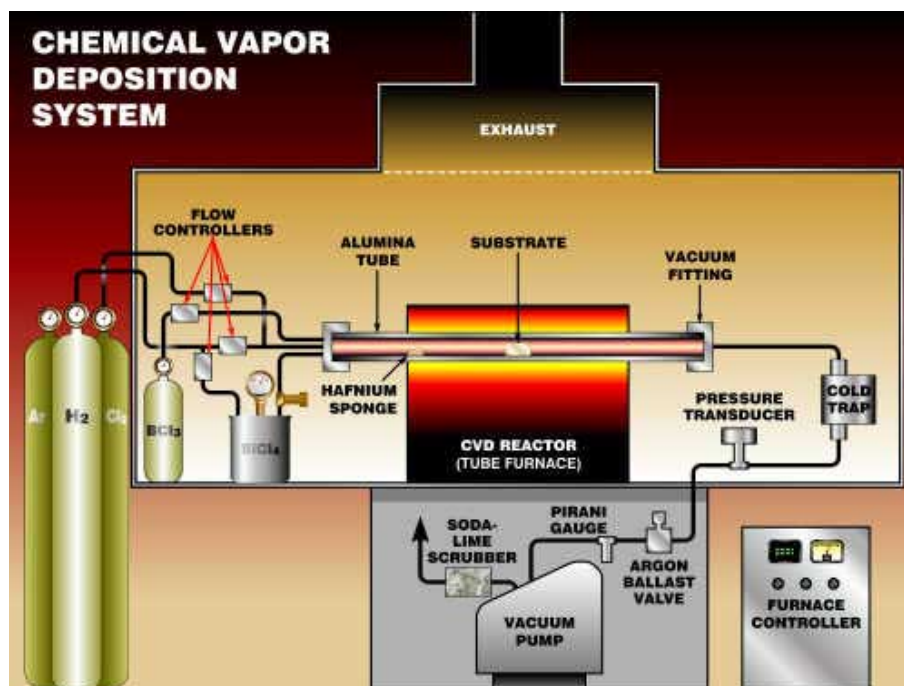
Από τους παραπάνω λόγους υποκινήθηκε η δημιουργία πιο «καθαρών» τεχνικών, με λιγότερα παραπροϊόντα και με δυνατότητα για μεγαλύτερο όγκο παραγωγής. Αυτές οι τεχνικές βασίζονται στη δημιουργία νανοσωληνων από την αποσύνθεση αέριων που περιέχουν άνθρακα. Οι τεχνικές αέριας φάσης είναι κατάλληλες για συνεχή παραγωγή, αφού η πηγή άνθρακα είναι ένα ρέον αέριο που μπορεί να ανανεώνεται. Επίσης η ποιότητα των νανοσωληνων που παράγονται είναι υψηλή καθώς επίσης και η καθαρότητα τους, αφού τα παραπροϊόντα είναι λίγα και τα προσθετά βήματα καθαρισμού που απαιτούνται είναι ελάχιστα.

2.4. Η Τεχνική της Μετατροπής CO υπό Υψηλή Πίεση (HiPco)

Οι Nikolaev *et al.* περιέγραψαν την παραγωγή νανοσωληνων μονού τοιχίου από αέρια φάση με μονοξείδιο άνθρακα ως πηγή άνθρακα και μάλιστα αναφέρουν την υψηλότερη επιτρεπτή θερμοκρασία και πίεση για τη διαδικασία αυτή (1200°C και 10atm). Έκτοτε η διαδικασία έχει επανακαθοριστεί για παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων και υψηλής καθαρότητας νανοσωληνων άνθρακα μονού τοιχίου και παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς μεγάλο ποσοστό του τελικού προϊόντος της διαδικασίας είναι μικρής διαμέτρου νανοσωληνες. Οι αποκαλούμενοι HiPco νανοσωληνες (high pressure carbon monoxide conversion) έχουν εμπορευματοποιηθεί και συνεπώς έχουν φτάσει σε σημείο πολύ καλής ποιότητας και υψηλής καθαρότητας.

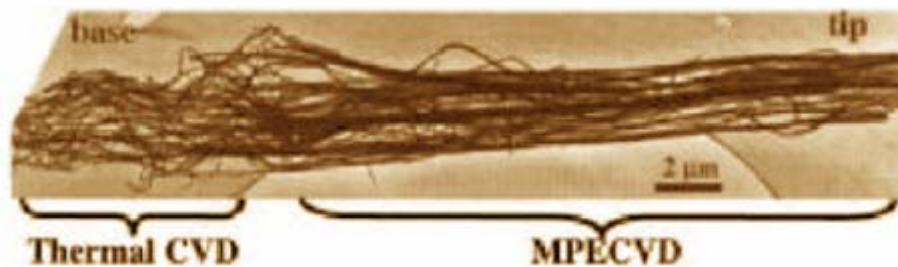
2.5. Η Τεχνική της Χημικής Εναπόθεσης Ατμών (CVD)

Στη μέθοδο της Χημικής Εναπόθεσης Ατμών (Chemical Vapor Deposition – CVD), χρησιμοποιούνται αέρια υδρογονανθράκων ως πηγή άνθρακα για την παραγωγή νανοσωληνων μονού και πολλαπλών τοιχίων. Το μείγμα αερίων διέρχεται ενός κυλινδρικού φούρνου με ελεγχόμενη θερμοκρασία και πίεση, πυρολύεται και σχηματίζει νανοσωληνες σε κατάλληλο υπόστρωμα, όπως φαίνεται στο σχήμα 2 - 3.



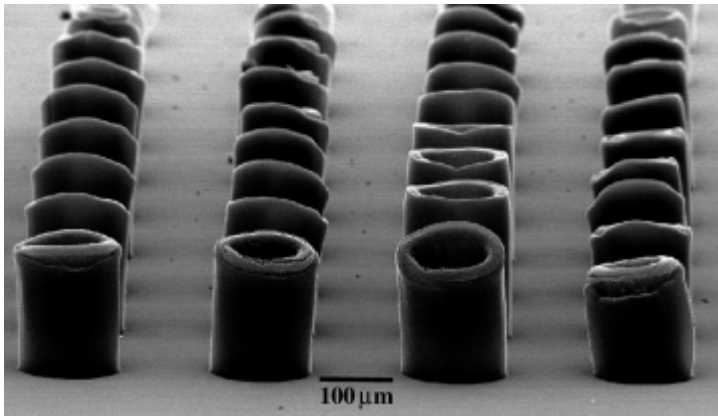
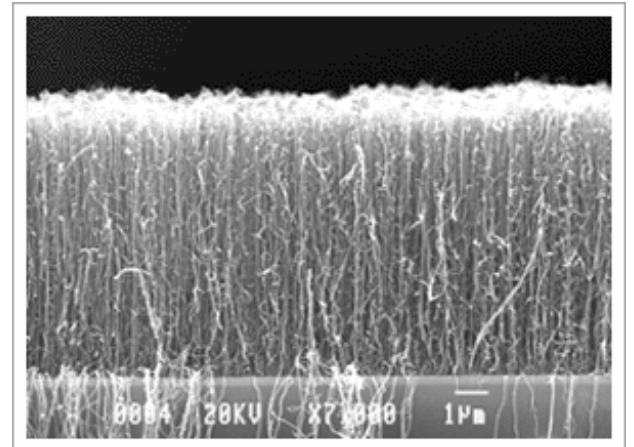
Σχήμα 2 - 3. Σχηματικά η τεχνική thermal CVD

Έχει παρατηρηθεί ότι οι υδρογονάνθρακες είναι εύκολο να πυρολυθούν πάνω σε επιφάνειες σε θερμοκρασίες στη γειτονία των 600 - 700°C, αν και υπάρχουν αναφορές παραγωγής νανοσωληνων και σε θερμοκρασίες μικρότερες των 300°C, ακόμα και σε θερμοκρασίες δωματίου). Σαν συνέπεια αυτών των χαμηλότερων θερμοκρασιών, οι νανοσωληνες που παράγονται με αυτόν τον τρόπο, έχουν μια «επίστρωση» άμορφου άνθρακα στην επιφάνεια τους και συνεπώς απαιτούν επιπλέον βήματα καθαρισμού. Παρά το γεγονός αυτό, οι χαμηλότερες θερμοκρασίες βοηθούν σε έναν άλλο τομέα: επιτρέπουν την ανάπτυξη νανοσωληνων σε περισσότερα είδη επιφανειών και υποστρωμάτων, όπως το γυαλί. Ένα ακόμα πλεονέκτημα της τεχνικής CVD είναι η ικανότητα της να αναπτύσσει νανοσωληνες σε προσανατολισμένες διατάξεις και με μεγάλο έλεγχο στη διάμετρο και το μήκος τους.



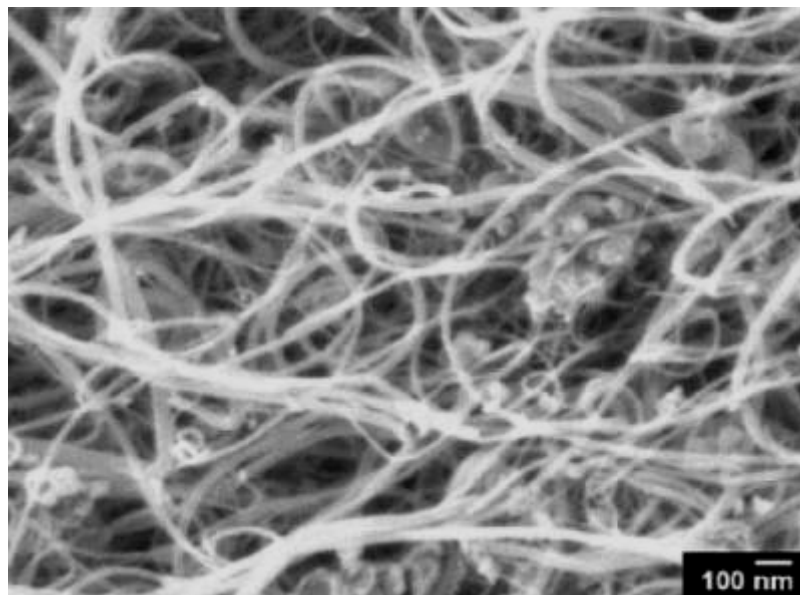
Σχήμα 2 - 4. Μικροφωτογραφία SEM (scanning electron microscopy) με την επίδραση της MPECVD στη δομή των νανοσωληνων κατά την παραγωγή

Παραλλαγή της απλής τεχνικής CVD (πολλές φορές αναφέρεται και ως thermal CVD), αποτελεί η PECVD (Plasma Enhanced CVD), στην οποία πλάσμα διεγείρεται από πηγή συνεχούς ρεύματος (DC) ή πηγή μικροκυμάτων (microwave plasma enhanced CVD - MPECVD) και επιτρέπει την ανάπτυξη ευθειών και καλώς προσανατολισμένων νανοσωληνων με εξαιρετική ομοιογένεια στη διάμετρο, το μήκος, την ευθύτητα και την επιφανειακή πυκνότητα. Η χρήση πλάσματος επιταχύνει δραματικά την ανάπτυξη των νανοσωληνων (μέχρι και 40 φορές γρηγορότερα, από ότι χωρίς τη χρήση πλάσματος) και επιδρά πολύ έντονα στη ευθύτητα τους – οι νανοσωληνες που παράγονται με της απλή θερμική CVD τεχνική (thermal CVD), παρουσιάζονται «κατσαρωμένοι» και μοιάζουν με μάζα από μακαρόνια, ενώ αυτοί που προέρχονται από PECVD είναι πολύ πιο ευθείς.



Σχήμα 2 - 5. Μικροφωτογραφίες SEM νανοσωληνων από PECVD (δεξιά) και από MPECVD(αριστερά)

Ωστόσο η τεχνική PECVD απαιτεί ειδικό εξοπλισμό πλάσματος. Από την άλλη πλευρά, οι απλοί – σαν σπαγγέτι – νανοσωληνες που δεν παράγονται από PECVD τεχνικές, είναι αρκετά πιο φθηνοί και εύκολοι στην παρασκευή αλλά υπάρχει μικρότερος έλεγχος της διαμέτρου, του μήκους και της δομής τους. Με ρύθμιση στο πάχος του υποστρώματος, το οποίο δρα καταλυτικά, με χρήση ή όχι επιστρώσεων σε αυτό ελέγχουμε τη διάμετρο και τη δομή των νανοσωληνων.



Σχήμα 2 - 6. Μικροφωτογραφία SEM κουβαριασμένων, σαν σπαγγέτι νανοσωληνων, που παράχθηκαν από συμβατικές CVD τεχνικές.

Κεφάλαιο 3^ο

Χαρακτηρισμός των Νανოსωλήνων Άνθρακα

3.1. Εισαγωγή

Για το χαρακτηρισμό των νανοςωληνων άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολλές τεχνικές. Για παράδειγμα, υψηλής ανάλυσης ηλεκτρονική μικροσκοπία φαινομένου σήραγγος (high resolution tunneling electron microscopy – HR-TEM) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αποκομίσουμε πολύτιμες πληροφορίες για τη δομή των νανοςωληνων όπως τη διάμετρο, αν έχει ανοικτά ή κλειστά άκρα, αν υπάρχει παρουσία άμορφου υλικού, ατέλειες στη δομή και την ποιότητα του νανοςωλήνα. Στους νανοςωληνες πολλαπλών τοιχίων, η απόσταση των στρωμάτων είναι μόλις 0,34nm και συνεπώς είναι σημαντικό να γνωρίζουμε με ακρίβεια το πλήθος των ομόκεντρων νανοςωληνων, καθώς βοηθάει πολύ στον υπολογισμό της διαμέτρου. Επίσης, καθώς η φύση του καταλύτη και ιδιαίτερα η επιφάνεια του είναι αποφασιστικής σημασίας για την ανάπτυξη των νανοςωληνων σε αυτήν, οι ερευνητές χρησιμοποίησαν διάφορες τεχνικές, συμπεριλαμβανομένων της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σήραγγος (TEM) και της μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (atomic force microscopy – AFM) για να χαρακτηρίσουν την επιφάνεια αυτή, πριν τη χρήση στη σύνθεση. Αυτές οι τεχνικές συνεργάζονται για να προσφέρουν πληροφορίες για τη δομή και τη χημική σύσταση της επιφάνειας.

Εκτός από την TEM, η φασματοσκοπία Raman είναι ίσως η πιο διαδεδομένη τεχνική χαρακτηρισμού για τη μελέτη νανοςωληνων. Η φασματοσκοπία Raman των νανοςωληνων άνθρακα μονού τοιχίου είναι ένα σημαντικό εργαλείο στον καθορισμό της διαμέτρου των νανοςωληνων καθώς και της μεταλλικής ή ημιαγώγιμη φύσης τους, καθώς τα δυο αυτά χαρακτηριστικά καθορίζουν τις ενέργειες των επιτρεπτών μεταβάσεων που συμβαίνουν κατά τη φασματοσκοπία Raman.

Χονδρικά μπορούμε να κατηγοριοποιήσουμε τις ιδιότητες των νανοσωληνων που κάθε τεχνική μας βοηθάει να μετρήσουμε στον παρακάτω πίνακα 3 – 1, που ακολουθεί:

Πίνακας 3 - 1. Τι προσδιορίζει κάθε αναλυτική τεχνική

Αναλυτική Τεχνική	Προσδιοριζόμενη Ιδιότητα ΝΣΑ
Temperature programmed desorption, IR spectroscopy	<i>Bulk molecular binding</i>
Raman scattering	<i>Degree of ordering on CNTs, the ration of sp^2 to sp^3 bonding, the size of graphitic crystallites in the bulk material, chirality, mechanical stress, size measurements</i>
Electron Spin Resonance (ESR), Conduction electron spin resonance (CESR)	<i>Electronic properties</i>
Scanning Tunnelling Microscopy and Spectroscopy (STM & STS)	<i>Band gap investigation</i>
Contact angle measurements	<i>Wetting of nanotubes</i>
Transmission Electron Microscopy (TEM) and Scanning Electron Microscopy (SEM)	<i>Wall structure</i>
Atomic Force Microscopy (AFM)	<i>Mechanical properties, electrical properties and manipulation</i>

3.2. Χαρακτηρισμός Νανοςωλήνων Άνθρακα

Ο χαρακτηρισμός των νανοςωληνων άνθρακα περιλαμβάνει σημαντικές προκλήσεις ως προς το μικρομηχανικό χαρακτηρισμό τους, τη μοντελοποίηση της ελαστικής τους συμπεριφοράς και τη συμπεριφορά θραύσης στη νανοκλίμακα. Οι προκλήσεις αυτές περιλαμβάνουν:

- Πλήρη έλλειψη τεχνικών μικρομηχανικού χειρισμού για απευθείας μέτρηση ιδιοτήτων
- Πολύ μεγάλοι περιορισμοί στο μέγεθος του δοκιμίου
- Αβεβαιότητα αποτελεσμάτων από έμμεσες μετρήσεις
- Ανεπάρκεια τεχνικών στην προετοιμασία δοκιμίων και έλλειψη έλεγχου της ευθυγράμμισης των νανοςωληνων

Για να γίνουν περισσότερο κατανοητές οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσωληνων άνθρακα, πολλοί ερευνητές έχουν προσπαθήσει να χαρακτηρίσουν άμεσα τους νανοσωληνες.

3.3. Στη Δική Μας Περίπτωση

Στην περίπτωση των πειραμάτων που θα διεξαχθούν στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας, στο δεύτερο κομμάτι της, θα χρησιμοποιηθεί μικροσκοπία Raman, καθώς είναι η τεχνική που συγκεντρώνει τα περισσότερα πλεονεκτήματα:

- Είναι εύκολα διαθέσιμη
- Επιτρέπει ακριβείς μετρήσεις
- Οι νανοσωληνες άνθρακα δίνουν δυνατό σήμα Raman, παρά το μέγεθος τους (σε αντίθεση με τις ίνες γραφίτη)
- Μπορεί να συνεργαστεί εύκολα με την πειραματική διάταξη που θα σχεδιαστεί
- Είναι εύκολη στη χρήση και οι μετρήσεις γίνονται σε θερμοκρασία δωματίου
- Δεν απαιτεί μεγάλο σε διαστάσεις δείγμα και μπορεί να εστιάσει εύκολα σε πολύ μικρή περιοχή
- Μπορεί να αποκαλύψει παρά πολλά από τα χαρακτηριστικά των νανοσωληνων
- Αποκαλύπτει της ύπαρξη τάσεων στο δείγμα καθώς οι μετατοπίσεις του φάσματος Raman, είναι ευθέως ανάλογες της εφαρμοζόμενης τάσης στο δείγμα

Για αυτούς του λόγους θα επεκταθούμε περισσότερο στο φαινόμενο και στη φασματοσκοπία Raman αμέσως πιο κάτω.

3.4. Το Φαινόμενο Raman

3.4.1. Εισαγωγικά

Όταν ακτινοβολία διέρχεται μέσα από ένα διαφανές μέσο, τα διάφορα συστατικά προκαλούν σκέδαση ενός μέρους της ακτινοβολίας προς όλες τις κατευθύνσεις. Το 1928, ο Ινδός φυσικός **C.V. Raman (1888-1970)** (βλ. διπλανή φωτογραφία), ανακάλυψε ότι το μήκος κύματος ενός μικρού κλάσματος της ορατής ακτινοβολίας, που σκεδάζεται από ορισμένα μόρια, διαφέρει από αυτό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και επιπλέον οι μετατοπίσεις στο μήκος κύματος (band shift) εξαρτώνται από τη δομή των μορίων που προκαλούν τη σκέδαση. Το 1931, ο C.V. Raman τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ φυσικής για την ανακάλυψη αυτή και για τη συστηματική του έρευνα πάνω στο φαινόμενο.



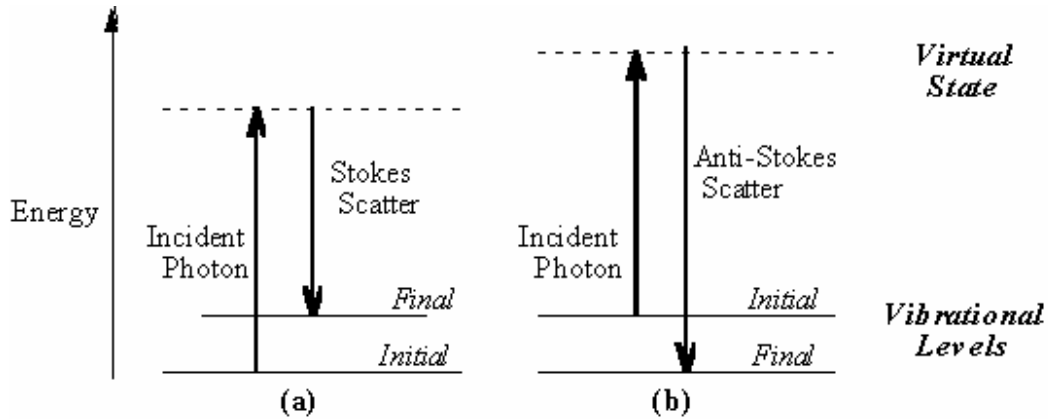
3.4.2. Θεωρία του Φαινομένου Raman

Η θεωρία της σκέδασης Raman, μας λέει ότι φαινόμενο προκαλείται από κβαντισμένες δονητικές μεταβολές. Όταν το φως σκεδάζεται από ένα μόριο, συνήθως αυτό γίνεται ελαστικά. Δηλαδή, το σκεδαζόμενο φωτόνιο έχει την ίδια ενέργεια (άρα και συχνότητα ή μήκος κύματος), με το προσπίπτον φωτόνιο (σκέδαση Rayleigh). Παρόλα αυτά, ένα μικρό ποσοστό φωτονίων (περίπου 1 στα 10^7 φωτόνια), σκεδάζεται σε οπτικές συχνότητες διαφορετικές, και συνήθως χαμηλότερης συχνότητας, από τη συχνότητα των προσπιπτόντων φωτονίων.

3.4.3. Η Διαδικασία της Σκέδασης Raman (Raman Scattering)

Το φαινόμενο Raman συμβαίνει όταν ένα φωτόνιο προσπίπτει (incident photon) σε ένα μόριο και αλληλεπιδρά με τη ηλεκτρικό δίπολο του μορίου. Είναι ένα είδος ηλεκτρονιακής (αν και πιο σωστά, δονητικής) φασματοσκοπίας, ωστόσο το φάσμα που παίρνουμε περιέχει δονητικές συχνότητες. Σε όρους κλασσικής φυσικής, η αλληλεπίδραση μπορεί να θεωρηθεί σαν μια διαταραχή του ηλεκτρικού πεδίου του μορίου. Στην κβαντομηχανική, η σκέδαση περιγράφεται ως μια διέγερση σε μια εικονική στάθμη (virtual state)

χαμηλότερης ενέργειας από μια κανονική ηλεκτρονική μετάπτωση, με σχεδόν ακαριαία αποδιέγερση και αποτέλεσμα μια αλλαγή στη δονητική ενέργεια. Το φαινόμενο της σκέδασης λαμβάνει χώρα μόλις σε 10^{-14} δευτερόλεπτα ή και λιγότερο. Μια σχηματική αναπαράσταση της σκέδασης Raman φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί:



Σχήμα 3 - 1. Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών για τη σκέδαση Raman. (a) μια Stokes Raman σκέδαση και (b) μια anti-Stokes Raman σκέδαση

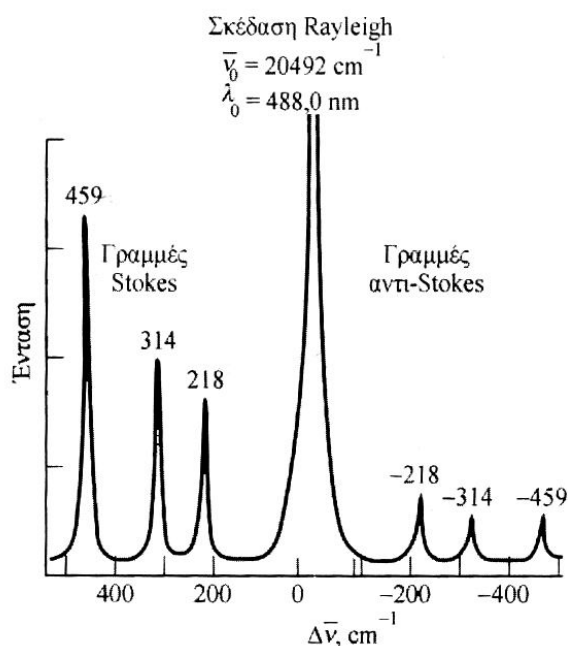
Η διαφορά ενέργειας μεταξύ του προσπίπτοντος και του σκεδαζόμενου φωτονίου αναπαρίσταται από τα βέλη διαφορετικού μήκους του σχήματος 3 – 1. Αριθμητικά, η διαφορά ενέργειας μεταξύ του αρχικού (initial) και του τελικού (final) δονητικού επιπέδου $\bar{\nu}$, της μετατόπισης Raman σε κυματαριθμούς (cm^{-1}), υπολογίζεται από την σχέση (1):

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda_{\text{incident}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{scattered}}} \quad (1)$$

στην οποία, $\lambda_{\text{incident}}$ και $\lambda_{\text{scattered}}$ είναι τα μήκη κύματος (σε cm) των προσπιπτόντων και των σκεδαζόμενων φωτονίων Raman, αντίστοιχα. Η δονητική ενέργεια τελικά χάνεται ως θερμότητα στο περιβάλλον. Εξαιτίας της χαμηλής έντασης της σκέδασης Raman, η θερμότητα που παράγεται συνήθως δεν είναι αρκετή ώστε να προκαλέσει μετρήσιμη αύξηση της θερμοκρασίας του δείγματος.

Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η θερμική αποίκηση των δονητικών επιπέδων είναι χαμηλή, αλλά όχι μηδενική. Επομένως, η αρχική στάθμη είναι η θεμελιώδης στάθμη (ground state) και το σκεδαζόμενο φωτόνιο θα έχει χαμηλότερη ενέργεια (μεγαλύτερο μήκος κύματος) από το προσπίπτον φωτόνιο. Αυτή η σκέδαση ονομάζεται Stokes Raman και οι γραμμές που παρατηρούνται στο φάσμα Raman του υλικού, γραμμές Stokes. Η σκέδαση Stokes φαίνεται στο σχήμα 3 – 1a.

Ένα μικρό ποσοστό των μορίων βρίσκεται σε δονητικά διεγερμένες καταστάσεις. Η σκέδαση Raman από δονητικά διεγερμένα μόρια, τα επιστρέφει στη θεμελιώδη στάθμη. Το σκεδαζόμενο φωτόνιο εμφανίζεται με μεγαλύτερη ενέργεια, όπως φαίνεται στο σχήμα 3 - 1b. Αυτό το anti-Stokes φάσμα Raman εμφανίζεται πάντα με μικρότερη ένταση από το Stokes φάσμα Raman, αλλά σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος είναι αρκετά ισχυρό ώστε να είναι χρήσιμο για δονητικές συχνότητες μικρότερες από περίπου 1500 cm^{-1} . Τα φάσματα Stokes και anti-Stokes περιέχουν τις ίδιες πληροφορίες. Ο λόγος των εντάσεων anti-Stokes προς Stokes, είναι ένα μέτρο της θερμοκρασίας του δείγματος.



Σχήμα 3 - 2. Φάσμα Raman CCl_4 που διενεργήθηκε με ακτινοβολία laser $\lambda_0=488\text{nm}$ και $\bar{\nu}_0 = 20492\text{ cm}^{-1}$. Ο αριθμός πάνω από τις κορυφές είναι η μετατόπιση Raman

$$\Delta\bar{\nu} = (\bar{\nu}_s - \bar{\nu}_0)\text{ cm}^{-1}$$

Ως συνήθως συμβαίνει στα φάσματα Raman, ο άξονας τετμημένων είναι η μετατόπιση $\Delta\bar{\nu}$, που ορίζεται ως η διάφορα στους κυματαριθμούς (cm^{-1}) μεταξύ της παρατηρούμενης ακτινοβολίας και αυτής της πηγής. Στο παράδειγμα φάσματος Raman του σχήματος 3 - 2, παρατηρούμε τρεις κορυφές Raman και στις δυο πλευρές της κορυφής Rayleigh και η διάταξη των μετατοπίσεων είναι ίδια και στις δυο πλευρές: οι γραμμές Stokes βρίσκονται σε κυματαριθμούς μικρότερους από την κορυφή Rayleigh και οι γραμμές anti-Stokes σε κυματαριθμούς μεγαλύτερους κατά το ίδιο ποσό.

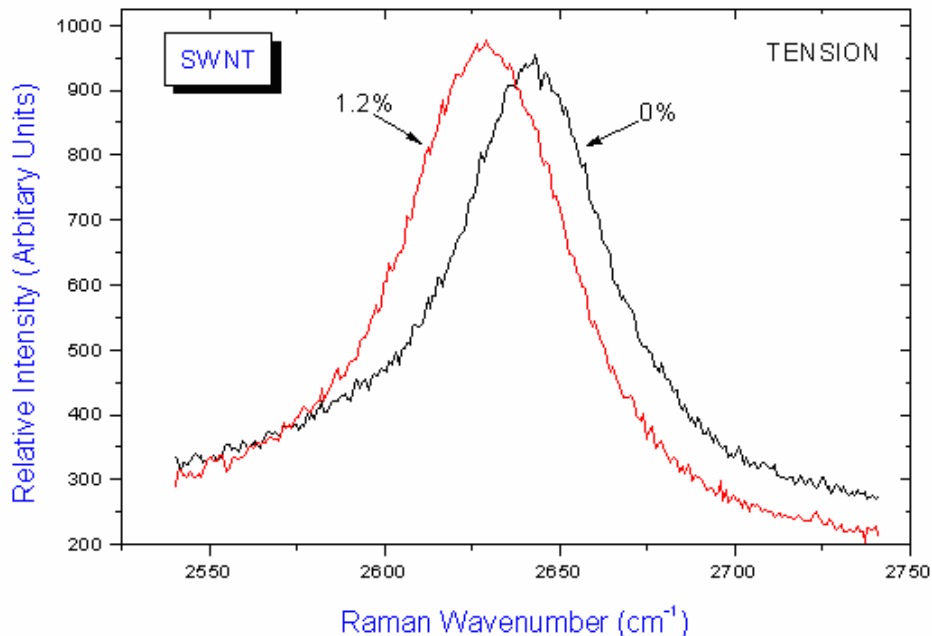
Πρέπει να σημειωθεί ότι ο φθορισμός μπορεί να παρεμποδίζει σημαντικά την παρατήρηση των μετατοπίσεων των κορυφών Stokes, αλλά όχι και των anti-Stokes. Συνεπώς, όταν πρόκειται για φθορίζοντα δείγματα, οι κορυφές anti-Stokes μπορεί να είναι περισσότερο χρήσιμες παρά τη μικρή τους ένταση.

3.5.

Φασματοσκοπία Raman ((Laser) Raman Spectroscopy – (L)RS)

Η φασματοσκοπία Raman έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για να μελετηθούν και να χαρακτηριστούν διάφορες μορφές άνθρακα. Στην περίπτωση των νανοσωληνων, ειδικότερα, αυτή η τεχνική αποδείχθηκε ιδιαίτερα αποτελεσματική στο να παρέχει πληροφορίες τόσο για τις ηλεκτρονικές όσο και για τις δομικές τους ιδιότητες, κυρίως εξαιτίας της συντονιστικής φύσης του φαινομένου Raman και την ύπαρξη van Hoope singularities (vHSs). Η ύπαρξη vHSs είναι υπεύθυνη για την τεραστία οπτική απόκριση των νανοσωληνων άνθρακα, κάτι που μας δίνει τη δυνατότητα να μελετήσουμε το φάσμα Raman ενός μοναδικού νανοσωληνα άνθρακα μονού τοιχίου.

Στα φάσματα Raman του γραφίτη και των νανοσωληνων μονού τοιχίου (SWCNTs), υπάρχουν πολλά γνωρίσματα που μπορούν να καθοριστούν από τη φασματοσκοπία Raman μέσω των δονήσεων του πλέγματος (φωνονίων) των νανοσωληνων. Μπορούμε να εξάγουμε πολύτιμες πληροφορίες για τις εξαιρετικές μονοδιάστατες (1D) ιδιότητες των νανοσωληνων, όπως τη δομή των φωνονίων τους και την ηλεκτρονική τους δομή, καθώς και πληροφορίες για τις ατέλειες στη δομή. Οι μηχανικές, οι ελαστικές και οι θερμικές ιδιότητες επίσης επηρεάζονται από τα φωνόνια, επομένως τα φάσματα Raman προσφέρουν πολλές πληροφορίες και για τις δομικές ιδιότητες των SWCNTs.

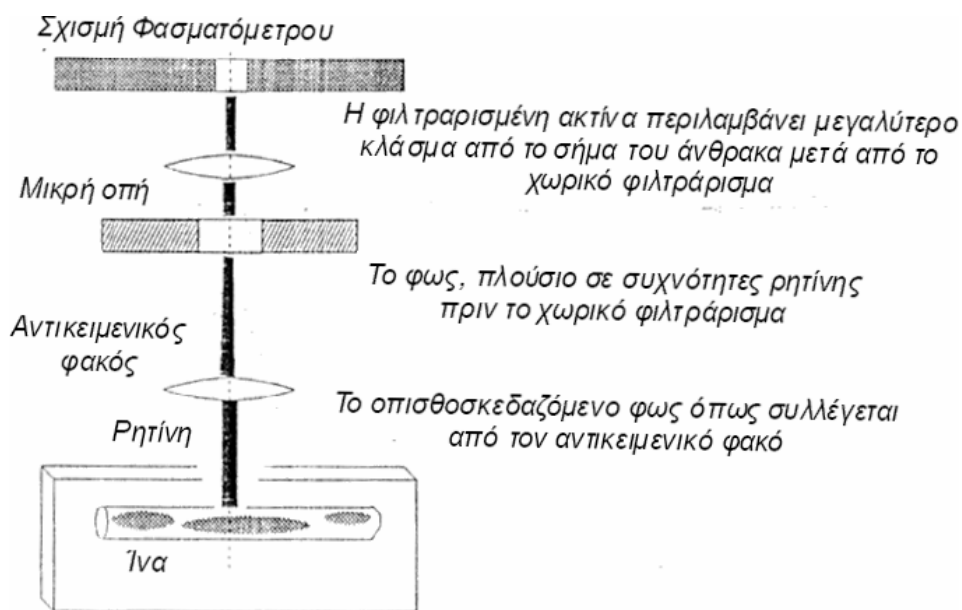


Σχήμα 3 - 3. Παράδειγμα της μετατόπισης του φάσματος Raman όταν SWCNT υπόκειται σε εφελκυσμό

Τα φάσματα Raman λαμβάνονται, εν γένει, με ακτινοβολία του δείγματος με μια ισχυρή πηγή laser ορατής ή εγγύς υπερύθρου μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Κατά τη διάρκεια της ακτινοβολίας το φάσμα της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας μετρείται υπό γωνία (συνήθως 90°) με κατάλληλο φασματοφωτόμετρο. Οι εντάσεις των γραμμών Raman αντιστοιχούν περίπου στο 0,001% της έντασης της πηγής, επομένως είναι εύκολο να καταλάβουμε πως πρόκειται για ένα πολύ ασθενές φαινόμενο. Αντίθετα, η φασματοσκοπία συντονισμού Raman δίνει σημαντικά πιο ισχυρές γραμμές, ενώ η μικροσκοπία Raman κάνοντας χρήση κατάλληλου μικροσκοπίου, καταργεί την ανάγκη για ισχυρές πηγές laser και επιτρέπει την εστίαση της ακτινοβολίας με ακρίβεια σε πολύ μικρές περιοχές – κάτι απαραίτητο για τις συγκεκριμένες μετρήσεις σε νανοσωλήνες.

3.5.1. Φασματοσκοπία Raman σε Σύνθετα Υλικά

Είναι δυνατόν να μετρήσουμε την παραμόρφωση ή τάση μιας ίνας που εφελκύεται ή θλίβεται υπό την επίδραση δύναμης με τη βοήθεια της LRS. Το γεγονός πως οι ίνες είναι συνήθως η ενισχυτική φάση σε ένα σύνθετο υλικό, συνήθως πολυμερικής μήτρας, φέρνει στην επιφάνεια ένα επιπλέον πρόβλημα. Κατά πρώτο λόγο, το υλικό της μήτρας πρέπει να είναι αρκετά διαφανές, ώστε να επιτρέπει στο φως να διεισδύει μέχρι την ίνα, αλλά επιπροσθέτως δεν πρέπει να φθορίζει στη συχνότητα διέγερσης της ίνας. Επίσης το υλικό της μήτρας δεν πρέπει να είναι πιο ενεργό στο φάσμα Raman κοντά στις περιοχές συχνοτήτων όπου είναι ενεργές οι ίνες ενίσχυσης. Σε τέτοιες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται ειδικές τεχνικές, όπως η τεχνική χωρικού φιλτραρίσματος (spatial filtering), έτσι ώστε να μειωθεί όσο γίνεται το σήμα από τη μήτρα.



Σχήμα 3 - 4. Αναπαράσταση χωρικού φιλτραρίσματος

Η τεχνική Raman μετράει τις ορθές τάσεις των ινών στην περιοχή που εστιάζει η μονοχρωματική ακτινοβολία. Αυτό το γεγονός, προσδίδει στην τεχνική αυτή μεγάλη διακριτική ικανότητα, καθώς είναι ικανή να μετράει μεταβολές της ορθής τάσης σε μια ίνα, σε πολύ μικρές αποστάσεις.

Σύμφωνα με τον Lespade, το βάθος διείσδυσης μιας παράλληλης δέσμης σε γραφίτη, είναι 100nm. Επομένως σε περίπτωση που η ίνα που εξετάζεται έχει πάχος μεγαλύτερο από αυτό, η μέτρηση που παίρνουμε δεν αφορά τις τάσεις που ασκούνται σε όλη τη διατομή της ίνας, αλλά σε μια μόνο περιοχή της και μάλιστα πρόκειται για μέτρηση των διατμητικών τάσεων στην ίνα, παρά το γεγονός ότι η διάτμηση των ινών είναι φαινόμενο εξαιρετικά περιορισμένο και αμελητέο για αποστάσεις ίσες ή μικρότερες από μια διάμετρο της ίνας. Γενικά, δεν αναμένεται να μεταβάλλονται οι ορθές τάσεις περισσότερο από 10% από τη μέγιστη τιμή, στο εσωτερικό της ίνας, ποσοστό συνήθως μικρότερο από το πειραματικό σφάλμα της μεθόδου Raman, άρα και αμελητέο. Αυτό ωστόσο δεν είναι συνήθως πρόβλημα για τις μετρήσεις SWCNTs, καθώς είναι συνήθως μικρότερων διατομών.

Κεφάλαιο 4^ο

Μηχανικές Ιδιότητες των Νανოსωλήνων Άνθρακα

4.1. Σύνοψη

Μια πληθώρα πειραματικών αποτελεσμάτων έρχεται τα τελευταία χρόνια να διασαφηνίσει τις ελαστικές ιδιότητες των νανοςωληνων. Τα πειράματα αυτά βασίζονται κυρίως στις τεχνικές της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης υψηλής ανάλυσης (High Resolution Transmission Electron Microscopy – HR-TEM), της μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscopy – AFM) καθώς και της μικροσκοπίας Raman, για να προσδιορίσουν το μέτρο του Young τόσο για δεμάτια SWCNTs όσο και για MWCNTs που έχουν παραχθεί από διάφορες τεχνικές. Τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων επιβεβαιώνουν τις θεωρητικές προβλέψεις για τα υψηλά μέτρα ελαστικότητας, την υψηλή αντοχή και την ασυνήθιστη ευκαμψία των νανοςωληνων άνθρακα. Στη συνέχεια αυτού του κεφαλαίου, θα συνοψίσουμε τα πιο σημαντικά θεωρητικά και πειραματικά επιτεύγματα των τελευταίων χρόνων και θα προσπαθήσουμε να εξηγήσουμε τις ιδιότητες των νανοςωληνων σε ένα ευρύ πλαίσιο, καθώς μια εις βάθος κατανόηση των σχέσεων μεταξύ της δομής των νανοςωληνων και των μηχανικών τους ιδιοτήτων είναι απαραίτητη για την ανάπτυξη και κατασκευή νανοσύνθετων υλικών με βάση τους νανοςωληνες άνθρακα.

Το τύλιγμα γραφιτικών επιπέδων (graphene sheets) στην κλίμακα των νανομέτρων έχει δραματικές επιπτώσεις στις ηλεκτρικές ιδιότητες. Η μικρή διάμετρος των νανοςωληνων άνθρακα έχει επίσης πολύ σημαντική επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες, σε σύγκριση με τις παραδοσιακές ίνες γραφίτη (graphite fibers) στην κλίμακα των μικρομέτρων. Πιθανότατα το πιο εκπληκτικό γεγονός είναι η δυνατότητα να συνδυάσουμε την υψηλή ελαστικότητα και την υψηλή αντοχή με την υψηλή ακαμψία, ένα χαρακτηριστικό που λείπει από της ίνες γραφίτη. Αυτές οι ιδιότητες των CNTs ανοίγουν το δρόμο για μια ολόκληρη νέα γενιά σύνθετων υλικών υπερυψηλής απόδοσης. Θεωρητικές μελέτες πάνω στις μηχανικές ιδιότητες των CNTs είναι περισσότερες και περισσότερο εξελιγμένες από τις πειραματικές μετρήσεις, κυρίως εξαιτίας των τεχνολογικών δυσκολιών που ενέχονται στην παραγωγή των νανοςωληνων και στο χειρισμό αντικειμένων διαστάσεων νανομέτρων. Εντούτοις πρόσφατες πρόοδοι στην οργανολογία (κυρίως στην HR-TEM και AFM), στην παραγωγή και στις τεχνικές χειρισμού CNTs, έχουν δώσει εκπληκτικά πειραματικά αποτελέσματα. Εδώ θα καλύψουμε διάφορες πλευρές των μηχανικών ιδιοτήτων των CNTs αναφερόμενοι σε θεωρητικές και πειραματικές εργασίες διάφορων επιστημονικών ομάδων. Δεν πρόκειται για μια εργασία που σκοπό της έχει να εμβυθύνει υπερβολικά με κίνδυνο να γίνει κουραστική, αλλά προτιμούμε να εστιάσουμε σε ότι θεωρούμε τα πιο σημαντικά αποτελέσματα.

4.2. Η Ελαστική Συμπεριφορά των Νανοσωλήνων Άνθρακα

Η γνώση του μέτρου του Young (E) (μέτρο ελαστικότητας) ενός υλικού είναι το πρώτο βήμα προς τη χρήση του ως δομικό συστατικό για διάφορες χρήσεις. Πρακτικά, η δομική μηχανική (structural engineering) βασίζεται κατά πολύ στη θεωρία ελαστικότητας.

Το μέτρο του Young είναι άμεσα συνδεδεμένο με τη συνάφεια ενός στερεού και συνεπώς με τους χημικούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων που το αποτελούν. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση ενός ομοιοπολικού στέρεου, είναι η μορφή της καμπύλης της δυναμικής ενέργειας ενός ζεύγους ατόμων σε ένα διάγραμμα σαν συνάρτηση των ενδοατομικών αποστικών δυνάμεων που καθορίζουν τις ελαστικές ιδιότητες ενός ιδανικού κρυστάλλου του στέρεου (δηλ. ενός στέρεου χωρίς καμία ατέλεια). Το ανάπτυγμα κατά Taylor της συνάρτησης της ενέργειας $U(x)$ γύρω από τη θέση ισορροπίας r_0 , δίνει το νόμο του Hooke για μικρές παραμορφώσεις με τη δεύτερη παραγωγή της ενέργειας στο r_0 να αποτελεί τη σταθερά αναλογίας. Για μια λεπτή ράβδο ενός ισότροπου υλικού μήκους l_0 και εμβαδού διατομής A_0 , το μέτρο Young είναι:

$$E = \frac{\text{τάση}}{\text{παραμόρφωση}} = \frac{F/A_0}{\delta l/l_0}$$

Τα μοριακά στερεά έχουν συνήθως χαμηλά μέτρα ελαστικότητας (συνήθως μικρότερα από 10GPa), αφού οι δεσμοί van der Waals είναι αδύναμοι (τυπικά 0.1eV), σε αντίθεση με τα ομοιοπολικά στερεά (όπως για παράδειγμα ο γραφίτης, το διαμάντι, το SiC, το BN ...) τα οποία έχουν υψηλά μέτρα ελαστικότητας (υψηλότερα από 100GPa). Επιπροσθέτως, σε κάθε τάξη στερεών (ανάλογα με το είδος των επικρατέστερων δεσμών), τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν πως οι ελαστικές σταθερές είναι ανάλογες του τέταρτης αρνητικής δύναμης της πλεγματικής σταθεράς (lattice parameter). Έτσι μικρές μεταβολές στην πλεγματική σταθερά μπορούν να επιφέρουν μεγάλες αλλαγές στις ελαστικές σταθερές του υλικού. Για παράδειγμα το C_{33} του γραφίτη (σύμφωνα με το μέτρο ελαστικότητας παράλληλα με τον εξαγωνικό άξονα-C) εξαρτάται κατά πολύ από την θερμοκρασία, καθώς αυτή επηρεάζει την διαστρωματική θερμική διαστολή. Επομένως το μέτρο του Young για έναν CNT σχετίζεται με τη ισχύ του sp^2 δεσμού και θα περιμέναμε να είναι ίσο με αυτό των φύλλων γραφίτη, όταν η διάμετρος δεν είναι πολύ μικρή ώστε να επηρεάσει τους δεσμούς C-C σημαντικά.

4.2.1. Θεωρητικές Προβλέψεις

Είναι ενδιαφέρον να συγκρίνουμε τις διάφορες θεωρητικές τιμές των μέτρων ελαστικότητας για τους CNTs και την εξάρτηση του από τη διάμετρο του νανοσωλήνα και τη ελίκωση του. Βρίσκουμε τα αποτελέσματα να διαφέρουν ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε και με τα δυναμικά (potentials) που χρησιμοποιήθηκαν για να περιγράψουν τους δια-ατομικούς δεσμούς. Αρχικά θα χρησιμοποιήσουμε όρους κλασσικής μηχανικής για να προσδιορίσουμε τα βασικά σημεία στη μηχανική των CNTs. Το μέτρο του Young μπορεί να γραφεί ως η δεύτερη παράγωγος της ενέργειας παραμόρφωσης (strain energy) διαιρεμένη με τον όγκο ισορροπίας (equilibrium volume). Η θεωρία του συνεχούς ελαστικού μέσου (continuum elastic theory) μια απόκλιση $1/R^2$ στην ενέργεια παραμόρφωσης, με μια ελαστική σταθερά ίση με το C_{11} του γραφίτη, ανεξάρτητα από τη διάμετρο του σωλήνα. Επομένως, στην κλασσική προσέγγιση, το μέτρο του Young δεν αναμένεται να αλλάζει όταν τυλίγουμε ένα γραφίτικο επίπεδο σε κύλινδρο. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς δε λαμβάνεται καθόλου υπ' όψιν η ατομική δομή και συνεπώς οι ελαστικές σταθερές παραμένουν οι ίδιες όπως και στη δισδιάστατη γεωμετρία. Αναμένουμε πως η κλασσική θεώρηση θα ισχύει για CNTs μεγάλης διαμέτρου. Το ερώτημα τώρα είναι τι συμβαίνει σε νανοσωληνες πολύ μικρής διαμέτρου για τους οποίους η ατομική δομή και η διάταξη των δεσμών είναι απαραίτητο να συνυπολογιστούν σε ένα ρεαλιστικό μοντέλο. Υπάρχουν διαθέσιμες πολλές θεωρητικές προσεγγίσεις ώστε να μας επιτρέπουν να απαντήσουμε αυτό το ερώτημα, τουλάχιστον ποιοτικά. Οι περισσότερες θεωρίες προσπαθούν να υπολογίσουν την ενέργεια παραμόρφωσης ως συνάρτηση της διαμέτρου του νανοσωλήνα (και της ελίκωσης του). Όλες συμφωνούν στο ότι μικρές διορθώσεις στον όρο $1/R^2$ είναι αναμενόμενες. Ως επακόλουθο, μόνο μικρές αποκλίσεις στην ελαστική σταθερά του άξονα (C_{33} συνήθως) παρατηρούνται. Για παράδειγμα, δυο διαφορετικά εμπειρικά δυναμικά (empirical potentials) δίνουν διαφορετικές τιμές στην ελαστική σταθερά και δείχνουν διαφορετική τάση ανάλογα με τη διάμετρο. Μια μείωση στη C_{33} προβλέπεται όταν η διάμετρος μικραίνει, ενώ άλλες φορές αναμένεται το αντίθετο. Ευελπιστούμε πως πειράματα υψηλής ακρίβειας θα δώσουν απάντηση σε αυτό το δίλημμα. Επομένως πρέπει να έχουμε κατά νου πως οι εξομοιώσεις δεν πρέπει να λαμβάνονται ως υποκατάστατα των πειραμάτων, αλλά περισσότερο ως οδηγοί σε ένα πείραμα, μπορούν να υποδείξουν ενδιαφέρουσες απόψεις και πτυχές που αξίζει να ερευνηθούν και είναι ικανές να βοηθήσουν στη εξήγηση των αποτελεσμάτων.

4.2.2. Πειραματικά Αποτελέσματα

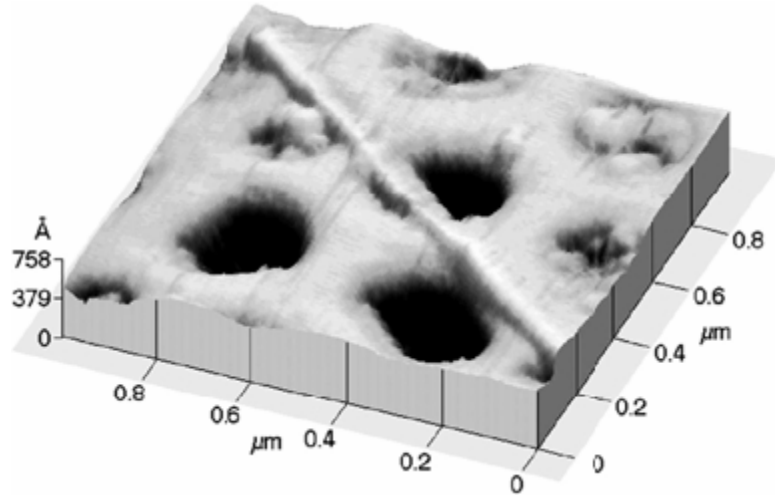
Μέσω της χρήσης των συμβατικών επιμηκυνσιόμετρων, το μέτρο Young οποιοδήποτε υλικού μπορεί να μετρηθεί, δεδομένου ότι υπάρχει αρκετό υλικό για τη μέτρηση και ότι μπορεί να μορφοποιηθεί σε ράβδο. Η ακρίβεια αυτής της μεθόδου είναι υψηλή και οι πειραματικές μετρήσεις συμφωνούν με τις θεωρητικές προβλέψεις. Το αντίθετο όμως ισχύει για τους CNTs για αρκετούς λόγους. Το νάνο-μέγεθος τους αυξάνει τη δυσκολία των πειραμάτων και επηρεάζει την ακρίβεια τους, αποτρέποντας μέχρι σήμερα την παρατήρηση δευτέρης τάξης φαινομένων.

Η πρώτη μέτρηση του μέτρου του Young για MWCNTs ήρθε από τους Treacy et al. Η μέθοδος TEM χρησιμοποιήθηκε για να μετρηθεί το μέσο τετραγωνικό πλάτος δόνησης για MWCNTs παρασκευασμένους με τη arc-discharge σε ένα εύρος θερμοκρασιών από θερμοκρασία δωματίου (ΘΔ) μέχρι τους 800°C. Ο μέσος όρος του μέτρου του Young που μετρήθηκε για τα 11 δείγματα έφτασε τα 1.8 TPa με ελάχιστη τιμή 0.40 TPa και μέγιστη τα 4.15 TPa. Οι συντάκτες της έρευνας πρότειναν μια τάση αύξησης του μέτρου ελαστικότητας με μείωση της διαμέτρου. Η μέθοδος μέτρησης εύρους θερμικών δονήσεων με TEM έχει επεκταθεί σε μετρήσεις για SWCNTs σε ΘΔ. Ο μέσος όρος 27 δειγμάτων έδωσε μια τιμή $E = 1.3^{+0.6}_{-0.4} \text{ MPa}$, αλλά υπήρξαν δυο σφάλματα στις μετρήσεις της θερμοκρασίας και στο μήκος των νανοσωλήνων, κάτι που μπορεί να οδήγησε σε υποτίμηση του E . Δεδομένων αυτών των αβεβαιοτήτων, δεν ήταν δυνατό να αποφασιστεί αν οι SWCNTs ή οι MWCNTs είναι πιο δύσκαμπτοι (stiffer). Όλες οι μέχρι τότε ενδείξεις έδειχναν πως το μέτρο ελαστικότητας στους CNTs ήταν πιθανότατα υψηλότερο από ότι για τα γραφίτικά φύλλα. Οι συντάκτες της εν λόγω έρευνας υπογράμμισαν πως το κυλινδρικό σχήμα των νανοσωλήνων τους χαρίζει αυτό το αυξημένο μέτρο ελαστικότητας, ή πως το μέτρο του γραφίτη είχε υποτιμηθεί, με τη δεύτερη υπόθεση να είναι μάλλον αβέβαιη.

Σε άλλη σειρά πειραμάτων από τους J.P.Salvetat, J.M.Bonard, N.H.Thomson, A.J.Kulik, L.Forro, W.Benoit και L.Zuppiroli το 1999 μετρήθηκε το μέτρο ελαστικότητας CNTs που ήταν τοποθετημένοι σε καλογυαλισμένη επιφάνεια μεμβράνης φιλτραρίσματος αλουμίνιας. Σε τέτοιο υπόστρωμα οι CNTs ευθυγραμμίζονται συνήθως επίπεδα πάνω στην επιφάνεια σε επαφή με αυτήν ή με τους CNTs να «κρέμονται» πάνω από τους πόρους. Δυνάμεις συνοχής μεταξύ της επιφάνειας και των CNTs, τους κρατούν στη θέση τους.

Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική AFM με μύτη (tip) από Si_3N_4 , η οποία χρησιμοποιήθηκε για να εφαρμόσει δύναμη και να μετρήσει την εκτροπή των CNTs. Όταν οι κρεμάμενοι CNTs εντοπίστηκαν απ τη μύτη του AFM, έγιναν

μετρήσεις διαμέτρου, μήκους και εκτροπής κατά μήκος, σε διάφορα φορτία. Μια μικροφωτογραφία από το πείραμα αυτό φαίνεται πιο κάτω στο σχήμα 4 – 1.



Σχήμα 4 - 1. 3D εικόνα AFM επαφής που δείχνει δεμάτι από SWCNTs να κείται πάνω από έναν πόρο της επιφάνειας στιλβωμένης αλουμίνιας

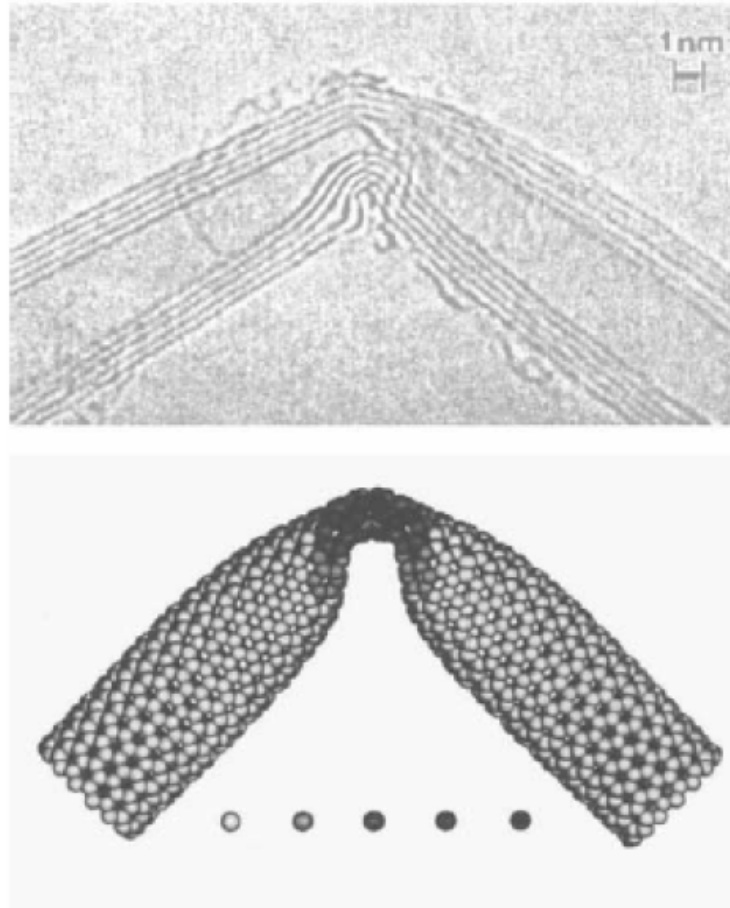
Οι CNTs που μετρήθηκαν είχαν παραχθεί με τη μέθοδο arc-discharge, και το μέτρο ελαστικότητας που μετρήθηκε κατά μέσο όρο για 11 δείγματα ήταν $E = 810 \pm 410 \text{ GPa}$ κατά το ελάχιστο. Αναλύοντας τα δεδομένα του πειράματος, προέβλεψαν μέτρα ελαστικότητας μεγαλύτερα από 10 TPa για ένα νανοσωληνα, πολύ μεγαλύτερη τιμή ακόμη και από τις πιο αισιόδοξες, σημάδι ότι η τεχνική χρήζει βελτίωσης.

Σε αλλά αρχικά πειράματα AFM όπου μετρήθηκε κάμψη MWCNTs πάνω σε επιφάνεια χαμηλού συντελεστή τριβής με διαμέτρους από 26 έως 76nm, βρέθηκε $1.28 \pm 0.59 \text{ TPa}$.

Ηλεκτρομηχανικός συντονισμός χρησιμοποιήθηκε από τους Poncharal et al. για μετρήσεις μέτρου ελαστικότητας σε MWCNTs ως συνάρτηση της διαμέτρου. Στο πείραμα αυτό, οι CNTs διεγέρθηκαν σε συχνότητα συντονισμού, η οποία είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας του μέτρου Young. Μια εντυπωσιακή μείωση το E μετρήθηκε όταν η διάμετρος αυξήθηκε πάνω από 10nm. Το φαινόμενο αποδόθηκε σε κυμάτωση (rippling) των CNTs.

Από τότε έχουν γίνει πολλά πειράματα και οι τεχνικές έχουν βελτιωθεί κατά πολύ. Οι Iijima et al. χρησιμοποιώντας προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής εξέτασαν την απόκριση των SWCNTs και MWCNTs υπό συμπίεση και σε κάμψη υπό μεγάλες γωνίες. Η μελέτη συνδυάστηκε και με πειράματα και

δείχθηκε ότι οι νανοσωληνες είναι εξαιρετικά εύκαμπτοι, με πλήρως αντιστρέψιμη κάμψη σε γωνίες μεγαλύτερες από 110° και παρά το σχηματισμό περίπλοκων σχημάτων συστρόφης. Οι CNTs παρουσιάζουν εξαιρετική ανθεκτικότητα σε μεγάλη παραμόρφωση.

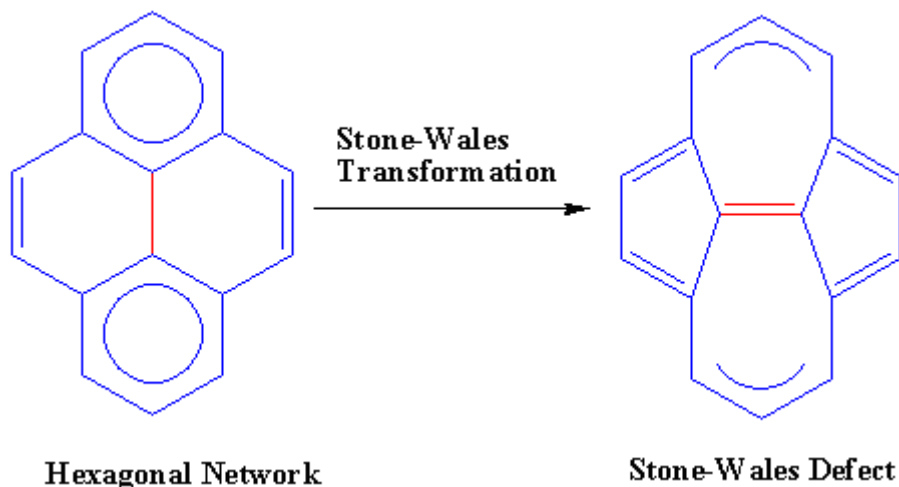


Σχήμα 4 - 2. Μικροφωτογραφία (MWCNT επάνω) και μοριακή προσομοίωση (SWCNT κάτω), των Iijima et al. για CNTs υπό κάμψη

Ο Ru ασχολήθηκε με την πραγματική δυσκαμψία των CNTs και πρότεινε τη χρήση μιας ενεργού (effective) δυσκαμψίας, καθώς η πραγματική δυσκαμψία είναι αρκετά χαμηλότερη από αυτή που προβλέπει το μοντέλο του συνεχούς ελαστικού μέσου για ελαστικό κέλυφος. Με τη βοήθεια της έννοιας αυτής, τροποποιούνται εύκολα οι εξισώσεις του ελαστικού κελύφους και να εφαρμοστούν σε SWCNTs. Τα υπολογιστικά αποτελέσματα που βασίζονται σε αυτή τη θεωρία, παρουσιάζουν καλή συμφωνία με δεδομένα που προκύπτουν από προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής.

Οι Vaccini et al. μελέτησαν την επίδραση της δομής και της χειρομορφίας των CNTs στις ελαστικές ιδιότητες τους υπό εφελκυσμό, κάμψη και στρέψη. Έτσι βρέθηκε πως η χειρομορφία ασκεί μικρή επιρροή στο μέτρο ελαστικότητας, αλλά οι χειρόμορφοι νανοσωληνες εμφανίζουν ασύμμετρη συμπεριφορά υπό στρέψη, ανάλογα με τη συστροφή τους, με εξαίρεση τους zig-zag και τους armchair, οι οποίοι δεν εμφανίζουν ασύμμετρη συμπεριφορά.

Στο ίδιο θέμα αναφέρεται και η αναλυτική εργασία των Yakobson et al. όπου εξετάστηκε η γραμμική απόκριση των νανοσωληνων άνθρακα υπό εφελκυσμό. Οι προσομοιώσεις έδειξαν πως οι CNTs είναι εξαιρετικά ελαστικοί, διατηρώντας υπερβολική παραμόρφωση, χωρίς κανένα ίχνος ψαθυρότητας ή πλαστικότητας. Παρόλο που η χειρομορφία δεν φάνηκε ούτε εδώ να παίζει ιδιαίτερο ρόλο στις μηχανικές ιδιότητες καθώς είχε μικρή επίδραση στη ελαστική δυσκαμψία, οι Yakobson et al. κατέληξαν πως οι μετασχηματισμοί **Stone-Wales**, μια αντιστρεπτή διατομική εναλλαγή, αποτέλεσμα εφαρμοζόμενης τάσης, όπου η προκύπτουσα δομή είναι δυο πεντάγωνα και δυο επτάγωνα σε ζεύγη, παίζουν σημαντικό ρόλο στην πλαστική παραμόρφωση των νανοσωληνων υπό εφελκυσμό.



Σχήμα 4 - 3. Ο μετασχηματισμός Stone-Wales

Οι Ruoff και Lorents παρήγαγαν τις ελαστικές σταθερές εφελκυσμού και δυσκαμψίας για ιδανικούς MWCNTs, βασιζόμενοι στις γνωστές ελαστικές ιδιότητες του γραφίτη. Πρότειναν ότι αντίθετα με την ισχυρά ανισότροπη θερμική διαστολή των συμβατικών ινών γραφίτη και του ίδιου του γραφίτη, η θερμική διαστολή των νανοσωληνων είναι ουσιαστικά ισότροπη. Ωστόσο η ηλεκτρική αγωγιμότητα των νανοσωληνων θεωρείται υψηλά ανισότροπη και στην αξονική διεύθυνση, μεγαλύτερη από κάθε άλλο υλικό. Υπάρχουν μάλιστα αναφορές για υπεραγώγιμη συμπεριφορά.

Ο Govindjee και Sackman ήταν οι πρώτοι που χρησιμοποίησαν τη μηχανική του συνεχούς μέσου για να εκτιμήσουν τις ιδιότητες των MWCNTs. Εξέτασαν την ισχύ της προσέγγισης του συνεχούς μέσου με τη χρήση της κάμψης Bernoulli-Euler για να υπολογιστεί το μέτρο ελαστικότητας. Χρησιμοποίησαν ένα μοντέλο ελαστικού κελύφους και έδειξαν μια εξάρτηση των ιδιοτήτων των υλικών από τη διατομή.

Η βιβλιογραφία περιλαμβάνει πολλά ακόμα παραδείγματα διαφορετικών θεωρητικών προσεγγίσεων, τεχνικών και πειραμάτων, η αναφορά των οποίων θα απαιτούσε πολλές σελίδες και θα ήταν πέρα από το ενδιαφέρον της εργασίας αυτής. Ενδεικτικά αναφέρονται μερικές τιμές για τις πιο σημαντικές ελαστικές σταθερές που βρίσκονται στη βιβλιογραφία:

Μέτρο Ελαστικότητας (Young) εφελκυσμού:

- Δεμάτι SWCNTs : $0.37 - 1.47$ TPa
- Δεμάτι MWCNTs: 0.45 ± 0.23 TPa
- Απομονωμένος MWCNT: $0.27 - 0.95$ TPa

Αντοχή σε Εφελκυσμό:

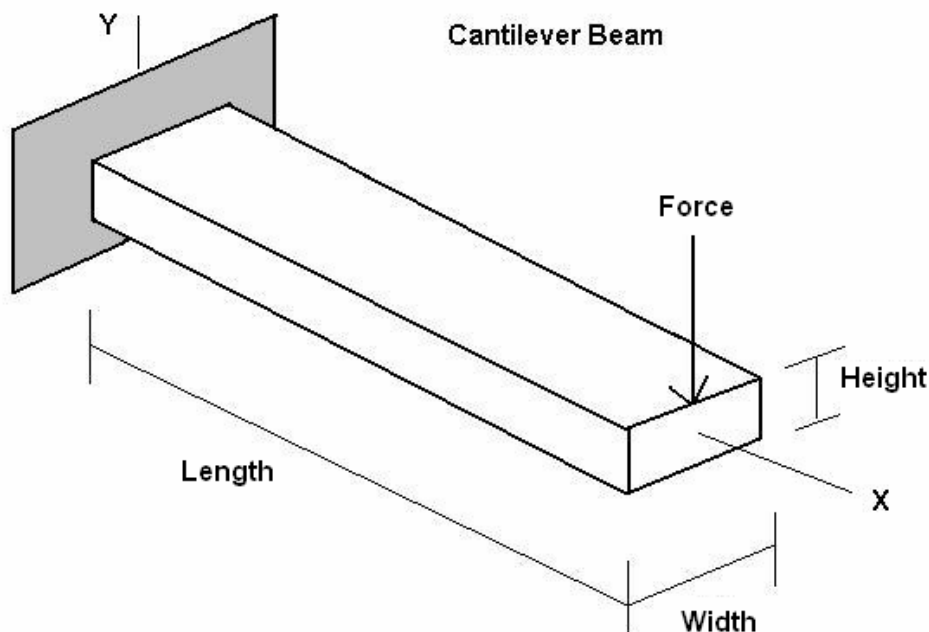
- SWCNTs : 22.2 ± 2.2 GPa
- Δεμάτι SWCNTs : $2.3 - 52$ GPa
- Δεμάτι MWCNTs: 1.72 ± 0.64 GPa
- Απομονωμένος MWCNT: $11 - 63$ GPa

Κεφάλαιο 5^ο

Η Τεχνική της Πακτωμένης Δοκού

5.1. Εισαγωγικά

Η τεχνική της κάμψης πακτωμένης δοκού για ίνες αναπτύχθηκε από τους *DeTeresa et al.* και περιλαμβάνει την εφαρμογή καλώς ορισμένων και ομοιογενών τάσεων, θλιπτικών ή εφελκυστικών, σε μοναδικές ίνες συγκολλώντας τες στη μια πλευρά ελαστικής πολυμερικής δοκού η οποία είναι πακτωμένη στο ένα άκρο της.



Εικόνα 5 - 1. Σχηματικά η τεχνική της πακτωμένης δοκού.

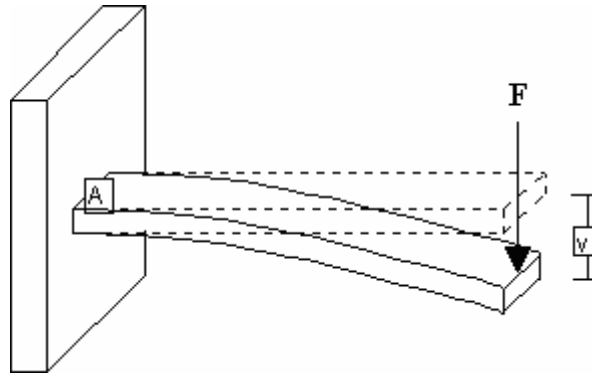
Η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε από τους Βλαττά και Γαλιώτη σε εργασίες τους, αρκετά χρόνια πριν, το 1990 και το 1993, για τη μελέτη ινών poly(p-phenylene terephthalamide) (αραμιδικών ινών Kevlar) υπό θλιπτικά φορτία, αλλά περισσότερα θα αναφέρουμε σε επόμενο υποκεφάλαιο και στη συνέχεια θα αναλυθεί επιφανειακά η τεχνική της πακτωμένης δοκού. Ο λόγος που θα επικεντρωθούμε σε αυτή τη μελέτη είναι πως η ίδια τεχνική, με μικρές αλλαγές, θα χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη τάσεων σε νανοσωληνες άνθρακα μονού τοιχώματος στο δεύτερο κομμάτι αυτής της διπλωματικής εργασίας.

5.2.

Γενικά για την Τεχνική της Πακτωμένης Δοκού

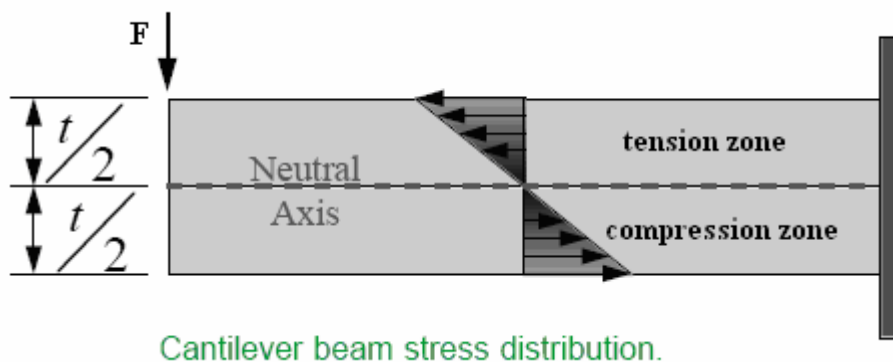
Πρόκειται για μια απλή στη σύλληψη τεχνική, η γενική ιδέα της οποίας είναι η στήριξη (πάκτωση) μιας δοκού τετραγωνικής ή ορθογωνικής διατομής στο ένα της άκρο (άκρο πάκτωσης), ενώ το άλλο άκρο αφήνεται ελεύθερο και σε αυτό εφαρμόζεται δύναμη, όπως φαίνεται στο σχήμα της εικόνας 5 – 1, πιο πάνω.

Καθώς εφαρμόζεται η δύναμη στο ελεύθερο άκρο της δοκού, αυτή καμπυλώνεται και παραμορφώνεται ελαστικά, για μικρές παραμορφώσεις, όπως φαίνεται στο απλό σχήμα που ακολουθεί.



Εικόνα 5 - 2. Η εφαρμογή δύναμης στο άκρο της δοκού προκαλεί κάμψη αυτής.

Στο εσωτερικό της, η κατανομή τάσεων είναι μέγιστη στην επιφάνεια και μειώνεται γραμμικά όσο πλησιάζουμε στο κέντρο της. Στο κέντρο της δοκού (στο $\frac{1}{2}$ του πάχους της), περνά ο νοητός ουδέτερος άξονας, στον οποίο δεν εμφανίζεται τάση. Περνώντας τον ουδέτερο άξονα, η φορά της τάσης αντιστρέφεται και αυξάνει σε μέτρο γραμμικά μέχρι της απέναντι επιφάνεια της. Αυτό φαίνεται καλύτερα στην εικόνα 5 – 3:



Εικόνα 5 - 3. Η κατανομή τάσεων σε μια δοκό

Η καμπύλωση της δοκού ισούται με τη δεύτερη παράγωγο της μετατόπισης του ελευθέρου άκρου της:

$$\kappa = \frac{\partial^2 v}{\partial x^2}$$

Η καμπύλωση μπορεί επίσης να συσχετισθεί με την ορμή κάμψης M (bending moment) και τη στρεπτική ακαμψία EI , όπου E το μέτρο ελαστικότητας και I η ροπή αδράνειας.

$$\kappa = \frac{M}{EI}$$

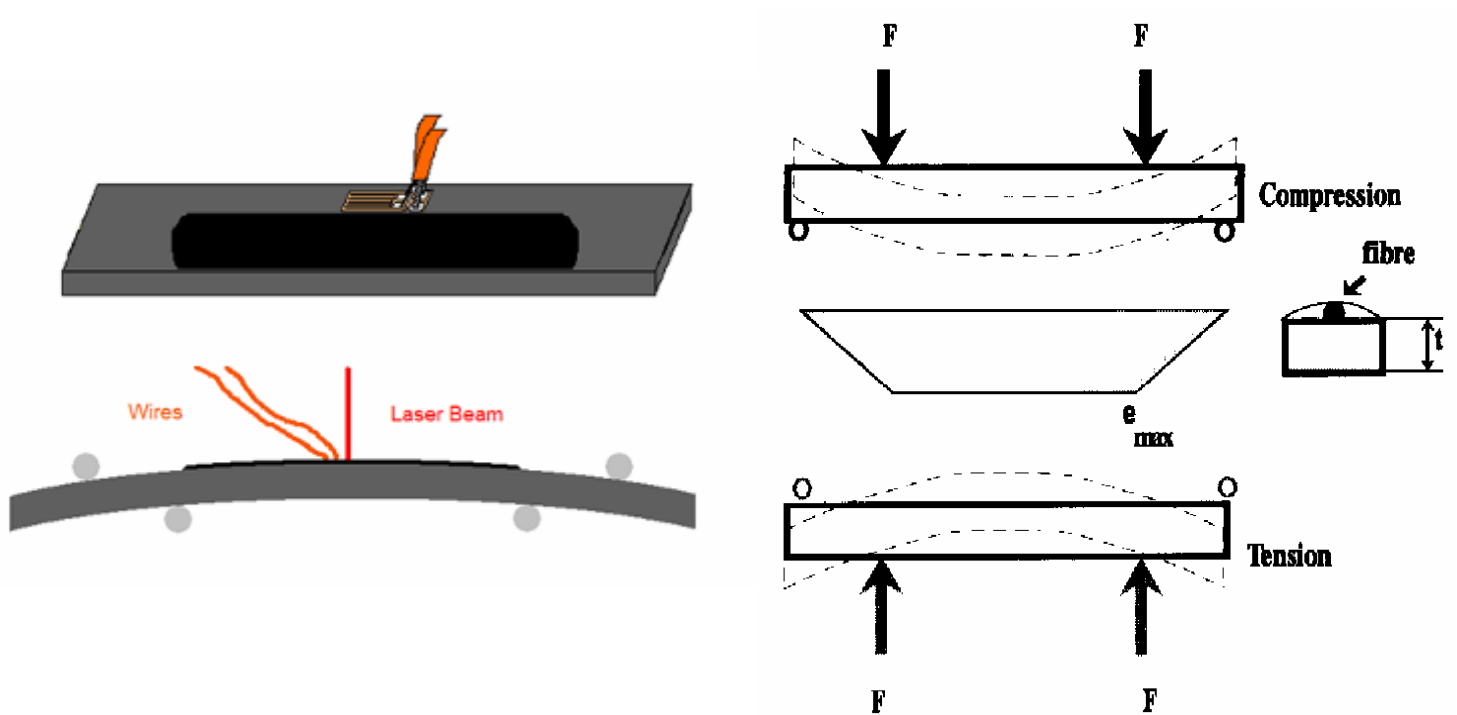
Η ροπή κάμψης M σχετίζεται με τη διατμητική δύναμη F και το πλευρικό φορτίο q :

$$M = EI \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} V = EI \frac{\partial^3 v}{\partial x^3} q = -EI \frac{\partial^4 v}{\partial x^4}$$

5.3. Παραλλαγή Τεσσάρων Σημείων (four-point bending beam method)

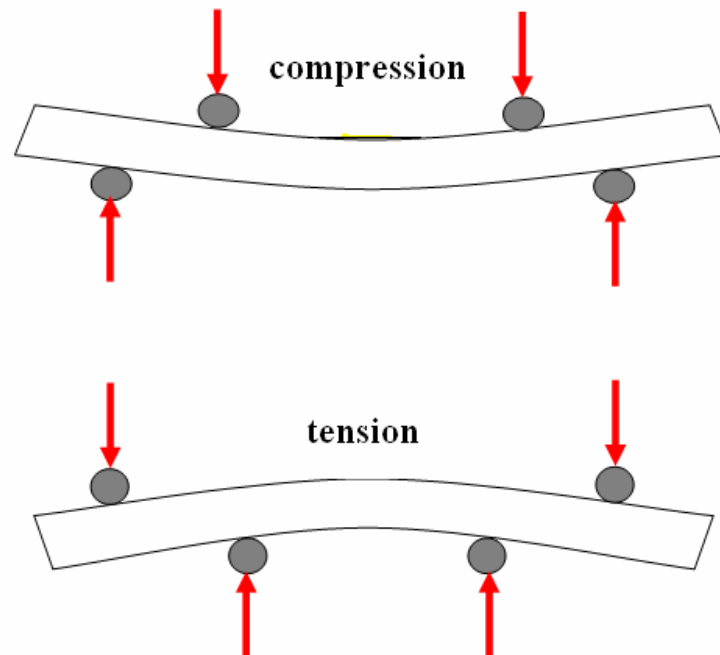
Παραλλαγή της μεθόδου που περιγράφηκε, αποτελεί η μέθοδος των τεσσάρων σημείων. Στην μέθοδο αυτή, η δοκός στηρίζεται σε δυο σταθερά σημεία στα άκρα της και το φορτίο εφαρμόζεται σε άλλα δυο σημεία πιο κοντά στο κέντρο, με αποτέλεσμα η δοκός να υπόκειται σε εφελκυσμό ή θλίψη, ανάλογα με τη φορά εφαρμογής του φορτίου. Η ελάχιστη παραμόρφωση παρατηρείται στα σημεία εφαρμογής της δύναμης και η μέγιστη στα σημεία στήριξης – ανάμεσα στα σημεία εφαρμογής του φορτίου, η παραμόρφωση παραμένει σταθερή. Αυτό φαίνεται πιο καθαρά στο σχήμα 5 – 4.

Η τεχνική αυτή έχει χρησιμοποιηθεί για να επιβεβαιώσει τα αποτελέσματα μετρήσεων της μεθόδου πάκτωσης σε ένα σημείο.



Εικόνα 5 - 4. Η μέθοδος τεσσάρων σημείων σχηματικά, με 2 σημεία στήριξης

Εναλλακτικά, το φορτίο μπορεί να εφαρμόζεται και στα τέσσερα σημεία:



Εικόνα 5 - 5. Η μέθοδος τεσσάρων σημείων σχηματικά, με τέσσερα κινητά σημεία

5.4.

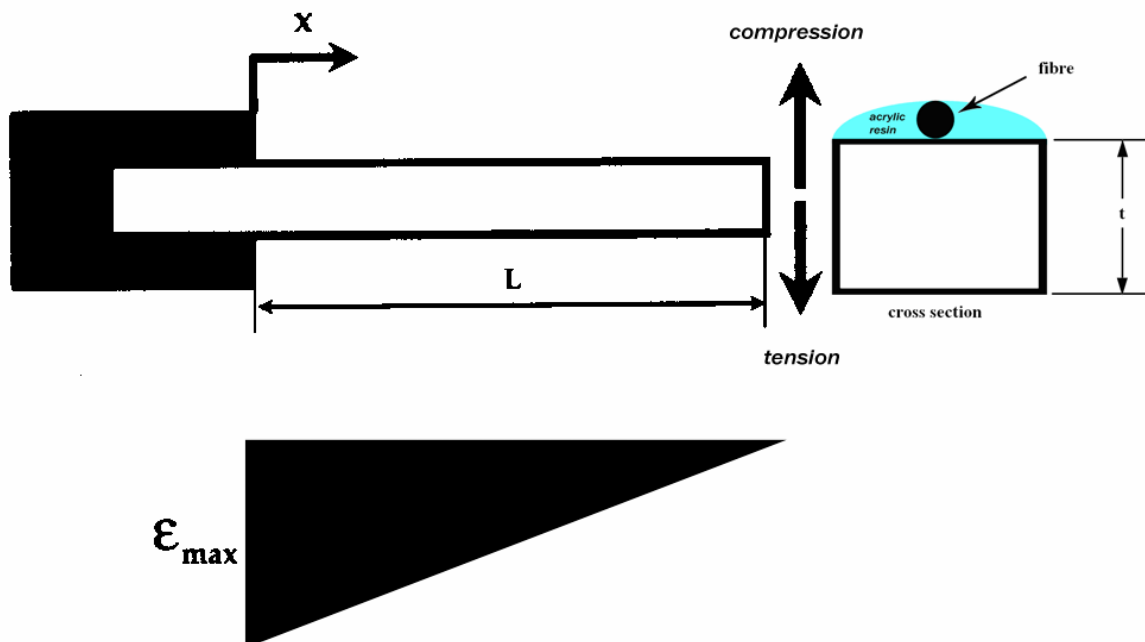
Μετρήσεις σε Ίνες

Επιστρέφοντας στη μελέτη των Βλαττά και Γαλιώτη, αναφέρουμε πως υπό την προϋπόθεση πως οι ίνες δεν γλιστρούν πάνω στη δοκό, η μέγιστη παραμόρφωση $\varepsilon_{(x)}^{\max}$ στην επιφάνεια της δοκού, μεταβάλλεται γραμμικά κατά μήκος αυτής και είναι συνάρτηση μόνο της θέσης, όπως καθορίζεται από τη θεωρία ελαστικών δοκών (elastic beam theory):

$$\varepsilon_{(x)}^{\max} = \frac{3t\nu_{\max}}{2L^2} \left(1 - \frac{x}{L}\right)$$

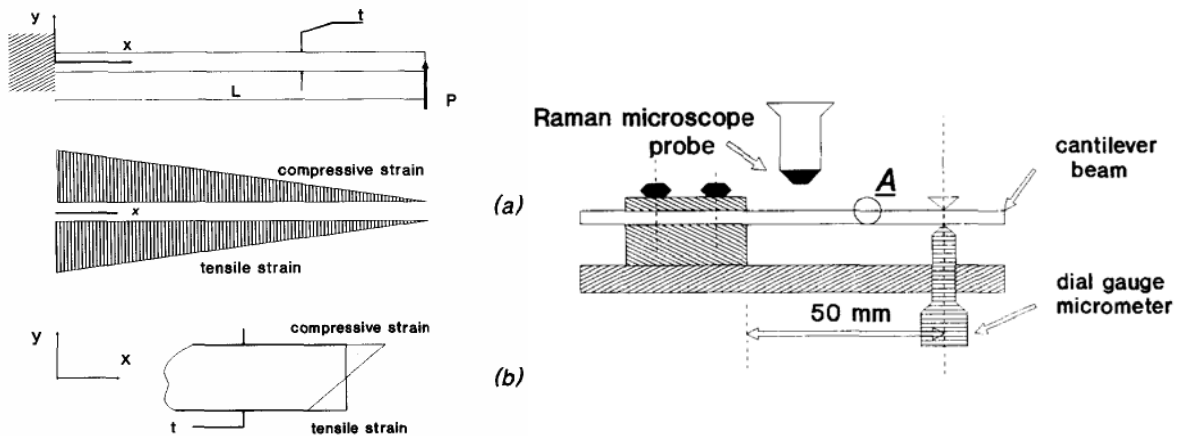
Όπου L , το ελεύθερο μήκος της δοκού, t το πάχος της και $\nu_{\max}$ η μέγιστη απόκλιση από τη θέση ισορροπίας της ελεύθερης δοκού στο σημείο που εφαρμόζεται το φορτίο (η δύναμη).

Στη συγκεκριμένη μελέτη, οι ίνες κολλήθηκαν πάνω στη δοκό με χρήση ενός λεπτού υμενίου ακρυλικής σύστασης, το οποίο είχε σκοπό να μεταφέρει την τάση στις ίνες, και μετρήσεις έγιναν με χρήση μικροσκοπίας laser Raman (LRS).



Εικόνα 5 - 6. Στερέωση ίνας στη δοκό και η κατανομή της παραμόρφωσης κατά μήκος

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται παρακάτω, στο σχήμα της εικόνας 5 – 4 και όπου οι ίνες υπέστησαν συμπίεση (καθώς αυτό ήταν το αντικείμενο της μελέτης), ενώ γίνονταν παρατηρήσεις με οπτικό μικροσκόπιο. Στη μελέτη αυτή λοιπόν χρησιμοποιήθηκε μια τροποποιημένη μορφή της τεχνικής της πακτωμένης δοκού και έγιναν επίσης μετρήσεις με χρήση Laser Raman microprobe στις ίνες που υπόκειντο σε αξονικά θλιπτικά φορτία. Γενικά, οι δονητικές συχνότητες Raman μετατοπίζονται σε χαμηλότερες τιμές σε εφελκυσμό και σε υψηλότερες τιμές σε θλίψη, ενώ καλώς ορισμένες σχέσεις μεταξύ των συχνοτήτων Raman (μοριακή παραμόρφωση) και της εφαρμοζόμενης (μακροσκοπικής) παραμόρφωσης μπορούν να αποκομιστούν για ένα μεγάλο εύρος πολυμερικών ινών και ινών άνθρακα.



Εικόνα 5 - 7. Η διάταξη των Βλαττά – Γαλιώτη

Παράρτημα 1

Αναφορές (Κομμάτι Ι)

Βιβλιογραφία

1. Mechanisms of stress transfer and interface integrity in carbon/epoxy composites under compression loading. Part I: Experimental Investigation, by S. Goutianos, T. Peijs and C. Galiotis, Int. J. Solids & Structures, 20, 5521-5538 (2003)
2. Mechanisms of stress transfer and interface integrity in carbon/epoxy composites under compression loading. Part II: Numerical approach" by S. Goutianos, T. Peijs and C. Galiotis, Int. J. Solids & Structures, 20, 5521-5538 (2003)
3. Field studies using the cantilever beam test, Ben Johnson, Bruce Jamieson and Colin Johnston, Dept. of Civil Engineering, University of Calgary, Calgary, Alberta T2N 1N4 Canada
4. Interfacial Shear Stress Distribution in Model Composites; Part 3, The Effect of Fibre Modulus, C. Galiotis, P. L. Tetlow and C. K. L. Davies, Composites, 24 (1993), 457
5. Modelling of Stress Transfer in Fibre Composites, by F. J. Guild, C. Vlatts and C. Galiotis, Composites Science & Technology, 50 (1994), 319-332
6. Monitoring the Behaviour of Polymer Fibres under Axial Compression, by C. Vlatts and C. Galiotis, Polymer, 32, 10 (1991), 1788-1793.
7. Deformation Behaviour of Liquid Crystal Polymer fibres: Part 1. Converting spectroscopic data into mechanical stress-strain curves in tension and compression, by C. Vlatts and C. Galiotis, Polymer, 35/ 11 (1994), 2335-2347
8. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus C., A. Jorio, A.G. Souza Filho, R. Saito, December 2001
9. Raman spectroscopy of carbon nanotubes, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, October 2004
10. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P.C. Eklund, "Science of fullerenes and carbon nanotubes", Academic Press, San Diego (1996).
11. B.I. Yakobson, C.J. Brabec and J. Bernholc, "Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear range". Physical Review Letters, 76, 14, pp. 2511–2514 (1996).
12. B.I. Yakobson and G. Samsonidze, "Atomistic theory of mechanical relaxation in fullerene nanotubes". Carbon, 38, 11-12, pp. 1675–1680 (2000).
13. S. Iijima, Nature, 354, 56 (1991).
14. T.W. Ebbesen, "Carbon Nanotubes: Preparation and Properties", CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 1997, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic Press New York, NY, USA (1996)
15. P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, Rep. Prog. Phys., 60, 1025 (1997).
16. M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen and T.M. Gibson, "Exceptionally High young's modulus observed for individual carbon nanotubes" Nature, 381, pp. 680–687 (1996)
17. E.W. Wong, P.E. Sheehan and C.M. Lieber, "Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes" Science, 277, pp. 1971–1975 (1997)
18. M.R. Falvo, G.J. Clary, R.M. Taylor, V. Chi, F.P. Brooks and S. et al. Washburn, "Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain" Nature, 389, pp. 582–584 (1997).
19. J.P. Lu, "Elastic properties of single and multilayered nanotubes". Journal of the Physics and Chemistry of Solids, 58, 11, pp. 1649–1652 (1997).
20. S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti and J. Bernholc, "Structural flexibility of carbon nanotubes". Journal of Chemical Physics, 104, 5, pp. 2089– 2092 (1996).

21. R.S. Ruoff and D.C. Lorents, “Mechanical and thermal-properties of carbon nanotubes” Carbon, 33 7, pp. 925–930 (1995).
22. Z.P. Huang, J.W. Xu, Z.F. Ren, J.H. Wang, M.P. Siegal and P.N. Provencio, “Growth of highly oriented carbon nanotubes by plasma enhanced hot filament chemical vapour deposition” Applied Physics Letters, 73, 26, pp. 3845–3847,(1998).
23. Z. Shi, Y. Lian, F.H. Liao, X. Zhou, Z. Gu and Y.et al. Zhang, “Large scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by arc discharge method” Journal of Physics and Chemistry of Solids, 61, 7, pp. 1031– 1036 (2000).
24. Y. Zhang and S. Iijima, “Formation of single-wall carbon nanotubes by laser ablation of fullerenes at low temperatures” Applied Physics Letters, 75, 20, pp. 3087–3089 (1999).
25. M. Ge and K. Sattler, “Bundles of carbon nanotubes generated by vapour-phase growth” Applied Physics Letters, 64, 6, pp. 710–711. (1994).
26. G. Che, B.B. Lakshmi, C.R. Martin, E.R. Fisher and R.S. Ruoff, “Chemical vapour deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method” Chemistry of Materials, 10, 1, pp. 260–267 (1998).
27. W. Z. Li, S.S. Xie, L.X. Qian, B.H. Chang, B.S. Zou and W.Y. Zho et al., “Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes”. Science, 274, pp. 1701–1703 (1996).
28. C. Bower, W. Zhu, S. Jin and O. Zhou, “Plasma-induced alignment of carbon nanotubes”. Applied Physics Letters, 77, 6, pp. 830–832 (2000).
29. C. Bower, O. Zhou, W. Zhu, D.J. Werder and S. Jin, “Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma enhanced chemical vapour deposition”. Applied Physics Letters, 77, 17, pp. 2767–2769 (2000).
30. M. Okai, T. Muneyoshi, T. Yaguchi and S. Sasaki, “Structure of carbon nanotubes grown by microwave-plasma-enhanced chemical vapour deposition”. Applied Physics Letters, 77, 21, pp. 3468–3470 (2000).
31. Y.C. Choi, Y.M. Shin, Y.H. Lee, B.S. Lee, G.S. Park and W.B., et al. Choi , “Controlling the diameter, growth rate, and density of vertically aligned carbon nanotubes synthesized by microwave plasma enhanced chemical vapour deposition”. Applied Physics Letters, 76, 17, pp. 2367–2369 (2000).
32. A Study of Mechanisms of Stress-Transfer in Continuous and Discontinuous Fibre Model Composites Using Laser Raman Spectroscopy, by C. Galiotis, Composites Science & Technology, 48 (1993), 15-28
33. “Micromechanics of Reinforcement in Single and Multifibre Composites” by C. Galiotis, Proceedings of the 4th National Congress on Mechanics, Univ. of Thrace, Greece, June 26-29, 1995, 66-77
34. C. V. Raman, K. S. Krishnan, “A new type of secondary radiation”, Nature, 121 (3048) 501-502 (1928).
35. H. Baranska, A. Labudzinska, J. Terpinski “Laser Raman Spectroscopy, analytical Applications”, Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry.
36. H. A. Szymanski, “Raman Spectroscopy”, Plenum, New York (1967).
37. L. A. Woodward, “Introduction to molecular vibrations”, Clarendon Press, Oxford (1972).
38. D. A. Long, “Raman Spectroscopy”, McGraw-Hill, New York (1977).
39. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain, H. A. Goldberg, Graphite Fibers and Filaments, Springer-Verlag, Berlin (1988).
40. R. J. Nemanich, S. A. Solin, “1st -order and 2nd -order Raman scattering from finite-size crystals of graphite”, Phys. Review B, 20, 2, pp.392-401 (1979).
41. N. E. Melanitis, “An investigation of the tensile, compressive and interfacial properties of carbon fibres using Laser Raman Spectroscopy”, Ph.D. Thesis, Dep. Of Materials, Queen Mary, University of London, London U.K (1991).
42. Καστάνης Δημήτριος, «ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ - ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΠΡΟΣΦΥΣΗ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ», διπλωματική εργασία, Πάτρα 2005
43. The Wondrous World of Carbon Nanotubes, M. Daenen (N), R.D. de Fouw (ST), B. Hamers (ST, Treasurer), P.G.A. Janssen (ST), K. Schouteden (N), M.A.J. Veld (ST, Project Manager), February 2003
44. Technical Tidbits, Cantilever Beams - Part 1, February 2001

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ II

ΕΙΣΑΓΩΓΗ – ΓΕΝΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ

Η Διπλωματική Εργασία II πραγματοποιήθηκε το χειμερινό εξάμηνο του ακαδημαϊκού έτους 2006-2007 και αποτελεί συνέχεια της Διπλωματικής Εργασίας I. Εδώ παρατίθενται όλα τα πειραματικά αποτελέσματα από τα πειράματα που διεξήχθησαν στο ΕΙΧΗΜΥΘ/ΙΤΕ* υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ. Κωνσταντίνου Γαλιώτη, και γίνεται μια συζήτηση επί των αυτών.

Η εργασία αυτή αποφασίστηκε να χωριστεί σε τρία κύρια μέρη ανάλογα με τον τύπο των εξεταζόμενων υλικών, και όχι χρονολογικά, με τη σειρά που έγιναν τα πειράματα. Με τον τρόπο αυτό, είναι πιο εύκολη η ανάγνωσή της και αποφεύγεται η μεταπήδηση από τον ένα τύπο υλικού στον άλλο. Έτσι λοιπόν:

- I.** Τα πρώτα κεφάλαια επικεντρώνονται στη δουλεία που έγινε πάνω σε Νανοσωλήνες Άνθρακα και σε υμένια αυτών
- II.** Στη συνέχεια δίνεται έμφαση στα ινίδια Νανοσωληνων, τους τρόπους παρασκευής, τις ιδιότητες και τις προοπτικές τους και τέλος,
- III.** Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε «κοινές» ίνες άνθρακα και Kevlar®.

* ΕΙΧΗΜΥΘ/ΙΤΕ: Ερευνητικό Ινστιτούτο Χημικής Μηχανικής και Χημικών Διεργασιών Υψηλής Θερμοκρασίας, μέλος του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας

Κεφάλαιο 6^ο

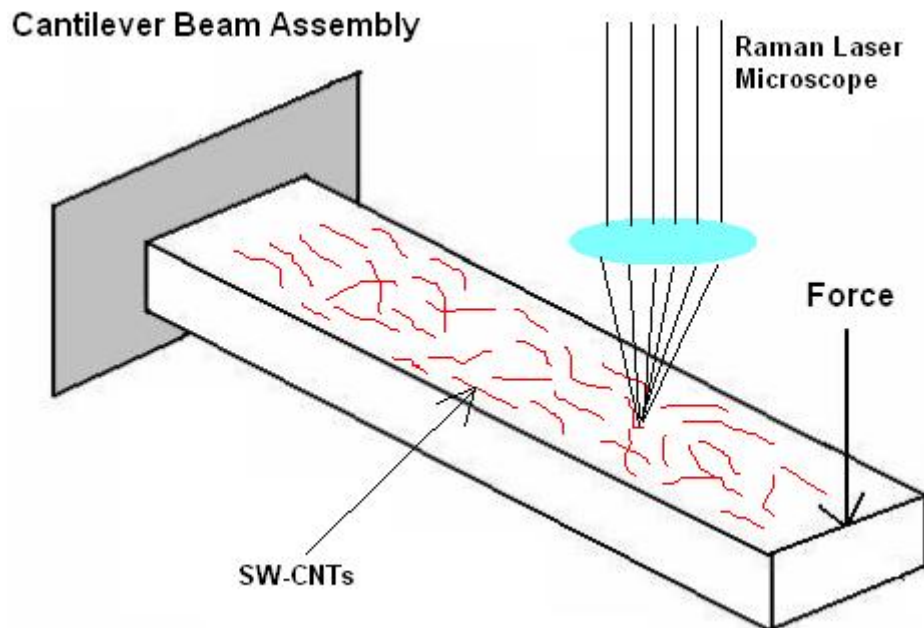
Εισαγωγή στο Πειραματικό Μέρος της Εργασίας

6.1 Ανάδρομη – Σύνδεση με τη Διπλωματική Εργασία I

Θέλω να ξεκινήσω την συγγραφή του πειραματικού δεύτερου μέρους της διπλωματικής μου εργασίας με μια αναδρομή στους στόχους που διατυπώθηκαν στο πρώτο κομμάτι που προηγήθηκε και με μια αναφορά στα προβλήματα που μας δυσκόλεψαν.

Το αρχικό «σχέδιο», ήταν να διασπαρθούν νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχίου (NΣΑ-MT ή SW-CNTs) πάνω σε δοκαράκι από PMMA, με τρόπο ώστε να είναι (τουλάχιστον μερικώς) ευθυγραμμισμένοι κατά μήκος της δοκού. Στη συνέχεια, το δοκαράκι θα τοποθετούταν σε κατάλληλη διάταξη πακτωμένης δοκού, ώστε να μπορεί να ασκηθεί δύναμη στο ελεύθερο άκρο του και παράλληλα να υπολογίζεται η παραμόρφωση στην επιφάνεια όπου κείνται οι ΝΣΑ. Η διάταξη θα δούλευε με τον τρόπο που περιγράφεται στο κεφάλαιο 5, με τον ομώνυμο τίτλο. Σύμφωνα με τη θεωρία, καθώς οι ΝΣΑ παραμορφώνονται μαζί με την επιφάνεια της δοκού στην οποία βρίσκονται (υπό την προϋπόθεση ότι οι τάσεις μεταφέρονται αποτελεσματικά από τη δοκό σε αυτούς), αλλάζει το φάσμα Raman τους (βλ. Σχήμα 3-3) καθώς οι κορυφές τους G και G' μετατοπίζονται (φαινόμενο band-shift). Ο στόχος ήταν, από την διαφορά μεταξύ των κορυφών Raman των ΝΣΑ που έχουν υποστεί παραμόρφωση και των μη-παραμορφωμένων, να υπολογιστεί άμεσα το μέτρο ελαστικότητας τους – δηλαδή χωρίς την εισαγωγή των ΝΣΑ σε πολυμερική μήτρα.

Πρόκειται για μια μέθοδο που υπόσχεται πολύ καλά αποτελέσματα και κυρίως εύκολες μετρήσεις που διαρκούν μόλις λίγα δευτερόλεπτα. Με τον τρόπο αυτό είναι δυνατή η μέτρηση του μέτρου ελαστικότητας ΝΣΑ μόνου και πολλαπλών τοιχίων. Εκτός αυτού, οι πιθανές μελλοντικές εφαρμογές της περιλαμβάνουν νάνο-σένσορες οι οποίοι θα μπορούν να ενσωματωθούν σε δομικά στοιχεία κατασκευών και που θα δίνουν μετρήσεις πραγματικού-χρόνου (real-time) για εφαρμοζόμενα φορτία και παραμορφώσεις, ακόμα και στο βάθος ενός υλικού.



Σχήμα 6-1. Η διάταξη πακτωμένης δοκού - ΝΣΑ και μικροσκοπίας Raman

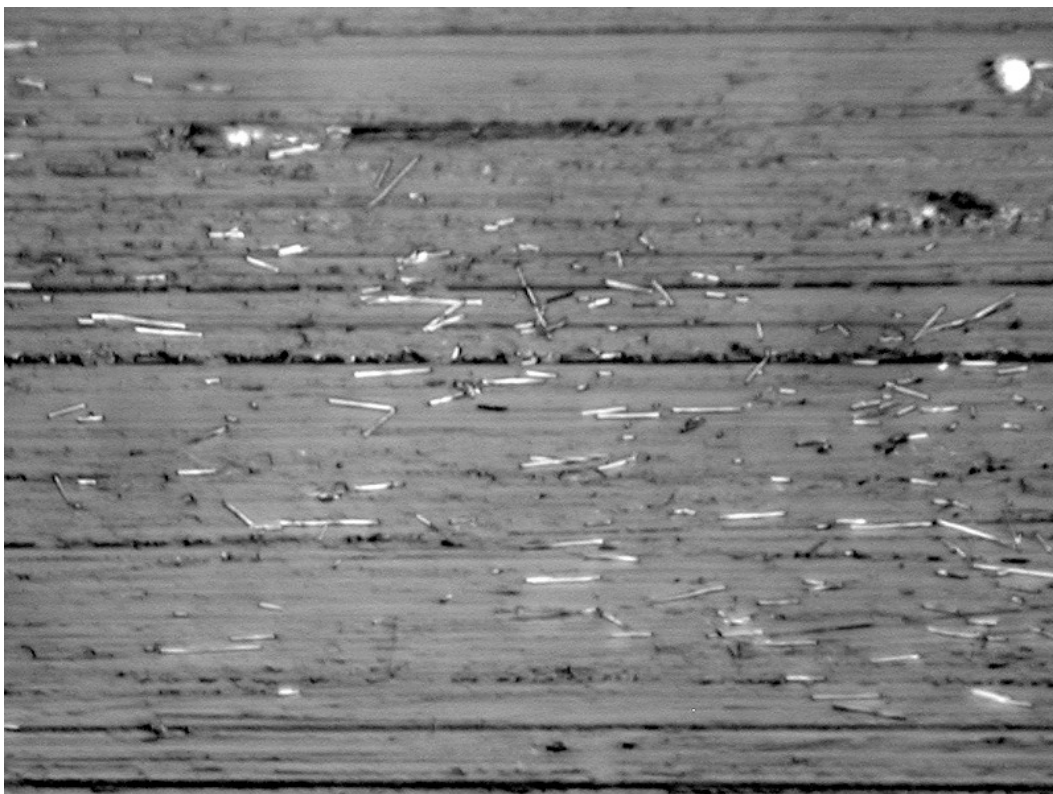
6.2 Το «Σχέδιο» Πακτωμένης Δοκού - LRS

Καθώς επρόκειτο για πρωτότυπη εργασία, κατά τη διάρκειά της δυστυχώς προέκυψαν κάποια προβλήματα. Μερικά από αυτά ήταν η ευθυγράμμιση των ΝΣΑ στην επιφάνεια του δοκαριού, η εξασφάλιση επαρκούς μεταφοράς τάσεων μεταξύ της επιφάνειας και των ΝΣΑ καθώς και η αποφυγή του γλιστρήματος τους. Το κυριότερο όμως πρόβλημα ήταν η ίδια η διάταξη του μικροσκοπίου Raman που θα χρησιμοποιούνταν, που βρίσκεται στο ΕΙΧΗΜΥΘ στην Πάτρα, και η οποία δυστυχώς ήταν εκτός λειτουργίας λόγω τεχνικών προβλημάτων.

Το θέμα της ευθυγράμμισης των ΝΣΑ στην επιφάνεια του PMMA αντιμετωπίστηκε με τη δημιουργία χαραγών μικρού βάθους σε αυτήν. Οι χαραγές δημιουργήθηκαν σε περιστροφικό τριβείο με δίσκο τριβής καρβιδίου του πυριτίου (SiC) 4000 grit. Στις εικόνες που ακολουθούν φαίνεται το δοκαράκι με τις χαραγές, πριν και μετά την διασπορά των ΝΣΑ. Στο Σχήμα 6-3 πρόκειται για ΝΣΑ πολλαπλών τοιχιών (ΝΣΑ-ΠΤ), καθώς έπρεπε να μπορούμε να παρατηρήσουμε τους ΝΣΑ εύκολα στο οπτικό μικροσκόπιο (λόγω μεγέθους, οι ΝΣΑ-ΠΤ, φαίνονται πιο εύκολα) και επίσης να έχουμε μια ένδειξη της ευθυγράμμισης πριν τη χρήση των πολύ πιο ακριβών ΝΣΑ-MT.



Σχήμα 6-2. Οι παράλληλες χαραγές στο δοκαράκι PMMA, πριν την διασπορά των ΝΣΑ.



Σχήμα 6-3. Το δοκαράκι με τους διασπαρμένους και (μερικώς) ευθυγραμμισμένους ΝΣΑ-ΙΤ

Τα αποτελέσματα της ευθυγράμμισης των ΝΣΑ με τον τρόπο αυτό ήταν αρκετά ενθαρρυντικά, μια και παρατήρηση στο οπτικό μικροσκόπιο αποκαλύπτει πως οι ΝΣΑ είναι αρκετά καλά ευθυγραμμισμένοι. Δυστυχώς δεν είχαμε την ευκαιρία να αποδείξουμε πόσο καλή είναι η ευθυγράμμιση, καθώς το μικροσκόπιο Raman ήταν εκτός ενεργού υπηρεσίας.

Μετά το αδιέξοδο με το μικροσκόπιο Raman, αποφασίστηκε να στραφούμε στην κατεύθυνση των καινοφανών ινιδίων ευθυγραμμισμένων ΝΣΑ. Πριν γίνει αυτό όμως έπρεπε να επινοηθεί και να δοκιμασθεί μια μέθοδος μέτρησης των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Αυτό έγινε δοκιμάζοντας κοινές ίνες άνθρακα και Kevlar[®]. Τέλος αποφασίσαμε να μετρήσουμε να δοκιμάσουμε σε εφελκυσμό «χαρτί» ΝΣΑ – ή αλλιώς “*Buckypaper*”. Λεπτομέρειες για τα πειράματα αυτά ακολουθούν σε επόμενα κεφάλαια.

Κεφάλαιο 7^ο

Οργανολογία & Προετοιμασία Δοκιμών

Αρχικά αποφασίστηκε να γίνει μια ομάδα δοκιμαστικών μετρήσεων σε ίνες άνθρακα ενδιάμεσου μέτρου ελαστικότητας στη σέρβο-υδραυλική μηχανή μηχανικών μετρήσεων MTS που βρίσκεται στο Ερευνητικό Ινστιτούτο Χημικής Μηχανικής και Χημικών Διεργασιών Υψηλής Θερμοκρασίας (ΕΙΧΗΜΥΘ). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων στις ίνες άνθρακα και Kevlar[®], παρουσιάζονται σε επόμενο κεφάλαιο.

7.1 Η Συσκευή Μηχανικών Δοκιμών MTS

Πρόκειται για ένα επιτραπέζιο σέρβο-υδραυλικό πλαίσιο μηχανικών δοκιμών, τύπου 858 mini Bionix, της αμερικανικής MTS Systems co., πλήρως ελεγχόμενο από ηλεκτρονικό υπολογιστή. Στη συγκεκριμένη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε το κελί φόρτισης (load cell) των 10N, καθώς οι δυνάμεις που αναμένονται να ασκηθούν σε μια και μόνο ίνα είναι πολύ μικρές και η απαιτούμενη ακρίβεια είναι μεγάλη.



Σχήμα 7-1. Η σέρβο-υδραυλική μηχανή μηχανικών μετρήσεων MTS

7.1.1 Τεχνικά στοιχεία του MTS R58 Mini Bionix

- MTS 858 Tabletop Μηχανικό πλαίσιο
- Μέγιστο φορτίο: 25kN (διαθέσιμα κελιά φόρτισης: 10 N, 2.5 kN, 25 kN)
- Μέγιστη συχνότητα για δυναμική φόρτιση: 300 Hz
- Μέγιστη μετατόπιση: 100 mm

7.1.2 Χαρακτηριστικά δειγμάτων

Δείγματα όπως ίνες, πολυμερή, σύνθετα υλικά, ξύλο, μέταλλα κ.α. μπορούν να μελετηθούν.

7.2 Η Συσκευή Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης

Η μετρήσεις έγιναν σε μια πλήρως αυτοματοποιημένη, ψηφιακή και ελεγχόμενη από ηλεκτρονικό υπολογιστή συσκευή τύπου Q800 της TA Instruments, USA (βλ. Σχήμα 7-4). Οι μετρήσεις έγιναν στην αρπαγή για μετρήσεις υμενίων (βλ. Σχήμα 7-5). Οι δυνάμεις που μπορούν να ασκηθούν σε ένα δείγμα είναι από 0.0001 έως 18N, ενώ η μέγιστη μετατόπιση της αρπάγης είναι 25mm. Ο αισθητήρας μετατόπισης έχει διακριτική ικανότητα 1nm και αποτελείται από οπτικό σύστημα κωδικοποίησης. Ο χώρος του δοκιμίου έχει θερμοκρασιακό εύρος -150 έως 600°C και συνδέεται με δοχείο υγρού αζώτου χωρητικότητας 100lt – αν και στην περίπτωση των δικών μας πειραμάτων, δεν χρησιμοποιήθηκε ψύξη ή θέρμανση, όλες οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου.



Σχήμα 7-4. Η συσκευή Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης Q800 της TA Instruments, με ανοικτό το χώρο τοποθέτησης των δοκιμίων.

Η βασική ιδέα του πειράματος παρέμεινε η ίδια: να γίνουν μετρήσεις εφελκυσμού σε ξεχωριστές ίνες, στερεωμένες σε τυποποιημένα χάρτινα πλαίσια, υπό σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η αρπάγη για δοκιμές σε υμένα που φαίνεται στο Σχήμα 7-5, και ετοιμάστηκαν εκ νέου δοκίμια ινών άνθρακα μέσου μέτρου ελαστικότητας για «προπόνηση», με μόνη αλλαγή το μικρότερο ελεύθερο μήκος, που έγινε 10mm, έτσι ώστε να είναι πιο εύκολες οι μετρήσεις στην DMA λόγω χώρου, αλλά και για οικονομία στα ινίδια ΝΣΑ-MT, που όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, ήταν ιδιαίτερα περιορισμένα.

Εκτός από δοκιμές σε ίνες, διεξήχθησαν τεστ σε φιλμ “*buckypaper*” ΝΣΑ πολλαπλών τοιχιών. Χρησιμοποιήθηκε η ίδια αρπάγη για υμένα, και τα φιλμ ΝΣΑ, κόπηκαν σε λωρίδες. Η διαδικασία και τα αποτελέσματα περιγράφονται στο αντίστοιχο κεφάλαιο.



Σχήμα 7-5. Η αρπάγη για μετρήσεις σε υμένα.

7.3 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

Για τις φωτογραφίες όλων των δοκιμών χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope – SEM) μεταβλητού κενού LEO SUPRA V35 (βλ. Σχήμα 7-6) στο ΕΙΧΗΜΥΘ. Το πλεονέκτημα χρήσης ενός τέτοιου οργάνου έγκειται στην διακριτική ικανότητα του, ώστε να μπορεί κανείς να παρατηρήσει δείγμα νανοσωλήνων χωρίς να είναι αναγκαία η επιμετάλλωση με χρυσό, καθώς οι νανοσωλήνες είναι μερικώς αγωγάι. Επίσης με το συγκεκριμένο όργανο μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε χαμηλή τάση λειτουργίας (χωρίς να καταστρέψουμε το δείγμα μας).



Σχήμα 7-6. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης μεταβλητής πίεσης με πηγή ηλεκτρονίων εκπομπής πεδίου με διακριτική ικανότητα 1nm στο υψηλό κενό και 2nm στο σύστημα μεταβλητής πίεσης (130Pa), στο ΕΙΧΗΜΥΘ

7.3.1 Τεχνικά Στοιχεία του LEO SUPRA 35VP

- Μέγιστη ανάλυση 1.5nm (υψηλό κενό και 20kV) και 2nm (χαμηλό κενό και 30kV)
- Λήψη φωτογραφιών από δείγματα χωρίς επιχρύσωση (μη καταστροφική τεχνική)
- Μέγιστη πίεση θαλάμου στο χαμηλό κενό 133Pa
- Ανιχνευτές : VPSE, InLens, SE-ET
- Τάση λειτουργίας: 0.1V-30kV
- Ηλεκτρονική καταγραφή φωτογραφιών
- Συσκευή κάλυψης δοκιμίων με αγωγίμο στρώμα χρυσού

7.3.2 Χαρακτηριστικά δειγμάτων

Μέγιστη διάμετρος: 51mm
Μέγιστο ύψος: 10mm
Επιπλέον Εργασία: Προετοιμασία δειγμάτων (επιχρύσωση όπου χρειάζεται)

7.3.3 Εφαρμογές

Μέτρηση μεγέθους και σχήματος σωματιδίων στερεών και μορφολογικός χαρακτηρισμός. Μικροανάλυση στερεών (Βιομηχανίες χρωμάτων, κατασκευαστικές εταιρείες, χαρτιού, φαρμακευτικά προϊόντα κτλ).

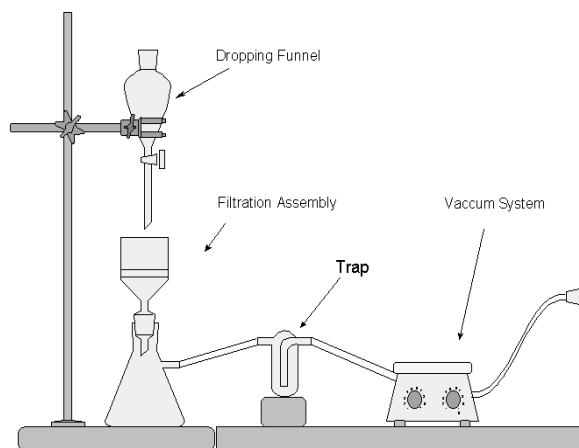
7.4 Διάταξη Παρασκευής “Buckypaper” με διήθηση

Το σύστημα διήθησης που χρησιμοποιήσαμε είναι το Labglass[®] Filtration System της εταιρείας Cole-Parmer Int. για φίλτρα διαμέτρου 90mm. Τα φίλτρα που χρησιμοποιήσαμε ήταν:

- Διαμέτρου 90 mm από PTFE (PolyTetraFthoroEthylene, TEFLON[®]) της Cole-Parmer Int. με μέσο πορώδες: 0.4 μm
- Διαμέτρου 90 mm από PC (PolyCarbonate) της SARTORIUS S.A. με μέσο πορώδες 0.45 μm .

Το σύστημα διήθησης συνοδεύεται από μια αντλία κενού που μας προμηθεύει το τμήμα Επιστήμης των Υλικών καθώς και από μια παγίδα κενού. Η διάταξη φαίνεται στα Σχήματα 7-7 και 7-8.

Διάταξη Παρασκευής “Buckypaper”



Σχήμα 7-7. Διάταξη παρασκευής “buckypaper” σε σχέδιο



Σχήμα 7-8. Σύστημα διήθησης Labglass[®] εφοδιασμένο με παγίδα.

Η διάταξη διήθησης αποτελείται από :

- Το δοχείο του αιωρήματος (1000ml)
- Το φίλτρο (PTFE ή PC)
- Την βάση του φίλτρου με πορώδες ύαλο (frit glass) και με ενσωματωμένο ελαστομερές σιλικόνης (στο κάτω μέρος)
- Τον σφικτήρα (που συγκρατεί ενωμένα το δοχείο αιωρήματος και την βάση του φίλτρου)
- Το δοχείο συγκράτησης του διαλύτη με ενσωματωμένη πλευρική υποδοχή για την αντλία κενού.



Σχήμα 7-9. Αρπάγη, άνω δοχείο και βάση στήριξης φίλτρου του συστήματος διήθησης.

7.5 Προετοιμασία Δοκιμίων

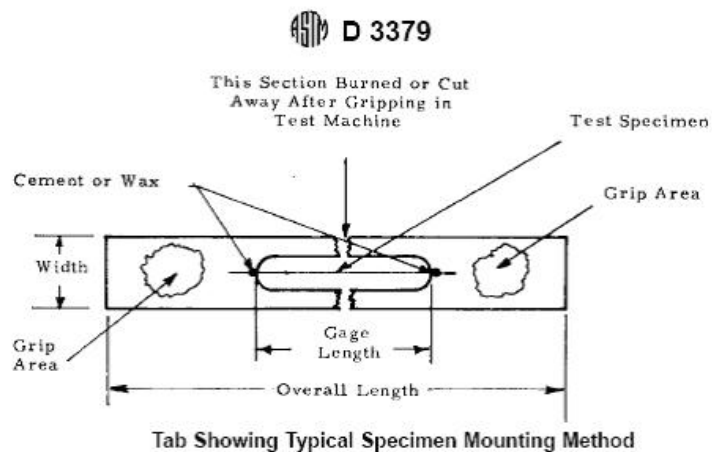
Τα δοκίμια για τις μετρήσεις στην MTS ετοιμάστηκαν με ενεργό μήκος (gauge length) 25mm και 10mm, κολλήθηκαν σε τυποποιημένα χάρτινα πλαίσια, όπως αυτό του σχήματος 7-2, με ιδιαίτερη προσοχή στην ευθυγράμμιση της ίνας στο πλαίσιο. Για την κόλληση χρησιμοποιήθηκαν κοινές κόλλες στιγμής του εμπορίου. Τα δοκίμια μετρήθηκαν τουλάχιστον 24 ώρες μετά την κατασκευή τους, έτσι ώστε να εξασφαλιστεί ότι η κόλλα είχε στερεοποιηθεί και δεν θα δημιουργούσε πρόβλημα.



Σχήμα 7-2. Ένα τυπικό δοκίμιο ίνας άνθρακα ενεργού μήκους 25mm, μετά τη δοκιμή εφελκυσμού. Διακρίνεται η σπασμένη ίνα άνθρακα στο κέντρο.

7.6 Πρότυπα Δοκιμών

Για τις μηχανικές μετρήσεις σε ξεχωριστές ίνες, όλα τα δοκίμια ινών που μετρήθηκαν στο πειραματικό μέρος της διπλωματικής αυτής εργασίας προετοιμάστηκαν σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D3379 που αναφέρεται σε μηχανικές μετρήσεις ινών, παρόμοιες με τις συγκεκριμένες, κολλώντας τις ίνες σε τυποποιημένα χάρτινα πλαίσια με κοινή κυανοακρυλική κόλλα στιγμής του εμπορίου.



Σχήμα 7-3. Σχηματική αναπαράσταση του προτύπου ASTM D3379 για δοκίμια ινών.

7.7 Χρήσιμοι Υπολογισμοί

Ο τρόπος υπολογισμού του ρυθμού παραμόρφωσης για ίνες φαίνεται αμέσως πιο κάτω, για ίνες άνθρακα μέσου μέτρου ελαστικότητας:

Intermediate Modulus Carbon Fibres:

gage length: $l_0 = 25mm$

displacement rate: $\frac{\Delta l}{dt} = 0.2mm / min$

strain rate equals: $\frac{d\varepsilon}{dt}$

displacement rate equals: $\frac{\Delta l}{dt}$

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} &\Leftrightarrow \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{l_0} d \frac{\Delta l}{dt} \\ \frac{\Delta l}{dt} &= 0.2 \frac{mm}{min} \end{aligned} \right\} \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{25mm} \frac{0.2mm}{min} = 0.08 min^{-1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{d\varepsilon}{dt} = 1.334 \times 10^{-4} sec^{-1} \Rightarrow \frac{d\varepsilon}{dt} = 1.334 \times 10^{-4} Hz$$

Κεφάλαιο 8^ο

***“Buckypapers”* Νανοσωλήνων Άνθρακα Πολλαπλών Τοιχίων**

Ως «εφεδρική» λύση είχε προσδιοριστεί η μέτρηση μέτρου ελαστικότητας σε λωρίδες χαρτιού νανοσωληνων άνθρακα πολλαπλών τοιχίων (ΝΣΑ-ΠΤ), γνωστά ως *“Buckypapers”*. Χρονικά οι μετρήσεις αυτές έγιναν τελευταίες, αλλά παρουσιάζονται εδώ, στα πλαίσια του πρώτου τμήματος του πρώτου μέρους της Δ.Ε.Π., καθώς παράγονται από ΝΣΑ. Παρακάτω περιγράφεται σύντομα η διαδικασία παρασκευής τους και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων εφελκυσμού στη μηχανή DMA.

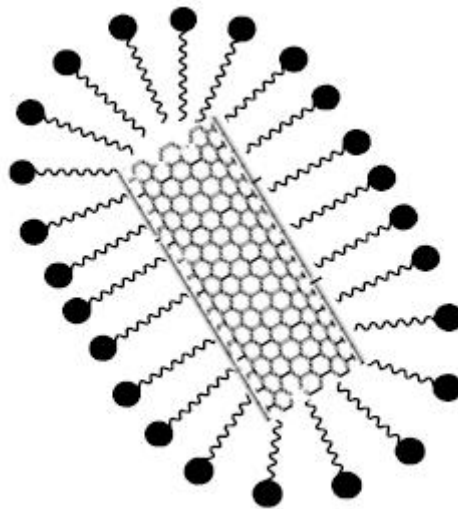
Τα συγκεκριμένα *“Buckypapers”* που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια αυτής της διπλωματική εργασίας κατασκευάστηκαν στο ΕΙΧΗΜΥΘ από τον μεταπτυχιακό φοιτητή Δ. Καστάνη, μέλος της ερευνητικής ομάδας του καθηγητή Κ. Γαλιώτη. Οι μετρήσεις πορώδους που παρουσιάζονται είναι αποτέλεσμα της δουλειάς του δόκτορα κ. Χ. Τσακίρογλου και της ομάδας του στο ΕΙΧΗΜΥΘ.

Αρχικά θα πρέπει να περιγραφεί τι είναι *“Buckypaper”*: είναι ένα λεπτό ξηρό υμένιο από νανοσωλήνες άνθρακα. Έχει μέσο πορώδες 10-100nm και μέσο πάχος 30-100μm. Η δομή του είναι παρόμοια με το χαρτί από κυτταρίνη. Η πιο συνήθης μέθοδος παρασκευής είναι η μέθοδος της διήθησης αιωρήματος νανοσωλήνων. Συνεπώς για την παρασκευή των *“buckypapers”* είναι απαραίτητη η διασπορά ικανής ποσότητας ΝΣΑ σε υγρό (συνήθως νερό). Η διαδικασία παρουσιάζεται αμέσως πιο κάτω.

8.1 Μεθοδολογία Παρασκευής Σταθερού Αιωρήματος ΝΣΑ

Η παρασκευή αυτού του αιωρήματος είναι απαραίτητη για την μετέπειτα παρασκευή του υμενίου νανοσωλήνων (buckypaper). Στην εργασία μας χρησιμοποιήσαμε διεργασίες ενός σταδίου, δηλαδή το στάδιο της παρασκευής του αιωρήματος και το στάδιο της τροποποίησης γίνονται ταυτόχρονα.

Η επιφανειακή τροποποίηση των ΝΣΑ-ΠΤ, που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των buckypaper της εργασίας μας, συνίσταται από την προσθήκη επιφανειο-δραστικών ενώσεων (surfactants), δηλαδή τασιενεργών. Η δράση των ουσιών αυτών δεν είναι μόνιμη, αλλά χρησιμοποιείται μόνο για να βοηθήσει στην καλή διασπορά των ΝΣΑ και έγκειται στη δημιουργία μικκυλίων γύρω από τους ΝΣΑ (Σχήμα 8-1), χωρίς απαραίτητα να αλληλεπιδρούν με την επιφάνεια του νανοσωληνα και χωρίς να επηρεάζουν τις μηχανικές του ιδιότητες. Ο σχηματισμός αυτών των μικκυλίων βοηθά σημαντικά στην καλή διασπορά τους στο νερό και έτσι οδηγούμαστε σε εύκολη δημιουργία σταθερών και ομοιογενών διαλυμάτων με υψηλή περιεκτικότητα ΝΣΑ. Οι ουσίες αυτές δεν επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες των buckypapers, καθώς αφαιρούνται από αυτά με πολύ καλό ξέπλυμα με νερό, πριν την ξήρανση. Εμπορικά διαθέσιμες επιφανειο-δραστικές ενώσεις (surfactants), είναι τα διάφορα σαπούνια σε μορφή σκόνης.



Σχήμα 8-1. Τα μικκύλια που σχηματίζουν οι επιφανειο-δραστικές ενώσεις γύρω από τους νανοσωληνες.

Για την παρασκευή σταθερών αιωρημάτων χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά ένα πρωτόκολλο συνεχούς αραιώσης. Σύμφωνα με αυτό:

- Τοποθετούμε τους μη-τροποποιημένους νανοσωλήνες με την χημική ένωση της επιθυμητής τροποποίησης, σε μια κωνική φιάλη (Σημείωση: Αν πρόκειται για ήδη τροποποιημένους νανοσωλήνες τότε τοποθετούνται στην κωνική ως έχουν)
- Τοποθετούμε την φιάλη σε λουτρό υπερήχων (ultra-sonication bath)
- Με μια χοάνη προσθέτουμε τον διαλύτη μας με ρυθμό σταγόνας μέσα στην σφαιρική φιάλη.
- Η διαδικασία ανάμειξης με υπερήχους διαρκεί πλέον των 5 λεπτών μετά την πρόσθεση όλης της ποσότητας του διαλύτη.

8.2 Μεθοδολογία παρασκευής “Buckypaper”

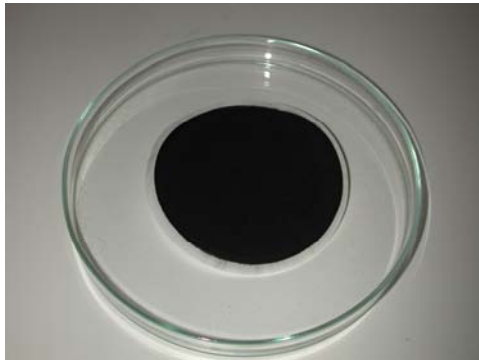
- Παίρνουμε τα δύο λίτρα σταθερού αιωρήματος νανοσωλήνων (Σχήμα 8-2) που παρασκευάσαμε με την μέθοδο συνεχούς αραίωσης
- Αρχικά εισάγουμε στην διάταξη διήθησης 1 λίτρο από το αιώρημα (Σχήμα 8-3).
- Πριν ολοκληρωθεί η διήθηση ολόκληρου του λίτρου προσθέτουμε όση ποσότητα είναι δυνατό από το 2^ο λίτρο. Αυτό γίνεται για να μην διαταραχθεί η νέο-σχηματιζόμενη δομή του “buckypaper” πάνω στο φίλτρο.
- Συνεχίζουμε μέχρι να ολοκληρωθεί η διήθηση όλη την ποσότητα του αιωρήματος (2 λίτρα).
- Το σχηματιζόμενο “buckypaper” το ξεπλένουμε με μεγάλη ποσότητα διαλύτη και το αφήνουμε να στεγνώσει υπό κενό για μισή ώρα και το στεγνώνουμε με ρεύμα θερμού αέρα για 45 λεπτά (Σχήμα 8-4α).
- Έπειτα το φίλτρο μπορεί να αφαιρεθεί από την διάταξη διήθησης.
- Τέλος το στεγνώνουμε για 12 ώρες στο φούρνο στους 60 °C (Σχήμα 8-4β).



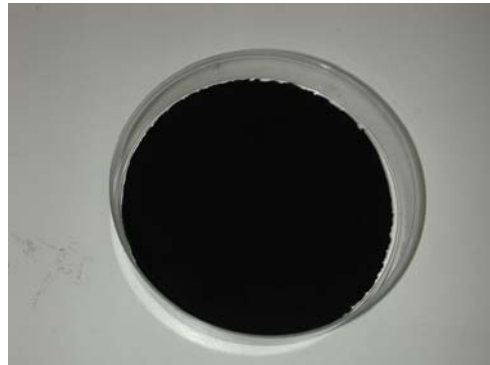
Σχήμα 8-2. Τα δύο δοχεία του ενός λίτρου που περιέχουν αιώρημα νανοσωλήνων.



Σχήμα 8-3. Η διάταξη διήθησης σε λειτουργία



(α)



(β)

Σχήμα 8-4. (α) Το “buckypaper” που έχει σχηματιστεί στο επάνω μέρος του φίλτρου, (β) Το “buckypaper” έχει αποκολληθεί από το φίλτρο και έχει ξηραθεί.

Οι νανοσωλήνες που παραλάβαμε ήταν λεπτοί νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχίου (thin MWCNTs, Multi Walled Carbon NanoTubes) που παρασκευάζονται από την *Nanocyl SA (Belgium)*, με προδιαγραφές καθαρότητας >80% και μέση διάμετρο 15nm. (Σχήμα 8-5).



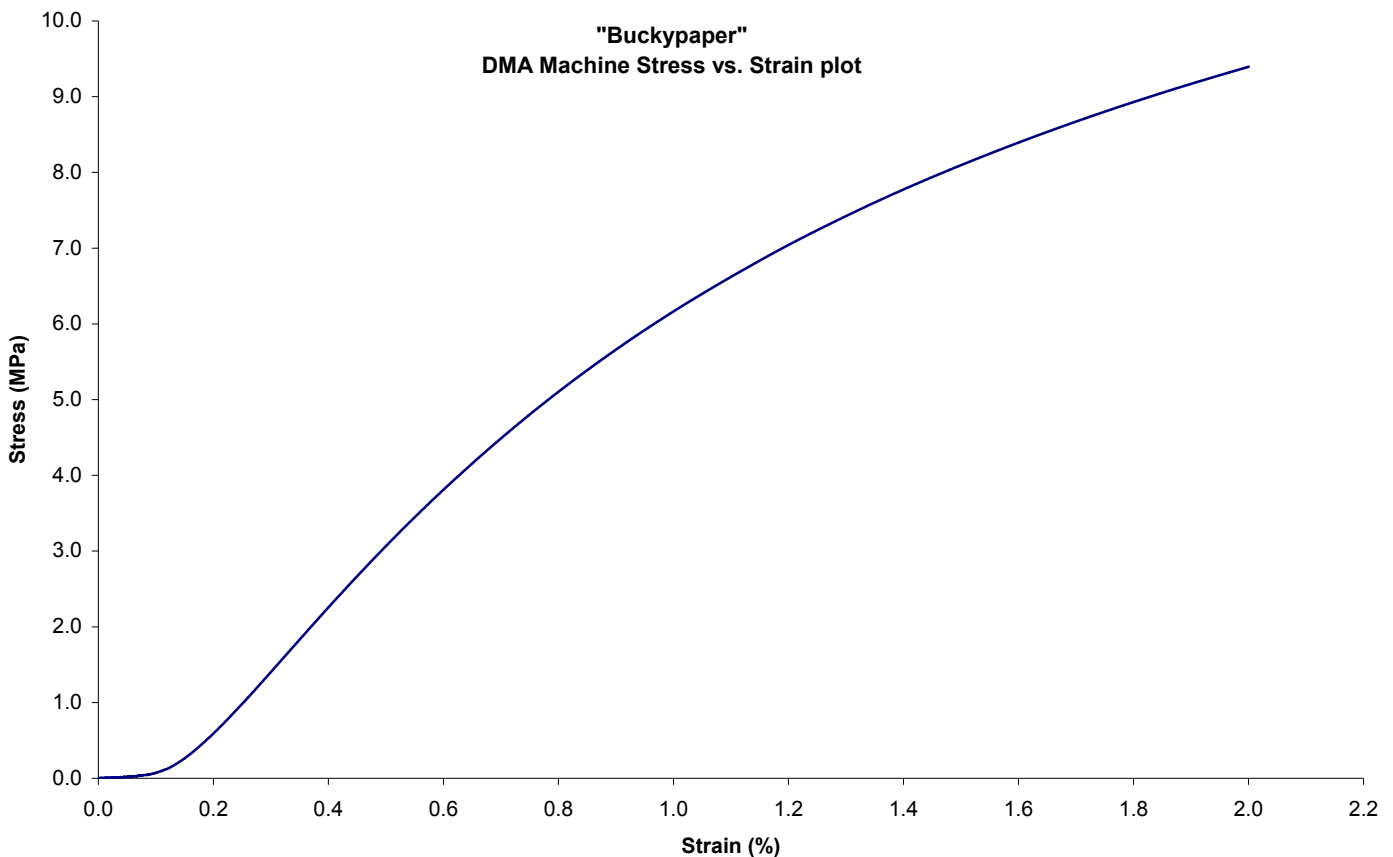
Σχήμα 8-5. (Αριστερά) Δοχείο Νανοσωλήνων, (Δεξιά) Μορφολογία δείγματος νανοσωλήνων

8.3 Προετοιμασία Δοκιμίων

Μετά την παρασκευή των buckypapers, αυτά κόπηκαν προσεκτικά σε λωρίδες πάχους ~6mm και ενεργού μήκους ~20mm. Στη συνέχεια αλουμινένιες λαβές (tabs) προσκολλήθηκαν στις άκρες τους. Αυτές είναι μεταλλικά τμήματα από φύλλο αλουμινίου (κοινό εμπορικά διαθέσιμο παχύ αλουμινόχαρτο) που κολλιούνται στην επιφάνεια των δοκιμίων (μόνο στα άκρα), με απλή κυανοακρυλλική κόλλα στιγμής. Με αυτό τον τρόπο προστατεύεται το υλικό μας από την θραύση του μέσα στις αρπάγες της μηχανής εφέλκυσμού αλλά και προσδένεται καλύτερα μέσα σε αυτές. Χρησιμοποιήθηκε η μηχανή DMA για μετρήσεις εφέλκυσμό με την αρπαγή υμενίων. Στη δική μας περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν επιφανειακά τροποποιημένοι ΝΣΑ πολλαπλών τοιχιών.

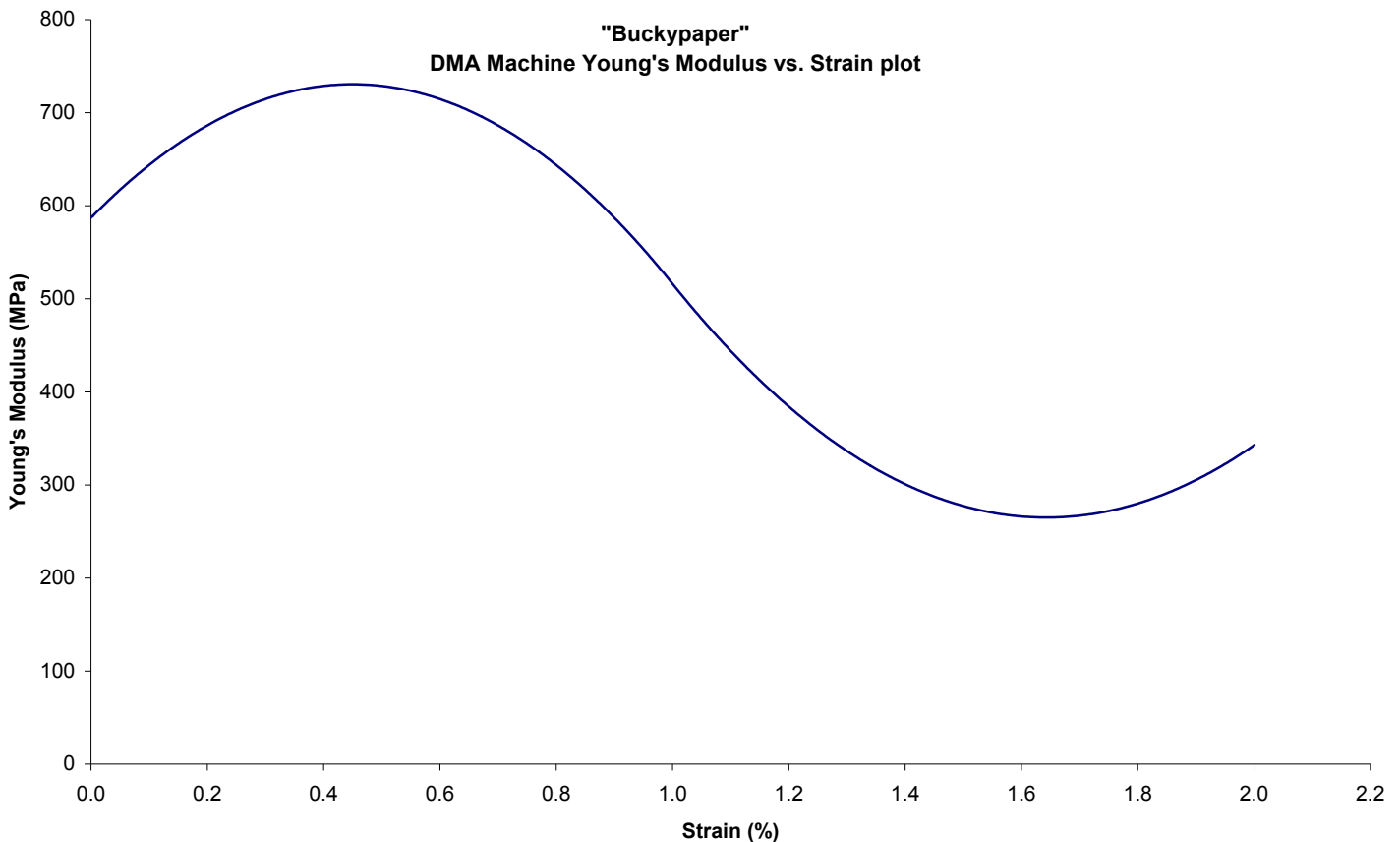
8.4 Αποτελέσματα Δοκιμών Εφέλκυσμού

Ένα τυπικό διάγραμμα που πήραμε από την μηχανή DMA φαίνεται στο διάγραμμα 8-1 που ακολουθεί.



Διάγραμμα 8-1. Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης “Buckypaper” από την DMA.

Καθώς η συμπεριφορά δεν είναι γραμμική, χρειάστηκε να γίνει το διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας – παραμόρφωσης, έτσι ώστε να προσδιοριστεί μέτρο ελαστικότητας. Αυτό έγινε με χρήση του υπολογιστικού πακέτου Matlab 6 R12 και με χρήση cubic splines. Από το διάγραμμα αυτό (Διάγραμμα 8-2), το μέτρο ελαστικότητας προσδιορίζεται περίπου στα 587MPa, για το συγκεκριμένο δείγμα (στο σημείο τομής του κάθετου άξονα).



Διάγραμμα 8-2. Διάγραμμα Μέτρου Ελαστικότητας – Παραμόρφωσης “Buckypaper”.

8.5 Αποτελέσματα Μετρήσεων Πορώδους

Οι μετρήσεις πορώδους που παρουσιάζονται είναι αποτέλεσμα της δουλειάς του δόκτορα Χ. Τσακίρογλου και της ομάδας του στο ΕΙΧΗΜΥΘ:

- Συνολικό πορώδες = 70.7 % v/v
- Διασωματιδιακό πορώδες (μακροπορώδες) = 30.5 %
- Ενδοσωματιδιακό πορώδες (μικροπορώδες) = 40.2 %
- Συνολικός όγκος πόρων = 2.976 cm³/g
- Ειδική επιφάνεια = 132 m²/g

Η πειραματική κατανομή μεγέθους πόρων προκύπτει από παραγωγή της καμπύλης είσδυσης $Hg(P_c = 4\gamma \cos \theta / D)$. Στη συνέχεια αυτή η κατανομή προσαρμόζεται (non-linear parameter estimation) με bimodal κατανομή f αποτελούμενη από δύο log-normal component distribution functions (f_1 & f_2):

$$f(D; \mu, \sigma) = cf_1(D; \mu_1, \sigma_1) + (1 - c)f_2(D; \mu_2, \sigma_2)$$

Εκτίμηση παραμέτρων έδωσε:

$$\mu = 29.47 \mu\text{m}$$

$$\sigma = 44.34 \mu\text{m}$$

όπου:

$$\mu_1 = 70.7 \mu\text{m}$$

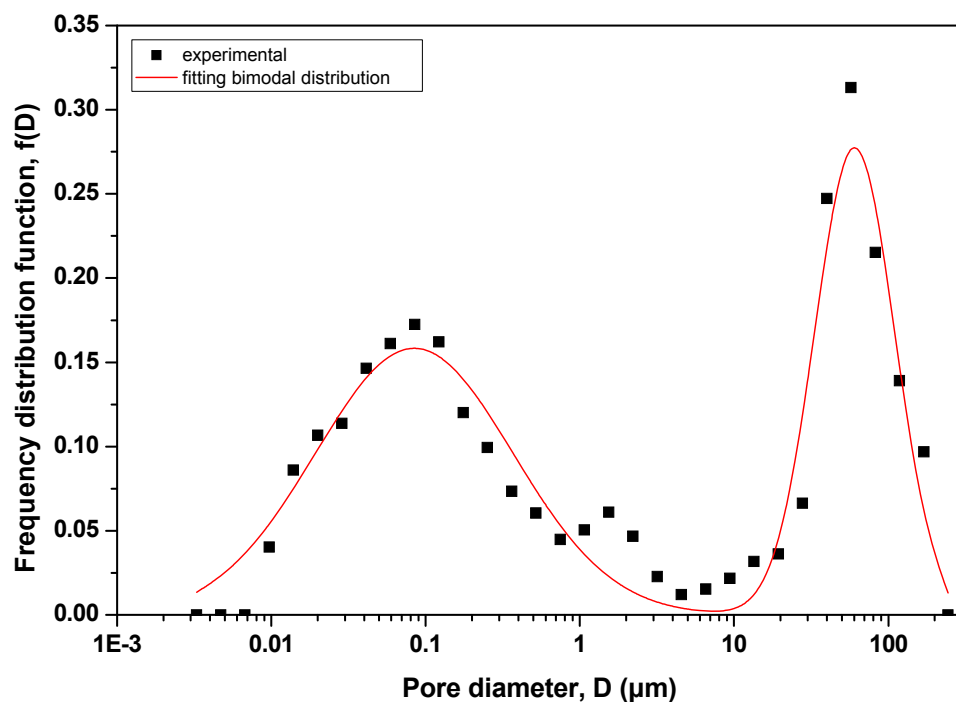
$$\sigma_1 = 42.8 \mu\text{m}$$

$$\mu_2 = 0.245 \mu\text{m}$$

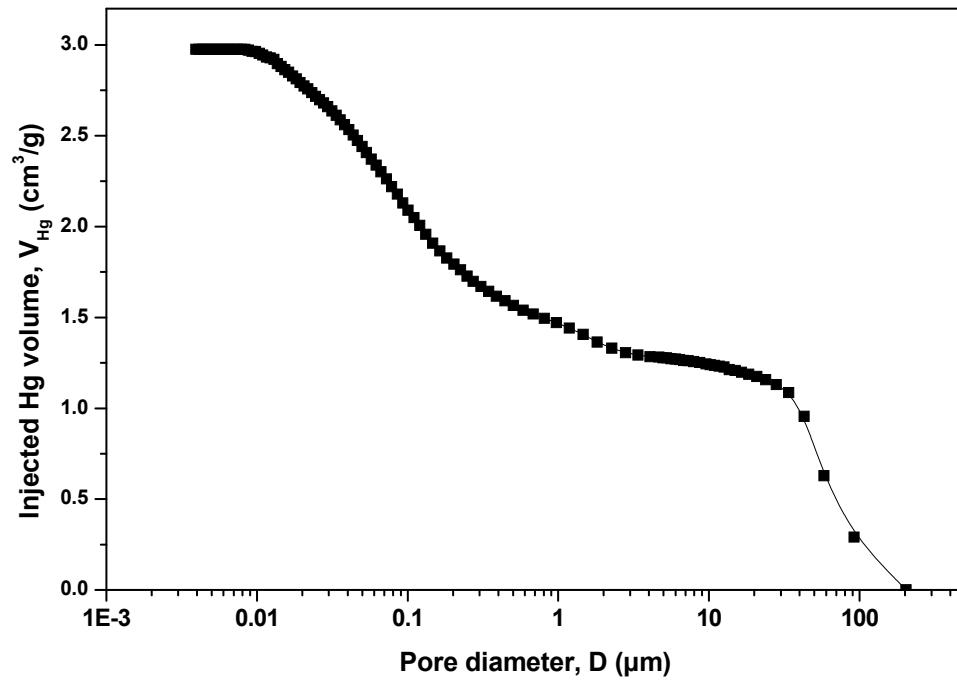
$$\sigma_2 = 0.667 \mu\text{m}$$

$$c = 0.415$$

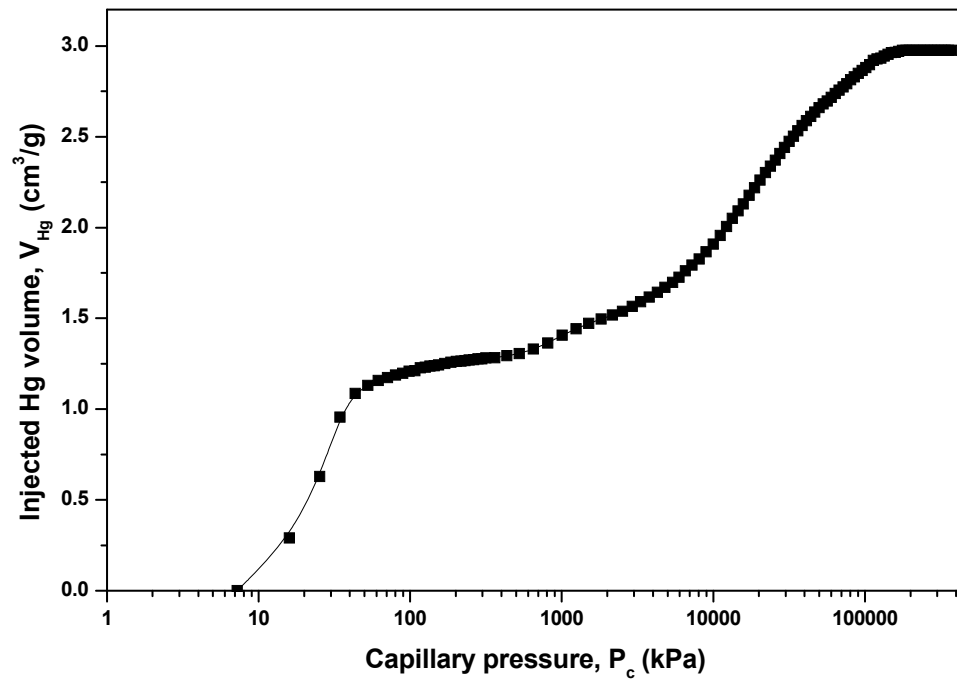
Τα αποτελέσματα συγκεντρώνονται στα παρακάτω διαγράμματα



Διάγραμμα 8-3. Frequency Distribution vs. Pore Diameter.



Διάγραμμα 8-4. Injected Hg Volume vs. Pore Diameter.



Διάγραμμα 8-5. Injected Hg Volume vs. Capillary Pressure.

Κεφάλαιο 9^ο

Μια Νέα Κατεύθυνση: Ινίδια Νανοσωληνων Μόνου Τοιχίου

Ως γνωστόν, δυο από τα πιο σημαντικά (αν όχι τα σημαντικότερα) προβλήματα στην χρήση και αξιοποίηση των νανοσωληνων άνθρακα σε πρακτικές εφαρμογές ως ενισχυτικά μέσα, είναι αφ' ενός η ευθυγράμμιση τους μέσα στη μήτρα – αφού συνήθως μιλάμε για νάνο-σύνθετα υλικά – και αφ' ετέρου γενικότερα ο χειρισμός τους, αφού οι διαστάσεις τους είναι στην κλίμακα των νανομέτρων, όπως εξ' άλλου υποδηλώνει και το όνομα τους.

Με νέες εξελίξεις στον τομέα της παραγωγής ινιδίων ΝΣΑ από ερευνητές, ανοίγεται ένα νέο παράθυρο προς τη υπερνίκηση των προβλημάτων αυτών.

Η αναζήτηση νέας κατεύθυνσης για την συνέχιση του πειραματικού κομματιού αυτής της διπλωματικής εργασίας μας οδήγησε στην κατεύθυνση ενός νέου τύπου ινιδίων ΝΣΑ-MT, με σκοπό την μέτρηση των μηχανικών τους ιδιοτήτων και πιο συγκεκριμένα, τον προσδιορισμό του μέτρου ελαστικότητας τους, με πείραμα εφελκυσμού.

Τα ινίδια αυτά κατασκευάστηκαν πρόσφατα από μια ομάδα ερευνητών στην Ελβετία και απεστάλησαν στο γραφείο του καθ. Κ. Γαλιώτη για να μετρηθούν οι μηχανικές τους ιδιότητες. Είναι πολλά υποσχόμενα και προκαλούν «συγκίνηση» όσο αφορά στις μηχανικές τους προοπτικές, αλλά αυτό θα γίνει πιο εμφανές παρακάτω. Βασισμένοι στην παρακάτω διαδικασία διηλεκτροφόρησης, παρήγαγαν ινίδια ΝΣΑ-MT.

9.1 Μονοδιάστατες Νανοδομές Άνθρακα

Πρόσφατα, αρκετά μεγάλη βαρύτητα έχει επικεντρωθεί στην έρευνα για την κατασκευή μονοδιάστατων (1Δ) νανοδομών συμπεριλαμβανόμενου και ΝΣΑ καθώς και ανόργανων νανοδοκών (nanorods). Αρκετές γενικές προσεγγίσεις, όπως η μετατροπή ατμού-υγρού-στερεού, έχουν αναπτυχθεί και οι οποίες είναι αρκετά ικανοποιητικές στην σταθεροποίηση ενός μεγάλου αριθμού υλικών με αξιοσημείωτο έλεγχο στην ομοιομορφία.

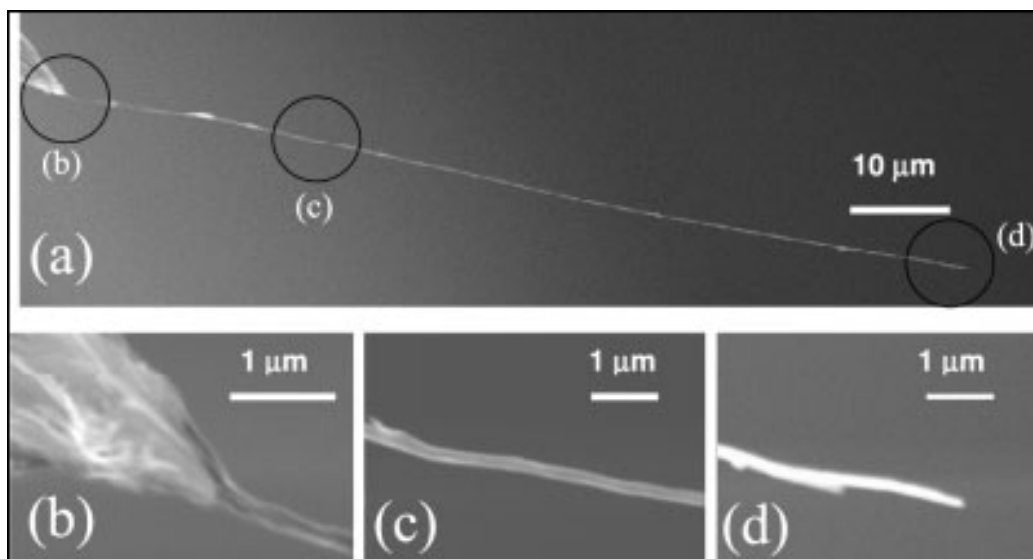
Η μοναδική γεωμετρία και οι καινοφανείς ιδιότητες των νανοϊνών, νανοςωλήνων και νανοδοκών, τους καθιστούν ελκυστικά υλικά κατασκευής για νέα πολυχρηστικά υλικά (multi-functional materials) και συσκευές. Πρόσφατα πειράματα έχουν αποδείξει τις δυνατότητες τους ως υψηλής ανάλυσης κεφαλές (probes) για μικροσκοπία, αγωγίμες ίνες, και υψηλών επιδόσεων υλικά ενίσχυσης σύνθετων υλικών.

9.2 Η Μέθοδος Σύνθεσης με Διηλεκτροφόρηση

Παρακάτω θα γίνει μια προσπάθεια να επεξηγηθεί η μέθοδος της διηλεκτροφόρησης ως τρόπος χειρισμού, ευθυγράμμισης και σύστασης 1D νανοδομών με χρήση εναλλασσόμενου (AC) ηλεκτρικού πεδίου.

Νανοςωλήνες άνθρακα διασπαρμένοι σε νερό, σχηματίζουν μικρό-ηλεκτρόδια (micro-electrodes) και ινίδια υπό-μικρομετρικής (sub-micrometer) διαμέτρου με μεταβλητό μήκος από περίπου 1 μm μέχρι και πάνω από 5cm. Οι ΝΣΑ μέσα στο ινίδιο συγκρατούνται από δυνάμεις van der Waals και είναι ευθυγραμμισμένοι κατά μήκος του ινιδίου. Η μέθοδος αυτή επιτρέπει λεπτό έλεγχο του μήκους των ινιδίων και είναι ικανή για παραγωγή πολλαπλών ινιδίων από την ίδια πηγή-διάλυμα.

Φωτογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (Scanning Electron Microscope – SEM) μοναδικού ινιδίου ΝΣΑ-MT, το οποίο «τραβιέται» από διάλυμα φαίνεται παρακάτω στο Σχήμα 9-1. Το συγκεκριμένο ινίδιο έχει μήκος $\sim 100\mu\text{m}$ και διάμετρο $\sim 200\text{nm}$. Το ένα άκρο του είναι προσδεμένο στην κορυφή ακίδας από βολφράμιο (Tungsten – W).



Σχήμα 9-1. Φωτογραφίες SEM ενός ινιδίου ΝΣΑ-MT: (a) γενική μορφολογία, (b) η διεπιφάνεια ινιδίου – ακίδας W, (c) μέσο τμήμα του ινιδίου, και (d) το ελεύθερο άκρο του ινιδίου. Η διάμετρος του ινιδίου φαίνεται ομοιόμορφη κατά το μήκος του και το ελεύθερο άκρο του αποτελείται μόνο από ένα δεμάτι ΝΣΑ-MT. Το συγκεκριμένο διάλειμμα περιείχε 0,01gr/lit ΝΣΑ-MT και το ινίδιο ελκόταν με ρυθμό $\sim 100\mu\text{m}/\text{min}$.

Ενδεδεχής παρατήρηση καταδεικνύει ότι στη διεπιφάνεια δεμάτια ΝΣΑ-MT προσκολλήθηκαν στην επιφάνεια της ακίδας W και συσπειρώθηκαν σε ένα λεπτό ινίδιο αποτελούμενο μόνο από μερικά δεμάτια ΝΣΑ-MT σε πάχος, τα οποία είναι απόλυτα ευθυγραμμισμένα κατά το μήκος τους (βλ. Σχήμα 7-1b). Η μορφολογία δείχνει πως τα δεμάτια ΝΣΑ-MT είναι ευθυγραμμισμένα κατά τον επιμήκη άξονα του ινιδίου και κατά την διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου. Εκτός από μερικά μόνο σημεία σε όλο το μήκος του ινιδίου, αυτό είναι πλήρως απαλλαγμένο από νανοσωματίδια, άμορφο άνθρακα και άλλες ακαθαρσίες, που είναι παρούσες ακόμα και σε εξευγενισμένους ΝΣΑ-MT.

Η διάμετρος του ινιδίου εξαρτάται από αρκετές μεταβλητές, όπως ο ρυθμός έλξης του από το διάλειμμα, τη διαβάθμιση (gradient) του ηλεκτρικού πεδίου, την αιχμηρότητα της ακίδας από W και την πυκνότητα του διαλύματος σε ΝΣΑ. Το μήκος του ινιδίου εξαρτάται από την απόσταση που διανύει η ακίδα W. «Κλείσιμο» του ηλεκτρικού πεδίου ή κίνηση της ακίδας W με μεγαλύτερη ταχύτητα από τον ρυθμό εναπόθεσης των ΝΣΑ, σταματά το σχηματισμό του ινιδίου.

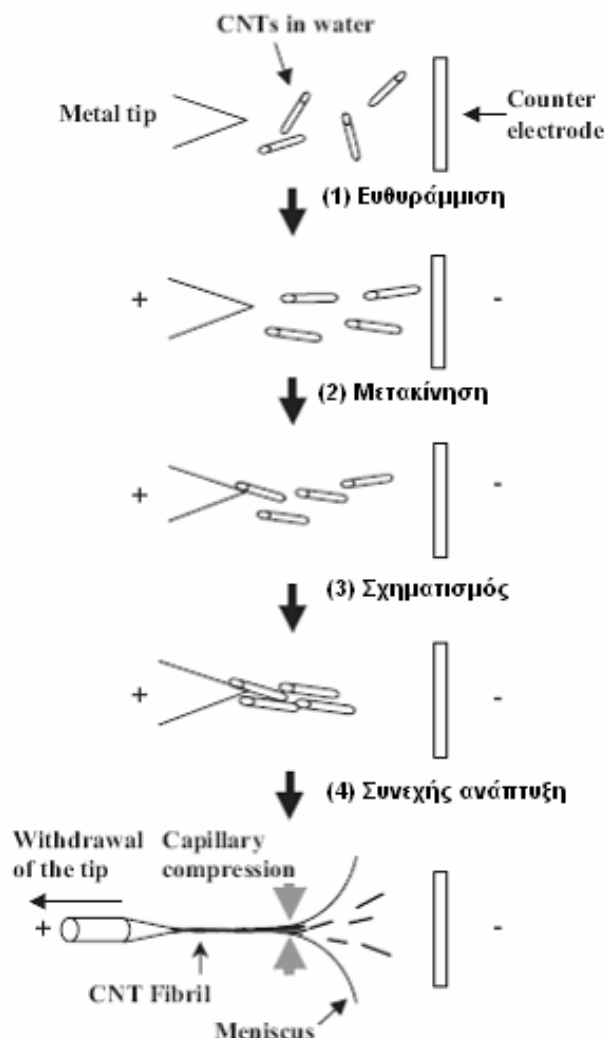
Η συγκεκριμένη μέθοδος σχηματισμού ινιδίων έχει εφαρμοστεί και σε άλλες 1Δ νανοδομές καθώς και σε ΝΣΑ-ΠΤ. Η μορφολογία ινιδίων ΝΣΑ-ΠΤ είναι κάπως διαφορετική από αυτή αντίστοιχων ινιδίων από ΝΣΑ-MT και έτσι προεξοχές ΝΣΑ-ΠΤ από την επιφάνεια του ινιδίου είναι κοινό φαινόμενο. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι οι ΝΣΑ-ΠΤ είναι λιγότερο εύκαμπτοι από τους ΝΣΑ-MT και επίσης αρκετές φορές φέρουν μόνιμες στρεβλώσεις (kinks).

Ο ελεγχόμενος σχηματισμός ινιδίων από ΝΣΑ που περιγράφεται εδώ, προκύπτει άμεσα από την αλληλεπίδραση των πολικών μορίων των ΝΣΑ και το εφαρμοζόμενο εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Μια πρόταση του μηχανισμού πίσω από τον σχηματισμό των εν λόγω ινιδίων φαίνεται στο Σχήμα 9-2 που ακολουθεί.

Καθώς ένα AC πεδίο εφαρμόζεται, οι πολωμένοι ΝΣΑ στο υδατικό διάλυμα ευθυγραμμίζονται αρχικά κατά μήκος του πεδίου εξ' αιτίας της διπολικής ροπής που εφαρμόζεται πάνω τους (βλ. βήμα 1, Σχήμα 9-2). Αυτό είναι ένα καλώς τεκμηριωμένο φαινόμενο για πολικά νανοσωματίδια και που πρόσφατα αποδείχθηκε και για ΝΣΑ με χρήση ασύμμετρου AC ηλεκτρικού πεδίου. Μια εκτίμηση των διπολικής ροπής που δρα πάνω σε κάθε ΝΣΑ δίνει μια τιμή της τάξης των $4 \times 10^{-19} \text{ N m}$, τιμή η οποία δικαιολογεί επαρκή δύναμη στα άκρα του ΝΣΑ δυο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την βαρυτική έλξη που δέχεται.

Υπό ασύμμετρο ανομοιογενές πεδίο και με προσεκτικά επιλεγμένη συχνότητα εναλλαγής του AC πεδίου και διηλεκτρικής σταθεράς του μέσου, οι ευθυγραμμισμένοι ΝΣΑ οδηγούνται από τη διαβάθμιση του πεδίου προς το υψηλό πεδίο στην περιοχή της ακίδας W (βλ. βήμα 2, Σχήμα 9-2). Η πρώτη ομάδα ΝΣΑ που έφτασε στην ακίδα W, προσκολλήθηκε στην κορυφή της και έγινε η νέα εξώτερη επιφάνεια του ηλεκτροδίου όπου ο επόμενος ΝΣΑ μπορεί να προσκολληθεί. Με συνεχή μετακίνηση και προσκόλληση ΝΣΑ η δομή μεγαλώνει κατά μήκος της γραμμής του πεδίου προς το ηλεκτρόδιο (counter-electrode) (βλ. βήμα 3, Σχήμα 9-2).

Με βαθμιαία απόσυρση της ακίδας από W από το διάλυμα έτσι ώστε μόνο το ινίδιο ΝΣΑ να είναι σε επαφή με την επιφάνεια του διαλύματος, η μετακίνηση και η ανάπτυξη περιορίζεται εντός του μηνίσκου του υγρού που σχηματίζεται, κάτι που εξασφαλίζει ότι το ινίδιο που αναπτύσσεται έχει μικρή και ομοιογενή διάμετρο (βλ. βήμα 4, Σχήμα 9-2).



Σχήμα 9-2. Πρόταση του μηχανισμού σχηματισμού των ινιδίων ΝΣΑ, υπό ασύμμετρο AC πεδίο.

Βήμα (1): οι ΝΣΑ διασπαρμένοι σε ρευστό μέσο, αρχικά ευθυγραμμίζονται κατά μήκος του πεδίου που εφαρμόζεται εξ' αιτίας της πολωσιμότητάς τους.

Βήμα (2): υπό κατάλληλη συχνότητα AC και το κατάλληλο μέσο, οι ΝΣΑ «μεταναστεύουν» προ της υψηλής περιοχής του πεδίου.

Βήμα (3): το ινίδιο αρχίζει να σχηματίζεται στην ακίδα W και μεγαλώνει προς το αντίθετο ηλεκτρόδιο.

Βήμα (4): η ακίδα W σταδιακά αποσύρεται από το υγρό έτσι ώστε μόνο το ινίδιο ΝΣΑ να βρίσκεται σε επαφή με αυτό. Η τριχοειδής πίεση στον μηνίσκο επί του ινιδίου βελτιώνει την ευθυγράμμιση των ΝΣΑ, την ομοιομορφία και την «συγκόλληση» του ινιδίου.

Η ευθυγράμμιση των ΝΣΑ στα ινίδια, το υψηλό ποσοστό προσκόλλησης τους και η γενική ομοιομορφία που παρατηρείται είναι πολύ πιθανό να επαυξάνεται από την τριχοειδή πίεση (capillary pressure) της διεπιφάνειας του νερού γύρω από το ινίδιο καθώς αυτό τραβιέται. Επίσης εκτιμάται πως οι πολύ υψηλές, για την κλίμακα μήκους που συζητάμε, τριχοειδείς πιέσεις (της τάξης των $3 \times 10^{-7} \text{N}$), μπορούν να εφαρμόζονται σε κακοευθυγραμμισμένους ΝΣΑ που προεξέχουν από την επιφάνεια του υγρού, και να τους επαναφέρουν στην τάξη.

Εξ' αιτίας της διαφοράς στην πολωσιμότητα των διαφόρων υλικών είναι δυνατό να επιλεγεί κατάλληλη συχνότητα AC και μέσο με κατάλληλη διηλεκτρική σταθερά, έτσι ώστε να επιτευχθεί επιλεκτική απόθεση. Για παράδειγμα, είναι δυνατό να επιλεγεί κατάλληλη συχνότητα εναλλασσόμενου πεδίου, τέτοια ώστε οι ΝΣΑ να έλκονται προς την περιοχή υψηλού πεδίου ενώ οι ακαθαρσίες να μένουν πίσω. Η πολύ υψηλή καθαρότητα των ινιδίων που παράγονται από αυτή τη διαδικασία είναι πολύ πιθανό να οφείλεται σε αυτό το λόγο.

9.3 Πλεονεκτήματα και Προοπτικές

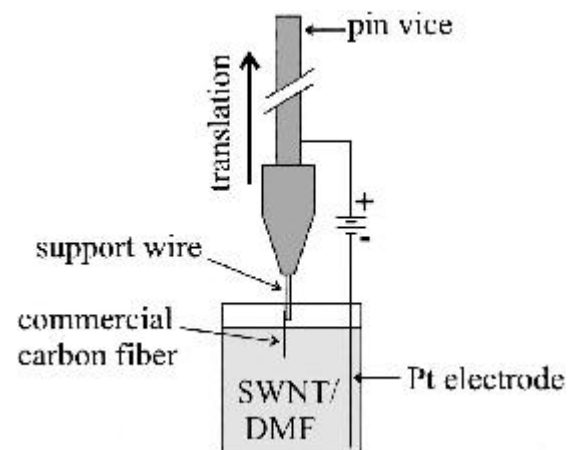
Δεν υπάρχει ενδογενές όριο στο μήκος του παραγόμενου ινιδίου. Έχουν παραχθεί ινίδια διαμέτρου κάτω από $1 \mu\text{m}$ και μήκους μόλις $2\text{-}3 \mu\text{m}$. Με καλύτερο έλεγχο της ταχύτητας απόσυρσης της ακίδας W και της σύστασης του διαλύματος, είναι πιθανό πως μέχρι και ένας μόνο ΝΣΑ να μπορεί να εναποτεθεί. Τα κοντύτερα ινίδια (μήκους μικρότερου των $50 \mu\text{m}$), εμφανίζουν εξαιρετικά υψηλή ακαμψία και έχουν χρησιμοποιηθεί για ακίδες STM μεταλλικών δειγμάτων. Επίσης εξ' αιτίας της μικρής διαμέτρου και του μεγάλου λόγου διαστάσεων (aspect ratio), είναι δυνατό να αυξήσουν την ανάλυση των οργάνων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας περισσότερο από τις υπάρχουσες κεφαλές STM. Στον αντίποδα, έχουν παραχθεί ινίδια ΝΣΑ με μήκος μεγαλύτερο από 5cm . Τα ινίδια αυτά είναι εύκαμπτα και μπορούν να λυγίσουν σε μεγάλες γωνίες, χωρίς να θραύονται, κάτι που επιδεικνύει το ισχυρό δέσιμο μεταξύ των ΝΣΑ με δυνάμεις van der Waals, μέσα στο ινίδιο. Η τεχνική αυτή επιτρέπει επίσης την παράλληλη επεξεργασία πολλών ινιδίων ταυτόχρονα.

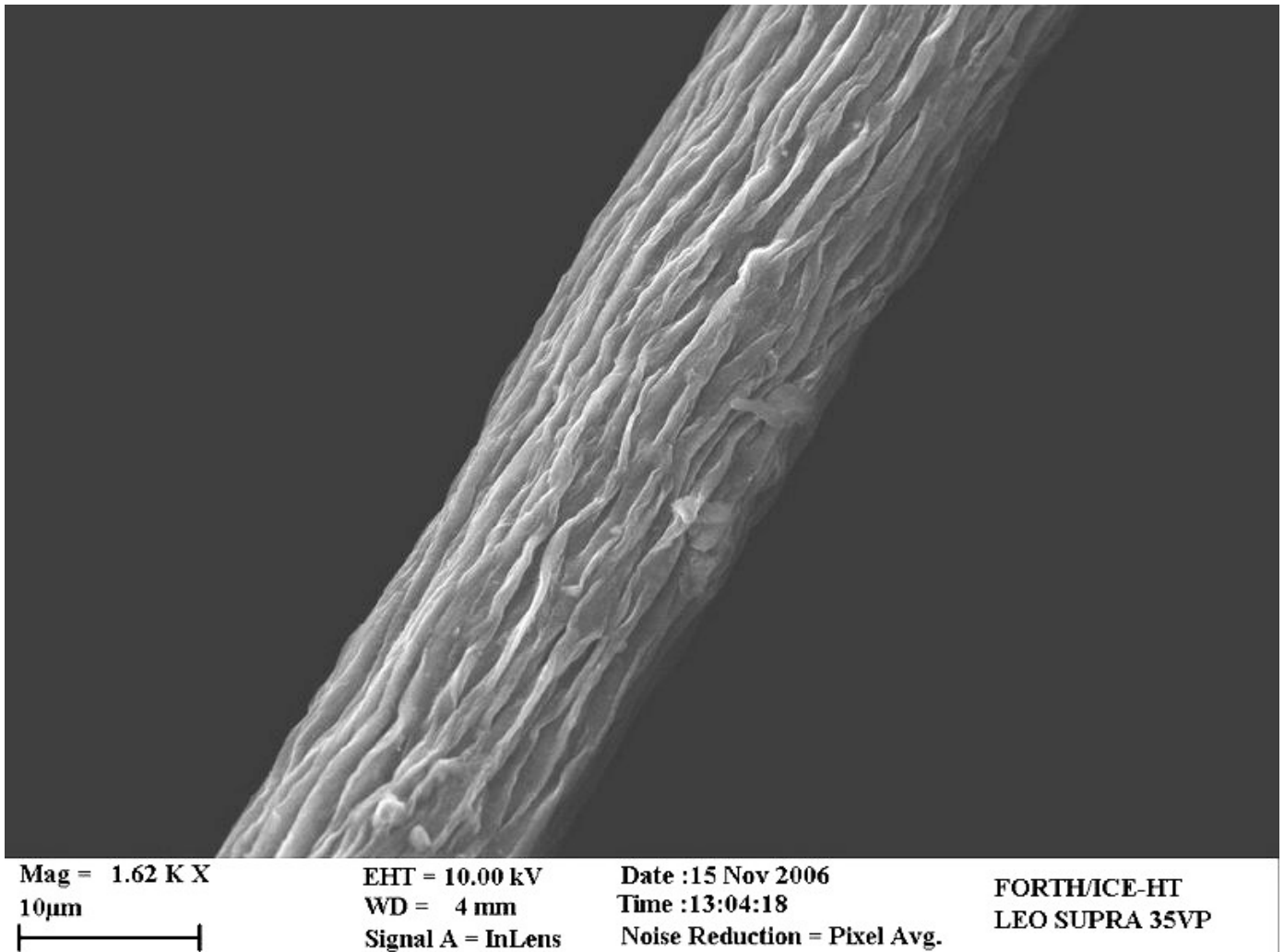
Η τεχνική της διηλεκτροφόρησης που περιγράφηκε εδώ είναι μια ευμετάβλητη μέθοδος για την ελεγχόμενη κατασκευή ξεχωριστών νανοδομών σε χρηστικές μορφές. Έχει ιδιαίτερα πλεονεκτήματα και αρκετά μοναδικά χαρακτηριστικά. Επιτρέπει το λεπτό χειρισμό του μήκους και της διαμέτρου των ινιδίων, την δυνατότητα για επιλεκτική εναπόθεση, καθώς και την επιλογή παράλληλης επεξεργασίας. Συγκρινόμενα με τα ινίδια ευθυγραμμισμένων ΝΣΑ που κατασκευάζονται με DC ηλεκτροφορητική εναπόθεση (electrophoretic deposition), τα ινίδια που κατασκευάζονται με αυτή τη μέθοδο έχουν σημαντικά μικρότερη διάμετρο. Με την χρήση ασύμμετρου AC πεδίου για τον χειρισμό των πολικών μορίων ΝΣΑ, τα ινίδια σχηματίζονται χωρίς τη χρήση χημικών ουσιών για ενίσχυση της πόλωσης (chemical chargers), κάτι που είναι σημαντικό για την διατήρηση των θαυμαστών ενδογενών ιδιοτήτων των ΝΣΑ.

Επιπροσθέτως, όσο αφορά τις μηχανικές ιδιότητες τους, το γεγονός ότι πρόκειται για πολύ καλά ευθυγραμμισμένα δεμάτια ΝΣΑ-MT, δίνει την ελπίδα για πολύ υψηλά μέτρα ελαστικότητας και αντοχής, που ίσως να πλησιάζουν και το θεωρητικό 1TPa. Ωστόσο, σε αυτή την ιδέα, μπορεί κάποιος να αντιπαραθέσει το γεγονός πως καθώς οι ΝΣΑ στο ινίδιο δεν είναι χημικά συνδεδεμένοι μεταξύ τους με ισχυρούς δεσμούς (όπως οι ομοιοπολικοί), αλλά συγκρατούνται μόνο με δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης (van der Waals), μπορεί απλά να ολισθαίνουν μεταξύ τους χωρίς να προβάλλουν ιδιαίτερη αντίσταση και συνεπώς να έχουν χαμηλό (διατμητικό πλέον) μέτρο ελαστικότητας. Κάποιες από αυτές τις ανησυχίες βρήκαν απάντηση με τα πειράματα που διεξάγομε και παρουσιάζονται στο επόμενο κεφάλαιο.

9.4 DC Παραλλαγή

Τα ινίδια προσανατολισμένων ΝΣΑ-MT, που εστάλησαν από την Ελβετία, παρήχθησαν με μια παραλλαγή-απλοποίηση της παραπάνω διαδικασίας. Σχηματίστηκαν από υψηλής καθαρότητας ΝΣΑ-MT κατασκευασμένους με τη μέθοδο laser-vaporization (i.e. Laser-ablation, βλ. κεφ. 2.3, σελ.21) και διασπαρμένους με υπέρηχους (ultra-sonication) σε N,N-dimethylformamide (DMF). Η συγκέντρωση ήταν της τάξης του 0,01mg/ml. Ως ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε μια εμπορικά διαθέσιμη ίνα άνθρακα (μη-τροποποιημένη, με υψηλό ποσοστό γραφίτη, διαμέτρου 8μm), περίπου 12mm σε μήκος, προσκολλημένη με αγωγίμη κολλά ασημιού σε ένα καλώδιο διαμέτρου 0.5mm και μήκους 10mm. Το καλώδιο στερεώθηκε σε κατάλληλο σύστημα με τη δυνατότητα ανάσχυσης της ίνας άνθρακα από το διάλυμα των ΝΣΑ, με ηλεκτρικό μοτέρ. DC ηλεκτρική τάση εφαρμόστηκε ανάμεσα στην ίνα άνθρακα και το διάλυμα, με την ίνα άνθρακα να δρα ως θετικό ηλεκτρόδιο ενώ ως αρνητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε πλάκα πλατίνας εμβαπτισμένη στο διάλυμα ΝΣΑ. Παράλληλα η διάταξη ανάσχυσης κρατήθηκε ηλεκτρικά μονωμένη. Με την εφαρμογή της τάσης, ένα κυλινδρικό συμμετρικό σύννεφο ΝΣΑ σχηματίζεται με την πάροδο του χρόνου γύρω από την ίνα. Μετά τον σχηματισμό του σύννεφου (10-30 λεπτά μετά την εφαρμογή της τάσης), η ίνα ανασύρεται σιγά-σιγά, με το μοτέρ να προσφέρει ομαλή κίνηση και σταθερή ταχύτητα. Καθώς η ίνα ανασύρεται από το διάλυμα, έχει προσκολλημένη πάνω της άλλη μια ίνα, η οποία σχηματίζεται αυθόρμητα από το διάλυμα των ΝΣΑ-MT (το εν λόγω ινίδιο). Το μήκος του ινιδίου περιορίζεται μόνο από το εύρος κίνησης της διάταξης ανάσχυσης.



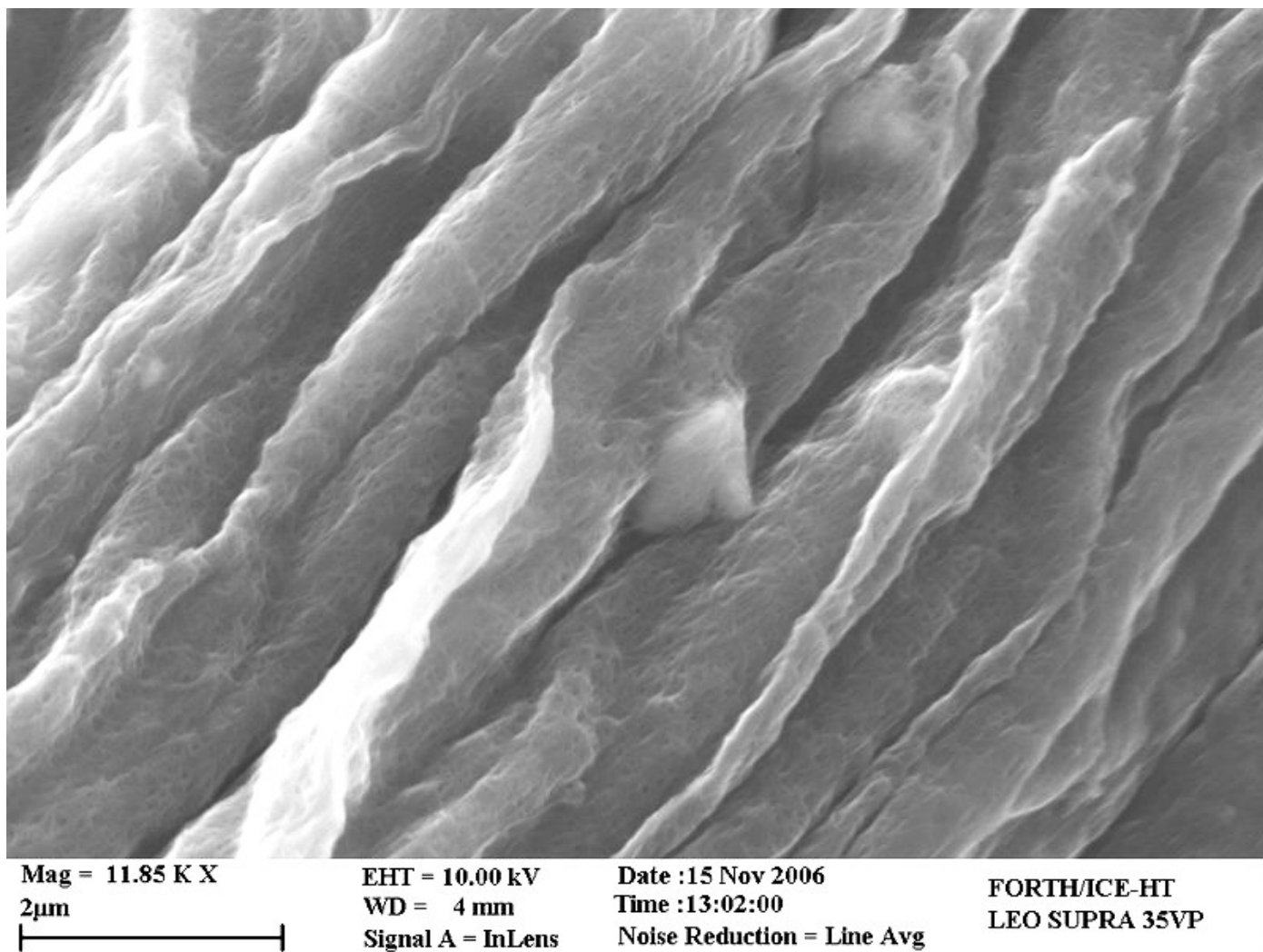


Σχήμα 9-3. Φωτογραφία ινιδίου ΝΣΑ-ΜΤ από το SEM του ΕΙΧΗΜΥΘ. Φαίνεται η υψηλή ομοιομορφία του και η άριστη ευθυγράμμιση των δεματίων ΝΣΑ.

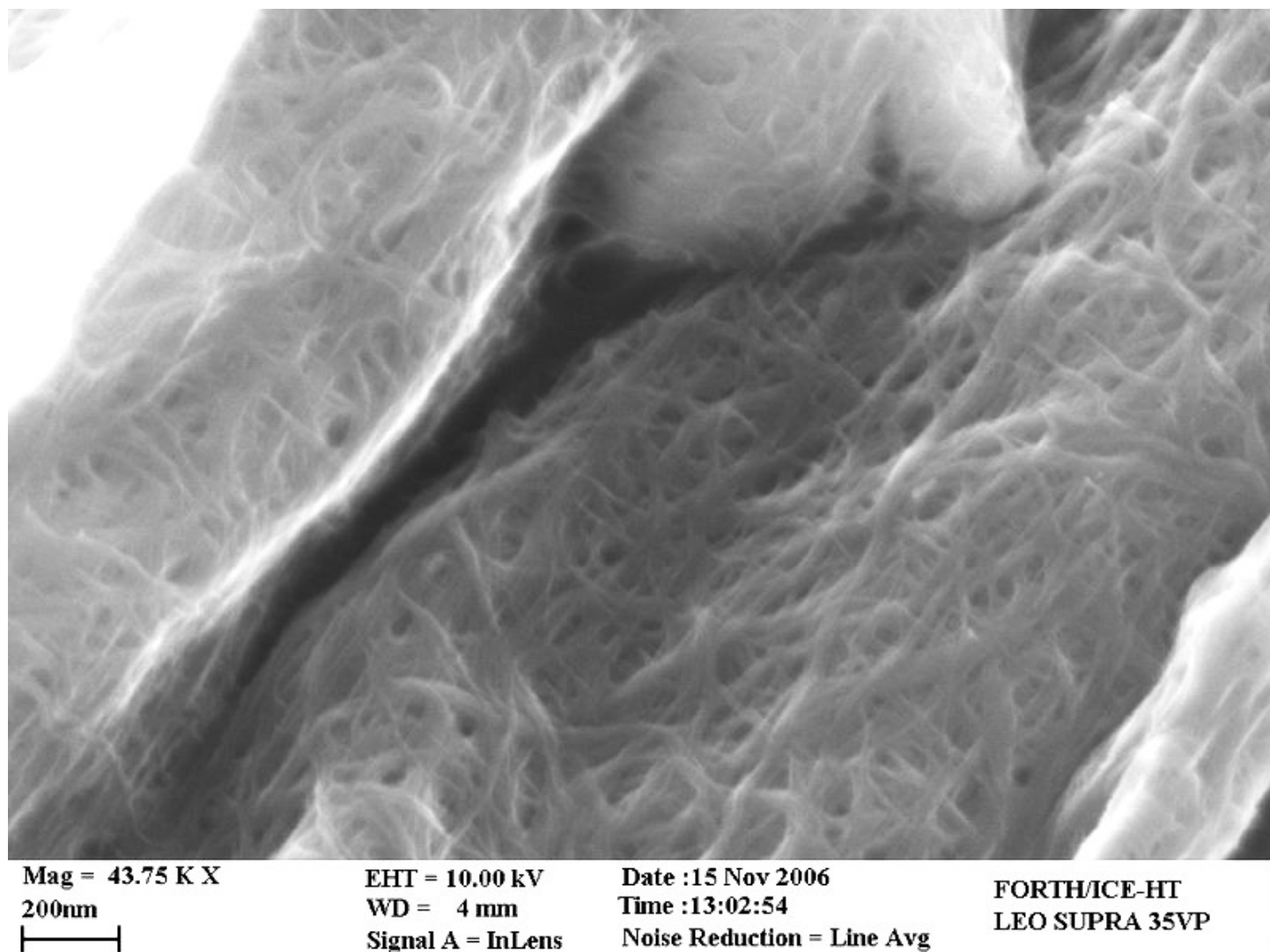
Κεφάλαιο 10^ο

Μετρήσεις σε Ινίδια Νανοςωλήνων Άνθρακα Μονού Τοιχίου

Μετά την επιτυχία της μεθόδου μετρήσεων στην DMA για ίνες άνθρακα και Kevlar[®], ήρθε η ώρα για μετρήσεις στα ινίδια νανοςωλήνων άνθρακα μονού τοιχίου (NΣΑ-MT) που είχαν απομείνει. Η διάμετρος των ινιδίων που υποβλήθηκαν σε εφελκυσμό είναι ~14μm, κατά τα λεγόμενα των ερευνητών που μας τα έστειλαν. Έτσι, προετοιμάστηκαν 3 δοκίμια ινιδίων, χωρίς να έχουν εμποτιστεί με ρητίνη (ξηρά ινίδια). Αυτά υποβλήθηκαν σε εφελκυσμό με τον ίδιο τρόπο όπως και οι προηγούμενες ίνες, με μόνη διαφορά την ταχύτητα εφελκυσμού, η οποία αποφασίστηκε να μειωθεί κατά μια τάξη μεγέθους στα 20μm/min (η αντίστοιχη τιμή του ρυθμού παραμόρφωσης είναι $3,334 \times 10^{-5}$ Hz).



Σχήμα 10-1. Φωτογραφία SEM ινιδίου ΝΣΑ-MT. Διακρίνεται η μικροδομή των δεματιών των ΝΣΑ.



Σχήμα 10-2. Φωτογραφία SEM ινιδίου ΝΣΑ-MT, σε ακόμα μεγαλύτερη μεγέθυνση. Διακρίνονται οι ξεχωριστοί ΝΣΑ.

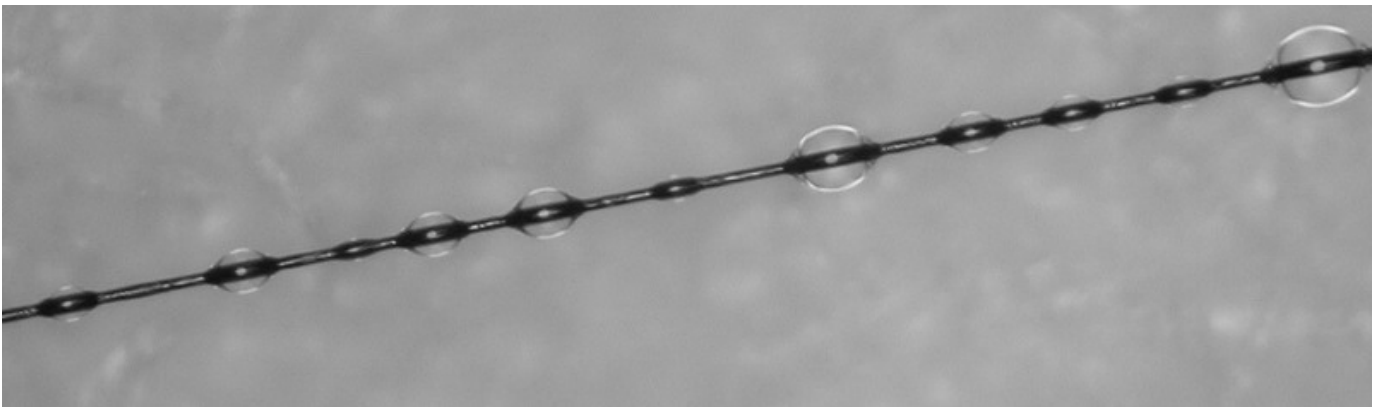
Παρά τις υψηλές προσδοκίες, δεν κατέστη δυνατό να γίνει μέτρηση σε κάποιο από τα δοκίμια, κάτι που, εν μέρει, οφείλεται στον πολύ περιορισμένο αριθμό τους. Επιπλέον, τα συγκεκριμένα ινίδια αποδείχθηκαν πολύ δύστροπα στον χειρισμό, καθώς είναι πολύ εύθραυστα και δίνουν την εντύπωση της όχι-καλής συνοχής μεταξύ των δεματίων ΝΣΑ που τα αποτελούν. Το σημείο αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, καθώς μας δίνει μια πρώτη ιδέα για την συμπεριφορά τους. Ένα ενδεχόμενο είναι ότι τα δεμάτια ΝΣΑ, απλά γλιστρούν το ένα πάνω στο άλλο, μη μπορώντας να μεταφέρουν φορτία αποτελεσματικά μεταξύ τους, εξ' αιτίας των περιορισμένης ισχύος ηλεκτροστατικών δυνάμεων van der Waals που τα συνδέουν. Έτσι, ενώ φαίνεται ότι αντιμετωπίζεται το πρόβλημα της ευθυγράμμισης των ΝΣΑ (εκ κατασκευής), ωστόσο παραμένει το πρόβλημα της αποτελεσματικής μεταφοράς φορτίων μεταξύ τους. Με άλλα λόγια, οι μηχανικές ιδιότητες των ινιδίων ΝΣΑ, περιορίζονται από το μικρό διατμητικό μέτρο ελαστικότητας.

Το πρόβλημα αυτό μας οδήγησε στην αναζήτηση ενός τρόπου μεταφοράς των τάσεων μεταξύ των δεματιών των ΝΣΑ. Η πιο απλή και λογική λύση ήταν η εμφάνιση ενός ινιδίου σε ρητίνη, με σκοπό την δημιουργία ενός μονό-ινου δοκιμίου “dog-bone”. Κάτι τέτοιο όμως κρίθηκε μη ικανοποιητικό, καθώς η ενίσχυση που θα προσέφερε ένα μόνο ινίδιο σε ένα τέτοιου είδους δοκίμιο τεστ, θα ήταν μικρή και επίσης, θα ήταν πολύ δύσκολος ο προσδιορισμός του λόγου όγκου (volume fraction) ενισχυτικής φάσης – μήτρας.

Συνεπώς αποφασίσθηκε να γίνει μια δόκιμη κατασκευής «βελόνας» (fibril tow) ινιδίου ΝΣΑ, το οποίο στην ουσία είναι ένα μονό-ινο δοκίμιο με πολύ υψηλό volume fraction (λίγη ρητίνη και πολύ ίνα). Το ποσοστό μπορεί να φτάνει και το 80% κατ’όγκο σε ΝΣΑ. Η ιδέα πίσω από αυτή τη βελόνα, είναι η κατασκευή ενός κυλίνδρου ρητίνης που στο κέντρο του θα περιείχε το ινίδιο. Η διάμετρος θα ήταν καλό να είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το ινίδιο, δηλαδή μέχρι 50μm ή και μικρότερη, και ο σκοπός είναι η διαπότιση του ινιδίου με ρητίνη και συνεπώς την διασύνδεση των δεματιών ΝΣΑ-MT μεταξύ τους. Με της διατήρηση υψηλού λόγου όγκου, είναι δυνατή η καλύτερη εκμετάλλευση της ενίσχυσης από το ινίδιο, σε αυτό το, στην ουσία, σύνθετο υλικό.

Ο πιο απλός τρόπος κατασκευής ήταν η εμφάνιση του ινιδίου σε ρητίνη πριν τον πολυμερισμό της, έτσι ώστε να διαβρέχει το ινίδιο πλήρως. Στη συνέχεια το «κρέμασμα» της ίνας ώστε να φύγει η περίσσια ρητίνης και να μείνει πάνω στο ινίδιο μόνο ένα λεπτό φιλμ ρητίνης, το οποίο θα σχηματίζει τον κύλινδρο που περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Το επόμενο βήμα είναι ο πολυμερισμός της ρητίνης – το «ψήσιμο», δηλαδή, του σύνθετου υλικού σε φούρνο.

Μετά από μια σύντομη σειρά δοκίμων πάνω σε ίνες άνθρακα της ανωτέρω διαδικασίας, αποδείχθηκε πως στην πραγματικότητα είναι δύσκολο να σχηματισθεί ομοιόμορφος κύλινδρος γύρω από την ίνα, αλλά αυτό που παρατηρείται, είναι η δημιουργία μικροσκοπικών σταγόνων ρητίνης πάνω στην ίνα. Κάτι που μοιάζει πολύ με ένα «κολιέ με χάντρες» (“string of beads”), που δεν είναι εμφανείς με γυμνό μάτι, παρά μόνο κάτω από το μικροσκόπιο.



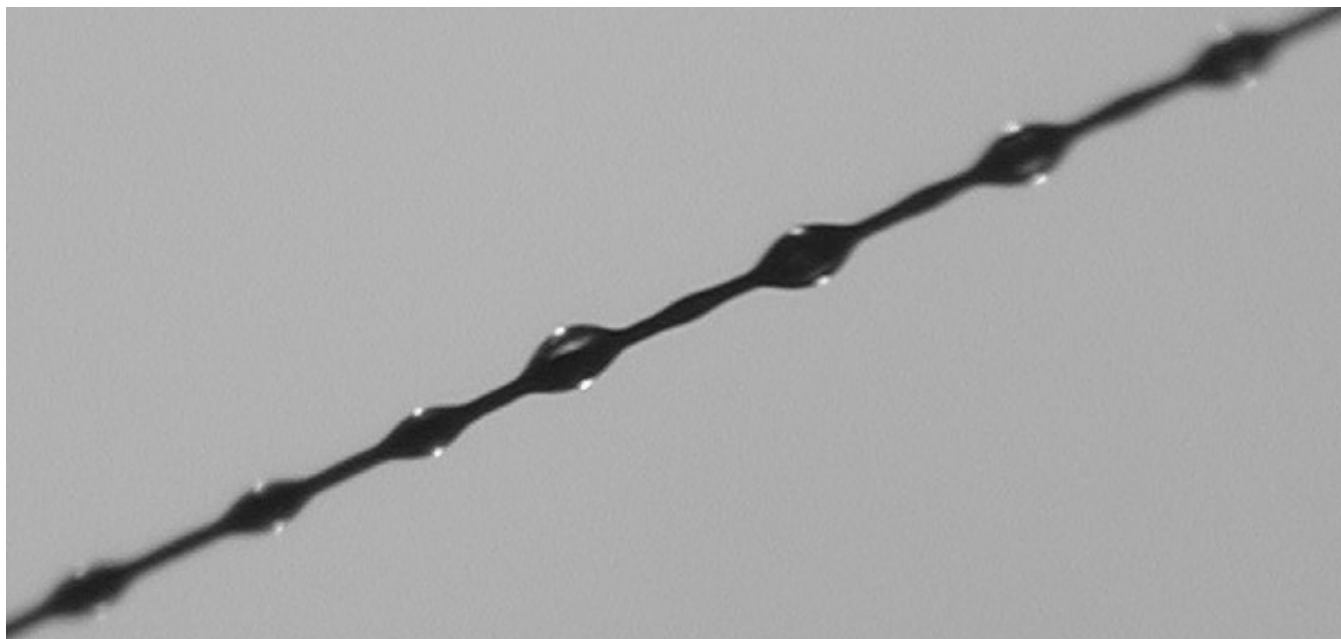
Σχήμα 10-3. Φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου ίνας άνθρακα που έχει εμφαντιστεί σε ρητίνη. Διακρίνονται οι σταγόνες ρητίνης που δικαιολογούν τον χαρακτηρισμό «κολιέ με χάντρες».

Η ρητίνη που χρησιμοποιήθηκε για το πείραμα αυτό ήταν η EPIKOTE™ RESIN 828LVEL. Μια ρητίνη δυο συστατικών, μέσης ρευστότητας, που παράγεται από διφαινόλη-Α. Τα χαρακτηριστικά της παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 10-1. Ιδιότητες της ρητίνης EPIKOTE™ 828LVEL.

Sales specification			
Property	Test method	Unit	Value
Epoxy group content	SMS 2026	mmol/kg	5340 - 5500
(Epoxy molar mass*		g	182 – 187)
Viscosity at 25°C	ASTM D445	Pa.s**	10.0 – 12.0
Colour	ASTM D1209	Pt-Co	100 max
Hydrolysable chlorine	SMS 2739	mg/kg	200 max
Total chlorine	SMS 2873	mg/kg	800 - 1800
* no. of grams of resin containing 1g-equivalent of epoxide. (Weight per equivalent, WPE, is an alternative term). ** 1 Pa.s = 10 poise			
Typical properties			
Property	Test method	Unit	Value
Density at 25°C	ASTM D4052	kg/L	1.16
Flash point (PMCC)	ASTM D93	°C	>150

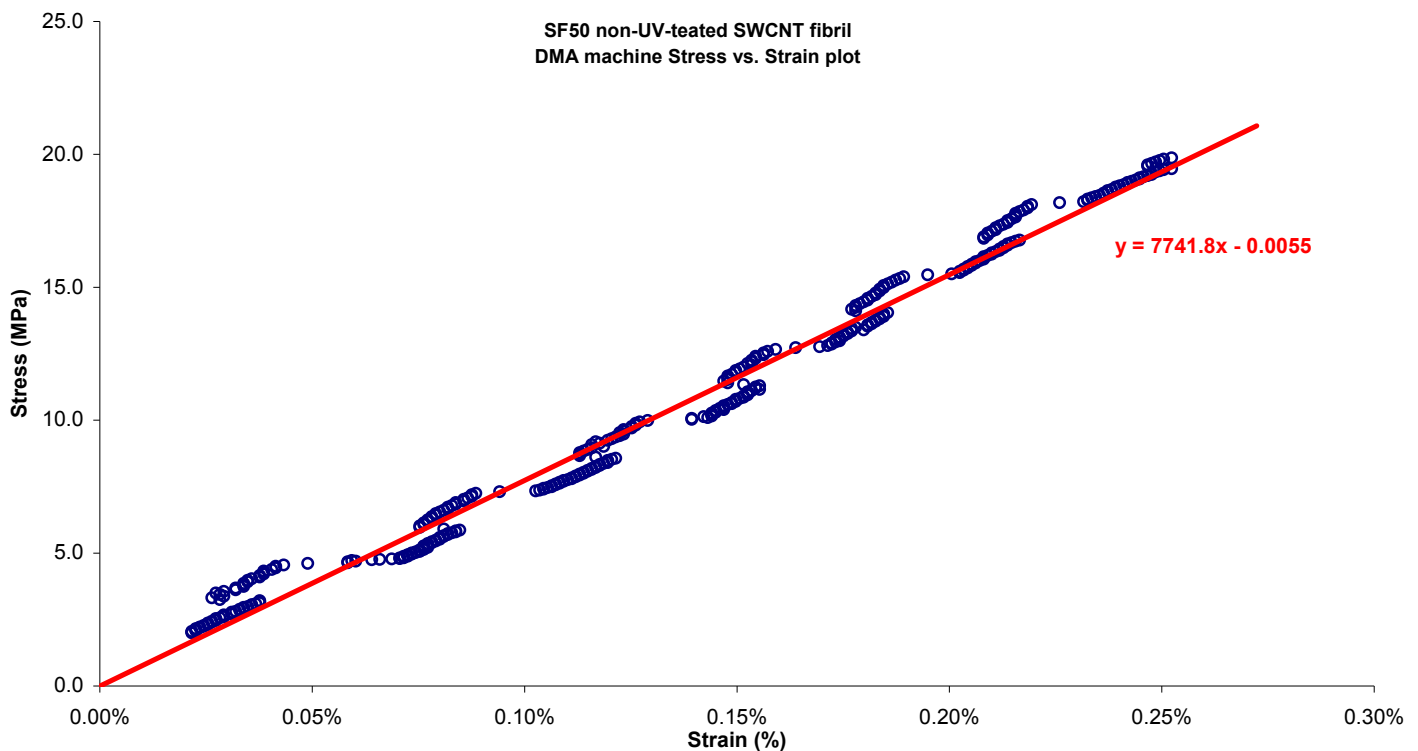
Για να αντιμετωπισθεί ή να μετριαστεί το πρόβλημα των σχηματιζόμενων σταγόνων πάνω στην ίνα, δοκιμάστηκε η επιφανειακή επεξεργασία των ινών άνθρακα με NH_4 και H_2O_2 , έτσι ώστε να βελτιωθεί η διάβροχη από τη ρητίνη και συνεπώς να μειωθεί η διάμετρος των σταγόνων.



Σχήμα 10-4. Φωτογραφία οπτικού μικροσκοπίου επιφανειακά τροποποιημένης ίνας άνθρακα που έχει εμβαπτιστεί σε ρητίνη. Διακρίνονται οι ελαφρά μικρότερες αλλά και πιο πυκνές σταγόνες ρητίνης.

Τα ινίδια λοιπόν «βουτήχτηκαν» στη ρητίνη, πριν προλάβει να πολυμεριστεί κρεμάστηκαν σε κατάλληλη κατασκευή και στη συνέχεια μπήκαν στο φούρνο για να γίνει ο πολυμερισμός (curing). Υπέστησαν σκλήρυνση για δυο ώρες στους 120°C και εν συνεχεία post-curing, για εξάλειψη τυχόντων θερμικών τάσεων και ολοκλήρωση του πολυμερισμού, στους 150 °C για άλλες τρεις ώρες, πριν αφηθούν να ψυχθούν αργά μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Το αποτέλεσμα δεν είχε κάποια εμφανή εκ πρώτης όψεως διαφορά, αλλά η διαφορά φάνηκε πολύ καθαρά στη μέτρηση στην συσκευή DMA. Οι ίνες προσαρμόστηκαν σε τυποποιημένα χάρτινα πλαίσια, όπως οι ίνες άνθρακα και Kevlar®. Τελικά επετεύχθη μέτρηση η οποία έδωσε το παρακάτω διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης. Το υπολογιζόμενο μέτρο ελαστικότητας για το σύνθετο υλικό (βελόνα), με διάμετρο 20μm, δίνει μέτρο ελαστικότητας ~7.75GPa. Μια τιμή αρκετά μακριά από τη θεωρητική τιμή του 1TPa για ανεξάρτητους ΝΣΑ-MT, αλλά παρ'όλα αυτά, πολύ ικανοποιητική. Βέβαια, το μέτρο ελαστικότητας αυτό δεν είναι δυνατό να πλησιάσει ποτέ αυτή τη θεωρητική τιμή καθώς πρόκειται για ασύνδετα δεμάτια ΝΣΑ-MT. Στην ουσία το μέτρο ελαστικότητας που μετριέται, είναι ένα *σύνθετο* μέτρο ελαστικότητας για σύνθετο υλικό πολυμερικής μήτρας ενισχυμένο με ευθυγραμμισμένα δεμάτια ΝΣΑ-MT.



Διάγραμμα 10-1. Διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης ινιδίου ΝΣΑ-MT που έχει εμβαπτιστεί σε ρητίνη.

10.1 Τρόποι Ενίσχυσης Ινιδίων ΝΣΑ – Συζήτηση

Μετά τη συζήτηση των αποτελεσμάτων με την ελβετική ερευνητική ομάδα, μας γνωστοποιήθηκε μια νέα μέθοδος ενίσχυσης των ινιδίων ΝΣΑ, με έκθεση τους σε υπεριώδη ακτινοβολία.

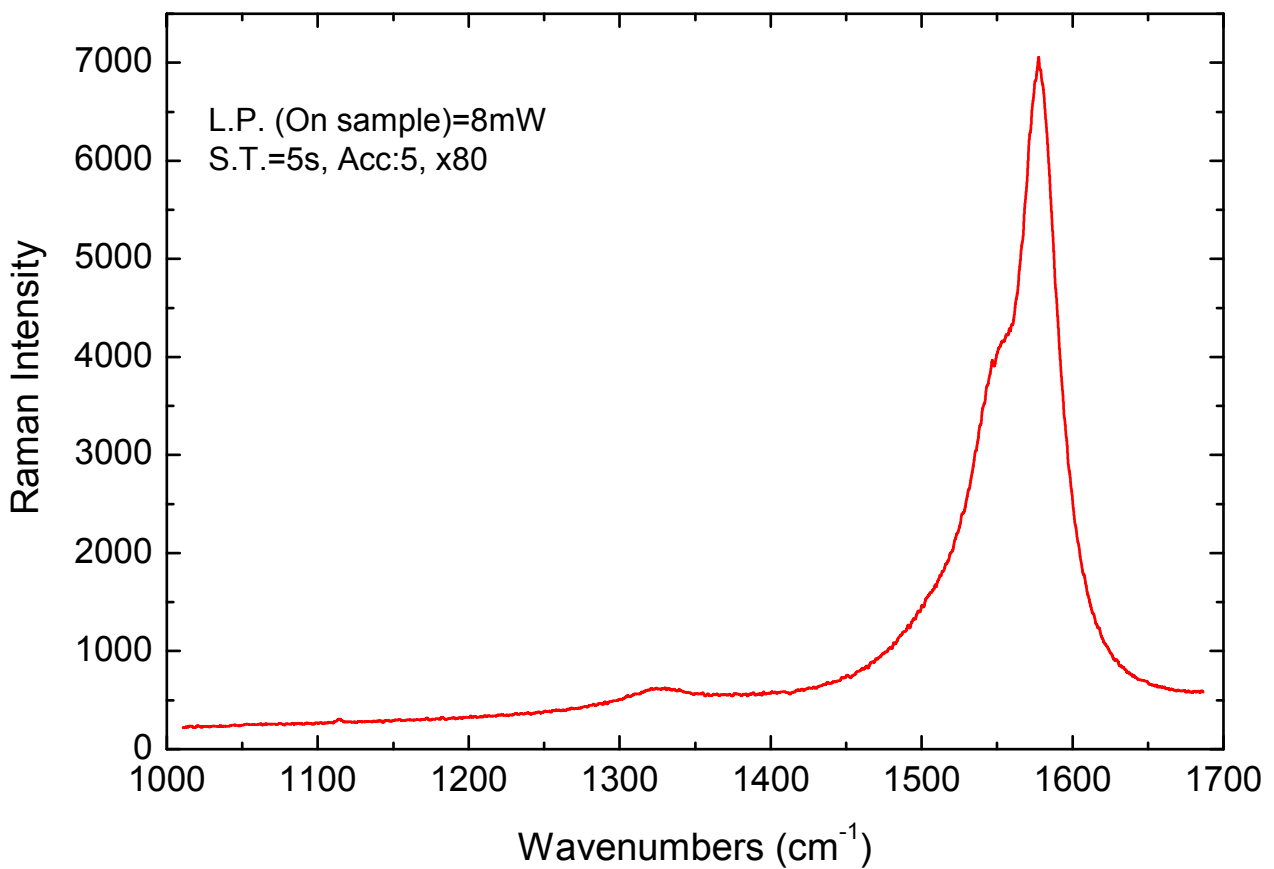
Από άποψη ηλεκτρικών ιδιοτήτων, οι ΝΣΑ, μπορούν να είναι είτε ημιαγωγιμοί, είτε μεταλλικοί (αγωγοί), ανάλογα με την γεωμετρία τους. Ωστόσο, η αγωγιμότητα μακροσκοπικού ινιδίου ΝΣΑ, κυριαρχείται από τις μεταπηδήσεις (hopping effect) μεταξύ ξεχωριστών ΝΣΑ εξ' αιτίας του γεγονότος ότι ξεχωριστοί ΝΣΑ είναι κατά πολύ μικρότεροι σε μήκος από την απόσταση μεταξύ των ηλεκτρικών επαφών σε ένα ινίδιο. Συνεπώς, η ειδική αντίσταση γίνεται ένα ευαίσθητο μέτρο της ισχύος των δεσμών μεταξύ των ΝΣΑ του ινιδίου.

Στη βιβλιογραφία έχει αποδειχθεί ότι είναι δυνατό οι ΝΣΑ σε ένα ινίδιο ή σε ένα δεμάτι να σχηματίσουν δεσμούς μεταξύ τους με μια μικρή δόση ακτινοβολίας ηλεκτρονίων, ενισχύοντας έτσι το μέτρο διάτμησης και την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Ωστόσο, υψηλές δόσεις ακτινοβολίας ηλεκτρονίων, οδηγεί σε φθορά και τελικά σε αμορφοποίηση των τοιχωμάτων των ΝΣΑ, οδηγώντας σε σημαντική μείωση της μηχανικής ισχύος. Μια εναλλακτική λύση είναι η χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας σε ινίδια ΝΣΑ, που έχουν παρασκευαστεί από διάλυμα ΝΣΑ σε DMF, διαλυτής ο οποίος είναι ενεργός στο UV υπό την παρουσία ελεύθερων ριζών (free radicals). Η επεξεργασία με υπεριώδη ακτινοβολία εικάζεται ότι οδηγεί στη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των ΝΣΑ. Δόκιμες μέτρου ελαστικότητας και ηλεκτρικής αγωγιμότητας δείχνουν ότι ενισχύονται τα ινίδια, χωρίς να επηρεάζεται αρνητικά η δομή των τοιχωμάτων των ΝΣΑ, όπως με την ακτινοβολήση δέσμης ηλεκτρονίων.

Δυστυχώς δεν είχαμε την ευκαιρία να διεξάγουμε δοκιμές εφελκυσμού σε ινίδια ΝΣΑ που είχαν υποστεί επεξεργασία με UV, ώστε να επιβεβαιώσουμε το βαθμό ενίσχυσης. Κάτι τέτοιο υπόσχεται πολλά για το μέλλον των προσανατολισμένων ΝΣΑ, την βελτίωση των ιδιοτήτων τους και την πιθανή χρήση τους σαν ενισχυτική φάση σε σύνθετα υλικά σε ευρεία κλίμακα.

Τέλος, πρέπει να τονιστεί ότι η συσκευή δυναμικής μηχανικής ανάλυσης DMA αποδείχθηκε ένα πολύ αποτελεσματικό μηχάνημα για μετρήσεις σε ίνες, κάτι που μέχρι τώρα ήταν δύσκολο και οι περισσότερες μετρήσεις γίνονται σε σύνολο πολλών ινών ή σε σύνθετα υλικά.

Τέλος, παρατίθεται ένα φάσμα Raman από ξηρό ινίδιο δεματίων ΝΣΑ-MT, που πάρθηκε από ένα εκ των κατεστραμμένων ινιδίων που δεν ήταν δυνατό να μετρηθούν στην DMA, όταν το μικροσκόπιο Raman βρισκόταν στο στάδιο των δοκιμών μετά την επισκευή του. Ξεχωρίζει η μεγάλη ένταση του σήματος Raman, η ιδιαίτερα μικρή διασπορά τιμών και ο ασθενής φθορισμός, όλα χαρακτηριστικά των ΝΣΑ.



Διάγραμμα 10-2. Φάσμα Raman ξηρού ινιδίου ΝΣΑ-MT

Κεφάλαιο 11^ο

Ίνες Άνθρακα και Kevlar[®]

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενα κεφαλαία, πριν τις μετρήσεις στα ινίδια ΝΣΑ-MT, έγιναν δόκιμες σε «κοινές» ίνες άνθρακα και Kevlar[®], για εξοικείωση με τη μέθοδο των μετρήσεων και την παρασκευή των δοκιμίων.

11.1 Προετοιμασία Δοκιμίων & Μετρήσεις

11.1.1 Μετρήσεις MTS

Για το πρώτο σετ μετρήσεων, αποφασίστηκε να υποβληθούν σε εφελκυσμό περί τα 25 δοκίμια ινών άνθρακα μέσου μέτρου ελαστικότητας (IA-MME) (intermediate modulus carbon fibers – IM-CF), κυρίως για να εξοικειωθούμε με την παρασκευή των δοκιμίων και να δοκιμαστεί αν η MTS δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε τόσο λεπτεπίλεπτα δοκίμια, μια και κάτι τέτοιο δεν είχε δοκιμαστεί στη συγκεκριμένη μηχανή. Οι ίνες που χρησιμοποιήθηκαν, υπήρχαν στο ΕΙΧΗΜΥΘ από το 1990 περίπου και είχαν προμηθευτεί από την αγγλική Courtaulds Grafil. Η εμπορική τους ονομασία ήταν “Apollo IM-44-750” και επρόκειτο για πειραματικές ίνες που παρήχθησαν στο Coventry των Ηνωμένου Βασιλείου, μεταξύ του 1986 και 1990. Οι συγκεκριμένες ίνες δεν έχουν δεχθεί οποιαδήποτε επιφανειακή επεξεργασία (unsized & untreated). Τα δεδομένα των τυπικών μηχανικών ιδιοτήτων για τις ίνες που έδωσε ο κατασκευαστής, φαίνονται παρακάτω, στον πίνακα.

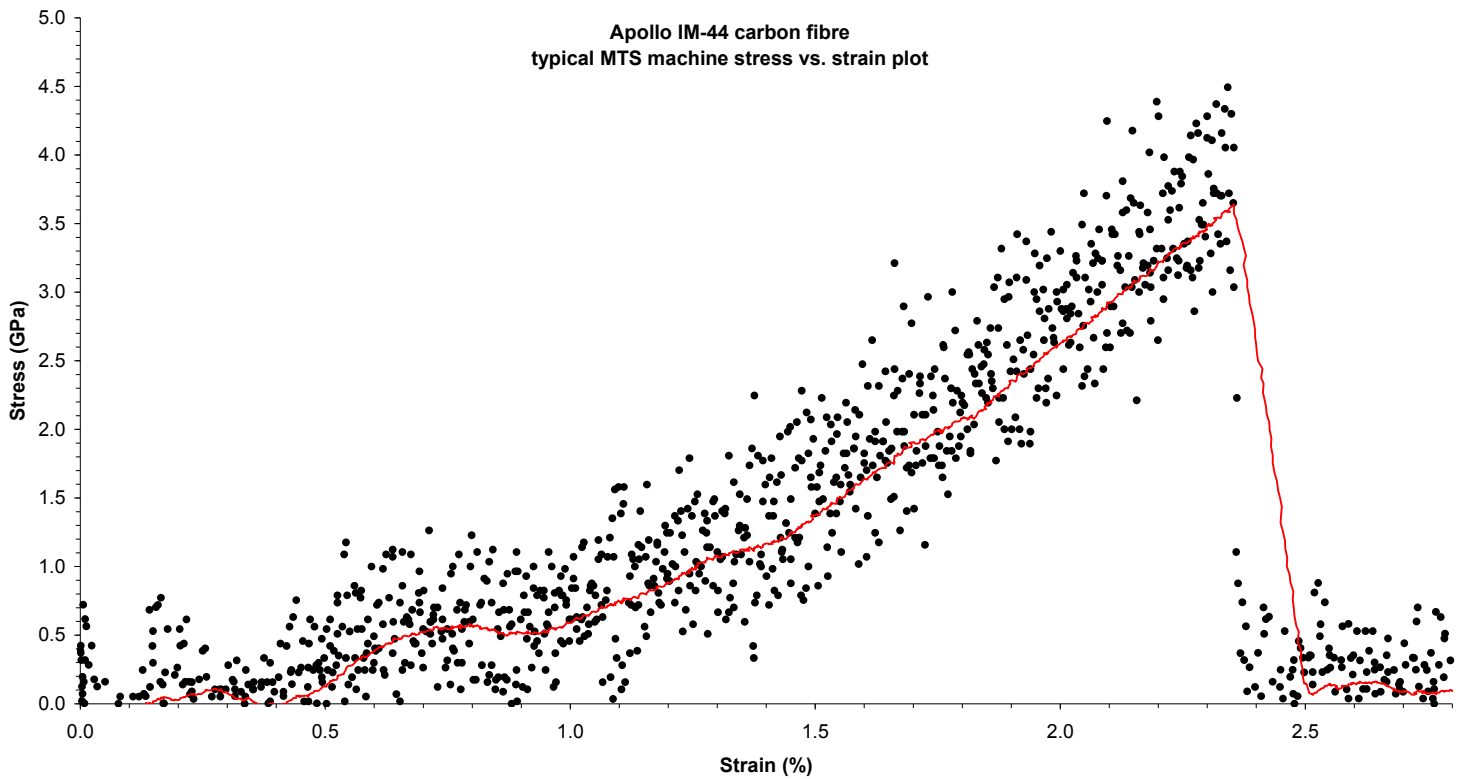
Πίνακας 11-1. Τυπικές ιδιότητες των ινών άνθρακα μέσου μέτρου ελαστικότητας της Courtaulds Grafil

Fiber Type	Tensile Strength (GPa)	Tensile Modulus (GPa)	Elongation at break (%)	Density (gr/cm ³)	Typical filament diameter (μm)
Apollo IM 44-750	5.5	305	1.8	1.77	5.1

Σημείωση: Οι παραπάνω τιμές προέρχονται από μετρήσεις κατά τις μεθόδους 103.25 και 104.23 της Courtaulds Grafil, σε συμφωνία με AECMA pr EN 3075 & 3076.

Μετά την αλλαγή του κελιού φόρτισης (load cell), τοποθετήθηκαν οι κατάλληλες άρπαγες και διεξήχθη βαθμονόμηση στο μηχάνημα στο 1N. Η σειρά των πειραμάτων διεξήχθη με σταθερό ρυθμό μετατόπισης της αρπαγής 200μm/min (displacement rate), που αντιστοιχεί σε ρυθμό παραμόρφωσης (strain rate) ίσο με 0,08min⁻¹ ή ~1,334x10⁻⁴Hz.

Από τα συλλεγμένα δεδομένα δύναμης – μετατόπισης, έγινε αναγωγή σε τιμές τάσης – παραμόρφωσης, με βάση τη γεωμετρία της ίνας (ελεύθερο μήκος και διάμετρο) και παρήχθησαν διαγράμματα της μορφής του διαγράμματος 11-1 που παρουσιάζεται πιο κάτω.



Διάγραμμα 11-1. Τυπικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης που πήραμε από την MTS. Η κόκκινη γραμμή είναι ο μέσος όρος 60 προσκεείμενων σημείων.

Όπως είναι εμφανές, τα αποτελέσματα δεν ήταν ικανοποιητικά. Το κύριο πρόβλημα προερχόταν από το υψηλό ποσό θορύβου και την συνεπαγόμενη μεγάλη διασπορά των σημείων του διαγράμματος. Αυτό κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται στην μικρή διακριτική ικανότητα του μηχανήματος σε τόσο ασθενείς δυνάμεις, παρά τη χρήση του μικρότερου διαθέσιμου κελιού φόρτισης, με τόσο μικρό ρυθμό μετατόπισης. Επίσης, ένα εξίσου σοβαρό πρόβλημα αποδείχθηκε το σωστό τέντωμα της ίνας στο χάρτινο πλαίσιο: όπως φαίνεται στο διάγραμμα, περίπου μέχρι το 0,5% παραμόρφωσης η συγκεκριμένη ίνα στην ουσία δεν έχει τεντώσει, με αποτέλεσμα οι τιμές της δύναμης (και συνεπώς και της τάσης) να «παίζουν» γύρω από το μηδέν. Παρά το γεγονός ότι φαίνεται απλό το πρόβλημα αυτό, στην ουσία είναι δύσκολο να αντιμετωπισθεί. Αν δοκιμάσει κάποιος να τεντώσει την ίνα κατά την τοποθέτηση στο πλαίσιο, κινδυνεύει να την σπάσει ή να την παραμορφώσει υπέρμετρα, μια και οι ίνες αυτές θραύονται με δυνάμεις της τάξης των 0.1-0.2N – δύναμη δύσκολα υπολογίσιμη από το ανθρώπινο χέρι. Από την άλλη, αν αφαιρεθεί η ίνα χαλαρή στο πλαίσιο, παρατηρείται το φαινόμενο που περιγράφηκε μόλις πιο πάνω, δηλαδή της απουσίας αντίστασης της ίνας κατά το αρχικό στάδιο της μέτρησης, μέχρι αυτή να τεντώσει.

Στην περίπτωση αυτή, ουσιαστικά αλλάζει το ενεργό μήκος της ίνας (gauge length) και έτσι εισέρχεται πρόσθετο σφάλμα στον υπολογισμό της τάσης, της παραμόρφωσης και επομένως και του μέτρου ελαστικότητας, το οποίο είναι ακόμα πιο δύσκολο να προσδιοριστεί, αφού το διάγραμμα δεν έχει σταθερή κλίση.

Παρά τις δυσκολίες, έγινε προσπάθεια να μετρηθούν και πέντε δοκίμια ινιδίων ΝΣΑ-MT, όμως τα αποτελέσματα ήταν πάρα πολύ απογοητευτικά. Δεν καταγράφηκε καθόλου δύναμη από το μηχάνημα – που να μπορεί να εύκολα να ξεχωριστεί από το θόρυβο. Αυτό συνέβαλλε στην διαπίστωση πως η MTS μάλλον δεν είναι η πιο κατάλληλη συσκευή για μετρήσεις τέτοιου είδους.

Αντιμέτωποι με αυτή τη νέα δυσκολία, αποφασίστηκε η υλοποίηση μιας κάπως ανορθόδοξης ιδέας – της δόκιμης μέτρησης παρομοίων δοκιμίων σε μια συσκευή Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης (Dynamic Mechanical Analysis – DMA), χρησιμοποιώντας την ως μια μικρής κλίμακας, μεγαλύτερης ακριβείας MTS.

11.1.2 Μετρήσεις στη Συσκευή Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης

Ακριβώς επειδή άλλαξε το ελεύθερο μήκος, άλλαξε και ο ρυθμός παραμόρφωσης (strain rate), οποίος έγινε $0,02\text{min}^{-1}$ ή ισοδύναμα $3,334 \times 10^{-4}\text{Hz}$, ενώ η ταχύτητα μετατόπισης της αρπαγής αποφασίστηκε να παραμείνει η ίδια, δηλαδή $200\mu\text{m}/\text{min}$. Οι υπολογισμοί για τα νούμερα που μόλις δόθηκαν φαίνονται πιο κάτω.

gauge length: $l_0 = 10\text{mm}$

displacement rate: $\frac{\Delta l}{dt} = 0.2\text{mm} / \text{min}$

strain rate equals: $\frac{d\varepsilon}{dt}$

displacement rate equals: $\frac{\Delta l}{dt}$

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \Leftrightarrow \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{l_0} d \frac{\Delta l}{dt} \left\{ \begin{array}{l} \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{10mm} \frac{0.2mm}{min} = 0.02 min^{-1} \Rightarrow \\ \frac{\Delta l}{dt} = 0.2 \frac{mm}{min} \end{array} \right.$$

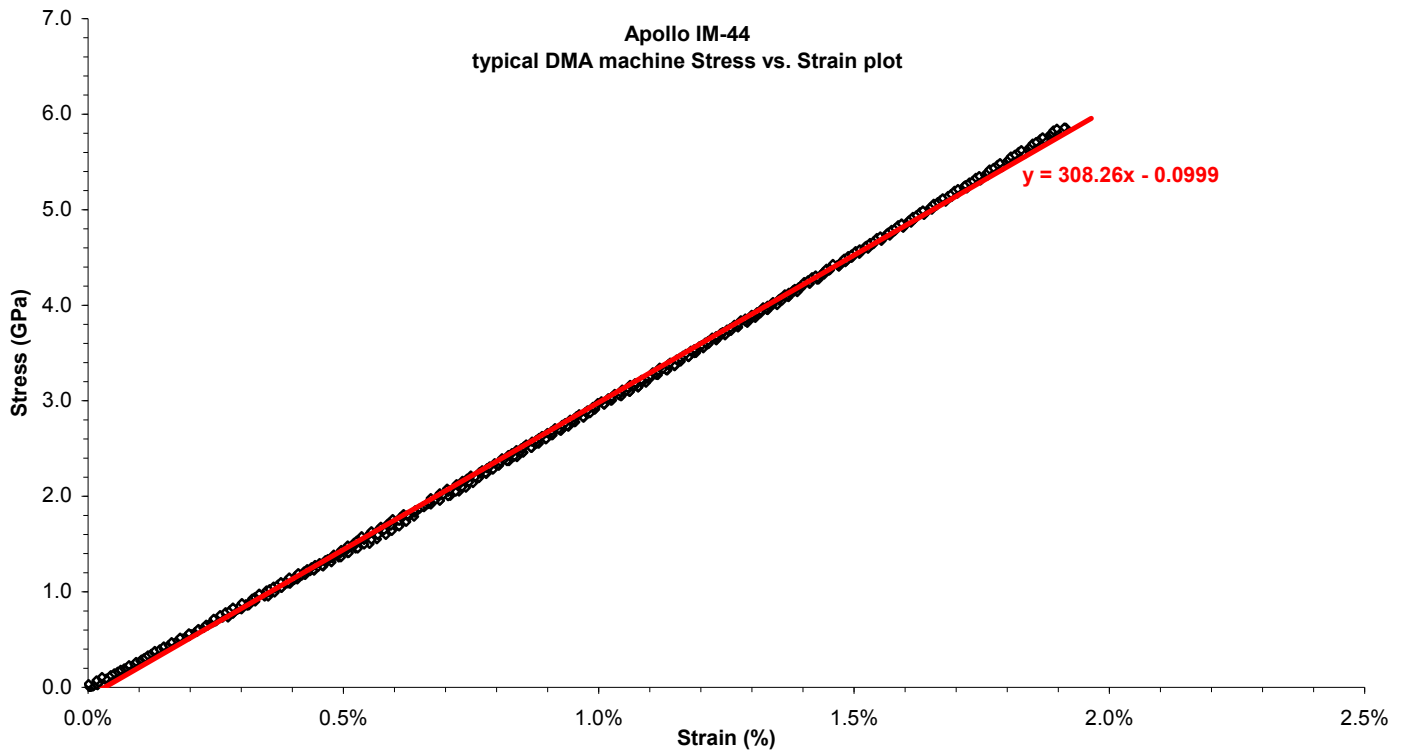
$$\Rightarrow \frac{d\varepsilon}{dt} = 3.334 \times 10^{-4} sec^{-1} \Rightarrow \frac{d\varepsilon}{dt} = 3.334 \times 10^{-4} Hz$$

Τα αποτελέσματα που πήραμε από την DMA μας εξέπληξαν ευχάριστα και ταυτόχρονα λύθηκαν τα δυο σημαντικά προβλήματα που είχαμε με την MTS. Η διασπορά των σημείων ήταν πολύ μικρή, η ακρίβεια στις μετρήσεις ήταν εξαιρετική, με δέκα καταγραφές τιμών ανά δευτερόλεπτο και παράλληλα εξαλείφθηκε το πρόβλημα του τεντώματος των ινών. Αυτό συνέβη χάρη σε μια δυνατότητα της συσκευής να εφαρμόζει μια ελάχιστη δύναμη, αφού κοπεί το χάρτινο πλαίσιο, ώστε να τεντώσει την ίνα, ενώ είναι ικανή να υπολογίζει το ταυτόχρονα ελεύθερο μήκος της, μηδενίζοντας έτσι το σφάλμα από την αδυναμία ακριβούς υπολογισμού του. Επίσης, τα δεδομένα των μετρήσεων δίνονται σε ζεύγη τιμών τόσο δύναμης-μετατόπισης ή μήκους, όσο και σε ζεύγη τιμών τάσης-παραμόρφωσης, που υπολογίζονται αυτόματα από το λογισμικό της συσκευής, διευκολύνοντας έτσι κατά πολύ την ανάλυση των δεδομένων και μειώνοντας το χρόνο επεξεργασίας.

11.2 Μετρήσεις Ινών Άνθρακα Μέσου Μέτρου Ελαστικότητας

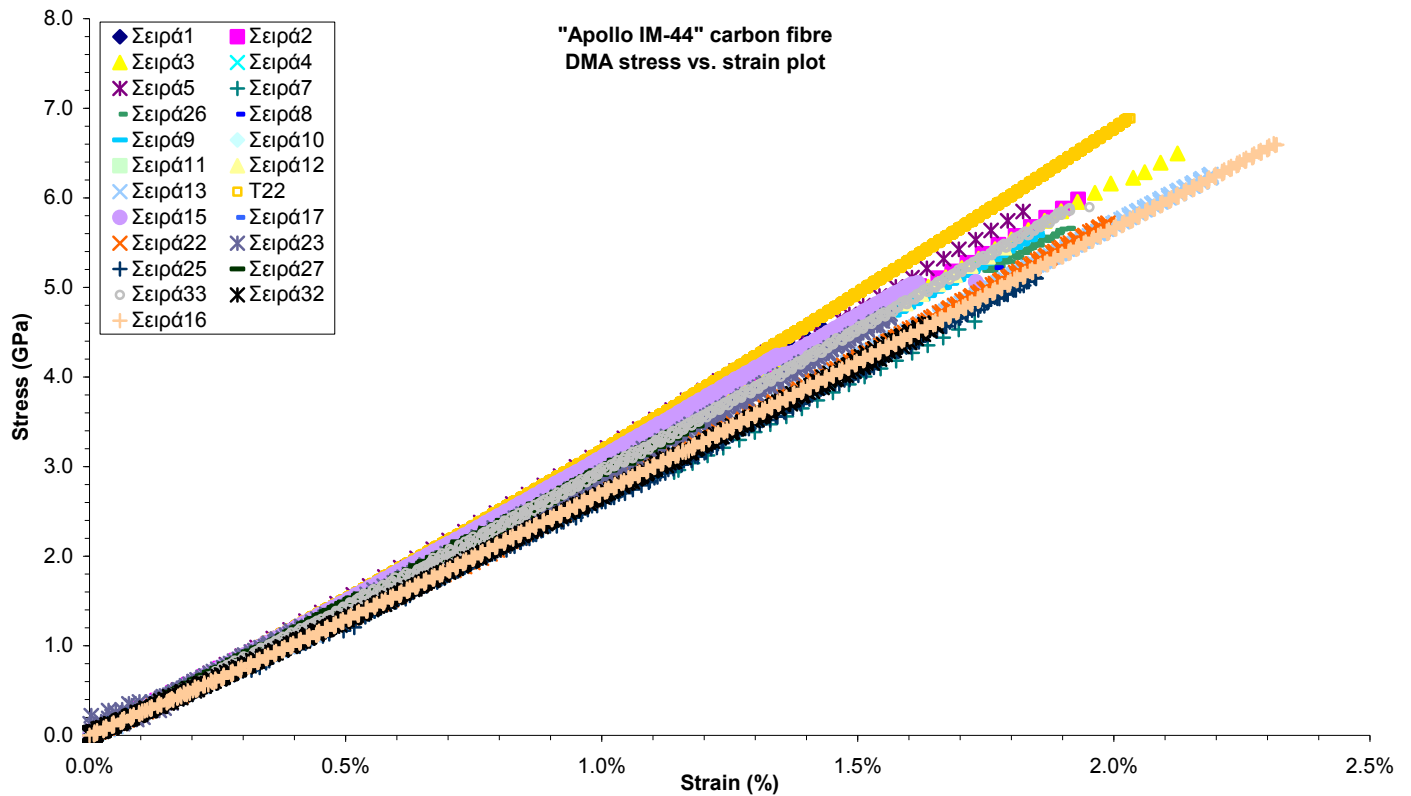
Τα πρώτα δείγματα, λοιπόν, που μετρήθηκαν ήταν δυο σετ των 15 δειγμάτων το καθένα από ίνες άνθρακα μέσου μέτρου ελαστικότητας, τύπου Apollo IM-44. Το αναμενόμενο μέτρο ελαστικότητας των ινών αυτών είναι περίπου 305GPa, ενώ τα υπόλοιπα βιβλιογραφικά στοιχεία τους δόθηκαν πιο πάνω, στην ενότητα 8.2.3 και συγκεκριμένα στον πίνακα 8-1.

Ένα τυπικό διάγραμμα από την συσκευή DMA φαίνεται στο διάγραμμα 11-2, που ακολουθεί. Η διαφορά με ένα τυπικό διάγραμμα (όπως το διάγραμμα 11-1), που πήραμε από την MTS, είναι εμφανής.



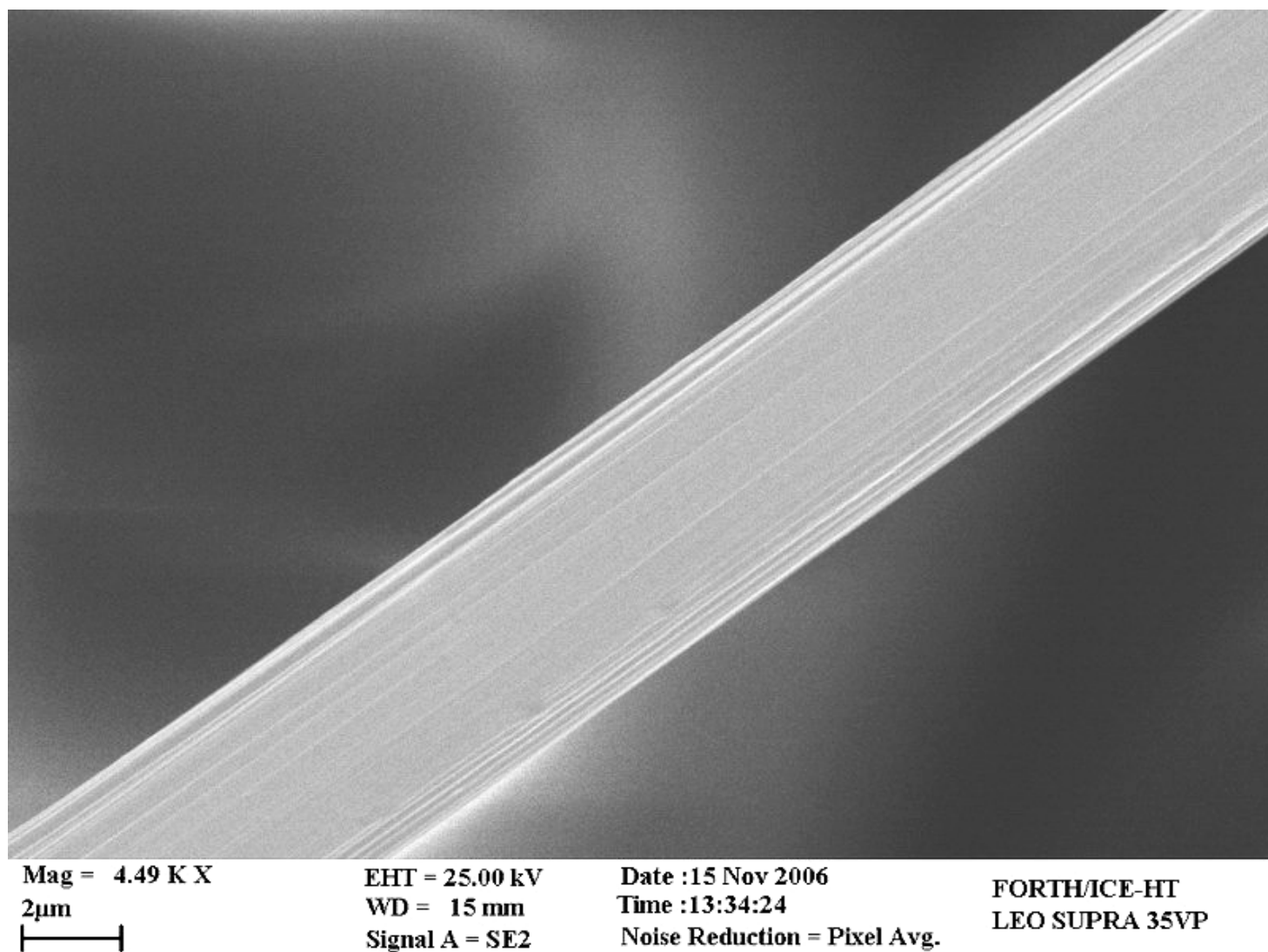
Διάγραμμα 11-2. Τυπικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης που πήραμε από την DMA για ίνες IM-44. Προσοχής αξίζει η πολύ μικρή διασπορά και η άριστη ταύτιση των σημείων με την ευθεία ελαχίστων τετραγώνων, που δίνει μέτρο ελαστικότητας $E=308\text{GPa}$.

Το συγκεντρωτικό διάγραμμα από όλες τις ίνες άνθρακα IM-44 που μετρήθηκαν παρατίθεται πιο κάτω (Διάγραμμα 11-3). Η ομοιομορφία είναι πολύ καλή και η διασπορά των μέτρων ελαστικότητας είναι μικρή, καθώς το ελάχιστο που μετρήθηκε είναι 265GPa και το μέγιστο φτάνει τα 335GPa (υπολογισμένα από την κλίση της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων από το σύνολο των σημείων κάθε ίνας, όπως υπολογίστηκε από H/Y)



Διάγραμμα 11-3. Συγκεντρωτικό διάγραμμα όλων των ινών άνθρακα IM-44 που μετρήθηκαν στην συσκευή DMA.

Η πειραματική διαδικασία στέφθηκε με επιτυχία καθώς επαληθεύτηκαν τα βιβλιογραφικά δεδομένα για τις μηχανικές ιδιότητες των συγκεκριμένων και έτσι μετά την επιτυχία της μεθόδου προσδιορισμού του μέτρου ελαστικότητας ινών με το πείραμα εφελκυσμού στη σκευή δυναμικής μηχανικής ανάλυσης, αποφασίστηκε η δοκιμή της μεθόδου και σε άλλες ίνες άνθρακα (υψηλού μέτρου ελαστικότητας), καθώς και σε πολυμερικές αραμιδικές ίνες Kevlar[®] 29 και 129.



Σχήμα 11-1. Φωτογραφία SEM ίνας άνθρακα *Apollo IM-44* μέσω μετρου ελαστικότητας.

11.3 Μετρήσεις Ινών Άνθρακα Υψηλού Μέτρου Ελαστικότητας

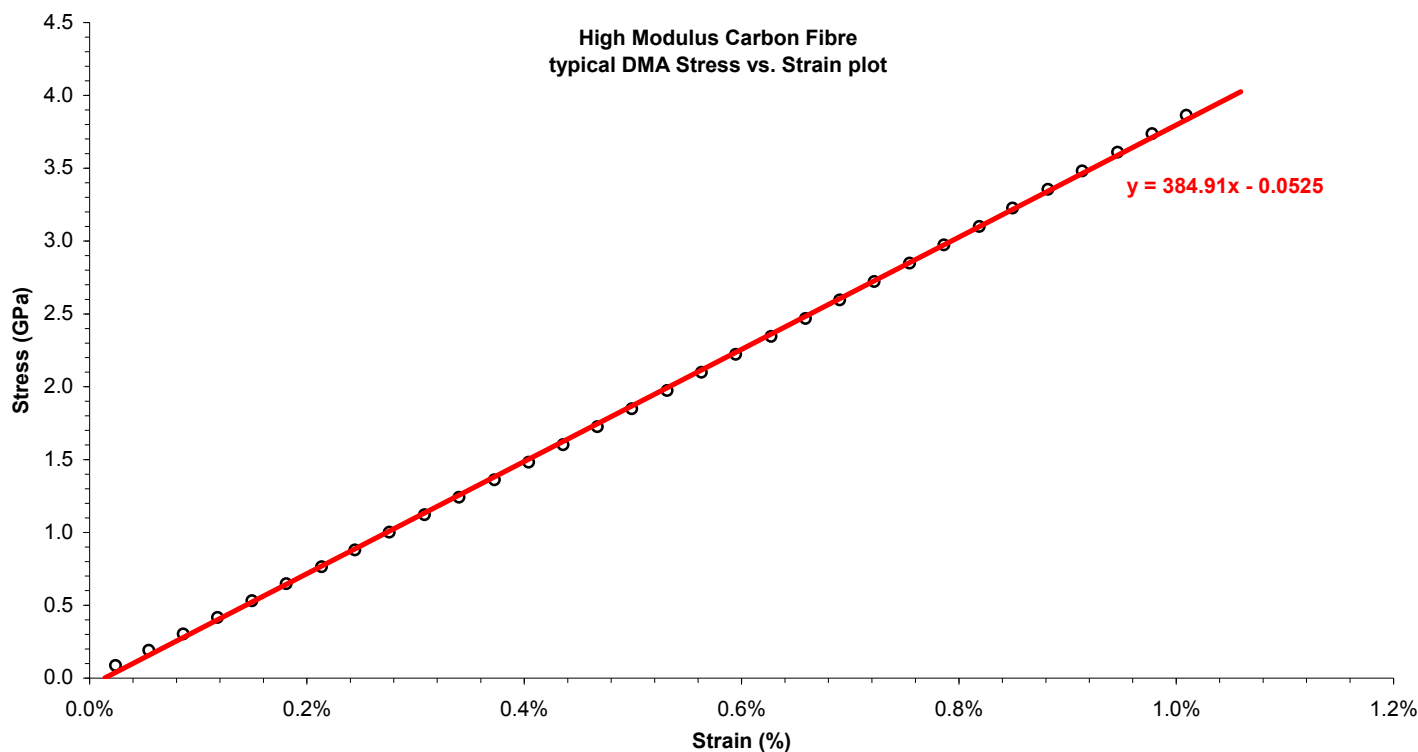
Η διαδικασία που ακολουθήθηκε και σε αυτή τη σειρά των μετρήσεων ήταν η ίδια όπως και στις ίνες μέσω μετρου ελαστικότητας: η ταχύτητα εφελκυσμού παρέμεινε στα 200μm/min και το ελεύθερο μήκος των ινών στα ~10mm. Εδώ μετρήθηκαν περί τα 25 δοκίμια ινών άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας (high modulus – HM), της Courtaulds Grafil, UK. Αυτές οι ίνες ήταν επιφανειακά τροποποιημένες με DGEDA epoxy 1% κατά βάρος (κάτι που δεν επηρεάζει τις μηχανικές τους ιδιότητες). Τα βιβλιογραφικά δεδομένα των μηχανικών ιδιοτήτων παρασχέθηκαν από τον κατασκευαστή και παρατίθενται στον πίνακα 11-2.

Πίνακας 11-2. Τυπικές ιδιότητες των ινών άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας της Courtaulds Grafil

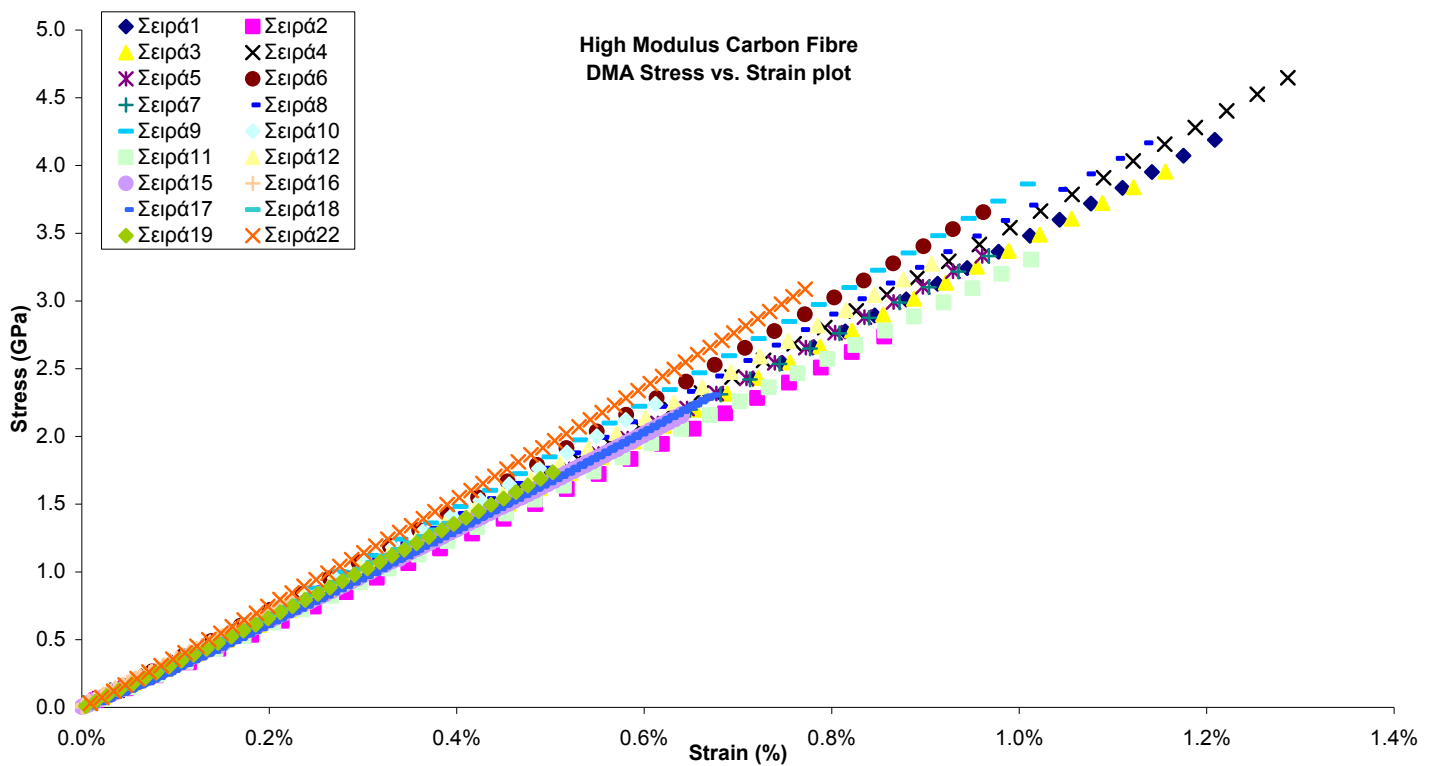
Fiber Type	Tensile Strength (GPa)	Tensile Modulus (GPa)	Elongation at break (%)	Density (gr/cm ³)	Typical filament diameter (μm)
Courtaulds HM carbon fiber	3.2	360-380	0.8	1.86	6.8

Σημείωση: Οι παραπάνω τιμές προέρχονται από μετρήσεις κατά τις μεθόδους 103.25 και 104.23 της Courtaulds Grafil, σε συμφωνία με AECMA pr EN 3075 & 3076.

Τα αποτελέσματα ήταν εξίσου ικανοποιητικά και ένα τυπικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης δίνεται εδώ, στο διάγραμμα 11-4, ενώ το συγκεντρωτικό όλων των ινών που μετρήθηκαν, στο διάγραμμα 11-5.

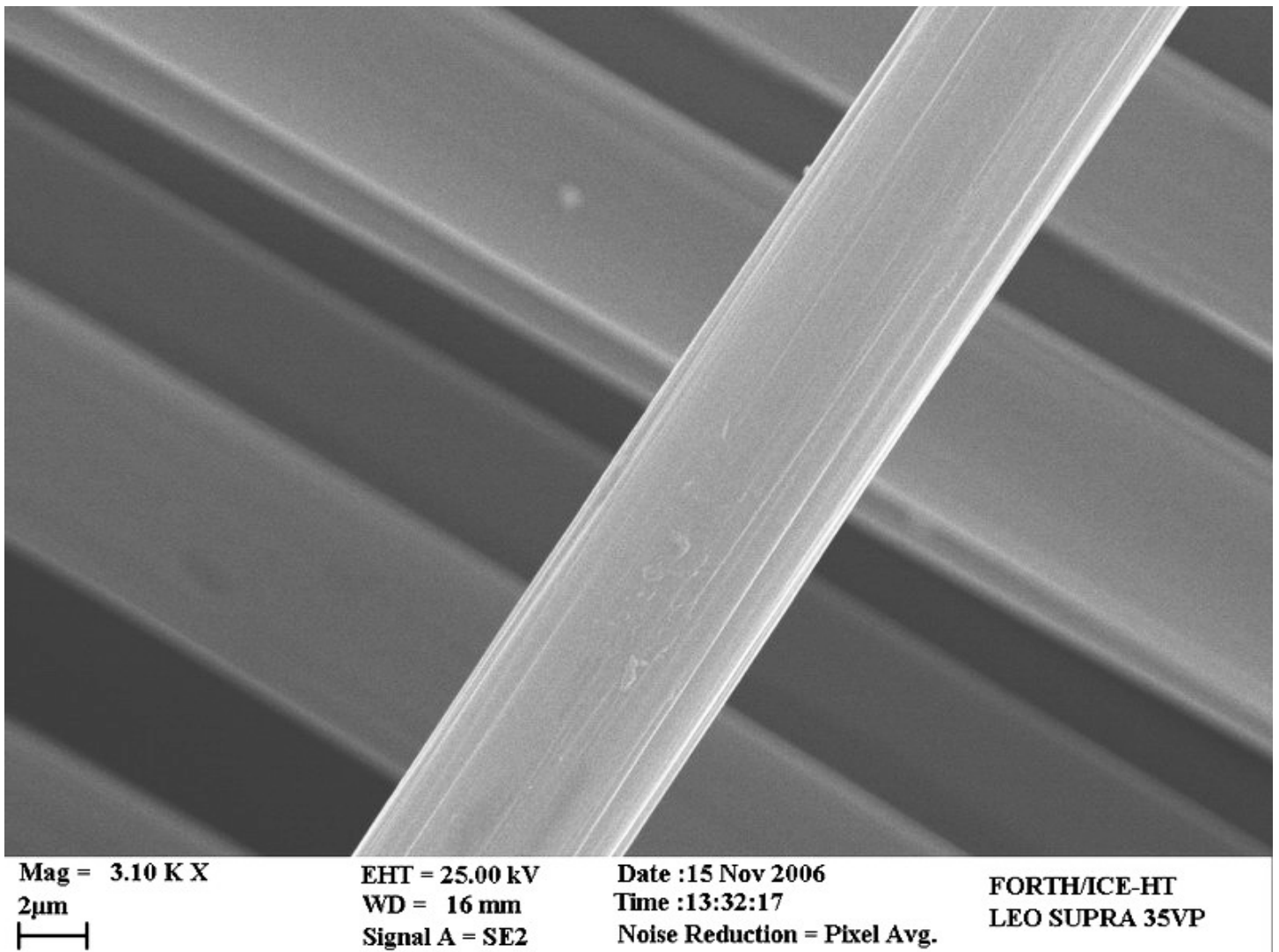
**Διάγραμμα 11-4.** Τυπικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης που πήραμε από την DMA για ίνες HM.

Στην περίπτωση των ινών HM, μετρήθηκε μέτρο ελαστικότητας στην περιοχή των 380GPa, όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα, σε πολύ καλή συμφωνία με τα βιβλιογραφικά δεδομένα.



Διάγραμμα 11-5. Συγκεντρωτικό διάγραμμα όλων των ινών άνθρακα HM που μετρήθηκαν στην συσκευή DMA.

Κι εδώ η διασπορά είναι περιορισμένη και η ομοιομορφία είναι εξαιρετική. Από τις ίνες αυτές πάρθηκαν, επίσης, φωτογραφίες στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο του ΕΙΧΗΜΥΘ – μια από αυτές φαίνεται πιο κάτω.



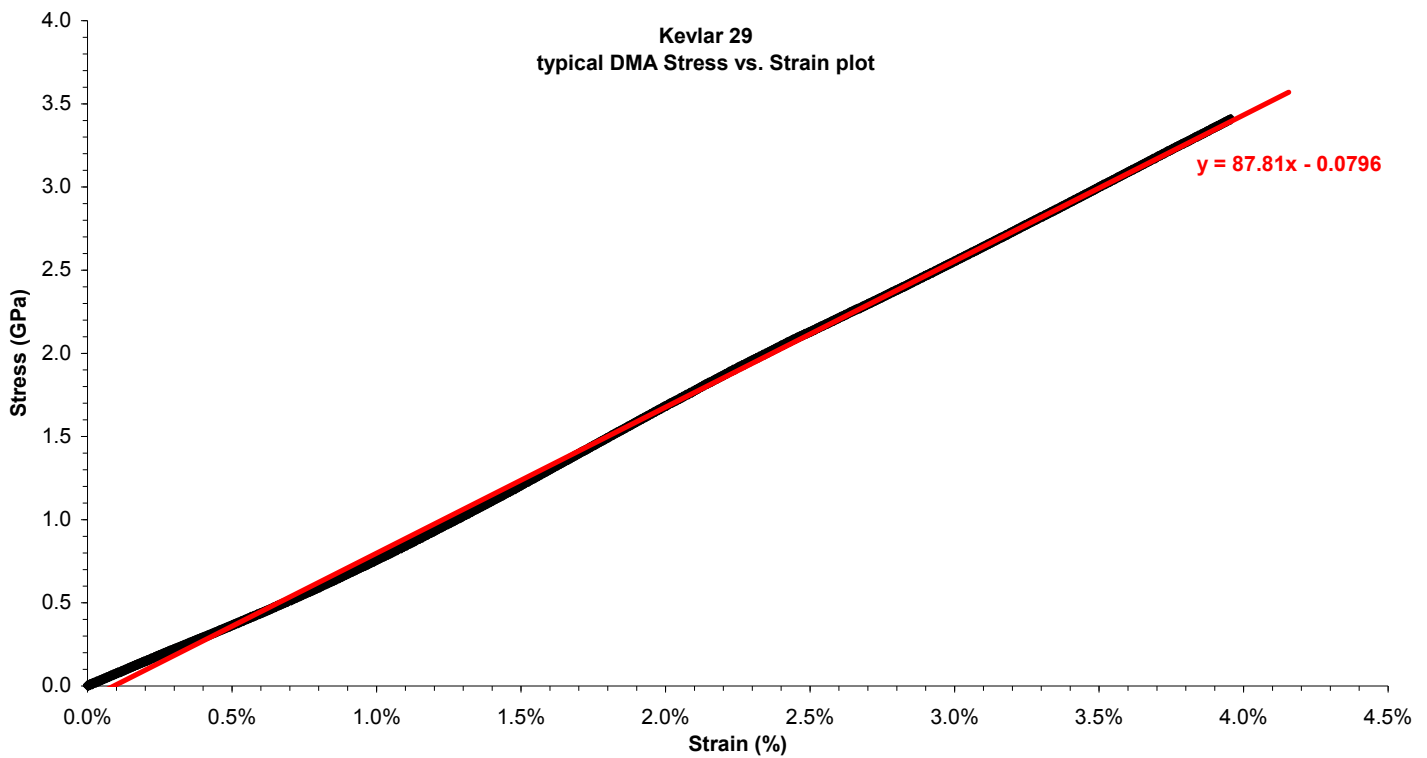
Σχήμα 11-2. Φωτογραφία SEM ίνας άνθρακα HM υψηλού μέτρου ελαστικότητας.

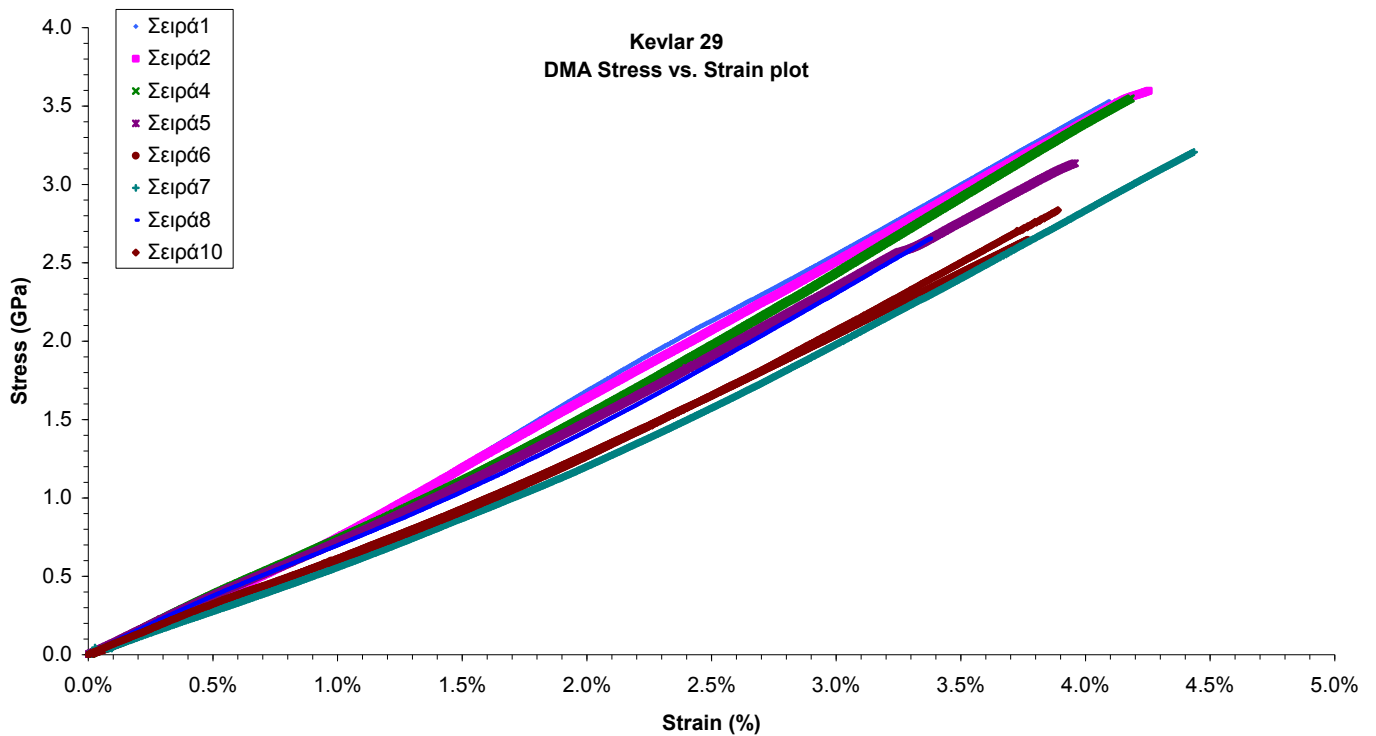
11.4 Μετρήσεις Αραμιδικών Ινών Kevlar® 29 & 129

Στη συνέχεια έγιναν δυο σερτ μετρήσεων σε αραμιδικές ίνες Kevlar® 29 και 129, που αποτελούνταν από περίπου δέκα δοκίμια το καθένα. Και εδώ η διαδικασία ήταν η ίδια όπως και στις ίνες μέσου και υψηλού μέτρου ελαστικότητας: η ταχύτητα εφελκυσμού παρέμεινε στα 200μm/min και το ελεύθερο μήκος των ινών στα ~10mm. Τα βιβλιογραφικά δεδομένα για τις συγκεκριμένες ίνες δίνονται στον πίνακα 9-3.

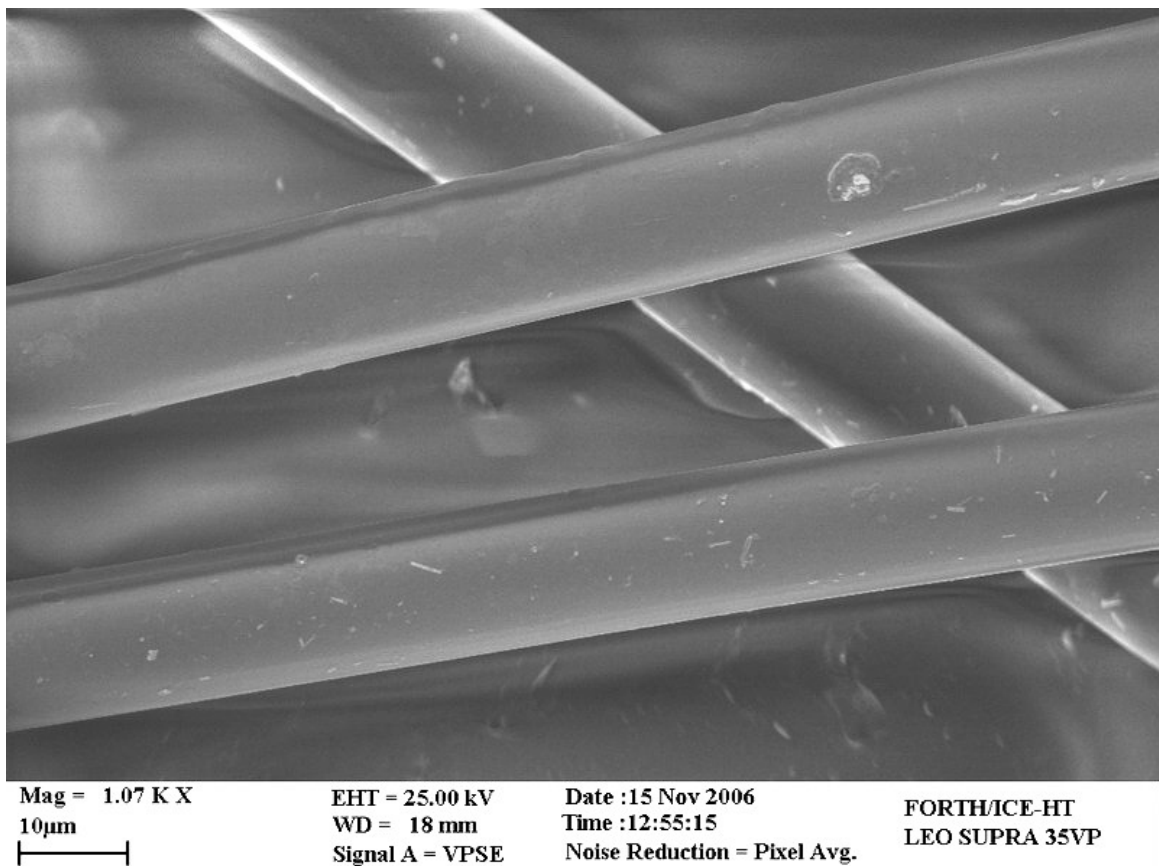
Πίνακας 11-3. Τυπικές μηχανικές ιδιότητες ινών Kevlar® 29 και 129.

Fiber Type	Tensile Strength (GPa)	Tensile Modulus (GPa)	Elongation at break (%)	Density (gr/cm ³)	Typical filament diameter (μm)
Kevlar® 29	2.9	83	4.4	1.44	16
Kevlar® 129	3.3	97	3.3	1.44	12

**Διάγραμμα 11-6.** Τυπικό διάγραμμα αραμιδικών ινών Kevlar® 29 που μετρήθηκαν στην συσκευή DMA.

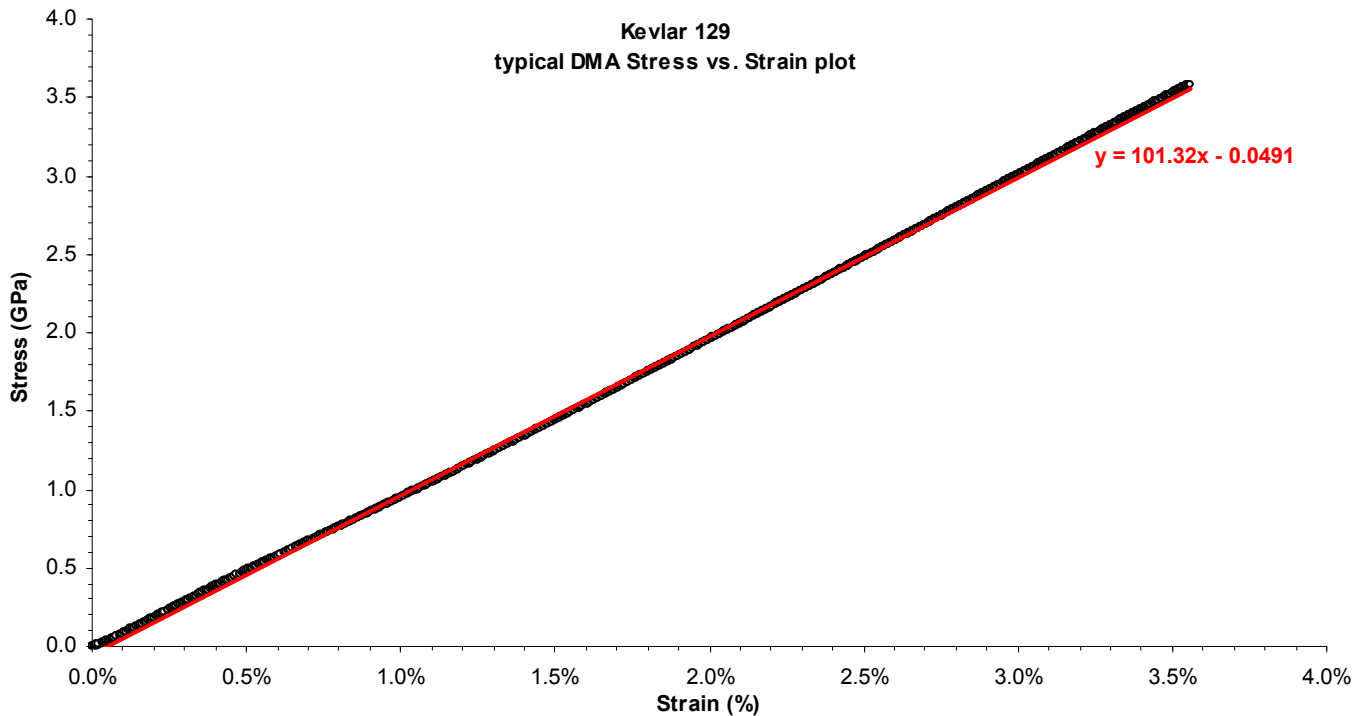


Διάγραμμα 11-7. Συγκεντρωτικό διάγραμμα όλων των ινών Kevlar[®] 29 που μετρήθηκαν στην συσκευή DMA.

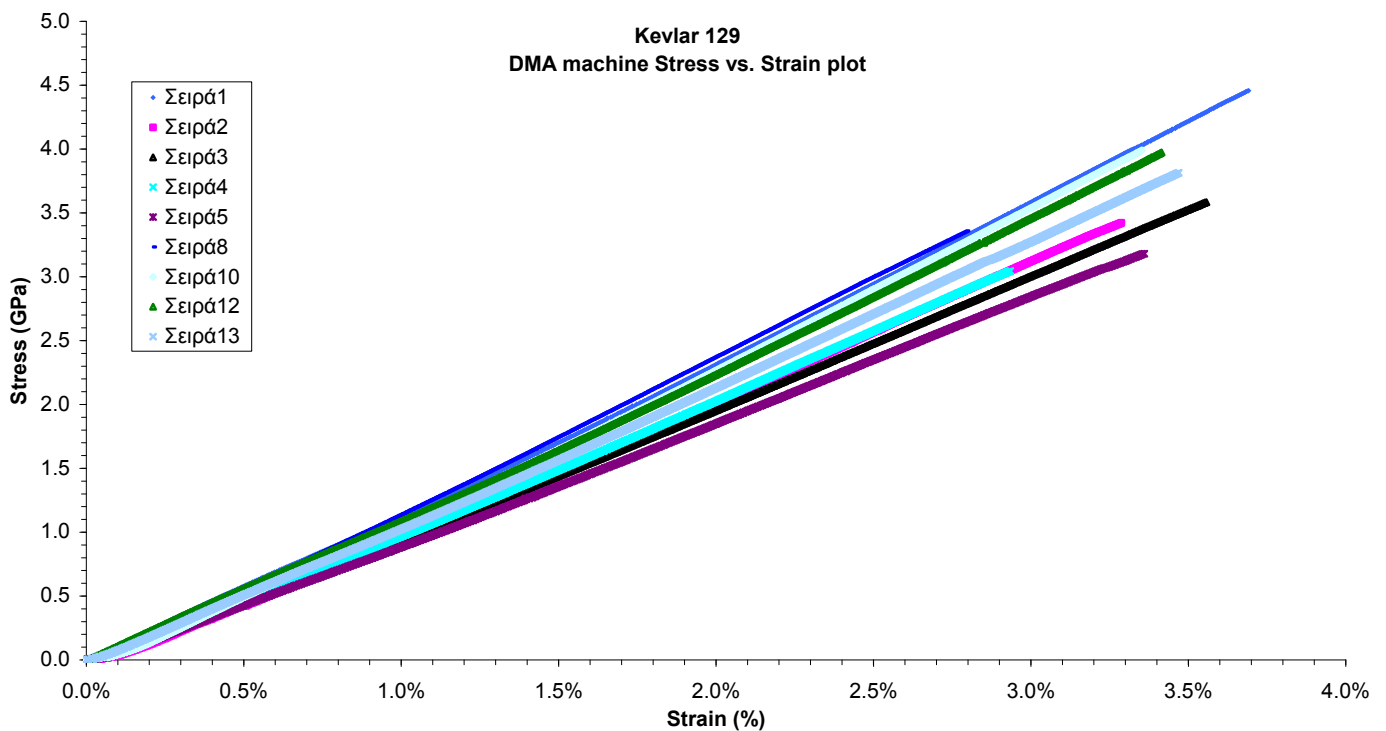


Σχήμα 11-3. Φωτογραφία SEM ινών Kevlar[®] 29.

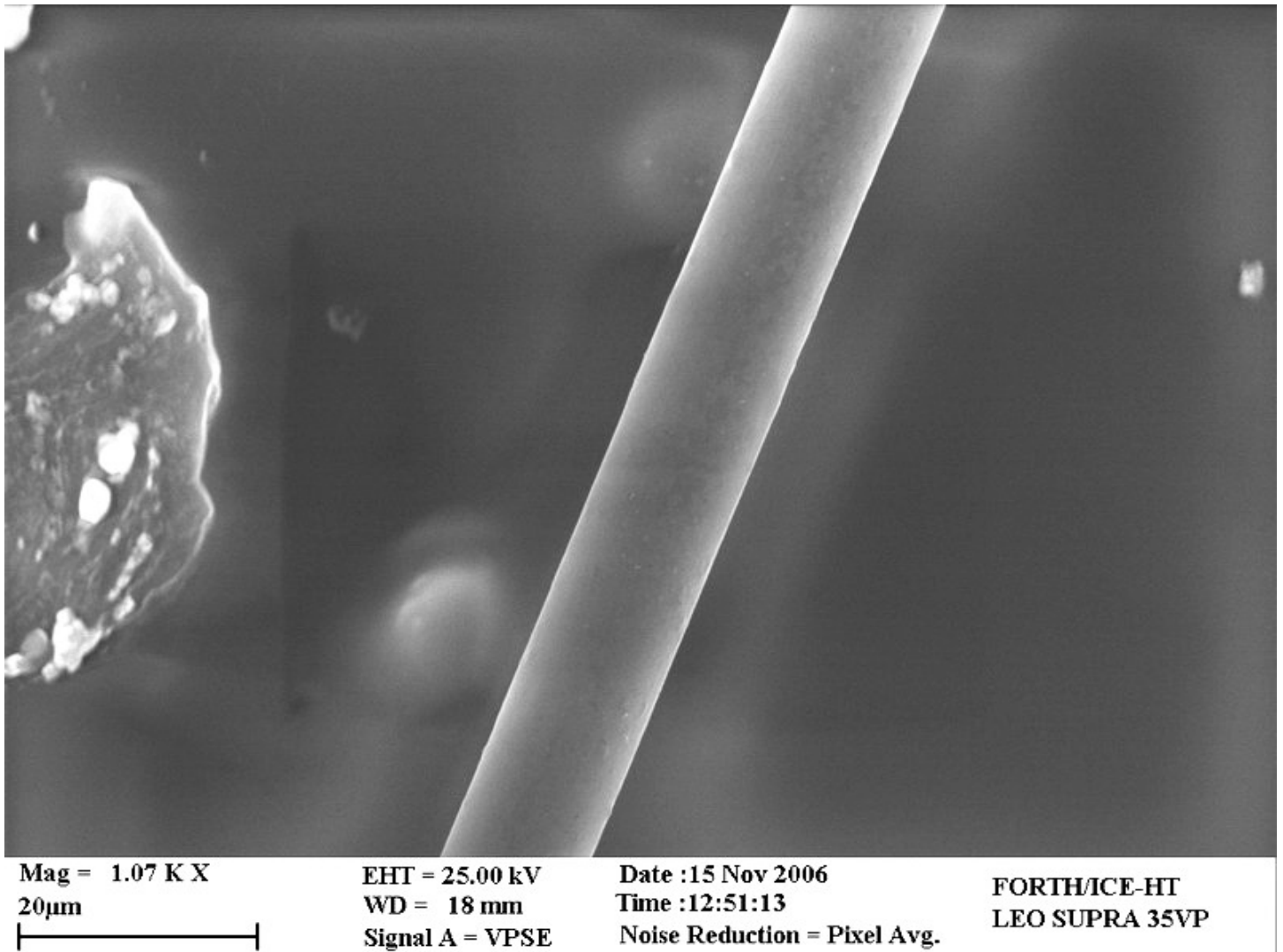
Αποτελέσματα από τις μετρήσεις στα δοκίμια Kevlar[®] 129 φαίνονται παρακάτω.



Διάγραμμα 11-8. Τυπικό διάγραμμα ίνας Kevlar[®] 129 που μετρήθηκε στην συσκευή DMA.



Διάγραμμα 11-9. Συγκεντρωτικό διάγραμμα όλων των ινών Kevlar[®] 129 που μετρήθηκαν στην συσκευή DMA.



Σχήμα 11-4. Φωτογραφία SEM ίνας Kevlar[®] 129.

Τα αποτελέσματα τόσο για τις ίνες Kevlar[®] 29, όσο και για τις ίνες 129, επαληθεύουν τα βιβλιογραφικά στοιχεία και η μέθοδος αποδείχθηκε ικανοποιητική και για μετρήσεις στα ινίδια ΝΣΑ-MT.

Κεφάλαιο 12^ο

Συζήτηση Αποτελεσμάτων & Μελλοντικές Εργασίες

12.1 Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Στο τμήμα αυτό, θα ακολουθήσουμε σειρά ανάλογη με τα κεφαλαία που προηγήθηκαν, σχολιάζοντας και συζητώντας τα πειραματικά αποτελέσματα.

12.1.1 “*Buckypapers*” Νανοσωλήνων Άνθρακα Πολλαπλών Τοιχίων

Τα πειράματα σε buckypapers ΝΣΑ-ΠΤ έγιναν τελευταί σε χρονολογική σειρά και με σκοπό να γίνει μια εξεικείωση με το υλικό και

12.2 Μελλοντικές Εργασίες

Στο άμεσο μέλλον μας ενδιαφέρει η αναπαραγωγή της διαδικασίας παραγωγής ινιδίων νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχίου, όπως αναπτύχθηκε στο κεφαλαίο 9 και ιδιαίτερα η απλούστερη DC παραλλαγή της μεθόδου που περιγράφεται στην παράγραφο 9.4.

Θα γίνει προσπάθεια να τελειοποιηθεί να τα τυποποιηθεί η διαδικασία παραγωγής ινιδίων με DC διηλεκτροφόρηση.

Σε συνεργασία με τα υπόλοιπα μέλη της ομάδας, θα γίνουν δοκιμές με διάφορους τύπους νανοσωλήνων, επιφανειακά τροποποιημένους και μη, με απώτερο σκοπό τη μελέτη των μηχανικών τους ιδιοτήτων για χρήση σαν ενισχυτικές ίνες σε πολυμερικές μήτρες.

Παράρτημα 2

Αναφορές (Κομμάτι II)

Βιβλιογραφία

1. Pore structure and oxidation stability of double-walled carbon nanotube-derived bucky paper, H.Muramatsu, T.Hayashi, Y.A.Kim, D.Shimamoto, Y.J Kim, K.Tantrakarn, M.Endo, M.Terrones, M.S.Dresselhaus, Chemical Physics Letters 414 (2005) 444–448
2. Processing and property investigation of single-walled carbon nanotube (SWNT) buckypaper/epoxy resin matrix nanocomposites, Zhi Wanga, Zhiyong Lianga, Ben Wanga, Chuck Zhanga, Leslie Kramer, Composites: Part A 35 (2004) 1225–1232
3. Mechanical properties of carbon nanotube paper in ionic liquid and aqueous electrolytes, Philip G. Whitten, Geoffrey M. Spinks, Gordon G. Wallace, Carbon 43 (2005) 1891–1896
4. Single-Wall Carbon Nanotube Films, T.V.Sreekumar, Tao Liu, and Satish Kumar, Chem. Mater. 2003, 15, 175-178
5. Single-walled nanotube bucky paper and nanocomposite, Society of Chemical Industry, Jihua Gou, Polym Int 55:1283–1288 (2006)
6. Standard Test Method for Tensile Strength and Young's Modulus for High-Modulus Single-Filament Materials, Designation: D 3379 – 75
7. Assembly of 1D Nanostructures into Sub-micrometer Diameter Fibrils With Controlled and Variable Length by Dielectrophoresis, Jie Tang, Bao Gao, Huaichi Geng, Orlin D.Velev, Lu-Chang Qin, Otto Zhou, Adv. Materials 2003,15, no.15
8. Fibres of aligned single-walled carbon nanotubes: Polarized Raman spectroscopy, H. H. Gommans, J.W.Aldredge, H. Tashiro, J. Park, J. Magnuson, and A. G. Rinzier, J.Appl. Phys. Vol.88, no.5, sept. 2000
9. Effect of ultraviolet light irradiation on macroscopic single-walled carbon nanotube bundles, Cs. Mikó, M. Milas, J. W. Seo, R. Gaál, A. Kulik, and L. Forró, APPLIED PHYSICS LETTERS 88, 2006
10. Static Torsion and Torsion Fatigue of UHMW-PE and Aramid Filaments, XIAOYAN LIU, WEIDONG YU, High Performance Polymers, 17: 593–603, 2005
11. Micromechanics of Single Filament Composites, J. C. Figueroa, T. E. Carney, Composites Science and Technology 42 (1991) 77-101
12. A simple apparatus for measuring the tensile strength of single fibres, R H Biddulph, M G Bader and A Buxton, Meas. Sci. Technol. 5 (1994) 9-11
13. Tensile Strength and Its Variation of PAN-Based Carbon Fibres. I. Statistical Distribution and Volume Dependence, Weidong Yu, Jiangwei Yao, Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com), 2005