



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

**ΑΤΟΜΙΣΤΙΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ
ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗ ΜΗΤΡΑ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΟΥ
ΜΠΑΡΔΑ ΧΡΗΣΤΟΥ

Επιβλέπων,
Καθηγητής Θεόδωρος Ν. Θεοδώρου

Αθήνα, Ιούνιος 2017

(η σελίδα αυτή αφέθηκε σκόπιμα λευκή)



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

**ΑΤΟΜΙΣΤΙΚΕΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ
ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΕ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗ ΜΗΤΡΑ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

του

ΜΠΑΡΔΑ ΧΡΗΣΤΟΥ

Ακαδημαϊκός Επιβλέπων: Δ.Ν. Θεοδώρου, Καθ. ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την

.....

Δ.Ν. Θεοδώρου Καθηγητής ΕΜΠ	Ε. Χριστοφόρου Καθηγητής ΕΜΠ	Δ. Τσουκαλάς Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα

2017

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

Μπορείτε να βρείτε την εργασία αυτή σε ηλεκτρονική μορφή στην Κεντρική Βιβλιοθήκη του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και σε έντυπη μορφή στο Αναγνωστήριο της Σχολής Χημικών Μηχανικών.

Επικοινωνία: chbaldas@mail.ntua.gr

Abstract

Nanocomposite systems which contain carbon nanotubes embedded into polymer matrices constitute a very prominent category of materials for multiple novel applications. One of the most appealing attributes of such materials is the dependency of their properties on the geometrical and physiochemical characteristics of the nanotubes. A key issue that directly affects the properties and the performance of these materials is associated with the inherent tendency of pristine carbon nanotubes to form agglomerates, resulting in poor dispersion in the matrix material. A promising solution to the issue of aggregation relies in the surface modification of nanotubes through chemical or/and physical functionalization utilizing molecules of variable chemical composition, length and geometry. In addition, the functionalization mechanism can also be considered as a way of varying the cohesion forces between the nanotube and the host matrix material.

The present thesis focuses on carbon nanotubes, either in their pristine or in substituted forms, using polar carboxylic and hydroxyl groups inside polar acrylic matrices. The scope of our studies is to determine the effect of surface substitution on the properties of the nanocomposite material through Molecular Dynamics Simulations. Initial configurations are generated via the bond-by-bond growth of polymeric macromolecules in the presence of a carbon nanotube of a given surface substitution. Structural, mechanical and dynamical properties are calculated at thermodynamic equilibrium under controlled temperature and pressure for various physicochemical characteristics regarding the carbon nanotube.

Keywords: Molecular Dynamic, nanocomposite materials, carbon nanotubes, CNT, poly(methyl methacrylate), PMMA

Περίληψη

Τα σύνθετα συστήματα που αποτελούνται από νανοσωλήνες άνθρακα εντός πολυμερικών μητρών αποτελούν μία αναδυόμενη κατηγορία νανოსύνθετων υλικών για πολλαπλές εφαρμογές. Χαρακτηριστικό των υλικών αυτών είναι η κατά το δοκούν μεταβολή των ιδιοτήτων της εκάστοτε πολυμερικής μήτρας συναρτήσει της περιεκτικότητας και της διασποράς αλλά και των γεωμετρικών και φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των νανοσωλήνων. Ένα βασικό ζήτημα που επηρεάζει άμεσα τις ιδιότητες και την απόδοση των παραπάνω υλικών συνδέεται με την εγγενή τάση των τέλειων νανοσωλήνων άνθρακα να σχηματίζουν συσσωματώματα, εμφανίζοντας φτωχή διασπορά στο υλικό της μήτρας. Μία εν δυνάμει λύση στο ζήτημα της συσσωμάτωσης είναι η επιφανειακή μεταβολή των νανοσωλήνων μέσω χημικής ή/και φυσικής προσκόλλησης μορίων μεταβλητής χημικής σύστασης, μήκους και γεωμετρίας. Επιπλέον, ο εν λόγω μηχανισμός μπορεί να θεωρηθεί και ως ένας τρόπος μεταβολής των δυνάμεων συνοχής μεταξύ του νανοσωλήνα και του υλικού της μήτρας.

Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται σε νανοσωλήνες άνθρακα, είτε στην καθαρή είτε στην υποκατεστημένη τους μορφή, κατά την οποία εξετάζεται η περίπτωση χημικά προσδεμένων πολικών ομάδων καρβοξυλίου και υδροξυλίου, εντός πολικών ακρυλικών μητρών. Απώτερος σκοπός των μελετών μας είναι ο προσδιορισμός της επίδρασης της επιφανειακής υποκατάστασης στις ιδιότητες του σύνθετου υλικού μέσω προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής. Αρχικές απεικονίσεις παράγονται μέσω της τμηματικής γένεσης των πολυμερικών μακρομορίων της μήτρας, παρουσία εγκλείσματος νανοσωλήνα άνθρακα δεδομένης επιφανειακής υποκατάστασης. Δομικές, μηχανικές και δυναμικές ιδιότητες υπολογίζονται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, υπό δεδομένη θερμοκρασία, πίεση και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά μήτρας και νανοσωλήνα.

Λέξεις κλειδιά : Μοριακή Δυναμική, νανοςύνθετα υλικά, νανοσωλήνες άνθρακα, πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)

Ευχαριστίες

Η ανάθεση και ολοκλήρωση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών που εδρεύει στη σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Οδεύοντας προς την ολοκλήρωσή της θα ήθελα να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου στα άτομα που ήταν αρωγοί και συντέλεσαν ο κάθε ένας με την πλευρά του αποτελεσματικά στη διεκπεραίωσή της.

Στον επιβλέποντα καθηγητή κ. Δώρο Θεοδώρου που μου έδειξε εμπιστοσύνη να ασχοληθώ με ένα πολυσύνθετο και πολυδιάστατο θέμα στο εργαστήριό του. Η πολύπλευρη και βαθύτατη επιστημονική του κατάρτιση, η απaráμιλλη αφοσίωσή του στην έρευνα και η αγάπη του για την τελειότητα και την επιμέλεια συντέλεσαν ως βασικοί παράγοντες σε όλα τα βήματα μου αλλά και στην μετέπειτα μου πορεία.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω το καθηγητή κ. Ευάγγελο Βασίλειο Χριστοφόρου και τον καθηγητή κ. Δημήτρη Τσουκαλά οι οποίοι μου έκαναν τη τιμή να είναι μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

Δεν θα μπορούσα να παραλείψω όλη την Ομάδα Υπολογιστικής Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών που συντέλεσαν ο κάθε ένας τους επικουρικά και εποικοδομητικά για να ολοκληρωθεί με το καλύτερο τρόπο η εργασία. Κυρίως όμως θα ήθελα να ευχαριστήσω για όλη τη προσφορά, την ανιδιοτελή στήριξη και βοήθεια τους Δρ. Στέφανο Ανωγιαννάκη, τους υποψήφιους διδάκτορες Άκη Τζούνη και Βασίλη Γεωργιλιά, τους μεταπτυχιακούς φοιτητές Στέφανο Κωνσταντινόπουλο και Γιώργο Κίσσα και τη προπτυχιακή φοιτήτρια Μυρτώ Περδικάρη για όλες τις ευχάριστες στιγμές που δημιούργησαν ένα ευχάριστο περιβάλλον μελέτης, χαράς και δημιουργικού χρόνου που αποκόμισα και ανέπτυξα ευχάριστες φιλίες.

Ιδιαίτερα όμως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Ορέστη Ζιώγο για τις εποικοδομητικές συμβουλές του, την καθοδήγηση, την άμεση και καίρια βοήθειά του όποτε απαιτήθηκε σε όλη τη διάρκεια της εργασίας. Οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ για όλα αυτά που μου δίδαξε και μου πρόσφερε απλόχερα και που χωρίς αυτόν δεν θα ήταν δυνατό να ολοκληρωθεί η παρούσα εργασία. Η εργασία

αυτή υλοποιήθηκε κάνοντας χρήση υπολογιστικών πόρων των πολυεπεξεργαστικών συστημάτων του εργαστηρίου. Επιπλέον, ευχαριστίες κρίνονται απαραίτητες προς το Εθνικό Δίκτυο Έρευνας και Τεχνολογίας (ΕΔΕΤ) για την παροχή υπολογιστικού χρόνου στον ελληνικό υπερυπολογιστή ARIS στα πλαίσια του προγράμματος “Hierarchical Modeling of Soft Matter”. Τέλος, είμαι ιδιαίτερα ευγνώμων στους γονείς μου και στην αδερφή μου, στους φίλους μου και στη Κατερίνα για τη στήριξη που μου προσέφεραν απλόχερα κάθε στιγμή χωρίς δεύτερη σκέψη. Τους αφιερώνω εξαιρετικά τη μεταπτυχιακή μου εργασία γιατί χωρίς αυτούς δεν θα μπορούσα να καταφέρω να την ολοκληρώσω.

Περιεχόμενα

Abstract	1
Περίληψη	2
Ευχαριστίες	3
Κατάλογος εικόνων	6
Κατάλογος διαγραμμάτων	7
Κατάλογος πινάκων	8
Κατάλογος εξισώσεων	9
Εισαγωγή	10
Κεφάλαιο 1: Υλικά και τεχνολογικές εφαρμογές	11
Ενότητα 1.1: Επιστήμη των Υλικών	11
Ενότητα 1.2: Πολυμερικά υλικά	12
Ενότητα 1.3: Νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας	18
Ενότητα 1.4 : Νανοσωματίδια άνθρακα ως υλικό ενίσχυσης	20
Ενότητα 1.5: Νανοσωλήνες άνθρακα εντός πολυμερικών μητρών.....	22
Ενότητα 1.7: Εφαρμογές νανοσύνθετων υλικών νανοσωλήνα άνθρακα/πολυμερικής μήτρας.	29
Κεφάλαιο 2: Ατομιστικές Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής	33
Ενότητα 2.1: Προσομοιώσεις στην Επιστήμη των Υλικών	33
Ενότητα 2.2: Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής	33
Ενότητα 2.3: Θερμοστάτες και βαροστάτες.....	36
Ενότητα 2.4: Μετρούμενες δομικές ιδιότητες.....	37
Ενότητα 2.5: Μετρούμενες δυναμικές ιδιότητες.....	38
Ενότητα 2.6: Υπό μελέτη συστήματα	39
Ενότητα 2.7: Το πεδίο αλληλεπίδρασης DREIDING	41
Κεφάλαιο 3: Αποτελέσματα και συζήτηση	46
Ενότητα 3.1: Δομικές ιδιότητες.....	46
Ενότητα 3.2: Δυναμικές ιδιότητες.....	54
Συμπεράσματα	56
Μελλοντικές προοπτικές έρευνας	57
Βιβλιογραφία	58
Παράρτημα	64

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1: Δέντρο-διάγραμμα που παρουσιάζει τις κύριες κατηγορίες των υλικών [open domain].....	11
Εικόνα 2: Κατηγοριοποίηση των πολυμερών ανάλογα με τη μοριακή τους αρχιτεκτονική.	15
Εικόνα 3: Οι τρεις πιθανές καταστάσεις (A) gauche-, (B) gauche+ και (C) trans με διεύθυνση παρατήρησης κατά μήκος ενός σκελετικού δεσμού C-C. [open domain].....	16
Εικόνα 4: Διαγραμματική αναπαράσταση της κλάσης των βινυλίων	16
Εικόνα 5: Ο χημικός τύπος του PMMA [open domain].....	17
Εικόνα 6: Το 5μερές ενός ισοτακτικού PMMA.	17
Εικόνα 7: Το 5μερές ενός ατακτικού PMMA.	17
Εικόνα 8: Το 5μερές ενός συνδιοτακτικού PMMA.	18
Εικόνα 9: Οι τρεις συχνότερες σωματιδιακές ενισχύσεις/γεωμετρίες και οι αντίστοιχες αναλογίες επιφάνειας προς όγκο [16].....	19
Εικόνα 10: Απεικόνιση ενός φύλλου γραφενίου, σχηματίζοντας αριστερά φουλερένια, στο κέντρο ένα νανοσωλήνα και δεξιά γραφιτικά φύλλα [40].....	20
Εικόνα 11: Γραφική αναπαράσταση των τύπων χειρομορφίας ενός νανοσωλήνα άνθρακα [open domain].	23
Εικόνα 12: Η ηλεκτρονική συμπεριφορά του νανοσωλήνα άνθρακα συναρτήσσει της χειρομορφίας που εμφανίζει [open domain].....	24
Εικόνα 13: Σχηματική αναπαράσταση νανοσωλήνων άνθρακα με επιφανειακή τροποποίηση: (α) φυσική πρόσδεση και (β) χημική πρόσδεση [56].....	25
Εικόνα 14: Διαγραμματική αναπαράσταση μηχανισμών επιφανειακής μεταβολής νανοσωλήνων άνθρακα [63,64].....	26
Εικόνα 15: (a) Οι προσαρτημένες καρβοξυλικές ομάδες κατά μήκος του νανοσωλήνα άνθρακα και (b) ο μηχανισμός ρόφησης αιθανόλης μέσω του σχηματισμού δεσμών υδρογόνου με τις καρβοξυλικές ομάδες [66,67]	29
Εικόνα 16: Σχηματική αναπαράσταση μεμβράνης αφαλάτωσης νερού [68].....	30
Εικόνα 17: Σχηματική αναπαράσταση μίας πρότυπης μεμβράνης (A) μέσω διατεταγμένων νανοσωλήνων άνθρακα (B) μέσω νανოსύνθετου [68].....	30
Εικόνα 18: Σχηματική απεικόνιση της μεταφοράς πρωτονίων σε νανοδομημένες μεμβράνες με τη χρήση νανοσωλήνων άνθρακα [70].....	31
Εικόνα 19: (a) Σχηματική απεικόνιση της κατασκευής διάφανων και ελαστικών υπερπυκνωτών. (b,c) Εικόνες σε παράλληλη και κάθετη διάταξη των υπερπυκνωτών, (d,e) Φωτογραφίες του υπερπυκνωτή πριν και μετά τον εφελκυσμό [72].	32
Εικόνα 20: Σχηματική αναπαράσταση των περιοδικών οριακών συνθηκών [open domain].	35
Εικόνα 21: Σχηματική αναπαράσταση του από άκρο-σε-άκρο διάνυσμα.....	38
Εικόνα 22: Κάτοψη και πλευρική όψη νανοςύνθετου συστήματος CNT/PMMA εντός περιοδικής κυψελίδας προσομοίωσης.....	39
Εικόνα 23: Ο νανοσωλήνας άνθρακα που κατασκευάσαμε για τις μελέτες μας.	40
Εικόνα 24: Το φύλλο γραφενίου από το οποίο προήλθε ο νανοσωλήνας άνθρακα του συστήματος που μελετήσαμε.	41
Εικόνα 25: Γραφική απεικόνιση όλων των επιμέρους δεσμικών δυνάμεων [open domain].....	44

Κατάλογος διαγραμμάτων

<i>Διάγραμμα 1: Ο αριθμός των δημοσιευμένων επιστημονικών άρθρων με αναφορά στους όρους νανοσωλήνα άνθρακα και νανοσωλήνα άνθρακα/πολυμερές νανοσύνθετο υλικό συναρτήσει της ακαδημαϊκής χρονιάς [41].</i>	22
<i>Διάγραμμα 2: Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής των ατόμων για όλα τα εξεταζόμενα συστήματα.</i>	46
<i>Διάγραμμα 3: Η διαμοριακή ακτινική συνάρτηση κατανομής μεταξύ ατόμων οξυγόνου του νανοσωλήνα άνθρακα και της μήτρας.</i>	47
<i>Διάγραμμα 4: Δισδιάστατη κατανομή των κέντρων μάζας των μορίων της μήτρας παρουσία καθαρού νανοσωλήνα άνθρακα κατά τη διάρκεια προσομοίωσης 50ns σε θερμοκρασία 500K και πίεση 1atm.</i>	48
<i>Διάγραμμα 5: Δισδιάστατη κατανομή των κέντρων μάζας των μορίων της μήτρας παρουσία νανοσωλήνα άνθρακα με ποσοστό οξείδωσης 3at% κατά τη διάρκεια προσομοίωσης 50ns σε θερμοκρασία 500K και πίεση 1atm.</i>	48
<i>Διάγραμμα 6: Δισδιάστατη κατανομή των κέντρων μάζας των μορίων της μήτρας παρουσία νανοσωλήνα άνθρακα με ποσοστό οξείδωσης 6at% κατά τη διάρκεια προσομοίωσης 50ns σε θερμοκρασία 500K και πίεση 1atm.</i>	48
<i>Διάγραμμα 7: Δισδιάστατη κατανομή των κέντρων μάζας των μορίων της μήτρας παρουσία νανοσωλήνα άνθρακα με ποσοστό οξείδωσης 10.5at% κατά τη διάρκεια προσομοίωσης 50ns σε θερμοκρασία 500K και πίεση 1atm.</i>	49
<i>Διάγραμμα 8: Μονοδιάστατη κατανομή των κάθετων αποστάσεων των μοριακών κέντρων μάζας από τον άξονα του νανοσωλήνα άνθρακα.</i>	49
<i>Διάγραμμα 9: Χρονοσειρές της κάθετης απόστασης των μοριακών κέντρων μάζας από τον άξονα του νανοσωλήνα (επάνω διάγραμμα) και η χωρική τους κατανομή (κάτω διάγραμμα) για τρία χαρακτηριστικά μόρια. Η μπλε γραμμή αντιστοιχεί στο όριο του στρώματος ρόφησης.</i>	50
<i>Διαγράμματα 10: Κατανομές διέδρων γωνιών του PMMA παρουσία καθαρού νανοσωλήνα άνθρακα.</i>	51
<i>Διαγράμματα 11: Κατανομές διέδρων γωνιών του PMMA παρουσία νανοσωλήνα άνθρακα οξείδωσης 3at%.</i>	52
<i>Διαγράμματα 12: Κατανομές διέδρων γωνιών του PMMA παρουσία νανοσωλήνα άνθρακα οξείδωσης 6at%.</i>	53
<i>Διαγράμματα 13: Κατανομές διέδρων γωνιών του PMMA παρουσία νανοσωλήνα άνθρακα οξείδωσης 10.5at%.</i>	54
<i>Διάγραμμα 14: Φάσματα αυτοσυσχέτισης του από άκρο σε άκρο διανύσματος.</i>	55

Κατάλογος πινάκων

<i>Πίνακας 1: Οι φυσικές ιδιότητες των διάφορων αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα (p: in plane και c: c-axis) [41].</i>	21
<i>Πίνακας 2: Μηχανικές ιδιότητες νανοσύνθετων υλικών νανοσωλήνα άνθρακα και πολυμερικής μήτρας όπου σ/σ_0 η κανονικοποιημένη αντοχή εφελκυσμού (αντοχή εφελκυσμού του νανοσύνθετου/ αντοχή εφελκυσμού της καθαρής πολυμερικής μήτρας) και E/E_0 το κανονικοποιημένο μέτρο ελαστικότητας (μέτρο ελαστικότητας του νανοσύνθετου/ μέτρο ελαστικότητας της καθαρής πολυμερικής μήτρας) [65].</i>	27
<i>Πίνακας 3: Μηχανικές ιδιότητες νανοσύνθετων υλικών νανοσωλήνα άνθρακα και πολυμερικής μήτρας [65].</i>	28
<i>Πίνακας 4: Μηχανικές ιδιότητες νανοσύνθετων υλικών νανοσωλήνα άνθρακα και πολυμερικής μήτρας [65].</i>	28
<i>Πίνακας 5: Οι διάφορες εφαρμογές που συναντάει κανείς με νανοσωλήνες άνθρακα εντός πολυμερικής μήτρας.</i>	32
<i>Πίνακας 6: Τοπικοί χαρακτηριστικοί χρόνοι χαλάρωσης νανοσύνθετων συστημάτων και καθαρής μήτρας.</i>	55

Κατάλογος εξισώσεων

<i>Εξίσωση (1): Θεμελιώδης Νόμος της Μηχανικής.</i>	<i>34</i>
<i>Εξίσωση (2): Θεώρημα ισοκατανομής της ενέργειας.</i>	<i>35</i>
<i>Εξίσωση (3): Συνάρτηση ακτινικής κατανομής.</i>	<i>37</i>
<i>Εξίσωση (4): Γεωμετρικός υπολογισμός κανονικής διέδρης γωνίας.</i>	<i>37</i>
<i>Εξίσωση (5): Κανόνας προσήμου για τον υπολογισμό διέδρων γωνιών.</i>	<i>37</i>
<i>Εξίσωση (6): Το πολυώνυμο Legendre 2ης τάξης.</i>	<i>38</i>

Εισαγωγή

Τα νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας αποτελούν έναν αναπτυσσόμενο τεχνολογικό κλάδο των τελευταίων δεκαετιών. Τα εγκλείσματα νανομετρικών διαστάσεων που εισάγονται στα υλικά αυτά μπορούν να έχουν τη μορφή σφαιρών (nanospheres), σωλήνων (nanotubes), ράβδων (nanorods) ή επίπεδων φύλλων (nanoplatelets) καθώς επίσης και άλλες, πιο «εξωτικές» γεωμετρίες. Το βασικό χαρακτηριστικό των υλικών αυτών είναι ότι η νανοενίσχυση οδηγεί σε δραστικές μεταβολές στις ιδιότητες του υλικού της μήτρας. Η κύρια αιτία του φαινομένου αυτού οφείλεται κατά κόρον στις διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος [1-3].

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας εξετάζονται μέσω προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής δομικές και δυναμικές ιδιότητες νανοσύνθετων υλικών μήτρας ατακτικού πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστερά) χαμηλού μοριακού βάρους παρουσία νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος, είτε σε καθαρή μορφή είτε σε οξειδωμένη μορφή μέσω προσάρτησης καρβοξυλικών και υδροξυλικών ομάδων.

Το κείμενο δομείται σε τρία βασικά κεφάλαια και ένα παράρτημα τεχνικών λεπτομερειών. Το πρώτο κεφάλαιο αναφέρεται στην οικογένεια των νανοσύνθετων υλικών, με ιδιαίτερη έμφαση στα υλικά που περιέχουν νανοσωλήνες άνθρακα και στις εφαρμογές αυτών. Στο επόμενο κεφάλαιο περιλαμβάνεται το απαραίτητο θεωρητικό υπόβαθρο σχετικά με τη μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής και οι υπολογιστικές λεπτομέρειες αναφορικά με τις προσομοιώσεις που πραγματοποιήθηκαν, ενώ το τρίτο κεφάλαιο συνοψίζει τα αποτελέσματα των υπολογιστικών μελετών. Στη συνέχεια, ακολουθούν τα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας καθώς και πιθανές μελλοντικές προεκτάσεις και, τέλος, το παράρτημα και η βιβλιογραφία.

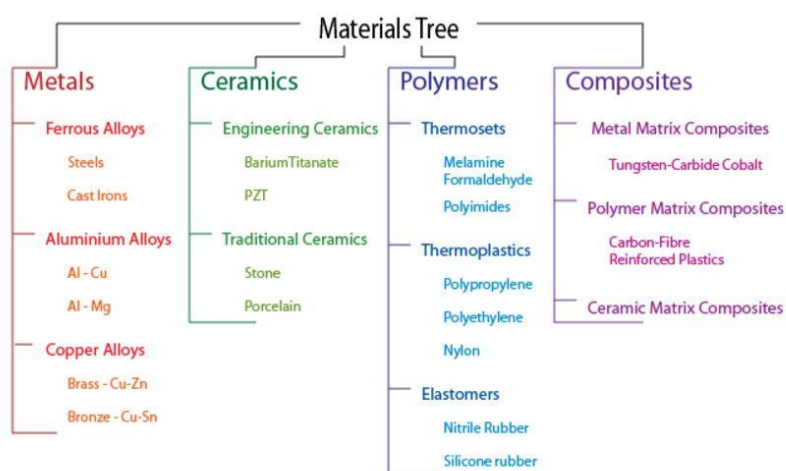
Αξίζει να σημειωθεί πως τμήμα της παρούσας εργασίας παρουσιάστηκε στο 11^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, που έλαβε χώρα στη Θεσσαλονίκη από 25 ως 27 Μαΐου 2017, ως ανηρτημένη εργασία.

Κεφάλαιο 1: Υλικά και τεχνολογικές εφαρμογές

Ενότητα 1.1: Επιστήμη των Υλικών

Η επιστήμη των υλικών έχει μία βαθύτερη θέση στη ζωή μας από ό,τι πιστεύουμε και μπορούμε να κατανοήσουμε. Μέσα μεταφοράς, στέγαση και υποδομές, ένδυση, επικοινωνίες και παραγωγή τροφίμων είναι κάποιοι χαρακτηριστικοί κλάδοι που αφορούν την καθημερινότητά μας και επηρεάζονται σε διάφορους βαθμούς από την επιστήμη των υλικών. Τα υλικά επίσης παίζουν εξίσου σημαντικό ρόλο σε κάθε πεδίο της τεχνολογίας. Υπάρχει πλέον μία μόνιμη και επιτακτική ανάγκη για νέα υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες και δυναμικές ένταξης σε υπάρχοντες και νέους τεχνολογικούς κλάδους. Με σκοπό να ικανοποιήσουμε τις τεχνολογικές ανάγκες και να δημιουργήσουμε νέα υλικά με βελτιωμένες ιδιότητες, είναι απαραίτητο να καταλάβουμε τη σχέση μεταξύ της μικροσκοπικής δομής της ύλης και ιδιοτήτων των υλικών.

Μπορούμε να χωρίσουμε τα υλικά σε τέσσερις διαφορετικές κατηγορίες με βάση τις χαρακτηριστικές ιδιότητες που παρουσιάζουν και καθορίζουν τις τεχνολογικές εφαρμογές τους: μηχανικά, ηλεκτρικά, θερμικά και οπτικά [4]. Ωστόσο, ένας άλλος διαχωρισμός των υλικών μπορεί να ορισθεί με βάση τη χημική σύσταση και μορφολογία των υλικών σε μέταλλα, κεραμικά και πολυμερή. Ο συνδυασμός τουλάχιστον δύο διαφορετικών κατηγοριών οδηγεί στα λεγόμενα σύνθετα υλικά. Στο σχήμα που ακολουθεί μπορούμε να διακρίνουμε τις κατηγορίες που αναφέρονται.



Εικόνα 1: Δέντρο-διάγραμμα που παρουσιάζει τις κύριες κατηγορίες των υλικών [open domain].

Παρά την εντυπωσιακή πρόοδο που έχει γίνει στο χώρο της επιστήμης των υλικών τα τελευταία χρόνια, παραμένουν ακόμα διάφορες τεχνολογικές προκλήσεις αλλά και περιβαλλοντικές επιπτώσεις που σχετίζονται με τη παραγωγή των υλικών. Το μέλλον της επιστήμης των υλικών είναι ανοιχτό· τα όρια που ίσως να υπάρχουν αφορούν στη φαντασία των ερευνητών και στην μέχρι σήμερα ύπαρξη 92 στοιχείων που η φύση μας έχει δώσει.

Ενότητα 1.2: Πολυμερικά υλικά

Η ανθρώπινη ιστορία έχει επηρεαστεί σε μεγάλο βαθμό από τη χρήση και τη διαθεσιμότητα των υλικών. Ως εκ τούτου έχει διαιρεθεί σε περιόδους-εποχές ανάλογα με το είδος των βασικών τεχνολογικών υλικών, ήτοι Παλαιολιθική Εποχή (Stone Age), Εποχή του Χαλκού (Bronze Age) και εποχή του Σιδήρου (Iron Age). Κατά παρόμοιο τρόπο μπορούμε να υποστηρίξουμε ότι ο 20^{ος} αιώνας ήταν η εποχή των πολυμερών.

Οι περισσότεροι άνθρωποι στη καθημερινότητά τους χρησιμοποιούν φυσικά πολυμερή όπως είναι τα βιοπολυμερή, ωστόσο για δεκαετίες δεν είχαν γνώση ότι αποτελούνται αυτά από μακρομόρια. Ένα πρότυπο παράδειγμα είναι το καουτσούκ ή αλλιώς η φυσική γόμα, η οποία προέρχεται από το αντίστοιχο ομώνυμο καουτσουκόδεντρο.

Το 1920 ο χημικός Hermann Staudinger ανέπτυξε τη μακρομοριακή θεωρία: «τα πολυμερή είναι μόρια τα οποία προκύπτουν από την ομοιοπολική σύνδεση στοιχειωδών μοριακών μονάδων που καλούνται μονομερή». Τη συνέχεια έδωσε το 1929 ο Αμερικανός χημικός και πρωτεργάτης της οργανικής χημείας Wallace Carothers, ο οποίος συνέθεσε μία μεγάλη ποικιλία από πολυμερή με πολύ καλά ορισμένες δομές. Με αυτόν το τρόπο γεννιέται η εποχή των πολυμερών. Τα επόμενα τριάντα χρόνια που ακολούθησαν (1930 – 1960) θεμελιώθηκαν οι βάσεις της θεωρίας των πολυμερών. Εργαλεία σύνθεσης πολυμερών αναπτύχθηκαν κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου. Μερικά από τα εργαλεία αυτά, ήτοι η εργασία του Thomas Samuel Kuhn σχετικά με το μέγεθος των μακρομορίων, η δουλειά του Flory πάνω στην μελέτη μονής πολυμερικής αλυσίδας μέσα σε ένα υδατικό διαλύτη αλλά και η σπουδαία επιστημονική συνεισφορά των H. M. James, Kuhn, και του Αμερικανού

θεωρητικού φυσικού Alan Harvey Guth σχετικά με την ελαστικότητα του καουτσούκ, έθεσαν στερεές βάσεις για την θεμελίωση και κατά επέκταση την εξέλιξη της επιστήμης των πολυμερών.

Στα επόμενα είκοσι χρόνια που ακολούθησαν (1960 – 1980) αναπτύχθηκαν ραγδαία οι κύριες αρχές της μοντέρνας φυσικής των πολυμερών. Πρωτοπόροι ήταν ο Ουαλός φυσικός Sir Samuel Frederick Edwards, ο οποίος ασχολήθηκε με τα μοντέλα των πολυμερικών αλυσίδων, αλλά και ο Pierre - Gilles de Gennes με την θεωρία ερπυσμού για τη διάχυση πολυμερικών αλυσίδων.

Ωστόσο, δεν υπάρχει ακόμα πλήρης κατανόηση όλων των φαινομένων που διέπουν τις συμπεριφορές των πολυμερικών συστημάτων. Η ερευνητική δραστηριότητα είναι συνεχής και προσανατολίζεται σε θέματα που αφορούν παραδείγματος χάριν τη συμπεριφορά των υλικών αυτών κοντά στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης, την κρυστάλλωση των πολυμερών, τα υγροκρυσταλλικά πολυμερή κ.α. [5].

Η λέξη πολυμερές σημαίνει πολλά μέρη και αναφέρεται στα μόρια που το αποτελούν, τα οποία ονομάζονται μονομερή. Τα μονομερή είναι δομικές επαναλαμβανόμενες μονάδες του πολυμερούς που συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Η διαδικασία με την οποία τα μονομερή ενώνονται με σκοπό το σχηματισμό του πολυμερούς μέσω μίας επαναλαμβανόμενης χημικής αντίδρασης ονομάζεται πολυμερισμός [6].

Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι πολυμερικών στερεών. Όταν ένα ρευστό πολυμερές έρθει σε κατάσταση πήξης, έχει την δυνατότητα να μετατραπεί σε κρυσταλλικό ή ημικρυσταλλικό στερεό πολυμερές κάτω από τη θερμοκρασία τήξης, είτε σε πολυμερικό γυαλί κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Η κρυστάλλωση ή μή ενός πολυμερικού τμήματος συνδέεται κατά βάση με τη χημική δομή των μακρομορίων του. Οι φυσικές ιδιότητες των πολυμερών είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με τη μοριακή τους δομή και τις κατατάσσουμε σε τρεις βασικές κατηγορίες: τα θερμοπλαστικά, τα θερμοσκληρυνόμενα και τα ελαστομερή.

Τα θερμοπλαστικά πολυμερή είναι μια εξαιρετικά αναπτυσσόμενη κατηγορία των πολυμερών. Η χρήση αυτών είναι κυρίως στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην αεροναυπηγική, σε νέες εφαρμογές στην υγειονομική περίθαλψη και σε προϊόντα

ιατρικής χρήσης καθώς και σε άλλους πολλούς τομείς που άπτονται καθημερινών αναγκών.

Το κύριο πλεονέκτημα της κατηγορίας των θερμοπλαστικών υλικών έναντι των κοινών υπόλοιπων πολυμερών είναι η εύκολη και χαμηλού κόστους κατεργασία, η μεγάλη ποικιλία των ιδιοτήτων που διαθέτουν και η ικανότητα της επαναχρησιμοποίησης και της ανακύκλωσης αυτών. Κάποια χαρακτηριστικά των θερμοπλαστικών υλικών είναι η ικανότητα διαστολής σε μέτριες επιμηκύνσεις με επιβολή θέρμανσης ή άσκησης τάσης, με την όλη διεργασία να είναι αντιστρεπτή καθώς και η δυνατότητα της κατεργασίας τους σε κατάσταση τήγματος σε υψηλές θερμοκρασίες [7-9]. Μερικά από τα πιο τυπικά και κοινά θερμοπλαστικά πολυμερή είναι ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA), το πολυστυρένιο (PS), το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυπροπυλένιο (PP) και τα πολυαμίδια (Nylon).

Στην κατηγορία των θερμοσκληρυνόμενων υλικών (thermosets) ανήκουν τα πολυμερή που μπορούν να διαμορφωθούν από την ανάμειξη και τη χημική αντίδραση των πρόδρομων υγρών σε ένα καλούπι μέσω της θέρμανσης ή υπό πίεση. Μόλις αντιδράσουν τα πρόδρομα στοιχεία του πολυμερούς, δημιουργείται ένα διασυνδεδεμένο δίκτυο (cross linked network) που δεν μπορεί να ρέει συνεχόμενα όσο περαιτέρω θερμότητα και αν προσφέρουμε στο σύστημα. Έτσι το υλικό μετατρέπεται σε ένα άμορφο, άτηκτο, σκληρό στερεό κατά τρόπο μη αντιστρεπτό. Ως εκ τούτου, η χημική αντίδραση και η χύτευση στο τελικό σχήμα λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα [7-9]. Μερικά από τα πιο συνήθη θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι οι εποξειδικές ρητίνες, οι πολυουρεθάνες και ορισμένοι πολυεστέρες.

Στην κατηγορία των ελαστομερών υλικών (elastomers) έχουμε εύκαμπτα υλικά που χρησιμοποιούνται για χρήση κυρίως σε ελαστικά αυτοκινήτων, κόλλες, σωλήνες κ.α. Τα ελαστομερή παρουσιάζουν υψηλή αντοχή σε μηχανικές παραμορφώσεις, δηλαδή κατά τον εφελκυσμό επιδέχονται μεγάλη επιμήκυνση αλλά και κατά την αποφόρτιση ταχύτατη πλήρη επαναφορά [7-9]. Μερικά παραδείγματα από τα κοινά ελαστομερή είναι το πολυβουταδιένιο, το συνθετικό και φυσικό καουτσούκ, το πολυϊσοπρένιο κ.α..

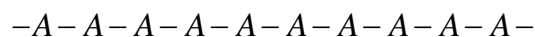
Μία ακόμα κατηγοριοποίηση των πολυμερών μπορεί να γίνει με βάση τη δομή τους, η οποία μπορεί να είναι γραμμική, διακλαδωμένη ή σε δίκτυο, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 2: Κατηγοριοποίηση των πολυμερών ανάλογα με τη μοριακή τους αρχιτεκτονική.

Ο αριθμός των μονομερών σε ένα πολυμερές ονομάζεται βαθμός πολυμερισμού και συνήθως συμβολίζεται ως N . Ένα χαρακτηριστικό των πολυμερών είναι η μοριακή μάζα M της κάθε αλυσίδας που ισούται με τον βαθμό πολυμερισμού N πολλαπλασιασμένο με τη μοριακή μάζα $M_{\text{μον}}$ του κάθε μονομερούς. Συνηθίζεται να αναφερόμαστε στον αριθμό των σκελετικών δεσμών n αντί του βαθμού πολυμερισμού N . Αυτό συμβαίνει με σκοπό την αποφυγή πιθανών περιπλοκών για διαφορετικά μονομερή που αποτελούν το ίδιο πολυμερές.

Η χημική ταυτότητα των μονομερών είναι ένας από τους παράγοντες που καθορίζουν τις ιδιότητες του πολυμερικού συστήματος [5]. Τα μακρομόρια που περιέχουν μονομερή ενός τύπου ονομάζονται ομοπολυμερή και παρατάσσονται στο χώρο με τη παρακάτω σχηματική αναπαράσταση, όπου το γράμμα A συμβολίζει το αντιπροσωπευτικό κομμάτι ενός μονομερούς της αλυσίδας:



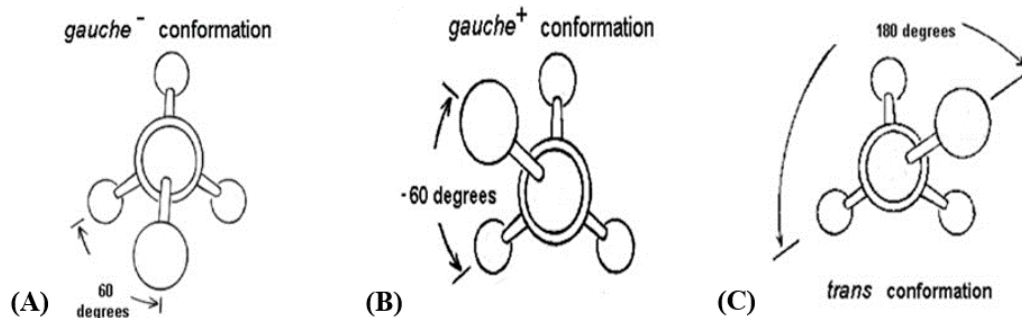
Από την άλλη, ο συνδυασμός διαφορετικών τύπων μονομερών σε μία αλυσίδα οδηγεί στο σχηματισμό των λεγόμενων ετεροπολυμερών. Μία από τις πιο συχνές κατηγορίες ετεροπολυμερούς είναι το συμπολυμερές που περιέχει δύο διαφορετικά μονομερή και μπορεί να αναπαραχθεί στο χώρο σε μία από τις παρακάτω μορφές:

-A-B-A-B-A-B-A-B- εναλλασσόμενη στοίχιση των μονομερών

-A-A-B-A-B-B-B-B-A-A- τυχαία στοίχιση

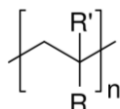
-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B- αδρομερές συμπολυμερές

Ένας βασικός παράγοντας που καθορίζει τις ιδιότητες των πολυμερικών αλυσίδων είναι η διαμόρφωσή τους στο χώρο. Η διαμόρφωση της πολυμερικής αλυσίδας μπορεί να μεταβάλλεται χωρίς τη διάσπαση ή αναμόρφωση ομοιοπολικών δεσμών και ποσοτικοποιείται μέσω των επιτρεπτών περιστροφών που μπορούν να συμβούν γύρω από τους σκελετικούς δεσμούς της αλυσίδας. Στην περίπτωση που τα σκελετικά άτομα άνθρακα βρίσκονται σε κατάσταση τετραεδρικού υβριδισμού, οι πιθανές διαμορφώσεις περιορίζονται στις καταστάσεις *trans* και *gauche* (+/-), όπως φαίνονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Εικόνα 3: Οι τρεις πιθανές καταστάσεις (A) *gauche*⁻, (B) *gauche*⁺ και (C) *trans* με διεύθυνση παρατήρησης κατά μήκος ενός σκελετικού δεσμού C-C. [*open domain*].

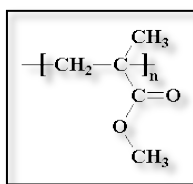
Μία ευρύτερη κατηγορία πολυμερών είναι αυτή της κλάσης των βινυλίων. Βασικό χαρακτηριστικό της οικογένειας αυτής είναι η γραμμική διάταξη των σκελετικών ατόμων και η δυνατότητα εκβολής από τη ραχοκοκαλιά δεδομένων μοριακών τμημάτων.



Εικόνα 4: Διαγραμματική αναπαράσταση της κλάσης των βινυλίων .

Ο τρόπος με τον οποίο διατάσσονται στο χώρο οι προσαρτημένες στη βασική πολυμερική αλυσίδα μονάδες ποσοτικοποιείται μέσω της τακτικότητας.

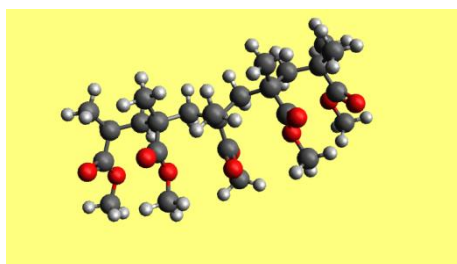
Ένα ευρύτατα διαδεδομένο θερμοπλαστικό βινυλικό πολυμερές ακρυλικού τύπου είναι ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA).



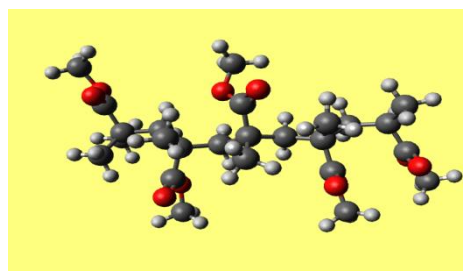
Εικόνα 5: Ο χημικός τύπος του PMMA [open domain].

Η δομική μονάδα του PMMA αποτελείται από δύο κορεσμένα σκελετικά άτομα άνθρακα, με το δεύτερο να φέρει δύο πλευρικές υποκαταστάσεις: μία μεθυλομάδα και έναν καρβοξυλικό εστέρα από τον οποίο εκβάλλει μία μεθυλομάδα. Όσον αφορά στην τακτικότητα του PMMA, διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις:

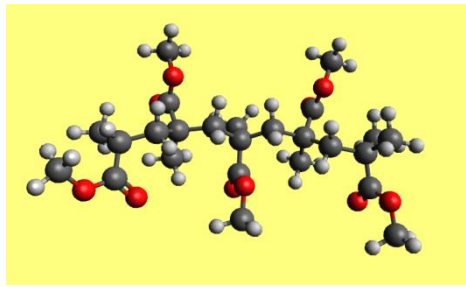
- Ισοτακτικό (isotactic): οι υποκαταστάτες βρίσκονται στην ίδια πλευρά της αλυσίδας όπως στην (εικόνα 6).
- Ατακτικό (atactic): οι υποκαταστάτες διατάσσονται τυχαία και στις δύο πλευρές κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας (εικόνα 7).
- Συνδιοτακτικό (syndiotactic): οι υποκαταστάτες κατέχουν εναλλασσόμενες θέσεις και στις δύο πλευρές της πολυμερικής αλυσίδας, όπως εμφανίζεται στην (εικόνα 8).



Εικόνα 6: Το 5μερές ενός ισοτακτικού PMMA.



Εικόνα 7: Το 5μερές ενός ατακτικού PMMA.



Εικόνα 8: Το 5μερές ενός συνδιοτακτικού PMMA.

Ενότητα 1.3: Νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας

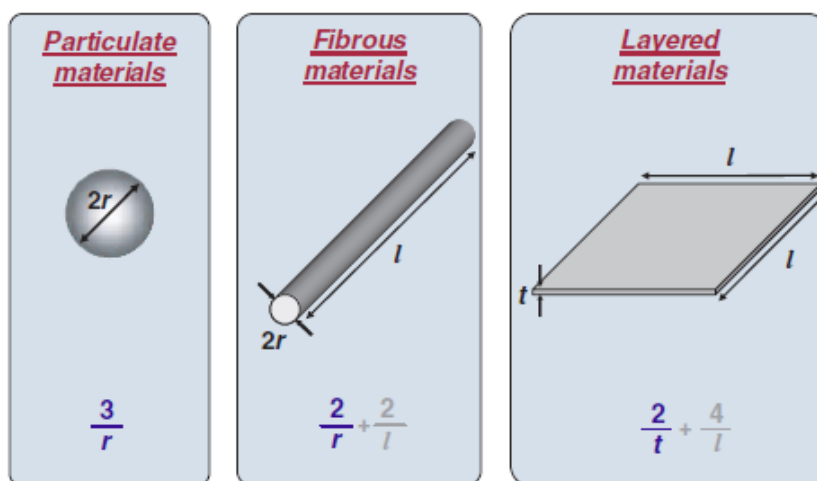
Η χρήση των υλικών ενίσχυσης, των λεγόμενων “fillers”, με σκοπό την ενίσχυση των ιδιοτήτων του υλικού έχει αντιπροσωπευτεί βιβλιογραφικά επαρκώς. Αρχικά, τα υλικά πλήρωσης χρησιμοποιήθηκαν με σκοπό να μειώσουν το κόστος του τελικού προϊόντος παρασκευής. Με την πάροδο του χρόνου άρχισαν να γίνονται αναπόσπαστο μέρος σε πολλές εφαρμογές και κυρίως ως υλικό ενίσχυσης των μηχανικών ιδιοτήτων. Με τον ορισμό “ενισχυμένο” υλικό εννοούμε το υλικό εκείνο, το οποίο αποτελείται από μία σχετικά άκαμπτη ουσία ενίσχυσης, η οποία καθορίζει σημαντικά τις αλλαγές στην ελαστικότητα σε σχέση με το μη ενισχυμένο υλικό.

Η χρήση οργανικών και ανόργανων σωματιδίων ως υλικών πλήρωσης απαντάται πολύ συχνά στα πολυμερικά συστήματα και ειδικότερα σε αυτά που εξυπηρετούν ανάγκες στο κλάδο της υψηλής τεχνολογίας, όπως είναι η μικροηλεκτρονική [10] η αεροναυπηγική [11] και η βιοϊατρική [12]. Πολλά νανοενισχυμένα πολυμερή μπορούν να παραχθούν και να διαμορφωθούν με μεθόδους παραγωγής και κατεργασίας όμοιες με αυτές των κοινών σύνθετων πολυμερών. Αυτή η διαδικασία τα καθιστά ελκυστικότερα από βιομηχανικής πλευράς.

Τα σύνθετα πολυμερή κατασκευάζονται εμπορικά για πολλές και ποικίλες εφαρμογές. Ενδεικτικά αναφέρονται τα αθλητικά αντικείμενα [4], αεροναυπηγικά εξαρτήματα [11] και υλικά για την αυτοκινητοβιομηχανία [13]. Τα τελευταία είκοσι χρόνια δίνεται μεγάλη έμφαση στην ανάπτυξη πολυμερικών νανοσύνθετων, όπου τουλάχιστον μία από τις διαστάσεις του υλικού πλήρωσης είναι σε νανοκλίμακα. Το τελικό προϊόν δεν είναι απαραίτητο να εμφανίζεται σε νανομετρική διάσταση αλλά μπορεί να είναι σε μικρο ή μέγρο διάσταση [14].

Μία από τις πιο κοινές μεθόδους παραγωγής σύγχρονων πολυμερικών υλικών μπορεί να πραγματοποιηθεί με την ενίσχυση της πολυμερικής μήτρας με μία δεύτερη οργανική ή ανόργανη φάση.

Μερικές από τις κυριότερες κατηγορίες συνθέτων υλικών είναι τα υλικά με ενίσχυση ινών (fibrous composites), τα σύνθετα υλικά με ενίσχυση σωματιδίων (particulate composites) καθώς και τα στρωματικά σύνθετα υλικά (laminar composites) [15].



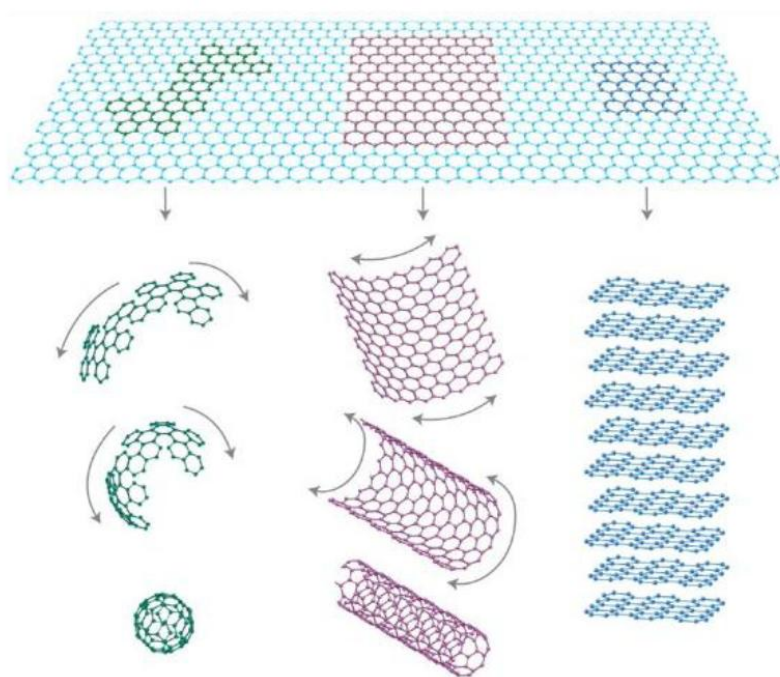
Εικόνα 9: Οι τρεις συχνότερες σωματιδιακές ενισχύσεις/γεωμετρίες και οι αντίστοιχες αναλογίες επιφάνειας προς όγκο [16].

Το πρόσθετο μέρος του υλικού έχει ως στόχο κυρίως τη μείωση του κόστους και τη βελτίωση κάποιων ιδιοτήτων τους. Τα συναντάμε υπό μορφή μικροσκοπικών διαστάσεων ($<1\mu\text{m}$) και για αυτό το λόγο το σύνθετο υλικό αποτελείται από δύο ξεχωριστές φάσεις.

Ενότητα 1.4 : Νανοδοματίδια άνθρακα ως υλικό ενίσχυσης

Πολλά άρθρα πειραματικής και υπολογιστικής ανασκόπησης έχουν γραφτεί σχετικά με τις ιδιότητες των νανοδομημένων και των νανοδοματιδίων με βάση τον άνθρακα [17–32]. Μία ευρεία ποικιλία μεγεθών στα υλικά πλήρωσης έχει χρησιμοποιηθεί με σκοπό την ενίσχυση της μήτρας του αρχικού υλικού [33,34]. Τα υλικά πλήρωσης μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση τις διαστάσεις τους. Έτσι διακρίνουμε τα υλικά μίας διάστασης, ήτοι τους νανοδομημένους και νανοϊνές [35,36], δύο διαστάσεων όπως το γραφένιο [37] και τα υλικά τριών διαστάσεων όπως τα σφαιρικά [38] και τα κυβικά νανοδοματίδια [39].

Τα νανοδοματίδια άνθρακα ως υλικό ενίσχυσης, όπως οι νανοδομημένοι άνθρακα και το γραφένιο, παρουσιάζουν σχεδόν άριστες ιδιότητες λόγω της υψηλής μηχανικής ευρωστίας που διαθέτουν καθώς και του υψηλού λόγου όψεων (aspect ratio). Το γραφένιο είναι ένα φύλλο πάχους ενός ατόμου άνθρακα που περιέχει sp^2 άνθρακες διαμορφωμένους σε κυψελοειδή μορφή, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 10: Απεικόνιση ενός φύλλου γραφενίου, σχηματίζοντας αριστερά φουλερένια, στο κέντρο ένα νανοδομημένο και δεξιά γραφενικά φύλλα [40].

Ο παρακάτω πίνακας που ακολουθεί περιέχει διαφορετικές μορφές άνθρακα και τη μεταβολή σε χαρακτηριστικές ιδιότητες συναρτήσει της δομής και μας προσφέρει την δυνατότητα να κατανοήσουμε καλύτερα το πώς τα νανοσωματίδια άνθρακα, σε οποιαδήποτε μορφή, μπορούν να προσδώσουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά στο υλικό της μήτρας που ενσωματώνονται.

Πίνακας 1: Οι φυσικές ιδιότητες των διάφορων αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα(*p*: in plane και *c*: c-axis) [41].

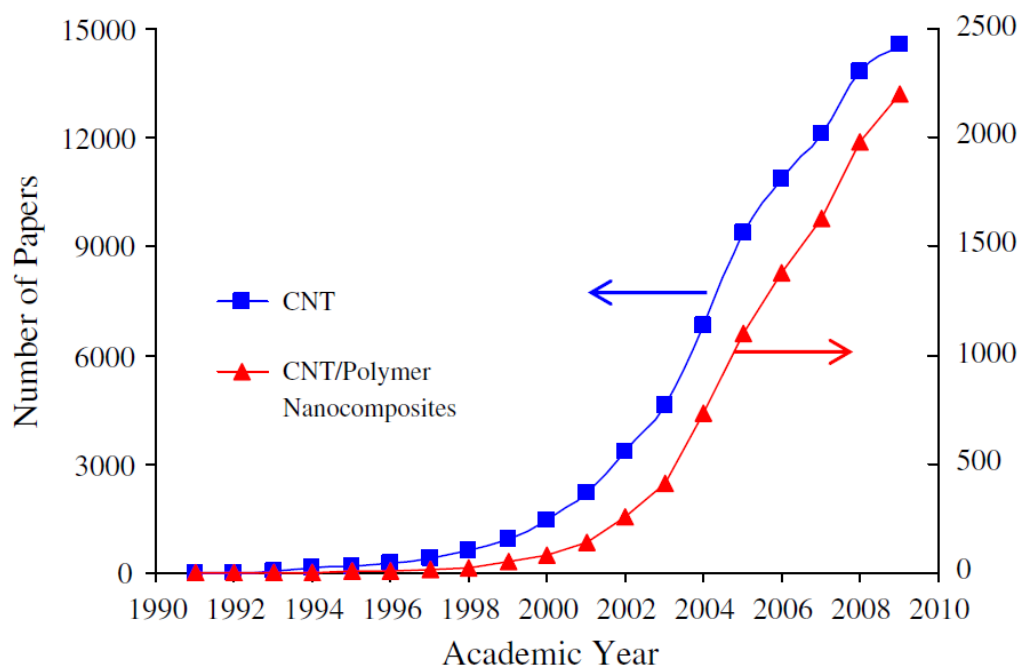
Οργανικά υλικά					
Ιδιότητα	Γραφίτης	Διαμάντι	Φουλερένια	Μονού τοιχώματος νανοσωλήνες άνθρακα	Πολλαπλού τοιχώματος νανοσωλήνες άνθρακα
Ειδικό βάρος (g/cm ³)	1.9 - 2.3	3.5	1.7	0.8	1.8
Ηλεκτρική αγωγιμότητα (S/cm)	4000 ^p , 3.3 ^c	10 ⁻² -10 ⁻¹⁵	10 ⁻⁵	10 ² -10 ⁶	10 ³ -10 ⁵
Ευκινησία ηλεκτρονίων (cm ² /(V s))	2.0 10 ⁴	1800	0.5 - 6	~10 ⁵	10 ⁴ - 10 ⁵
Θερμική αγωγιμότητα (W/(m K))	298 ^p , 2.2 ^c	900 - 2320	0.4	6000	2000
Συντελεστής θερμικής διαστολής (K ⁻¹)	-1 10 ^{-6p}	(1 ~3) 10 ⁻⁶	6.2 10 ⁻⁵	αμελητέος	αμελητέος
	2.9 10 ^{-5c}				
Θερμική σταθερότητα στον αέρα (°C)	450 - 650	<600	~600	>600	>600

Το αποτέλεσμα της ενίσχυση του νανოსύνθετου υλικού από νανοσωματίδια άνθρακα εξαρτάται από τη διασπορά των νανοσωματιδίων εντός της μήτρας και από τις διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις. Στην περίπτωση νανοσωματιδίων ατόμων άνθρακα με υβριδισμό sp^2 υπάρχει σαφής χημική αδράνεια, με τα άτομα των νανοσωματιδίων να αλληλοεπιδρούν με το περιβάλλον υλικό της μήτρας κυρίως μέσω των ασθενών δυνάμεων van der Waals. Εξαιτίας αυτού, δεν παρέχεται σημαντική ενίσχυση μέσω ισχυρών διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων, γεγονός που έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη μεθόδων με σκοπό την τροποποίηση των αλληλεπιδράσεων αυτών.

Ενότητα 1.5: Νανοσωλήνες άνθρακα εντός πολυμερικών μητρών

Από τη πρώτη ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα το 1991 [42] και μέχρι σήμερα, οι τελευταίοι έχουν απασχολήσει σε πολύ μεγάλο βαθμό την ερευνητική κοινότητα. Ως εκ τούτου, τρία χρόνια μετά την ανακάλυψή τους, το έτος 1994, επήλθε η δημιουργία νανოსύνθετου πολυμερούς, από τους Ajayan et al. [43].

Στο παρακάτω γράφημα εμφανίζεται η εξέλιξη του αριθμού δημοσιεύσεων που σχετίζονται με τα υλικά αυτά μέχρι το 2009.



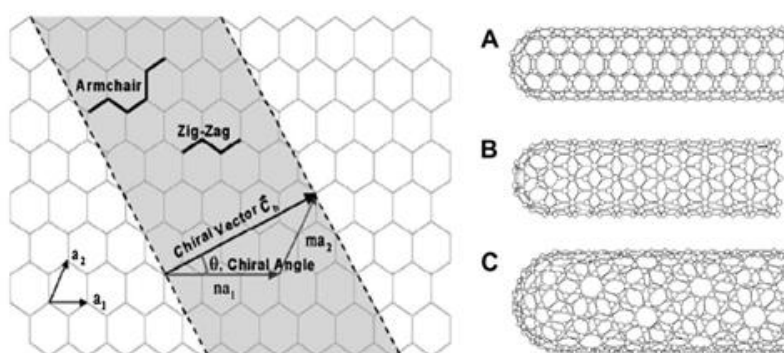
Διάγραμμα 1: Ο αριθμός των δημοσιευμένων επιστημονικών άρθρων με αναφορά στους όρους νανοσωλήνα άνθρακα και νανοσωλήνα άνθρακα/πολυμερές νανοςύνθετο υλικό συναρτήσει της ακαδημαϊκής χρονιάς [41].

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν μια αρκετά διευρυμένη σειρά από ξεχωριστές ιδιότητες. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι διαθέτουν υψηλή ευκαμψία [44], χαμηλή πυκνότητα μάζας [45], μεγάλο λόγο διαστάσεων (aspect ratio) [46] και αρκετά υψηλό μέτρο ελαστικότητας που κυμαίνεται από 640 GPa έως 1 TPa [47].

Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό είναι και η αντοχή σε εφελκυσμό στη θραύση της τάξης των 150 – 180 GPa [48]. Οι νανοσωλήνες άνθρακα διαθέτουν ένα μοναδικό συνδυασμό από μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες, οι οποίες τους καθιστούν ιδανικούς υποψήφιους για να αντικαταστήσουν τα κοινά υποστηρικτικά στα νανοςύνθετα πολυμερή. Ορισμένοι νανοσωλήνες άνθρακα είναι πιο σκληροί από σίδηρο, ελαφρότεροι από αλουμίνιο και πιο αγωγιμοί από χαλκό.

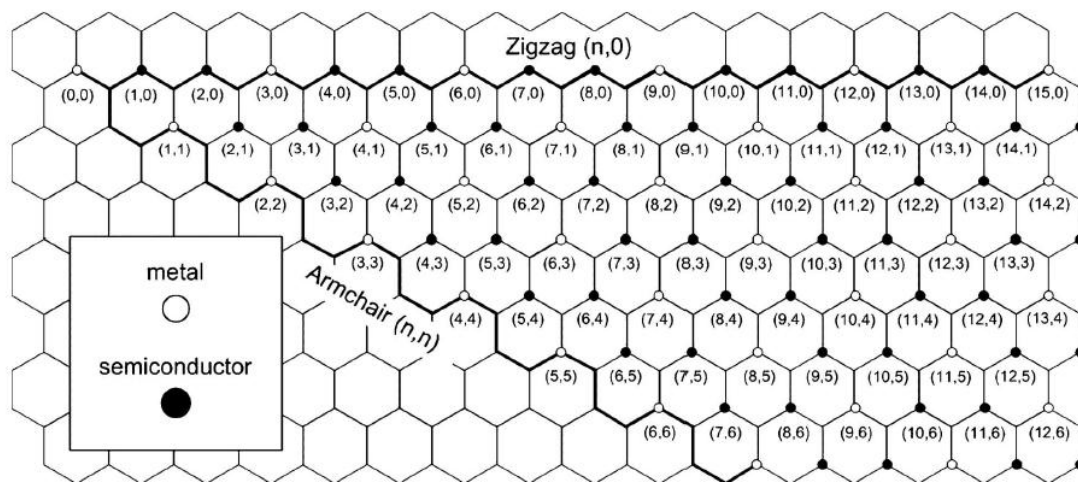
Ανάλογα με τα δομικά χαρακτηριστικά ενός νανοσωλήνα άνθρακα, δηλαδή με τον τρόπο που τυλίγεται ένα φύλλο γραφενίου προκειμένου να σχηματιστεί ο νανοσωλήνας άνθρακα, διακρίνουμε τις εξής τρεις διαφορετικές χειρομορφίες: (A) armchair, (B) zigzag και (C) chiral, όπως φαίνεται και στην εικόνα 11 που ακολουθεί.

Η χειρομορφία του νανοσωλήνα ορίζεται μέσω του διανύσματος της χειρομορφίας σύμφωνα με την εξίσωση: $C_h = na_1 + ma_2$, όπου οι ακέραιοι n , m είναι οι αριθμοί των βημάτων κατά μήκος των διανυσμάτων a_1 και a_2 του τριγωνικού πλέγματος του γραφενίου [49,50]. Χρησιμοποιώντας τα n , m στα παρακάτω σχήματα, οι τρεις τύποι της διάταξης των ατόμων άνθρακα γύρω από το νανοσωλήνα ορίζονται ως εξής: εάν $n=m$ τότε ο νανοσωλήνας ονομάζεται armchair (A), εάν $m=0$ ο νανοσωλήνας ονομάζεται zigzag (B), ενώ στις υπόλοιπες περιπτώσεις ονομάζεται chiral (C).



Εικόνα 11: Γραφική αναπαράσταση των τύπων χειρομορφίας ενός νανοσωλήνα άνθρακα [open domain].

Οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος μπορούν να συμπεριφέρονται ως μέταλλο ή ως ημιαγωγός, διευρύνοντας με αυτό τον τρόπο τις δυνατότητες των εφαρμογών. Αυτό καθορίζεται κατά πολύ από τη χειρομορφία του νανοσωλήνα. Για ένα δεδομένο ζευγάρι (n, m) νανοσωλήνα, αν η ποσότητα $(2n+m)$ είναι πολλαπλάσιο του 3, τότε ο νανοσωλήνας εμφανίζει μεταλλική συμπεριφορά, αλλιώς συμπεριφέρεται σαν ημιαγωγός, όπως φαίνεται και στην εικόνα 12.



Εικόνα 12: Η ηλεκτρονική συμπεριφορά του νανοσωλήνα άνθρακα συναρτίζεται της χειρομορφίας που εμφανίζει [open domain].

Οι μονού τοιχώματος νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν υψηλή θερμική αγωγιμότητα, που σε θεωρητικό επίπεδο ξεπερνάει τα $6000 \text{ W}/(\text{m K})$ [51]. Λόγω των αξιοσημείωτων ιδιοτήτων του μονού τοιχώματος νανοσωλήνα άνθρακα και των τεράστιων δυνατοτήτων που παρουσιάζουν ως πιθανό υλικό πλήρωσης, πολλοί ερευνητές ανά τον κόσμο έχουν εκδηλώσει ενδιαφέρον.

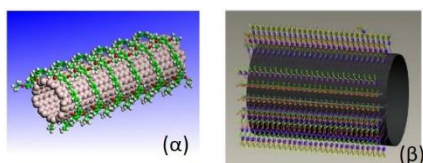
Ενώ αρκετά ερωτήματα έχουν απαντηθεί, υπάρχουν ακόμα πολλά άλυτα θέματα προς επίλυση, που θα πρέπει να απαντηθούν σε θεωρητικό και πειραματικό επίπεδο. Από την έρευνα και το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας τα τελευταία χρόνια έχουν προκύψει μερικά ξεκάθαρα στοιχεία σχετικά με τους νανοσωλήνες άνθρακα μέσα σε πολυμερικά συστήματα. Αρχικά, οι ιδιότητες ενός τέτοιου νανοςύνθετου υλικού εξαρτώνται από ένα πλήθος παραγόντων που περιλαμβάνουν τον τύπο του νανοσωλήνα, δηλαδή μονού τοιχώματος, διπλού τοιχώματος ή πολλαπλού τοιχώματος, τη χειρομορφία, τη καθαρότητα, τη πυκνότητα και τις διαστάσεις του νανοσωλήνα, τη μέθοδος εισχώρησης του νανοσωλήνα μέσα στο πολυμερές, τη διασπορά και τη στοίχιση αυτών μέσα στο πολυμερές, τη προσκόλληση μεταξύ νανοσωλήνα και πολυμερικής μήτρας. Όλοι αυτοί οι παράγοντες θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη όταν μελετάμε, συγκρίνουμε ή αναλύουμε αποτελέσματα στα παραπάνω υπό μελέτη συστήματα. Η σωστή προσθήκη του νανοσωλήνα μέσα στη πολυμερική μήτρα συμβάλλει στη βελτίωση της διασποράς και προσαρμόζει τις διεπιφανειακές ιδιότητες που ίσως λειτουργήσουν με σκοπό να βελτιώσουν με τη σειρά τους αποτελεσματικά τις ιδιότητες του νανοςύνθετου υλικού και ειδικότερα τις μηχανικές [52,53].

Αρκετές μελέτες έχουν στραφεί προς τις προσαρτημένες ομάδες που περιβάλλουν το νανοσωλήνα άνθρακα [54-57]. Η μελέτη των νανοσωλήνων άνθρακα με προσαρτημένες ομάδες είναι πολύ σημαντικής και ζωτικής σημασίας για τη βέλτιστη διασπορά του νανοσωλήνα μέσα στην πολυμερική μήτρα, για τη συμβατότητα των νανο σύνθετων υλικών, για τη διεπιφανειακή δυναμική, τη διαμόρφωση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, τη συμβατότητα με βιολογικά υλικά και κατ' επέκταση με τον ανθρώπινο οργανισμό [58,59].

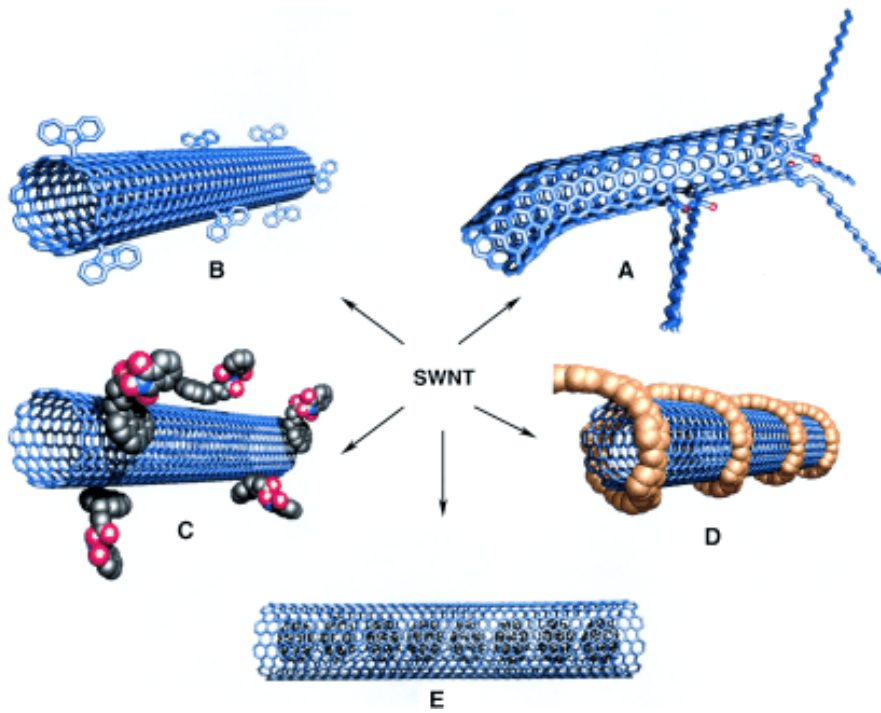
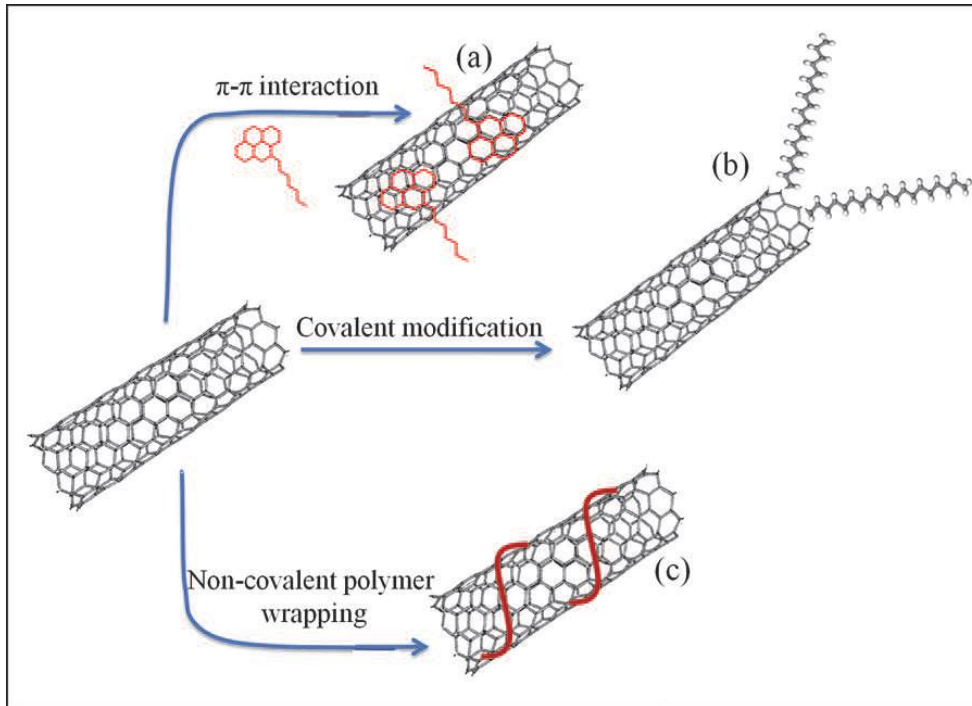
Για την κατηγορία των νανοςύνθετων υλικών, η καλή διασπορά του υλικού ενίσχυσης - που στη περίπτωση μας είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα - εντός της μήτρας είναι πολύ σημαντική. Το ίδιο σημαντικό είναι να σταθεροποιηθεί η διασπορά με σκοπό να αποφευχθεί ο σχηματισμός συσσωματωμάτων. Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι γνωστό ότι σχηματίζουν συσσωματώματα κατά τη διάρκεια της σύνθεσης και συνεπώς έχουν προταθεί διάφορες τεχνικές με σκοπό να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, όπως η χρήση υπερήχων ή μηχανικής ανάμειξης κατά τη διάρκεια της κατασκευής των νανοςύνθετων υλικών που γενικά βοηθούν στη διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα.

Αυτό όμως που έχει κινήσει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών λόγω της βέλτιστης λύσης για την υπερπήδηση αυτού του εμποδίου είναι η επιφανειακή υποκατάσταση του νανοσωλήνα άνθρακα. Η επιφανειακή υποκατάσταση νανοσωλήνων άνθρακα μπορεί να γίνει με δύο βασικούς τρόπους: είτε με μόνιμη χημική πρόσδεση υποκαταστατών είτε με παροδική φυσική προσρόφηση μακρομορίων, όπως φαίνεται στις επόμενες διαγραμματικές αναπαραστάσεις.

Η προσθήκη πλευρικών ομάδων όπως υδροξυλικών [60] ή καρβοξυλικών [61] στην επιφάνεια του νανοσωλήνα άνθρακα βελτιώνει σε μεγάλο βαθμό τη διασπορά. Θα πρέπει όμως να τονιστεί ότι υποκαταστάσεις αυτού του τύπου έχουν ως αποτέλεσμα την αλλοίωση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων, επηρεάζοντας ακόμα και τις ιδιότητες του σύνθετου υλικού [62].



Εικόνα 13: Σχηματική αναπαράσταση νανοσωλήνων άνθρακα με επιφανειακή τροποποίηση: (α) φυσική πρόσδεση και (β) χημική πρόσδεση [56].



Εικόνα 14: Διαγραμματική αναπαράσταση μηχανισμών επιφανειακής μεταβολής νανοσωλήνων άνθρακα [63,64].

Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται χαρακτηριστικά παραδείγματα μεταβολής μηχανικών ιδιοτήτων νανοσύνθετων υλικών νανοσωλήνα άνθρακα και πολυμερικής μήτρας από τη βιβλιογραφία.

Πίνακας 2: Μηχανικές ιδιότητες νανοσύνθετων υλικών νανοσωλήνα άνθρακα και πολυμερικής μήτρας όπου σ/σ_0 η κανονικοποιημένη αντοχή εφελκυσμού (αντοχή εφελκυσμού του νανοσύνθετου/ αντοχή εφελκυσμού της καθαρής πολυμερικής μήτρας) και E/E_0 το κανονικοποιημένο μέτρο ελαστικότητας (μέτρο ελαστικότητας του νανοσύνθετου/ μέτρο ελαστικότητας της καθαρής πολυμερικής μήτρας) [65].

Polymer	CNT Type	wt (%)	Processing Method	σ/σ_0	E/E_0
PS	MWCNT	1.00	Solution Casting	1.25	1.42
PS	MWCNT	5.00	Solution Casting	1.5	2.2
PS	MWCNT	40.00	Melt Mixing	1.1	2.0
LDPE	MWCNT	10.00	Melt Mixing	1.56	1.89
LDPE	MWCNT	3.00	Ball Milling	3.50	1.3
PP	SWCNT	1.00	Solution mixing-fiber spinning	1.5	2.0
PP	SWCNT	0.75	Shear Mixing	1.15	1.4
PP	MWCNT	0.25	Melt fiber spinning	1.1	2.3
PP	MWCNT	1.00	Melt fiber spinning	5.0	3.7
PMMA	Oxidized MWCNT	5.00	<i>In situ</i> bulk polymerization	1.30	–
PMMA	Oxidized MWCNT	1.50	<i>In situ</i> bulk polymerization	1.75	–
PMMA	MWCNT	1.00	Melt Extrusion	1.0	1.0
PMMA	SWCNT	2.00	Solution casting	1.9	–
PMMA	PMMA-g-MWCNT	0.15	Solution casting	3.6	1.9
PVA	Hydroxy-modified SWCNT	0.80	Solution casting	1.47	1.79
PVA	Oxidized MWCNT	0.20	Solution casting	1.52	1.46
PVA	Oxidized SWCNT	0.20	Solution casting	1.42	1.29
SBR	MWCNT	10.00	Solution casting	4.0	5.0
Nylon 6	MWCNT	1.00	Melt Blending	1.2	1.1
Nylon 6	MWCNT	2.00	Melt Blending	1.62	2.14
Nylon 6	Oxidized SWCNT	0.5	<i>In situ</i> polymerization	2.5	3.5
PI	Oxidized MWCNT	0.38	Solution casting	1.6	1.5
PI	Oxidized MWCNT	1.00	Solution casting	1.23	1.40
PI	SWCNT	1.00	Melt Extrusion	1.0	1.5
PU	Oxidized MWCNT	1.50	<i>In situ</i> condensation	1.3	2.4
PU	Oxidized MWCNT	2.00	<i>In situ</i> condensation	1.15	1.4
PU	Oxidized MWCNT	4.00	<i>In situ</i> condensation	1.4	2.3
Epoxy	SWCNT	5.00	Solution casting	1.07	1.0
Epoxy	MWCNT	0.5	Solution casting	1.62	1.54

Notes: MWCNT—Purified MWCNT, SWCNT—Purified SWCNT; σ_0 —tensile strength of pure polymer; E_0 —modulus of pure polymer.

Πίνακας 3: Μηχανικές ιδιότητες νανοσύνθετων υλικών νανοσωλήνα άνθρακα και πολυμερικής μήτρας [65].

Matrix	CNT type	CNT weight fraction (%)	Processing method	Composite tensile strength (% increase)	Composite Young modulus (% increase)	Toughness (% increase)	Composite storage modulus (% increase)	Mechanical testing
PP	Purified SWCNTs	10.00	Melt mixing in the presence of radical initiator	170	130			Tensile
PP	3-MPTS-modified MWCNTs	1.00	Melt mixing	10				Tensile
PP	Pristine MWCNTs	0.90	Solid state shear pulverization-melt mixing	3	60			Tensile
PP-g-MA	MWCNTs	8.00	Melt mixing		210			Tensile
Petroleum pitch	Purified SWCNTs	5.00	Solution mixing-fiber spinning	90	150			Tensile
PP-EPDM blend 7:3	Pristine SWCNTs	0.50	Melt blending				30	DMA
CPP	CPP-grafted MWCNTs	1.00	Solution mixing	280	200	300		Tensile
PVC	PBMA-grafted MWCNTs	0.20	Solution mixing	84	40	145	83	Tensile, DMA
Parmax	PPE-modified SWCNTs	2.00	Solution mixing	72	28			Tensile
PMMA	Oxidized MWCNTs	5.00	In situ bulk polymerization	30		3		Tensile
PMMA	Purified SWCNTs	8.00	Solvent blending-melt mixing-melt fiber spinning	50	100			Tensile
PMMA	Pristine MWCNTs	4.00	Melt mixing/compression				60	DMA
		26.00					100	
PMMA	PVDF-coated MWCNTs	2.20	Melt blending/compression				140	DMA
PMMA	SWCNTs	0.01	Dry mixing-extrusion		4			Tensile
	MWCNTs	4.00			-5			
PMMA	Oxidized MWCNTs	1.50	In situ bulk polymerization	75		75	88	DMA, tensile
PMMA	Purified SWCNTs	2.00	Solution mixing-coagulation		90			Tensile
PMMA	Purified SWCNTs	0.014	In situ solution polymerization				10	DMA
PMMA	Pristine MWCNTs	1.00	Melt extrusion	0	0	170		Tensile
PMMA	PMMA-grafted MWCNTs	20.00	Solution mixing-casting				1100	DMA
PMMA	Hydroxylamine salt-modified SWCNTs	1.00	Solution mixing	0	0	100		Tensile
PMMA	PMMA-grafted MWCNTs	0.15	Solution mixing-casting	360	90	1200		Tensile
PMMA	PEO-modified MWCNTs	15.00	Melt blending				60	DMA
PMMA	Octyl-modified MWCNTs	5.00	Electrospinning	160	260			AFM
PMMA	Octyl-modified MWCNTs	2.10	Electrospinning-yarn twisting	0	0	200		Tensile
PMMA	PHT-g-PMMA modified MWCNTs	0.10	Solution mixing	90	100			Tensile
PIMA	Purified SWCNTs	7.00	In situ polymerization	~1000	~10,000			Tensile
PLLA-g-AA	Hydroxy-modified MWCNTs	1.00	Melt blending	30	100			Tensile
PLLA/PCL 30:70	Oxidized MWCNTs	2.00	Melt mixing	60				Tensile
PBO	Pristine SWCNTs	10.00	In situ polymerization-dry-jet fiber spinning	60	20			Tensile
PBO	Oligohydroxyamide-modified MWCNTs	0.54	In situ polymerization-dry-jet fiber spinning	25	10			Tensile
PC	Oxidized SWCNTs	0.06	Hot casting		29			Tensile

Πίνακας 4: Μηχανικές ιδιότητες νανοσύνθετων υλικών νανοσωλήνα άνθρακα και πολυμερικής μήτρας [65].

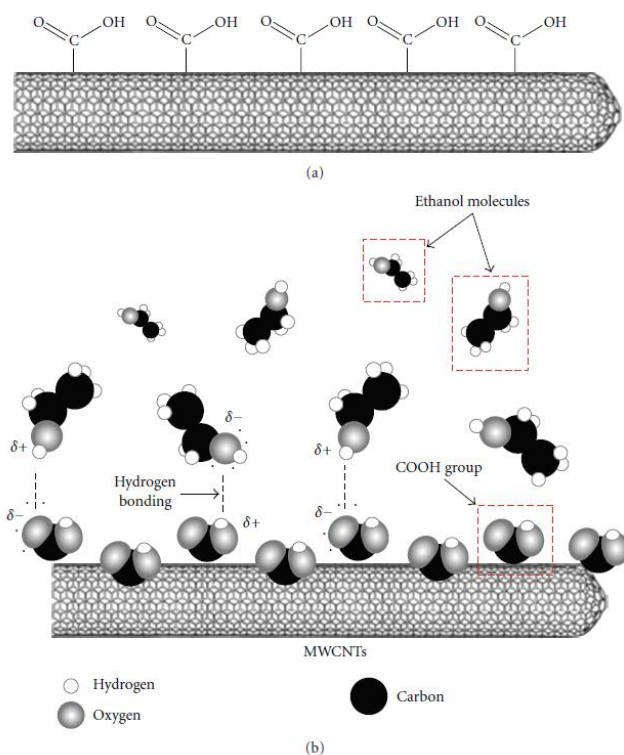
Matrix	CNT type	CNT weight fraction (%)	Processing method	Composite tensile strength (% increase)	Composite Young modulus (% increase)	Toughness (% increase)	Composite storage modulus (% increase)	Mechanical testing
		1.00		20	100			
		4.00		20	115			
Epoxy	Pristine MWCNTs	3.00	Solution mixing	50	100			Tensile
Epoxy	Purified SWCNTs	5.00	Solution mixing	7	0			Tensile
Epoxy	Oxidized MWCNTs	6.00	Simple mixing	-25	32			Tensile
Epoxy	Pristine SWCNTs	31.30	Buckypaper impregnation				492	DMA
Epoxy	Pristine DWCNTs	0.10	Calendering	-3	2	18		Tensile
	NH ₂ -modified DWCNTs	0.10		0	7	20		
Epoxy	Purified SWCNTs	0.50	Solvent mixing				51	DMA
Epoxy	Fluorinated SWCNTs	0.30	Solvent mixing				20	DMA
Epoxy	Copolymer-modified MWCNTs	0.25	Solvent mixing	50	50			Tensile
Epoxy	NH ₂ -modified DWCNTs	0.50	Shear mixing	10	15	45		Tensile
Epoxy	NH ₂ -modified SWCNTs	0.50	Solution mixing				25	DMA
Epoxy	MA-modified MWCNTs	1.00	Solution mixing	45	100			Tensile
Epoxy	Oxidized MWCNTs	4.00	Bulk mixing	40	-10			Tensile
Epoxy	MWCNTs	0.50	Solution mixing	62	54			Tensile
		1.00					38	DMA
	PANI-coated MWCNTs	0.50		61	52			Tensile
		1.00					150	DMA
	NH ₂ -modified MWCNTs	1.00					50	DMA
Epoxy	NH ₂ -modified SWCNTs	0.1	Simple mixing	12	56			Tensile
Epoxy	Oxidized MWCNTs	1.00	Solution mixing				75	DMA
Epoxy	PEI coated MWCNTs	1.00	Solution mixing				8	DMA
Epoxy	NH ₂ -modified MWCNTs	0.6	Solution mixing				9	DMA
Phenolic resin	Dispersed MWCNTs	3.00	Melt mixing	52	41			Tensile
	Network MWCNTs		Resin infiltration	97	50			

Ενότητα 1.7: Εφαρμογές νανوسύνθετων υλικών νανოსωλήνα άνθρακα/πολυμερικής μήτρας.

Μερικές από τις εφαρμογές των νανوسύνθετων υλικών νανοςωλήνα άνθρακα/πολυμερικής μήτρας που μπορεί κανείς να συναντήσει είναι οι βιοαισθητήρες, οι μεμβράνες αφαλάτωσης του θαλασσινού νερού, οι μεμβράνες καθαρισμού του νερού και άλλες πολλές χρήσιμες και τεχνολογικά πρωτοπόρες εφαρμογές.

Ένα παράδειγμα των πολλών εφαρμογών όπου μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα υπό μελέτη νανوسύνθετα υλικά είναι αυτό των αισθητήρων. Ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη νανوسύνθετων υλικών νανοςωλήνα άνθρακα με προσαρτημένες πολικές ομάδες εντός ακρυλικής πολυμερικής μήτρας PMMA με σκοπό τη δημιουργία λεπτών υμενίων για αισθητήρες ανίχνευσης αερίων έχει δείξει υψηλή απόδοση.

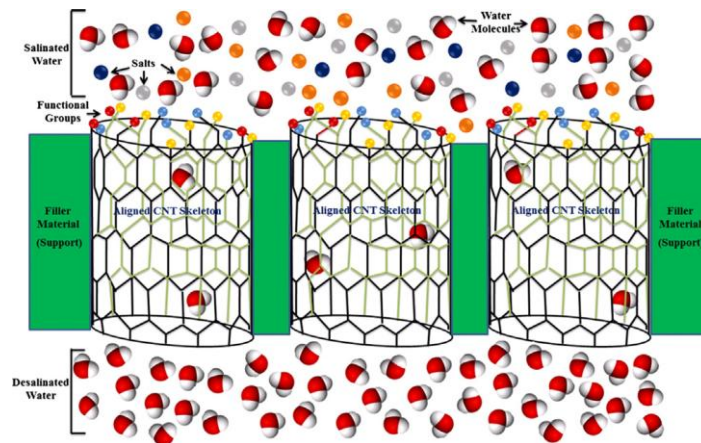
Η ύπαρξη των πλευρικών προσαρτημένων ομάδων κατά μήκος του νανοςωλήνα άνθρακα είναι κρίσιμη για την βέλτιστη λειτουργία του αισθητήρα ανίχνευσης αερίων, όπως φαίνεται και στην παρακάτω σχηματική απεικόνιση.



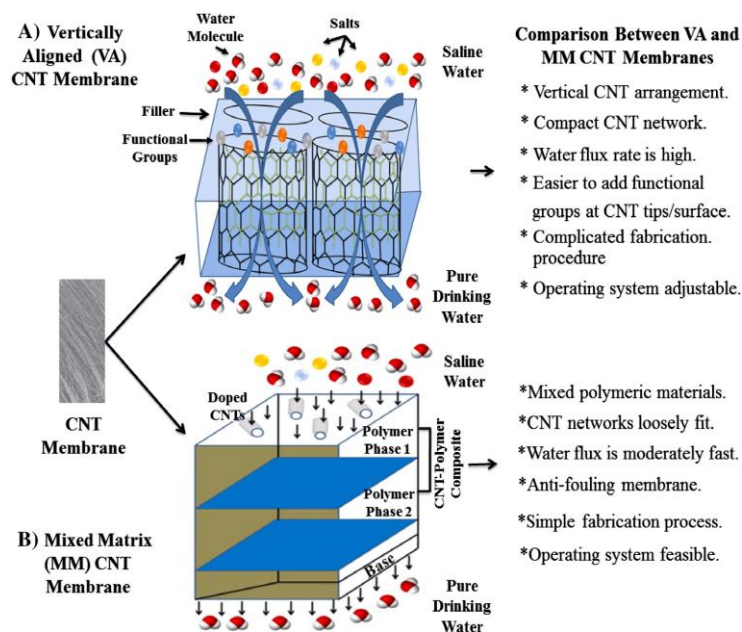
Εικόνα 15: (a) Οι προσαρτημένες καρβοξυλικές ομάδες κατά μήκος του νανοςωλήνα άνθρακα και (b) ο μηχανισμός ρόφησης αιθανόλης μέσω του σχηματισμού δεσμών υδρογόνου με τις καρβοξυλικές ομάδες [66,67].

Η εφαρμογή της παραπάνω τεχνολογίας μπορεί να επεκταθεί κατά παρόμοιο τρόπο και σε άλλους αξιόπιστους αισθητήρες, όπως ασύρματους αισθητήρες για την ποιότητα του αέρα σε εσωτερικό χώρο, ανιχνευτές μονοξειδίου του άνθρακα, αισθητήρες παρακολούθησης καυσαερίων του αυτοκινήτου, ανιχνευτές διαρροών αερίου, αισθητήρες για τη παρακολούθηση της αλλοίωσης τροφίμων και ανιχνευτές καπνού [66].

Σημαντική συμβολή στις μεθόδους καθαρισμού του νερού από μικρο και νάνο οργανισμούς καθώς και στην αφαλάτωση αυτού προσφέρουν οι μεμβράνες καθαρισμού και αφαλάτωσης του νερού από νανοσωλήνες άνθρακα. Η διάταξή τους και οι εξαιρετικές ιδιότητες τους προσδίδουν υψηλό προβάδισμα σε σχέση με τις κοινές μεμβράνες που υπάρχουν στο εμπόριο.

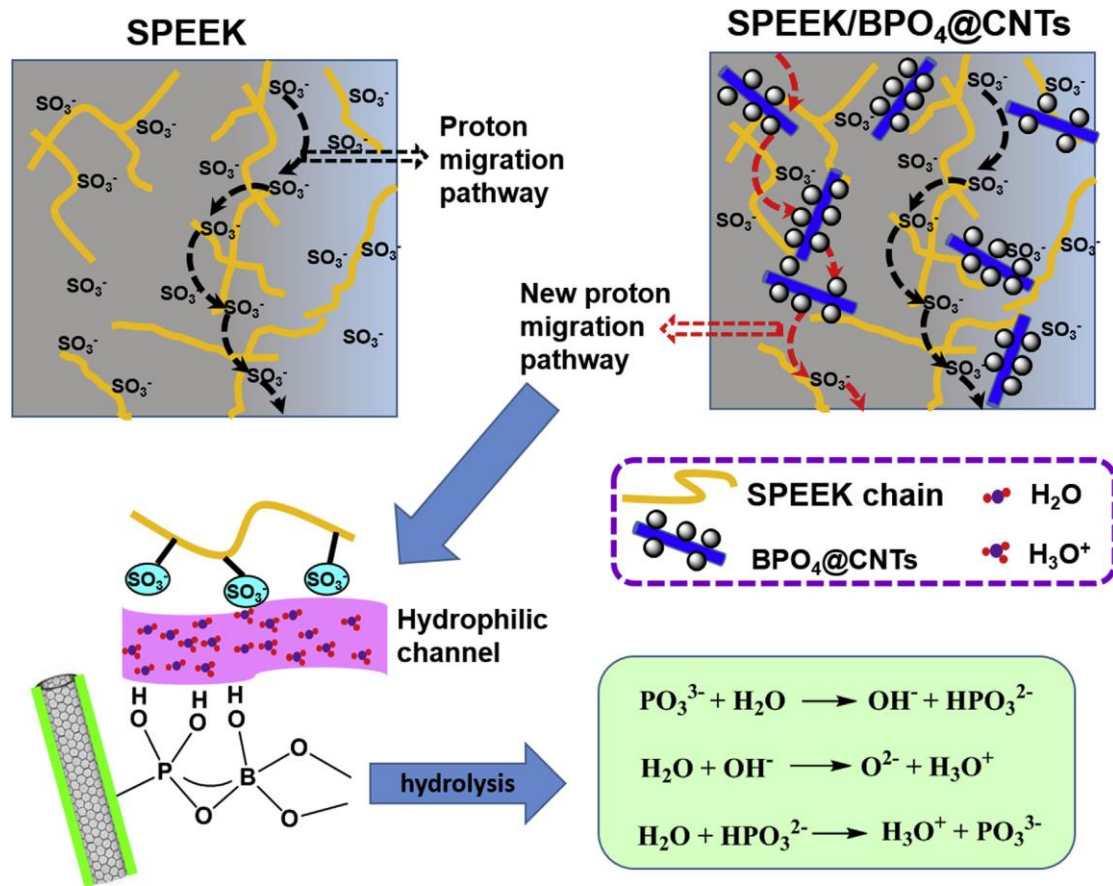


Εικόνα 16: Σχηματική αναπαράσταση μεμβράνης αφαλάτωσης νερού [68].



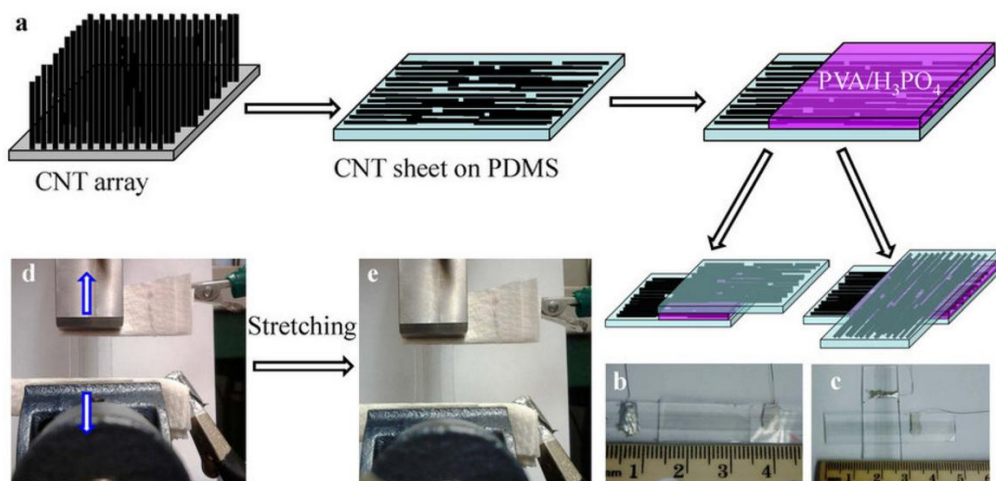
Εικόνα 17: Σχηματική αναπαράσταση μίας πρότυπης μεμβράνης (A) μέσω διατεταγμένων νανοσωλήνων άνθρακα (B) μέσω νανოსύνθετου [68].

Οι νανοσωλήνες άνθρακα βρίσκουν εφαρμογές και σε συστήματα πολυμερικών ηλεκτρολυτικών μεμβρανών και μεμβρανών ανταλλαγής πρωτονίων [69-71]. Η ενσωμάτωση νανοσωλήνων άνθρακα σε υποκατεστημένες μορφές ευνοεί τα φαινόμενα μεταφοράς στα συστήματα αυτά.



Εικόνα 18: Σχηματική απεικόνιση της μεταφοράς πρωτονίων σε νανοδομημένες μεμβράνες με τη χρήση νανοσωλήνων άνθρακα [70].

Μία άλλη χρήση των νανοσωλήνων άνθρακα σε διατεταγμένη μορφή ανάμεσα σε δύο πολυμερικές μήτρες PDMS και PVA/H₃PO₄ έχει οδηγήσει στην κατασκευή διάφανων και ελαστικών υπερπυκνωτών (supercapacitors), όπως φαίνεται και στην εικόνα που ακολουθεί.



Εικόνα 19: (a) Σχηματική απεικόνιση της κατασκευής διάφανων και ελαστικών υπερπυκνωτών. (b,c) Εικόνες σε παράλληλη και κάθετη διάταξη των υπερπυκνωτών, (d,e) Φωτογραφίες του υπερπυκνωτή πριν και μετά τον εφελκυσμό [72].

Τα νανοςύνθετα υλικά νανοσωλήνων άνθρακα και πολυμερικής μήτρας έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν σε πολλές ακόμα εφαρμογές, μερικές από τις οποίες παρατίθενται στο πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 5: Οι διάφορες εφαρμογές που συναντάει κανείς με νανοσωλήνες άνθρακα εντός πολυμερικής μήτρας.

Εφαρμογές	Τύπος νανοσωλήνων άνθρακα	Τύπος πολυμερικής μήτρας	Βιβλιογραφική αναφορά
Gas Sensors	SWCNT, MWCNT	PANI, PEI, PEG, POA, PMMA, EC, PmPV	[66], [67], [72], [73],
Biosensors	SWCNT, DWCNT	epoxy-polyurethane (EPU), PMMA, PANI	[74-77]
FETs (Field-effect transistors)	SWCNT	PAA, PSS, PDMS, PET, PVA, PMMA	[78-81]
Super-Capacitors	SWCNT, MWCNT	PANI, PFPT	[72], [82-84]
Desalination Membranes	Vertically aligned SWCNT, DWCNT, MWCNT	PDMS, PS, CA, PSF, PMMA	[68], [85-88]
Antibifouling and nanofiltration Membranes	Oxidized MWCNT	PES, PMMA, PVA	[89-91]
Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)	SWCNT, MWCNT	PTFE, PDMS, Nafion, PSF/PDMS	[69-71]
Electrodes	SWCNT	PANI, PPY, PEDOT, MPANI	[92-93]
Aerospace	f-SWCNTs, f-MWCNTs	PEI, PMMA, PANI	[94-97]
Solar cells	SWCNT, f-SWCNT	Si, P3OT, P3HT, PCBM	[98-100]

Κεφάλαιο 2: Ατομιστικές Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής

Ενότητα 2.1: Προσομοιώσεις στην Επιστήμη των Υλικών

Οι προσομοιώσεις και η μοντελοποίηση των υλικών έχουν βελτιωθεί σημαντικά μέσω της εξέλιξης της τεχνολογίας των υπολογιστών. Τα τελευταία χρόνια με τη χρήση πολυσύνθετων και πολυδιάστατων μεθόδων που ήταν αδύνατο να εφαρμοσθούν λόγω του περιορισμένου υπολογιστικού χρόνου, της μειωμένης υπολογιστικής ικανότητας και της περιορισμένης υπολογιστικής μνήμης έχουν αρχίσει να γίνονται ένα σύγχρονο εργαλείο της μελέτης των υλικών και της μηχανικής. Η δυνατότητα αυτή έχει ως σκοπό να ξεπεραστούν τα προβλήματα που αντιμετώπιζε η ζήτηση της σύγχρονης βιομηχανίας. Έχουμε ήδη διανύσει 64 χρόνια από τότε που πραγματοποιήθηκε μία από τις πρώτες υπολογιστικές προσομοιώσεις υλικών και συγκεκριμένα υγρών στα εθνικά εργαστήρια Los Alamos στην Αμερική από τους Metropolis, Rosenbluth, Rosenbluth, Teller και Teller [101] γνωστή και ως Monte Carlo simulation λόγω της τυχαιότητας των αριθμών που λαμβάνονται υπόψη κατά τη εφαρμογή στη μέθοδο αυτή. Η ιδιότητες των υλικών μπορούν να μελετηθούν και να προβλεφθούν σε υπολογιστικό επίπεδο ενισχύοντας με αυτό τον τρόπο τον σχεδιασμό και την κατασκευή καινοτόμων υλικών σε διάφορες μελλοντικές εφαρμογές.

Ενότητα 2.2: Προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφεται η μέθοδος της Μοριακής Δυναμικής που χρησιμοποιείται ως υπολογιστική τεχνική για τη μελέτη συστημάτων ατομιστικής λεπτομέρειας καθώς και για την εξαγωγή θερμοδυναμικών πληροφοριών, δομικών και δυναμικών ιδιοτήτων. Οι νόμοι που διέπουν τα σωματίδια ακολουθούν τις εξισώσεις της κίνησης του Νεύτωνα. Άπαξ και οριστεί ο «κανόνας» αλληλεπίδρασης μεταξύ των σωματιδίων μέσω μίας γενικής έκφρασης για τη δυναμική ενέργεια του συστήματος, η σύνδεση με τις εξισώσεις της κίνησης πραγματοποιείται μέσω του θεμελιώδους Νόμου της Μηχανικής

$$\left. \begin{array}{l} \vec{F}_i = m_i \ddot{\vec{r}}_i \\ \vec{F}_i = -\nabla_i U \end{array} \right\} \Rightarrow m_i \ddot{\vec{r}}_i = -\nabla_i U$$

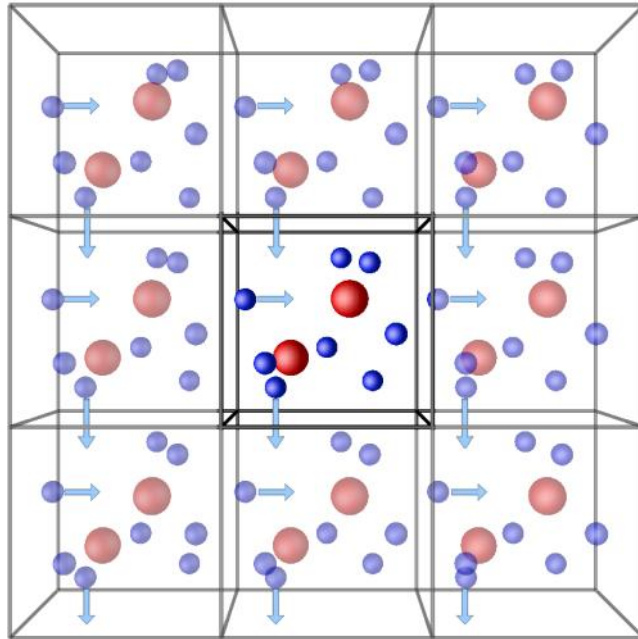
Εξίσωση (1): Θεμελιώδης Νόμος της Μηχανικής.

όπου \vec{F}_i η δύναμη που ασκείται στο σωματίδιο i , \vec{r}_i το διάνυσμα θέσης και U η δυναμική ενέργεια. Η πρώτη εφαρμογή αυτής της τεχνικής πραγματοποιήθηκε σε σκληρές σφαίρες από τους Alder και Wainwright [102,103].

Στη μέθοδο της Μοριακής Δυναμικής το πρώτο βήμα σχετίζεται με την αρχικοποίηση των θέσεων των σωματιδίων. Αυτό θεωρείται ως ένα από τα πιο σημαντικά βήματα της διαδικασίας της προσομοίωσης, καθώς η επιλογή μίας αφύσικης, μη-ρεαλιστικής αρχικής απεικόνισης μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένα αποτελέσματα. Εν συνεχεία επιλέγεται ένα κατάλληλο πεδίο δυνάμεων για την ποσοτικοποίηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων. Εφόσον έχουν οριστεί και οι αρχικές ταχύτητες, δεδομένης της αρχικής θερμοκρασίας στην οποία επιθυμούμε να βρεθεί το σύστημα, επιλύονται οι εξισώσεις της κίνησης. Στην περίπτωση που μελετώνται συστήματα σε στατιστικά σύνολα εκτός του μικροκανονικού (NVE), επιλέγονται κατάλληλες μέθοδοι ελέγχου της θερμοκρασίας και της πίεσης. Οι προσομοιώσεις εκτελούνται στο πεδίου του χρόνου, μέχρι να επιτευχθεί η εξισορρόπηση του συστήματος. Αυτή πραγματοποιείται όταν οι ιδιότητες του συστήματος δεν διαφοροποιούνται στατιστικά σε σχέση με την πάροδο του χρόνου. Αφού βρεθεί το σύστημά μας σε ισορροπία, εκτελούμε τις μετρήσεις σχετικά με τα φαινόμενα και τις ιδιότητες που θέλουμε να μελετήσουμε. Για να υπολογίσουμε μία παρατηρήσιμη ποσότητα σε μια προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής θα πρέπει πρώτα να την εκφράσουμε ως συνάρτηση της απόστασης ή και της ταχύτητας των σωματιδίων του υπό μελέτη συστήματος [104].

Στις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής με πλήρη ατομιστική λεπτομέρεια συνηθίζουμε να μελετάμε ένα σχετικά μικρό αριθμό ατόμων της τάξης μερικών εκατοντάδων χιλιάδων. Ένα από τα προβλήματα που καλούμαστε να αντιμετωπίσουμε είναι οι επιδράσεις της επιφάνειας του υλικού, που μπορούν να ξεπεραστούν κάνοντας χρήση περιοδικών οριακών συνθηκών [105,106]. Τα σωματίδια θεωρούνται ότι βρίσκονται σε ένα πεπερασμένο χωρίο προσομοίωσης με πλήρη περιοδικότητα.

Κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης, όταν ένα σωματίδιο κινείται μέσα στην κυψελίδα προσομοίωσης, κάθε περιοδική εικόνα από κάθε γειτονικό χωρίο κινείται κατά τον ίδιο τρόπο. Με αυτό τον τρόπο, όταν το μόριο βγαίνει εκτός του αρχικού χωρίου προσομοίωσης, η εικόνα του από κάθε γειτονικό κουτί θα εισέλθει από την αντίθετη πλευρά.



Εικόνα 20: Σχηματική αναπαράσταση των περιοδικών οριακών συνθηκών [open domain].

Γενικότερα, αυτό που έχει διαπιστωθεί στις περισσότερες των περιπτώσεων στα συστήματα που κάνουν χρήση των περιοδικών οριακών συνθηκών είναι ότι, από ένα μέγεθος προσομοιούμενου συστήματος και πάνω, έχουν ελάχιστη επίδραση στη θέση ισορροπίας για τις θερμοδυναμικές και δομικές ιδιότητες των ρευστών. Γενικά συνιστάται να αυξάνουμε τον αριθμό των μορίων και κατά επέκταση και του μεγέθους του αρχικού κουτιού της προσομοίωσης κρατώντας σταθερή τη πυκνότητα και ξανατρέχοντας τις προσομοιώσεις μέχρι να εξαλειφθούν πιθανά σφάλματα λόγω του μεγέθους του χωρίου της προσομοίωσης [104,107].

Όσον αφορά τη σύνδεση μεταξύ της θερμοκρασίας και των σωματιδιακών ταχυτήτων, γίνεται χρήση του θεωρήματος της ισοκατανομής της ενέργειας, το οποίο συνδέει τις δύο προηγούμενες ποσότητες μέσω της παρακάτω σχέσης:

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i u_i^2 = \frac{3}{2} N k_B T$$

Εξίσωση (2): Θεώρημα ισοκατανομής της ενέργειας.

όπου N ο αριθμός των σωματιδίων, u η ταχύτητα, k_B η σταθερά του Boltzmann και T η απόλυτη θερμοκρασία.

Για την περαιτέρω κατανόηση μιας προσομοίωσης Μοριακής Δυναμικής, ένας αποτελεσματικός τρόπος προσέγγισης είναι μέσω ενός απλού ψευδοαλγορίθμου. Τα κύρια χαρακτηριστικά αυτού περιλαμβάνουν τις αρχικές παραμέτρους, όπως παραδείγματος χάριν την αρχική θερμοκρασία, τον αριθμό σωματιδίων, την πυκνότητα και το χρονικό βήμα που επιζητούμε για να “τρέξει” η προσομοίωση. Στη συνέχεια επιλέγουμε τις αρχικές θέσεις και ταχύτητες του συστήματος που θα μελετήσουμε. Έπειτα, υπολογίζουμε τις δυνάμεις για όλα τα σωματίδια. Αυτή είναι η πιο δαπανηρή σε χρόνο διαδικασία όλων των ατομιστικών προσομοιώσεων, δηλαδή ο υπολογισμός των δυνάμεων που ασκούνται σε κάθε σωματίδιο. Άπαξ και υπολογιστούν οι δυνάμεις, προχωράμε στην ολοκλήρωση των εξισώσεων της κίνησης για το επιθυμητό χρονικό διάστημα που έχουμε επιλέξει. Μετά την ολοκλήρωση του κυρίου βρόχου της προσομοίωσης υπολογίζουμε και εκτυπώνουμε τις μέσες τιμές των ποσοτήτων που μας ενδιαφέρουν να ερευνήσουμε και να αναλύσουμε σε υπολογιστικό ατομιστικό επίπεδο.

Ενότητα 2.3: Θερμοστάτες και βαροστάτες

Η ρύθμιση της θερμοκρασίας στις προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής βασίζεται στο θεώρημα ισοκατανομής της ενέργειας (εξίσωση 2). Συνεπώς, ο έλεγχος της θερμοκρασίας πραγματοποιείται επιβάλλοντας μεταβολές στην ταχύτητα των σωματιδίων. Η ανάθεση των ταχυτήτων μπορεί να γίνει είτε αιτιοκρατικά (velocity rescaling, μηχανισμός Berendsen) είτε στοχαστικά (Andersen, Langevin) ώστε η κατανομή των ταχυτήτων να ικανοποιεί τη στατιστική Maxwell-Boltzmann. Όμως, στην τελευταία περίπτωση η δυναμική του συστήματος μπορεί να αλλοιωθεί λόγω της τυχαίας μεταβολής της διεύθυνσης των ταχυτήτων. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας στις προσομοιώσεις που πραγματοποιούνται στο κανονικό (NVT) στατιστικό σύνολο, υλοποιείται μέσω των τροποποιήσεων στη Χαμιλτονιανή του συστήματος που προτάθηκαν από τους Nosé-Hoover. Τελική μορφή των τροποποιήσεων αυτών αποτελεί ο αλγόριθμος ολοκλήρωσης των Martyna, Tobias, Klein [108].

Η πίεση συσχετίζεται με τον όγκο μέσω του θεωρήματος Virial [109]. Συνεπώς, ο έλεγχος της πίεσης πραγματοποιείται επιβάλλοντας μεταβολές στον όγκο

του κουτιού της προσομοίωσης με τέτοιο τρόπο ώστε να διατηρούνται ισοβαρείς συνθήκες. Αυτό γίνεται με μηχανισμούς βαροστατών όπως είναι αυτοί των Andersen, Berendsen και Parrinello-Rahman [110-111].

Ενότητα 2.4: Μετρούμενες δομικές ιδιότητες

Από μία προσομοίωση Μοριακής Δυναμικής σε ισορροπία μπορεί να εκτιμηθεί μία πληθώρα από δομικές ιδιότητες. Βασικής σημασίας είναι οι λεγόμενες συναρτήσεις ακτινικής κατανομής $g(r)$ (Radial Distribution Functions, RDFs), οι οποίες μπορούν να υπολογιστούν σε ατομιστικό επίπεδο, σε επίπεδο μονομερών και σε επίπεδο κέντρου μάζας της πολυμερικής αλυσίδας. Η συνάρτηση αυτή υπολογίζεται από τις κατά ζεύγη αποστάσεις r_{ij} , οι οποίες κατανέμονται σε ιστόγραμμα $h(r_{ij})$ δεδομένης διακριτικής ικανότητας dr .

$$g(r) = \frac{Vh(r)}{4\pi r^2 Ndr}$$

Εξίσωση (3): Συνάρτηση ακτινικής κατανομής.

Στην παραπάνω εξίσωση, V είναι ο όγκος του χωρίου της προσομοίωσης και N ο αριθμός των ατόμων ή κέντρων μάζας, βάσει των οποίων υπολογίζονται οι ακτινικές αποστάσεις.

Αναφορικά με τις διαμορφώσεις της πολυμερικής αλυσίδας, ο υπολογισμός των διεδρων γωνιών γίνεται με γεωμετρικό τρόπο. Αν λοιπόν τέσσερα διαδοχικά άτομα i, j, k, l σχηματίζουν μία κανονική διέδρη γωνία φ_{ijkl} , τότε αυτή υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση

$$\varphi_{ijkl} = \pi \pm \arccos \left[\frac{(\vec{r}_{ij} \times \vec{r}_{jk}) \cdot (\vec{r}_{jk} \times \vec{r}_{kl})}{|\vec{r}_{ij} \times \vec{r}_{jk}| |\vec{r}_{jk} \times \vec{r}_{kl}|} \right]$$

Εξίσωση (4): Γεωμετρικός υπολογισμός κανονικής διέδρης γωνίας.

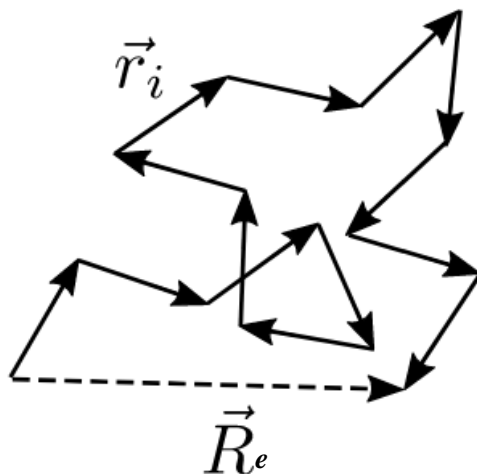
με το πρόσημο να ορίζεται από το εξής μικτό γινόμενο:

$$\text{sign} \left[\det(\vec{r}_{ij}, \vec{r}_{jk}, \vec{r}_{kl}) \right] = \text{sign} \left[\vec{r}_{ij} \cdot (\vec{r}_{jk} \times \vec{r}_{kl}) \right]$$

Εξίσωση (5): Κανόνας προσήμου για τον υπολογισμό διεδρων γωνιών.

Σύμφωνα με την παραπάνω σύμβαση, οι καταστάσεις *trans* εμφανίζονται σε γωνίες $\pm 180^\circ$.

Επιπλέον, μία βασική ποσότητα που περιγράφει τη διάταξη μίας πολυμερικής αλυσίδας στο χώρο είναι το λεγόμενο από άκρο σε άκρο διάνυσμα \vec{R}_e , το οποίο υπολογίζεται άμεσα από μία ατομιστική προσομοίωση καθώς όλες οι συντεταγμένες του συστήματος είναι πάντα διαθέσιμες.



Εικόνα 21: Σχηματική αναπαράσταση του από άκρο-σε-άκρο διάνυσμα.

Ενότητα 2.5: Μετρούμενες δυναμικές ιδιότητες

Βασισμένοι σε τροχιές Μοριακής Δυναμικής, μπορούμε να εκτιμήσουμε έναν από τους χαρακτηριστικούς χρόνους χαλάρωσης ενός πολυμερικού υλικού μέσω της αυτοσυσχέτισης του από άκρο σε άκρο διανύσματος βάσει του πολυωνύμου Legendre δεύτερης τάξης:

$$P_2(\theta) = \frac{3}{2} \langle \cos^2 \theta(t) \rangle - \frac{1}{2}$$

Εξίσωση (6): Το πολυώνυμο Legendre 2ης τάξης.

όπου θ η γωνία που σχηματίζει το διάνυσμα R_e με τον εαυτό του μετά από χρόνο t . Οι υπολογισμοί των συναρτήσεων αυτοσυσχέτισης πραγματοποιούνται με τον αλγόριθμο υπολογισμού πολλαπλών χρονικών ενάρξεων [54].

Με σκοπό να ποσοτικοποιηθούν πλήρως οι μετρούμενες δυναμικές ιδιότητες, προσεγγίζουμε τα φάσματα αποσυσχέτισης βάσει της συνάρτησης Kohlrausch-William-Watts (KWW) όπως παρουσιάζεται παρακάτω:

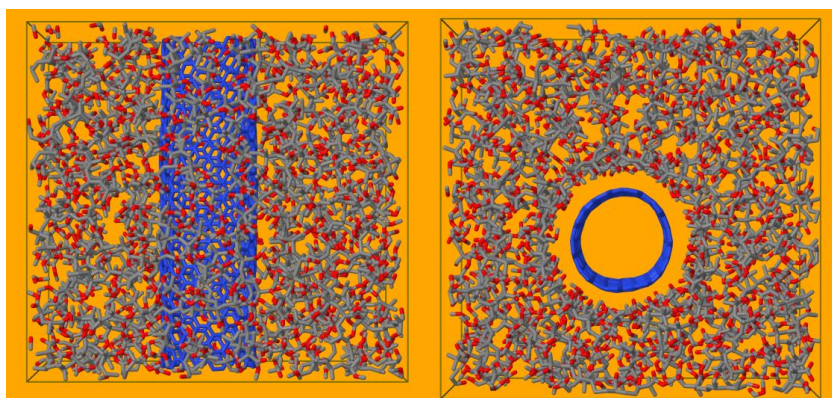
$$C(t) = \exp\left[-(t / \tau)^\beta\right]$$

Εξίσωση (7): Η συνάρτηση προσαρμογής Kohlrausch-Williams-Watts (KWW).

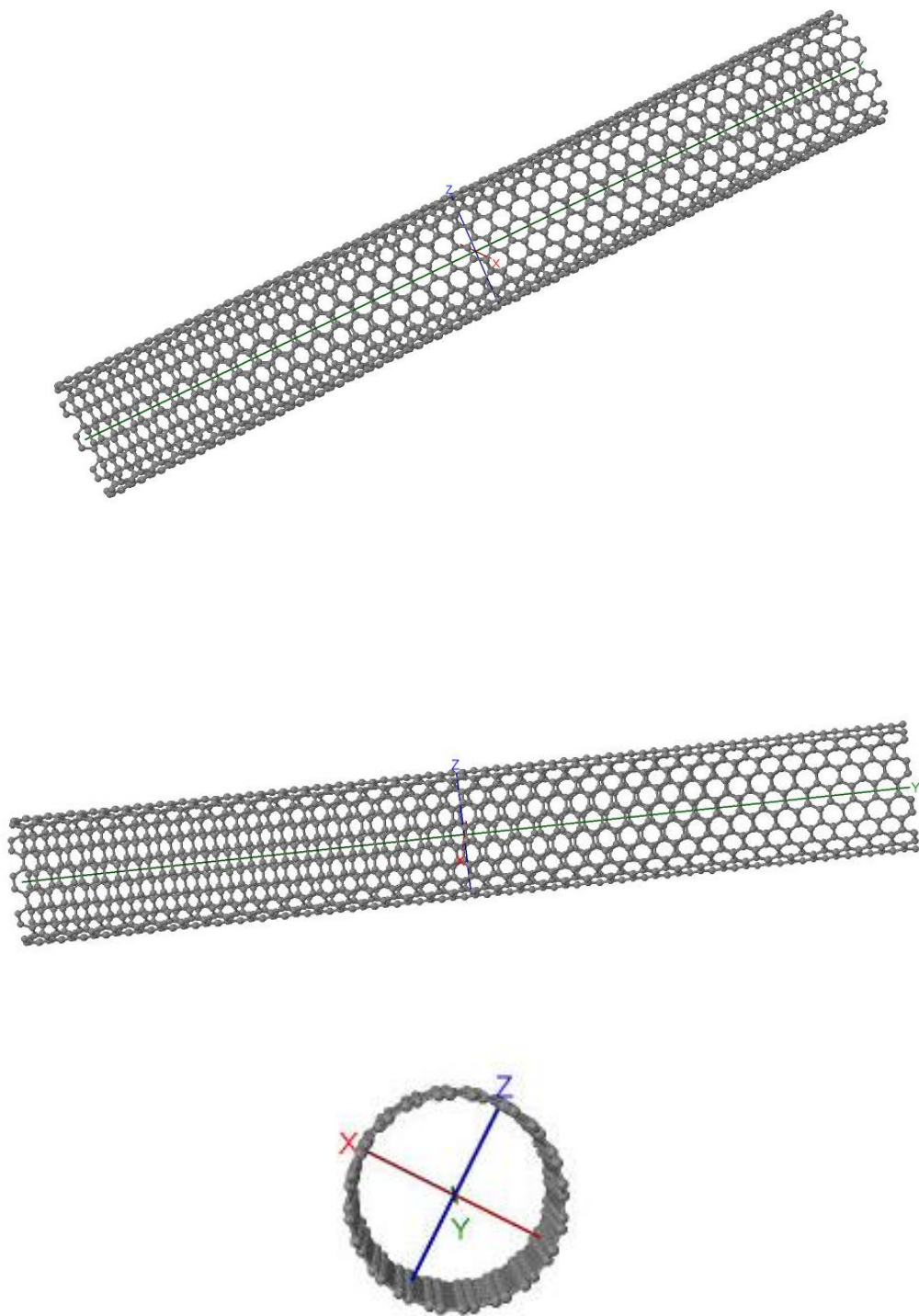
Με χρήση της προσαρμοσμένης συνάρτησης υπολογίζεται ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης t_c ολοκληρώνοντας την παραπάνω συνάρτηση στο χωρίο από $[0, \infty]$.

Ενότητα 2.6: Υπό μελέτη συστήματα

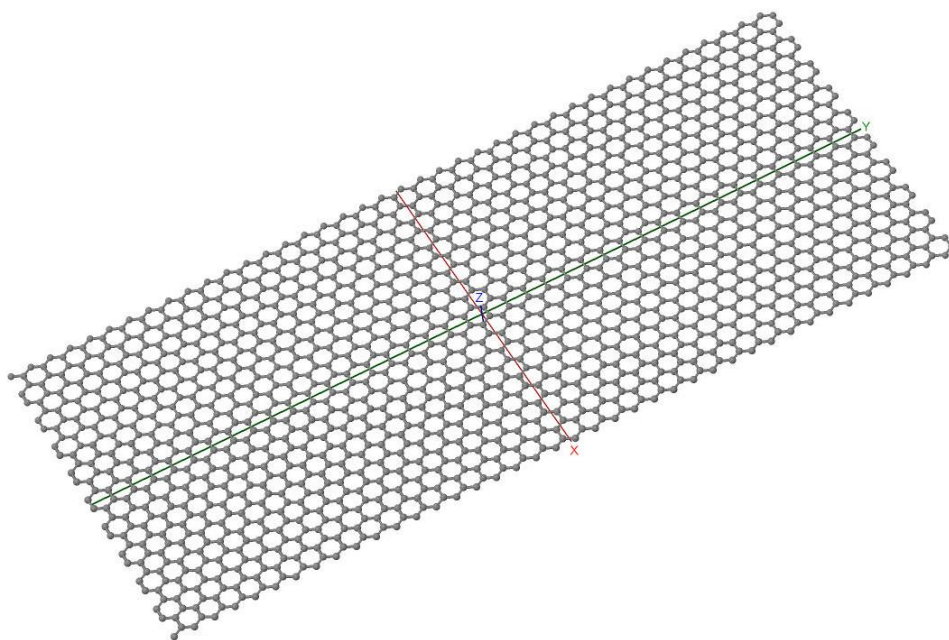
Τα υπό μελέτη συστήματα αποτελούνται από μία άμορφη μήτρα 144 μορίων ατακτικού PMMA με βαθμό πολυμερισμού πέντε μονομερών, ενισχυμένη με έναν περιοδικό νανοσωλήνα άνθρακα. Όσον αφορά στους νανοσωλήνες άνθρακα, επιλέχθηκε CNT μονού τοιχώματος, χειρομορφίας (10,10), με διάμετρο $\sim 1.4\text{nm}$ και μήκος $\sim 49\text{nm}$, αποτελούμενος από 800 άτομα άνθρακα υβριδισμού sp^2 . Στην περίπτωση των οξειδωμένων CNT, επιλέχθηκε επιφανειακή υποκατάσταση με ομάδες υδροξυλίου και καρβοξυλίου, σε αναλογία μεταξύ τους 50%, και με ατομικά ποσοστά κάλυψης 3at%, 6at% και 10.5at%, ακολουθώντας ρεαλιστικά πειραματικά ποσοστά [54,112]. Διαγραμματικές αναπαραστάσεις φαίνονται στις εικόνες που ακολουθούν.



Εικόνα 22: Κάτοψη και πλευρική όψη νανοςύνθετου συστήματος CNT/PMMA εντός περιοδικής κυψελίδας προσομοίωσης.



Εικόνα 23: Ο νανοσωλήνας άνθρακα που κατασκευάσαμε για τις μελέτες μας.



Εικόνα 24: Το φύλλο γραφενίου από το οποίο προήλθε ο νανοσωλήνας άνθρακα του συστήματος που μελετήσαμε.

Για την παραγωγή των αρχικών απεικονίσεων ακολουθείται μία μεθοδολογία γένεσης πολυμερικών αλυσίδων εντός δεδομένης κυβελίδας προσομοίωσης, κατά την οποία έχει τοποθετηθεί εκ των προτέρων ο νανοσωλήνας άνθρακα με την επιθυμητή επιφανειακή υποκατάσταση. Παρουσία του νανοεγκλείσματος, προβαίνουμε σε τμηματική, δεσμό-προς-δεσμό κατασκευή των μορίων της μήτρας, εφαρμόζοντας τόσο κριτήρια Monte Carlo [113] σε θερμοκρασία 500K για την επιλογή κατάλληλων σκελετικών διεδρων γωνιών, όσο και τακτές ελαχιστοποιήσεις της ενέργειας ως προς τις συντεταγμένες των ατόμων, με τις τελευταίες να σκοπεύουν στην εξάλειψη αφύσικων ατομικών αλληλοεπικαλύψεων που μπορεί να προκύψουν κατά τη διαδικασία γένεσης.

Ενότητα 2.7: Το πεδίο αλληλεπίδρασης DREIDING

Στο υπό μελέτη σύστημα έχουμε χρησιμοποιήσει το πεδίο δυναμικού DREIDING [114]. Η παραμετροποίηση του δυναμικού αυτού βασίζεται στο είδος των ατόμων ως προς το χημικό στοιχείο και την πιθανή κατάσταση υβριδισμού. Κάθε τύπος ατόμου χρησιμοποιεί πέντε μνημονικούς χαρακτήρες ως σημείο αναφοράς. Οι πρώτοι δύο χαρακτήρες αντιστοιχούν στο χημικό σύμβολο, δηλαδή για άζωτο χρησιμοποιείται το

N_- , όπου για στοιχεία με ένα γράμμα υιοθετείται μία κάτω παύλα για το δεύτερο χαρακτήρα. Ο τρίτος χαρακτήρας αναφέρεται στον υβριδισμό και τη γεωμετρία: γραμμικό (sp^1) = 1, τριγωνικό (sp^2) = 2 και τετραεδρικό (sp^3) = 3. Παραδείγματος χάριν, για το αιθυλένιο θα είναι C_3 . Ο τέταρτος χαρακτήρας χρησιμοποιείται για να δηλώσει τα υδρογόνα που έχουν ενσωματωθεί στην περίπτωση ενοποιημένων υπερ-ατόμων. Ο πέμπτος χαρακτήρας χρησιμοποιείται για να δηλώσει εναλλακτικούς χαρακτηρισμούς των ατόμων, όπως για παράδειγμα την κατάσταση οξείδωσης.

Η δυναμική ενέργεια εκφράζεται από την παρακάτω σχέση

$$E = E_{\text{val}} + E_{\text{nb}}$$

Εξίσωση (8): Η συνολική δυναμική ενέργεια.

όπου E_{val} η ενέργεια των δεσμικών (valence ή bonded) αλληλεπιδράσεων και E_{nb} η ενέργεια των μη-δεσμικών αλληλεπιδράσεων (non-bonded).

Η ενέργεια των δεσμικών αλληλεπιδράσεων αναλύεται ως εξής:

$$E_{\text{val}} = E_B + E_A + E_D + E_I$$

Εξίσωση (9): Η συνολική ενέργεια των δεσμικών αλληλεπιδράσεων.

όπου E_B η ενέργεια δόνησης των δεσμών, E_A η ενέργεια κάμψης της γωνίας που σχηματίζουν δύο διαδοχικοί δεσμοί, E_D η ενέργεια στρέψης κανονικής διέδρης γωνίας και E_I η ενέργεια που συνδέεται με μη-κανονικές (improper) διέδρες γωνίες.

Οι χημικοί δεσμοί προσεγγίζονται ως απλοί αρμονικοί ταλαντωτές σύμφωνα με την εξίσωση

$$E_B = \frac{1}{2} \sum_{\text{bonds}} k_b (r - r_0)^2$$

Εξίσωση (10): Η εξίσωση που περιγράφει την ενέργεια των χημικών δεσμών.

όπου k_b η σταθερά επαναφοράς και r_0 το μήκος ισορροπίας.

Η ενέργεια κάμψης ορίζεται μέσω της συνημιτοειδούς μορφής

$$E_A = \frac{1}{2} \sum_{\text{angles}} C_a [\cos \theta - \cos \theta_0]^2$$

Εξίσωση (11): Η εξίσωση που περιγράφει την ενέργεια κάμψης.

όπου C_a η σταθερά επαναφοράς και θ_0 η γωνία ισορροπίας.

Η αλληλεπίδραση των ατόμων που σχηματίζουν κανονικές διεδρες γωνίες εκφράζεται ως:

$$E_D = \frac{1}{2} \sum_{\text{dihedrals}} V_d [1 - \cos[n(\varphi - \varphi_0)]]$$

Εξίσωση (12): Η εξίσωση που περιγράφει την αλληλεπίδραση που σχηματίζουν οι κανονικές διεδρες γωνίες.

όπου V_d το φράγμα δυναμικού στρέψης και n , φ_0 παράμετροι που συνδυαστικά δομούν την επιθυμητή διαμόρφωση ισορροπίας ως προς τη θέση των σχετικών ελαχίστων.

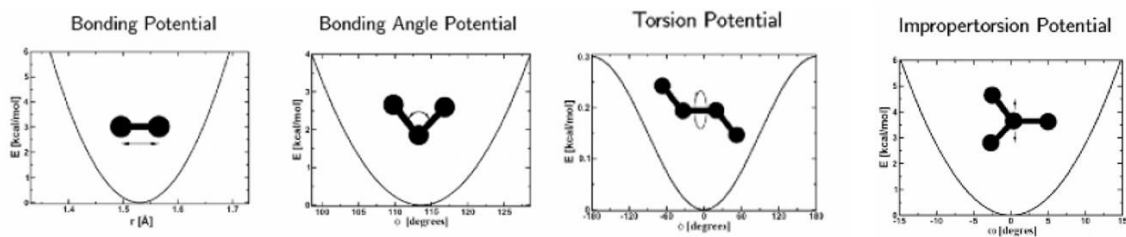
Τέλος, για ένα άτομο I που συνδέεται ακριβώς με άλλα τρία άτομα J , K , L είναι συχνά απαραίτητο να συμπεριληφθεί ένας όρος ενέργειας που να περιγράφει το πόσο δύσκολο είναι να κρατηθούν οι δεσμοί στο ίδιο επίπεδο ή να εφαρμοστεί μία ειδική γεωμετρία, όπως για παράδειγμα η τετραεδρική. Για το λόγο αυτό, εφαρμόζονται μη-κανονικές (improper) γωνίες για τη διατήρηση επιπεδότητας, η ενέργεια των οποίων είναι ίση με

$$E_I = \sum_{\text{impropers}} K_i (1 - \cos \omega)$$

Εξίσωση (13) : Η εξίσωση περιγραφής των μη-κανονικών γωνιών (impropers).

όπου K_i το ενεργειακό φράγμα και ω η σχηματιζόμενη μη-κανονική διεδρη γωνία.

Έτσι φτάνουμε στο σημείο να έχουμε ορίσει τις δεσμικές αλληλεπιδράσεις που λαμβάνονται υπόψη κατά τον υπολογισμό της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος. Στην εικόνα 25 παρατίθενται αθροιστικά όλες οι δεσμικές επιμέρους αλληλεπιδράσεις.



Εικόνα 25: Γραφική απεικόνιση όλων των επιμέρους δεσμικών δυνάμεων [open domain].

Στο κομμάτι των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων έχουμε τις λεγόμενες δυνάμεις διασποράς ή Van der Waals αλληλεπιδράσεις E_{vdw} καθώς και τις ηλεκτροστατικές E_{Coul} :

$$E_{\text{nb}} = E_{\text{vdw}} + E_{\text{Coul}}$$

Εξίσωση (14): Η εξίσωση περιγραφής των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων.

Για τη περιγραφή των μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων van der Waals χρησιμοποιούμε το δυναμικό Lennard-Jones (LJ) τύπου 6-12 όπως παρουσιάζεται παρακάτω

$$E_{\text{vdw}} = E_{\text{LJ}} = \sum_{i,j} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Εξίσωση (15): Η εξίσωση περιγραφής των Van der Waals μη δεσμικών αλληλεπιδράσεων.

όπου σ ορίζουμε την λεγόμενη απόσταση κρούσης στην οποία το δυναμικό γίνεται μηδενικό και ε το ενεργειακό βάθος του πηγαδιού. Όσο μεγαλύτερο είναι το βάθος, τόσο ισχυρότερη είναι η έλξη των ατόμων.

Οι αλληλεπιδράσεις LJ δεν υπολογίζονται ανάμεσα σε άτομα που σχηματίζουν ομοιοπολικό δεσμό (1-2 αλληλεπίδραση) ή σε άτομα που σχετίζονται με γωνία κάμψης (1-3 αλληλεπίδραση), δεδομένου ότι υποθέτουμε ότι αυτές οι αλληλεπιδράσεις λαμβάνονται υπόψη στον υπολογισμό ενέργειας του δεσμού και της γωνίας.

Στη περίπτωση που τα άτομα είναι διαφορετικού τύπου, οι τιμές των παραμέτρων του δυναμικού LJ προκύπτουν από τις εξής σχέσεις ανάμειξης:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j)$$

Εξίσωση (16): Η σχέση ανάμειξης για τις διαφορετικές παραμέτρους του δυναμικού LJ.

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$$

Εξίσωση (17): Η σχέση ανάμειξης για τις διαφορετικές παραμέτρους του δυναμικού LJ.

Λόγω της σχετικής παλαιότητας του δυναμικού DREIDING ως προς τις διακρίσεις μεταξύ των τύπων των ατόμων, η παραμετροποίηση των αλληλεπιδράσεων LJ λήφθηκε από τους Chen και συνεργάτες [115], βάσει του πιο πρόσφατου δυναμικού OPLS.

Τέλος, οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ποσοτικοποιούνται μέσω του δυναμικού Coulomb:

$$E_{\text{Coul}} = \sum_{i,j} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

Εξίσωση (18) : Η εξίσωση που περιγράφει το δυναμικό Coulomb.

όπου q το μερικό φορτίο και ε_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού. Τα μερικά φορτία υπολογίζονται σύμφωνα βάσει της μεθόδου Gasteiger [116]. Όπως και στο δυναμικό LJ, οι αλληλεπιδράσεις Coulomb λαμβάνονται υπόψη πέραν από τα άτομα γειτονίας 1-2 και 1-3.

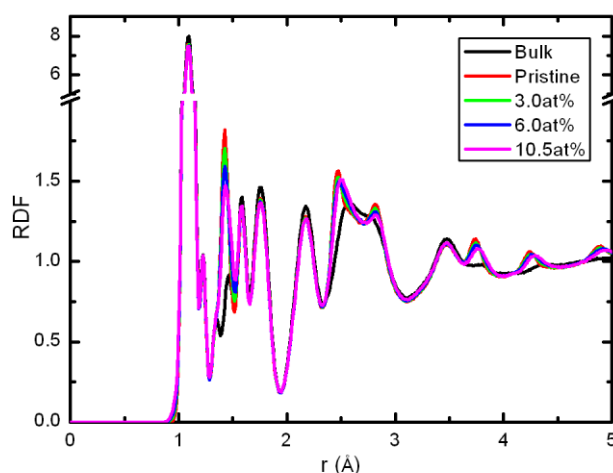
Με σκοπό να ληφθεί υπόψη η πλήρης φύση των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων καθώς και των δυνάμεων διασποράς μακράς εμβέλειας, εφαρμόζονται μέθοδοι υπολογισμού σε πλέγματα του αντίστροφου χώρου με βάση τον αλγόριθμο Particle-Particle-Particle-Mesh (PPPM) [117, 118].

Η πλήρης παραμετροποίηση του δυναμικού παρατίθεται στο Παράρτημα της παρούσας εργασίας.

Κεφάλαιο 3: Αποτελέσματα και συζήτηση

Ενότητα 3.1: Δομικές ιδιότητες

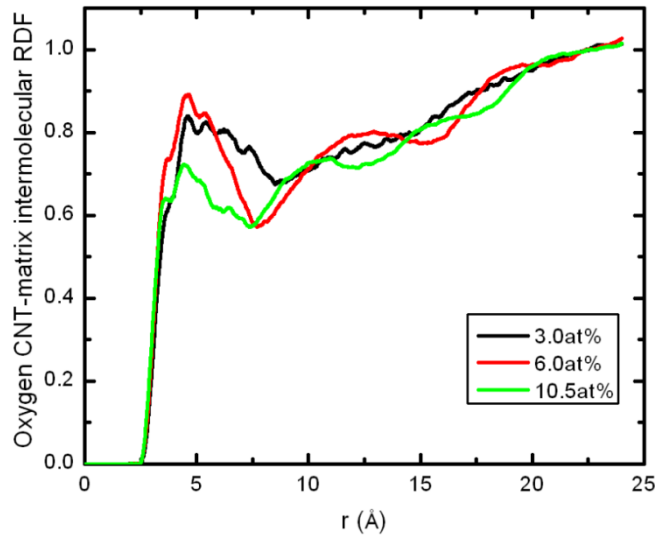
Τα φάσματα της ατομικής συνάρτησης ακτινικής κατανομής για όλα τα υπό εξέταση συστήματα σε θερμοκρασία 500K και πίεση 1atm φαίνονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Διάγραμμα 2: Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής των ατόμων για όλα τα εξεταζόμενα συστήματα.

Στο διάγραμμα 2 φαίνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές γειτονίας 1-2, με πιο έντονη αυτή του δεσμού υδρογόνου-άνθρακα στην αριστερή πλευρά του διαγράμματος. Επιπλέον, παρατηρείται μία σταδιακή μείωση του ύψους της κυριότερης κορυφής κοντά στα $\sim 1.4\text{\AA}$, η οποία αποδίδεται στους 1-2 δεσμούς του νανοσωλήνα άνθρακα. Η πτώση οφείλεται στη μεταβολή του υβριδισμού κατά την επιφανειακή οξείδωση του νανοσωλήνα.

Μία πιθανώς πιο δόκιμη συνάρτηση ακτινικής κατανομής που μπορεί να περιγράψει κάποια δομικά στοιχεία της προσρόφησης ολιγομερών επί του νανοσωλήνα άνθρακα μπορεί να υπολογιστεί μεταξύ των ατόμων οξυγόνου του νανοσωλήνα άνθρακα και της μήτρας. Η σχετική κατανομή φαίνεται στο διάγραμμα 3 που ακολουθεί:

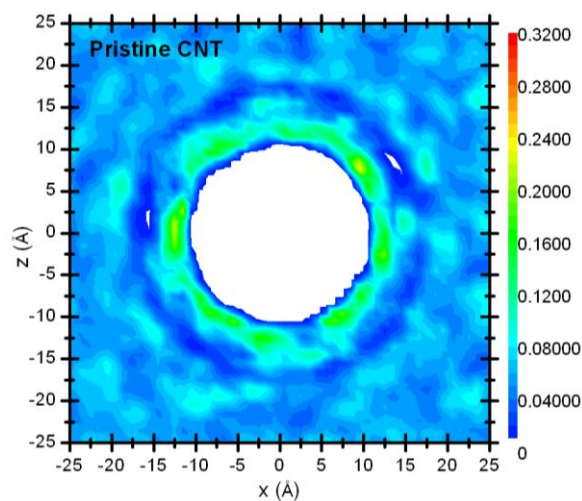


Διάγραμμα 3: Η διαμοριακή ακτινική συνάρτηση κατανομής μεταξύ ατόμων οξυγόνου του νανοσωλήνα άνθρακα και της μήτρας.

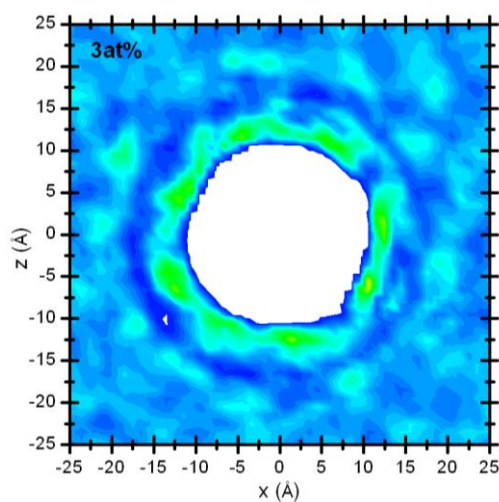
Η διευρυμένη κορυφή κοντά στα $\sim 5\text{\AA}$ αποτελεί μία πρώτη ένδειξη ρόφησης. Χαρακτηριστικό είναι επίσης το γεγονός ότι με την αύξηση του ποσοστού των πολικών ομάδων επί του νανοσωλήνα, εμφανίζεται σταδιακά και μία δομή ανώτερης τάξης στις μεγαλύτερες αποστάσεις.

Ένα επιπλέον δομικό μέτρο για τη μελέτη της ρόφησης βασίζεται σε κατάλληλους γεωμετρικούς υπολογισμούς βάσει των κέντρων μάζας των oligομερών της μήτρας. Εφόσον έχει επιτευχθεί η εξισορρόπηση των συστημάτων, εξάγεται η χωρική κατανομή των μορίων της μήτρας, υπολογίζοντας τα κέντρα μάζας των μορίων και προβάλλοντάς τα στο επίπεδο xz, ως προς το οποίο βρίσκεται κάθετα προσανατολισμένος ο νανοσωλήνας.

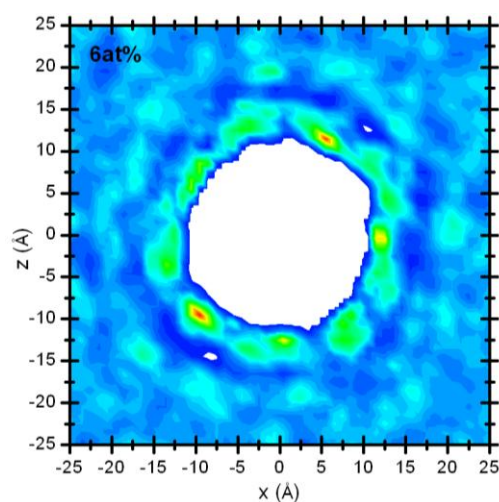
Από τις διδιάστατες κατανομές των κέντρων μάζας των μορίων της μήτρας, όπως φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα, προκύπτει ότι υπάρχει ένα σαφές στρώμα ρόφησης γύρω από το νανοσωλήνα άνθρακα.



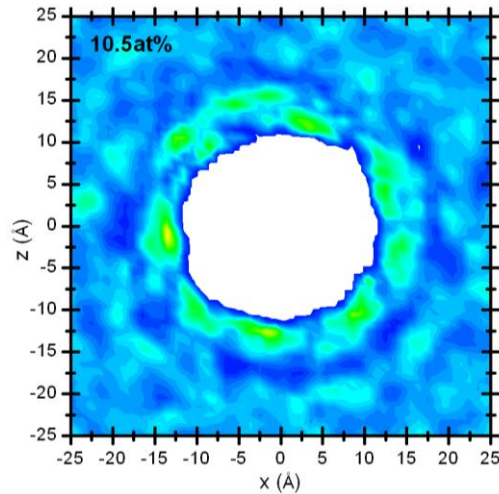
Διάγραμμα 4: Δισδιάστατη κατανομή των κέντρων μάζας των μορίων της μήτρας παρουσία καθαρού νανοσωλήνα άνθρακα κατά τη διάρκεια προσομοίωσης 50ns σε θερμοκρασία 500K και πίεση 1atm.



Διάγραμμα 5: Δισδιάστατη κατανομή των κέντρων μάζας των μορίων της μήτρας παρουσία νανοσωλήνα άνθρακα με ποσοστό οξείδωσης 3at% κατά τη διάρκεια προσομοίωσης 50ns σε θερμοκρασία 500K και πίεση 1atm.

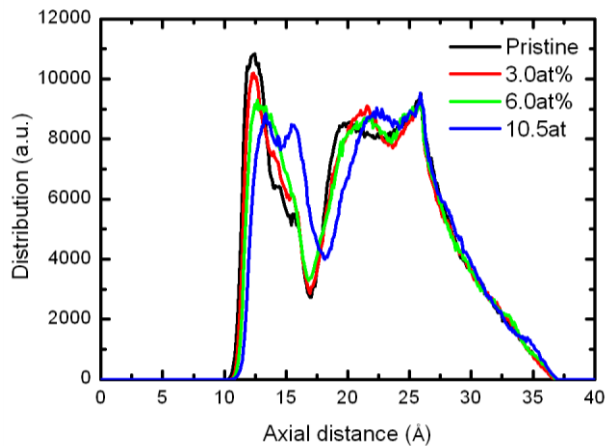


Διάγραμμα 6: Δισδιάστατη κατανομή των κέντρων μάζας των μορίων της μήτρας παρουσία νανοσωλήνα άνθρακα με ποσοστό οξείδωσης 6at% κατά τη διάρκεια προσομοίωσης 50ns σε θερμοκρασία 500K και πίεση 1atm.



Διάγραμμα 7: Δισδιάστατη κατανομή των κέντρων μάζας των μορίων της μήτρας παρουσία νανοσωλήνα άνθρακα με ποσοστό οξείδωσης 10.5at% κατά τη διάρκεια προσομοίωσης 50ns σε θερμοκρασία 500K και πίεση 1atm.

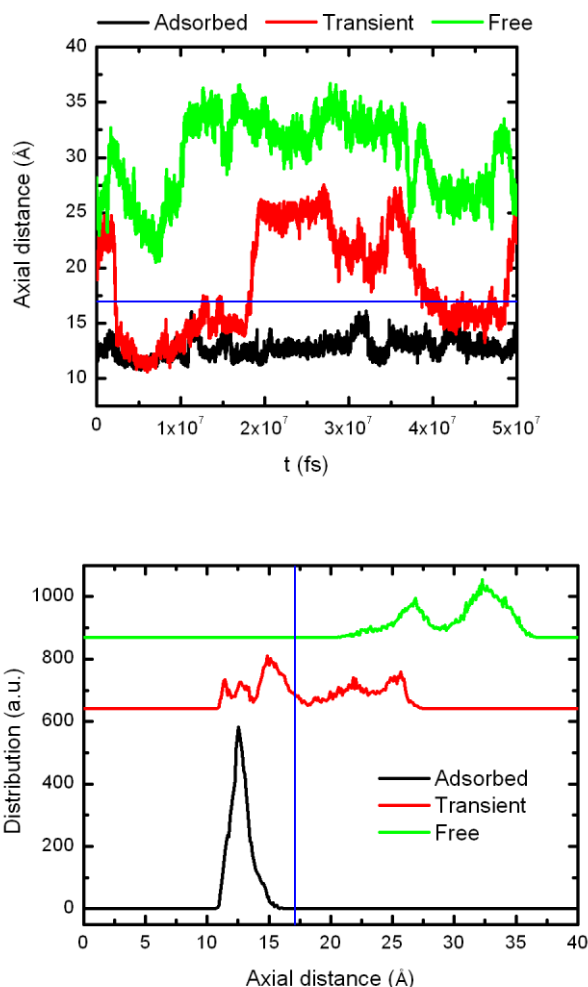
Για την εκτίμηση του πάχους του στρώματος αυτού, υπολογίζουμε τις κατανομές των αποστάσεων από τον άξονα του CNT. Η κατανομές αυτές φαίνονται στο διάγραμμα 8. Παρατηρούμε ότι το πάχος του στρώματος ρόφησης κυμαίνεται στα 0.7nm και πως η κατανομή των μοριακών κέντρων δεν εμφανίζει μία μοναδική κορυφή, γεγονός που υποδεικνύει ότι υπάρχει εσωτερική δομή στο στρώμα ρόφησης.



Διάγραμμα 8: Μονοδιάστατη κατανομή των κάθετων αποστάσεων των μοριακών κέντρων μάζας από τον άξονα του νανοσωλήνα άνθρακα.

Όσον αφορά στο φαινόμενο της ρόφησης, τα μόρια του τήγματος του PMMA μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις ομάδες: στα μονίμως ροφημένα (adsorbed), στα ελεύθερα (free) και σε αυτά που εναλλάσσονται μεταξύ των δύο καταστάσεων (transient). Τρεις τυπικές χρονοσειρές της αξονικής απόστασης του κέντρου μάζας

για κάθε μία κατηγορία φαίνονται στα παρακάτω σχήματα, μαζί με τις σχετικές χωρικές κατανομές.

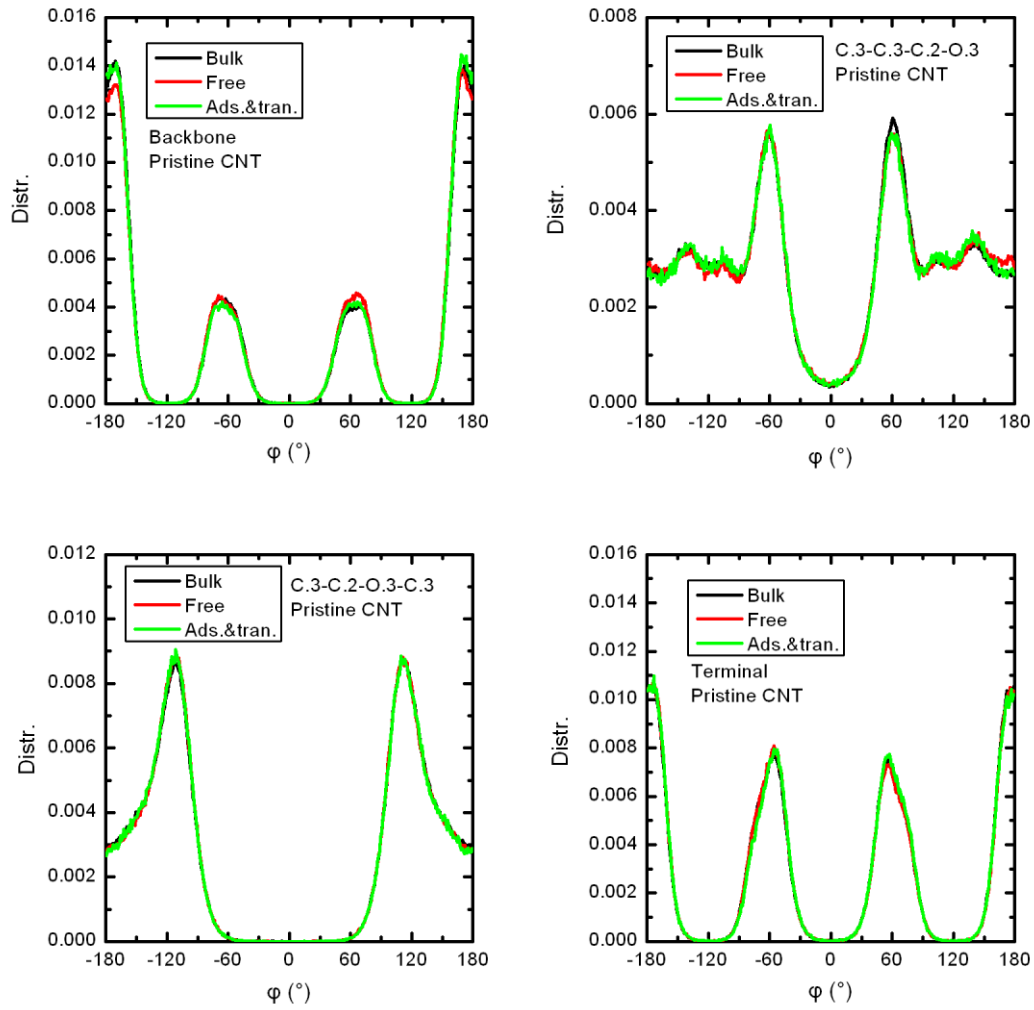


Διάγραμμα 9: Χρονοσειρές της κάθετης απόστασης των μοριακών κέντρων μάζας από τον άξονα του νανοσωλήνα (επάνω διάγραμμα) και η χωρική τους κατανομή (κάτω διάγραμμα) για τρία χαρακτηριστικά μόρια. Η μπλε γραμμή αντιστοιχεί στο όριο του στρώματος ρόφησης.

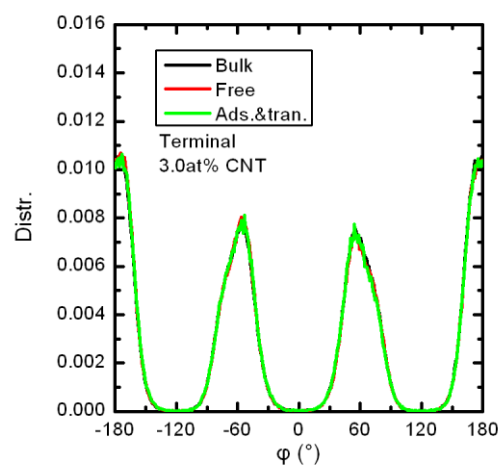
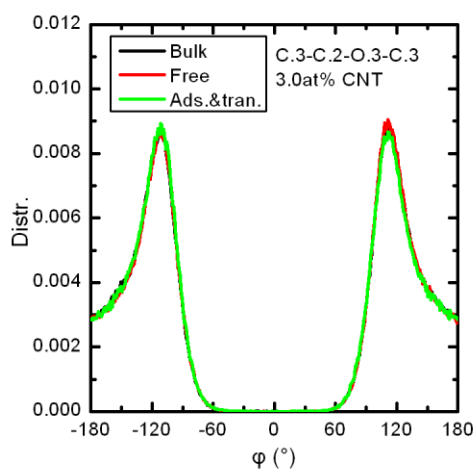
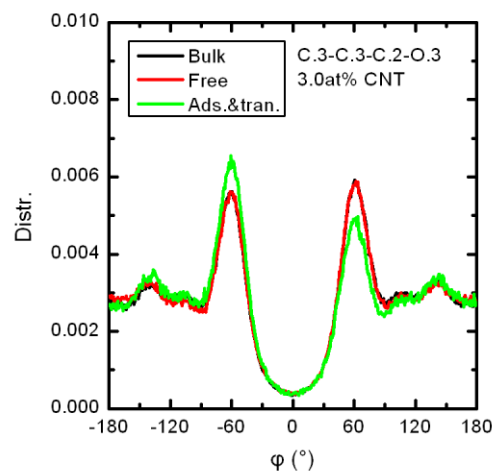
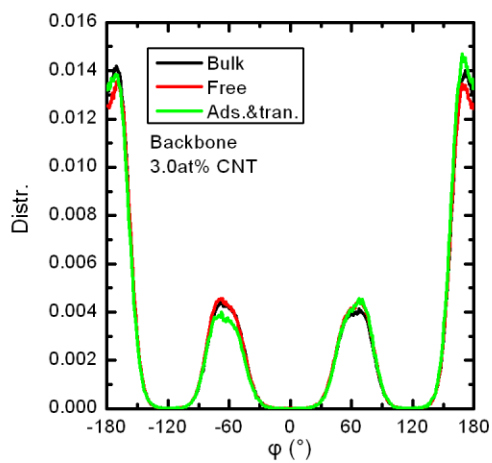
Η λεπτομερής μελέτη των χρονοσειρών κρίνεται απαραίτητη για την κατηγοριοποίηση των μορίων ως προς την κατάσταση ρόφησης, καθώς μόνο τα ιστογράμματα μπορεί να φανούν παραπλανητικά λόγω της συνολικής στατιστικής καταγραφής. Από τις αναλύσεις αυτές προκύπτει ότι το ~70% των μορίων βρίσκεται μονίμως στην ελεύθερη περιοχή, ανεξαρτήτως από την κατάσταση οξειδωσης του CNT.

Όσον αφορά στις διαμορφώσεις των κανονικών διεδρων γωνιών, οι σχετικές κατανομές για τον καθαρό νανοσωλήνα άνθρακα και τους οξειδωμένους με ποσοστό κάλυψης 3at%, 6at% και 10.5at% φαίνονται στα διαγράμματα που ακολουθούν, με κάθε διάγραμμα να περιέχει και τη σχετική κατανομή του καθαρού PMMA.

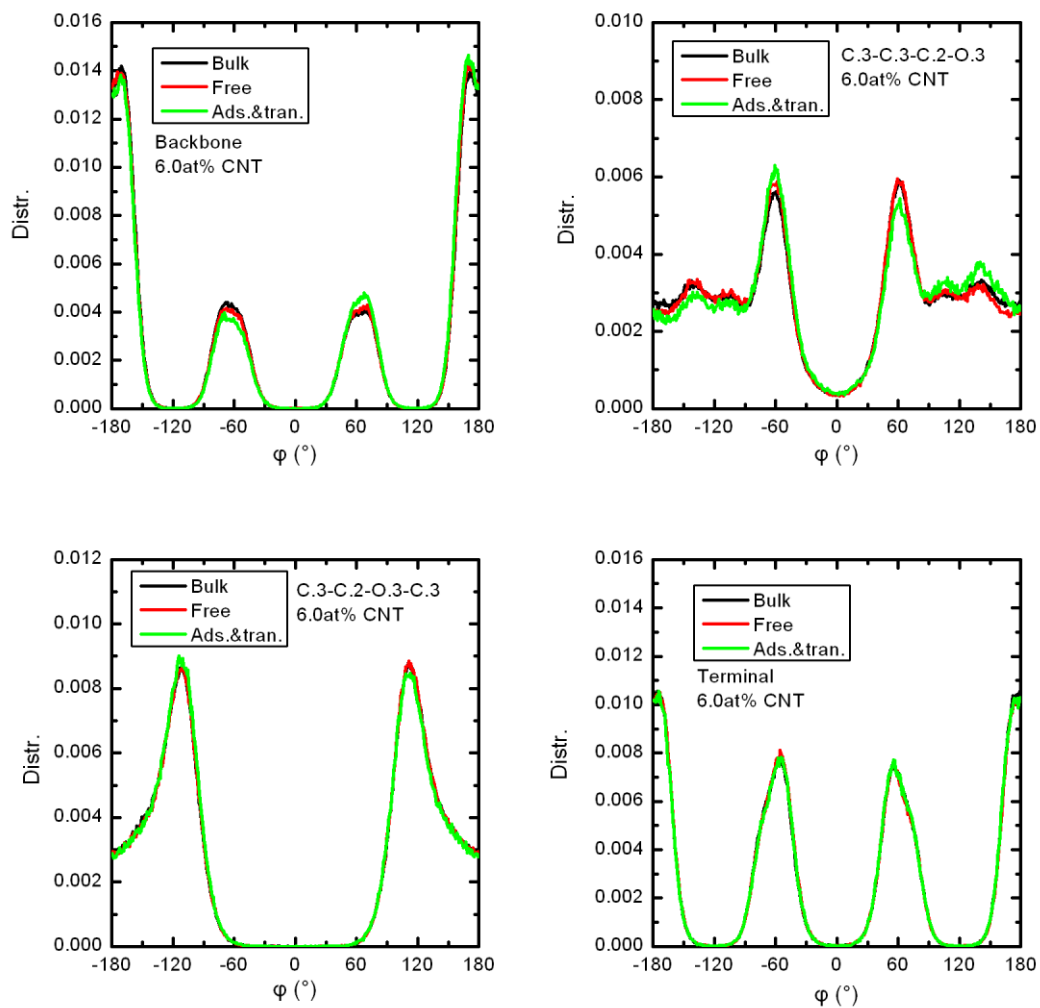
Οι διεδρες γωνίες που μελετώνται είναι η σκελετική διεδρη γωνία ατόμων άνθρακα, η γωνία με άξονα περιστροφής το δεσμό μεταξύ ενός σκελετικού ατόμου άνθρακα και του sp^2 ατόμου άνθρακα του ακρυλικού τμήματος (C.3-C.3-C.2-O.3), η αμέσως επόμενη με άξονα το δεσμό C.2-O.3 (C.3-C.2-O.3-C.3) και η τερματική σκελετική διεδρη γωνία.



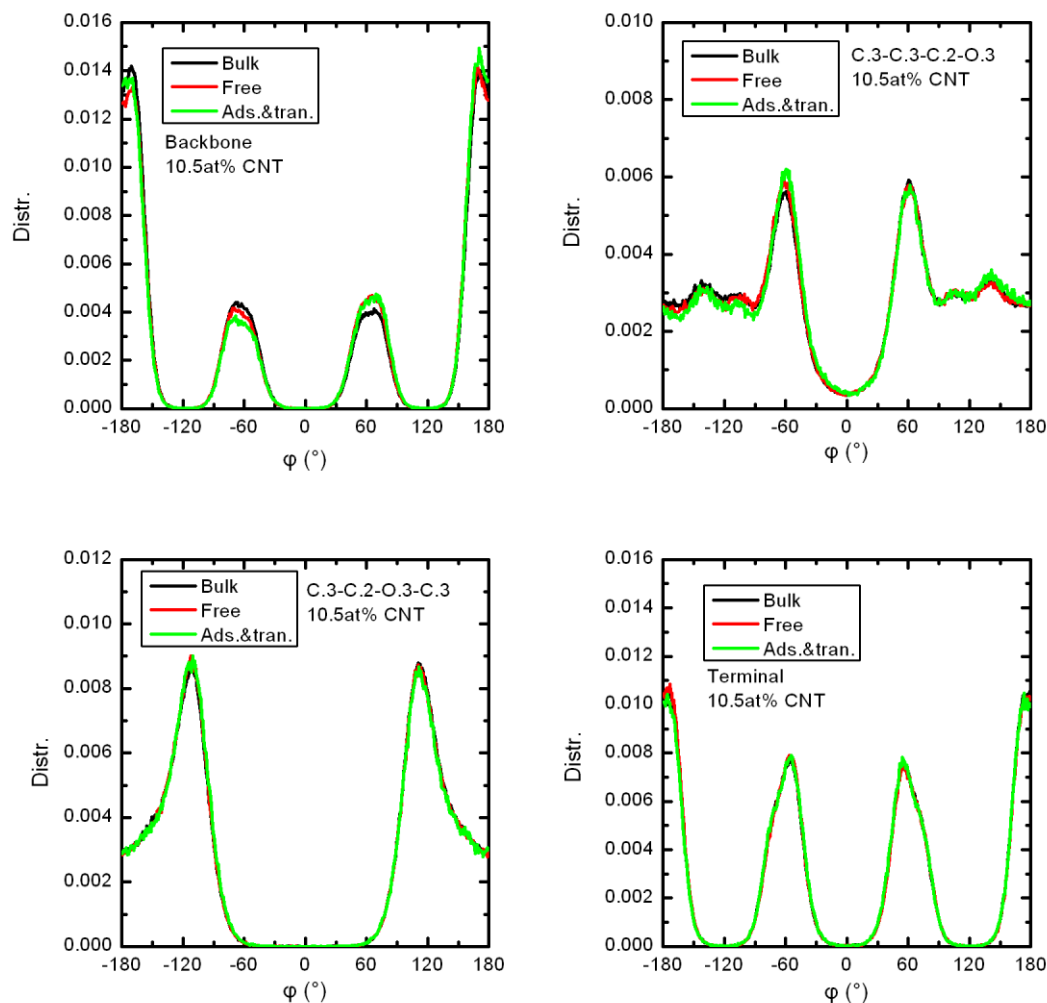
Διαγράμματα 10: Κατανομές διεδρων γωνιών του PMMA παρουσία καθαρού νανοσωλήνα άνθρακα.



Διαγράμματα 11: Κατανομές διεδρων γωνιών του PMMA παρουσία νανοσωλήνα άνθρακα οξειδωσης 3at%.



Διαγράμματα 12: Κατανομές διεδρων γωνιών του PMMA παρουσία νανοσωλήνα άνθρακα οξείδωσης 6at%.



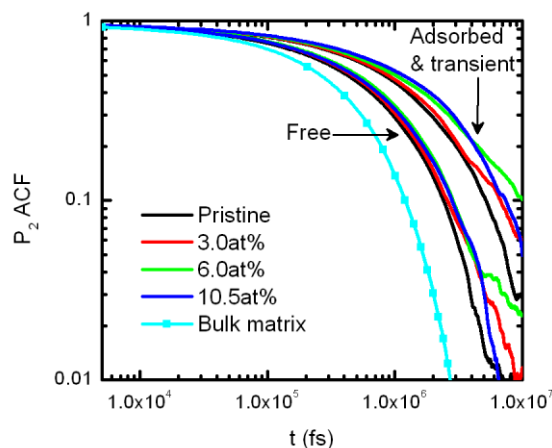
Διαγράμματα 13: Κατανομές διεδρων γωνιών του PMMA παρουσία νανοσωλήνα άνθρακα οξειδωσης 10.5at%.

Από τις παραπάνω κατανομές είναι φανερό ότι οι διαμορφώσεις των αλυσίδων δεν επηρεάζονται σημαντικά από την κατάσταση οξειδωσης των νανοσωλήνα άνθρακα.

Ενότητα 3.2: Δυναμικές ιδιότητες

Αναφορικά με τη δυναμική του υλικού της μήτρας, εξετάζοντας τα φάσματα αυτοσυσχέτισης του από άκρο σε άκρο διανύσματος (σχήμα 5), παρατηρούμε ότι τα ελεύθερα μόρια εμφανίζουν ταχύτερη δυναμική χαλάρωση ως προς τα ροφημένα και αυτά της ενδιάμεσης κατάστασης. Επίσης, η ύπαρξη του νανοσωλήνα άνθρακα προκαλεί γενική επιβράδυνση στο μηχανισμό χαλάρωσης της μήτρας, όπως

προκύπτει από άμεση σύγκριση των φασμάτων αυτοσυσχέτισης των νανοσύνθετων υλικών με αυτό της καθαρής μήτρας.



Διάγραμμα 14: Φάσματα αυτοσυσχέτισης του από άκρο σε άκρο διανύσματος.

Επιπλέον, η επιφανειακή υποκατάσταση φαίνεται να επηρεάζει τη δυναμική της μήτρας στο σύνολό της, με την αύξηση του πλήθους των πολικών κέντρων να προκαλεί επιπλέον επιβράδυνση. Για να ποσοτικοποιηθεί πλήρως η δυναμική του φαινομένου, προσεγγίζουμε τα φάσματα αποσυσχέτισης βάσει της συνάρτησης Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) μέσω της οποίας υπολογίζεται ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης t_c από την ολοκλήρωση στο χωρίο $[0, \infty)$. Στον πίνακα που ακολουθεί φαίνονται οι χαρακτηριστικοί χρόνοι χαλάρωσης για τις δύο περιοχές της μήτρας των νανοσύνθετων υλικών και για την καθαρή μήτρα.

Πίνακας 6: Τοπικοί χαρακτηριστικοί χρόνοι χαλάρωσης νανοσύνθετων συστημάτων και καθαρής μήτρας.

Σύστημα	t_c ελεύθερων μορίων (ns)	t_c ροφημένων και ενδιάμεσων μορίων (ns)	t_c καθαρού πολυμερούς (ns)
PMMA-CNT (pristine)	0.92	2.01	-
PMMA-CNT (3.0at%)	1.02	2.24	-
PMMA-CNT (6.0at%)	1.12	3.09	-
PMMA-CNT (10.5at%)	1.09	3.04	-
Bulk PMMA	-	-	0.48

Συμπεράσματα

Στη παρούσα εργασία εφαρμόστηκε κατάλληλη μεθοδολογία για τη γέννηση αρχικών απεικονίσεων ατομιστικής λεπτομέρειας πυκνής μήτρας PMMA χαμηλού μοριακού βάρους υπό την παρουσία εγκλείσματος νανοσωλήνα άνθρακα. Η υβριδική μέθοδος τμηματικής κατασκευής της μήτρας, που συνδυάζει κανόνες επιλογής Monte Carlo μαζί με γεωμετρικά και ενεργειακά κριτήρια κρίθηκε ικανή στην παραγωγή συστημάτων ρεαλιστικής πυκνότητας ($\sim 1.02\text{g/cm}^3$).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής σε ισορροπία, η ενίσχυση συστημάτων ατακτικού PMMA χαμηλού μοριακού βάρους με τη χρήση καθαρών και οξειδωμένων νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος επηρεάζει τόσο τα δομικά όσο και τα δυναμικά χαρακτηριστικά του υλικού της μήτρας στην κατάσταση τήγματος.

Τα μόρια της μήτρας σχηματίζουν ένα σαφώς ορισμένο στρώμα ρόφησης πάχους $\sim 0.7\text{nm}$ επί του νανοσωλήνα. Παρόλα αυτά, μελέτες των κατανομών χαρακτηριστικών δίδρων γωνιών των μορίων της μήτρας υποδεικνύουν ότι η κατάσταση επιφανειακής οξείδωσης δεν επηρεάζει τις μοριακές διαμορφώσεις αισθητά.

Η ύπαρξη του νανοσωλήνα προκαλεί επιβράδυνση στη δυναμική της μήτρας, όπως αυτή ποσοτικοποιείται μέσω του χαρακτηριστικού χρόνου χαλάρωσης του από άκρο σε άκρο διανύσματος των μορίων της μήτρας. Τα μόρια του στρώματος ρόφησης παρουσιάζουν βραδύτερη δυναμική σε σχέση με τα πλήρως ελεύθερα μόρια. Επιπλέον, το ποσοστό επιφανειακής οξείδωσης του νανοσωλήνα άνθρακα επηρεάζει τη δυναμική, εμφανίζοντας όμως κορεσμό στα ποσοστά 6.0 at% και 10.5 at%.

Η παρούσα μελέτη εδραιώνει την υπόθεση εργασίας ότι η επιφανειακή υποκατάσταση των CNTs μπορεί να προκαλέσει μεταβολές στις ιδιότητες του υλικού της μήτρας και αποτελεί τη βάση επιπλέον αναλύσεων για μεγαλύτερα μοριακά βάρη και διαφορετικά θερμοκρασιακά εύρη.

Μελλοντικές προοπτικές έρευνας

Η παρούσα εργασία αποτελεί αρχικό σταθμό για μία σειρά από προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής για τη μελέτη νανοσύνθετων συστημάτων ακρυλικής μήτρας και επιφανειακά υποκατεστημένων νανοδομών άνθρακα.

Η γενίκευση της μεθοδολογίας για τη μελέτη συστημάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες είναι άμεση. Επιπλέον πτυχές που μπορούν να εξεταστούν είναι η επίδραση του μεγέθους του συστήματος στις ιδιότητες, η μελέτη συστημάτων μεγαλύτερου μοριακού βάρους καθώς και η εξαγωγή επιπλέον ιδιοτήτων, όπως η εξέταση προτιμητέων κατευθύνσεων προσανατολισμού του από άκρο σε άκρο διανύσματος των μορίων της μήτρας και η μελέτη της μέσης τετραγωνικής απομάκρυνσης με σκοπό την εξέταση φαινομένων διάχυσης.

Στον κατάλογο των μελλοντικών μελετών μπορεί να ενταχθεί η μελέτη πιθανής εξάρτησης της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης από την επιφανειακή χημεία του ένθετου νανοσωλήνα καθώς και ενεργειακές μελέτες ως προς την ενέργεια συνοχής των σύνθετων συστημάτων.

Βιβλιογραφία

- [1] Schadler, L. *Nat. Mat.* **2007**, *6*, 257-258.
- [2] Rittigstein, P.; Priestley, R. D.; Broadbelt, L. J.; Torkelson, J. M. *Nat. Mat.* **2007**, *6*, 278-282.
- [3] Jordan, J; Jacob, K. I.; Tannenbaum, R.; Sharaf, M. A.; Jasiuk, I. *Mat. Sc. Eng. A* **2005**, *393*, 1-11.
- [4] Callister, W. D. Jr.; Rethwisch, D. G. "*Materials Science and Engineering An Introduction*", Wiley, **2009**.
- [5] Rubinstein, M.; Colby, R. H. "*Polymer Physics*", Oxford University Press, **2003**.
- [6] Gedde, W. "*Polymer physics*", Chapman & Hall, **1995**.
- [7] Σιμιτζής, Ι. Χρ. "*Πολυμερή*", ΕΜΠ, **1994**.
- [8] Mark, J.E. "*Physical Properties of Polymers Handbook*", Springer, **2007**.
- [9] Guerra, E.S.; Lima, E.V. "*Handbook of polymer synthesis, characterization and processing*", Wiley, **2013**.
- [10] Staudinger, U.; Zyla, G.; Krause, B.; Janke, A.; Fischer, D.; Esen, C.; Voit, B.; Ostendorf, A. *Microelectron. Eng.* **2017**, *179*, 48-55.
- [11] Lamberti, P.; Spinelli, G.; Tucci, V.; Guadagno, L.; Vertuccio, L.; Russo, S. *Carbon* **2016**, *1*, 1736.
- [12] Abdullahil, K.; Mithilesh, Y.; Kishor, K.; Kishore, K.; Seongcheol, M.; Xiaoyuan G.; Jaehwan, K. *Biosensors* **2014**, *9*, 906008.
- [13] Naskar, A. K.; Keum, J. K.; Boeman, R. G. *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11*, 1026-1030.
- [14] Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R.E. *J. Compos. Mater.* **2006**, *40*, 1511-1575.
- [15] Paul, D.R.; Robeson, L.M. *Polymer* **2008**, *49*, 3187-3204.
- [16] Thostenson, E. T.; Li, C.; Chou, T. -W. *Compos. Sci. Technol.* **2006**, *65*, 491-516.
- [17] Hu, J.; Odom, T. W.; Lieber, C. M. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 435-456.
- [18] Sloan, J.; Kirkland, A. I.; Hutchison, J. L.; Green, M. L. H. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1054.
- [19] Dai, H. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1035.
- [20] Fischer, J. E. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1079.
- [21] Avouris, P. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1026.

- [22] Charlier, J. C. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1063.
- [23] Ouyang, M.; Huang, J. -L.; Lieber, C. M. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1018.
- [24] Zhou, O.; Shimoda, H.; Gao, B.; Oh, S.; Yue, G. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1045.
- [25] Niyogi, S.; Hamon, M. A.; Hu, H.; Zhao, B.; Bhowmik, P.; Sen, R.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1105.
- [26] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Jorio, A.; Souza Filho, A. G.; Pimenta, M. A.; Saito, R. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1070.
- [27] Bernholc, J.; Brenner, D.; Nardelli, M. B.; Meunier, V. *Rev. Mater. Res.* **2002**, *32*, 347.
- [28] Terrones, M. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, *33*, 419.
- [29] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Jorio, A. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2004**, *34*, 247.
- [30] Subramoney, S. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1157.
- [31] Odom, T. W.; Huang, J. -L.; Kim, P.; Lieber, C. M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2794.
- [32] Poncharal, P.; Berger, C.; Yi, Y.; Wang, Z. L.; De Heer, W. A. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12104.
- [33] Edwards, D. C. *J. Mater. Sci.* **1990**, *25*, 4175-4185.
- [34] Fornes, T.D. *Polymer* **2003**, *44*, 4993-5013.
- [35] Coleman, J. N.; Khan, U.; Blau, W. J. *Carbon* **2006**, *44*, 1624-1652.
- [36] Lin, B.; Gelves, G. A.; Haber, J. A.; Sundararaj, U. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 2481-2487.
- [37] Fasolino, A.; Los, J. H.; Katsnelson, M. I. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 858-861.
- [38] Liu, Y.; Wang, A.; Claus, R. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1385-1388.
- [39] Huang, J.; He, C.; Xiao, Y.; Mya, K.Y.; Dai, J.; Siow, Y. P. *Polymer* **2003**, *44*, 4491-4499.
- [40] Geim, A.; Novoselov, K. *Nature Materials* **2007**, *6*, 183.
- [41] Ma, P. -C.; Siddiqui, N. A.; *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2010**, *41*, 1345-1367.
- [42] Iijima, S. *Nature* **1991**, *345*, 6-8.
- [43] Ajayan, P. M.; Stephan, O.; Colliex, C.; Trauth, D. *Science* **1994**, *265*, 1212-1214.
- [44] Cooper, C. A.; Young, R. J.; Halsall, M. *Compos. Part A* **2001**, *32*, 401-411.

- [45] Gao, G.; Cagin, T.; Goddard, W. A. III. *Nanotechnology* **1998**, *9*, 184-191.
- [46] Bhattacharya, M. *Materials* **2016**, *9*, 262.
- [47] Uchida, T.; Kumar, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *98*, 985-989.
- [48] De Heer Walt, A. *MRS Bull.* **2004**, *29*, 281-285.
- [49] Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R. *Carbon* **1995**, *33*, 883.
- [50] Thostenson, E.T.; Ren, Z. F.; Chou, T.W. *Compos. Sci. Technol.* **2001**, *61*, 1899-1912.
- [51] Berber, S.; Kwon, Y. K.; Tomanek, D. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 4613-4616.
- [52] Dyke, C. A.; Tour, J. M. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1215-1218.
- [53] Liang, F.; Sadana, A. K.; Peera, A.; Chattopadhyay, J.; Gu, Z.; Hauge, R. H.; Billups, W. E. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1257-1260.
- [54] Datsyuk, V.; Kalyva, M.; Papagelis, K.; Parthenios, J.; Tasis, D.; Siokou, A.; Kallitsis, I.; Galiotis, C. *Carbon*, **2008**, *46*, 833-840.
- [55] Fraser, R.A.; Stoeffler, K.; Ashrafi, B.; Zhang, Y.; Simard, B. *ACS Appl. Mater. Interf.* **2012**, *4*, 1990-1997.
- [56] Arash, B.; Wang, Q.; Varadan, V. K. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6479.
- [57] Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A.; Prato, M. *Chem. Rev.* **2006**; *106*, 1105-1136.
- [58] Xie, X. -L.; Mai, Y. -W.; Zhou, X. -P. *Mater. Sci. Eng. R* **2005**, *49*, 89-112.
- [59] Saidi, W. A. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 9864 -9871.
- [60] Zhang, L.; Kiny, V. U.; Peng, H.; Zhu, J.; Lobo, R. F. M.; Margrave, J. L.; Khabashesku, V. N. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2055-2061.
- [61] Choi, J. Y.; Han, S. W.; Huh, W. S.; Tan, L. S.; Baek, J. B. *Polymer* **2007**, *48*, 4034-4040.
- [62] Du, F.; Fischer, J. E.; Winey, K. I. *J. Polym. Sci. B* **2003**, *41*, 3333-3338.
- [63] Hirsch, A.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1853-1857.
- [64] Pulickel, M. A.; James, M. T. *Nature* **2007**, *447*, 1065-1068.
- [65] Spitalsky, Z.; Tasis, D.; Papagelis, K.; Galiotis, C. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 357-401.
- [66] Wang, Y.; Yeow, J. T. W. *J. Sensors* **2009**, 14-25.
- [67] Sin, M. L. Y. *IEEE Transactions on Nanotechnology* **2007**, *6*, 571-577.
- [68] Das, R.; Ali, Md. E.; Hamid, S. B. A.; Ramakrishna, S.; Chowdhury, Z. Z. *Desalination* **2014**, *336*, 97-109.
- [69] Kim, S.; Jinschek, J. R.; Chen, H.; Sholl, D. S.; Marand, E. *Nano Lett.* **2007**, *7*,

2806-2811.

- [70] Gong, C.; Zheng, X.; Liu, H.; Wang, G.; Cheng, F.; Zheng, G.; Wen, S.; Law, W. -C.; Tsui, C. P.; Tang, C. -Y. *J. Power Sour.* **2016**, *325*, 453-464.
- [71] Jia, W.; Tang, B.; Wu, P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 28955-28963.
- [72] Potphode, D. D.; Sivaraman, P.; Mishra, S.P.; Patri, M. *Electrochim. Acta* **2015**, *155*, 402-410.
- [73] Abraham, J. K.; *Smart Mat. Str.* **2004**, *13*, 1045-1049.
- [74] Wanna, Y. *J. Nanosc. Nanot.* **2006**, *6*, 3893-3896.
- [75] Zhu, Z.; Song, W.; Burugapali, K.; Moussy, F.; Li, Y. L.; Zhong, X. H. *Nanotech.* **2010**, *21*, 1-11.
- [76] Zhu, Z.; Gancedo, G. L. *Sensors* **2012**, *12*, 5996-6022.
- [77] Kang, I.; Schulz, M. J.; Kim, J. H.; Shanov, V.; Shi, D. *Smart Mat. Str.* **2006**, *15*, 737-748.
- [78] Sen, T.; Mishra, S.; Navinchandra, G. S. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 42196-42222.
- [79] Sire, C.; Ardiaca, F.; Lepilliet, S.; Seo, J. W. T.; Hersam, M. C.; Dambrine, G.; Happy, H.; Derycke, V. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1184.
- [80] Sangwan, V. K.; Southard, A. E.; Moore, T. L.; Ballarotto, V. W.; Hines, D. R.; Fuhrer, M. S.; Williams, E. D. *Microelectron. Eng.* **2011**, *88*, 1-4.
- [81] Sun, D. M.; Liu, C.; Ren, W. C.; Cheng, H. M. *Small* **2013**, *9*, 1188-1205.
- [82] Hong, K.; Yang, C.; Kim, S. H.; Jang, J.; Nam, S.; Park, C. E. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 2332-2337.
- [83] Meng, C.; Liu, C.; Fan, S. *Electrochem commun.* **2009**, *11*, 186-189.
- [84] Bavio, M. A.; Acosta, G. G.; Kessler, T.; Visintin, A. *Energy* **2017**, *130*, 22-28.
- [85] Fang, Y.; Jiang, X.; Niu, L.; Wang, S. *Mat. Lett.* **2017**, *190*, 232-235.
- [86] Trivedi, S.; Alameh, K. *SpringerPlus* **2016**, *5*, 1158.
- [87] Badawi, N. E.; Ramadan, A. R.; Esawi, A. M. K.; El-Morsi, M. *Desalination* **2014**, *344*, 79-85.
- [88] Saranya, S.; Arthanareeswaran, G.; Dionysiou, D. D. *Chem. Eng. J.* **2014**, *236*, 369-377.
- [89] Shah, P.; Murthy, C. N. *J. Membr. Sci.* **2013**, *437*, 90-98.
- [90] Vatanpour, V.; Madaeni, S. S.; Moradian, R.; Zinadini, S.; Astinchap, B. *Sep. Purif. Techn.* **2012**, *90*, 69-82.
- [91] Shen, J. N.; Yu, C. C.; Ruan, H. M.; Gao, C.J. ; Van der Bruggen, B. J. *Membr. Sci.* **2013**, *442*, 18-26.

- [92] Kim, H. J.; Baek, Y.; Choi, K.; Kim, D. -G.; Kang, H.; Choi, Y. S.; Yoon, J.; Lee, J. -C. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 32802-32810.
- [93] Liu, W.; Wang, S.; Wu, Q.; Huan, L.; Zhang, X.; Yao, C.; Chen, M. *Chem. Eng. Sci.* **2016**, *156*, 178-185.
- [94] Wang, G.; Zhang, L.; Zhang, J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 797-828.
- [95] Kausar, A.; Rafique, I.; Muhammad, B. *Pol. Plast. Tech. Eng.* **2017**, 1-19.
- [96] Siochi, E. J.; Harrison, J. S. *Eng. Nanomat. Aerosp.* **2015**, *40*, 829-835.
- [97] Pitchan, M. K.; Bhowmik, S.; Balachandran, M.; Abraham, M. *Mat. Des.* **2017**, *127*, 193-203.
- [98] Breuer, O.; Uttandaraman, S. *Pol. Comp.* **2014**, *25*, 630-645.
- [99] Gan, X.; Lv, R.; Bai, J.; Zhang, Z.; Wei, J.; Huang, Z. -H.; Zhu, H.; Kang, F.; Terrones, M. *2D Mater.* **2015**, *2*, 1-8.
- [100] Kymakis, E.; Amaratunga, G. A. J. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *80*, 111-114.
- [101] Hosseini, T.; Kouklin, N. "Carbon Nanotube–Polymer Composites: Device Properties and Photovoltaic Applications" *InTech* **2016**, *4*, 95-123.
- [102] Metropolis, N.; Rosenbluth, A.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087.
- [103] Alder, B. J.; Wainwright, T. E. *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 1208.
- [104] Alder, B. J.; Wainwright, T. E. *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 459-466.
- [105] Allen, M. P.; Tildesley, D. J. "Computer Simulation of Liquids" Clarendon Press, **1987**.
- [106] Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. "Solid State Physics" Brooks Cole, **1976**.
- [107] Leighton, R. B. *Rev. Mod. Phys.* **1948**, *20*, 165.
- [108] Wang, S. S.; Krumhansl, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 4287.
- [109] Martyna, G. J. Tobias, D. J.; Klein, M. L. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 4177-4189.
- [110] Parrinello, M.; Rahman, A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 2662-2666.
- [111] Parrinello, M.; Rahman, A. *J. Appl. Phys.* **1981**, *52*, 7182-7190.
- [112] Zhu, J.; Kim, J.; Peng, H.; Margrave, J. L.; Khabashesku, V. N.; Barrera, E.V. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1107-1113.
- [113] Theodorou, D. N.; Suter, U. W. *Macromolecules* **1985**, *18*, 1467-1478.
- [114] Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard III W. A. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8897-8909.
- [115] Chen, C.; Maranas, J. K.; Garcia-Sakai, V. *Macromolecules* **2006**, *39*, 9630-9640.

- [116] Gasteiger, J.; Marsili, M. *Tetrahedron* **1980**, *36*, 3219-3228.
- [117] Hockney, R.W.; Eastwood, J.W. "*Computer Simulation Using Particles*" Adam Hilger, **1989**.
- [118] Isele-Holder, R. E.; Mitchell, W.; Ismail, A. E. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 174107.

Παράρτημα

Δεσμικές αλληλεπιδράσεις στο πρόγραμμα LAMMPS

Το στυλ του δυναμικού των δεσμών που επιλέχθηκε είναι το **bond style harmonic**. Η εξίσωση που περιγράφει το δυναμικό των δεσμών είναι η εξής:

$$E = K(r - r_0)^2$$

Τύπος δεσμού	K ($kcal\ mol^{-1}\ \text{\AA}^{-2}$)	r_0 (Å)
(C_3)--1--(H_)	350.0	1.09
(C_3)--1--(C_3)	350.0	1.53
(C_3)--1--(C_2)	350.0	1.43
(C_2)--2--(O_2)	700.0	1.22
(C_2)--1--(O_3)	350.0	1.32
(O_3)--1--(C_3)	350.0	1.42
(O_3)--1--(H_)	350.0	0.98
(C_R)--ar--(C_R)	525.0	1.39
(C_R)--ar--(C_3)	525.0	1.46

Το στυλ του δυναμικού γωνίας που επιλέξαμε είναι **angle style cosine/squared**.

$$E = K \left(\cos(\theta) - \cos(\theta_0) \right)^2$$

Τύπος γωνίας	<i>K</i> (<i>kcal mol⁻¹</i>)	Γωνία ισορροπίας (μοίρες)
(H_)--1--(C_3)--1--(H_)	56.249847	109.471
(C_3)--1--(C_3)--1--(H_)	56.249847	109.471
(C_3)--1--(C_3)--1--(C_3)	56.249847	109.471
(C_3)--1--(C_3)--1--(C_2)	56.249847	109.471
(H_)--1--(C_3)--1--(O_3)	56.249847	109.471
(O_2)--2--(C_2)--1--(O_3)	66.66667	120.000
(O_2)--2--(C_2)--1--(C_3)	66.66667	120.000
(O_3)--1--(C_2)--1--(C_3)	66.66667	120.000
(C_3)--1--(O_3)--1--(C_2)	53.348971	104.510
(H_)--1--(O_3)--1--(C_2)	53.348971	104.510
(C_R)--ar--(C_R)--ar--(C_R)	66.666667	120.000
(C_3)--1--(C_3)--ar--(C_R)	56.249847	109.471
(C_R)--ar--(C_3)--ar--(C_R)	56.249847	109.471
(C_R)--ar--(C_3)--1--(C_2)	56.249847	109.471
(C_R)--ar--(C_3)--1--(O_3)	56.249847	109.471
(C_3)--1--(C_3)--1--(O_3)	56.249847	109.471
(C_3)--ar--(C_R)--ar--(C_R)	66.666667	120.000
(H_)--1--(O_3)--1--(C_3)	53.348971	104.510

Το στυλ του δυναμικού των κανονικών δίδρων γωνιών που επιλέξαμε είναι το **dihedral style harmonic** και δίνεται από τη παρακάτω σχέση:

$$E = K \left[1 + d \cos(n\phi) \right]$$

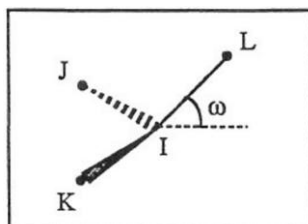
Τύπος δίδρης γωνίας	<i>K</i> (kcal/mol)	<i>d</i>	<i>n</i>
(C_3)--1--(C_3)--1--(C_3)--1--(H_)	0.111111	+1	3
(H_)--1--(C_3)--1--(C_3)--1--(C_2)	0.111111	+1	3
(C_3)--1--(C_3)--1--(C_3)--1--(C_3)	0.111111	+1	3
(C_2)--1--(C_3)--1--(C_3)--1--(C_3)	0.111111	+1	3
(C_3)--1--(C_3)--1--(C_2)--2--(O_2)	0.083333	-1	6
(C_3)--1--(C_3)--1--(C_2)--1--(O_3)	0.166667	+1	3
(C_3)--1--(C_2)--1--(O_3)--1--(C_3)	0.500000	-1	2
(O_2)--2--(C_2)--1--(O_3)--1--(C_3)	0.500000	-1	2
(C_2)--1--(O_3)--1--(C_3)--1--(H_)	0.333333	1	3
(O_2)--2--(C_2)--1--(O_3)--1--(H_)	0.250000	-1	2
(C_3)--1--(C_2)--1--(O_3)--1--(H_)	0.500000	-1	2
(O_2)--2--(C_2)--1--(O_3)--1--(H_)	0.500000	-1	2
(C_3)--1--(C_3)--1--(O_3)--1--(H_)	0.333333	1	3

Το στυλ του δυναμικού των μη κανονικών διέδρων γωνιών είναι το **improper style umbrella** που δίνεται από τη παρακάτω σχέση.

$$E = \frac{1}{2} K \left(\frac{1 + \cos \omega}{\sin \omega_0} \right)^2 (\cos \omega - \cos \omega_0) \text{ για } \omega_0 \neq 0^\circ$$

και

$$E = K (1 - \cos \omega) \text{ για } \omega = 0^\circ.$$



Τύπος μη κανονικής διέδρης γωνίας	K (kcal/mol)	ω_0 (μοίρες)
C_2 -- O_2 -- O_3 -- C_3	40.000000	0.000000
C_R -- C_R -- C_R -- C_R	40.000000	0.000000
C_3 -- C_3 -- C_R -- C_R	0.000000	0.000000