



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΤΟΧΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

**Μελέτη Μηχανικών και Ηλεκτρικών Ιδιοτήτων  
Νανοσύνθετων Υλικών για Χρήση ως Αισθητήρες  
Παραμόρφωσης και Φθοράς**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**Γεώργιος Δ. Γεωργούσης**

Μ.Δ.Ε. «Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις» ΕΜΠ

Διπλωματούχος Πολιτικός Μηχανικός ΕΜΠ

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών ΕΜΠ

Επιβλέπουσα:

**Ευαγγελία Κοντού-Δρούγκα**

Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2018





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΤΟΧΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

**Μελέτη Μηχανικών και Ηλεκτρικών Ιδιοτήτων  
Νανοσύνθετων Υλικών για Χρήση ως Αισθητήρες  
Παραμόρφωσης και Φθοράς**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**Γεώργιος Δ. Γεωργούσης**

Μ.Δ.Ε. «Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις» ΕΜΠ

Διπλωματούχος Πολιτικός Μηχανικός ΕΜΠ

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών ΕΜΠ

**Συμβουλευτική Επιτροπή:** Ευαγγελία Κοντού-Δρούγκα, Καθηγήτρια ΕΜΠ  
Απόστολος Κυρίτσης, Αν. Καθηγητής ΕΜΠ  
Πετρούλα Ταραντίλη, Καθηγήτρια ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την επταμελή εξεταστική επιτροπή την 28<sup>η</sup> Σεπτεμβρίου 2018.

.....  
Ευαγγελία Κοντού-Δρούγκα  
Καθηγήτρια ΕΜΠ

.....  
Απόστολος Κυρίτσης  
Αν. Καθηγητής ΕΜΠ

.....  
Πετρούλα Ταραντίλη  
Καθηγήτρια ΕΜΠ

.....  
Ευστάθιος Θεοτόκογλου  
Καθηγητής ΕΜΠ

.....  
Σταύρος Κουρκουλής  
Καθηγητής ΕΜΠ

.....  
Αλκιβιάδης Παϊπέτης  
Καθηγητής  
Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

.....  
Διονύσιος Μουζάκης  
Αν. Καθηγητής Στρατιωτικής Σχολής Ευελπίδων

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2018

.....

Γεώργιος Δ. Γεωργούσης

Διδάκτωρ Μηχανικός του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου

Copyright © Γεώργιος Δ. Γεωργούσης, 2018.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

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

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

## Περίληψη

Σκοπός αυτής της διδακτορικής διατριβής είναι η μελέτη νανοσύνθετων πολυμερών όσον αφορά την ικανότητά τους να χρησιμοποιηθούν ως αισθητήρες παραμόρφωσης ή φθοράς. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν νανοσύνθετα υλικά από πολυμερική μήτρα μη αγώγιμη στο ηλεκτρικό ρεύμα, όπως πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (mLLDPE) ή ελαστομερές στυρενίου-βουταδιενίου (SBR), με αγώγιμα νανοεγκλείσματα, όπως νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) ή αιθάλη (CB). Έτσι, υπό προϋποθέσεις, το προκύπτον υλικό είναι ηλεκτρικά αγώγιμο. Ο παραπάνω μηχανισμός αγωγιμότητας περιγράφεται κυρίως από τη θεωρία διαφυγής.

Οι μετρήσεις που έγιναν αφορούν την παρακολούθηση των αλλαγών στην ηλεκτρική αντίσταση των δοκιμών όταν αυτά επιμηκύνονται υπό μονοαξονικό εφελκυσμό. Έτσι κατά την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων ερευνάται κατά πόσο οι αλλαγές στην ηλεκτρική αντίσταση συμβαδίζουν με την εντατική κατάσταση του δοκιμίου έτσι ώστε αυτό να μπορέσει να ενεργήσει σαν αισθητήρας παραμόρφωσης ή φθοράς. Άλλες μετρήσεις που έγιναν ήταν μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (DRS), δυναμικής μηχανικής ανάλυσης (DMA) αλλά και λήψη εικόνων των δοκιμών με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Στο πλαίσιο αυτής της μελέτης έγινε και μοντελοποίηση των αποτελεσμάτων αυτών για πιο πληρέστερη περιγραφή και παρουσίαση των ιδιοτήτων των υλικών αυτών. Επιπλέον, αυτά τα μοντέλα εξετάζουν την επίδραση της ποσότητας του εγκλείσματος στις ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες των υλικών.

Ως γενικό συμπέρασμα προκύπτει ότι τα υλικά που μελετήθηκαν έχουν κατάλληλη συμπεριφορά που τους επιτρέπει να χρησιμοποιηθούν σαν αισθητήρες φθοράς ή παραμόρφωσης για την παρακολούθηση της δομικής ακεραιότητας μιας κατασκευής ή ενός εξαρτήματος σε ευρύ φάσμα παραμορφώσεων.

## Λέξεις κλειδιά

Παρακολούθηση δομικής ακεραιότητας κατασκευών, αίσθηση φθοράς, αίσθηση παραμόρφωσης, αισθητήρες ανηγμένης παραμόρφωσης, ηλεκτρική αντίσταση, αγωγιμότητα, θεωρία διαφυγής, Μεταλλοκένιο Γραμμικό Πολυαιθυλένιο Χαμηλής Πυκνότητας (mLLDPE), Στυρένιο Βουταδιένιο (SBR), θερμοπλαστικά, ελαστομερή, νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), αιθάλη (CB), νανοϋλικά, νανοσύνθετα, πολυμερή.

## **Abstract**

The scope of this thesis is to study the ability of nanocomposite polymers to be used as strain gauges or wear sensors. For this purpose nanocomposites consisted of electrically insulating polymer matrix, such as linear low density polyethylene (mLLDPE) or Styrene-Butadiene Rubber (SBR), filled with conductive nanofillers such as carbon nanotubes (CNTs) or carbon black (CB) were used. Thus, under certain circumstances, the resulting nanocomposite acquires electrical conductivity. This conductivity mechanism is described by the percolation theory.

The measurements that were carried out monitored the resistance changes of the samples while they were under uniaxial tensile load. Thus, at result evaluation, it is studied how the changes in the electrical resistance are related to the strain of the material so that it could be used as strain gauge or wear sensor. Other measurements that took place were Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS), Dynamic Mechanical Analysis (DMA); images were taken from Scanning Electron Microscope (SEM) as well.

For that study the results were modelled, as well, to present and describe better the properties of these materials. Moreover, these models examine the impact of the filler ratio to the electrical and mechanical properties of the materials.

As a general conclusion the studied materials demonstrated appropriate behavior that allows them to be used as strain gauges or wear sensors in order to monitor the structural health of a construction or a component in a wide strain regime.

## **Keywords**

Structural Health Monitoring, wear sensing, deformation sensing, strain gauges, electrical resistance, conductivity, percolation theory, Metallocene Linear Low Density Polyethylene (mLLDPE), Styrene Butadiene Rubber (SBR), thermoplastics, elastomers, Carbon Nanotubes (CNTs), Carbon Black (CB), nanomaterials, nanocomposites, polymers.

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω:

- την κυρία **Ευαγγελία Κοντού**, Καθηγήτρια ΕΜΠ, επιβλέπουσα της εργασίας αυτής, που μου εμπιστεύθηκε την εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής καθώς και για την βοήθεια, την καθοδήγηση και την συνεισφορά της στην ολοκλήρωση αυτής αλλά και της μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας που προηγήθηκε της παρούσας διατριβής και έδρασε σαν έναυσμα αυτής,
- τον κύριο **Απόστολο Κυρίση**, Αναπληρωτή Καθηγητή ΕΜΠ, μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής καθώς και επιβλέποντα της μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας που προηγήθηκε της παρούσας, για τη πολύτιμη βοήθειά του με την διάθεση κατάλληλου εργαστηριακού εξοπλισμού χωρίς τον οποίον δε θα μπορούσε να υλοποιηθεί η παρούσα διατριβή καθώς και για την παροχή συμβουλών στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων,
- την κυρία **Πετρούλα Ταραντίλη**, Καθηγήτρια ΕΜΠ, ως μέλος της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής,
- τον κύριο **Ευστάθιο Θεοτόκογλου**, Καθηγητή ΕΜΠ, ως μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής,
- τον κύριο **Σταύρο Κουρκουλή**, Καθηγητή ΕΜΠ, ως μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής,
- τον κύριο **Αλκιβιάδη Παϊπέτη**, Καθηγητή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, ως μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής,
- τον κύριο **Διονύσιο Μουζάκη**, Αν. Καθηγητή της Στρατιωτικής Σχολής Ευελπίδων, ως μέλος της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής,
- τον κύριο **Πολύκαρπο Πίσση**, Ομότιμο Καθηγητή ΕΜΠ, μέλος της πενταμελούς εξεταστικής επιτροπής, ο οποίος με εμπιστεύτηκε για την εκπόνηση της μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας που προηγήθηκε και ήταν ο προπομπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής,
- τον κύριο **Γεράσιμο Σπαθή**, Ομότιμο Καθηγητή ΕΜΠ, ως μέλος της πενταμελούς εξεταστικής επιτροπής,
- τον κύριο **Βασίλειο Κεφαλά**, Επίκουρο Καθηγητή ΕΜΠ, ως μέλος της πενταμελούς εξεταστικής επιτροπής,

- τον κύριο **Ιωάννη Ράπτη**, Καθηγητή ΕΜΠ, για την άμεση παροχή υγρού αζώτου για τις μετρήσεις όποτε αυτό ήταν απαραίτητο,
- την κυρία **Μαρία Ομάστοβα**, επικεφαλής του τμήματος Σύνθετων Υλικών του Ινστιτούτου Πολυμερών της Ακαδημίας των Επιστημών της Σλοβακίας, και τους συνεργάτες της για την παρασκευή αρκετών από τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για αυτή την εργασία,
- τον μεταδιδακτορικό ερευνητή **Χρήστο Πανδή**, Διδάκτορα ΕΜΠ, για την πολύτιμη και ουσιαστική βοήθεια, καθοδήγηση και υποστήριξη του στην εκπόνηση της μεταπτυχιακής εργασίας που προηγήθηκε αυτής αλλά και κατά την έναρξη της παρούσας διδακτορικής διατριβής,
- τον **Παναγιώτη Γεωργιόπουλο**, Διδάκτορα ΕΜΠ, για την συμβολή του στην επίδειξη και εκμάθηση της λειτουργίας του εξοπλισμού του εργαστηρίου Αντοχής Υλικών του τομέα Μηχανικής,
- τους **Σωτηρία Κρυπωτού, Στέφανο Κουτσουμπή, Παναγιώτη Κλώνο και Διονυσία Αραβοπούλου**, Διδάκτορες ΕΜΠ, για τις μετρήσεις των διηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών που εξετάζονται στην παρούσα εργασία,
- τον **Λάμπρο Πατσιούρα**, Υποψήφιο Διδάκτορα ΕΜΠ, για την εκμάθηση της λειτουργίας του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM),
- τον μεταπτυχιακό φοιτητή **Κωνσταντίνο Ρούμπο** και τους προπτυχιακούς φοιτητές **Αλέξη Καλαμιώτη, Αθανάσιο Ρουμπή και Ηλία Χαρίτο** για την πολύτιμη βοήθεια και συμβολή τους στην παρούσα διατριβή στα πλαίσια της εκπόνησης των διπλωματικών τους εργασιών,
- την **Ομάδα Διηλεκτρικών** του τομέα Φυσικής, μέλη της οποίας είναι πολλοί από τους προαναφερθέντες, για την εν γένει συμβολή τους, τη συνεργασία και για την εμπιστοσύνη που μου έδειχναν αφήνοντάς με να έχω ελεύθερη πρόσβαση στους χώρους ευθύνης τους για την χρήση των υποδομών τους,
- **όλους** όσους βοήθησαν και στήριξαν με τον τρόπο τους την υλοποίηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής συμπεριλαμβανομένου και της **οικογένειάς μου** χωρίς την συμβολή της οποίας δεν θα ήταν εφικτή η ολοκλήρωσή της.

Η παρούσα διδακτορική διατριβή χρηματοδοτήθηκε από τον Ειδικό Λογαριασμό Κονδυλίων Έρευνας (ΕΛΚΕ) του ΕΜΠ.



## Δημοσιεύσεις

Στο πλαίσιο της εκπόνησης αυτής της διδακτορικής διατριβής προέκυψαν οι παρακάτω δημοσιεύσεις σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά και συνέδρια με κριτές:

### Δημοσιεύσεις σε Επιστημονικά Περιοδικά

I. Charitos, G. Georgousis, E. Kontou, **Preparation and thermomechanical characterization of metallocene linear low density polyethylene/carbon nanotube nanocomposites**, Polymer Composites, 2018, doi: 10.1002/pc.24961

G. Georgousis, E. Kontou, A. Kyritsis, P. Pissis, M. Micusik and M. Omastova, **Piezoresistivity of conductive polymer nanocomposites: Experiment and modeling**, Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 37(17) 1085–1098, 2018, doi: 10.1177/0731684418783051

P. Georgiopoulos, E. Kontou, G. Georgousis, **Effect of silane treatment loading on the flexural properties of PLA/flax unidirectional composites**, Composites Communications 10 (2018) 6–10, doi: 10.1016/j.coco.2018.05.002

G. Georgousis, I. Charitos, E. Kontou, S. Koutsoumpis, Z. Terzopoulou, D. Bikiaris, **Thermomechanical-Electrical Properties and Micromechanics Modeling of Linear Low Density Polyethylene Reinforced with Multi-Walled Carbon Nanotubes**, Polymer Composites 39:E1118–E1128, 2018, doi: 10.1002/pc.24584

G. Georgousis, K. Roumpos, E. Kontou, A. Kyritsis, P. Pissis, S. Koutsoumpis, M. Micusik, M. Omastova, **Strain and damage monitoring in SBR nanocomposites under cyclic loading**, Composites Part B 131 (2017) 50-61, doi: 10.1016/j.compositesb.2017.08.006

G. Georgousis, C. Pandis, C. Chatzimanolis-Moustakas, A. Kyritsis, E. Kontou, P. Pissis, J. Krajci, I. Chodak, J. Tabaciarova, M. Micusik, M. Omastova, **Study of the reinforcing mechanism and strain sensing in a carbon black filled elastomer**, Comp: Part B 80 (2015) 20-26, doi: 10.1016/j.compositesb.2015.05.021

G. Georgousis, C. Pandis, A. Kalamiotis, P. Georgiopoulos, A. Kyritsis, E. Kontou, P. Pissis, M. Micusik, K. Czanikova, J. Kulicek, M. Omastova, **Strain sensing in polymer/carbon nanotube composites by electrical resistance measurement**, Comp.: Part B 68 (2015) 162-169, doi: 10.1016/j.compositesb.2014.08.027

### Παρουσιάσεις σε Συνέδρια

G. Georgousis, I. Charitos, E. Kontou, S. Koutsoumpis, D. Aravopoulou, A. Kyritsis, D. Bikiaris, **Relative Resistance Variation with Strain in LLDPE/MWCNTs Nanocomposites under Tensile Loading**, 2nd Danube Vltava Sava Polymer Meeting, September 5-8, 2017, Vienna, Austria.

G. Georgousis, C. Pandis, A. Kalamiotis, P. Georgiopoulos, A. Kyritsis, E. Kontou, P. Pissis, M. Micusik, K. Czanikova, M. Omastova, **Damage Evaluation of PVDF with MWCNTs Nanocomposites under Tensile Load by Monitoring their Electrical Behavior**, 5th International Conference on NDT of HSNT, May 20-22, 2013, Athens, Greece.

G. Georgousis, C. Pandis, A. Kalamiotis, P. Georgiopoulos, A. Kyritsis, E. Kontou, P. Pissis, M. Micusik, M. Omastova, **Strain sensing in polymer/carbon nanotube composites by electrical resistance measurement**, 26th European Conference on Solid-State Transducers Eurosensors 2012, 9-12 September 2012, Cracow, Poland.

### Συμμετοχές ως Συσυγγραφέας σε Συνέδρια

I. Charitos, G. Georgousis, E. Kontou, **Thermal and rheological behavior of linear low density polyethylene nanocomposites**, Therma2018, October 12-13, 2018, Athens, Greece.

I. Charitos, G. Georgousis and E. Kontou, **Thermomechanical and Electrical Properties of Metallocene LLDPE/CNT Nanocomposites**, ECCM18–18th European Conference on Composite Materials, 24-28th June 2018, Athens, Greece.

E. Kontou, G. Georgousis, K. Roumpos, A. Kyritsis, P. Pissis, S. Koutsoumpis, M. Micusik, M. Omastova, **Relative resistance variation with strain in SBR nanocomposites under cyclic loading**, ICSAAM, Romania, 2017.

P. Pissis, G. Georgousis, C. Pandis, P. Georgiopoulos, A. Kyritsis, E. Kontou, M. Micusik, K. Czanikova, M. Omastova, **Strain and damage sensing in polymer composites and nanocomposites with conducting fillers**, 1st International Conference on Structural Integrity, Portugal, 2015, Procedia Engineering 114 (2015) 590–597, doi: 10.1016/j.proeng.2015.08.109

P. Pissis, C. Pandis, G. Georgousis, P. Maroulas, A. Kyritsis, E. Kontou, **Electrical/dielectric measurements for monitoring polymerization, morphology and mechanical integrity in polymer nanocomposites**, 1st International Conference on Structural Integrity, Portugal, 2015.

C. Pandis, G. Georgousis, P. Maroulas, A. Kyritsis, E. Kontou, P. Pissis, **Electrical and dielectric measurements for monitoring polymerization and curing processes, morphology and mechanical integrity in polymer composites**, 10th Hellenic Polymer Society Conference, 4-6 December 2014 Patras, Greece.

G. Georgousis, C. Pandis, A. Kalamiotis, P. Georgiopoulos, A. Kyritsis, E. Kontou, M. Micusik, K. Czanikova, M. Omastova, P. Pissis, **Strain and Damage Sensing in Polyvinylidene fluoride-Carbon Nanotubes Nanocomposites**, Eurofillers 2013, Slovakia.

C. Pandis, G. Georgousis, V. Peoglos, A. Kyritsis, P. Pissis, P. Georgiopoulos, E. Kontou, **Strain and damage sensing in carbon fiber polymer-matrix composite by electrical resistance measurement**, 5th International Conference on Emerging Technologies in Non-Destructive Testing, September 19-21, 2011, Ioannina, Greece.

C. Pandis, G. Georgousis, V. Peoglos, A. Kyritsis, P. Pissis, P. Georgiopoulos, E. Kontou, **Electrical resistance measurement for in situ health monitoring of carbon nanotube/polymer composites**, 5th International Conference on Emerging Technologies in Non-Destructive Testing, September 19-21, 2011, Ioannina, Greece.



## Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη .....	5
Abstract.....	6
Ευχαριστίες .....	7
Δημοσιεύσεις .....	9
Πίνακας Περιεχομένων .....	13
Λίστα Εικόνων .....	17
Λίστα Πινάκων .....	25
<b>Εισαγωγή .....</b>	<b>29</b>
<b>Κεφάλαιο 1. Θεωρητική Προσέγγιση .....</b>	<b>33</b>
1.1. Εισαγωγή .....	33
1.2. Μηχανική τάση και ανηγμένη παραμόρφωση .....	33
1.3. Ο νόμος του Ohm .....	39
1.4. Χρήση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων υλικών για αίσθηση φθοράς .....	43
1.5. Η μεγέθυνση ή παράγοντας πολλαπλασιασμού του ηλεκτρομηκυνσιόμετρου .....	44
1.6. Τα πολυμερή.....	44
1.6.1. Τα θερμοπλαστικά υλικά.....	46
1.6.2. Το φθοριούχο πολυβινυλιδενιο (PVDF) .....	46
1.6.3. Το Μεταλλοκένιο Γραμμικό Πολυαιθυλένιο Χαμηλής Πυκνότητας (mLLDPE).....	46
1.6.4. Τα ελαστομερή υλικά .....	47
1.6.5. Το ελαστομερές στυρένιο βουταδιένιο (SBR).....	49
1.7. Τα νανοσύνθετα υλικά .....	50
1.7.1. Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) .....	51
1.7.2. Η αιθάλη (CB) .....	53
1.8. Η θεωρία διαφυγής .....	54
1.9. Ηλεκτρική συμπεριφορά νανοσύνθετων υλικών κατά τον εφελκυσμό .....	58
1.10. Φαινόμενο σήραγγας στην αγωγιμότητα νανοσύνθετων υλικών.....	60
1.11. Χρήση σύνθετων υλικών για αίσθηση μηχανικής καταπόνησης.....	65

1.12. Σύνθετα υλικά για αίσθηση φθοράς ικανά να φέρουν μηχανικά φορτία....	66
1.12.1. Epoxy ή SBR με CNTs και CB .....	66
1.12.2. Πολυμερική μήτρα με ίνες γυαλιού και αγώγιμο έγκλεισμα .....	67
1.12.3. Σύνθετα υλικά με ανθρακονήματα .....	67
1.12.4. Καλωδιόμορφα σύνθετα υλικά .....	69
1.13. Αισθητήρες χωρίς φέρουσες ικανότητες .....	70
1.13.1. Αισθητήρες υπό μορφή μικρής ψηφίδας .....	70
1.13.2. Αισθητήρες υπό μορφή λεπτού υμενίου .....	71
1.13.3. Αισθητήρας ενθυλακωμένος σε πολυμερές υλικό .....	72
1.14. Αισθητήρες από πολυμερική μήτρα και μεταλλικό έγκλεισμα .....	73
1.15. Το γραφένιο σε αισθητήρες φθοράς .....	74
1.16. Άλλα σύνθετα υλικά με δυνατότητες αίσθησης παραμόρφωσης ή φθοράς.....	77
<b>Κεφάλαιο 2. Πειραματικές Μετρήσεις .....</b>	<b>81</b>
2.1. Εισαγωγή .....	81
2.2. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).....	81
2.3. Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS).....	82
2.4. Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMA) .....	86
2.5. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας (Structural Health Monitoring) .....	89
2.5.1. Προκαταρκτικές ηλεκτρικές μετρήσεις .....	91
2.5.2. Μηχανικές μετρήσεις δοκιμών υπό εφελκυσμό .....	92
2.5.3. Ηλεκτρικές μετρήσεις δοκιμών υπό εφελκυσμό .....	93
2.5.4. Επεξεργασία πειραματικών δεδομένων μετρήσεων δομικής ακεραιότητας.....	96
<b>Κεφάλαιο 3. Αποτελέσματα Μετρήσεων .....</b>	<b>101</b>
3.1. Εισαγωγή .....	101
3.2. Υλικά που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.....	101
3.2.1. Παρασκευή PVDF με CNTs .....	101
3.2.2. Παρασκευή mLLDPE με CNTs .....	102
3.2.3. Παρασκευή SBR με CB.....	102
3.2.4. Παρασκευή SBR με CNTs.....	103
3.3. Τρόποι μηχανικής φόρτισης σε δοκίμια υπό εφελκυσμό.....	104

3.3.1.	Ένας κύκλος φόρτισης .....	104
3.3.2.	Πολλοί κύκλοι φόρτισης – αποφόρτισης .....	104
3.3.3.	Εξισορρόπηση (equilibration) ελαστομερών υλικών .....	105
3.4.	Αποτελέσματα μετρήσεων σε PVDF με CNTs .....	105
3.4.1.	Εικόνες SEM από PVDF με CNTs .....	105
3.4.2.	Μετρήσεις DRS σε PVDF με CNTs .....	106
3.4.3.	Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε PVDF με CNTs .....	107
3.5.	Μετρήσεις σε mLLDPE με CNTs .....	110
3.5.1.	Εικόνες SEM από mLLDPE με CNTs .....	110
3.5.2.	Μετρήσεις DMA σε mLLDPE με CNTs .....	112
3.5.3.	Μετρήσεις DRS σε mLLDPE με CNTs .....	113
3.5.4.	Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε mLLDPE με CNTs .....	115
3.5.5.	Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε mLLDPE με CNTs υπό κυκλική φόρτιση .....	119
3.6.	Μετρήσεις σε SBR με CB .....	121
3.6.1.	Εικόνες SEM από SBR με CB .....	121
3.6.2.	Μετρήσεις DMA σε SBR με CB .....	123
3.6.3.	Μετρήσεις DRS σε SBR με CB .....	124
3.6.4.	Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε SBR με CB .....	126
3.6.5.	Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε SBR με CB υπό κυκλική φόρτιση .....	130
3.6.6.	Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε εξισορροπημένα δοκίμια SBR με CB .....	133
3.6.7.	Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε εξισορροπημένα δοκίμια SBR με CB υπό κυκλική φόρτιση .....	136
3.7.	Μετρήσεις σε SBR με CNTs .....	139
3.7.1.	Εικόνες SEM από SBR με CNTs .....	139
3.7.2.	Μετρήσεις DMA σε SBR με CNTs .....	140
3.7.3.	Μετρήσεις DRS σε SBR με CNTs .....	142
3.7.4.	Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε SBR με CNTs .....	143
3.7.5.	Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε SBR με CNTs υπό κυκλική φόρτιση .....	148

3.7.6.	Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε εξισορροπημένα δοκίμια SBR με CNTs .....	150
3.7.7.	Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε εξισορροπημένα δοκίμια SBR με CNTs υπό κυκλική φόρτιση .....	155
3.8.	Συγκεντρωτική παρουσίαση αποτελεσμάτων και σχολιασμός τους.....	158
3.8.1.	Σχολιασμός αποτελεσμάτων DRS.....	159
3.8.2.	Σχολιασμός αποτελεσμάτων ηλεκτρικών μετρήσεων στα PVDF και mLLDPE .....	160
3.8.3.	Σχολιασμός αποτελεσμάτων μηχανικών μετρήσεων στα PVDF και mLLDPE .....	161
3.8.4.	Σχολιασμός αποτελεσμάτων ηλεκτρικών μετρήσεων στα υλικά από SBR.....	162
3.8.5.	Σχολιασμός αποτελεσμάτων μηχανικών μετρήσεων στα υλικά από SBR .....	165
<b>Κεφάλαιο 4. Προσαρμογή των Αποτελεσμάτων σε Μαθηματικά Μοντέλα .....</b>		<b>171</b>
4.1.	Εισαγωγή .....	171
4.2.	Περιγραφή της σχετικής μεταβολής της αντίστασης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση με το μαθηματικό μοντέλο του Park .....	171
4.2.1.	Προσαρμογή των αποτελεσμάτων των μετρήσεων στην εξίσωση (4.1).....	173
4.2.2.	Συγκεντρωτική παρουσίαση αποτελεσμάτων προσαρμογής και σχολιασμός .....	177
4.3.	Ημιεμπειρικό μοντέλο περιγραφής της σχετικής μεταβολής της αντίστασης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση.....	180
4.4.	Μη γραμμική εξάρτηση των δυναμικών μέτρων από την παραμόρφωση και φαινόμενο Payne (Payne effect) .....	186
4.5.	Περιγραφή της ενίσχυσης του μέτρου ελαστικότητας με το μοντέλο σύζευξης πλέγματος (Network Junction Model).....	194
4.6.	Φαινόμενο Mullins, Μοντέλο Φθοράς και καταστατική περιγραφή φόρτισης-αποφόρτισης.....	199
4.7.	Προτεινόμενο εμπειρικό μοντέλο περιγραφής της σχετικής μεταβολής της αντίστασης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση .....	202
<b>Κεφάλαιο 5. Συμπεράσματα .....</b>		<b>209</b>
Βιβλιογραφία .....		217



## Λίστα Εικόνων

### Εικόνες 1<sup>ου</sup> Κεφαλαίου

Εικόνα 1.1. Διάγραμμα τάσης – ανηγμένης παραμόρφωσης ψαθυρού υλικού σε εφελκυσμό. ....	35
Εικόνα 1.2. Διάγραμμα τάσης – ανηγμένης παραμόρφωσης όλκιμου υλικού σε εφελκυσμό. ....	36
Εικόνα 1.3. Διάγραμμα τάσης – ανηγμένης παραμόρφωσης για φόρτιση – αποφόρτιση. ....	37
Εικόνα 1.4. Οι παραπάνω καμπύλες σ-ε και τα εμβαδά που περικλείονται από κάτω τους. ....	37
Εικόνα 1.5. Αγωγή υλικό σταθερής διατομής ( <i>Πρωτονοτάριος 1995</i> ). ....	41
Εικόνα 1.6. Καμπύλη ηλεκτρικής τάσης-ρεύματος γραμμικού αντιστάτη ( <i>Πρωτονοτάριος 1995</i> ). ....	42
Εικόνα 1.7. Ένα πολυμερές, πολυπροπυλένιο, και το μονομερές του, προπυλένιο ( <i>Gedde 1995</i> ). ....	45
Εικόνα 1.8. Το μεθυλβουταδιένιο ή ισοπρένιο που είναι η δομική μονάδα του φυσικού λάστιχου ( <i>Ρούμπος 2016</i> ). ....	47
Εικόνα 1.9. Καμπύλη τάσης–ανηγμένης παραμόρφωσης ελαστομερούς υλικού για μία μόνο φόρτιση μέχρι τη θραύση του ( <i>Strobl 2007</i> ). ....	48
Εικόνα 1.10. Με την συνεχή γραμμή είναι η καμπύλη τάσης–ανηγμένης παραμόρφωσης ελαστομερούς υλικού για πολλούς κύκλους φόρτισης αποφόρτισης και για διαφορετικά επίπεδα παραμόρφωσης για τον κάθε κύκλο. Με διακεκομμένη γραμμή είναι η περίπτωση μίας μόνο φόρτισης σαν και αυτή που απεικονίζεται στην προηγούμενη εικόνα ( <i>Strobl 2007</i> ). ....	49
Εικόνα 1.11. Εξαγωνική δομή γραφενίου που όταν τυλιχτεί σχηματίζει έναν νανοσωλήνα άνθρακα ( <i>Moniruzzaman 2006</i> ). ....	52
Εικόνα 1.12. (α) Γραφική απεικόνιση δημιουργίας νανοσωλήνα άνθρακα από επίπεδο γραφίτη. (β) Διάφοροι τύποι μονού τοιχώματος νανοσωλήνα άνθρακα. (γ) Νανοσωλήνας άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος. (δ) Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (SEM) δεσμίδας νανοσωλήνων άνθρακα. ( <i>Πανδής 2009</i> ). ....	53
Εικόνα 1.13. Σχηματική απεικόνιση της αγωγιμότητας σύνθετου μονωτικής μήτρας – αγωγίμων εγκλεισμάτων συναρτήσει της περιεκτικότητας σε αγωγή έγκλεισμα ( <i>Πανδής 2009</i> ). ....	55

Εικόνα 1.14. Θεωρία διαφυγής σε 3 διαστάσεις ( <i>Zallen 1983</i> ). .....	55
Εικόνα 1.15. Τετραγωνική τομή πλευράς 250nm των αγώγιμων καναλιών αιθάλης σε πολυισοπρένιο ( <i>Knite 2004</i> ). .....	56
Εικόνα 1.16. (a) Σχέδιο στο οποίο φαίνεται η δημιουργία διαφυγής για τυχαία διεσπαρμένα σωματίδια μεγάλου αξονικού λόγου. (b) Απουσία διαφυγής για σφαιρικά σωματίδια που κατέχουν τον ίδιο συνολικό όγκο με αυτόν του (a) ( <i>Grujicic 2004</i> ). .....	57
Εικόνα 1.17. Ενδεικτικό γράφημα της αγωγιμότητας συναρτήσει της περιεκτικότητας εγκλείσματος ( <i>Potschke 2003</i> ). .....	58
Εικόνα 1.18. Σχηματισμός αγώγιμων διαδρομών μέσα στο σύνθετο υλικό ( <i>Stauffer 1994</i> ). .....	59
Εικόνα 1.19. Δημιουργία αγώγιμου δικτύου και καταστροφή του κατά τον εφελκυσμό του υλικού (a), (b), (c) για έγκλεισμα νανοσωλήνες άνθρακα και (d), (e), (f) για έγκλεισμα αιθάλη.....	60
Εικόνα 1.20. Εκδήλωση φαινομένου σήραγγας ( <i>Kasap 2004</i> ). .....	63
Εικόνα 1.21. Μηχανικό φορτίο και σχετική μεταβολή της αντίστασης ως προς την επιμήκυνση δοκιμίου με ίνες γυαλιού και 1wt% νανοσωλήνες άνθρακα ( <i>Nofar 2009</i> ). .....	67
Εικόνα 1.22. Διάφορες διατάξεις ελασμάτων από ανθρακονήματα ( <i>Wen 2011</i> ): (a) μονοκατευθυντικά, (b) σε δύο κάθετες διευθύνσεις εναλλάξ, (c) δισδιάστατη πλέξη και (d) τρισδιάστατη πλέξη.....	68
Εικόνα 1.23. Μηχανική τάση και μεταβολή της αντίστασης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση δοκιμίου με ελάσματα από ανθρακονήματα τοποθετημένα κάθετα μεταξύ τους όπως στην περίπτωση (b) της προηγούμενης εικόνας ( <i>Abry 2001</i> ). .....	69
Εικόνα 1.24. Καλωδιόμορφο υλικό με δυνατότητα αίσθησης παραμόρφωσης ( <i>Quijano 2016</i> ). .....	70
Εικόνα 1.25. Φωτογραφία επικολλούμενου αισθητήρα μορφής ψηφίδας ( <i>Yasuoka 2013</i> ). .....	71
Εικόνα 1.26. Θραύση δοκιμίου με αισθητήρα μορφής υμενίου (α) επικολλημένο στην επιφάνειά του και (β) ενσωματωμένο στο εσωτερικό του ( <i>Bae 2018</i> ). .....	71
Εικόνα 1.27. Σήμα ηλεκτρικής τάσης ως προς το χρόνο από πιεζοηλεκτρικό αισθητήρα P(VDF-TrFE) ενσωματωμένο σε δοκίμιο που του επιβλήθηκε κρουστική φόρτιση ( <i>Bae 2018</i> ). .....	72

Εικόνα 1.28. (a) Δομή αισθητήρα τύπου «σάντουιτς». (b) Διαδικασία παρασκευής του. (c) Επικόλλησή του σε δοκίμιο από μπρούτζο προς εφελκυσμό ( <i>Njuguna 2012</i> ).....	73
Εικόνα 1.29. (a) Τρόπος παρασκευής πλαισιόμορφου αισθητήρα γραφενίου και τοποθέτησή του πάνω ή μέσα σε υπόστρωμα PDMS. (b) Φωτογραφία του αισθητήρα. (c) Φωτογραφία και σχηματική αναπαράσταση της ρωγμάτωσής του κατά τον εφελκυσμό για ανηγμένη παραμόρφωση 0%-10%-0% και (d) 20%-50% ( <i>Li 2002</i> ). ....	74
Εικόνα 1.30. Σχετική μεταβολή της αντίστασης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση αισθητήρα πλέγματος γραφενίου διαφόρων μεγεθών πλέγματος κατά τον εφελκυσμό ( <i>Li 2002</i> ).....	75
Εικόνα 1.31. Μηχανική τάση και σχετική μεταβολή της αντίστασης συναρτήσει της ανηγμένης παραμόρφωσης για δοκίμιο από εποξική ρητίνη με ίνες γυαλιού και γραφένιο ( <i>Moriche 2018</i> ).....	76
<b>Εικόνες 2<sup>ου</sup> Κεφαλαίου</b>	
Εικόνα 2.1. Αποτελέσματα μετρήσεων DRS σε δοκίμια από PVDF με CNTs ( <i>Georgousis 1 2015</i> ).....	84
Εικόνα 2.2. Προσαρμογή της καμπύλης από τη θεωρία διαφυγής σε πειραματικά δεδομένα.....	86
Εικόνα 2.3. Μετρήσεις DMA σε δοκίμια από φυσικό λάστιχο (NR) με διάφορες περιεκτικότητες σε αιθάλη και για διαφορετικά πλάτη ταλάντωσης ( <i>Rayne 1962</i> ). ....	88
Εικόνα 2.4. Μετρήσεις DMA σε δοκίμια SBR με 20wt% CB για τον προσδιορισμό του σημείου υαλώδους μετάβασης. Βρέθηκε περίπου $T_g = -45^\circ\text{C}$ .....	89
Εικόνα 2.5. Διάταξη μέτρησης δομικής ακεραιότητας δοκιμίων υπό εφελκυσμό.....	90
Εικόνα 2.6. Δοκίμιο μορφής dog bone που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις εφελκυσμού.....	90
Εικόνα 2.7. Η δέσμη laser του οπτικού μηκυσιόμετρου και οι λευκές ταινίες που οριοθετούν την περιοχή μέτρησης της ανηγμένης παραμόρφωσης (Gauge Length).....	93
Εικόνα 2.8. Δοκίμια τοποθετημένα στην συσκευή εφελκυσμού με τα ηλεκτρόδια (α) συνδεδεμένα με κροκόδειλους ή (β) κολλημένα με ηλεκτρικά αγώγιμη κόλλα. ....	96
Εικόνα 2.9. Ενδεικτικό διάγραμμα μηχανικής τάσης και σχετικής μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση δοκιμίου από PVDF με 4wt% CNTs και 10wt% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	97

### **Εικόνες 3<sup>ου</sup> Κεφαλαίου**

Εικόνα 3.1. Εικόνα SEM από PVDF με 6wt% CNTs. ....	105
Εικόνα 3.2. Αποτελέσματα μετρήσεων DRS σε PVDF με CNTs. ....	106
Εικόνα 3.3. Προσαρμογή αποτελεσμάτων DRS στην εξίσωση (1.19) για PVDF με CNTs. ....	107
Εικόνα 3.4. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε PVDF με CNTs. ....	108
Εικόνα 3.5. Μετρήσεις μηχανικής τάσης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση σε PVDF με CNTs. ....	109
Εικόνα 3.6. Εικόνες δοκιμίων mLLDPE με (α) 2wt% και (β) 6wt% CNTs από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). ....	110
Εικόνα 3.7. Εικόνες δοκιμίου mLLDPE με 4wt% CNTs από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. ....	111
Εικόνα 3.8. Εικόνες δοκιμίου mLLDPE με 8wt% CNTs από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. ....	111
Εικόνα 3.9. Δυναμικό μέτρο αποθήκευσης δοκιμίων mLLDPE με CNTs. ....	112
Εικόνα 3.10. Δυναμικό μέτρο απωλειών δοκιμίων mLLDPE με CNTs. ....	113
Εικόνα 3.11. Αποτελέσματα μετρήσεων DRS σε mLLDPE με CNTs. ....	114
Εικόνα 3.12. Προσαρμογή αποτελεσμάτων DRS στην εξίσωση (1.19) για mLLDPE με CNTs. ....	114
Εικόνα 3.13. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε mLLDPE με CNTs. ....	115
Εικόνα 3.14. Το προηγούμενο διάγραμμα για τιμές του $\epsilon$ μεταξύ 0 και 40%. ....	116
Εικόνα 3.15. Μετρήσεις μηχανικής τάσης ως προς την ανηγμένη επιμήκυνση για mLLDPE με CNTs. ....	117
Εικόνα 3.16. Δοκίμιο mLLDPE με CNTs που έχουν δημιουργηθεί πολλοί λαιμοί. ....	118
Εικόνα 3.17. Δοκίμιο mLLDPE με 4wt% CNTs υπό κυκλική φόρτιση. ....	119
Εικόνα 3.18. Δοκίμιο mLLDPE με 8wt% CNTs υπό κυκλική φόρτιση. ....	120
Εικόνα 3.19. Δοκίμιο mLLDPE με 10wt% CNTs υπό κυκλική φόρτιση. ....	120
Εικόνα 3.20. Διάγραμμα τάσης – ανηγμένης παραμόρφωσης για δοκίμιο mLLDPE με 8wt% CNTs. ....	121
Εικόνα 3.21. Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης δοκιμίου από SBR με 15wt% CB. ....	122
Εικόνα 3.22. Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης δοκιμίου από SBR με 20wt% CB. ....	122
Εικόνα 3.23. Δυναμικό μέτρο αποθήκευσης δοκιμίων SBR με CB. ....	123

Εικόνα 3.24. Δυναμικό μέτρο απωλειών δοκιμών SBR με CB.....	124
Εικόνα 3.25. Αποτελέσματα μετρήσεων DRS σε SBR με CB.....	125
Εικόνα 3.26. Προσαρμογή αποτελεσμάτων DRS στην εξίσωση (1.19) για SBR με CB.....	125
Εικόνα 3.27. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε SBR με 15wt% CB. ....	126
Εικόνα 3.28. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε SBR με 20wt% CB. ....	127
Εικόνα 3.29. Καμπύλες μηχανικής τάσης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση για SBR με CB. ....	128
Εικόνα 3.30. Η προηγούμενη εικόνα για τα δοκίμια με μικρές περιεκτικότητες σε έγκλεισμα.....	129
Εικόνα 3.31. Παραμένουσα ανηγμένη παραμόρφωση δοκιμών SBR με CB. ....	129
Εικόνα 3.32. Δοκίμιο SBR με 15wt% CB υπό κυκλική φόρτιση.....	131
Εικόνα 3.33. Δοκίμιο SBR με 20wt% CB υπό κυκλική φόρτιση. ....	132
Εικόνα 3.34. Γράφημα $\sigma - \epsilon$ για SBR με 20wt% CB υπό κυκλική φόρτιση.....	133
Εικόνα 3.35. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε εξισορροπημένα SBR με 20wt% CB. ....	134
Εικόνα 3.36. Καμπύλες μηχανικής τάσης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση για εξισορροπημένα δοκίμια SBR με CB. ....	135
Εικόνα 3.37. Εξισορροπημένο δοκίμιο SBR με 15wt% CB υπό κυκλική φόρτιση. ....	136
Εικόνα 3.38. Το παραπάνω διάγραμμα εστιασμένο στους κύκλους.....	137
Εικόνα 3.39. Εξισορροπημένο δοκίμιο SBR με 20wt% CB υπό κυκλική φόρτιση. ....	138
Εικόνα 3.40. Γράφημα $\sigma - \epsilon$ για εξισορροπημένο SBR με 15wt% CB υπό κυκλική φόρτιση.....	139
Εικόνα 3.41. Εικόνες δοκιμών SBR με 15wt% CNTs από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.....	140
Εικόνα 3.42. Δυναμικό μέτρο αποθήκευσης δοκιμών SBR με CNTs.....	141
Εικόνα 3.43. Δυναμικό μέτρο απωλειών δοκιμών SBR με CNTs.....	141
Εικόνα 3.44. Αποτελέσματα μετρήσεων DRS σε SBR με CNTs.....	142
Εικόνα 3.45. Προσαρμογή αποτελεσμάτων DRS στην εξίσωση (1.19) για SBR με CNTs. ....	143
Εικόνα 3.46. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε SBR με 10wt% CNTs. ....	144
Εικόνα 3.47. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε SBR με 15wt% CNTs. ....	144
Εικόνα 3.48. Καμπύλες μηχανικής τάσης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση για SBR με CNTs. ....	146

Εικόνα 3.49. Καμπύλη μηχανικής τάσης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση για SBR. ....	146
Εικόνα 3.50. Παραμένουσα ανηγμένη παραμόρφωση δοκιμίων SBR με CNTs. ....	147
Εικόνα 3.51. Δοκίμιο SBR με 10wt% CNTs υπό κυκλική φόρτιση. ....	148
Εικόνα 3.52. Δοκίμιο SBR με 15wt% CNTs υπό κυκλική φόρτιση. ....	149
Εικόνα 3.53. Γράφημα $\sigma - \epsilon$ για SBR με 15wt% CNTs υπό κυκλική φόρτιση. ....	150
Εικόνα 3.54. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε εξισορροπημένα SBR με 7.5wt% CNTs. ....	151
Εικόνα 3.55. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε εξισορροπημένα SBR με 10wt% CNTs. ....	152
Εικόνα 3.56. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε εξισορροπημένα SBR με 15wt% CNTs. ....	152
Εικόνα 3.57. Καμπύλες μηχανικής τάσης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση για SBR με CNTs. ....	154
Εικόνα 3.58. Παραμένουσα ανηγμένη παραμόρφωση εξισορροπημένων δοκιμίων SBR με CNTs. ....	154
Εικόνα 3.59. Εξισορροπημένο δοκίμιο SBR με 7.5wt% CNTs υπό κυκλική φόρτιση. ....	156
Εικόνα 3.60. Εξισορροπημένο δοκίμιο SBR με 10wt% CNTs υπό κυκλική φόρτιση. ....	156
Εικόνα 3.61. Εξισορροπημένο δοκίμιο SBR με 15wt% CNTs υπό κυκλική φόρτιση. ....	157
Εικόνα 3.62. Γράφημα $\sigma - \epsilon$ για εξισορροπημένο SBR με 10wt% CNTs υπό κυκλική φόρτιση. ....	158
Εικόνα 3.63. Καμπύλη τάσης–ανηγμένης παραμόρφωσης για SBR με CB. ....	167

#### **Εικόνες 4<sup>ου</sup> Κεφαλαίου**

Εικόνα 4.1. Πειραματικά αποτελέσματα, με διακεκομμένη γραμμή, και προσαρμογή στην εξίσωση (4.1), με συνεχή γραμμή, για το PVDF με CNTs. ....	173
Εικόνα 4.2. Πειραματικά αποτελέσματα, με διακεκομμένη γραμμή, και προσαρμογή στην εξίσωση (4.1), με συνεχή γραμμή, για το mLLDPE με CNTs. ....	174
Εικόνα 4.3. Πειραματικά αποτελέσματα και προσαρμογή στον τύπο (4.1) για το SBR με CB. ....	175
Εικόνα 4.4. Αποτελέσματα και προσαρμογή στον τύπο (4.1) για το εξισορροπημένο SBR με CB. ....	175

Εικόνα 4.5. Πειραματικά αποτελέσματα και προσαρμογή στον τύπο (4.1) για το SBR με CNTs. ....	176
Εικόνα 4.6. Αποτελέσματα και προσαρμογή στον τύπο (4.1) για το εξισορροπημένο SBR με CNTs. ....	177
Εικόνα 4.7. Προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων, με κουκκίδες, στην εξίσωση (4.18), με τη συνεχή γραμμή, για mLLDPE με CNTs. ....	183
Εικόνα 4.8. Προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων, με κουκκίδες, στην εξίσωση (4.18), με τη συνεχή γραμμή, για PVDF με CNTs.....	184
Εικόνα 4.9. Προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων, με κουκκίδες, στην εξίσωση (4.18), με την συνεχή γραμμή, για SBR με 15wt% και 20wt% CB ( <i>Georgousis 5 2018</i> ).....	184
Εικόνα 4.10. Προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων, με κουκκίδες, στην εξίσωση (4.18), με τη συνεχή γραμμή, για SBR με (a) 10wt% και (b) 15wt% CNTs ( <i>Georgousis 5 2018</i> ).....	185
Εικόνα 4.11. Το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης ως προς την τροπή για SBR με CB στα 10Hz. ....	187
Εικόνα 4.12. Το δυναμικό μέτρο απωλειών ως προς την τροπή για SBR με CB στα 10Hz.....	188
Εικόνα 4.13. Το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης ως προς την τροπή για SBR με CNTs στα 10Hz. ....	188
Εικόνα 4.14. Το δυναμικό μέτρο απωλειών ως προς την τροπή για SBR με CNTs στα 10Hz.....	189
Εικόνα 4.15. Η μέγιστη τιμή του δυναμικού μέτρου απωλειών ως προς την διαφορά μεταξύ της μέγιστης και της ελάχιστης τιμής του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης στα 10Hz και η προσαρμογή στη σχέση (4.19) για τα δοκίμια SBR με CB.....	190
Εικόνα 4.16. Η μέγιστη τιμή του δυναμικού μέτρου απωλειών ως προς την διαφορά μεταξύ της μέγιστης και της ελάχιστης τιμής του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης στα 10Hz και η προσαρμογή στη σχέση (4.19) για τα δοκίμια SBR με CNTs.....	191
Εικόνα 4.17. Προσαρμογή μετρήσεων του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης στην σχέση (4.20) για SBR με 20wt% CB στα 10Hz ( <i>Georgousis 2 2015</i> ).....	193
Εικόνα 4.18. Προσαρμογή μετρήσεων του δυναμικού μέτρου απωλειών στην σχέση (4.21) για SBR με 20wt% CB στα 10Hz ( <i>Georgousis 2 2015</i> ).....	193
Εικόνα 4.19. Σύγκριση διαφόρων μοντέλων περιγραφής της εξάρτησης του κανονικοποιημένου μέτρου του Young από το ποσοστό εγκλείσματος ( <i>Georgousis 2 2015</i> ).....	195

Εικόνα 4.20. Ο λόγος του μέτρου ελαστικότητας του Young για κάθε δοκίμιο προς το αντίστοιχο της μήτρας συναρτήσει της περιεκτικότητας σε CB μέσα σε SBR και η προσαρμογή των αποτελεσμάτων στην εξίσωση (4.25). ...	197
Εικόνα 4.21. Ο λόγος του μέτρου ελαστικότητας του Young για κάθε δοκίμιο προς το αντίστοιχο της μήτρας συναρτήσει της περιεκτικότητας σε CNTs μέσα σε SBR και η προσαρμογή των αποτελεσμάτων στην εξίσωση (4.25). ...	198
Εικόνα 4.22. Προσαρμογή μετρήσεων της $\sigma$ σαν συναρτήση του $1+\epsilon$ στην εξίσωση (4.32) για SBR με 15wt% CB ( <i>Georgousis 3 2017</i> ). .....	201
Εικόνα 4.23. Προσαρμογή μετρήσεων της $\sigma$ σαν συναρτήση του $1+\epsilon$ στην εξίσωση (4.32) για SBR με 15wt% CNTs ( <i>Georgousis 3 2017</i> ). .....	201
Εικόνα 4.24. Προσαρμογή στη σχέση (4.35) για εξισορροπημένα SBR με 10wt% CNTs. ....	203
Εικόνα 4.25. Προσαρμογή στη σχέση (4.35) για SBR με 15wt% CB. ....	204
Εικόνα 4.26. Προσαρμογή στη σχέση (4.35) για SBR με 10wt% CNTs. ....	204



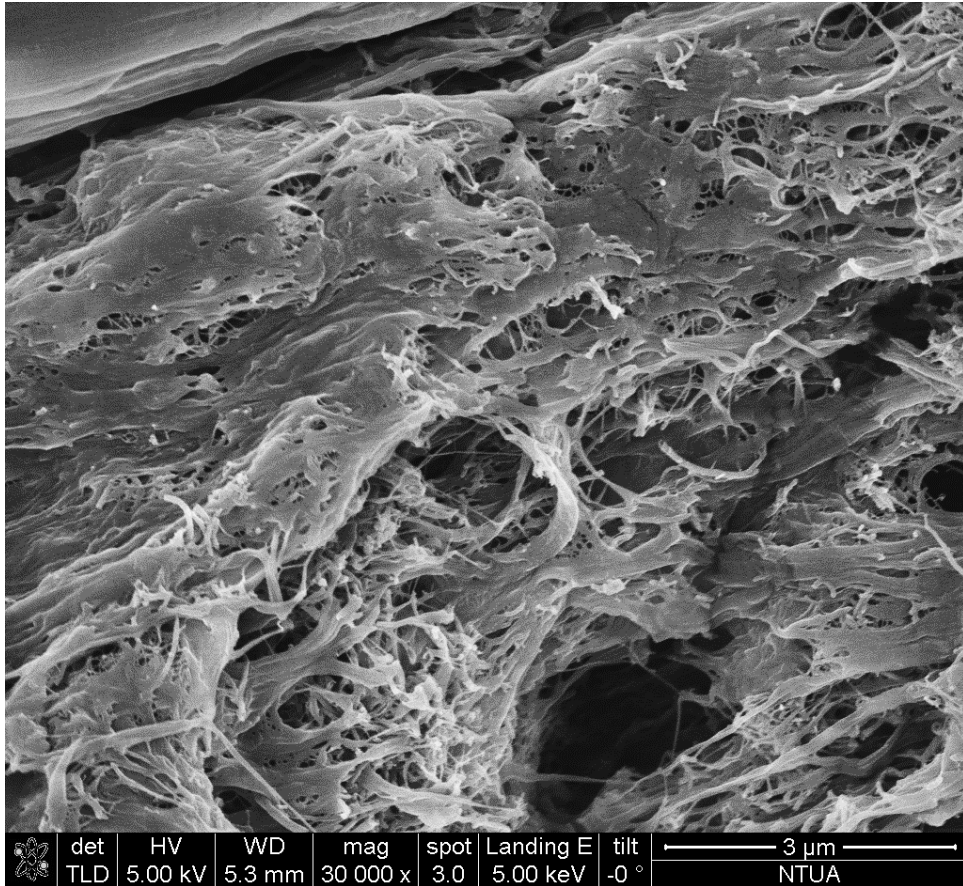
## Λίστα Πινάκων

### Πίνακες 3<sup>ου</sup> Κεφαλαίου

Πίνακας 3.1. Δοκίμια από PVDF με CNTs που παρασκευάστηκαν. ....	102
Πίνακας 3.2. Δοκίμια από mLLDPE με CNTs που παρασκευάστηκαν. ....	102
Πίνακας 3.3. Δοκίμια από SBR με CB που παρασκευάστηκαν. ....	103
Πίνακας 3.4. Δοκίμια από SBR με CNTs που παρασκευάστηκαν. ....	104
Πίνακας 3.5. Αποτελέσματα προσαρμογής μετρήσεων DRS στην εξίσωση διαφυγής (1.19). ....	107
Πίνακας 3.6. Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων σε PVDF με CNTs. ....	108
Πίνακας 3.7. Αποτελέσματα μηχανικών μετρήσεων σε PVDF με CNTs. ....	109
Πίνακας 3.8. Αποτελέσματα προσαρμογής μετρήσεων DRS στην εξίσωση διαφυγής (1.19). ....	115
Πίνακας 3.9. Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων σε mLLDPE με CNTs. ....	116
Πίνακας 3.10. Αποτελέσματα μηχανικών μετρήσεων σε mLLDPE με CNTs. ....	117
Πίνακας 3.11. Αποτελέσματα προσαρμογής μετρήσεων DRS στην εξίσωση διαφυγής (1.19). ....	126
Πίνακας 3.12. Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων σε SBR με CB. ....	127
Πίνακας 3.13. Αποτελέσματα μηχανικών μετρήσεων σε SBR με CB. ....	130
Πίνακας 3.14. Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων σε εξισορροπημένα SBR με CB. ....	134
Πίνακας 3.15. Αποτελέσματα μηχανικών μετρήσεων σε εξισορροπημένα SBR με CB. ....	135
Πίνακας 3.16. Αποτελέσματα προσαρμογής μετρήσεων DRS στην εξίσωση διαφυγής (1.19). ....	143
Πίνακας 3.17. Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων σε SBR με CNTs. ....	145
Πίνακας 3.18. Αποτελέσματα μηχανικών μετρήσεων σε SBR με CNTs. ....	147
Πίνακας 3.19. Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων σε εξισορροπημένα SBR με CNTs. ....	153
Πίνακας 3.20. Αποτελέσματα μηχανικών μετρήσεων σε εξισορροπημένα SBR με CNTs. ....	155
Πίνακας 3.21. Αποτελέσματα προσαρμογής μετρήσεων DRS στην εξίσωση διαφυγής (1.19). ....	159

Πίνακας 3.22. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων στα θερμοπλαστικά υλικά. ....	160
Πίνακας 3.23. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μηχανικών μετρήσεων στα θερμοπλαστικά υλικά. ....	161
Πίνακας 3.24. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων στα ελαστομερή υλικά. ....	162
Πίνακας 3.25. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μηχανικών μετρήσεων στα ελαστομερή υλικά. ....	166
<b>Πίνακες 4ου Κεφαλαίου</b>	
Πίνακας 4.1. Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων της προσαρμογής των αποτελεσμάτων των πειραματικών μετρήσεων στη σχέση (4.1). ....	178
Πίνακας 4.2. Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων της προσαρμογής των αποτελεσμάτων των πειραματικών μετρήσεων στη σχέση (4.18). ....	185
Πίνακας 4.3. Αποτελέσματα προσαρμογής αποτελεσμάτων μετρήσεων DMA στην εξίσωση (4.19). ....	191
Πίνακας 4.4. Αποτελέσματα προσαρμογής μετρήσεων DMA στις εξισώσεις (4.20) και (4.21). ....	194
Πίνακας 4.5. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των παραμέτρων της εξίσωσης (4.25) και του ορίου διαφυγής που υπολογίστηκε από την εξίσωση (1.19). ...	198
Πίνακας 4.6. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα προσαρμογής των παραμέτρων των εξισώσεων (4.32) και (4.33) ( <i>Georgousis 3 2017</i> ). ....	202
Πίνακας 4.7. Συγκεντρωτική παρουσίαση παραμέτρων από την προσαρμογή στην εξίσωση (4.35). ....	205

# Εισαγωγή





## Εισαγωγή

Σε μία σύγχρονη κατασκευή υπό μηχανική καταπόνηση συχνά προκύπτει η επιθυμία γνώσης της εντατικής της κατάστασης καθώς και εν γένει της μηχανικής φθοράς που έχει υποστεί είτε λόγω της συνήθους χρήσης της είτε λόγω κάποιου απρόβλεπτου παράγοντα που την επιβάρυνε με μηχανικά φορτία. Μία κατασκευή ή ένα εξάρτημα που έχει τη δυνατότητα να παρακολουθεί τα επίπεδα της εντατικής του κατάστασης ανά πάσα στιγμή ή ανά τακτά διαστήματα, μπορεί να δώσει πολύτιμες πληροφορίες για την κατάσταση της δομικής της ακεραιότητας (Structural Health Monitoring) καθώς και για την ικανότητα παραλαβής επιπλέον μηχανικών φορτίων. Στη βιβλιογραφία υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός μεθόδων με τις οποίες μπορεί κάποιος να εξάγει συμπεράσματα για την εντατική κατάσταση ενός υλικού. Τέτοιες είναι οι μέθοδοι των δινορευμάτων, των υπερήχων, της θερμογραφίας, ακτινογραφίας, των διεισδυτικών υγρών, της ακουστικής εκπομπής καθώς και μαγνητικές, ηλεκτρικές και ηλεκτρομαγνητικές μέθοδοι (Χριστόπουλος 2012).

Σκοπός της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι να μελετήσει μία σειρά υλικών ως προς τη δυνατότητα εκτίμησης της παραμόρφωσής τους ή του επιπέδου φθοράς τους με μέτρηση της μεταβολής της ηλεκτρικής τους αντίστασης όταν υπόκειται σε μηχανική φόρτιση. Επίσης, στο πλαίσιο αυτής της εργασίας έχει γίνει μαθηματική μοντελοποίηση της συμπεριφοράς των υλικών καθώς και προσπάθεια συσχέτισης της μηχανικής και ηλεκτρικής τους συμπεριφοράς. Τα υλικά που εξετάστηκαν είναι το θερμοπλαστικό Μεταλλοκένιο Γραμμικό Πολυαιθυλένιο Χαμηλής Πυκνότητας (mLLDPE) με νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (MWCNTs ή απλούστερα CNTs) και το ελαστομερές Στυρένιο Βουταδιένιο (SBR) με νανοσωλήνες άνθρακα και με αιθάλη (CB). Στο πλαίσιο της μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας (Γεωργούσης 2011) είχαν εξεταστεί και άλλα υλικά όπως φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF) με νανοσωλήνες άνθρακα ενώ είχαν γίνει αρκετές δοκιμές όσον αφορά την εύρεση της προσφορότερης μεθόδου πειραματικών μετρήσεων.

Η παρούσα διατριβή αποτελείται από 5 κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μία θεωρητική προσέγγιση του αντικειμένου που εξετάζεται. Εκεί αρχικά εισάγονται κάποιες θεωρητικές έννοιες όπως ο νόμος του Ohm, το μέτρο ελαστικότητας του Young κλπ. Κατόπιν γίνεται αναφορά στα πολυμερή και τα νανოსύνθετα και παρουσιάζεται η θεωρία της διαφυγής και πως μπορούν αυτά τα υλικά να χρησιμοποιηθούν ως αισθητήρες δομικής ακεραιότητας. Στο τέλος κεφαλαίου

γίνεται εκτενής παρουσίαση της διεθνούς βιβλιογραφίας που είναι σχετική με το αντικείμενο. Στο δεύτερο κεφάλαιο αναλύονται οι πειραματικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την παρούσα διατριβή. Στο τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν και τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων, ενώ γίνεται και σχολιασμός τους. Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα μαθηματικά μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν για να γίνει η προσαρμογή των αποτελεσμάτων των πειραματικών μετρήσεων. Αυτά αφορούν τόσο τις ηλεκτρικές όσο και τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών που μελετήθηκαν. Επίσης παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μοντελοποιήσεων αυτών και γίνεται σχολιασμός τους. Στο τέλος του κεφαλαίου παρουσιάζεται ένα καινούριο μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε στο πλαίσιο αυτής της διατριβής. Τέλος στο κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται συνοπτικά τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη παρούσα διδακτορική διατριβή.

# Κεφάλαιο 1

Κεφάλαιο 1

## Θεωρητική Προσέγγιση

Θεωρητική Προσέγγιση







# Κεφάλαιο 1.

## Θεωρητική Προσέγγιση

### 1.1. Εισαγωγή

Οι ιδιότητες μιας πολυμερικής μήτρας μπορεί να αλλάξουν σημαντικά με την προσθήκη του κατάλληλου εγκλείσματος σε κατάλληλες αναλογίες. Γι' αυτό είναι συνήθης πρακτική να χρησιμοποιούνται διάφορα υλικά ως εγκλείσματα προκειμένου να βελτιώνουν ή να μεταβάλλουν κατά βούληση συγκεκριμένες ιδιότητες του αρχικού υλικού. Για παράδειγμα, οι νανοσωλήνες άνθρακα και η αιθάλη μπορούν να αυξήσουν την αντοχή, το μέτρο ελαστικότητας και την ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός υλικού, καθώς επίσης και να μεταβάλλουν ένα υλικό από μονωτικό σε αγώγιμο στο ηλεκτρικό ρεύμα.

Στο πλαίσιο της εργασίας αυτής μελετήθηκε η συμπεριφορά της ηλεκτρικής αντίστασης των υλικών που εξετάστηκαν σε συνάρτηση της σχετικής παραμόρφωσής τους. Αυτά τα νανოსύνθετα υλικά αποτελούνται από μη αγώγιμη πολυμερική μήτρα μέσα στην οποία υπήρχαν αγώγιμα εγκλείσματα. Έτσι το νανοϋλικό αποκτά ηλεκτρική αγωγιμότητα, ο μηχανισμός της οποίας περιγράφεται από τη θεωρία διαφυγής.

Σε αυτό το κεφάλαιο αρχικά παρουσιάζονται κάποιες έννοιες που θα χρησιμοποιηθούν στην εργασία αυτή, όπως η τροπή, η αντίσταση κλπ. Κατόπιν γίνεται εισαγωγή στα πολυμερή και στα νανοςύνθετα υλικά που μελετήθηκαν και ύστερα ακολουθεί η παρουσίαση της θεωρίας διαφυγής και του φαινομένου σήραγγας προκειμένου μετά να αναλυθεί πως όλα αυτά εφαρμόζονται για αίσθηση των επιπέδων παραμόρφωσης. Τέλος γίνεται μία εκτενής επισκόπηση της διεθνούς βιβλιογραφίας σχετικά με τους αισθητήρες δομικής ακεραιότητας.

### 1.2. Μηχανική τάση και ανηγμένη παραμόρφωση

Όταν ένα υλικό υποβάλλεται σε εφελκυσμό με σταθερό και πολύ μικρό ρυθμό επιμήκυνσης, τότε σε αυτό αναπτύσσονται μηχανικά φορτία που γενικά εξαρτώνται από τα επίπεδα επιμήκυνσής του. Ο μικρός και σταθερός ρυθμός επιμήκυνσης εξασφαλίζει ότι δεν θα αναπτυχθούν δυναμικά φαινόμενα και ότι η φόρτιση πρακτικά είναι στατική, δηλαδή το δοκίμιο βρίσκεται διαρκώς σε συνθήκες στατικής ισορροπίας. Η ανηγμένη παραμόρφωση ή τροπή (strain) στα πειράματα

εφελκυσμού είναι η μεταβολή του μήκους του δοκιμίου ως προς το αρχικό του μήκος και είναι αδιάστατος αριθμός, δηλαδή:

$$\varepsilon = \frac{\Delta \ell}{\ell_0} = \frac{\ell - \ell_0}{\ell_0} \quad (1.1)$$

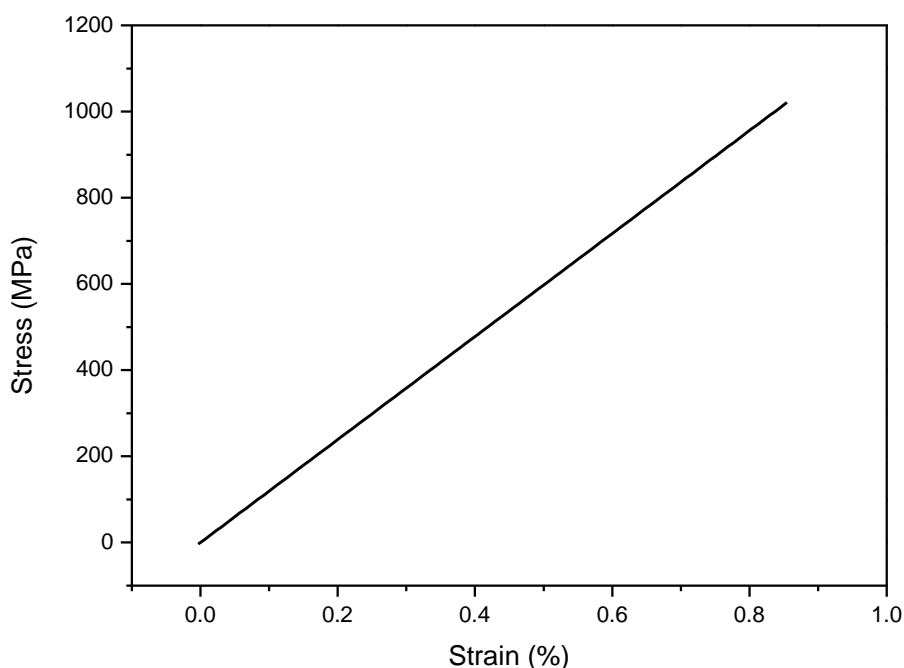
όπου  $\ell_0$  είναι το αρχικό μήκος του δοκιμίου. Για καλύτερη απεικόνιση των γραφημάτων, συνήθως η σχετική παραμόρφωση εκφράζεται επί τοις εκατό.

Η μηχανική τάση (stress) είναι ο λόγος της εφελκυστικής δύναμης που ασκείται στο δοκίμιο προς το εμβαδό της διατομής του και στο SI έχει μονάδα μέτρησης το Pascal ( $\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2$ ), δηλαδή:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1.2)$$

Η κλίση της καμπύλης τάσης – ανηγμένης παραμόρφωσης για πολύ μικρές τιμές του  $\varepsilon$ , είναι το μέτρο ελαστικότητας του Young και έχει διαστάσεις τάσης καθότι το  $\varepsilon$  είναι αδιάστατος αριθμός, οπότε στο σύστημα SI έχει μονάδα το Pa. Για να είναι σωστή η αριθμητική τιμή του μέτρου ελαστικότητας, το  $\varepsilon$  δεν πρέπει να είναι υπολογισμένο σε ποσοστό επί τοις εκατό, %. Επίσης αν η τάση δεν είναι στο SI, τότε η μονάδα μέτρησης του μέτρου του Young είναι ίδια με αυτή της τάσης.

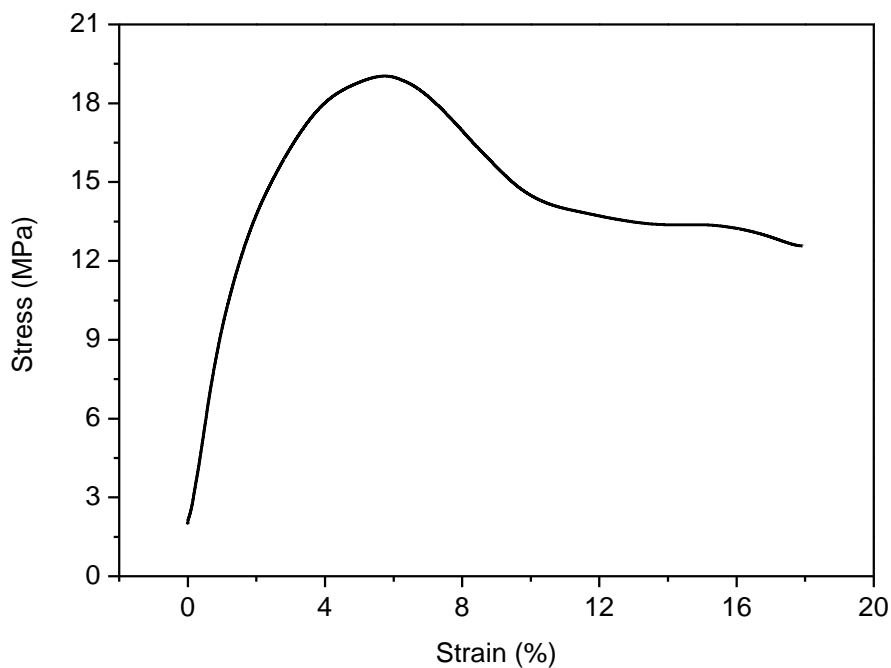
Όταν ένα εφελκυσμένο υλικό βρίσκεται στην ελαστική του περιοχή, τότε αν αποφορτιστεί, θα επιστρέψει στο αρχικό του μήκος. Σε αυτή την περίπτωση το υλικό έχει αποθηκεύσει δυναμική ενέργεια κατά τη φόρτιση, την οποία την επιστρέφει κατά την αποφόρτιση (Βαρδουλάκης 1998, Πρασιανάκης 1999). Αν συνεχιστεί η φόρτιση του υλικού, τότε η συμπεριφορά του από εκεί και πέρα εξαρτάται από τη φύση του υλικού. Έτσι ένα ψαθυρό υλικό θα έχει πρακτικά γραμμική συμπεριφορά στην ελαστική του περιοχή και μόλις μπει στην πλαστική, σχεδόν αμέσως θα σπάσει. Τέτοια συμπεριφορά έχει συνήθως το τσιμέντο και το άοπλο σκυρόδεμα. Στο γράφημα που ακολουθεί απεικονίζεται μία τέτοια συμπεριφορά:



**Εικόνα 1.1. Διάγραμμα τάσης – ανηγμένης παραμόρφωσης ψαθυρού υλικού σε εφελκυσμό.**

Αντίθετα, ένα όλκιμο υλικό ενώ αρχικά μπορεί να έχει γραμμική συμπεριφορά στην ελαστική του περιοχή, από ένα σημείο και μετά η κλίση της καμπύλης αρχίζει να μειώνεται με αποτέλεσμα να έχει ελαστική μη γραμμική συμπεριφορά. Το σημείο αυτό ονομάζεται όριο αναλογίας. Κατόπιν υπάρχει ένα σημείο, το όριο ελαστικότητας, από το οποίο και μετά το υλικό παύει να είναι ελαστικό και περνάει πλέον στην πλαστική περιοχή. Αν ένα υλικό αποφορτιστεί ενώ βρίσκεται στην πλαστική του περιοχή, τότε δεν θα επανέλθει στο αρχικό του μήκος, αλλά θα έχει μία παραμένουσα παραμόρφωση.

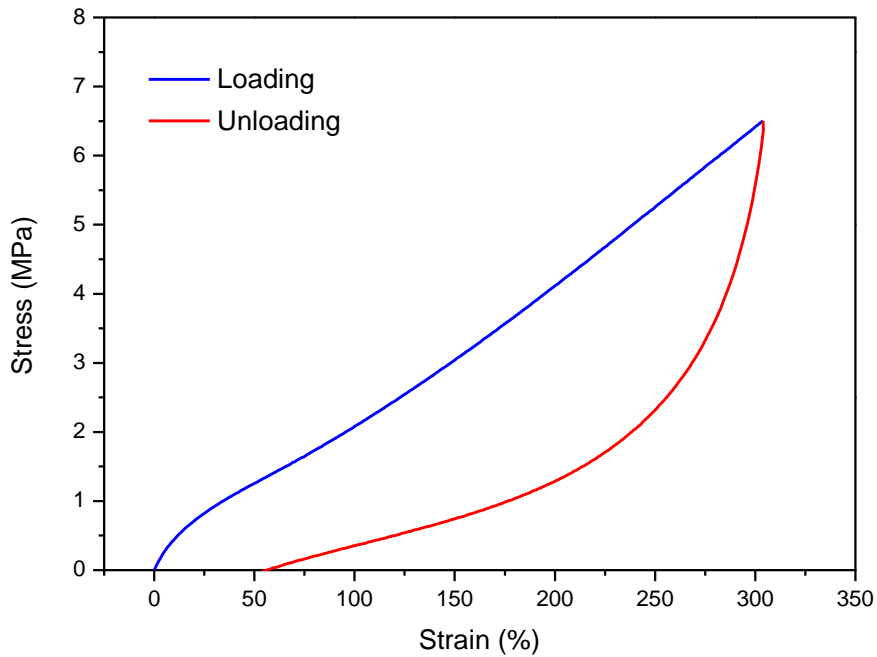
Αν συνεχιστεί η φόρτιση, τότε υπάρχει κάποιο σημείο όπου η τάση παύει να αυξάνεται. Εκείνο το σημείο ονομάζεται όριο διαρροής και η αντίστοιχη τάση είναι η τάση διαρροής,  $\sigma_y$ . Ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό είναι ότι μετά το όριο διαρροής θα παρουσιαστεί μία στένωση σε κάποιο σημείο του δοκιμίου που ονομάζεται λαιμός ή λαιμωση. Κατόπιν, το εμβαδόν διατομής στη θέση του λαιμού θα αρχίσει να γίνεται ολοένα και μικρότερο μέχρι τη θραύση του δοκιμίου. Ο δομικός χάλυβας έχει τέτοια όλκιμη συμπεριφορά. Η πορεία της τάσης μετά την δημιουργία του λαιμού μπορεί να είναι είτε ανοδική (strain hardening) είτε καθοδική (strain softening) και εξαρτάται από το υλικό. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται μία τέτοια συμπεριφορά:



**Εικόνα 1.2. Διάγραμμα τάσης – ανηγμένης παραμόρφωσης όλκιμου υλικού σε εφελκυσμό.**

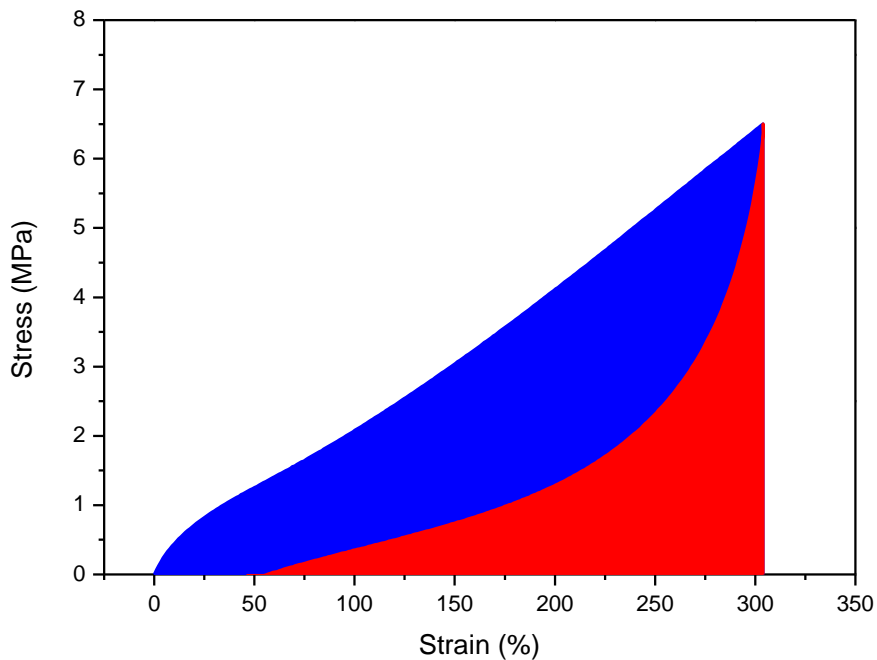
Η τελική μορφή της καμπύλης εξαρτάται από το είδος του υλικού, καθότι αυτό που παρουσιάστηκε εδώ είναι μια γενική περιγραφή του φαινομένου. Για παράδειγμα, τα ελαστομερή δεν έχουν ούτε περιοχή με γραμμική συμπεριφορά ούτε διαρροή ούτε παρουσιάζουν λαιμό. Από την άλλη σε αρκετά θερμοπλαστικά μπορεί να δημιουργηθούν πολλοί λαιμοί σε διάφορα σημεία τους.

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται ενδεικτικά μία καμπύλη φόρτισης αποφόρτισης για την περίπτωση που αποφορτιστεί το δοκίμιο πριν επέλθει η θραύση του:



**Εικόνα 1.3.** Διάγραμμα τάσης – ανηγμένης παραμόρφωσης για φόρτιση – αποφόρτιση.

Στην περίπτωση αυτή βλέπουμε ότι υπάρχει παραμένουσα παραμόρφωση και απώλεια ενέργειας. Στο παρακάτω γράφημα απεικονίζεται ο υπολογισμός της κανονικοποιημένης απώλειας ενέργειας με την βοήθεια των εμβαδών που περικλείονται από τις παραπάνω καμπύλες:



**Εικόνα 1.4.** Οι παραπάνω καμπύλες  $\sigma$ - $\epsilon$  και τα εμβαδά που περικλείονται από κάτω τους.

Το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη φόρτισης, δηλαδή το άθροισμα των εμβαδών της γαλάζιας και της κόκκινης περιοχής, είναι η μηχανική ενέργεια που δίνεται στο υλικό κατά τη φόρτιση. Το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη αποφόρτισης, δηλαδή το εμβαδό της κόκκινης περιοχής, είναι η μηχανική ενέργεια που αποδίδει το υλικό κατά την αποφόρτιση. Συνεπώς η διαφορά αυτών των δύο ενεργειών, δηλαδή το εμβαδόν της γαλάζιας περιοχής, είναι η ενέργεια που χάθηκε στο περιβάλλον υπό τη μορφή θερμότητας λόγω εσωτερικών τριβών στο υλικό. Η κανονικοποιημένη απώλεια ενέργειας είναι το πηλίκο αυτής της ενέργειας που χάθηκε λόγω εσωτερικών τριβών προς την ενέργεια που δόθηκε στο υλικό κατά τη φόρτιση και δίνεται από τη σχέση:

$$\text{Κανονικοποιημένη Απώλεια Ενέργειας} = \frac{E_{\text{φόρτισης}} - E_{\text{αποφόρτισης}}}{E_{\text{φόρτισης}}} \quad (1.3)$$

Δηλαδή υπολογίζεται ως το πηλίκο του εμβαδού της γαλάζιας περιοχής προς το άθροισμα των εμβαδών της γαλάζιας και της κόκκινης. Συνήθως το αποτέλεσμα αυτό πολλαπλασιάζεται επί 100 ώστε το τελικό αποτέλεσμα να προκύπτει ως ποσοστό επί τοις εκατό. Στο παραπάνω παράδειγμα το υλικό είχε παραμένουσα παραμόρφωση και απώλεια ενέργειας. Αν το δοκίμιο είχε φορτιστεί μόνο μέσα στην ελαστική του περιοχή, τότε η απώλεια ενέργειας και η παραμένουσα παραμόρφωση θα ήταν μηδενικές, οι καμπύλες φόρτισης και αποφόρτισης θα ταυτίζονταν και το εμβαδόν της γαλάζιας περιοχής θα ήταν μηδέν.

Ένα άλλο σημείο που πρέπει να διευκρινιστεί είναι ότι σε όλη αυτή την ανάλυση και σε όλες τις μετρήσεις εφελκυσμού, υπάρχει μία σύμβαση κατά την οποία σαν εμβαδόν διατομής του δοκίμιου χρησιμοποιείται το αρχικό εμβαδόν καθ' όλη την εξέλιξη της μέτρησης αγνοώντας το γεγονός της μείωσής του στο σημείο του λαιμού. Αυτό συμβαίνει γιατί είναι δύσκολο τεχνικά να γίνεται η μέτρηση των διαστάσεων της διατομής του λαιμού ενώ ταυτόχρονα είναι σε εξέλιξη ο εφελκυσμός. Έτσι έχει αποφασιστεί να υπολογίζεται η τάση συμβατικά διαιρώντας το φορτίο κάθε στιγμή με το αρχικό εμβαδόν διατομής. Αυτή η τάση ονομάζεται συμβατική τάση, engineering stress. Αντίθετα, όταν κάθε φορά χρησιμοποιείται το πραγματικό εμβαδόν διατομής του λαιμού, τότε η τάση που προκύπτει είναι η πραγματική, physical ή true stress. Αυτό έχει σαν συνέπεια ότι η πραγματική μορφή της καμπύλης σ-ε μπορεί να έχει ανοδική πορεία μετά τη δημιουργία λαιμού καθότι το εμβαδόν διατομής, δηλαδή ο παρανομαστής του κλάσματος της σχέσης (1.2), μπορεί να μειώνεται με μεγαλύτερο ρυθμό από ότι το φορτίο, δηλαδή ο αριθμητής. Όμως επειδή στη συμβατική τάση το εμβαδόν διατομής εκλαμβάνεται ως σταθερό, η καμπύλη σ-ε φαίνεται να παρουσιάζει πτωτική τάση μετά τη δημιουργία λαιμού γιατί λαμβάνεται υπ' όψιν μόνο η μείωση του φορτίου. Δηλαδή η πραγματική τάση μετά από τη δημιουργία λαιμού μπορεί να αυξάνεται, ενώ η συμβατική να μειώνεται.

### 1.3. Ο νόμος του Ohm

Το ηλεκτρικό φορτίο είναι ένα θεμελιώδες φυσικό μέγεθος και είναι υπεύθυνο για την ηλεκτρομαγνητική αλληλεπίδραση. Συνεπώς, τα ηλεκτρικά φορτία ασκούν ηλεκτρομαγνητικές δυνάμεις σε άλλα ηλεκτρικά φορτία που είτε είναι ακίνητα είτε κινούνται ως προς αυτά. Έτσι, αν σε έναν χώρο υπάρχουν ηλεκτρικά φορτισμένα σωματίδια, όπως πρωτόνια, ηλεκτρόνια κλπ., τότε αυτά εν γένει δημιουργούν ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Αναλόγως με το αν είναι ακίνητα, αν κινούνται αν μεταβάλλεται ή όχι η τιμή του πεδίου κλπ., τότε μπορεί να έχουμε μόνο ηλεκτρικό πεδίο, μόνο μαγνητικό ή συνδυασμό τους και αυτά τα πεδία μπορεί είτε να είναι σταθερά είτε να μεταβάλλονται τόσο ως προς το χρόνο όσο και ως προς το χώρο. Οι σχέσεις μεταξύ των πεδίων, των φορτίων και άλλων συναφών μεγεθών περιγράφονται από τις εξισώσεις του Maxwell για τον ηλεκτρομαγνητισμό. Σε συνέπεια, όταν ένα φορτίο  $q$  βρίσκεται ακίνητο ή κινείται μέσα σε κάποιο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, τότε στο φορτίο αυτό θα ασκηθεί ηλεκτρομαγνητική δύναμη. Η δύναμη αυτή δίνεται από τον τύπο (Πρωτονοτάριος 1995):

$$\vec{F} = q \cdot (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (1.4)$$

όπου  $q$  (Coulomb) είναι η τιμή του φορτίου αυτού κατάλληλα προσημασμένη αναλόγως αν πρόκειται για θετικό ή αρνητικό φορτίο,  $\vec{E}$  (Volt/m) είναι η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου,  $\vec{B}$  (Tesla=Weber/m<sup>2</sup>) είναι η μαγνητική επαγωγή και  $\vec{v}$  η ταχύτητα κίνησης του φορτίου  $q$ .

Η κίνηση των ηλεκτρικών φορτίων δημιουργεί ηλεκτρικό ρεύμα. Η τιμή του ηλεκτρικού ρεύματος  $i$  (Ampere=Coulomb/sec) που διέρχεται από μια επιφάνεια  $S$  δίνεται από τον τύπο:

$$i = \frac{dq}{dt} \quad (1.5)$$

Δηλαδή πρόκειται για τον ρυθμό διέλευσης ηλεκτρικών φορτίων που διέρχονται μέσω αυτής της επιφάνειας. Η πυκνότητα ηλεκτρικού ρεύματος  $\vec{J}$  (A/m<sup>2</sup>) που διέρχεται μέσω μίας επιφάνειας είναι το ηλεκτρικό ρεύμα προς την επιφάνεια αυτή. Η αλλιώς το ολοκλήρωμα της συνιστώσας της πυκνότητας ρεύματος  $\vec{J}$  που είναι κάθετη στην επιφάνεια αυτή δίνει το ηλεκτρικό ρεύμα που διέρχεται μέσω αυτής της επιφάνειας. Δηλαδή:

$$i = \iint_S \vec{J} \cdot d\vec{S} \quad (1.6)$$

Έστω ότι ένα ηλεκτρικό φορτίο με σταθερή τιμή  $q$  κινείται λόγω της ύπαρξης ηλεκτροστατικού πεδίου  $\vec{E}$ , δηλαδή σταθερού χρονικά, απουσία μαγνητικής

επαγωγής,  $\vec{B} = 0$ . Από την σχέση (1.4) προκύπτει ότι η δύναμη που θα ασκηθεί στο φορτίο λόγω του πεδίου είναι:

$$\vec{F} = q \cdot \vec{E} \quad (1.7)$$

Το έργο που παράγει η δύναμη αυτή για να μετακινήσει το φορτίο μεταξύ δύο σημείων A και B κατά μήκος μία καμπύλης που συνδέει αυτά τα δύο σημεία δίνεται από τον τύπο:

$$W_{AB} = q \cdot \int_A^B \vec{E} \cdot d\vec{\ell} \quad (1.8)$$

Το επικαμπύλιο ολοκλήρωμα της σχέσης (1.8) είναι η διαφορά δυναμικού ή αλλιώς η ηλεκτρική τάση μεταξύ των σημείων A και B. Δηλαδή:

$$V_{AB} = \int_A^B \vec{E} \cdot d\vec{\ell} \quad (1.9)$$

Λόγω του ότι το πεδίο δεν μεταβάλλεται με το χρόνο, δεν επάγονται χρονομεταβαλλόμενα ηλεκτρομαγνητικά πεδία, το πεδίο είναι συντηρητικό και η διαφορά δυναμικού είναι ανεξάρτητη της διαδρομής που θα ακολουθήσει το φορτίο.

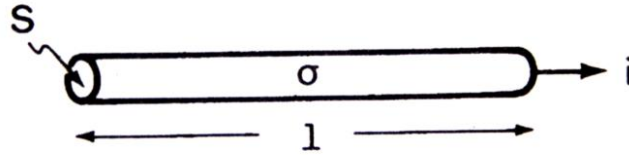
Έστω ένα σώμα αγώγιμο στο ηλεκτρικό ρεύμα. Κατά την διέλευση ηλεκτρονίων μέσα από αυτό, αυτά συγκρούονται με τους πυρήνες των ατόμων του αυξάνοντας τη θερμική τους κίνηση, με αποτέλεσμα να επιβραδύνεται η κίνηση των ηλεκτρονίων και η κινητική τους ενέργεια να μετατρέπεται σε θερμότητα. Αυτή η απώλεια ενέργειας προκαλεί πτώση του δυναμικού τους και για να συνεχιστεί η κίνησή τους πρέπει να αναπληρωθεί αυτή η ενέργεια από κάποιο εξωτερικό πεδίο. Βρέθηκε πειραματικά από τον Ohm ότι για γραμμικό ισότροπο σώμα ισχύει σε κάθε σημείο του η σχέση (*Πρωτονοτάριος 1995*):

$$\vec{J} = \sigma \cdot \vec{E} \quad (1.10)$$

όπου  $\vec{J}$  είναι η πυκνότητα του ρεύματος σε ένα σημείο του σώματος,  $\vec{E}$  είναι η τιμή του ηλεκτρικού πεδίου στο σημείο αυτό, και  $\sigma$  είναι μία σταθερά αναλογίας που ονομάζεται ειδική αγωγιμότητα (Siemens/m). Για γραμμικό ισότροπο μέσο, η ειδική αγωγιμότητα είναι σταθερή προς όλες τις διευθύνσεις και σε όλο τον όγκο του υλικού. Η εξίσωση (1.10) είναι ο μικροσκοπικός νόμος του Ohm.

Έστω ότι έχουμε ένα αγώγιμο υλικό με σταθερή διατομή S κατά μήκος του  $\ell$  όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:





Εικόνα 1.5. Αγωγίμο υλικό σταθερής διατομής (Πρωτονοτάριος 1995).

Έστω ότι αυτό διαρρέεται από χρονοσταθερό ρεύμα ομοιόμορφης κατανομής  $\vec{J}$  στη διατομή του καθ' όλο το μήκος του υλικού με το διάνυσμά της να είναι κάθετο στην διατομή αυτή. Τότε από τη σχέση (1.6) έχουμε ότι η ένταση του ρεύματος που διαρρέει το υλικό θα είναι:

$$I = \iint_S \vec{J} \cdot d\vec{S} = J \cdot S \quad (1.11)$$

Έστω ότι μέσα στο υλικό υπάρχει ηλεκτρικό πεδίο  $\vec{E}$  σταθερό χρονικά αλλά και χωρικά σε όλο το υλικό με διεύθυνση κατά μήκος του υλικού. Τότε από την (1.9) προκύπτει ότι η τάση στα άκρα του υλικού θα είναι:

$$V_{AB} = \int_A^B \vec{E} \cdot d\vec{\ell} = E \cdot \ell \quad (1.12)$$

Για την ένταση του ρεύματος χρησιμοποιήθηκε κεφαλαίο γράμμα γιατί είναι χρονοσταθερή και συνήθως τόσο η τάση όσο και η ένταση συμβολίζονται με κεφαλαία όταν είναι σταθερά ως προς το χρόνο, ενώ με μικρά γράμματα συμβολίζεται η στιγμιαία τιμή τους όταν μεταβάλλονται ως προς το χρόνο. Επίσης για απλότητα, από την τάση στις επόμενες σχέσεις θα παραλείπονται οι δείκτες A και B. Επειδή η διεύθυνση του διανύσμάτος του ηλεκτρικού πεδίου είναι παράλληλη προς την διεύθυνση του διανύσματος της πυκνότητας ρεύματος, τότε η σχέση (1.10) γίνεται:

$$\vec{J} = \sigma \cdot \vec{E} \Rightarrow J = \sigma \cdot E \quad (1.13)$$

Από (1.11), (1.12), (1.13) προκύπτει ότι:

$$J = \sigma \cdot E \Leftrightarrow \frac{I}{S} = \sigma \cdot \frac{V}{\ell} \Leftrightarrow V = \frac{\ell}{\sigma \cdot S} \cdot I \quad (1.14)$$

Αν την ποσότητα  $1/\sigma$  την συμβολίσω με  $\rho$ , τότε το  $\rho$  ονομάζεται ειδική αντίσταση ( $\Omega \cdot m$ ) και η (1.14) γίνεται:

$$V = \frac{\rho \cdot \ell}{S} \cdot I \quad (1.15)$$

όπου,  $\ell$  είναι το μήκος του αγωγού και S το εμβαδό διατομής του. Αν θέσω

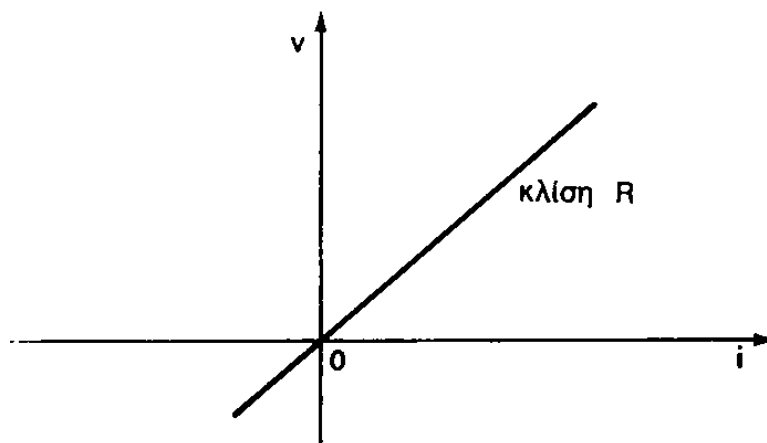
$$R = \frac{\rho \cdot \ell}{S} \quad (1.16)$$

τότε η σχέση (1.15) γράφεται:

$$V = R \cdot I \Leftrightarrow R = \frac{V}{I} \Leftrightarrow I = \frac{V}{R} \quad (1.17)$$

όπου  $R$  ( $\Omega$ ) είναι η ωμική αντίσταση. Η σχέση (1.17) αποτελεί τον μακροσκοπικό νόμο του Ohm. Η τάση  $V$  στα άκρα του υλικού είναι η πτώση τάσης που οφείλεται στις συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με τα άτομα του υλικού και είναι ίση με την τάση που πρέπει να επιβληθεί εξωτερικά από κάποια εξωτερική ηλεκτρική πηγή προκειμένου να συνεχιστεί η κίνηση των ηλεκτρονίων και να μην μηδενιστεί το ρεύμα που διαρρέει το υλικό. Έτσι αν στα άκρα ενός σώματος με ωμική αντίσταση  $R$  τοποθετηθεί μία πηγή τάσης  $V$ , αίτιο, τότε το σώμα αυτό θα διαρρέεται από ρεύμα  $I$ , αποτέλεσμα. Πρακτικά αν εφαρμοστεί ηλεκτρική τάση σε σώμα άγνωστης αντίστασης και μετρηθεί το ρεύμα που προκύπτει, τότε μπορεί από τη σχέση (1.17) να υπολογιστεί η ωμική του αντίσταση.

Η ειδική αντίσταση ενός υλικού εξαρτάται από το υλικό και από τη θερμοκρασία. Όταν η ειδική αντίσταση ενός υλικού δεν εξαρτάται από την εφαρμοζόμενη ηλεκτρική τάση ούτε από το ρεύμα που το διαρρέει, αλλά μόνο από άλλους παράγοντες όπως η φύση του υλικού ή η θερμοκρασία, τότε λέμε ότι το υλικό είναι γραμμικό και ότι έχει ωμική συμπεριφορά. Έτσι, σε άξονες τάσης-ρεύματος και με σταθερές τις διαστάσεις του υλικού και τη θερμοκρασία, το διάγραμμα της εξίσωσης (1.17) είναι μία ευθεία γραμμή που περνάει από την αρχή των αξόνων και έχει κλίση τόση όση είναι η ωμική αντίσταση όπως φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί (Πρωτονοτάριος 1995):



Εικόνα 1.6. Καμπύλη ηλεκτρικής τάσης-ρεύματος γραμμικού αντιστάτη (Πρωτονοτάριος 1995).

Παρατηρούμε ότι η κλίση, δηλαδή η αντίσταση είναι σταθερή για όλο το εύρος τιμών τάσης και έντασης. Για αποφυγή παρερμηνειών σε αυτή την εργασία η συμπεριφορά ενός τέτοιου υλικού συνήθως θα αναφέρεται ως ωμική και θα αποφεύγεται η χρήση του όρου γραμμική για αυτό το σκοπό, γιατί ο όρος γραμμική συμπεριφορά ως επί το πλείστον θα αναφέρεται σε ένα υλικό που έχει γραμμική μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση  $\epsilon$ .

Στην ανάλυση που έγινε η τάση και το ρεύμα θεωρήθηκαν σταθερά ως προς το χρόνο. Όταν οι διαστάσεις ενός υλικού μεταβάλλονται με το χρόνο, πχ λόγω μηχανικής φόρτισης, τότε από τη σχέση (1.16) προκύπτει ότι θα μεταβάλλεται και η ωμική του αντίσταση. Αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα να μεταβάλλεται το ρεύμα αν εφαρμοστεί σταθερή τάση ή να πρέπει να μεταβάλλεται η τάση αν είναι επιθυμητό να κρατηθεί σταθερό το ρεύμα. Αν όμως ο ρυθμός μεταβολής των διαστάσεών του είναι πολύ μικρός, τότε και η ηλεκτρική τάση ή το ρεύμα μεταβάλλονται με επίσης μικρό ρυθμό. Οπότε, για τις μετρήσεις που αφορούν αυτή την εργασία, οι παραπάνω σχέσεις μπορούν να εφαρμοστούν χωρίς σφάλμα.

Γενικά όμως, για γρήγορες μεταβολές ή για εναλλασσόμενα πεδία, η παραπάνω ανάλυση δεν επαρκεί και απαιτείται επέκτασή της, όπως ο συνυπολογισμός της επίδρασης χωρητικών και επαγωγικών φαινομένων, η επέκταση του νόμου του Ohm με χρήση εμπέδησης, δηλαδή σύνθετης αντίστασης, κλπ. Ειδικά για πολύ μεγάλες συχνότητες υπάρχει ακόμα μεγαλύτερη διαφοροποίηση των παραπάνω, όπως εξάρτηση της ειδικής αντίστασης από τη συχνότητα του πεδίου, φαινόμενα συντονισμού με δομικά στοιχεία της ύλης, εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, επιδερμικό φαινόμενο κλπ. (Τσαλαμέγκας 2011).

#### **1.4. Χρήση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων υλικών για αίσθηση φθοράς**

Από τη σχέση (1.16) προκύπτει ότι αν ένα ραβδόμορφο αγώγιμο και ιστροπικό υλικό με ωμική ηλεκτρική συμπεριφορά, πχ. μεταλλικό σύρμα, εμβαδού διατομής  $S$  και μήκους  $\ell$  επιμηκυνθεί, τότε η ηλεκτρική του αντίσταση θα αλλάξει λόγω αλλαγής της γεωμετρίας του. Αυτή η ιδιότητα συνήθως αναφέρεται και ως πιεζοαντίσταση (piezoresistivity). Για αποφυγή παρερμηνειών της ορολογίας, πρέπει να διευκρινιστεί ότι αυτό το φαινόμενο είναι διαφορετικό από το πιεζοηλεκτρικό (piezoelectricity), κατά το οποίο σε ορισμένα υλικά παράγεται ηλεκτρική τάση λόγω μηχανικής παραμόρφωσης του υλικού ή, αντιστρόφως, παραμορφώνεται το υλικό λόγω εφαρμογής ηλεκτρικής τάσης από εξωτερική πηγή.

Άρα αν εφαρμοστεί πηγή ηλεκτρικής τάσης στα άκρα του αγωγού και μετρηθεί η τάση και το ρεύμα, τότε από το νόμο του Ohm μπορεί να υπολογιστεί η αντίσταση αυτή σε κάθε χρονική στιγμή της μέτρησης. Έτσι αν ένα τέτοιο υλικό κολληθεί σε κάποιο άλλο, όπως κάποιο δομικό στοιχείο μιας κατασκευής, τότε αυτό μπορεί να

χρησιμοποιηθεί σαν αισθητήρας μέτρησης της μεταβολής του μήκους του στοιχείου της κατασκευής (Strain Gauge).

Στην πράξη μετριέται η αλλαγή της ωμικής αντίστασης του αισθητήρα και αυτή ανάγεται ως προς την αρχική, δηλαδή αυτή που είχε πριν αρχίσει να επιμηκύνεται. Είναι παρόμοια λογική με την ανηγμένη παραμόρφωση,  $\varepsilon$ , όπου διαιρείται η μεταβολή του μήκους ενός στοιχείου με το αρχικό. Έτσι σε μία μέτρηση υπολογίζεται η ποσότητα  $\frac{\Delta R}{R_0}$ , όπου  $R_0$  είναι η αρχική αντίσταση του αισθητήρα.

### 1.5. Η μεγέθυνση ή παράγοντας πολλαπλασιασμού του ηλεκτρομηκυνσιόμετρου

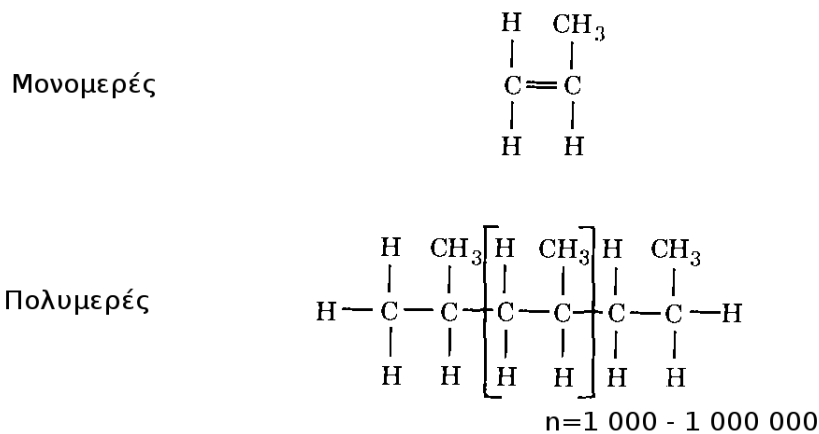
Ο παράγοντας πολλαπλασιασμού του ηλεκτρομηκυνσιόμετρου (*Πρασιανάκης 1993*) ή παράγοντας του οργάνου, tool factor ή gauge factor (GF), είναι η αδιάστατη ποσότητα (*Kaddour 1994*):

$$GF = \frac{\frac{\Delta R}{R_0}}{\varepsilon} = \frac{\Delta R}{\varepsilon \cdot R_0} \quad (1.18)$$

Σε έναν αισθητήρα είναι επιθυμητό ο GF να είναι σταθερός καθώς επιμηκύνεται έτσι ώστε με μία απλή διαίρεση της μετρούμενης σχετικής μεταβολής της αντίστασης με τον GF να προκύπτει η ζητούμενη ανηγμένη παραμόρφωση. Όταν αυτός είναι σταθερός, τότε το διάγραμμα της σχετικής μεταβολής της αντίστασης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση είναι μια ευθεία που ξεκινάει από την αρχή των αξόνων με κλίση ίση με τον GF. Όταν αυτός δεν είναι σταθερός, τότε η καμπύλη αυτή δεν έχει σταθερή κλίση και συνεπώς ο αισθητήρας δε χαρακτηρίζεται από μία σταθερή τιμή για το GF, αλλά είτε από μία συνάρτηση του GF ως προς την ανηγμένη επιμήκυνση είτε από μία γραφική απεικόνιση είτε από ένα πίνακα τιμών ως προς το  $\varepsilon$ . Επιπλέον ο GF μπορεί να επηρεάζεται και από την ταχύτητα επιβολής της μηχανικής φόρτισης (*Costa 2013, Costa 2014*).

### 1.6. Τα πολυμερή

Τα πολυμερή υλικά πρόκειται για χημικές ενώσεις που αποτελούνται από πολύ μεγάλα μόρια. Αυτά τα μόρια έχουν προκύψει από συνένωση μικρότερων μορίων που ονομάζονται μονομερή. Σε ένα μόριο πολυμερούς, τα μονομερή επαναλαμβάνονται πολλές φορές και ενώνονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Τα μόρια συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς Van der Waals. Κατά τον πολυμερισμό τα μονομερή μόρια μπορεί να χάσουν κάποια άτομα τους και έτσι τα επαναλαμβανόμενα μέρη μπορεί να διαφέρουν από το αρχικό μονομερές. Στην εικόνα που ακολουθεί απεικονίζεται ενδεικτικά αυτή η διαδικασία:



Εικόνα 1.7. Ένα πολυμερές, πολυπροπυλένιο, και το μονομερές του, προπυλένιο (Gedde 1995).

Με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται μία πολυμερική αλυσίδα ατόμων άνθρακα και οι υπόλοιποι δεσμοί συμπληρώνονται με διάφορα στοιχεία, κυρίως υδρογόνο, ή ρίζες. Οι αλυσίδες δεν είναι πάντα ευθύγραμμες, αλλά μπορεί να έχουν διακλαδώσεις. Οι διακλαδώσεις με κοντές αλυσίδες συνήθως μειώνουν την κρυσταλλικότητα. Οι διακλαδώσεις με μακριές αλυσίδες επηρεάζουν τις ρεολογικές ιδιότητες του πολυμερούς. Οι διακλαδώσεις σκάλας είναι συνήθως υψηλής μηχανικής και θερμικής αντοχής. Τα πολυμερή με σταυροδεσμούς δεν λιώνουν και έχουν μικρό ερπυσμό κάτω από συνεχή μηχανική καταπόνηση (Gedde 1995). Γενικά πολλές ιδιότητες των πολυμερών εξαρτώνται από το μέγεθος και τις διακλαδώσεις των πολυμερικών αλυσίδων καθώς επίσης και από το είδος των στοιχείων που συμμετέχουν σε αυτές.

Τέλος οι ιδιότητες ενός πολυμερούς εξαρτώνται και από το βαθμό κρυσταλλικότητάς του. Αυτός έχει να κάνει με το ποσοστό των πολυμερικών αλυσίδων του υλικού που είναι διατεταγμένα σε κρυσταλλικό πλέγμα. Μεγάλο ποσοστό σημαίνει ότι το υλικό είναι κρυσταλλικό, μικρό ποσοστό ότι είναι άμορφο και ενδιάμεσες τιμές του βαθμού κρυσταλλικότητας σημαίνει ότι το υλικό είναι ημικρυσταλλικό. Υλικά με μικρό ποσοστό κρυστάλλων τείνουν να είναι πιο μαλακά, να αντέχουν μεγαλύτερες παραμορφώσεις, αλλά να θραύονται σε μικρότερα φορτία. Αντίθετα υλικά με μεγάλο ποσοστό κρυσταλλικότητας τείνουν να είναι πιο σκληρά, με μεγαλύτερη μηχανική αντοχή, αλλά να μην αντέχουν μεγάλες παραμορφώσεις. Ο βαθμός κρυσταλλικότητας επηρεάζεται σημαντικά από τον ρυθμό ψύξης ή θέρμανσης ενός υλικού καθώς και από τη προϊστορία ψύξης και θέρμανσης.

Στις επόμενες υποπαραγράφους παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποια πολυμερή υλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως σαν μήτρες, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν και στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας.

### 1.6.1. Τα θερμοπλαστικά υλικά

Θερμοπλαστικό υλικό είναι ένα πολυμερές υλικό που όταν θερμανθεί πάνω από μία θερμοκρασία, τότε γίνεται ευλύγιστο και μαλακό. Αυτή η θερμοκρασία ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης,  $T_g$ , και ονομάζεται έτσι γιατί όταν ψυχθεί κάτω από αυτήν, το υλικό γίνεται σκληρό και δύσκαμπτο. Αυτή η διαδικασία είναι αναστρέψιμη και μπορεί να επαναληφθεί πολλές φορές χωρίς να δημιουργηθεί μόνιμη αλλαγή στο υλικό. Αντιθέτως, όταν ένα θερμοσκληρυνόμενο πλαστικό θερμαίνεται πάνω από ένα σημείο σχηματίζει μη αναστρέψιμους χημικούς δεσμούς με αποτέλεσμα να αλλάζουν οι ιδιότητές του μόνιμα και μετά την ψύξη να μην επανέρχεται στην προηγούμενή του κατάσταση.

### 1.6.2. Το φθοριούχο πολυβινυλιδενιο (PVDF)

Το φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PolyVinylidene Fluoride, PVDF) είναι ένα χαρακτηριστικό θερμοπλαστικό ημικρυσταλλικό φθοροπολυμερές που αποτελείται από μια επαναλαμβανόμενη πολυμερική αλυσίδα  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ . Διακρίνεται για τις πιεζοηλεκτρικές και σιδηροηλεκτρικές του ιδιότητες. Ο πρώτος επιτυχής πολυμερισμός VDF έγινε το 1948 και το 1960 δημιουργήθηκε η πρώτη βιομηχανική μέθοδος παρασκευής PVDF χρησιμοποιώντας πολυμερισμό γαλακτώματος (emulsion polymerization) σε θερμοκρασίες από 10 έως 150°C και πίεση πάνω από 1MPa. Έκτοτε έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετοί μέθοδοι πολυμερισμού VDF όπως βασικός, αιωρήματος και διαλύματος (Καλαμιώτης 2012).

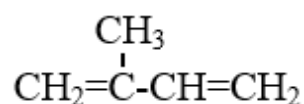
### 1.6.3. Το Μεταλλοκένιο Γραμμικό Πολυαιθυλένιο Χαμηλής Πυκνότητας (mLLDPE)

Το γραμμικό πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LLDPE) είναι ένα θερμοπλαστικό πολυμερές με γραμμική πολυμερική αλυσίδα με μεγάλο αριθμό μικρών διακλαδώσεων. Ο συνήθης τρόπος παραγωγής του είναι με συμπολυμερισμό αιθυλενίου και ολεφινών μεγαλύτερης αλυσίδας, όπως βουτένιο, εξένιο και οκτένιο. Κατά την παρασκευή του χρησιμοποιείται καταλύτης ο οποίος συνήθως ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης. Η διαφορά του από το πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας (LDPE) είναι ότι το LDPE έχει μεγαλύτερες αλυσίδες στις διακλαδώσεις του από ότι το γραμμικό. Το LLDPE έχει μεγαλύτερη εφελκυστική αντοχή και αντοχή σε διάτρηση και κρούση από ότι έχει το LDPE. Επίσης το LLDPE είναι εύκαμπτο και μπορεί να πάρει μεγάλες τιμές επιμήκυνσης όταν είναι υπό μηχανική φόρτιση. Άλλα παρόμοια υλικά είναι το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE) με πολύ λιγότερες διακλαδώσεις, μεγάλη αντοχή και σκληρό υλικό καθώς και το πολυαιθυλένιο μέσης πυκνότητας (MDPE) με ενδιάμεση πυκνότητα, ενώ υπάρχουν και άλλοι τύποι και παραλλαγές του (Χαρίτος 2017).

Το Μεταλλοκένιο Γραμμικό Πολυαιθυλένιο Χαμηλής Πυκνότητας (mLLDPE) είναι LLDPE για την παρασκευή του οποίου έχει χρησιμοποιηθεί μεταλλοκένιο ως καταλύτης, αντί του συνηθέστερου που είναι καταλύτης Ziegler–Natta (zLLDPE). Με τη χρήση μεταλλοκένιου, στο πολυμερές που προκύπτει οι διακλαδώσεις στην πολυμερική αλυσίδα έχουν κανονικές αποστάσεις μεταξύ τους, δηλαδή ισαπέχουν μεταξύ τους. Σαν αποτέλεσμα, το mLLDPE έχει καλύτερη κατανομή του μοριακού του βάρους κατά μήκος της αλυσίδας, έχει βελτιωμένες ιδιότητες όπως μεγαλύτερη αντοχή και μεγαλύτερη επιμήκυνση στη θραύση, αλλά η τάση διαρροής, το μέτρο ελαστικότητας (Kontou 2006) και το ποσοστό κρυσταλλικότητας (Niaounakis 2005) είναι μικρότερα από το zLLDPE (Georgousis 4 2017, Charitos 2018).

#### 1.6.4. Τα ελαστομερή υλικά

Ως ελαστομερές χαρακτηρίζεται ένα υλικό που έχει παρόμοιες ιδιότητες με το φυσικό λάστιχο (NR). Το φυσικό λάστιχο είναι ένα πολυμερές με δομική μονάδα, μονομερές, το μεθυλβουταδιένιο ή αλλιώς ισοπρένιο που απεικονίζεται παρακάτω:



Εικόνα 1.8. Το μεθυλβουταδιένιο ή ισοπρένιο που είναι η δομική μονάδα του φυσικού λάστιχου (Ρούμπος 2016).

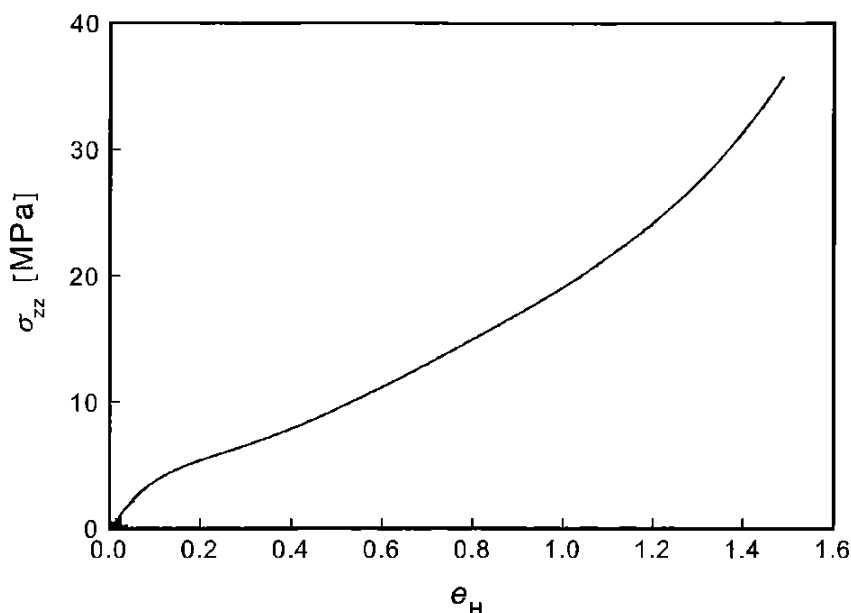
Μία σημαντική ιδιότητα των ελαστομερών είναι ότι μπορούν να αντέξουν πολύ μεγάλες παραμορφώσεις χωρίς να υποστούν μόνιμη βλάβη επιστρέφοντας στο αρχικό τους μήκος μετά την αποφόρτιση. Αυτό συμβαίνει γιατί κατά την φόρτιση οι πολυμερικές αλυσίδες ξετυλίγονται και κατά την αποφόρτιση ξανατυλίγονται επιστρέφοντας στην αρχική τους κατάσταση. Στο φυσικό λάστιχο δεν επανέρχονται πλήρως γιατί οι πολυμερικές αλυσίδες ολισθαίνουν ελαφρώς μεταξύ τους και αναδιατάσσονται, με αποτέλεσμα να υπάρχει μία παραμένουσα παραμόρφωση μετά την αποφόρτιση. Όμως στα τεχνητά ελαστομερή είναι εφικτό να μηδενιστεί η παραμένουσα παραμόρφωση με τη δημιουργία σταυροδεσμών μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων με χρήση θείου κατά την παρασκευή τους. Αυτοί οι δεσμοί κρατάνε σταθερές τις αλυσίδες μεταξύ τους με αποτέλεσμα να μην ολισθαίνουν κατά τη φόρτιση. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται βουλκανισμός (Ward 2004).

Τα ελαστομερή σε χαμηλές θερμοκρασίες, μικρότερες της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης, είναι σκληρά και εύθραυστα, ενώ σε υψηλότερες είναι μαλακά, κολλώδη, και είναι αρκετά εύκαμπτα ώστε να μπορούν να πάρουν οποιοδήποτε σχήμα. Γι' αυτό είναι κατάλληλα για εφαρμογές όπου απαιτείται υψηλή πρόσφυση λόγω τριβής, όπως στα ελαστικά των αυτοκινήτων, καθώς και καλή συναρμογή μηχανικών εξαρτημάτων και στεγανοποίηση, όπως σε υδραυλικά

εξαρτήματα, φλάντζες κλπ., ενώ είναι κατάλληλα και για απόσβεση κραδασμών, όπως σε βάσεις ή εφέδρανα κινητήρων κλπ.

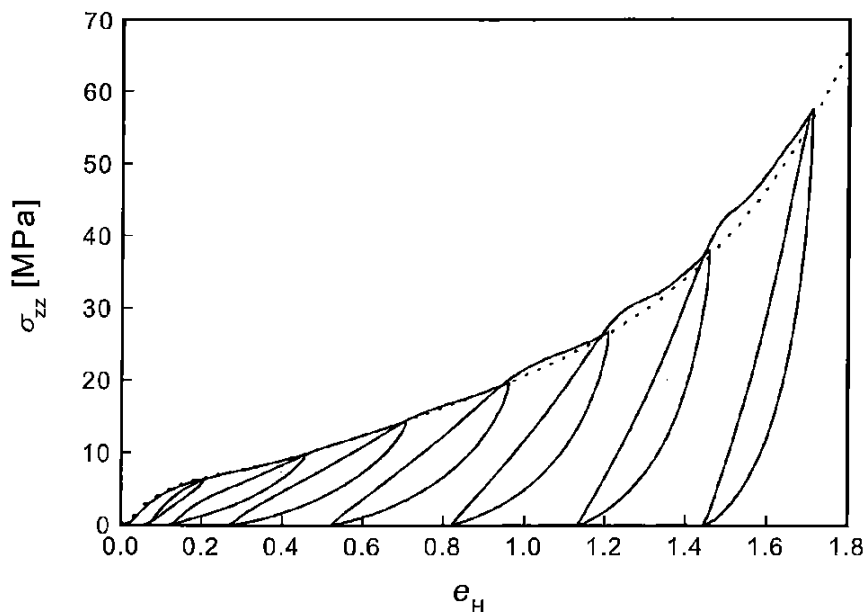
Ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό των ελαστομερών είναι ότι αν φορτιστούν μέχρι ένα σημείο, αποφορτιστούν πλήρως και ξαναφορτιστούν πάλι, τότε κατά τη δεύτερη φόρτιση το διάγραμμα τάσης-ανηγμένης παραμόρφωσης θα έχει διαφορετική μορφή μέχρι το σημείο που είχαν φορτιστεί αρχικά συγκριτικά με τη μορφή που θα έχει μετά από αυτό το σημείο (*Strobl 2007*). Δηλαδή είναι κάτι σαν να έχει μνήμη το υλικό και να θυμάται μέχρι που είχε φορτιστεί στο παρελθόν. Επίσης κατά τη δεύτερη φόρτιση, απαιτείται μικρότερο φορτίο συγκριτικά με την πρώτη φόρτιση για ίδια επίπεδα παραμόρφωσης. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται στα περισσότερα ελαστομερή είτε έχουν αναμειχθεί με κάποιο έγκλεισμα, όπως π.χ. αιθάλη, είτε όχι και ονομάζεται stress softening ή φαινόμενο Mullins (Mullins Effect) (*Mullins 1957, Mullins 1969*), αν και υπάρχουν και ελαστομερή που δεν παρουσιάζουν αυτήν την ιδιότητα κυρίως όταν δεν έχουν κάποιο έγκλεισμα (*Diani 2009*).

Αυτή η συμπεριφορά απεικονίζεται στα γραφήματα που ακολουθούν. Στο πρώτο γράφημα έχουμε μία και μοναδική φόρτιση μέχρι τη θραύση, ενώ στο δεύτερο έχουμε διαδοχικές φορτίσεις και αποφορτίσεις σε διαφορετικά επίπεδα ανηγμένης παραμόρφωσης η κάθε μία:



Εικόνα 1.9. Καμπύλη τάσης-ανηγμένης παραμόρφωσης ελαστομερούς υλικού για μία μόνο φόρτιση μέχρι τη θραύση του (*Strobl 2007*).





Εικόνα 1.10. Με την συνεχή γραμμή είναι η καμπύλη τάσης-ανηγμένης παραμόρφωσης ελαστομερούς υλικού για πολλούς κύκλους φόρτισης αποφόρτισης και για διαφορετικά επίπεδα παραμόρφωσης για τον κάθε κύκλο. Με διακεκομμένη γραμμή είναι η περίπτωση μίας μόνο φόρτισης σαν και αυτή που απεικονίζεται στην προηγούμενη εικόνα (Strobl 2007).

Σε κάθε κύκλο φόρτισης και μέχρι το επίπεδο της ανηγμένης παραμόρφωσης που είχε το υλικό πριν αρχίσει η αποφόρτιση παρατηρείται ότι η τάση είναι μικρότερη για την ίδια μετατόπιση συγκριτικά με την αντίστοιχη της αρχικής φόρτισης. Δηλαδή απαιτείται μικρότερο φορτίο για να φτάσει στα ίδια επίπεδα παραμόρφωσης. Επίσης παρατηρείται ότι για επίπεδα παραμόρφωσης μεγαλύτερα από αυτά που είχε πριν αρχίσει η αποφόρτιση αλλάζει η κλίση και η μορφή της καμπύλης και μάλιστα η μορφή της μοιάζει με αυτή που θα είχε αν δεν είχε γίνει αποφόρτιση. Δηλαδή συμπεριφέρεται ως υλικό με μνήμη της προϊστορίας φόρτισης.

#### 1.6.5. Το ελαστομερές στυρένιο βουταδιένιο (SBR)

Το στυρένιο-βουταδιένιο είναι ελαστομερές που παράγεται από συνδυασμό δύο μονομερών, του στυρένιου και του βουταδιένιου. Έχει τα χαρακτηριστικά των ελαστομερών, έχει μεγάλη ικανότητα παραμόρφωσης χωρίς να παθαίνει μόνιμη βλάβη, έχει καλή πρόσφυση με άλλα υλικά και έχει μεγάλη αντοχή σε τριβή με άλλα σκληρότερα υλικά. Συνήθως χρησιμοποιείται από τη βιομηχανία για την παραγωγή ελαστικών αυτοκινήτων και οχημάτων γενικότερα. Οι τελικές του ιδιότητες εξαρτώνται από την αναλογία στυρενίου και βουταδιενίου στο τελικό πολυμερές. Μεγάλη αναλογία στυρενίου έχει σαν αποτέλεσμα σκληρότερα και ανθεκτικότερα ελαστικά.

## 1.7. Τα νανοσύνθετα υλικά

Για να χαρακτηριστεί ένα υλικό ως σύνθετο πρέπει να έχει παρασκευαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε σκοπίμως να έχει δύο τουλάχιστον διακριτές φάσεις και το τελικό προϊόν να παρουσιάζει διαφορετικές ιδιότητες από αυτές των φάσεων που το αποτελούν. Συνήθως το σύνθετο υλικό αποτελείται από δύο φάσεις, μία συνεχή, τη μήτρα, και μία διασπαρμένη, το έγκλεισμα. Το έγκλεισμα μπορεί να έχει τη μορφή σωματιδίων, ινών, φύλλων ή και τρισδιάστατου πλέγματος (Κουτσομπής 2017). Σε τυπικά σύνθετα υλικά, οι ιδιότητες του υλικού καθορίζονται από τις ιδιότητες της μήτρας και του εγκλείσματος.

Για να χαρακτηριστεί κάποιο υλικό ως νανοσύνθετο, πρέπει το έγκλεισμα να έχει μία τουλάχιστον διάσταση σε τάξη μεγέθους μερικών νανομέτρων. Η μικρή διάσταση του εγκλείσματος συνήθως παίζει σημαντικό ρόλο στις τελικές ιδιότητες του υλικού. Δηλαδή ένα νανοσύνθετο μπορεί να έχει διαφορετικές ιδιότητες από ένα άλλο με ίδια σύσταση αλλά με μεγαλύτερες διαστάσεις του εγκλείσματος. Αυτό οφείλεται στο ότι στις μικρές διαστάσεις τα κβαντικά φαινόμενα παίζουν σημαντικό ρόλο. Ένας άλλος λόγος είναι η τροποποίηση των ιδιοτήτων της μήτρας κοντά στις διεπιφάνειες λόγω των χημικών αλληλεπιδράσεων μήτρας-εγκλείσματος. Αυτό το φαινόμενο παίζει σημαντικό ρόλο σε μικρές κλίμακες γιατί καθώς μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων, αυξάνεται το συνολικό εμβαδόν της διεπιφάνειας μήτρας-εγκλείσματος. Καθώς, λοιπόν, αυξάνεται το εμβαδόν της συνολικής διεπιφάνειας, αυξάνεται και το ποσοστό του τροποποιημένου διεπιφανειακού πολυμερούς, του οποίου οι ιδιότητές συνεισφέρουν στις ιδιότητες του νανοσύνθετου σε σημαντικό βαθμό πλέον (Fragiadakis 2010). Συνεπώς, αυτή η αλληλεπίδραση μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος μπορεί να βελτιώσει σημαντικά κάποιες ιδιότητες του νανοσύνθετου υλικού (Papageorgiou 2014, Tadiello 2015).

Οι κυριότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή νανοσύνθετων υλικών είναι τρεις (Πανδής 2009):

1. Ανάμιξη σε Διάλυμα (Solution Mixing). Κατά τη τεχνική μέσω διαλύματος, αναμιγνύεται το έγκλεισμα σε ένα διάλυμα πολυμερούς σε κατάλληλο διαλύτη. Αφού το έγκλεισμα διεισδύσει ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες, εξατμίζεται ο διαλύτης και έχουμε ως αποτέλεσμα το ζητούμενο νανοσύνθετο. Η διασπορά του εγκλείσματος στον διαλύτη συνήθως υποβοηθείται με τη χρήση υπέρηχων. Αυτό αποτελεί και ένα μειονέκτημα της μεθόδου όταν το έγκλεισμα είναι νανοσωλήνες άνθρακα, γιατί αυτοί μπορεί να σπάσουν από τους υπέρηχους. Πλεονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι η δυνατότητα παρασκευής λεπτών υμενίων (film) καθώς και η δυνατότητα επίτευξης χαμηλών τιμών του κατωφλίου αγωγιμότητας (McNally 2005).

2. Ανάμειξη Τήγματος (Melt Mixing). Αυτή είναι η συνηθέστερη μέθοδος παρασκευής σε βιομηχανική κλίμακα. Κατά την ανάμειξη τήγματος το έγκλεισμα προστίθεται σε τήγμα της πολυμερικής μήτρας και ακολουθεί ανάδευση του μείγματος σε κατάλληλη θερμοκρασία. Συνήθως η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από το σημείο τήξης της μήτρας, όχι όμως πάρα πολύ, γιατί πολύ υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να υποβαθμίσουν τις εγγενείς ιδιότητες του πολυμερούς. Άλλοι παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν είναι η ταχύτητα και ο χρόνος ανάδευσης, γιατί επηρεάζουν σημαντικά τη διασπορά του εγκλείσματος, πράγμα που είναι σημαντικό για τις ηλεκτρικές ιδιότητες του τελικού υλικού. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε και για την παρασκευή των θερμοπλαστικών υλικών για την παρούσα εργασία.

3. Πολυμερισμός επί Τόπου (In Situ Polymerization). Με αυτή τη μέθοδο αναμιγνύεται το έγκλεισμα με το μονομερές ή διάλυμά του και κατόπιν, με τη κατάλληλη διεργασία, όπως η παρουσία του κατάλληλου καταλύτη, γίνεται ο πολυμερισμός. Αυτή η μέθοδος ακολουθείται συνήθως όταν η μήτρα είναι από εποξειδική ρητίνη, όπου στο τέλος πρέπει να γίνει και η σκλήρυνση με θερμική κατεργασία και τη προσθήκη του κατάλληλου σκληρυντή (Sandler 1999). Χρησιμοποιώντας ως έγκλεισμα νανοσωλήνες άνθρακα με τη μέθοδο αυτή έχουν επιτευχθεί πολύ χαμηλές τιμές του κατωφλίου αγωγιμότητας (0.0025wt%) σε νανოსύνθετα με μήτρα από εποξειδική ρητίνη (Sandler 2003).

Οι κυριότεροι λόγοι παρασκευής νανოსύνθετων υλικών είναι να βελτιωθούν κάποιες ιδιότητες της μήτρας, όπως η μηχανική αντοχή, ιδιότητες φραγμού, θερμική σταθερότητα, ακαμψία ή να αποκτήσει νέες όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Για παράδειγμα, η προσθήκη αιθάλης σε ελαστομερή υλικά τους προσδίδει αυξημένη μηχανική αντοχή σε τριβή καθώς και μία σειρά άλλων βελτιωμένων ιδιοτήτων που τα κάνει κατάλληλα για χρήση στα ελαστικά αυτοκινήτων. Επίσης, σε πολυμερή από μονωτική μήτρα προστίθενται νανοδοματίδια όπως νανοσωλήνες άνθρακα ή αιθάλη προκειμένου να γίνει αγωγή στο ηλεκτρικό ρεύμα.

Στις επόμενες υποπαραγράφους παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποια νανοϋλικά που χρησιμοποιούνται ευρέως σαν εγκλείσματα, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν και στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας.

#### **1.7.1. Οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs)**

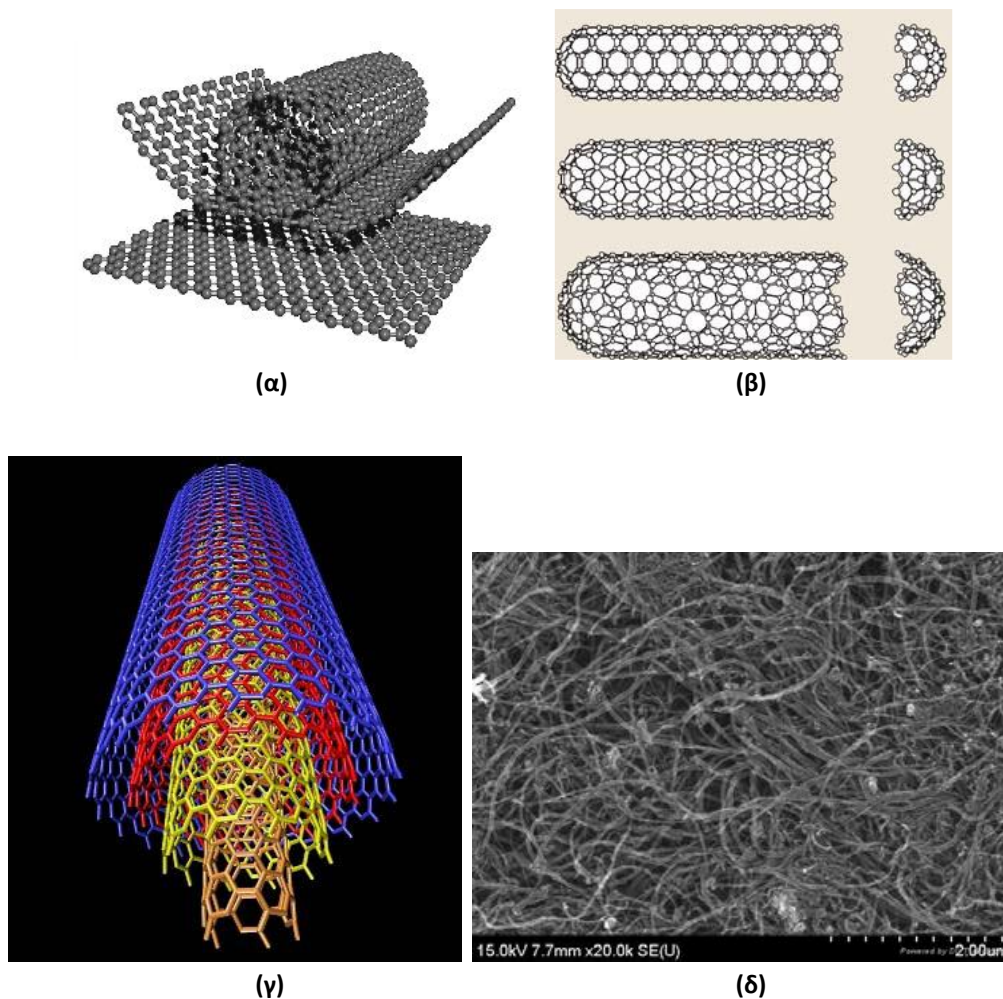
Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνται από άτομα άνθρακα με κατάλληλους δεσμούς μεταξύ τους ώστε να σχηματίζουν έναν κυλινδρικό σωλήνα του οποίου το μήκος είναι πολλές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο από τη διάμετρο του. Η διάμετρός τους είναι μερικά άτομα άνθρακα, ενώ το μήκος τους αρκετά νανόμετρα ή και

αρκετά μικρόμετρα. Το κάθε άκρο τους καλύπτεται από μισό φουλερένιο το καθένα. Ένα φουλερένιο αποτελείται από άτομα άνθρακα κατάλληλα συνδεδεμένα μεταξύ τους ώστε να σχηματίζουν μία σφαίρα διαμέτρου μερικών ατόμων άνθρακα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα διακρίνονται σε μονού και πολλαπλού τοιχώματος. Οι πολλαπλού τοιχώματος αποτελούνται από πολλές στρώσεις ομόκεντρων νανοσωλήνων άνθρακα, ενώ οι μονού από μία (Breurer 2004).

Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να παρασκευαστούν με μεθόδους ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης (arc-discharge), με χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD), με εξάχνωση γραφίτη, με χρήση λέιζερ (laser ablation) καθώς και με τη μέθοδο μετατροπής μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλή πίεση (High pressure CO conversion, HIPCO). Στις παρακάτω εικόνες απεικονίζονται διάφοροι τύποι μονού και πολλαπλού τοιχώματος και το μισό φουλερένιο σε κάθε άκρο του, καθώς και πως μπορεί μία εξαγωνική δομή από γραφένιο να «τυλιχτεί» δημιουργώντας έναν νανοσωλήνα (Πανδής 2009).



Εικόνα 1.11. Εξαγωνική δομή γραφενίου που όταν τυλιχτεί σχηματίζει έναν νανοσωλήνα άνθρακα (Moniruzzaman 2006).



**Εικόνα 1.12.** (α) Γραφική απεικόνιση δημιουργίας νανοσωλήνα άνθρακα από επίπεδο γραφίτη. (β) Διάφοροι τύποι μονού τοιχώματος νανοσωλήνα άνθρακα. (γ) Νανοσωλήνας άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος. (δ) Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης (SEM) δεσμίδας νανοσωλήνων άνθρακα (Πανδής 2009).

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν πολύ μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα και εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, όπως εφελκυστική αντοχή μερικά GPa και μέτρο ελαστικότητας μερικά TPa, και ως έγκλεισμα βελτιώνουν τις μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες της μήτρας δίνοντας ένα νανοσύνθετο υλικό με πολύ καλύτερες ιδιότητες από αυτές της μήτρας.

### 1.7.2. Η αιθάλη (CB)

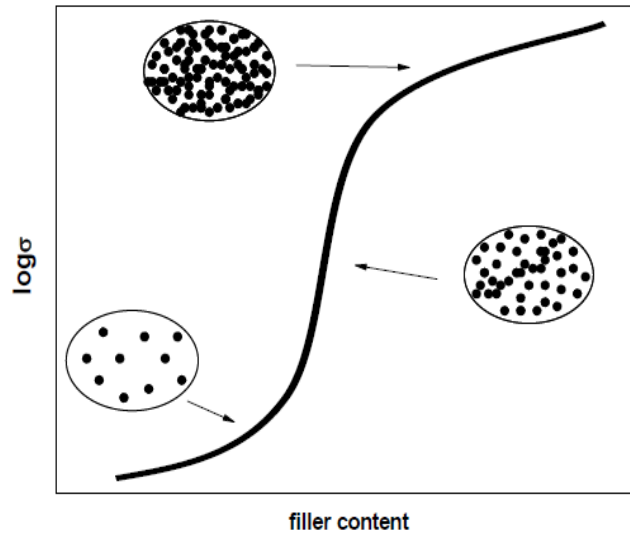
Η αιθάλη χρησιμοποιείται ευρύτατα ως έγκλεισμα για την ενίσχυση των ελαστομερών και για την παρασκευή αγωγικών νανοσύνθετων υλικών. Πρόκειται για άμορφο άνθρακα με δομή παρόμοια με εκείνη του γραφίτη όταν εκείνος παρουσιάζει αταξία. Όταν αρωματικοί υδρογονάνθρακες υπόκεινται σε ημιτελή καύση σε υψηλές θερμοκρασίες, τα μόρια τους αποσυνδέονται μέσω της ρήξης των

δεσμών C-H. Ως αποτέλεσμα, άτομα άνθρακα και αρωματικές ρίζες αντιδρούν για το σχηματισμό στρωματικών δομών που αποτελούνται από εξαγωνικούς ανθρακικούς δακτυλίους, οι οποίοι τείνουν να στοιβάζονται σε τρία ή τέσσερα επίπεδα σχηματίζοντας κρυσταλλικές δομές. Οι κρυσταλλίτες στη συνέχεια σχηματίζουν πρόδρομα σωματίδια, τα οποία ενώνονται σχηματίζοντας πρωταρχικά συσσωματώματα, aggregates, ενώ δυνάμεις van der Waals τα ωθούν σε συσσώρευση για τη δημιουργία μεγαλύτερων δομών, agglomerates.

Από τις πολλές τεχνικές που χρησιμοποιούνται και οδηγούν σε διαφορετικές χημικές και φυσικές ιδιότητες, οι πιο κοινές είναι η τεχνική καμίνου και η θερμική. Με τη μέθοδο της καμίνου παρασκευάζονται νανοσωματίδια CB με διάμετρο από 10 έως 100nm και εμβαδόν επιφάνειας ανά μονάδα μάζας 25 με 1500m<sup>2</sup>/g. Η θερμική μέθοδος παρέχει σωματίδια μεγαλύτερης διαμέτρου. Προκειμένου για εφαρμογές σε αγωγή σύνθετα, απαιτούνται νανοσωματίδια CB μικρής διαμέτρου και μεγάλης επιφάνειας (Πανδής 2009).

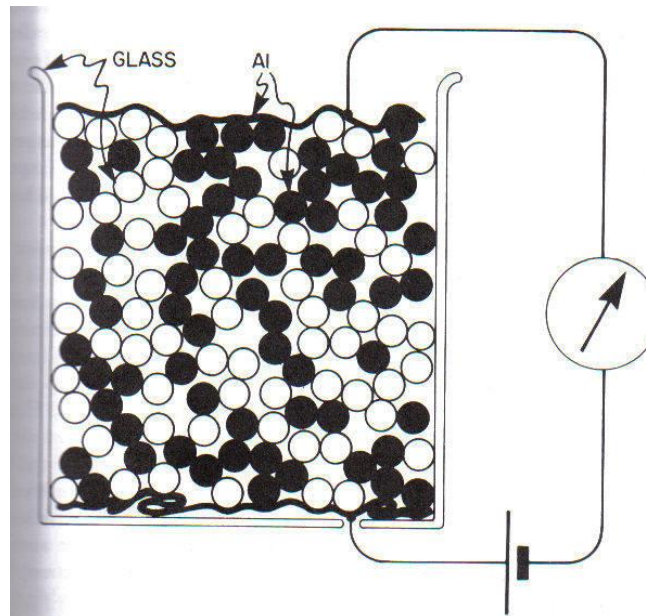
### **1.8. Η θεωρία διαφυγής**

Τα νανοςύνθετα υλικά που παρασκευάστηκαν για την εργασία αυτή αποτελούνται από ηλεκτρικά μονωτική μήτρα με αγωγή έγκλεισμα και ο μηχανισμός ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας περιγράφεται κυρίως από τη θεωρία διαφυγής (percolation theory). Σύμφωνα με τη θεωρία διαφυγής, καθώς αυξάνεται η κατ' όγκο περιεκτικότητα σε έγκλεισμα, τότε από ένα σημείο και μετά η ποσότητά του είναι αρκετή ώστε να δημιουργηθεί μία διαδρομή από αγωγή έγκλεισμα μέσα στη μονωτική μήτρα, με αποτέλεσμα το σύνθετο υλικό να παρουσιάζει ηλεκτρική αγωγιμότητα (Zallen 1983, Stauffer 1994). Αυτή η τιμή της περιεκτικότητας καλείται όριο ή κατώφλι διαφυγής (percolation threshold). Από εκεί και πάνω, καθώς αυξάνει η ποσότητα εγκλείσματος αυξάνουν και οι αγωγίμες διαδρομές δημιουργώντας ένα αγωγή δίκτυο μέσα στη μονωτική μήτρα. Συνεπώς παρατηρείται αύξηση της αγωγιμότητας του υλικού. Ωστόσο, περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του εγκλείσματος πέραν από το κατώφλι διαφυγής αυξάνει την αγωγιμότητα με μειούμενο ρυθμό. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η μορφή της καμπύλης της αγωγιμότητας ως προς το ποσοστό εγκλείσματος:



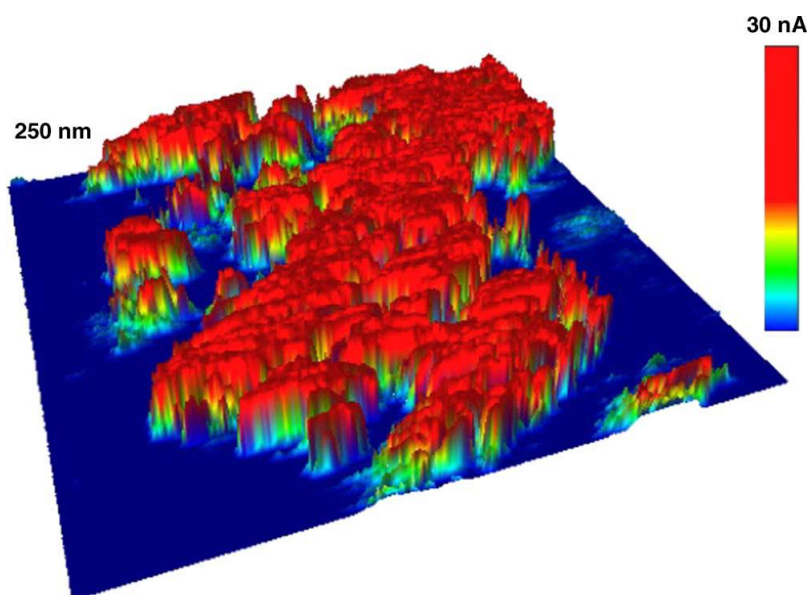
Εικόνα 1.13. Σχηματική απεικόνιση της αγωγιμότητας σύνθετου μονωτικής μήτρας – αγωγίμων εγκλεισμάτων συναρτήσεως της περιεκτικότητας σε αγωγίμο έγκλεισμα (Πανδής 2009).

Παραστατικά αυτό μπορεί να προσομοιαστεί όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, όπου έχουν αναμειχθεί ηλεκτρικά αγωγίμες σφαίρες π.χ. από αλουμίνιο, με το μαύρο χρώμα, με μονωτικές π.χ. από γυαλί, με το άσπρο χρώμα. Έστω ότι αυτές βρίσκονται μέσα σε ένα γυάλινο κυλινδρικό δοχείο, στις βάσεις του οποίου υπάρχουν μεταλλικά ηλεκτρόδια στα οποία εφαρμόζεται ηλεκτρική τάση και μετριέται το ρεύμα στο κύκλωμα (Zallen 1983).



Εικόνα 1.14. Θεωρία διαφυγής σε 3 διαστάσεις (Zallen 1983).

Θεωρητικά, με τη βοήθεια της στατιστικής, αλλά και πρακτικά, όπως έχει αποδειχθεί από πειράματα, για σφαίρες το κατώφλι αγωγιμότητας είναι 0.16 ή 16% περιεκτικότητα κατ' όγκο σε χώρο τριών διαστάσεων (Zallen 1983, Πανδής 2009). Σε χώρο δύο διαστάσεων το όριο αυτό γίνεται 50%, ενώ σε μία διάσταση είναι 100%, δηλαδή μία γραμμή από αγωγίμες σφαίρες (Zallen 1983, Stauffer 1994). Στην περίπτωση κρυσταλλικών υλικών, τα παραπάνω ποσοστά που αφορούν 2 και 3 διαστάσεις εξαρτώνται από το ποσοστό κρυσταλλικότητας και από το είδος του κρυσταλλικού πλέγματος. Στην πράξη το κατώφλι διαφυγής επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες που εξαρτώνται από την μήτρα, το έγκλεισμα, την αλληλεπίδραση μεταξύ τους, καθώς και από τις συνθήκες παρασκευής. Στην εικόνα που ακολουθεί παρουσιάζεται μία εγκάρσια τομή των αγωγίμων διαδρομών μέσα στη μονωτική μήτρα:

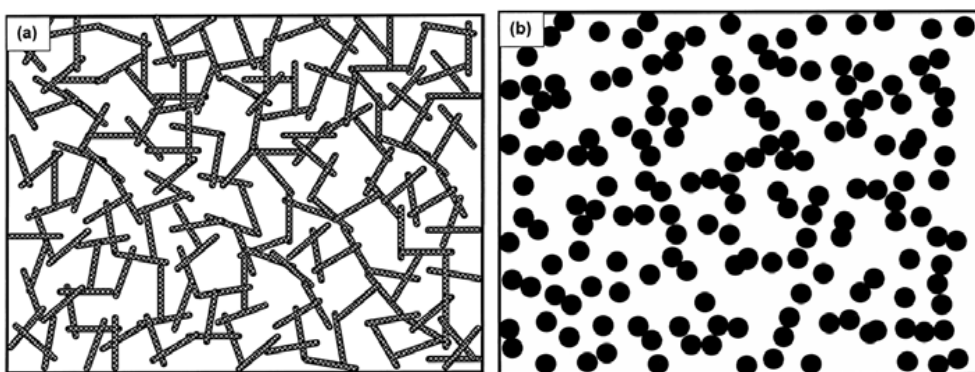


Εικόνα 1.15. Τετραγωνική τομή πλευράς 250nm των αγωγίμων καναλιών αιθάλης σε πολυισοπρένιο (Knite 2004).

Η ομοιόμορφη διασπορά του εγκλείσματος μέσα στη μήτρα παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην επίτευξη αγωγιμότητας. Η ταχύτητα και ο χρόνος ανάμειξης είναι ένας παράγοντας που παίζει σημαντικό ρόλο στη διασπορά (Zhang Q. 2011, Liu Q. 2012). Ένα νανοσύνθετο με κακή διασπορά του εγκλείσματος του μπορεί να μην έχει την αναμενόμενη αγωγιμότητα ακόμα και αν η περιεκτικότητά του είναι αρκετά μεγαλύτερη από το όριο διαφυγής εξ' αιτίας της δημιουργίας συσσωματωμάτων του εγκλείσματος άτακτα κατανεμημένα μέσα στη μήτρα. Από την άλλη, μπορούν να ακολουθηθούν κατάλληλες τεχνικές για τη σκοπίμη επίτευξη μη τυχαίας διασποράς, τέτοιας όμως που να οδηγεί σε χαμηλότερες τιμές του κατωφλίου αγωγιμότητας (Mamunya 2002).



Η διαστατικότητα του εγκλείσματος παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες του τελικού νανοσύνθετου υλικού (Zheng 2017) και εκτός από τις ηλεκτρικές επηρεάζει και άλλες ιδιότητές του όπως π.χ. μηχανικές, θερμικές κλπ. (Klonos 2016, Koutsoumpis 2018). Όταν το εγκλείσμα έχει πολύ μεγάλη τη μία του διάσταση σε σχέση με τις άλλες, όπως συμβαίνει με τους νανοσωλήνες άνθρακα, τότε το παραπάνω όριο του 16% μπορεί να μειωθεί πάρα πολύ ακόμα και κάτω του 1% (Bauhofer 2009) λόγω του σχήματος του φορέα αγωγιμότητας που πλέον δεν είναι σφαιρικό, αλλά βελονοειδές (Balberg 1984, Balberg 1986, McGee 1991, Grujicic 2004), όπως απεικονίζεται ενδεικτικά στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 1.16. (α) Σχέδιο στο οποίο φαίνεται η δημιουργία διαφυγής για τυχαία διεσπαρμένα σωματίδια μεγάλου αξονικού λόγου. (β) Απουσία διαφυγής για σφαιρικά σωματίδια που κατέχουν τον ίδιο συνολικό όγκο με αυτόν του (α) (Grujicic 2004).

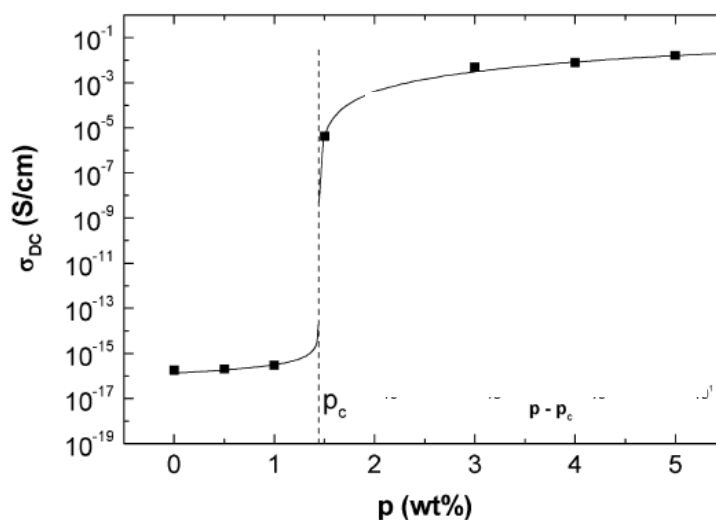
Επιπλέον, αν ο προσανατολισμός τους δεν είναι τυχαίος, τότε μπορούμε να έχουμε ακόμα μικρότερο όριο διαφυγής (Du 2005). Γι' αυτό είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί κατευθυνόμενος προσανατολισμός των εγκλεισμάτων είτε με την εφαρμογή ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου πριν ή κατά την παρασκευή των νανοσύνθετων, είτε μετά από αυτήν με μηχανική επιμήκυνση ή άλλες μεθόδους (Moniruzzaman 2006).

Η γενική σχέση που συνδέει την αγωγιμότητα με την περιεκτικότητα των αγώγιμων εγκλεισμάτων κοντά στο κατώφλι διαφυγής και πάνω γράφεται (Kirkpatrick 1973, Potschke 2003, Logakis 2009):

$$\sigma_{DC} = A \cdot (p - p_c)^t \quad (1.19)$$

όπου  $\sigma_{DC}$  (S/m) είναι η ειδική αγωγιμότητα σε συνεχές ρεύμα,  $A$  (S/m) είναι μία σταθερά αναλογίας,  $p$  είναι η κατ' όγκο περιεκτικότητα σε εγκλείσμα και  $p_c$  είναι το κατώφλι διαφυγής. Ο εκθέτης  $t$  είναι μία σταθερά που εξαρτάται από τη διαστατικότητα του συστήματος (Stauffer 1994, Potschke 2003). Η εικόνα που

ακολουθεί απεικονίζει τη μορφή μίας τυπικής καμπύλης που προκύπτει από προσαρμογή πειραματικών μετρήσεων:



Εικόνα 1.17. Ενδεικτικό γράφημα της αγωγιμότητας συναρτήσει της περιεκτικότητας εγκλείσματος (Potschke 2003).

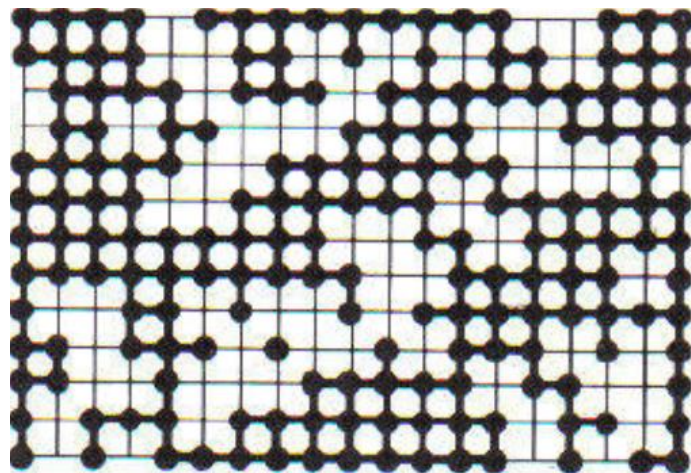
Η παραπάνω ανάλυση αφορά κυρίως στην ιδεατή περίπτωση μονωτικής μήτρας με έγκλεισμα άπειρης αγωγιμότητας ή αλλιώς μηδενικής ηλεκτρικής αντίστασης. Ωστόσο περιγράφει ικανοποιητικά τα υλικά που μελετήθηκαν σε αυτή την εργασία γιατί τα εγκλείσματα που χρησιμοποιήθηκαν είχαν πολύ μεγάλη αγωγιμότητα και η μήτρα πρακτικά μηδενική αγωγιμότητα συνεχούς ρεύματος.

Όμως, γενικευμένη εκδοχή της θεωρίας αυτής, π.χ. με το γεωμετρικό κατώφλι διαφυγής, μπορεί να περιγράψει και άλλες περιπτώσεις συνδυασμών υλικών, όπως π.χ. αγώγιμη μήτρας και αγώγιμου εγκλείσματος. Αυτή στην ουσία αφορά την περίπτωση ενός μείγματος δύο υλικών και πως μπορεί να δημιουργηθεί ένα τουλάχιστον συνεχόμενο μονοπάτι από σωματίδια του ενός υλικού μέσα στο άλλο. Στην εκδοχή που εξετάζεται εδώ, ουσιαστικά αυτή η θεωρία εξειδικεύεται για την περίπτωση μεγάλης διαφοράς αγωγιμότητας εγκλείσματος και μήτρας.

### 1.9. Ηλεκτρική συμπεριφορά νανοσύνθετων υλικών κατά τον εφελκυσμό

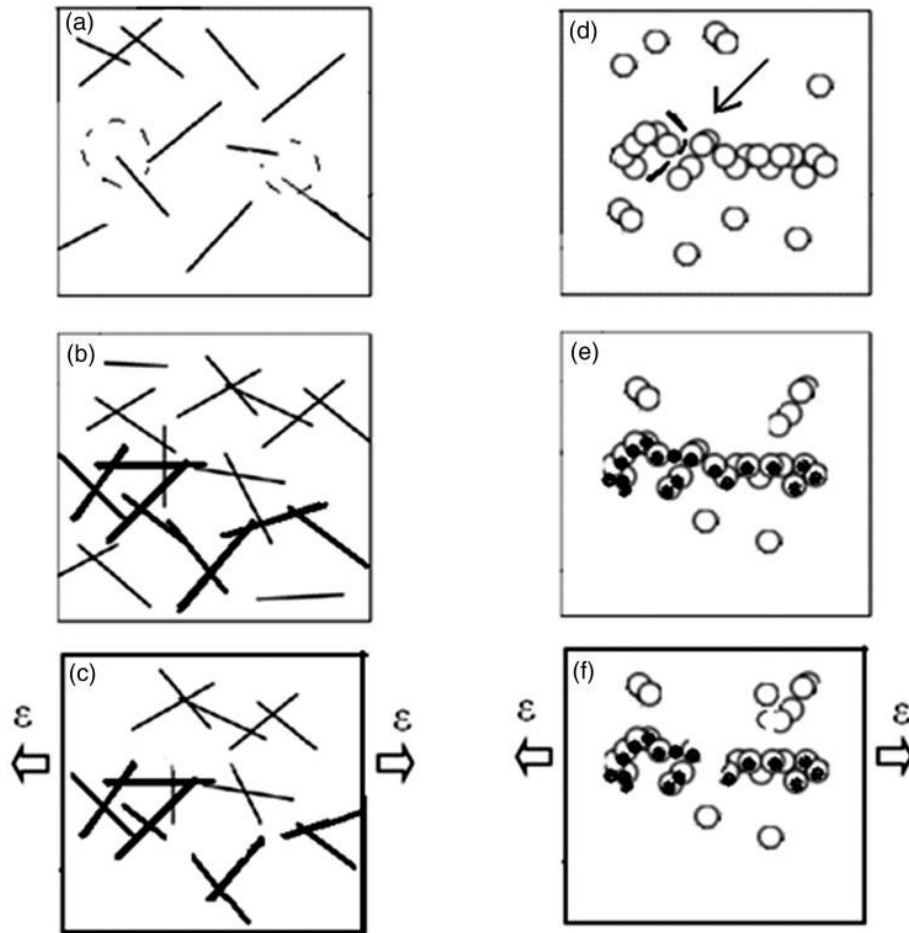
Έστω ένα αγώγιμο στο ηλεκτρικό ρεύμα νανοσύνθετο υλικό από μονωτική μήτρα και αγώγιμο έγκλεισμα, του οποίου ο μηχανισμός αγωγιμότητας περιγράφεται από το μοντέλο διαφυγής όπως αναλύθηκε παραπάνω. Κατά τον εφελκυσμό ενός δοκιμίου από αυτό το υλικό τα εγκλείσματα προσδευτικά απομακρύνονται μεταξύ τους. Επιπλέον δημιουργούνται μικρορωγμές στη μήτρα του με συνέπεια τα σωματίδια του εγκλείσματος να μετακινούνται και να αναδιατάσσονται. Ως συνέπεια αυτών, καταστρέφονται πολλά από τα αγώγιμα

μονοπάτια που είχαν σχηματιστεί, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η ηλεκτρική αντίσταση του δοκιμίου. Αν υποθέσουμε ότι στη παρακάτω εικόνα οι μαύρες κουκίδες είναι το αγώγιμο έγκλεισμα, π.χ. αιθάλη, τότε βλέπουμε πώς αυτές ενώνονται δημιουργώντας αγώγιμες διαδρομές:



**Εικόνα 1.18.** Σχηματισμός αγώγιμων διαδρομών μέσα στο σύνθετο υλικό (Stauffer 1994).

Αν υποθέσουμε ότι το υλικό εφελκύεται ή δημιουργηθούν μικρορωγμές, τότε πολλές από αυτές τις αγώγιμες διαδρομές προοδευτικά παύουν να υφίστανται, λόγω αναδιάταξης ή απομάκρυνσης των νανοσωλήνων μεταξύ τους όπως απεικονίζεται παρακάτω:



Εικόνα 1.19. Δημιουργία αγώγιμου δικτύου και καταστροφή του κατά τον εφελκυσμό του υλικού (a), (b), (c) για έγκλεισμα νανοσωλήνες άνθρακα και (d), (e), (f) για έγκλεισμα αιθάλη.

Έτσι οι αγώγιμες διαδρομές που σταδιακά απομένουν είναι ολοένα και λιγότερες με αποτέλεσμα να μειώνεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα του δοκιμίου καθώς εξελίσσεται η επιμήκυνσή του. Στην εργασία αυτή έχουν μελετηθεί υλικά που παρουσιάζουν κυρίως αυτό το μηχανισμό μεταβολής της αγωγιμότητας κατά τον εφελκυσμό.

### 1.10. Φαινόμενο σήραγγας στην αγωγιμότητα νανοσύνθετων υλικών

Σε πολύ μικρή κλίμακα, όπως στην περίπτωση νανοσύνθετων υλικών, το φαινόμενο σήραγγας παίζει σημαντικό ρόλο στην διαδικασία σχηματισμού του αγώγιμου μονοπατιού που αναφέρεται στη θεωρία διαφυγής. Συγκεκριμένα, τα εγκλείσματα μπορεί σε αρκετές περιπτώσεις να μην έρχονται σε άμεση επαφή μεταξύ τους, αλλά να υπάρχει ανάμεσά τους λεπτή στρώση από μη αγώγιμη μήτρα. Αν όμως αυτή η μονωτική στρώση έχει πάρα πολύ μικρό πάχος ώστε τα γειτονικά σωματίδια εγκλείσματος να πλησιάσουν αρκετά κοντά μεταξύ τους, σε αποστάσεις της τάξης μερικών νανομέτρων, τότε είναι πολύ πιθανό να υπάρξει ηλεκτρικό ρεύμα

λόγω φαινομένου σήραγγας (*Sheng 1978, Hu 2008, Takeda 2011, Gong – Zhu 2014*). Κατόπιν, λόγω της επιμήκυνσης του υλικού, πολλά από αυτά τα σωματίδια απομακρύνονται σε τέτοιο βαθμό το ένα από το άλλο ώστε να μην μπορεί πλέον να εκδηλωθεί το φαινόμενο σήραγγας, με αποτέλεσμα τη μείωση του ρεύματος σήραγγας (*Gong 2014*).

Έστω δύο γειτονικά αγώγιμα νανοσωματίδια που μεταξύ τους παρεμβάλλεται μονωτική μήτρα. Τα αγώγιμα σωματίδια μπορούμε να πούμε ότι είναι περιοχές μηδενικού δυναμικού, ενώ η μήτρα έχει μη μηδενικό δυναμικό,  $V_0$ , δημιουργώντας ένα φράγμα δυναμικού μεταξύ τους. Έστω ότι στο ένα νανοσωματίδιο υπάρχει ένα ηλεκτρόνιο αγωγιμότητας με ενέργεια  $E$  μικρότερη από το φράγμα δυναμικού της μήτρας,  $E < V_0$ . Τότε θα περίμενε κανείς ότι το ηλεκτρόνιο δεν μπορεί να διαπεράσει το φράγμα και να βρεθεί στο γειτονικό νανοσωματίδιο εγκλείσματος επειδή έχει μικρότερη ενέργεια από αυτή που θα του επιτρέψει να υπερπηδήσει το φράγμα δυναμικού που δημιουργεί η μήτρα. Ωστόσο, το φαινόμενο σήραγγας επιτρέπει τη μετάβαση του ηλεκτρονίου στο γειτονικό σωματίδιο όπως εξηγείται παρακάτω.

Η κυματοσυνάρτηση ενός ηλεκτρονίου  $\Psi(x,y,z,t)$  είναι μία συνάρτηση της οποίας το τετράγωνο του μέτρου παριστάνει τη συνάρτηση κατανομής της πιθανότητας το ηλεκτρόνιο να βρεθεί σε στοιχειώδη όγκο  $dV$  γύρω από το σημείο  $(x,y,z)$  τη χρονική στιγμή  $t$ . Δηλαδή η πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο τη χρονική στιγμή  $t$  μέσα σε πεπερασμένο όγκο  $V$  ο οποίος έχει κέντρο το σημείο  $(x,y,z)$  δίνεται από τον τύπο (*Young 2012*):

$$P_{(V)}(t) = \iiint_V |\Psi(x, y, z, t)|^2 dV \quad (1.20)$$

Όμως επειδή η πιθανότητα να βρεθεί κάπου μέσα σε όλο το χώρο είναι 1 ή 100%, θα πρέπει η παραπάνω έκφραση να είναι κανονικοποιημένη, δηλαδή:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz = 1 \quad \forall t \quad (1.21)$$

Όταν το ηλεκτρόνιο είναι εγκλωβισμένο σε συγκεκριμένο χώρο πεπερασμένων διαστάσεων, πχ σε πηγάδι απείρου βάθους, όπου δηλαδή το φράγμα έχει άπειρο δυναμικό, τότε η κανονικοποίηση αυτή αφορά μόνο το συγκεκριμένο χώρο και συνεπώς τα όρια του παραπάνω ολοκληρώματος (1.21) τροποποιούνται κατάλληλα ανάλογα με τις διαστάσεις του χώρου και είναι πεπερασμένα. Έτσι το ολοκλήρωμα (1.21) μπορεί να οριστεί ακόμα και αν η κυματοσυνάρτηση έχει ημιτονοειδή μορφή αρκεί τα όρια να είναι πεπερασμένα. Επιπλέον ο όγκος που αναφέρεται στη σχέση (1.20) αφορά τμήμα του συνολικού χώρου αυτού του πηγαδιού.

Όταν το ηλεκτρόνιο βρίσκεται σε μία κατάσταση με καθορισμένη ενέργεια  $E$  μέσα σε ένα πηγάδι δυναμικού, τότε η κυματοσυνάρτηση έχει μορφή στάσιμου

κύματος και μπορεί να γραφτεί σαν γινόμενο μιας συνάρτησης  $\psi(x,y,z)$  που είναι ανεξάρτητη από το χρόνο και μίας που εξαρτάται μόνο από το χρόνο. Άρα:

$$\Psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z) e^{-i \frac{E \cdot t}{\hbar}} \quad (1.22)$$

όπου:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = \frac{6.26 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{2\pi} = 1.055 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} = 6.582 \times 10^{-16} \text{ eV} \cdot \text{s} \quad (1.23)$$

Το  $h$  είναι η σταθερά του plank και το  $\hbar$  είναι η ανηγμένη σταθερά του Plank. Η  $\psi(x,y,z)$  θα πρέπει να ικανοποιεί την εξίσωση του Schrödinger (Kasap 2004):

$$\frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x, y, z)) \psi(x, y, z) = 0 \quad (1.24)$$

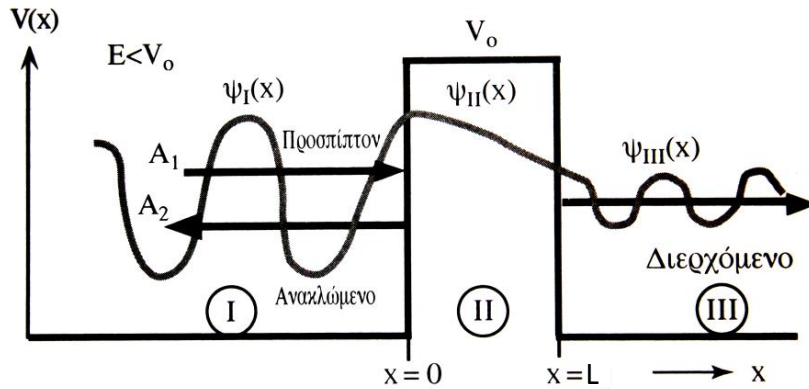
όπου  $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$  είναι η μάζα ηρεμίας του ηλεκτρονίου και  $V(x,y,z)$  το ηλεκτρικό δυναμικό στο χώρο.

Για ευκολότερη παρουσίαση, παρακάτω εξετάζεται το φαινόμενο σε μία χωρική διάσταση, οπότε οι σχέσεις (1.22) και (1.24) γίνονται αντίστοιχα:

$$\Psi(x, t) = \psi(x) \cdot e^{-i \frac{E \cdot t}{\hbar}} \quad (1.25)$$

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x)) \psi(x) = 0 \quad (1.26)$$

Έστω φράγμα δυναμικού μήκους  $L$ , που είναι το πάχος της στρώσης της μήτρας που παρεμβάλλεται ανάμεσα στα δύο αγώγιμα νανοσωματίδια. Μέσα στα πηγάδια, δηλαδή στα αγώγιμα εγκλείσματα, το δυναμικό είναι 0. Στη μη αγώγιμη μήτρα το φράγμα δυναμικού είναι  $V_0$ , πεπερασμένο, και είναι μεγαλύτερο από την ενέργεια  $E$  του ηλεκτρονίου όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 1.20. Εκδήλωση φαινομένου σήραγγας (Kasap 2004).

Οι γενικές λύσεις της εξίσωσης του Schrödinger (1.26) σε μία διάσταση για κάθε μία από τις τρεις περιοχές του παραπάνω σχήματος είναι (Kasap 2004):

$$\psi_I(x) = A_1 e^{ikx} + A_2 e^{-ikx} \quad (1.27)$$

$$\psi_{II}(x) = B_1 e^{ax} + B_2 e^{-ax} \quad (1.28)$$

$$\psi_{III}(x) = C_1 e^{ikx} + C_2 e^{-ikx} \quad (1.29)$$

όπου:

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (1.30)$$

και:

$$a = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (1.31)$$

Η μορφή της κυματοσυνάρτησης  $\Psi(x,t)$  σε μία διάσταση που προκύπτει από τη λύση  $\psi(x)$  μέσω της (1.27) παριστάνει δύο οδεύοντα κύματα στην περιοχή I που διαδίδονται με αντίθετες κατευθύνσεις. Όταν αυτό που κατευθύνεται προς τα δεξιά φτάσει στο φράγμα, τότε ένα τμήμα του το διαπερνά και το υπόλοιπο ανακλάται από αυτό και κατευθύνεται προς τα αριστερά. Στη περιοχή II η κυματοσυνάρτηση  $\Psi(x,t)$  προκύπτει μέσω της (1.28) ότι έχει μορφή εκθετικής μείωσης και στην περιοχή III από την (1.29) πάλι ότι έχει μορφή ημιτονοειδούς κύματος όπως στην I αλλά με μικρότερο πλάτος. Οι σταθερές  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$  για την εύρεση της ειδικής λύσης της εξίσωσης προκύπτουν από την κανονικοποίηση που αναφέρθηκε παραπάνω καθώς και από τις οριακές συνθήκες που υπαγορεύουν ότι οι λύσεις αυτές και οι πρώτοι παράγωγοί τους πρέπει να είναι συνεχείς συναρτήσεις στα όρια του φράγματος (Kasap 2004, Young 2012). Κατόπιν, μέσω των σταθερών αυτών, μπορεί

να προσδιοριστεί η πιθανότητα διέλευσης, δηλαδή η πιθανότητα να εκδηλωθεί το φαινόμενο σήραγγας, η οποία προκύπτει (Kasap 2004):

$$T = T_0 e^{-2aL} \quad (1.32)$$

όπου  $L$  είναι το μήκος του πηγαδιού,  $a$  όπως ορίστηκε από τον τύπο (1.31) και

$$T_0 = \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} \quad (1.33)$$

Πρακτικά από αυτές τις σχέσεις προκύπτει ότι παρ' όλο που το ηλεκτρόνιο βρίσκεται εγκλωβισμένο στο χώρο αριστερά του φράγματος, τελικά υπάρχει πιθανότητα να βρεθεί στα δεξιά του φράγματος παρά το γεγονός ότι δεν έχει αρκετή ενέργεια για να το υπερπηδήσει. Αυτό είναι το φαινόμενο σήραγγας και όπως προκύπτει από την (1.32), η πιθανότητα να εκδηλωθεί μεγαλώνει όσο μικραίνει το μήκος του φράγματος  $L$  και μάλιστα εκθετικά. Οπότε, για πολύ μικρή απόσταση μεταξύ γειτονικών αγώγιμων νανοσωματιδίων, δηλαδή μικρό πάχος ενδιάμεσης στρώσης μονωτικής μήτρας, η πιθανότητα εκδήλωσης φαινομένου σήραγγας είναι αρκετά σημαντική.

Το φαινόμενο σήραγγας είναι κβαντομηχανικό φαινόμενο και είναι διαφορετικό από την περίπτωση όπου το ηλεκτρόνιο περνάει μέσα από τη μήτρα λόγω κατάρρευσης του διηλεκτρικού υλικού εξ' αιτίας εφαρμογής πολύ υψηλής τάσης εξωτερικά. Στο φαινόμενο σήραγγας το ηλεκτρόνιο μπορεί να βρεθεί σε γειτονικό νανοσωματίδιο χωρίς να έχει περάσει διαμέσου της μήτρας μέσω κλασσικής αγωγιμότητας, όπως θα συνέβαινε αν η ενέργειά του ήταν μεγαλύτερη από το φράγμα δυναμικού,  $E > V_0$ .

Όπως ένα ηλεκτρόνιο μπορεί να βρεθεί στο γειτονικό αγώγιμο νανοσωματίδιο εγκλείσματος μέσω του φαινομένου σήραγγας, έτσι και ένα άλλο ηλεκτρόνιο από το δεύτερο νανοσωματίδιο μπορεί με τον ίδιο τρόπο να περάσει στο πρώτο, με αποτέλεσμα να υπάρχει ισορροπία και το συνολικό ρεύμα να είναι μηδέν. Αν όμως υπάρχει κάποιο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο από κάποια ηλεκτρική πηγή, τότε αυτό ενισχύει το φαινόμενο αυτό προς τη μία κατεύθυνση περισσότερο από ότι προς την άλλη. Έτσι τελικά μπορεί να υπάρξει ηλεκτρικό ρεύμα, ρεύμα σήραγγας, ακόμα και αν οι φορείς του, τα ηλεκτρόνια εν προκειμένω, δεν έχουν την απαιτούμενη ενέργεια για να υπερπηδήσουν το φράγμα δυναμικού που οφείλεται στη μονωτική μήτρα.

Το φαινόμενο σήραγγας ευθύνεται και για άλλα φαινόμενα και δεν αφορά μόνο το ηλεκτρόνιο. Για παράδειγμα μέσω φαινομένου σήραγγας κάποιο πρωτόνιο ή κάποιος πυρήνας ηλίου μπορεί να βρεθεί μέσα στον πυρήνα ενός ατόμου χωρίς να έχει αρκετή ενέργεια ώστε να υπερπηδήσει το φράγμα δυναμικού που οφείλεται



στην ηλεκτρομαγνητική απωστική δύναμη των πρωτονίων του πυρήνα. Έτσι, μέσω φαινομένου σήραγγας καταφέρνει να βρεθεί στο πεδίο δράσης της ελκτικής ισχυρής πυρηνικής δύναμης και να ενσωματωθεί στον πυρήνα μεταβάλλοντάς του τον ατομικό αριθμό. Συνήθως όμως αυτή η κατάσταση διατηρείται για μικρό χρονικό διάστημα γιατί ο πυρήνας που προκύπτει είναι ασταθής και διασπάται μέσω πυρηνικών αντιδράσεων (Young 2012).

### 1.11. Χρήση σύνθετων υλικών για αίσθηση μηχανικής καταπόνησης

Συχνά στην πράξη παρουσιάζονται περιπτώσεις όπου είναι επιθυμητή η γνώση της εντατικής κατάστασης και της δομικής ακεραιότητας ενός υλικού (Structural Health Monitoring). Αυτή η γνώση αποκτά ιδιαίτερη σημασία σε εφαρμογές όπου από την αστοχία ή μη ενός δομικού στοιχείου ή εξαρτήματος εξαρτάται η ασφάλεια, η ζωή και η σωματική ακεραιότητα ανθρώπων ή ζώων, όπως πχ. στις κατασκευές, στην αεροναυπηγική και αλλού. Ωστόσο, κάποιες φορές μπορεί να μην είναι δυνατή η χρήση ενός κλασσικού ηλεκτρικού αισθητήρα παραμόρφωσης (Strain Gauge) με μεταλλικό υμένιο λόγω κάποιων ιδιαιτεροτήτων της εφαρμογής, όπως το περιβάλλον στο οποίο καλείται να λειτουργήσει. Οπότε μπορεί να πρέπει να χρησιμοποιηθεί κάποιο εναλλακτικό υλικό ή ακόμα και το ίδιο το υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένο το υπό εξέταση δομικό στοιχείο ή εξάρτημα. Τόσο σε αυτή την εργασία όσο και στη διεθνή βιβλιογραφία εξετάζονται αρκετά νανοσύνθετα υλικά ως προς την ικανότητά τους να χρησιμοποιηθούν σαν αισθητήρες δομικής ακεραιότητας (Bokobza 2007, Nofar 2009, Rajesh 2009, Ferreira 2012, Baltopoulos 2013, Georgousis 1 2015, Aviles 2018).

Η λογική είναι είτε το υλικό να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή κάποιου αισθητήρα που επικολλάται πάνω στο υπό εξέταση δομικό στοιχείο (Strain Gauge), είτε να χρησιμοποιηθεί το ίδιο το υλικό του δομικού στοιχείου σαν αισθητήρας της εντατικής κατάστασης του εαυτού του (self-sensing) (Wang S. 1997). Ένα παράδειγμα αυτοαίσθησης (self-sensing) αναφέρεται στην εργασία των Schulte και Baron (Schulte 1989). Σε αυτήν οι συγγραφείς περιγράφουν πως θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί το σύστημα αποπαγοποίησης των αεροσκαφών για ταυτόχρονη αίσθηση της εντατικής του κατάστασής ή της δομικής κατάστασης του φτερού του αεροσκάφους. Συγκεκριμένα, στα φτερά των αεροσκαφών υπάρχουν κατάλληλες ηλεκτρικές αντιστάσεις με σκοπό να τα θερμαίνουν για να μην δημιουργηθεί πάγος σε μεγάλο υψόμετρο. Προτείνουν ότι αυτό το ηλεκτρικό κύκλωμα θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ταυτόχρονα και για μέτρηση της ωμικής του αντίστασης. Αν αυτή ξεπεράσει κάποιο προκαθορισμένο όριο, τότε θεωρείται ότι το εξάρτημα αυτό έχει αστοχήσει ή ότι το φτερό έχει ενταθεί σε μεγάλο βαθμό καθιστώντας το αναξιόπιστο. Έτσι με τη κατάλληλη ένδειξη στον πίνακα οργάνων θα μπορούσαν να ειδοποιηθούν οι πιλότοι ή και οι τεχνικοί εδάφους κατά τη συντήρηση για την ενδεχόμενη βλάβη.

Το κύριο χαρακτηριστικό που μελετάται στην παρούσα διατριβή αλλά και σε άλλες σχετικές εργασίες είναι η μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης του υλικού σε συνάρτηση με τα επίπεδα παραμόρφωσης. Αυτό είναι σημαντικό γιατί μπορεί να δώσει άμεσα αποτελέσματα, επί τόπου (in situ) (Abry 2001), και η μέθοδος είναι μη καταστροφική (Non – Destructive Testing Technique) (Kurke 2001), δηλαδή η ηλεκτρική μέτρηση δεν επηρεάζει το υλικό. Επιπλέον η ύπαρξη κάποιου εγκλείσματος στη μήτρα ενισχύει και τις μηχανικές της ιδιότητες. Πολλές φορές είναι έτσι και αλλιώς επιθυμητή η ύπαρξη κάποιου νανοεγκλείσματος για βελτίωση της μηχανικής της συμπεριφοράς, ακόμα και αν δεν είναι το κύριο μέλημα η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Από την άλλη, κάποιες φορές μπορεί να είναι ανεπιθύμητη η ύπαρξη κάποιου εγκλείσματος σε μεγάλες ποσότητες, οπότε σε αυτές τις περιπτώσεις οι τεχνικές παρασκευής νανοσύνθετων με μικρό όριο διαφυγής μπορούν να δώσουν τη λύση.

### **1.12. Σύνθετα υλικά για αίσθηση φθοράς ικανά να φέρουν μηχανικά φορτία**

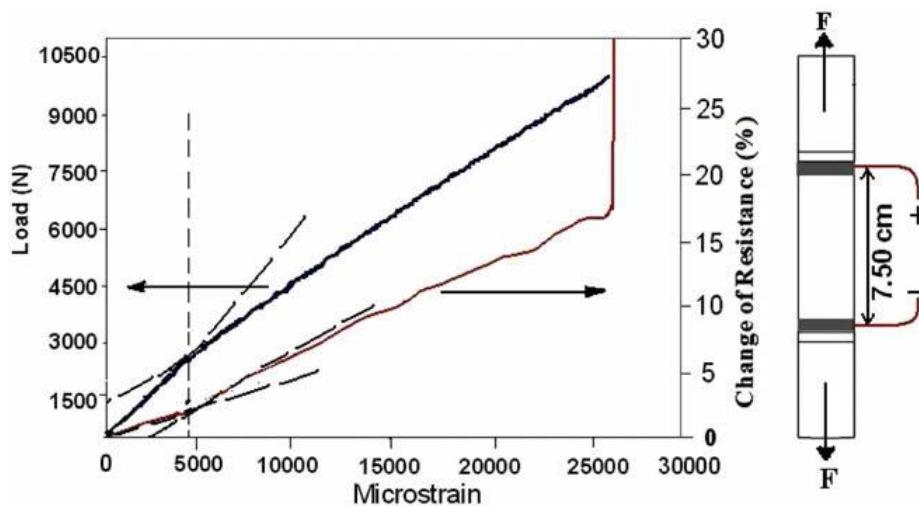
Στη διεθνή βιβλιογραφία συναντάται μία ποικιλία υλικών που προτείνονται για χρήση σε αισθητήρες φθοράς. Οι περισσότερες αναφορές αφορούν κάποιο υλικό που αποτελείται από μονωτική μήτρα, συνήθως κάποιο πολυμερές όπως πολυπροπυλένιο, PVDF κλπ., ενισχυμένο με κάποιο αγώγιμο έγκλεισμα όπως νανοσωλήνες άνθρακα (Bauhofer 2009). Όταν ένα φέρον δομικό στοιχείο μιας κατασκευής ή ενός εξαρτήματος είναι κατασκευασμένο από ένα τέτοιο υλικό για να έχει ικανότητα αυτοαίσθησης, τότε συνήθως απαιτείται το υλικό αυτό να έχει και κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες ανάλογα με την χρήση, όπως πχ. αυξημένη μηχανική αντοχή κλπ. Παρακάτω παρατίθενται ενδεικτικά μερικές ενδιαφέρουσες περιπτώσεις:

#### **1.12.1. Εποxy ή SBR με CNTs και CB**

Μία ενδιαφέρουσα παραλλαγή των παραπάνω διφασικών υλικών είναι η χρήση τριών φάσεων, δηλαδή μία μήτρα και δύο εγκλείσματα. Μία τέτοια περίπτωση είναι μήτρα από στυρένιο βουταδιένιο με έγκλεισμα νανοσωλήνες άνθρακα και αιθάλη (Bokobza 2008). Το πλεονέκτημα με αυτόν τον συνδυασμό είναι ότι οι νανοσωλήνες αλληλεπιδρούν με τα συσσωματώματα αιθάλης με αποτέλεσμα να ενεργούν σαν συνδετικός κρίκος μεταξύ τους δημιουργώντας έτσι ένα αγώγιμο δίκτυο. Αυτό μειώνει το όριο διαφυγής και γενικότερα βελτιώνει τις ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού, πράγμα πολύ σημαντικό στην κατασκευή ενός αισθητήρα γιατί βελτιώνει την απόκρισή του.

### 1.12.2. Πολυμερική μήτρα με ίνες γυαλιού και αγώγιμο έγκλεισμα

Μία άλλη περίπτωση είναι όταν υπάρχουν επίσης δύο εγκλείσματα, αλλά από αυτά μόνο το ένα είναι αγώγιμο στο ηλεκτρικό ρεύμα και συμμετέχει στον μηχανισμό αίσθησης (Gao L. 2009, Gao L. 2010, Alexoroulos 2010). Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι όταν για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του τελικού υλικού προστίθενται στο πολυμερές ίνες γυαλιού κυρίως σχηματίζοντας ελάσματα (Thostenson 2006, Fernberg 2009). Επειδή όμως αυτές είναι μονωτικές, προστίθεται και κατάλληλη ποσότητα νανοσωλήνων άνθρακα προκειμένου το τελικό υλικό να έχει την απαιτούμενη αγωγιμότητα για να χρησιμοποιηθεί ως αισθητήρας φθοράς (Nofar 2009). Παρακάτω απεικονίζεται το μηχανικό φορτίο και η σχετική μεταβολή της αντίστασης συναρτήσει της επιμήκυνσης ενός τέτοιου δείγματος:



Εικόνα 1.21. Μηχανικό φορτίο και σχετική μεταβολή της αντίστασης ως προς την επιμήκυνση δοκιμίου με ίνες γυαλιού και 1wt% νανοσωλήνες άνθρακα (Nofar 2009).

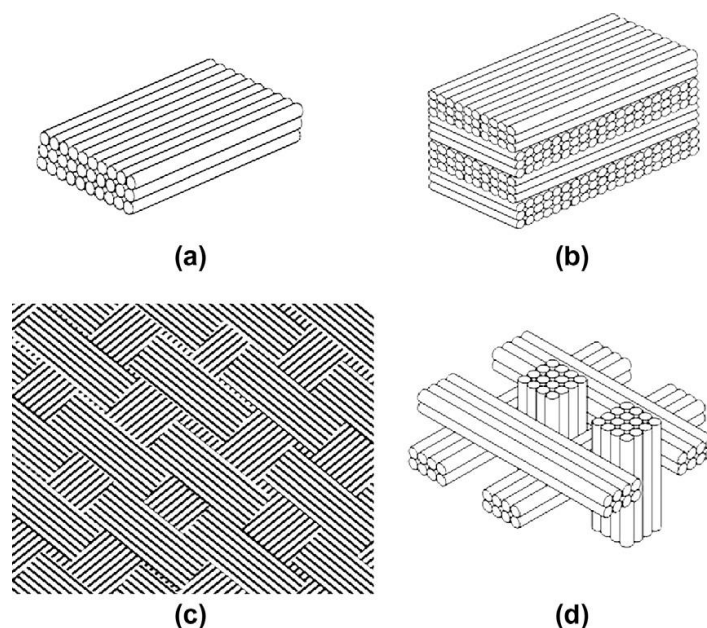
Αυτός ο συνδυασμός εγκλεισμάτων είναι κατάλληλος για περιπτώσεις όπου απαιτείται ηλεκτρική αγωγιμότητα και μηχανική ενίσχυση αλλά για κάποιον λόγο δεν είναι επιθυμητή η ύπαρξη νανοσωλήνων ή η ποσότητά τους πρέπει να κρατηθεί όσο το δυνατόν μικρότερη. Έτσι χρησιμοποιούνται οι ίνες γυαλιού σε μεγάλα ποσοστά για τη μηχανική ενίσχυση και οι νανοσωλήνες άνθρακα σε μικρές ποσότητες λίγο πάνω από το όριο διαφυγής ώστε να υπάρχει η απαιτούμενη ηλεκτρική αγωγιμότητα.

### 1.12.3. Σύνθετα υλικά με ανθρακονήματα

Μία άλλη κατηγορία υλικών είναι αυτά που περιέχουν ανθρακονήματα (CFRP). Κάποια από αυτά μπορεί να μην είναι νανοςύνθετα με την αυστηρή έννοια του όρου, αλλά απλώς σύνθετα υλικά, λόγω του ότι το έγκλεισμα μπορεί να μην έχει καμία διάσταση τάξης μεγέθους νανόμετρου ή μικρόμετρου. Τα νήματα συνήθως

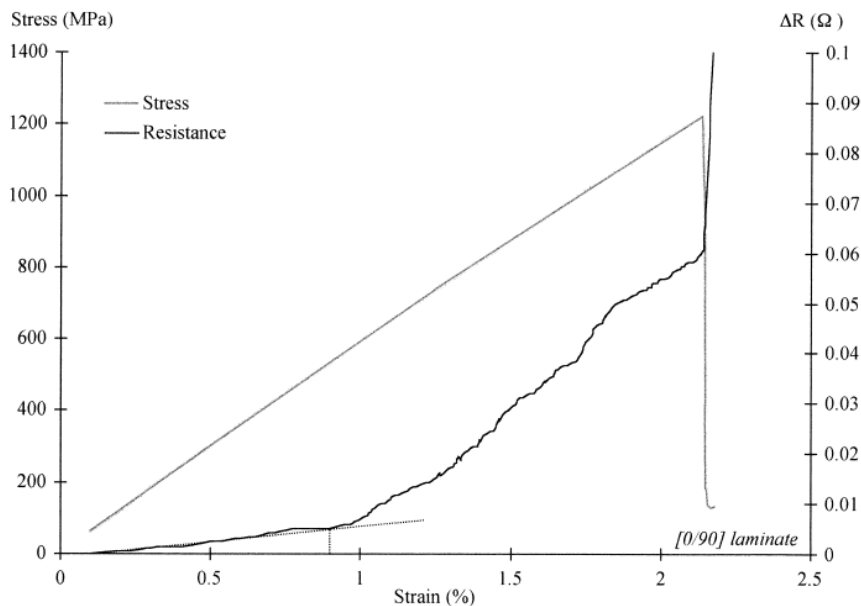
δεν είναι τυχαία διασπαρμένα μέσα στο υλικό όπως τα νανοεγκλείσματα, αλλά έχουν συγκεκριμένο προσανατολισμό. Συνήθως το υλικό διαμορφώνεται σε ελάσματα (*Vanouliotis 2011, Ρουμπής 2012*) και τα νήματα μπορεί να διατρέχουν ολόκληρο το έλασμα από τη μία άκρη στην άλλη. Ο GF συνήθως είναι σταθερός, κυρίως για μικρές παραμορφώσεις όπου δεν έχουν αρχίσει να θραύονται οι ίνες.

Αυτά τα υλικά κατά τη διεύθυνση του άξονα που είναι προσανατολισμένα τα νήματα συνήθως έχουν πολύ μικρή ηλεκτρική αντίσταση και πολύ μεγάλη μηχανική αντοχή (*Γεωργούσης 2011*). Επιπλέον μπορεί να αποτελούνται από πολλαπλά ελάσματα κατάλληλα κολλημένα ή υφασμένα μεταξύ τους το ένα μέσα στο άλλο και μάλιστα συνήθως αυτά είναι προσανατολισμένα προς διαφορετικές κατευθύνσεις το καθένα για ενίσχυση των μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων του υλικού προς περισσότερες διευθύνσεις (*Wen 2011*). Στην περίπτωση των πολλών ελασμάτων, μία μορφή αστοχίας μπορεί να είναι η μετατόπιση των ελασμάτων μεταξύ τους και όχι η θραύση των ινών. Όμως ακόμα και αυτή η περίπτωση αστοχίας μπορεί να ανιχνευτεί με την αλλαγή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του υλικού (*Abot 2010, Wen 2011*). Στην εικόνα που ακολουθεί απεικονίζονται διάφορες περιπτώσεις διάταξης των ελασμάτων αυτών:



**Εικόνα 1.22. Διάφορες διατάξεις ελασμάτων από ανθρακονήματα (*Wen 2011*):**  
**(a) μονοκατευθυντικά, (b) σε δύο κάθετες διευθύνσεις εναλλάξ,**  
**(c) δισδιάστατη πλέξη και (d) τρισδιάστατη πλέξη.**

Παρακάτω απεικονίζεται ενδεικτικά ένα γράφημα ηλεκτρικού σήματος ενός τέτοιου υλικού:

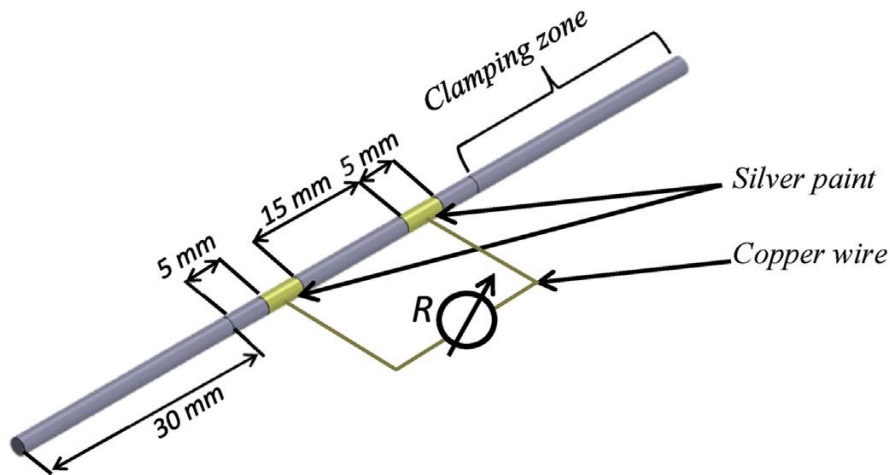


**Εικόνα 1.23.** Μηχανική τάση και μεταβολή της αντίστασης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση δοκιμίου με ελάσματα από ανθρακονήματα τοποθετημένα κάθετα μεταξύ τους όπως στην περίπτωση (b) της προηγούμενης εικόνας (Abry 2001).

Παρατηρείται απότομη αλλαγή της κλίσης της καμπύλης της μεταβολής της αντίστασης, αλλαγή του GF, τη στιγμή που θραύονται ίνες άνθρακα ή αστοχεί κάποιο έλασμα.

#### 1.12.4. Καλωδιόμορφα σύνθετα υλικά

Αυτή η κατηγορία υλικών περιλαμβάνει νανοσύνθετα υλικά που έχουν κατασκευαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να έχουν μορφή καλωδίου. Δηλαδή η μία τους διάσταση είναι πάρα πολύ μεγάλη και οι άλλες δύο πολύ μικρές. Ενδεικτικά, είναι υλικά που αποτελούνται από πολυανθρακική μήτρα με έγκλεισμα από νανოსωλήνες άνθρακα και έχουν μεγάλη αντοχή σε εφελκυσμό και καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (Quijano 2016). Η ηλεκτρική τους συμπεριφορά είναι σχετικά γραμμική για μικρές τιμές επιμήκυνσης, πράγμα που συνεπάγεται σταθερό GF. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται σχηματικά ένα τέτοιο καλωδιόμορφο δοκίμιο:



Εικόνα 1.24. Καλωδιόμορφο υλικό με δυνατότητα αίσθησης παραμόρφωσης (Quijano 2016).

### 1.13. Αισθητήρες χωρίς φέρουσες ικανότητες

Τα υλικά που εξετάστηκαν μέχρι στιγμής μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σαν φέροντα δομικά συστατικά μιας κατασκευής λόγω κατάλληλων μηχανικών ιδιοτήτων. Μια άλλη κατηγορία αισθητήρων είναι αυτοί που προορίζονται για την μέτρηση της παραμόρφωσης κάποιου άλλου δομικού στοιχείου μιας κατασκευής ή ενός εξαρτήματος χωρίς να είναι απαραίτητο ο ίδιος ο αισθητήρας να έχει τη δυνατότητα παραλαβής μεγάλων μηχανικών φορτίων. Σε αυτή τη περίπτωση μάλιστα είναι επιθυμητό να μην προβάλλει σημαντική μηχανική αντίσταση κατά την παραμόρφωσή του, ώστε να μπορεί να παρακολουθεί απρόσκοπτα τις παραμορφώσεις του υπό μέτρηση στοιχείου χωρίς να ολισθαίνει ή να αποκολλάται από αυτό. Παρακάτω αναφέρονται μερικά παραδείγματα τέτοιων περιπτώσεων:

#### 1.13.1. Αισθητήρες υπό μορφή μικρής ψηφίδας

Αυτοί συνήθως επικολλούνται πάνω στην επιφάνεια του στοιχείου, η παραμόρφωση του οποίου είναι επιθυμητό να μετρηθεί. Αυτοί έχουν μορφή μικρής ψηφίδας και η μήτρα τους μπορεί να είναι από ελαστομερές υλικό (Yasuoka 2013). Συνεπώς, έχουν τη δυνατότητα μεγάλων παραμορφώσεων χωρίς να καταστρέφονται και χωρίς να αναπτύσσουν μεγάλες μηχανικές τάσεις. Έτσι, δεν επηρεάζουν τη συμπεριφορά του υπό μέτρηση στοιχείου και επιπλέον αποφεύγεται ο κίνδυνος ολίσθησης ή αποκόλλησής τους από αυτό. Συνήθη εγκλείσματα είναι νανοσωλήνες άνθρακα ή νανοϊνες άνθρακα (Carbon Nanofibers, CNF) (Yasuoka 2013) λόγω του μικρού κατωφλίου διαφυγής του νανοϋλικού που προκύπτει. Στην παρακάτω εικόνα δείχνεται μία φωτογραφία ενός τέτοιου αισθητήρα:



Εικόνα 1.25. Φωτογραφία επικολλούμενου αισθητήρα μορφής ψηφίδας (Yasuoka 2013).

Αν έπρεπε να χρησιμοποιηθεί αιθάλη σαν έγκλεισμα, τότε θα απαιτούταν μεγαλύτερη ποσότητα αιθάλης για να είναι ηλεκτρικά αγώγιμο το νανοσύνθετο υλικό λόγω του πολύ μεγαλύτερου κατωφλίου διαφυγής. Αυτό όμως θα σήμαινε και σημαντική βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του αισθητήρα, πράγμα που θα οδηγούσε σε ανάπτυξη μεγάλων μηχανικών τάσεων σε αυτόν κατά την επιμήκυνση, κάτι που είναι ανεπιθύμητο εδώ όπως εξηγήθηκε παραπάνω. Αντιθέτως, με τη χρήση CNTs ή CNFs δεν απαιτείται μεγάλη ποσότητα εγκλείσματος για να έχουμε την επιθυμητή αγωγιμότητα, με αποτέλεσμα να μην ενισχύονται οι μηχανικές ιδιότητες του αισθητήρα σε βαθμό που θα μπορούσαν να υπονομεύσουν την ποιότητα και την αξιοπιστία του. Εδώ γίνεται αντιληπτό το πόσο σημαντικό είναι το χαμηλό κατώφλι διαφυγής των νανοσωλήνων και των νανοϊνών άνθρακα.

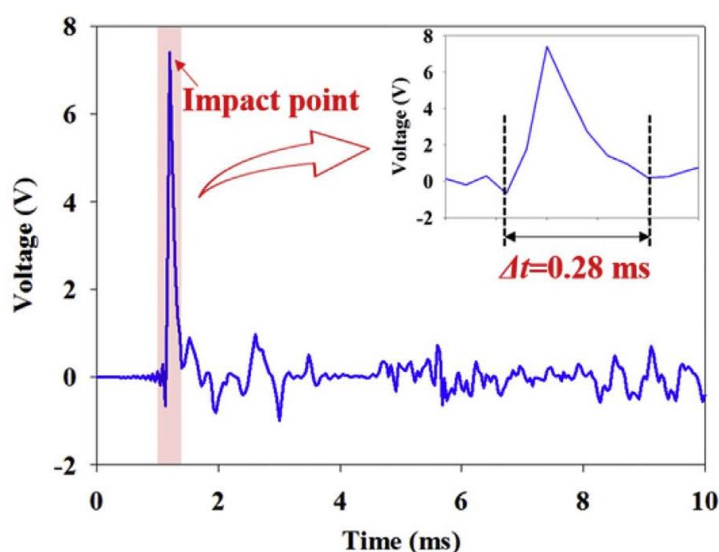
### 1.13.2. Αισθητήρες υπό μορφή λεπτού υμενίου

Μία παραλλαγή του παραπάνω είναι όταν ο αισθητήρας είναι υπό μορφή πολύ λεπτού υμενίου. Αυτός μπορεί να επικολληθεί στην επιφάνεια του υπό μέτρηση υλικού, μπορεί όμως να τοποθετηθεί και στο εσωτερικό του (Bae 2018). Σε αυτή τη περίπτωση η μήτρα του μπορεί να είναι από κάποιο θερμοπλαστικό υλικό (PVDF), καθότι λόγω πολύ μικρού πάχους δεν μπορεί να αναπτύξει αρκετά μεγάλα μηχανικά φορτία που θα δημιουργούσαν προβλήματα αξιοπιστίας. Στις εικόνες που ακολουθούν απεικονίζονται φωτογραφίες του υπό μέτρηση δείγματος, πάνω ή μέσα στο οποίο έχει επικολληθεί ή ενσωματωθεί αντίστοιχα ένας τέτοιος αισθητήρας:



Εικόνα 1.26. Θραύση δοκιμίου με αισθητήρα μορφής υμενίου (α) επικολλημένο στην επιφάνειά του και (β) ενσωματωμένο στο εσωτερικό του (Bae 2018).

Επίσης, πιεζοηλεκτρικά υλικά, όπως το PVDF ή το P(VDF-TrFE) (πολύ(βινυλιδένιο φθορίδιο τριφθορο-αιθυλένιο)), μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για αίσθηση δυναμικών μηχανικών φορτίσεων, όπως κρουστικά φορτία, και μάλιστα χωρίς την αναγκαιότητα ύπαρξης κάποιου εγκλείσματος (Bae 2018). Στην περίπτωση αυτή αξιοποιείται το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο και το μετρούμενο μέγεθος είναι η ηλεκτρική τάση που δημιουργείται στο υλικό εξ' αιτίας του την στιγμή της δυναμικής φόρτισης. Παρακάτω απεικονίζεται ένα διάγραμμα του ηλεκτρικού σήματος που παρατηρείται τη στιγμή της κρούσης:

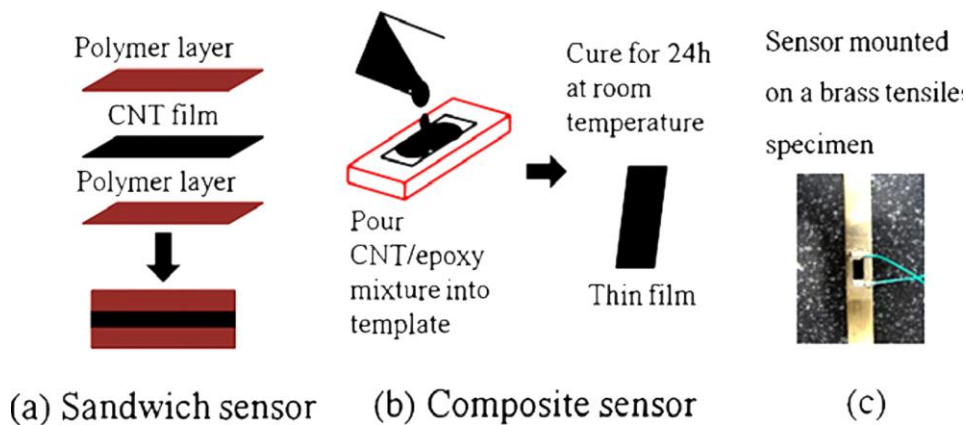


Εικόνα 1.27. Σήμα ηλεκτρικής τάσης ως προς το χρόνο από πιεζοηλεκτρικό αισθητήρα P(VDF-TrFE) ενσωματωμένο σε δοκίμιο που του επιβλήθηκε κρουστική φόρτιση (Bae 2018).

### 1.13.3. Αισθητήρας ενθυλακωμένος σε πολυμερές υλικό

Μία ενδιαφέρουσα περίπτωση είναι όταν έχουμε ένα αγώγιμο υλικό τοποθετημένο ανάμεσα σε δύο στρώσεις μονωτικού πολυμερούς, σαν «σάντουιτς». Εδώ δεν πρόκειται για σύνθετο υλικό καθότι δεν έχουμε κάποιο έγκλεισμα διάσπαρτο μέσα στη μήτρα του υλικού, αλλά τρεις διακριτές στρώσεις δύο διαφορετικών υλικών που εναλλάσσονται. Ένας τέτοιος αισθητήρας είναι κατασκευασμένος από ένα λεπτό υμένιο με νανοσωλήνες άνθρακα το οποίο βρίσκεται ανάμεσα από δύο στρώσεις εποξεικής ρητίνης. Το εσωτερικό αγώγιμο υλικό στην ουσία είναι ο αισθητήρας με τα εξωτερικά να έχουν προστατευτικό ρόλο γιατί το εσωτερικό υμένιο είναι εύθραυστο. Στη παρακάτω εικόνα περιγράφεται σχηματικά η διαδικασία κατασκευής και χρήσης του:





**Εικόνα 1.28.** (a) Δομή αισθητήρα τύπου «σάντουιτς». (b) Διαδικασία παρασκευής του. (c) Επικόλλησή του σε δοκίμιο από μπρούτζο προς εφέλκυσμό (Njuguna 2012).

Η ηλεκτρική του αντίσταση μεταβάλλεται καθώς μεταβάλλεται το μήκος του και ο μηχανισμός αγωγιμότητάς του δεν περιγράφεται από τη θεωρία της διαφυγής. Έτσι έχει γραμμική συμπεριφορά, πράγμα που τον καθιστά πιο εύχρηστο λόγω σταθερού GF. Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι ότι δεν επηρεάζεται τόσο πολύ από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος όσο οι αισθητήρες από νανοσύνθετα υλικά (Njuguna 2012).

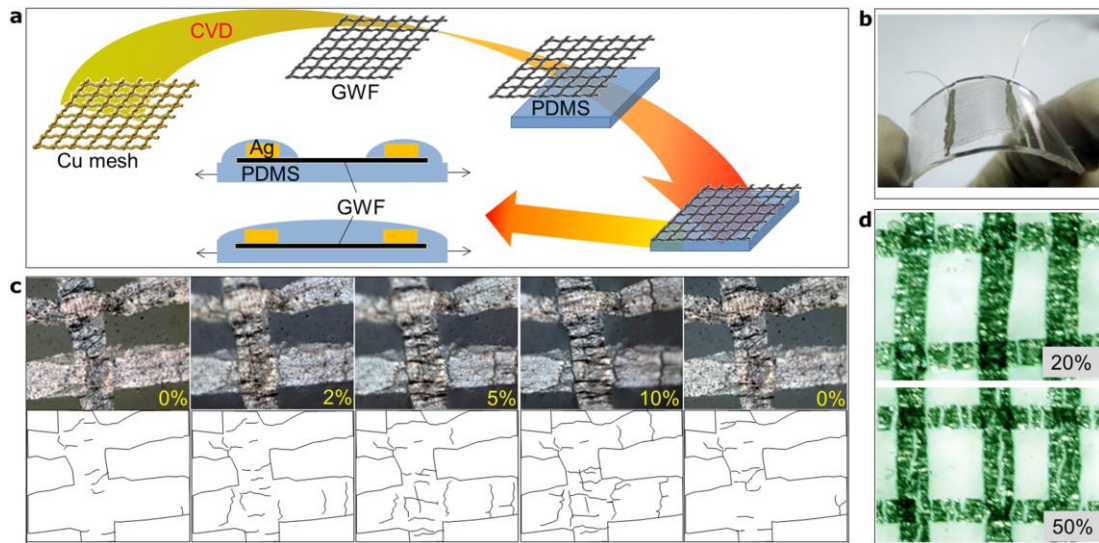
#### 1.14. Αισθητήρες από πολυμερική μήτρα και μεταλλικό έγκλεισμα

Η πιο απλή και κλασσική περίπτωση νανοσύνθετου υλικού που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αίσθηση του επιπέδου παραμόρφωσης είναι υλικό με πολυμερική μήτρα και έγκλεισμα μεταλλικά σωματίδια. Τέτοιες περιπτώσεις είναι υλικά όπως πολυπροπυλένιο με αλουμίνιο, εποξική ρητίνη με άργυρο, πολυβινυλοχλωρίδιο με χαλκό, συρένιο/ακρυλονιτρίδιο με σίδηρο και άλλα (Ruschau 1992).

Όμως, εξ' αιτίας της οξείδωσης των εγκλεισμάτων μπορεί να μειωθεί σημαντικά η αγωγιμότητα του νανοσύνθετου υλικού και οι τελικές ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες του υλικού δεν είναι προβλέψιμες και μπορεί να διαφέρουν από τις επιθυμητές. Επιπλέον, υπερβολική αύξηση του εγκλείσματος αυτών των νανοσύνθετων, τα κάνει πορώδη και μειώνει την μηχανική αντοχή χωρίς να αυξάνει σημαντικά την ηλεκτρική αγωγιμότητα. Έτσι, μία άλλη εκδοχή με πιο προβλέψιμη ηλεκτρική και μηχανική συμπεριφορά είναι η χρήση ελαστομερικής μήτρας από σιλικόνη με έγκλεισμα σωματίδια από οξείδιο του τιτανίου ( $TiO_2$ ) επιμεταλλωμένα με άργυρο προκειμένου να γίνουν αγωγίμα (Ruschau 1992).

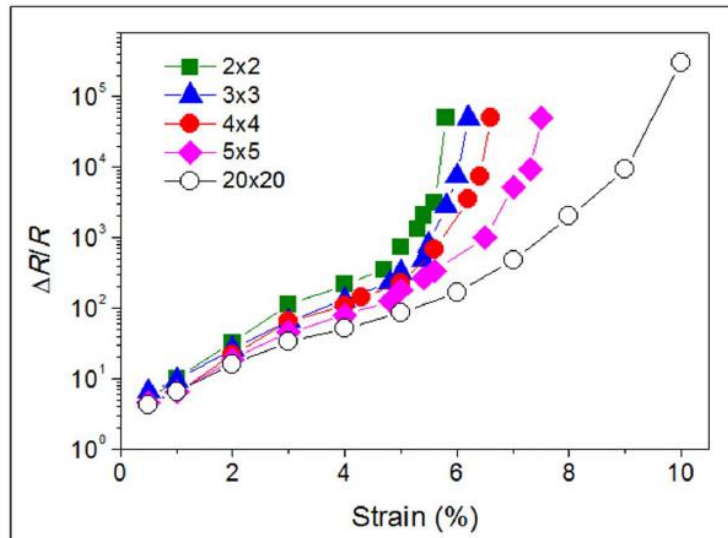
### 1.15. Το γραφένιο σε αισθητήρες φθοράς

Το γραφένιο είναι ένα υλικό με επίπεδη γεωμετρία καθότι το πάχος του είναι πάρα πολύ μικρό συγκριτικά με τις άλλες δύο διαστάσεις του, έχει μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα και μηχανική αντοχή. Λόγω της γεωμετρίας του μπορεί να χρησιμοποιηθεί τόσο στην επιφάνεια ενός πολυμερούς όσο και σαν έγκλεισμα. Σαν χρήση στην επιφάνεια κάποιου πολυμερούς συνήθως κατασκευάζεται υπό μορφή λεπτού πλέγματος τοποθετημένο πάνω σε μονωτικό υπόστρωμα από πολυμερές υλικό (Li 2012). Όλα αυτά απεικονίζονται παραστατικά στην εικόνα που ακολουθεί:



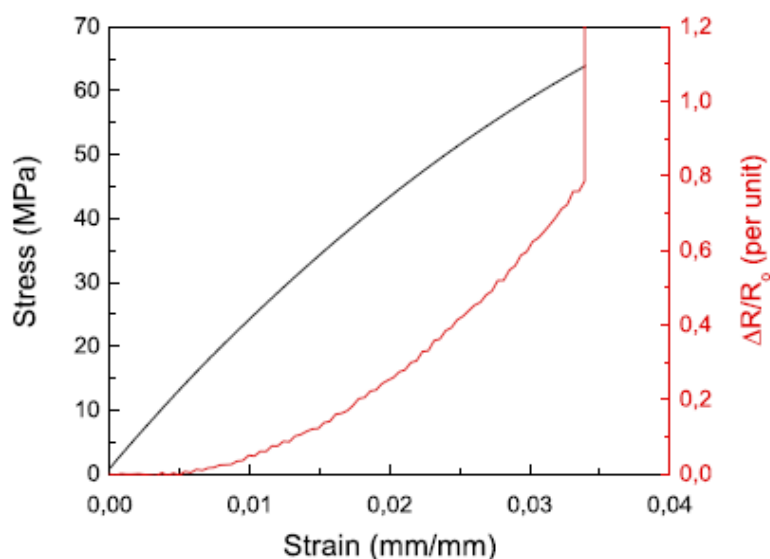
Εικόνα 1.29. (a) Τρόπος παρασκευής πλαισιόμορφου αισθητήρα γραφενίου και τοποθέτησή του πάνω ή μέσα σε υπόστρωμα PDMS. (b) Φωτογραφία του αισθητήρα. (c) Φωτογραφία και σχηματική αναπαράσταση της ρωγμάτωσής του κατά τον εφελκυσμό για ανηγμένη παραμόρφωση 0%-10%-0% και (d) 20%-50% (Li 2002).

Για μικρές παραμορφώσεις έχει γραμμική ηλεκτρική συμπεριφορά με σταθερό GF, πράγμα που τον κάνει πολύ εύχρηστο σαν αισθητήρα. Αυτό οφείλεται στο ότι ο μηχανισμός μεταβολής της αγωγιμότητας οφείλεται στην αλλαγή των διαστάσεων του πλέγματος. Όμως για μεγάλες παραμορφώσεις παύει να έχει γραμμική συμπεριφορά γιατί αρχίζουν να δημιουργούνται μικρορωγμές στο πλέγμα, με αποτέλεσμα να κόβονται αγώγιμοι δρόμοι και να παρατηρούνται μη γραμμικές μεταβολές στην ηλεκτρική αντίσταση. Στο παρακάτω διάγραμμα αποτυπώνεται αυτή η συμπεριφορά:



Εικόνα 1.30. Σχετική μεταβολή της αντίστασης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση αισθητήρα πλέγματος γραφενίου διαφόρων μεγεθών πλέγματος κατά τον εφελκυσμό (Li 2002).

Το γραφένιο ως έγκλεισμα μέσα σε πολυμερική μήτρα, όπως πχ. κάποια πολυολεφίνη, μπορεί να δώσει σημαντικές ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες στο νανοσύνθετο. Μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες της μήτρας, κυρίως το μέτρο ελαστικότητας του Young, αλλά σε μικρές ποσότητες ενδεχομένως και να τις χειροτερέψει ελαφρώς (Tripathi 2017). Λόγω της επίπεδης γεωμετρίας του γραφενίου, το νανοσύνθετο υλικό που προκύπτει έχει αρκετά μικρό κατώφλι διαφυγής λόγω περισσότερων σημείων επαφής των επίπεδων ψηφίδων του εγκλείσματος μεταξύ τους (Liu H. 2016). Εδώ η ηλεκτρική του συμπεριφορά δεν είναι γραμμική όπως ήταν στην περίπτωση της επιφανειακής τοποθέτησης (Morange 2018). Αυτή απεικονίζεται στο παρακάτω γράφημα:



**Εικόνα 1.31.** Μηχανική τάση και σχετική μεταβολή της αντίστασης συναρτήσει της ανηγμένης παραμόρφωσης για δοκίμιο από εποξική ρητίνη με ίνες γυαλιού και γραφένιο (Moriche 2018).

Λόγω των πολύ καλών μηχανικών ιδιοτήτων του, μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν έγκλεισμα και στην κατασκευή αισθητήρων με μορφή καλωδίου. Συνδυασμός γραφενίου και ελαστομερικής μήτρας, όπως πχ. πολύ(στυρένιο βουταδιένιο στυρένιο) (SBS), για ικανότητα μεγάλων επιμηκύνσεων μπορεί να δώσει αισθητήρες επιμήκυνσης με μεγάλο εύρος εφαρμογών (Wang X. 2018).

Τέλος μία ενδιαφέρουσα εφαρμογή είναι η χρήση του στην ενεργοποίηση νανοσωλήνων άνθρακα (functionalization of carbon nanotubes). Η ενεργοποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα είναι μία χημική κατεργασία στην οποία υποβάλλονται προκειμένου να έχουν καλύτερη συνάφεια με την πολυμερική αλυσίδα της μήτρας με θετικό αντίκτυπο στη βελτίωση των μηχανικών της ιδιοτήτων. Συνήθως προστίθενται κατάλληλες χημικές ενώσεις στην εξωτερική τους πλευρά, οι οποίες μπορούν να δημιουργήσουν ισχυρούς δεσμούς με τη μήτρα αυξάνοντας έτσι τη συνάφεια μήτρας και εγκλείσματος. Όμως, συνήθως μειώνεται κατά πολύ η ηλεκτρική αγωγιμότητα και το νανοσύνθετο που προκύπτει έχει αρκετά μεγαλύτερο κατώφλι διαφυγής από ότι αν δεν είχε ενεργοποιηθεί το έγκλεισμα. Αν το γραφένιο χρησιμοποιηθεί για την ενεργοποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα, βελτιώνει την συνάφειά τους με την μήτρα λόγω της γεωμετρίας του. Όμως επειδή είναι αγωγίμο δεν χειροτερεύει την ηλεκτρική αγωγιμότητα, αντιθέτως προσδίδει καλύτερες ηλεκτρικές ιδιότητες στο τελικό νανοσύνθετο υλικό (Eswaraiah 2013).

### 1.16. Άλλα σύνθετα υλικά με δυνατότητες αίσθησης παραμόρφωσης ή φθοράς

Στην διεθνή βιβλιογραφία υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός σύνθετων υλικών με δυνατότητες αίσθησης φθοράς ή επιπέδων παραμόρφωσης, τα οποία είτε είναι καινούρια είτε πρόκειται για παραλλαγή ήδη υπαρχόντων υλικών. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση του σκυροδέματος, το οποίο αποτελείται από τσιμέντο, αδρανή και κατάλληλες προσμείξεις. Στις κατασκευές το σκυρόδεμα χρησιμοποιείται κατά κόρον κυρίως για τον φέροντα οργανισμό των κτιρίων. Θα ήταν πολύ ενδιαφέρον να μπορεί να παρακολουθεί κανείς τη κατάσταση που βρίσκεται μία κατασκευή όσον αφορά την δομική της ακεραιότητα και τα επίπεδα μηχανικής φόρτισής της κυρίως κατά τη διάρκεια ακραίων φορτίσεων, όπως πχ. σεισμός, μεγάλο ύψος χιονόπτωσης σε μία στέγη κλπ.

Το σκυρόδεμα έχει πολύ μικρότερη αντοχή σε εφελκυσμό από ότι σε θλίψη. Γι' αυτό το λόγο στην πλειοψηφία των κατασκευών από σκυρόδεμα απαιτείται η όπλισή του συνήθως με δομικό χάλυβα πρωτευόντως για να παραλάβει τα εφελκυστικά φορτία αλλά και για άλλους δευτερεύοντες λόγους. Έτσι στην βιβλιογραφία εξετάζεται το ενδεχόμενο χρήσης νανοσωλήνων άνθρακα, ανθρακονημάτων, μεταλλικών νημάτων ή άλλων υλικών τόσο για μερική ή ολική αντικατάσταση του χάλυβα όσο και για αίσθηση παραμόρφωσης ή φθοράς του δομικού στοιχείου με μέτρηση της ηλεκτρικής του αγωγιμότητας (*Han 2015, Kim 2018*). Όμως, το σκυρόδεμα και το τσιμέντο είναι αγώγιμα στο ηλεκτρικό ρεύμα κυρίως γιατί απορροφούν υγρασία από το περιβάλλον, ειδικά όταν είναι σε νεαρή ηλικία, πράγμα που τα διαφοροποιεί από τα υλικά που έχουν αναφερθεί μέχρι στιγμής. Ως αποτέλεσμα επηρεάζεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα από τις καιρικές συνθήκες και γίνεται ακόμα πιο δύσκολη η βαθμονόμηση και χρήση ενός τέτοιου αισθητήρα. Αυτό το γεγονός προσθέτει βαθμούς πολυπλοκότητας στην όλη διαδικασία αλλά τα οφέλη είναι περισσότερα.



# Κεφάλαιο 2

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

## Πειραματικές Μετρήσεις

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ







## Κεφάλαιο 2.

### Πειραματικές Μετρήσεις

#### 2.1. Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται οι πειραματικές μέθοδοι μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Αρχικά παρουσιάζεται το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), κατόπιν η διηλεκτρική φασματοσκοπία εναλλασσόμενου πεδίου (DRS) ακολουθούμενη από τον τρόπο υπολογισμού του ορίου διαφυγής και μετά η δυναμική μηχανική ανάλυση (DMA). Τέλος παρουσιάζεται η μέθοδος των μετρήσεων δομικής ακεραιότητας που αποτελεί και το κυρίως μέρος των πειραματικών μετρήσεων αυτής της εργασίας.

#### 2.2. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) είναι ένα μικροσκόπιο που αντί για φως χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έχει ένα θάλαμο κενού όπου τοποθετείται το δείγμα. Έχει ένα ηλεκτρονικό πυροβόλο που επιταχύνει ηλεκτρόνια σε ενέργειες της τάξης των 1-30keV δημιουργώντας μία δέσμη ηλεκτρονίων. Η δέσμη αυτή αρχικά περνάει από ένα σύστημα μαγνητικών φακών προκειμένου να εστιαστεί στο δείγμα. Επίσης με κατάλληλα πηνία σάρωσης η δέσμη εκτρέπεται κατάλληλα ώστε να σαρώνει την επιθυμητή περιοχή του δείγματος. Μέσα στο θάλαμο υπάρχουν κατάλληλοι ανιχνευτές που ανιχνεύουν ακτίνες X, ηλεκτρόνια που έχουν αλληλεπιδράσει με το δείγμα κλπ. Ανιχνεύοντας τα σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια που προέρχονται από το κάθε σημείο που στοχεύει η δέσμη μπορούν να δημιουργηθούν ψηφιακά μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή οι φωτογραφίες της περιοχής που σαρώθηκε. Όταν το δείγμα είναι μονωτικό στο ρεύμα, μπορεί να συγκεντρωθούν ηλεκτρικά φορτία στην επιφάνειά του απομακρύνοντας τα ηλεκτρόνια μειώνοντας την ποιότητα της εικόνας. Γι' αυτό συνήθως στα μη αγώγιμα υλικά γίνεται εναπόθεση λεπτής στρώσης χρυσού ώστε να γίνει η επιφάνειά τους αγώγιμη στο ρεύμα για να απομακρύνονται αυτά τα ηλεκτρικά φορτία που δημιουργούν το πρόβλημα.

Δύο είδη ηλεκτρονίων μπορούν να ανιχνευτούν, τα οπισθοσκεδαζόμενα ή ελαστικά σκεδαζόμενα και τα δευτερογενή. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι αυτά που σκεδάζονται από το δείγμα χωρίς να χάσουν ενέργεια και

προέρχονται κυρίως από επιφανειακές στρώσεις δίνοντας πληροφορία κυρίως για το ατομικό βάρος του υλικού, καθότι όσο πιο πολλά πρωτόνια έχει ο πυρήνας τόσο περισσότερα είναι και τα ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια έχουν πολύ μικρότερη ενέργεια από τα πρωτογενή και προέρχονται κυρίως από μη ελαστικές συγκρούσεις με πρωτογενή ηλεκτρόνια, δηλαδή με αυτά της δέσμης. Η εικόνα που προκύπτει μοιάζει πολύ με φωτογραφία του υλικού. Από αυτά συνήθως προκύπτουν εικόνες μεγάλου βάθους πεδίου που δίνουν πληροφορίες για το ανάγλυφο της επιφάνειας του υλικού αλλά και για τη μορφολογία στο εσωτερικό του λίγο κάτω από την επιφάνεια.

Για να παραχθεί ένα δευτερογενές ηλεκτρόνιο συγκρούεται κάποιο πρωτογενές με κάποιο ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στην εσωτερική στοιβάδα ενός ατόμου του δείγματος. Αυτό αποκτά αρκετή ενέργεια ώστε να φύγει από το άτομο και αν καταφέρει και δεν συγκρουστεί με κάποιο άλλο άτομο και φύγει από το δείγμα, τότε μπορεί να ανιχνευτεί ως δευτερογενές. Όμως το κενό που αφήνει πίσω του στο άτομο από το οποίο έφυγε, το καλύπτει κάποιο ηλεκτρόνιο εξωτερικής στοιβάδας εκπέμποντας ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Επειδή όμως είναι μεγάλη η ενέργειά της, η ακτινοβολία αυτή βρίσκεται στην περιοχή των ακτίνων Χ. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα με την ανίχνευση και ανάλυση των ακτίνων Χ που εκπέμπονται από το δείγμα να μπορεί να γίνει εκτίμηση της σύστασής του καθώς και άλλων χαρακτηριστικών του μέσω φασματοσκοπίας ακτίνων Χ.

Για αυτή την εργασία χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM Nova NanoSEM 230 της FEI που έχει την ικανότητα να παίρνει εικόνες με ανάλυση αρκετών νανομέτρων. Αυτό χρησιμοποιήθηκε για να ληφθούν εικόνες των υλικών με μεγάλη μεγέθυνση, για να μετρηθούν οι διαστάσεις των σωματιδίων του εγκλείσματος, αλλά και για να εξαχθούν συμπεράσματα για την διασπορά του εγκλείσματος μέσα στη μήτρα.

### **2.3. Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS)**

Με τη μέθοδο της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσόμενου πεδίου (Dielectric Resonance Spectroscopy, DRS) μελετιούνται οι διηλεκτρικές ιδιότητες ενός υλικού και μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για διάφορους μηχανισμούς κινητικότητας μοριακών δομών του υλικού, της πόλωσης ατόμων, ιόντων κλπ. Σε αυτή την εργασία η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της αγωγιμότητας των υλικών που μελετήθηκαν προκειμένου να υπολογιστεί το κατώφλι διαφυγής.

Για την μέτρηση αυτή ένα δοκίμιο τοποθετείται ανάμεσα σε δύο μεταλλικά κυκλικά ηλεκτρόδια. Η επιφάνεια του δοκιμίου πρέπει να είναι μεγαλύτερη από αυτή των ηλεκτροδίων ώστε όλη η επιφάνειά τους να είναι σε επαφή με αυτό.

Επιπλέον πρέπει όλη η επιφάνεια του κάθε ηλεκτροδίου να έχει καλή επαφή με το δοκίμιο και να μην υπάρχει περιοχή τους όπου να βρίσκεται στον αέρα. Η διάταξη αυτή προσομοιάζει με επίπεδο πυκνωτή όπου τα μεταλλικά ηλεκτρόδια παίζουν τον ρόλο του σπλισμού και το προς μέτρηση δοκίμιο το ρόλο του διηλεκτρικού. Όμως εδώ δεν είναι απαραίτητο το δοκίμιο να είναι μονωτικό, όπως στον πυκνωτή, αλλά μπορεί να είναι και αγώγιμο στο ηλεκτρικό ρεύμα, πράγμα σύνηθες για τα υλικά που μελετήθηκαν σε αυτή την εργασία. Έτσι με τη χρήση εναλλασσόμενης τάσης μετριέται η εμπέδηση του δοκιμίου, που είναι μιγαδικός αριθμός, ως συνάρτηση της συχνότητας του πεδίου  $f$ :

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + i \cdot Z''(\omega) \quad (2.1)$$

όπου  $\omega$  είναι η κυκλική συχνότητα,  $\omega = 2\pi f$ . Η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά δίνεται από τον τύπο:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i \cdot \varepsilon''(\omega) \quad (2.2)$$

Αυτή προκύπτει από την μετρούμενη εμπέδηση από τον τύπο (Πανδής 2009):

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega) C_0} \quad (2.3)$$

όπου  $C_0$  (Farad) είναι η χωρητικότητα του πυκνωτή χωρίς διηλεκτρικό, δηλαδή στον αέρα. Από τη διηλεκτρική σταθερά προκύπτει το πραγματικό μέρος της ειδικής αγωγιμότητας που ενδιαφέρει στην παρούσα μελέτη με τη βοήθεια του τύπου (Πανδής 2009):

$$\sigma'_{ac}(\omega) = \varepsilon''(\omega) \omega \varepsilon_0 \quad (2.4)$$

όπου  $\varepsilon_0$  είναι η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού και προκύπτει από τις εξισώσεις του Maxwell για τον ηλεκτρομαγνητισμό ως εξής (Ohanian 1991):

$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \Leftrightarrow \varepsilon_0 = \frac{1}{\mu_0 \cdot c^2} \quad (2.5)$$

όπου  $c$  είναι η ταχύτητα του φωτός στο κενό και  $\mu_0$  είναι η μαγνητική διαπερατότητα του κενού που ισούται εξ' ορισμού με:

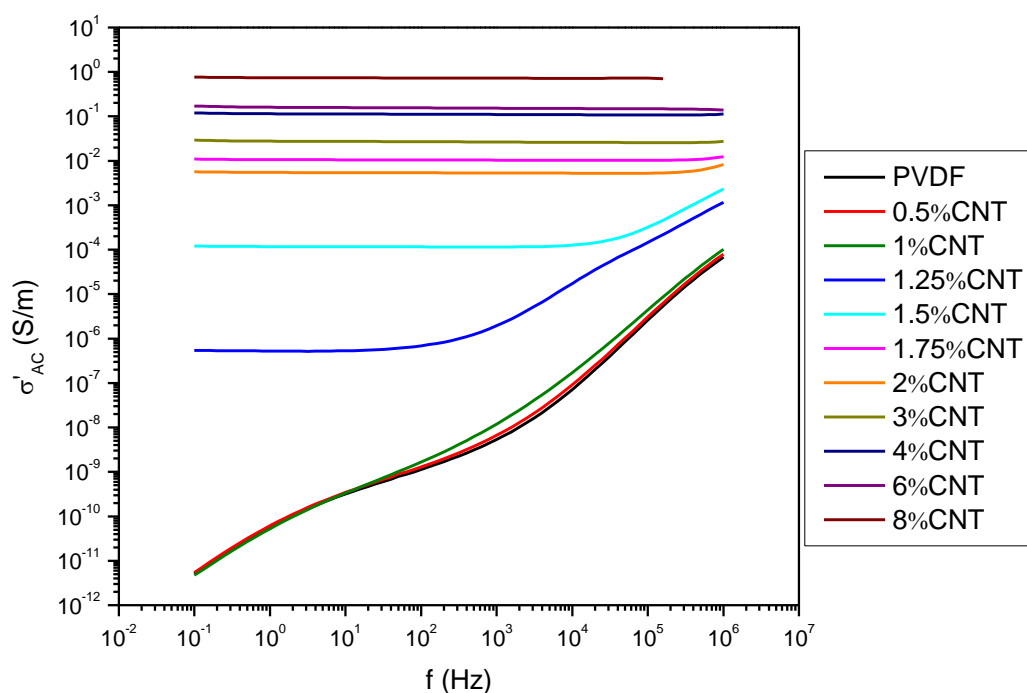
$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}}{\text{A}^2 \cdot \text{s}^2} = 4\pi \times 10^{-7} \frac{\text{Henry}}{\text{m}} = 12.566 \times 10^{-7} \frac{\text{H}}{\text{m}} \quad (2.6)$$

Οπότε με την ταχύτητα του φωτός στο κενό ίση με  $c = 299,792,458 \text{ m/s} \approx 3 \times 10^8 \text{ m/s}$  προκύπτει τελικά ότι:

$$\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \frac{\text{A}^2 \cdot \text{s}^4}{\text{kg} \cdot \text{m}^3} = 8.854 \times 10^{-12} \frac{\text{Farad}}{\text{m}} = 8.854 \times 10^{-12} \frac{\text{F}}{\text{m}} \quad (2.7)$$

Έτσι από τις μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας προκύπτει η αγωγιμότητα του κάθε δοκιμίου σε συνάρτηση της συχνότητας του εναλλασσόμενου πεδίου. Για αυτή την εργασία χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Novocontrol Alpha Analyzer και μετρήθηκε ένα εύρος συχνοτήτων από 0.1Hz μέχρι 10<sup>6</sup>Hz.

Τα αποτελέσματα της ειδικής αγωγιμότητας σε θερμοκρασία δωματίου για όλα τα δοκίμια ως προς τη συχνότητα του ρεύματος παρουσιάζονται σε λογαριθμική κλίμακα και στους δύο άξονες. Στα μονωτικά δοκίμια, δηλαδή σε αυτά με περιεκτικότητες εγκλείσματος κάτω από το κατώφλι διαφυγής, η αγωγιμότητα τείνει σε πολύ μικρές τιμές, πρακτικά στο μηδέν, καθώς μειώνεται η συχνότητα. Σε συνέπεια η καμπύλη είναι σχεδόν ευθεία με σταθερή κλίση. Αντίθετα στα αγώγιμα υλικά, αυτά που είναι πάνω από το κατώφλι διαφυγής, καθώς μειώνεται η συχνότητα, η καμπύλη βρίσκεται ψηλότερα και είναι πτωτική μέχρι ένα σημείο. Από κάποια συχνότητα και για μικρότερες η καμπύλη πρακτικά σταθεροποιείται, οπότε λέμε ότι πρόκειται για το πλατό αγωγιμότητας. Αυτή είναι και η τιμή της ειδικής αγωγιμότητας συνεχούς ρεύματος  $\sigma_{DC}$  του δοκιμίου που ενδιαφέρει για αυτή την εργασία. Παρακάτω απεικονίζεται ενδεικτικά ένα τέτοιο γράφημα για δοκίμια από PVDF με CNTs:



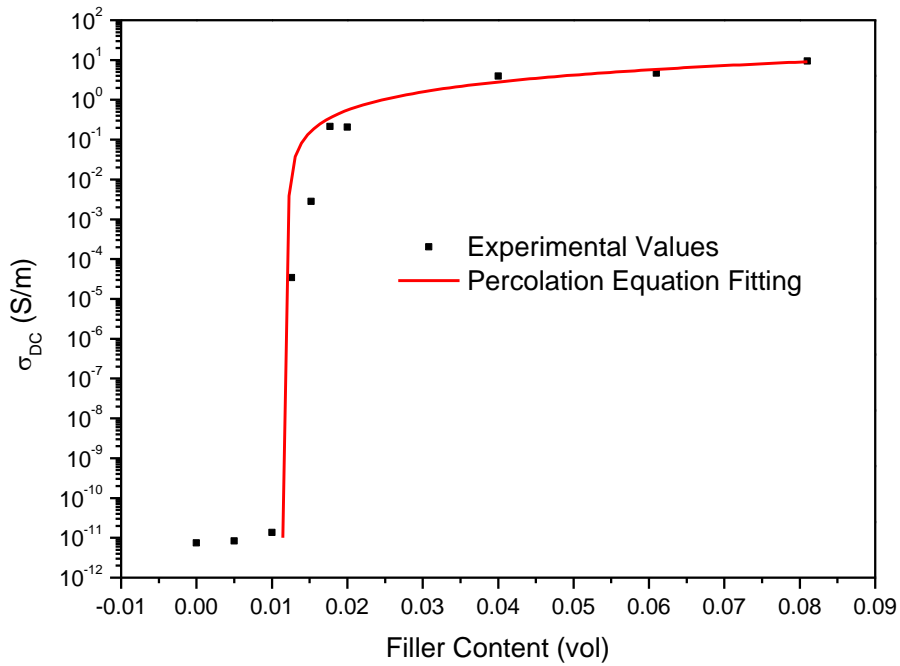
Εικόνα 2.1. Αποτελέσματα μετρήσεων DRS σε δοκίμια από PVDF με CNTs (Georgousis 1 2015).

Παρατηρείται ότι για περιεκτικότητα σε έγκλεισμα κάτω του ορίου διαφυγής η καμπύλη αγωγιμότητας τείνει στο 0 καθώς μειώνεται η συχνότητα, ενώ δεν παρουσιάζει πλατό αγωγιμότητας. Καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε έγκλεισμα σε τιμές μεγαλύτερες του ορίου διαφυγής παρατηρείται ότι σταδιακά δημιουργείται πλατό στις καμπύλες για μικρές συχνότητες, το οποίο σταδιακά μετατοπίζεται προς τα πάνω, δηλαδή οι τιμές της ειδικής αγωγιμότητας αυξάνονται. Από εδώ προκύπτει ότι το κατώφλι διαφυγής είναι μεταξύ 1 και 1.25wt% γιατί η καμπύλη για το δοκίμιο με 1% νανοσωλήνες άνθρακα δεν παρουσιάζει πλατό αγωγιμότητας, ενώ η καμπύλη για ποσοστό 1.25% έχει πλατό. Επιπλέον καθώς αυξάνεται η ποσότητα εγκλείσματος παρατηρείται ότι το πλατό αυτό εκτείνεται ολοένα και σε μεγαλύτερο εύρος συχνοτήτων. Ωστόσο, καθώς αυξάνεται το έγκλεισμα σε πολύ μεγαλύτερες τιμές από το κατώφλι διαφυγής, η αύξηση στην αγωγιμότητα είναι μικρή και τείνει να σταθεροποιηθεί.

Κατόπιν οι τιμές αυτές της  $\sigma_{DC}$  τοποθετούνται σε διάγραμμα ειδικής αγωγιμότητας σε λογαριθμική κλίμακα συναρτήσει της κατ' όγκο περιεκτικότητας σε έγκλεισμα προκειμένου να προκύψει το κατώφλι διαφυγής με προσαρμογή στην εξίσωση (1.19) που παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Όσον αφορά τα μονωτικά δοκίμια, για αυτή την ανάλυση σαν τιμή ειδικής αγωγιμότητας συνεχούς ρεύματος λαμβάνεται η τιμή της ειδικής αγωγιμότητας εναλλασσόμενου ρεύματος καθώς η συχνότητα τείνει στο 0. Δηλαδή έχουμε:

$$\sigma_{DC} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma'_{AC}(\omega) \quad (2.8)$$

Πρακτικά για όλες τις περιεκτικότητες σε έγκλεισμα καθώς και για τη μήτρα λαμβάνεται σαν  $\sigma_{DC}$  η τιμή της ειδικής αγωγιμότητας που αντιστοιχεί στη μικρότερη συχνότητα που μετρήθηκε. Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται η καμπύλη που προκύπτει από τη προσαρμογή αυτή και αφορά τα παραπάνω δοκίμια:



Εικόνα 2.2. Προσαρμογή της καμπύλης από τη θεωρία διαφυγής σε πειραματικά δεδομένα.

Από εδώ μπορούμε με μεγαλύτερη ακρίβεια να υπολογίσουμε το κατώφλι διαφυγής καθώς και άλλες παραμέτρους. Οι παράμετροι που προκύπτουν για το συγκεκριμένο υλικό είναι  $A=185 \text{ S/m}$ ,  $t=1.29$  και κατώφλι διαφυγής  $\rho_c=0.0121$ , δηλαδή 1.21vol%.

#### 2.4. Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMA)

Με τη μέθοδο της Δυναμικής Μηχανικής Ανάλυσης (Dynamic Mechanical Analysis, DMA) το προς μέτρηση δοκίμιο υποβάλλεται σε δυναμική μηχανική φόρτιση περιοδικά μεταβαλλόμενη. Έστω ότι η εφαρμοζόμενη ανηγμένη παραμόρφωση  $\varepsilon(t)$  είναι ημιτονοειδής της μορφής:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin \omega t \quad (2.9)$$

όπου  $\varepsilon_0$  είναι το πλάτος και  $\omega$  η κυκλική συχνότητα, τότε η μηχανική τάση  $\sigma(t)$  θα έχει πλάτος  $\sigma_0$  και θα προηγείται της ανηγμένης παραμόρφωσης κατά μία γωνία  $\delta$ , δηλαδή θα είναι της μορφής:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2.10)$$

Ορίζεται το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης, Storage Modulus, ως:

$$E'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (2.11)$$

Το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης είναι ένα μέτρο της ενέργειας παραμόρφωσης που αποθηκεύεται στο υλικό κατά τη φόρτιση και ανακτάται κατά την αποφόρτιση του υλικού και μπορεί να θεωρηθεί ως ένα μέτρο της δυναμικής δυσκαμψίας του υλικού. Ομοίως, ορίζεται το δυναμικό μέτρο απωλειών, Loss Modulus, ως:

$$E''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (2.12)$$

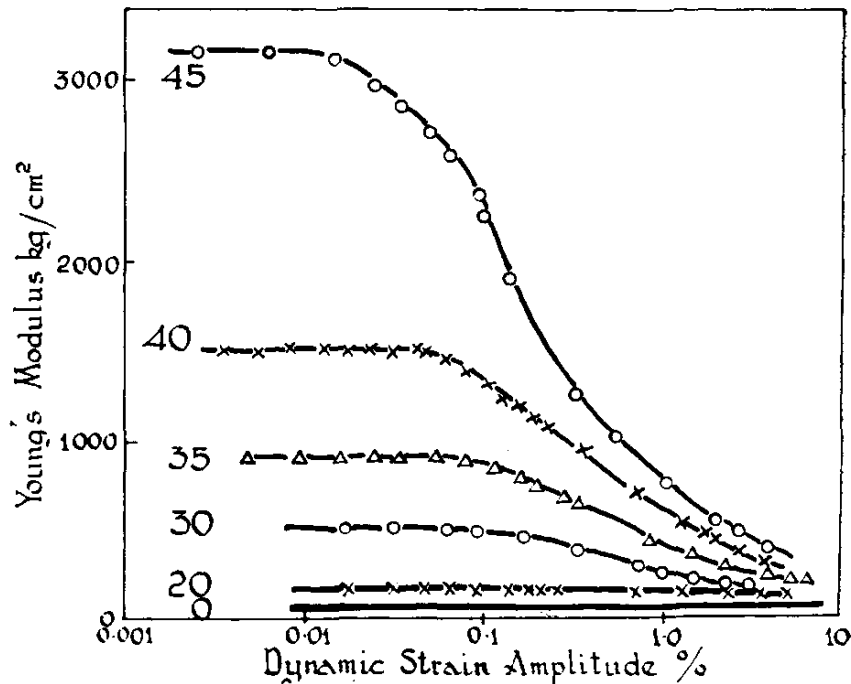
Το δυναμικό μέτρο απωλειών συνδέεται με την απώλεια ενέργειας με τη μορφή θερμότητας και μπορεί να θεωρηθεί ως ένα μέτρο της δυνατότητας απόσβεσης κραδασμών του υλικού. Σε μία πλήρως ελαστική περίπτωση έχουμε ότι  $\delta=0$ , ενώ σε μία πλήρως πλαστική  $\delta = \frac{\pi}{2}$ . Μπορεί να οριστεί το μιγαδικό δυναμικό μέτρο του Young ως εξής:

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + i \cdot E''(\omega) \quad (2.13)$$

Η εφαπτομένη της γωνίας  $\delta$ ,  $\tan \delta$ , ή αλλιώς ο λόγος του δυναμικού μέτρου απωλειών προς το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης ονομάζεται συντελεστής ή εφαπτομένη απωλειών (loss factor) γιατί αποτελεί ένα μέτρο της απόσβεσης κατά τη διάρκεια μιας περιόδου της ταλάντωσης:

$$\text{Loss Factor} = \tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} \quad (2.14)$$

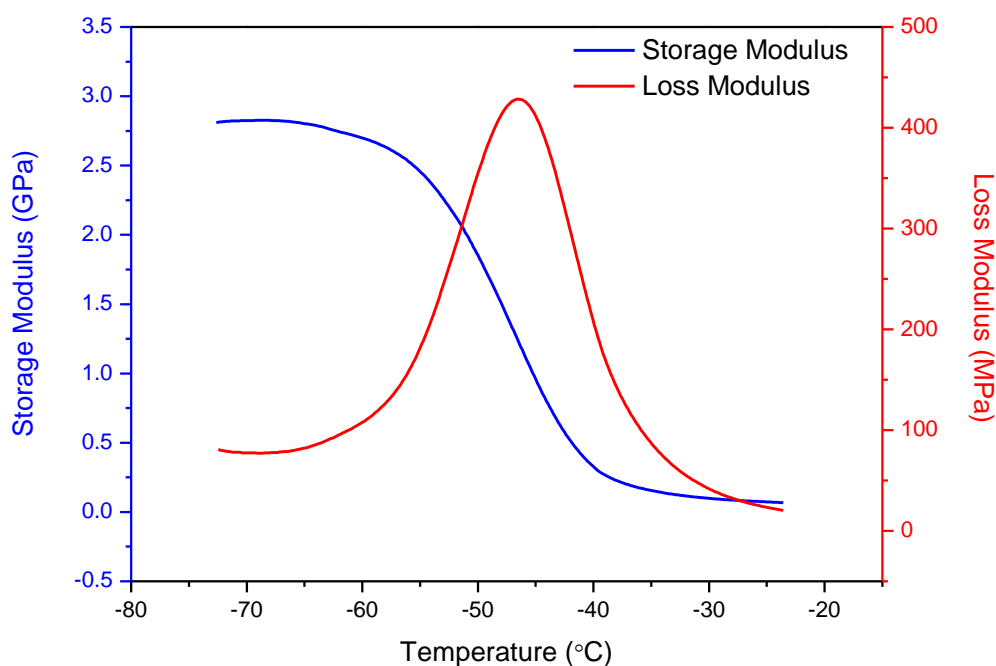
Τα μέτρα αποθήκευσης και απωλειών μπορούν να μετρηθούν για διαφορετικά πλάτη ανηγμένης παραμόρφωσης  $\varepsilon_0$  και να μελετηθεί πως το πλάτος αυτό τα επηρεάζει. Έτσι μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για το πώς αλληλεπιδρά το έγκλεισμα με τη μήτρα αλλά και πως αλληλεπιδρούν τα νανοσωματίδια του εγκλείσματος μεταξύ τους καθότι σε μεγάλες επιμηκύνσεις απομακρύνονται και το νανოსύνθετο αλλάζει μηχανική συμπεριφορά (*Dean 1984*). Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα από μία τέτοια μέτρηση σε θερμοκρασία δωματίου σε δοκίμια από φυσικό καουτσούκ (NR) με αιθάλη:



Εικόνα 2.3. Μετρήσεις DMA σε δοκίμια από φυσικό λάστιχο (NR) με διάφορες περιεκτικότητες σε αιθάλη και για διαφορετικά πλάτη ταλάντωσης (Payne 1962).

Μία άλλη σημαντική μέτρηση αφορά τη μελέτη των παραπάνω μέτρων αποθήκευσης και απωλειών σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Έτσι, μπορεί να μελετηθεί ένα υλικό σε ένα εύρος θερμοκρασιών από μικρότερες από το σημείο υαλώδους μετάβασης μέχρι μεγαλύτερες από αυτό και να μελετηθεί η συμπεριφορά του κατά την υαλώδη μετάβαση. Επιπλέον μπορεί να παρατηρηθούν και άλλοι μηχανισμοί που ενδεχομένως να εμφανίζονται με τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Παρακάτω απεικονίζονται αποτελέσματα από μία τέτοια μέτρηση για τον προσδιορισμό του σημείου υαλώδους μετάβασης,  $T_g$ , δοκιμίων από SBR με 20wt% αιθάλη όπου το αποτέλεσμα προκύπτει να είναι  $T_g = -45^\circ\text{C}$ :





**Εικόνα 2.4.** Μετρήσεις DMA σε δοκίμια SBR με 20wt% CB για τον προσδιορισμό του σημείου υαλώδους μετάβασης. Βρέθηκε περίπου  $T_g = -45^\circ\text{C}$ .

Γύρω από το σημείο υαλώδους μετάβασης παρατηρείται απότομη πτώση του μέτρου αποθήκευσης καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Επίσης παρατηρείται μεγάλη αύξηση του μέτρου απωλειών σε θερμοκρασίες λίγο μικρότερες της  $T_g$  και κατόπιν απότομη πτώση μετά έχοντας μέγιστη τιμή στην θερμοκρασία αυτή. Έτσι μπορεί πολύ εύκολα να υπολογιστεί η  $T_g$  ενός υλικού.

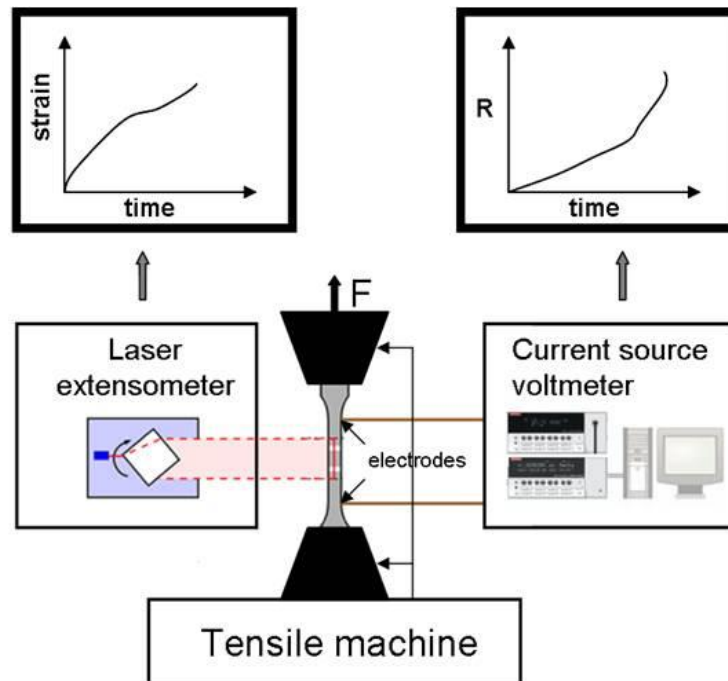
Σε αυτή την εργασία πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις DMA σε μονοαξονικό εφελκυσμό για τον προσδιορισμό του σημείου υαλώδους μετάβασης των υλικών που μελετήθηκαν, αλλά και για την μελέτη του φαινομένου Payne που θα αναλυθεί στο τέταρτο κεφάλαιο. Η συσκευή DMA στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις είναι της TA (Thermal Analysis) μοντέλο Q800.

## 2.5. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας (Structural Health Monitoring)

Το κύριο κομμάτι αυτής της εργασίας αφορά τη μέτρηση της μηχανικής τάσης και της ανηγμένης παραμόρφωσης ταυτόχρονα με τη μέτρηση της σχετικής μεταβολής της αντίστασης των δειγμάτων. Για αυτό το λόγο το κάθε δείγμα υποβαλλόταν σε εφελκυσμό με μικρό και σταθερό ρυθμό με παράλληλη καταγραφή της μηχανικής τάσης, της σχετικής μεταβολής του μήκους του και της ωμικής του αντίστασης. Κατόπιν γινόταν υπολογισμός της σχετικής μεταβολής της αντίστασης και σχεδιάζονταν γραφήματα μηχανικής τάσης  $\sigma$  και σχετικής μεταβολής της

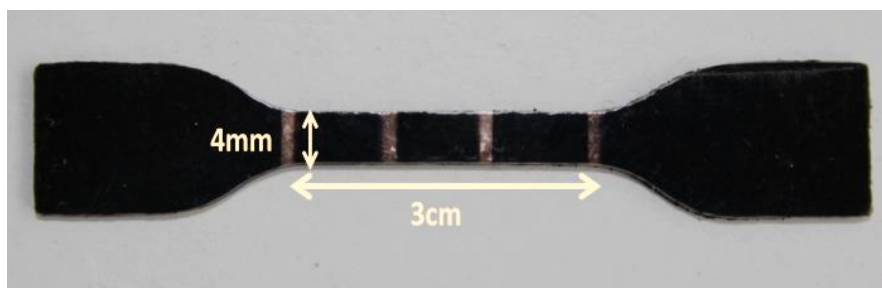
αντίστασης  $\frac{\Delta R}{R_0}$  σε κοινούς άξονες σε συνάρτηση της ανηγμένης παραμόρφωσης  $\epsilon$ .

Η πειραματική διάταξη παρουσιάζεται σχηματικά στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 2.5. Διάταξη μέτρησης δομικής ακεραιότητας δοκιμών υπό εφελκυσμό.

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν είχαν τη μορφή dog bone, που είναι συνήθης για την περίπτωση εφελκυσμού, με μήκος λαιμού 3cm και πλάτος 4mm. Το πάχος του κάθε δοκιμίου ήταν γύρω στο 1–2mm αναλόγως με το υλικό. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται ένα τέτοιο δοκίμιο:



Εικόνα 2.6. Δοκίμιο μορφής dog bone που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις εφελκυσμού.

Στις υποπαραγράφους που ακολουθούν αναλύονται τα επί μέρους βήματα αυτών των πειραματικών μετρήσεων.

### 2.5.1. Προκαταρκτικές ηλεκτρικές μετρήσεις

Πριν την διεξαγωγή των τελικών μετρήσεων υπό εφέλκυσμό γίνονταν κάποιες προκαταρκτικές μετρήσεις στο κάθε δοκίμιο. Αυτές αφορούσαν κυρίως μετρήσεις για να ελεγχθεί η ορθότητα της ηλεκτρικής συνδεσμολογίας, η καλή επαφή των ηλεκτροδίων με το δοκίμιο καθώς και για να προσδιοριστεί η ηλεκτρική αντίσταση του δοκιμίου προκειμένου να επιλεγεί η κατάλληλη τιμή ρεύματος. Η εκλογή της τιμής του ρεύματος αποτελούσε συμβιβασμό αντικρουόμενων παραγόντων και δεν έπρεπε να είναι ούτε πολύ μεγάλη ούτε πολύ μικρή. Δεν έπρεπε να είναι πολύ μικρή έτσι ώστε να μην απαιτούνται πολύ μικρές τιμές τάσης κοντά στα κατώτερα όρια του οργάνου επηρεάζοντας την αξιοπιστία της μέτρησης. Επίσης, μεγάλες τιμές ρεύματος συνήθως έχουν ως αποτέλεσμα καλύτερες ηλεκτρικές επαφές και είναι προτιμότερες.

Από την άλλη το ρεύμα δεν έπρεπε να είναι πολύ μεγάλο, ώστε καθώς αυξάνεται η αντίσταση με την επιμήκυνση να μην φτάσει το όργανο στα ανώτερα όρια της τάσης που μπορούσε να εφαρμόσει. Επιπλέον, μεγάλες τιμές ρεύματος και τάσης θα είχαν ως αποτέλεσμα θέρμανση του δοκιμίου λόγω φαινομένου Joule κυρίως σε δοκίμια με σχετικά μεγάλη αντίσταση, με αποτέλεσμα επηρεασμό του αποτελέσματος της μέτρησης λόγω σημαντικής αλλαγής της θερμοκρασίας του δοκιμίου. Από την ενασχόληση με τις μετρήσεις αυτές, προέκυψε εμπειρικά ότι για τιμές ηλεκτρικής ισχύος μεγαλύτερης του 1Watt που μετατρέπονται σε θερμότητα πάνω στα συγκεκριμένα δοκίμια με τις συγκεκριμένες διαστάσεις μπορούν να αυξήσουν αισθητά την θερμοκρασία του δοκιμίου λόγω μικρής επιφάνειας απαγωγής της θερμότητας στο περιβάλλον. Για συνεχές ρεύμα η ισχύς προκύπτει ως το γινόμενο ηλεκτρικής τάσης και έντασης του ρεύματος και με τη χρήση του νόμου του Ohm από την εξίσωση (1.17) προκύπτει:

$$P = V \cdot I \Leftrightarrow P = \frac{V^2}{R} \Leftrightarrow P = I^2 \cdot R \quad (2.15)$$

όπου  $P$  (W) η ηλεκτρική ισχύς που παρέχει η πηγή και μετατρέπεται σε θερμότητα πάνω στο δοκίμιο,  $V$  η ηλεκτρική τάση στα άκρα του,  $I$  το ρεύμα που το διαρρέει και  $R$  η ωμική αντίσταση του δοκιμίου. Έτσι, επιλεγόταν κατάλληλη τιμή σταθερού ρεύματος ώστε, με γνωστή τη μέγιστη τάση που θα μπορούσε να εφαρμόσει το όργανο, η τιμή της ισχύος να είναι μικρότερη από 1W καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης.

Ένας άλλος παράγοντας που εξεταζόταν ήταν η ωμική συμπεριφορά των δοκιμίων, δηλαδή η μη εξάρτηση της ηλεκτρικής τους αντίστασης από την τιμή του ρεύματος ή της ηλεκτρικής τάσης. Για αυτή τη δοκιμή μετριοίταν η αντίσταση για διάφορες τιμές τάσης και ρεύματος και αν προέκυπε ίδια για όλες τις περιπτώσεις, τότε το δοκίμιο είχε ωμική συμπεριφορά. Αυτό ήταν σημαντικό γιατί στο επόμενο

στάδιο όπου το κάθε δοκίμιο εφελκυόταν, υπήρχε μεταβολή της αντίστασης με την επιμήκυνση. Συνεπώς μεταβαλλόταν και η ηλεκτρική τάση που έπρεπε να εφαρμοστεί για να μείνει σταθερή η ένταση του ρεύματος ή, εναλλακτικά, αν εφαρμοζόταν σταθερή τάση, θα μεταβαλλόταν η ένταση του ρεύματος. Αν το δοκίμιο δεν είχε ωμική συμπεριφορά, δηλαδή αν η τιμή της αντίστασης ήταν συνάρτηση μεταξύ άλλων και της έντασης του ρεύματος ή και της ηλεκτρικής τάσης, τότε η μεταβολή της αντίστασης θα οφειλόταν εν μέρει στην μεταβολή του ρεύματος ή της τάσης και εν μέρει στην επιμήκυνση. Αυτό θα έκανε δυσκολότερη ως αδύνατη την μελέτη και τη μαθηματική μοντελοποίηση της επίδρασης της παραμόρφωσης στην μεταβολή της αντίστασης που ενδιέφερε για αυτή την εργασία καθώς και τη σύγκριση μεταξύ των διαφόρων υλικών που μελετήθηκαν. Βέβαια το υλικό μπορεί να εξακολουθούσε να είναι κατάλληλο να επιλεγεί για αίσθηση δομικής ακεραιότητας, αλλά στην πράξη θα ήταν δυσκολότερη η βαθμονόμησή του. Όλα τα δοκίμια που μετρήθηκαν προέκυψε ότι είχαν ωμική συμπεριφορά.

## **2.5.2. Μηχανικές μετρήσεις δοκιμών υπό εφελκυσμό**

Για τον εφελκυσμό των δοκιμών και τις μηχανικές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε μια μηχανή εφελκυσμού-θλίψης Instron 1121. Αυτή είχε την ικανότητα να καταγράφει το μηχανικό φορτίο και την επιμήκυνση των αρπαγών της ως προς το χρόνο. Όμως επειδή με αυτή τη διαδικασία καταγράφεται η επιμήκυνση όλου του δοκιμίου και όχι μόνο του σημείου ενδιαφέροντος, για την καταγραφή της ανηγμένης παραμόρφωσης χρησιμοποιήθηκε το οπτικό μηκυσιόμετρο της Fiedler Optoelektronik K-100.

Αυτό μετράει το μήκος οπτικά με χρήση laser με πολύ μεγαλύτερη ακρίβεια. Έχει την ικανότητα να μετράει την επιμήκυνση στην επιθυμητή περιοχή και όχι αναγκαστικά σε όλο το μήκος του δοκιμίου, όπως συμβαίνει με την Instron. Για αυτό το λόγο τοποθετούνται πάνω στο δοκίμιο κατάλληλες μικρές άσπρες ταινίες οριοθετώντας έτσι την περιοχή ή τις περιοχές μέτρησης μήκους. Έτσι είναι εφικτό η περιοχή μέτρησης του μήκους (Gauge Length) να μπορεί να ταυτίζεται με την περιοχή μέσα στην οποία μετριέται η ηλεκτρική αντίσταση. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η δέσμη laser του οπτικού μηκυσιόμετρου και οι άσπρες ταινίες που οριοθετούν την περιοχή μέτρησης της ανηγμένης παραμόρφωσης (gauge length):



**Εικόνα 2.7.** Η δέσμη laser του οπτικού μηκυσιόμετρου και οι λευκές ταινίες που οριοθετούν την περιοχή μέτρησης της ανηγμένης παραμόρφωσης (Gauge Length).

Κατά τη λειτουργία του μία δέσμη laser σαρώνει το δοκίμιο πολλές φορές το δευτερόλεπτο και κάθε φορά ψάχνει να βρει τις λευκές ταινίες. Όταν τις βρει υπολογίζει τη θέση τους κάθε φορά και έτσι μπορεί να υπολογίσει την απόστασή τους, άρα και το μήκος της ζητούμενης περιοχής. Έτσι μπορεί να υπολογιστεί η επιμήκυνση και να αναχθεί στο αρχικό μήκος για τον υπολογισμό του  $\epsilon$ . Ταυτόχρονα μπορεί να δέχεται και πληροφορίες από την μηχανή εφελκυσμού για τα επίπεδα του φορτίου που μετράει η κεφαλή της. Έτσι κάθε χρονική στιγμή μπορεί να υπολογίζει την μηχανική τάση  $\sigma$  και τα δεδομένα να συγχρονίζονται με την ανηγμένη παραμόρφωση ώστε να προκύπτει η καμπύλη  $\sigma$ - $\epsilon$ .

Για τις μετρήσεις που αφορούν αυτή την εργασία χρησιμοποιήθηκαν ως επί το πλείστον αυτές οι δύο διατάξεις. Όμως το οπτικό μηκυσιόμετρο έχει συγκεκριμένη μέγιστη περιοχή μήκους που μπορεί να μετρήσει. Συνεπώς, στα δοκίμια που είχαν πολύ μεγάλες παραμορφώσεις, αυτό δεν μπορούσε να χρησιμοποιηθεί και η καταγραφή μήκους γινόταν αναγκαστικά από τις αρπάγες της μηχανής εφελκυσμού. Σε αυτές τις περιπτώσεις το οπτικό μηκυσιόμετρο χρησιμοποιήθηκε παράλληλα για την καταγραφή μόνο της αρχικής επιμήκυνσης των δοκιμίων έτσι ώστε να υπολογιστεί το μέτρο ελαστικότητας του Young με μεγαλύτερη ακρίβεια.

### **2.5.3. Ηλεκτρικές μετρήσεις δοκιμίων υπό εφελκυσμό**

Για τη μέτρηση της ωμικής αντίστασης κατά τον εφελκυσμό των δοκιμίων εφαρμοζόταν σταθερό ρεύμα στα άκρα του δοκιμίου και μετριόταν η πτώση τάσης του στην επιθυμητή περιοχή. Έτσι μπορούσε με το νόμο του Ohm να υπολογιστεί η ωμική αντίσταση της αντίστοιχης περιοχής. Προκειμένου να παραμείνει το ρεύμα σταθερό καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης παρ' όλο που αλλάζει η αντίσταση, η

συσσκευή μέτρησης προσαρμόζει το επίπεδο της ηλεκτρικής τάσης που εφαρμόζει στο δοκίμιο με τέτοιο τρόπο ώστε το ρεύμα που το διαρρέει να προκύπτει σταθερό. Επίσης από τον νόμο ρευμάτων του Kirchhoff είναι γνωστό πως η ένταση του ρεύματος είναι ίδια σε όλο το δοκίμιο και επειδή δεν υπάρχουν διακλαδώσεις και όλο το κύκλωμα αποτελείται από έναν κλάδο, τότε το ρεύμα που διαρρέει τη συσκευή μέτρησης είναι ίσο με το ρεύμα που διαρρέει το δοκίμιο. Έτσι σε όποια περιοχή του δοκιμίου και να μετρηθεί η τάση, είναι γνωστή η τιμή του ρεύματος που τη διαρρέει προκειμένου να εφαρμοστεί ο νόμος του Ohm.

Ένα άλλο σημαντικό στοιχείο είναι πως επειδή η ένταση του ρεύματος είναι σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης, τότε ισχύει ότι:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0} = \frac{\frac{V - V_0}{I_0}}{\frac{V_0}{I_0}} = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{\Delta V}{V_0} \quad (2.16)$$

Όπου  $V$  είναι η ηλεκτρική τάση σε κάθε χρονική στιγμή,  $V_0$  είναι η αρχική της τιμή και  $I_0$  είναι η ένταση του ρεύματος που είναι σταθερή. Άρα η σχετική μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης ταυτίζεται με τη σχετική μεταβολή της ηλεκτρικής τάσης όταν το ρεύμα που διαρρέει το δοκίμιο είναι ίδιο για όλες τις χρονικές στιγμές που διαρκεί η μέτρηση.

Η τάση στα άκρα του δοκιμίου μπορεί να μετριέται από τα ίδια ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται για να εφαρμόζουν το ρεύμα στο δοκίμιο, δηλαδή μέτρηση με δύο καλώδια (two wire ή two probe sensing). Σ' αυτή τη περίπτωση, όμως, εκτός από την επιθυμητή αντίσταση μετράμε και την αντίσταση των ηλεκτροδίων καθώς και των επαφών, καθώς δεν μετράμε την τάση στα άκρα του δοκιμίου, αλλά στην άλλη άκρη των ηλεκτροδίων, όπου παρεμβάλλονται σε σειρά αρκετές αντιστάσεις μέχρι το δοκίμιο, όπως η αντίσταση των καλωδίων και των επαφών τους με το δοκίμιο. Έτσι, τυχόν ελαττωματική επαφή εισάγει σημαντικό σφάλμα στις μετρήσεις όπως και στη περίπτωση που η αντίσταση του δοκιμίου είναι τόσο μικρή ώστε να είναι συγκρίσιμη με αυτή των επαφών και των καλωδίων. Για παράδειγμα, έστω  $R$  η αντίσταση του δοκιμίου,  $R_0$  είναι η αρχική του αντίσταση και  $R_C$  είναι αυτή των καλωδίων και των επαφών, που είναι σε σειρά με αυτή του δοκιμίου. Τότε:

$$\left( \frac{R - R_{\text{αρχικό}}}{R_{\text{αρχικό}}} \right)_{\text{μετρούμενο}} = \frac{R + R_C - (R_0 + R_C)}{R_0 + R_C} = \frac{R - R_0}{R_0 + R_C} \neq \frac{R - R_0}{R_0} = \left( \frac{\Delta R}{R_0} \right)_{\text{πραγματικό}} \quad (2.17)$$

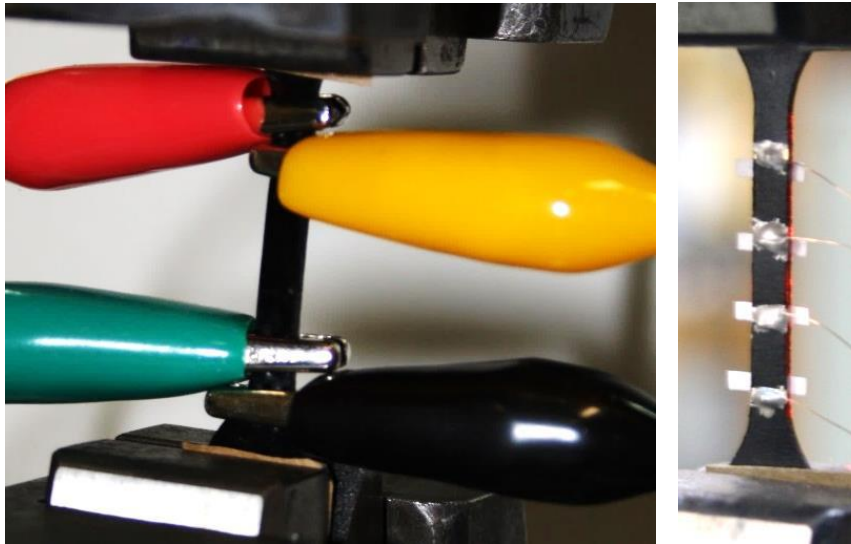
Το γράφημα μπορεί ποιοτικά να μοιάζει με το σωστό ως προς τη μονοτονία του, αλλά ποσοτικά οι τιμές του θα είναι διαφορετικές.

Αντίθετα, όταν έχουμε δύο ηλεκτρόδια για να εφαρμόζουν το ρεύμα στα άκρα του δοκιμίου και άλλα δύο για να μετράνε την τάση, δηλαδή σύνολο τέσσερα (four wire ή four probe sensing), τότε έχουμε αφαιρέσει όλες τις αντιστάσεις που υπάρχουν από την πηγή του ρεύματος μέχρι το δοκίμιο, είτε είναι τα ηλεκτρόδια είτε οι ηλεκτρικές επαφές των ηλεκτροδίων με αυτό. Αυτό συμβαίνει γιατί τα ηλεκτρόδια που μετράνε την τάση είναι συνδεδεμένα στα άκρα του δοκιμίου, ή στις επιθυμητές περιοχές του, και μετράνε την τάση μεταξύ των σημείων ενδιαφέροντος χωρίς να συμπεριλαμβάνονται οι ανεπιθύμητες πτώσεις τάσεων που προαναφέρθηκαν.

Βέβαια και το βολτόμετρο έχει ηλεκτρικές επαφές με το δοκίμιο και τα καλώδιά του έχουν αντίσταση. Όμως η εσωτερική αντίσταση του βολτομέτρου είναι τόσο πολύ μεγάλη ώστε η ένταση του ρεύματος που περνάει από μέσα του κατά τη μέτρηση είναι τόσο πολύ μικρή που δημιουργεί ελάχιστη πτώση τάσης στις επαφές και στα καλώδιά του, η οποία είναι αμελητέα. Οπότε και σε αυτή την περίπτωση εισάγεται ένα απειροελάχιστο σφάλμα μέτρησης, αλλά είναι πάρα πολύ μικρότερο σε σχέση με την προηγούμενη περίπτωση. Άρα η μέτρηση με τη χρήση τεσσάρων επαφών πλεονεκτεί σε σχέση με τη χρήση δύο και προτιμάται. Στις μετρήσεις για αυτή την εργασία προτιμήθηκε η μέθοδος με τις 4 επαφές.

Για τις ηλεκτρικές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε το μετρητικό Keithley 2400 που είχε τη δυνατότητα να λειτουργεί σαν πηγή τάσης ή ρεύματος και να μετράει τάση ή ρεύμα ή ωμική αντίσταση με χρήση δύο ή τεσσάρων επαφών. Εδώ χρησιμοποιήθηκε ως πηγή σταθερού ρεύματος με καταγραφή τάσης με χρήση της μεθόδου των 4 επαφών.

Στα δοκίμια με PVDF με νανοσωλήνες άνθρακα τα ηλεκτρόδια είχαν κολληθεί στο δοκίμιο με ηλεκτρικά αγώγιμη εποξειδική κόλλα δύο συστατικών, αφού πρώτα είχε γίνει εναπόθεση χρυσού με ιοντοβολή για καλύτερη επαφή στο σημείο που θα γινόταν η κόλληση. Στα υπόλοιπα δοκίμια οι ηλεκτρικές επαφές των ηλεκτροδίων με αυτά γίνονταν μέσω κροκοδείλων γιατί σε δοκιμές με κόλληση των καλωδίων πάνω στο δοκίμιο, αυτά ξεκολλούσαν λόγω των μεγάλων παραμορφώσεων στις οποίες δεν μπορούσε να ανταπεξέλθει η κόλλα. Επίσης, στα σημεία αγκύρωσης των δοκιμίων με τις αρπάγες της συσκευής εφελκυσμού υπήρχε γυαλόχαρτο για ηλεκτρική απομόνωση του δοκιμίου από αυτή γιατί σε αντίθετη περίπτωση έκλεινε κύκλωμα μέσω αυτής, με αποτέλεσμα εσφαλμένες μετρήσεις. Στις παρακάτω εικόνες απεικονίζονται δύο δοκίμια τοποθετημένα στη συσκευή εφελκυσμού με τα ηλεκτρόδια στο ένα συνδεδεμένα μέσω κροκοδείλων και στο άλλο κολλημένα με ηλεκτρικά αγώγιμη εποξειδική κόλλα δύο συστατικών:



(α)

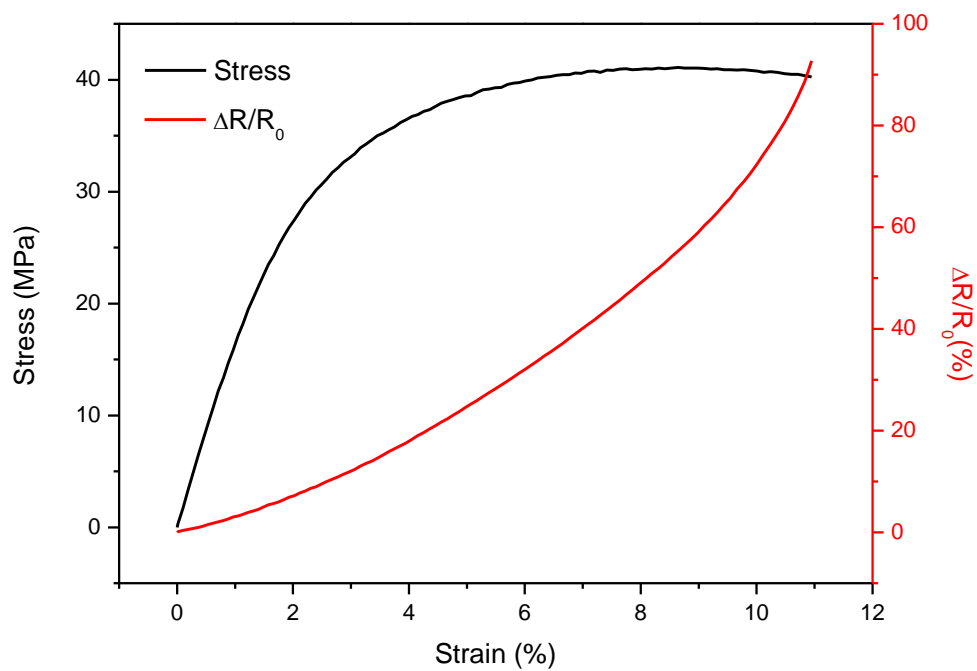
(β)

Εικόνα 2.8. Δοκίμια τοποθετημένα στην συσκευή εφέλκυσμού με τα ηλεκτρόδια (α) συνδεδεμένα με κροκόδειλους ή (β) κολλημένα με ηλεκτρικά αγώγιμη κόλλα.

#### 2.5.4. Επεξεργασία πειραματικών δεδομένων μετρήσεων δομικής ακεραιότητας

Και οι τρεις διατάξεις που προαναφέρθηκαν έχουν τη δυνατότητα να αποθηκεύουν τις τιμές των μεγεθών που μετράνε ως προς το χρόνο. Έτσι κατά την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων είναι εφικτό να συγχρονιστούν οι μηχανικές και οι ηλεκτρικές μετρήσεις και να συσχετιστούν οι τιμές των μηχανικών μεγεθών με αυτές των ηλεκτρικών που αντιστοιχούν στην ίδια χρονική στιγμή. Κατόπιν μπορεί να γίνουν διαγράμματα μηχανικής τάσης και σχετικής μεταβολής της αντίστασης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση σε κοινούς άξονες. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται ενδεικτικά ένα τέτοιο γράφημα:





Εικόνα 2.9. Ενδεικτικό διάγραμμα μηχανικής τάσης και σχετικής μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση δοκιμίου από PVDF με 4wt% CNTs και 10wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



# Κεφάλαιο 3

κεφάλαιο 3

## Αποτελέσματα

αποτελέσματα

## Μετρήσεων

μετρήσεων





## **Κεφάλαιο 3.**

### **Αποτελέσματα Μετρήσεων**

#### **3.1. Εισαγωγή**

Σε αυτό το κεφάλαιο αρχικά παρουσιάζεται ο τρόπος παρασκευής των δοκιμίων που μελετήθηκαν κατά την εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Κατόπιν παρουσιάζεται ο τρόπος φόρτισης της κάθε ομάδας υλικών και κατόπιν τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων σε αυτά τα υλικά σύμφωνα με τις μεθόδους που αναλύθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Επίσης σε κάθε ομάδα υλικών γίνεται και σχολιασμός των αποτελεσμάτων. Στο τέλος του κεφαλαίου αυτού γίνεται μία συγκριτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων κατάλληλα ομαδοποιημένα ακολουθούμενη από περιληπτικό σχολιασμό τους ανά ομάδα.

#### **3.2. Υλικά που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία**

Για αυτή την εργασία παρασκευάστηκαν δύο ομάδες υλικών, ελαστομερή και θερμοπλαστικά. Στα θερμοπλαστικά η μήτρα είναι από mLLDPE και το έγκλεισμα νανοσωλήνες άνθρακα. Στα ελαστομερή η μήτρα είναι από SBR και όσον αφορά το έγκλεισμα, παρασκευάστηκαν δύο υποομάδες υλικών. Στην πρώτη το έγκλεισμα είναι αιθάλη και στη δεύτερη νανοσωλήνες άνθρακα. Επιπλέον μελετήθηκαν και υλικά από PVDF με CNTs που είχαν παραχθεί στο πλαίσιο παλαιότερης εργασίας.

##### **3.2.1. Παρασκευή PVDF με CNTs**

Για τη παρασκευή του PVDF με νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιήθηκε PVDF υπό τη μορφή κόκκων τύπου SOLEF 1010 της Solvay Solexis S.A. Βελγίου πυκνότητας  $1.77\text{g/cm}^3$ . Οι νανοσωλήνες ήταν πολλαπλού τοιχώματος τύπου Nanocyl 7000, Βελγίου. Ήταν καθαρότητας 90%, πυκνότητας  $1.75\text{g/cm}^3$ , είχαν διάμετρο 9.5nm και μήκος 1.5μm. Τα δοκίμια παρασκευάστηκαν με τη μέθοδο ανάμειξης τήγματος σε συσκευή τύπου DSM Chlore TM 15 Ολλανδίας. Η ανάμειξή τους έγινε σε θερμοκρασία 220°C στις 50rpm για 15 λεπτά. Κατόπιν συμπιέστηκαν σε υδραυλική πρέσα για 6 λεπτά στους 190°C σε πίεση 2.4MPa για να δημιουργηθούν πλάκες ως εξής: Αρχικά 2 λεπτά χωρίς πίεση, κατόπιν δύο λεπτά με πίεση μερικών Pascal και τέλος 2 λεπτά με πίεση 2.4MPa.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι κατά βάρος περιεκτικότητες σε CNTs των δοκιμών από PVDF που παρασκευάστηκαν καθώς και η αντιστοιχία κατ' όγκο για το κάθε ένα:

PVDF με CNTs											
<b>wt%</b>	0	0.5	1	1.25	1.5	1.75	2	3	4	6	8
<b>vol%</b>	0	0.5	1	1.26	1.52	1.77	2	3	4	6.1	8.1

Πίνακας 3.1. Δοκίμια από PVDF με CNTs που παρασκευάστηκαν.

### 3.2.2. Παρασκευή mLLDPE με CNTs

Για την παρασκευή των mLLDPE με νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιήθηκε mLLDPE υπό μορφή κόκκων της Flexorack S.A., Ελλάδα, για την παρασκευή του οποίου χρησιμοποιήθηκε Μεταλλοκένιο ως καταλύτης και με πυκνότητα  $0.902\text{g/cm}^3$ . Οι νανοσωλήνες είναι πολλαπλού τοιχώματος με μέση εξωτερική και εσωτερική διάμετρο  $10\text{nm}\pm 1\text{nm}$  και  $4.5\text{nm}\pm 0.5\text{nm}$  αντίστοιχα και μέσο μήκος 3-6μm. Έχουν πυκνότητα  $2.1\text{g/cm}^3$  και είναι τύπου SMW200 της Sigma-Aldrich με περιεκτικότητα σε άνθρακα μεγαλύτερη από 98%.

Για την παρασκευή των δοκιμών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ανάμειξης τήγματος που εξηγήθηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο. Η ανάμειξη των υλικών έγινε σε αναμείκτη Brabender στους  $140^\circ\text{C}$  με ταχύτητα περιστροφής 40rpm. Κατόπιν τα δείγματα συμπιέστηκαν σε θερμοπρέσσα στους  $130^\circ\text{C}$  από όπου προέκυψαν πλάκες πάχους περίπου 1.5mm.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι κατά βάρος περιεκτικότητες σε CNTs των δοκιμών από mLLDPE που παρασκευάστηκαν καθώς και η αντιστοιχία κατ' όγκο για το κάθε ένα:

mLLDPE με CNTs						
<b>wt%</b>	0	2	4	6	8	10
<b>vol%</b>	0	0.869	1.758	2.668	3.6	4.555

Πίνακας 3.2. Δοκίμια από mLLDPE με CNTs που παρασκευάστηκαν.

### 3.2.3. Παρασκευή SBR με CB

Για την παρασκευή των SBR με αιθάλη χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα το ελαστομερές πολύ(στυρένιο-βουταδιένιο) της εταιρείας Unipetrol Group, Kralupri nad Vltanou, της Δημοκρατίας της Τσεχίας. Πολυμερίστηκε με τη διαδικασία ψυχρού γαλακτώματος και είχε περιεκτικότητα σε στυρένιο 22.5–24.5wt%. Επιπλέον είχε αντιοξειδωτικό σε ποσοστό 1–1.75wt% και οργανικό οξύ σε ποσοστό 5–6wt%. Για το βουλκανισμό χρησιμοποιήθηκαν 3 phr ZnO, 1 phr στεατίνη, 1 phr

Sulfenax CBS και 1.75 phr Θείο. Το Sulfenax ήταν της εταιρείας Istrochem της Σλοβακίας και το θείο της Siarkapol Πολωνίας. Η αιθάλη ήταν τύπου Chezacarb A της Unipetrol RPA, Litvinov, της Δημοκρατίας της Τσεχίας. Η πυκνότητα της μήτρας ήταν  $0.91\text{g/cm}^3$  και της αιθάλης  $1.85\text{g/cm}^3$ .

Για την παρασκευή, χρησιμοποιήθηκε μία συσκευή ανάμειξης Plasti-Corder PLE 331 της Brabender Γερμανίας. Τα υλικά αναμείχθηκαν σε δύο φάσεις. Αρχικά η μήτρα με την αιθάλη αναμείχθηκαν στους  $100^\circ\text{C}$  στις 40 στροφές το λεπτό για 10 λεπτά χωρίς την προσθήκη του θείου και των επιταχυντών. Κατόπιν προστέθηκαν οι επιταχυντές και το θείο και αναμείχθηκαν στους  $90^\circ\text{C}$  στις 40rpm επίσης για 8 λεπτά. Μετά το τέλος κάθε μίας από τις φάσεις αυτές, συμπιέστηκαν για να αποκτήσουν ομοιόμορφη κατανομή και διασπορά εγκλείσματος. Τα νανοσύνθετα βουλκανίστηκαν υπό πίεση 20MPa στους  $150^\circ\text{C}$  για χρόνο από 36 μέχρι 48 λεπτά αναλόγως την ποσότητα εγκλείσματος.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι κατά βάρος περιεκτικότητες σε αιθάλη των δοκιμών από SBR που παρασκευάστηκαν καθώς και η αντιστοιχία κατ' όγκο για το κάθε ένα:

SBR με CB						
wt%	0	2	5	10	15	20
vol%	0	0.993	2.524	5.182	7.987	10.951

Πίνακας 3.3. Δοκίμια από SBR με CB που παρασκευάστηκαν.

### 3.2.4. Παρασκευή SBR με CNTs

Για την παρασκευή SBR με νανοσωλήνες άνθρακα ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με πριν με ακριβώς την ίδια μήτρα, μόνο που εδώ το έγκλεισμα ήταν νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος. Αυτοί ήταν τύπου Nanocyl 7000 της εταιρείας Nanocyl s.a. Βελγίου. Ο τρόπος παρασκευής τους από την προμηθεύτρια εταιρεία ήταν μέσω καταλυτικής εναπόθεσης ατμών. Η μέση διάμετρος των νανοσωλήνων ήταν 9.5nm κατά μέσο όρο και το μέσο μήκος τους ήταν 1.2 $\mu\text{m}$ . Η πυκνότητά τους ήταν  $1.75\text{g/cm}^3$  και η σύνθεσή τους ήταν 90% καθαρός άνθρακας και 10% οξείδια μετάλλων.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι κατά βάρος περιεκτικότητες σε νανοσωλήνες άνθρακα των δοκιμών από SBR που παρασκευάστηκαν καθώς και η αντιστοιχία κατ' όγκο για το κάθε ένα:

SBR με CNTs					
wt%	0	5	7.5	10	15
vol%	0	2.66	4.05	5.46	8.41

Πίνακας 3.4. Δοκίμια από SBR με CNTs που παρασκευάστηκαν.

### 3.3. Τρόποι μηχανικής φόρτισης σε δοκίμια υπό εφελκυσμό

Στις επόμενες υποπαραγράφους παρουσιάζονται οι διάφοροι τρόποι που ακολουθήθηκαν για τη μηχανική φόρτιση των δοκιμίων που μετρήθηκαν.

#### 3.3.1. Ένας κύκλος φόρτισης

Τα θερμοπλαστικά υλικά, δηλαδή τα mLLDPE και PVDF με CNTs, κατά τη διαδικασία των μετρήσεων σε εφελκυσμό επιμηκύνθηκαν μέχρι τη θραύση τους προκειμένου να καταγραφεί όλη η συμπεριφορά τους από την ελαστική περιοχή μέχρι τη δημιουργία του λαιμού και την θραύση. Αντίθετα τα ελαστομερή, SBR με CNTs ή CB, φορτίστηκαν μέχρι ένα σημείο και κατόπιν αποφορτίστηκαν. Αυτό έγινε γιατί έχουν τη δυνατότητα να εφελκυστούν σε μεγάλες παραμορφώσεις και κατόπιν να αποφορτιστούν έχοντας πάθει μικρή ζημιά με μικρή παραμένουσα παραμόρφωση. Έτσι είχε ενδιαφέρον να γίνει αποφόρτιση για να μελετηθεί η συμπεριφορά της ηλεκτρικής αντίστασης στην αποφόρτιση. Τα επίπεδα φόρτισης και επιμήκυνσης που δεν θα οδηγούσαν στη θραύση τους καθορίστηκαν στα πλαίσια των δοκιμαστικών μετρήσεων που είχαν γίνει πριν από τις οριστικές που παρουσιάζονται σε αυτή την εργασία.

Αντιθέτως, τα θερμοπλαστικά αν επιμηκυνθούν πολύ και αποφορτιστούν επέδειξαν πολύ μεγάλες παραμένουσες παραμορφώσεις κατά τις δοκιμαστικές μετρήσεις και τα αποτελέσματα της φάσης αποφόρτισης ήταν μη αξιοποιήσιμα. Έτσι τελικά αποφασίστηκε ότι δεν χρειάζεται να μελετηθεί η αποφόρτισή τους, αλλά θα είχε ενδιαφέρον να αφεθεί να εξελιχθεί ο λαιμός για να μελετηθεί η ηλεκτρική αντίσταση κατά τη φάση της λαιμωσης.

#### 3.3.2. Πολλοί κύκλοι φόρτισης – αποφόρτισης

Όλα τα υλικά μελετήθηκαν και σε κυκλική φόρτιση – αποφόρτιση για να μελετηθεί η επαναληψιμότητα της συμπεριφοράς του κάθε υλικού. Δηλαδή υποβλήθηκαν σε πάνω από 10 κύκλους επαναλαμβανόμενης φόρτισης και αποφόρτισης. Σε αυτή τη περίπτωση για κάθε υλικό είχαν επιλεγεί τέτοια όρια μέσα στα οποία θα γίνεται η επιμήκυνση του υλικού ώστε να μην αστοχήσει. Τα θερμοπλαστικά επιμηκύνθηκαν σε πολύ μικρά επίπεδα έτσι ώστε να βρίσκονται μέσα στην ελαστική τους περιοχή και να έχουν μηδενική παραμένουσα παραμόρφωση. Τα ελαστομερή κατά τους κύκλους επιμηκύνθηκαν σε πολύ



μεγαλύτερα όρια, περίπου κοντά σε αυτά που αφορούσαν έναν μόνο κύκλο όπως περιγράφηκε στην προηγούμενη υποπαράγραφο.

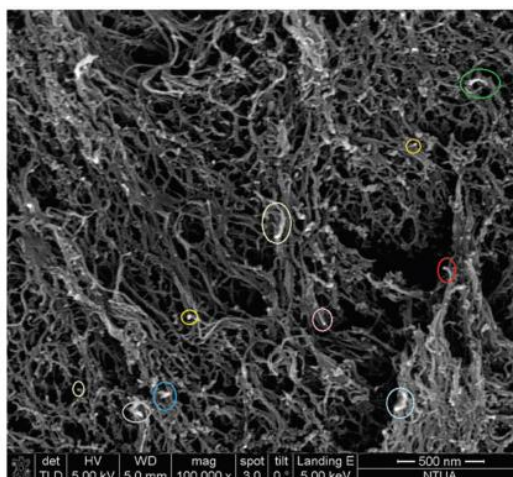
### 3.3.3. Εξισορρόπηση (equilibration) ελαστομερών υλικών

Στα ελαστομερή υλικά έγιναν και κάποιες επιπλέον μετρήσεις εφελκυσμού με μία νέα μέθοδο. Συγκεκριμένα, σε κάποια δοκίμια πριν την κύρια δοκιμή εφελκυσμού έγινε εξισορρόπηση. Η εξισορρόπηση (equilibration) αφορά τη διαδικασία κατά την οποία το δοκίμιο εφελκύεται με μικρή ταχύτητα μέχρι ένα σημείο και κατόπιν αποφορτίζεται. Η επιμήκυνση γίνεται μέχρι επίπεδα μικρότερα από τη θραύση του υλικού αλλά μεγαλύτερα από τα επίπεδα επιμήκυνσης στα οποία θα υποβληθεί το υλικό κατά τη επόμενη φάση της κυρίως μέτρησης σε εφελκυσμό. Μετά την εξισορρόπηση αφέθηκε το κάθε δοκίμιο μερικές μέρες να «ξεκουραστεί» και κατόπιν έγιναν οι κυρίως μετρήσεις σε εφελκυσμό είτε ενός είτε πολλών κύκλων φόρτισης-αποφόρτισης, όπως παρουσιάστηκαν στις προηγούμενες υποπαραγράφους. Συνεπώς στο υλικό υπάρχει μια προϊστορία φόρτισης όταν γίνεται η κυρίως μέτρηση. Με αυτό τον τρόπο αναδιατάσσονται οι πολυμερικές αλυσίδες μέσα στο υλικό, με αποτέλεσμα να αλλάζει η μορφή της καμπύλης τάσης-ανηγμένης παραμόρφωσης λόγω φαινομένου Mullins, ενώ μειώνεται και το εμβαδόν του βρόγχου υστέρησης.

## 3.4. Αποτελέσματα μετρήσεων σε PVDF με CNTs

### 3.4.1. Εικόνες SEM από PVDF με CNTs

Παρακάτω απεικονίζονται ενδεικτικά εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο για δοκίμια από PVDF με 6wt% CNTs:

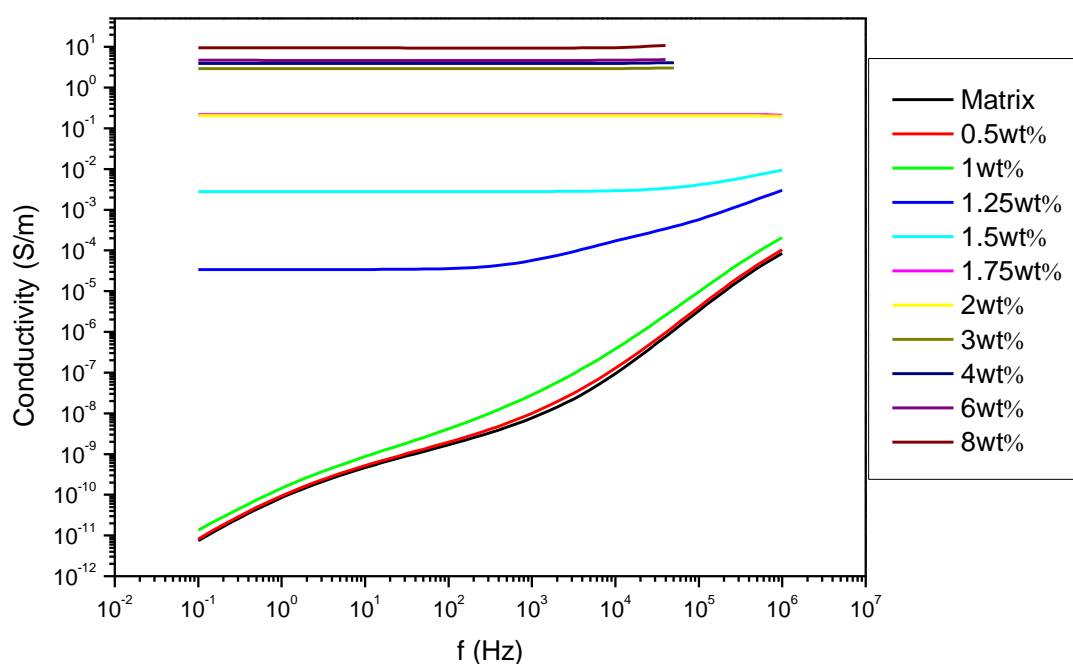


Εικόνα 3.1. Εικόνα SEM από PVDF με 6wt% CNTs.

Με κύκλους έχουν σημειωθεί ενδεικτικά κάποιοι νανοσωλήνες άνθρακα. Παρατηρείται καλή διασπορά των νανοσωλήνων μέσα στη μήτρα, πράγμα που έχει θετικό αντίκτυπο στην αγωγιμότητα όπως προκύπτει και παρακάτω από τη χαμηλή τιμή του ορίου διαφυγής.

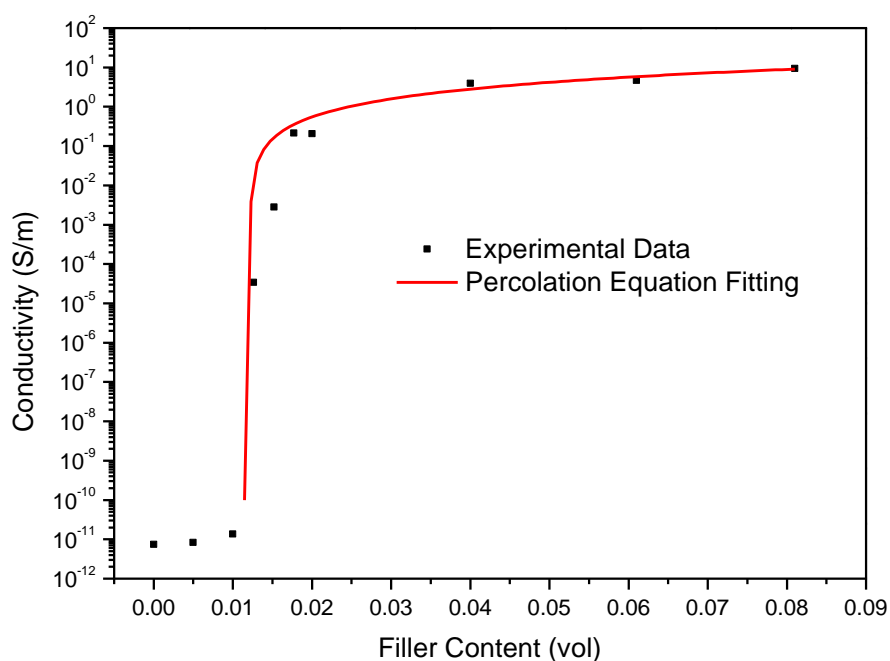
### 3.4.2. Μετρήσεις DRS σε PVDF με CNTs

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, DRS, σε θερμοκρασία δωματίου σε υλικά από PVDF με νανοσωλήνες άνθρακα απεικονίζονται στο παρακάτω διάγραμμα:



Εικόνα 3.2. Αποτελέσματα μετρήσεων DRS σε PVDF με CNTs.

Από αυτές τις μετρήσεις προκύπτουν οι αντίστοιχες τιμές για την ειδική αγωγιμότητα συνεχούς ρεύματος ως συνάρτηση της κατ' όγκο περιεκτικότητας σε έγκλεισμα όπως φαίνεται παρακάτω:



Εικόνα 3.3. Προσαρμογή αποτελεσμάτων DRS στην εξίσωση (1.19) για PVDF με CNTs.

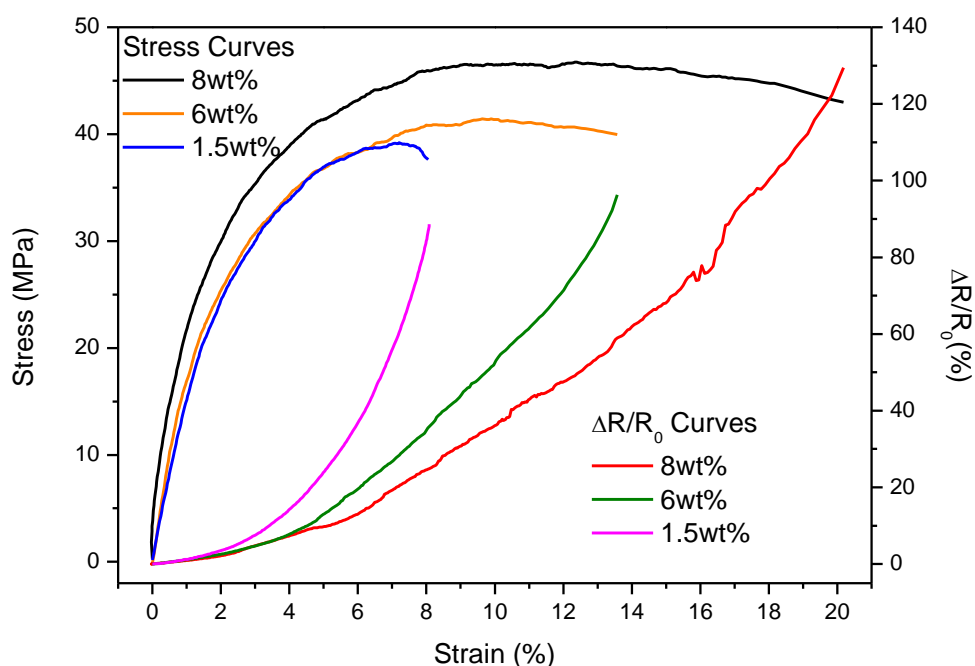
Με προσαρμογή στην εξίσωση (1.19) της θεωρίας διαφυγής προκύπτει το όριο διαφυγής γύρω στο 0.0121 ή 1.21vol% που είναι περίπου ίσο και με την κατά βάρος περιεκτικότητα. Οι τιμές για τις υπόλοιπες παραμέτρους της εξίσωσης προκύπτουν  $A=289$  S/m,  $t=1.29$  και  $p_c=0.0121$ . Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα αποτελέσματα της προσαρμογής των μετρήσεων DRS στην εξίσωση (1.19):

Υλικό	A (S/m)	t	$p_c$	$p_c$ (vol%)	$p_c$ (wt%)
PVDF με CNTs	289	1.29	0.0121	1.21	1.21

Πίνακας 3.5. Αποτελέσματα προσαρμογής μετρήσεων DRS στην εξίσωση διαφυγής (1.19).

### 3.4.3. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε PVDF με CNTs

Οι μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε PVDF με νανοσωλήνες άνθρακα πραγματοποιήθηκαν με ρυθμό επιβολής επιμήκυνσης ίσο με 0.6mm/min. Για τις μετρήσεις μηχανικής τάσης και σχετικής μεταβολής της αντίστασης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση έχουμε:



Εικόνα 3.4. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε PVDF με CNTs.

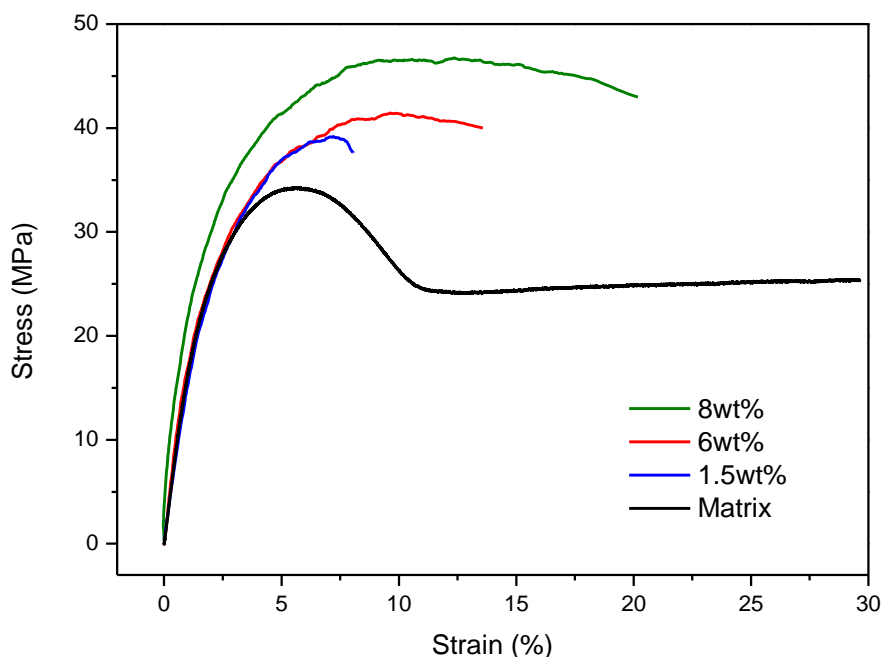
Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μεγεθών από τις μετρήσεις δομικής ακεραιότητας:

Περιεκτικότητα σε CNTs στο PVDF (wt%)	Μετρητικός Παράγοντας στη Γραμμική Περιοχή GF	Μέγιστη Σχετική Μεταβολή της Αντίστασης max $\Delta R/R_0$ (%)	Αρχική Αντίσταση $R_0$ ( $\Omega$ )
1.5	1.27	88	55000
6	1.22	96	167
8	0.95	129	60

Πίνακας 3.6. Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων σε PVDF με CNTs.

Όσον αφορά την ηλεκτρική συμπεριφορά, παρατηρούμε ότι για μεγάλες περιεκτικότητες σε νανοσωλήνες άνθρακα η σχετική μεταβολή της αντίστασης φτάνει σε μεγαλύτερες τιμές κυρίως λόγω του ότι η επιμήκυνση του δοκιμίου είναι μεγαλύτερη μέχρι τη θραύση. Αλλιώς, αν συγκρίνουμε τα διάφορα δοκίμια μεταξύ τους, τότε για συγκεκριμένη τιμή ανηγμένης παραμόρφωσης παρατηρούμε ότι όσο μικρότερη είναι η περιεκτικότητα σε έγκλεισμα τόσο πιο μεγάλη είναι η αντίσταση του νανოსύνθετου. Για παράδειγμα για  $\epsilon=6\%$  έχουμε ότι η σχετική μεταβολή της αντίστασης είναι περίπου 10%, 20% και 40% όταν η περιεκτικότητα σε έγκλεισμα είναι 8%, 6% και 1.5% αντίστοιχα. Έτσι όσο πιο μικρή είναι η περιεκτικότητα σε

έγκλεισμα τόσο πιο μεγάλη είναι η μεταβολή της αντίστασης ως προς την ανηγμένη επιμήκυνση του δοκιμίου. Αυτό είναι αναμενόμενο γιατί όσο μικρότερη είναι η περιεκτικότητα σε αγώγιμα νανοσωματίδια, τόσο λιγότερες είναι και οι αγώγιμες διαδρομές που αυτά δημιουργούν μέσα στη μονωτική μήτρα και καθώς αυτές καταστρέφονται με την επιμήκυνση του δοκιμίου παραμένει όλο και μικρότερος αριθμός αγώγιμων διαδρομών. Στο παρακάτω γράφημα απεικονίζεται μόνο η μηχανική συμπεριφορά των παραπάνω δοκιμίων και της μήτρας:



Εικόνα 3.5. Μετρήσεις μηχανικής τάσης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση σε PVDF με CNTs.

Παρατηρούμε ότι η πολυμερική μήτρα παρουσιάζει διαρροή με την εμφάνιση μεγίστου, ενώ στη συνέχεια ακολουθεί πτώση τάσης και μια εκτεταμένη περιοχή ψυχρής έλασης μέχρι τη θραύση. Αντιθέτως, στα νανოსύνθετα μετά τη διαρροή το υλικό οδηγείται στη θραύση. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μηχανικών μεγεθών από τις μετρήσεις δομικής ακεραιότητας:

Περιεκτικότητα σε CNTs στο PVDF (wt%)	Μέτρο Ελαστικότητας του Young E (GPa)	Τάση Διαρροής $\sigma_y$ (MPa)	Τάση Θραύσης $\sigma_{fr}$ (MPa)	Ανηγμένη Επιμήκυνση στη Θραύση $\epsilon_{max}$ (%)
0	1.82	34.21	25.33	29.64
1.5	1.85	39.19	37.62	8.01
6	1.91	41.38	39.98	13.58
8	2.10	46.66	42.98	20.18

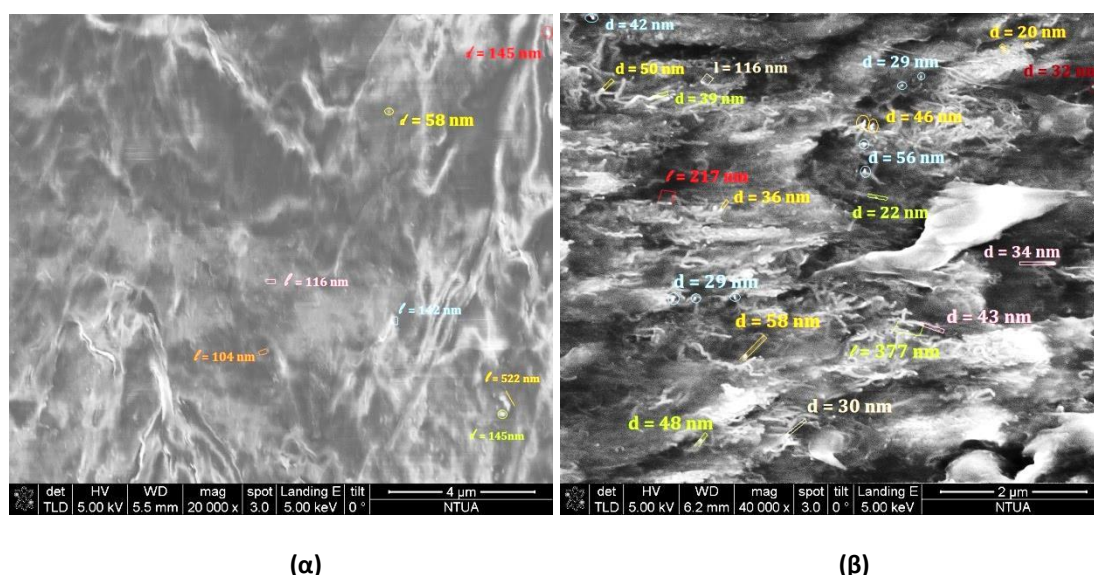
Πίνακας 3.7. Αποτελέσματα μηχανικών μετρήσεων σε PVDF με CNTs.

Παρατηρούμε ότι στα νανοσύνθετα υλικά καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε έγκλεισμα, αυξάνεται η ανηγμένη επιμήκυνση του δοκιμίου στη θραύση και επηρεάζεται θετικά η μέγιστη τάση κυρίως για μεγάλες περιεκτικότητες. Επίσης, με την προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα αυξάνεται η αντοχή και το μέτρο ελαστικότητας του Young, ενώ μειώνεται η ανηγμένη παραμόρφωση του νανοσύνθετου υλικού στη θραύση σε σχέση με τη μήτρα. Αν όμως συγκριθούν μεταξύ τους μόνο τα υλικά που περιέχουν έγκλεισμα, παρατηρούμε ότι με την αύξηση της ποσότητας εγκλείσματος, αυξάνεται η παραμόρφωση θραύσης χωρίς όμως να φτάνει αυτή της μήτρας. Θα μπορούσαμε να πούμε ότι η προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα στο PVDF το κάνει πιο ψαθυρό σε σχέση με τη μήτρα που παρουσιάζει πιο όλκιμη συμπεριφορά. Δεδομένης της συγκρίσιμης κλίμακας μεγέθους μεταξύ πολυμερικών αλυσίδων και διαστάσεων των νανοεγκλεισμάτων, η διασπορά των νανοσωλήνων δημιουργεί ένα πλέγμα, δηλαδή τα νανοσωματίδια λειτουργούν ως σταυροδεσμοί, και δημιουργούν εντοπισμένες περιοχές με μεγαλύτερη αντοχή.

### 3.5. Μετρήσεις σε mLLDPE με CNTs

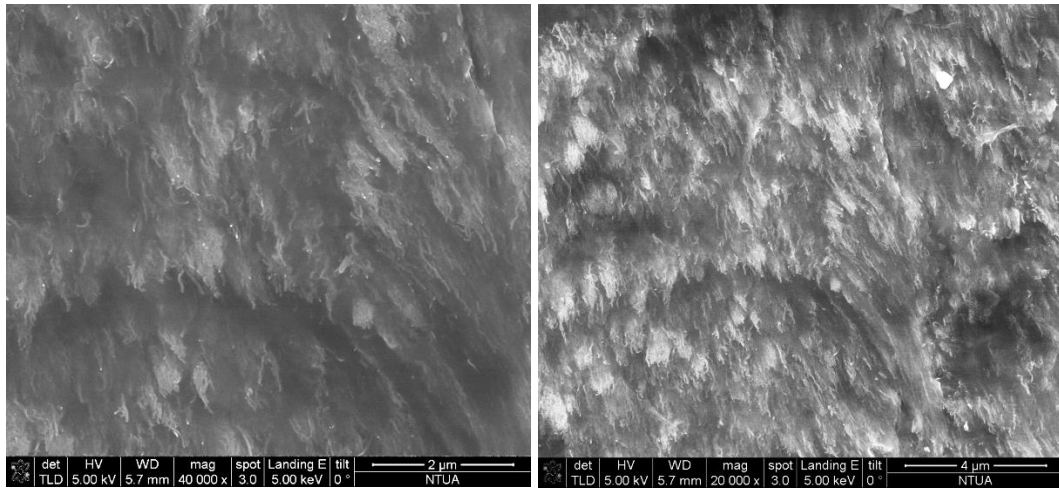
#### 3.5.1. Εικόνες SEM από mLLDPE με CNTs

Παρακάτω απεικονίζονται ενδεικτικά εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο για δοκίμια από mLLDPE με CNTs. Οι εικόνες που ακολουθούν είναι από τα δοκίμια mLLDPE με 2wt% και 6wt% CNTs αντίστοιχα:



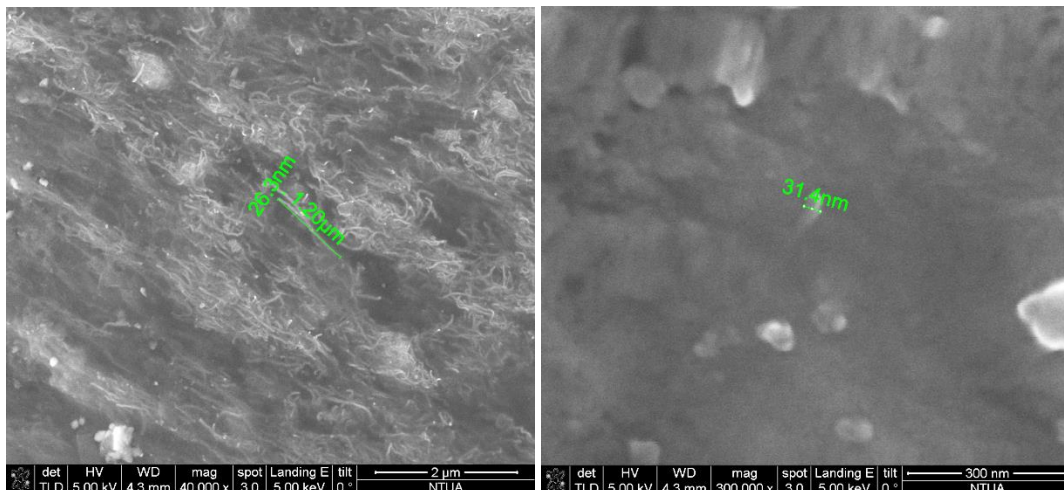
Εικόνα 3.6. Εικόνες δοκιμίων mLLDPE με (α) 2wt% και (β) 6wt% CNTs από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).

Οι επόμενες εικόνες είναι από δοκίμιο mLLDPE με 4wt% CNTs:



Εικόνα 3.7. Εικόνες δοκιμίου mLLDPE με 4wt% CNTs από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Οι εικόνες που ακολουθούν είναι από το δοκίμιο mLLDPE με 8wt% CNTs:



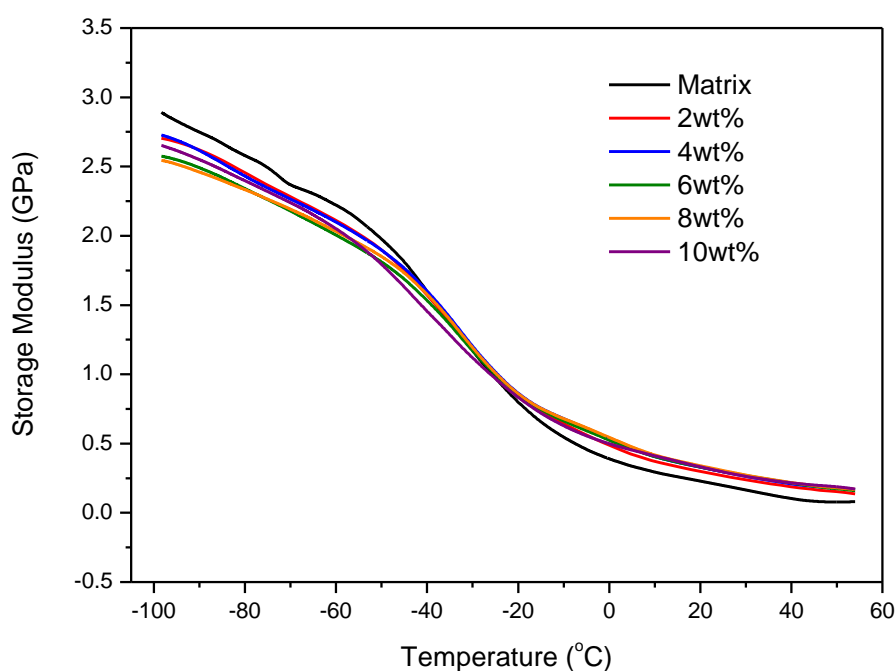
Εικόνα 3.8. Εικόνες δοκιμίου mLLDPE με 8wt% CNTs από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Παρατηρούμε καλή διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα μέσα στη μήτρα. Αυτό συμβαδίζει και με τις μετρήσεις DRS που ακολουθούν παρακάτω όπου το όριο διαφυγής είναι 1vol%, δηλαδή κοντά στις αναμενόμενες τιμές για έγκλεισμα με βελονοειδή μορφή. Για το δοκίμιο από mLLDPE με 2wt% CNTs παρατηρούνται νανοσωλήνες άνθρακα με εξωτερική διάμετρο που κυμαίνεται μεταξύ 120nm και 280nm ενώ παρατηρούνται και νανοσωλήνες με μεγαλύτερες διαμέτρους. Για το δοκίμιο με 4wt% CNTs η μέση διάμετρος των νανοσωλήνων άνθρακα είναι περίπου 50nm. Αυτές οι τιμές υποδεικνύουν σχηματισμό συσσωματωμάτων. Στα υπόλοιπα δείγματα με 6wt% και 8wt% CNTs παρατηρείται καλή και ομοιόμορφη διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα με διάμετρο μεταξύ 20nm και 30nm κατά μέσο όρο, τιμές που δεν απέχουν πολύ από την ονομαστική εξωτερική διάμετρο των νανοσωλήνων άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν. Επίσης και σε αυτά υπάρχουν και

μεγαλύτερες τιμές που υποδεικνύουν σχηματισμό συσσωματωμάτων. Τέλος μπορεί να μετρηθεί ότι το μήκος τους είναι της τάξης μεγέθους των 100nm με 200nm που είναι πολύ μικρότερο από το ονομαστικό τους μήκος υποδεικνύοντας ότι έχουν καμφθεί. Επιπλέον συμπεραίνεται καλή συνάφεια μεταξύ της μήτρας και των νανοσωλήνων δεδομένου ότι δεν παρατηρείται εξόλκευσή τους.

### 3.5.2. Μετρήσεις DMA σε mLLDPE με CNTs

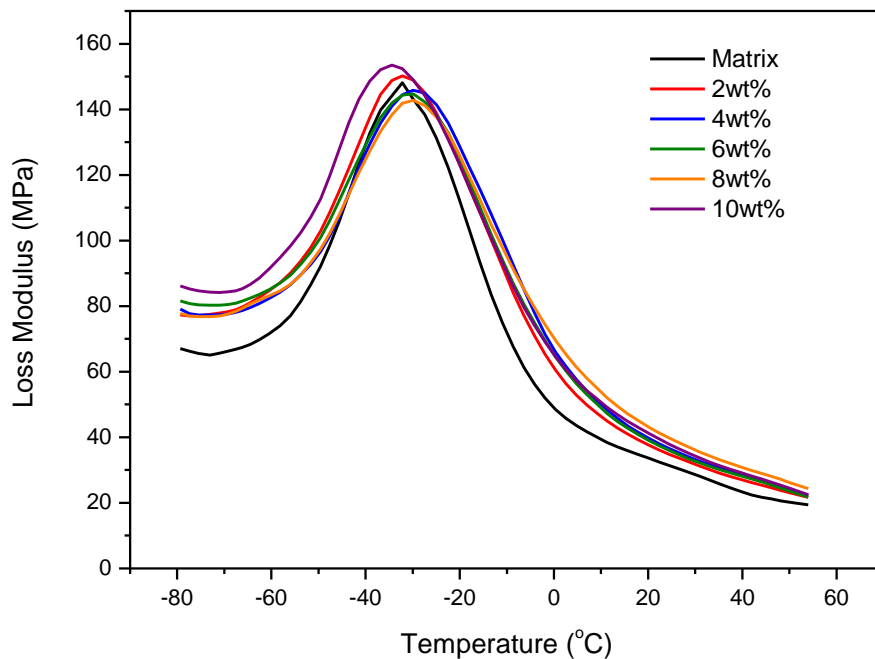
Στα mLLDPE με νανοσωλήνες άνθρακα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με δυναμική φόρτιση, DMA, συχνότητας 20Hz υπό καμπτική φόρτιση με εύρος ταλάντωσης 0.6% για την ανηγμένη παραμόρφωση και μεταξύ των θερμοκρασιών -80°C και 60°C με ρυθμό θέρμανσης 3°C/min. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης:



Εικόνα 3.9. Δυναμικό μέτρο αποθήκευσης δοκιμών mLLDPE με CNTs.

Από το διάγραμμα 3.9 παρατηρείται ότι σε θερμοκρασίες πάνω από την  $T_g$ , το μέτρο αποθήκευσης της μήτρας είναι μικρότερο των νανοσυνθέτων, χωρίς εμφανείς διαφορές για τις διάφορες περιεκτικότητες. Η ενισχυτική δράση των νανοεγκλεισμάτων δεν αναδεικνύεται σε μικρότερες θερμοκρασίες, στις οποίες εμφανίζεται μη-μονοτονική εξάρτησης από την περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται το δυναμικό μέτρο απωλειών:



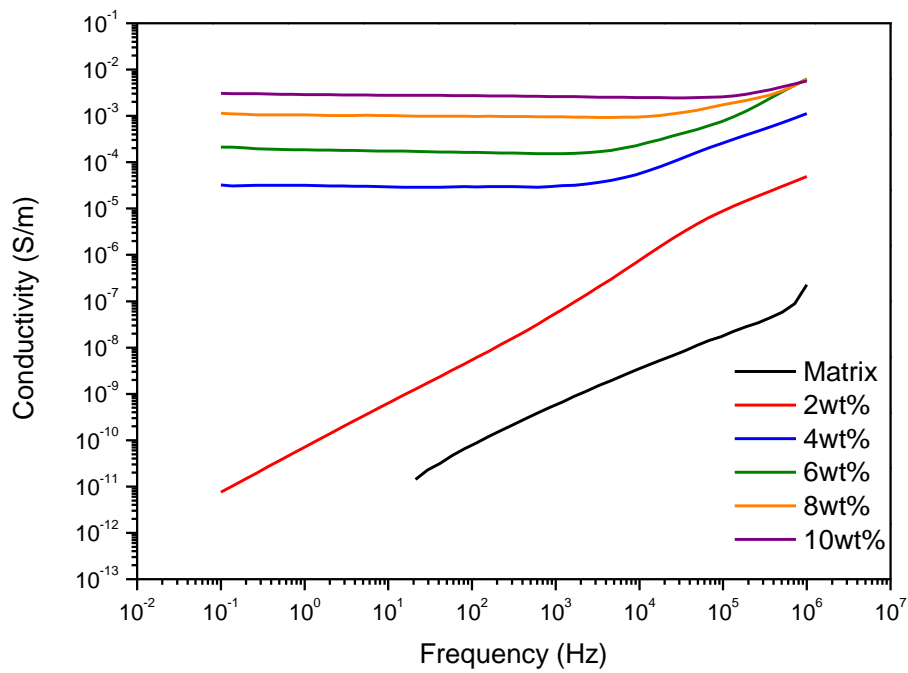


Εικόνα 3.10. Δυναμικό μέτρο απωλειών δοκιμών mLLDPE με CNTs.

Παρατηρείται ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης,  $T_g$ , είναι περίπου στους  $-30^{\circ}\text{C}$ , ενώ δεν υπάρχει σημαντική μεταβολή στο ύψος της κορυφής για διαφορετικές περιεκτικότητες σε νανοσωλήνες.

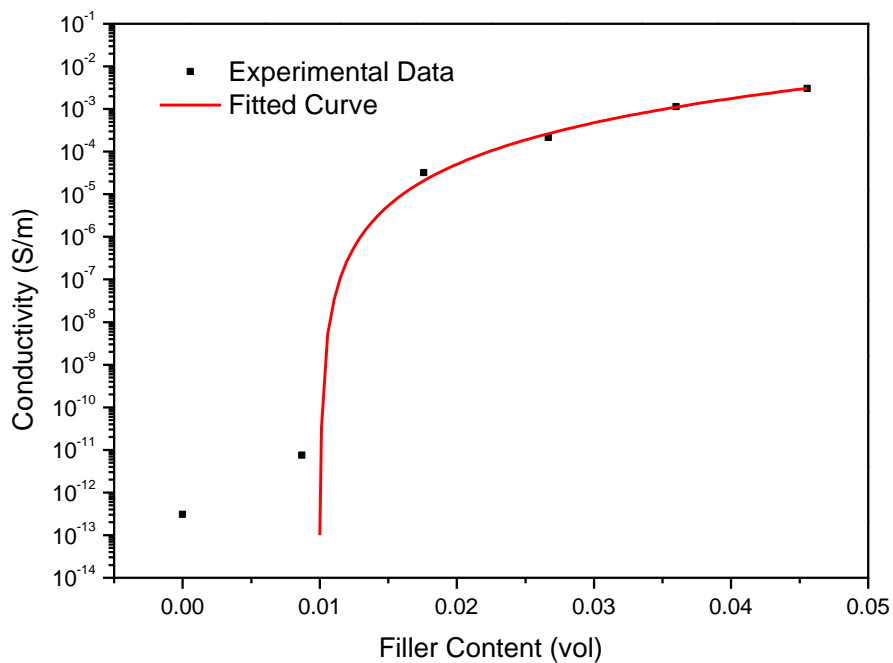
### 3.5.3. Μετρήσεις DRS σε mLLDPE με CNTs

Στο παρακάτω γράφημα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, DRS, σε mLLDPE με νανοσωλήνες άνθρακα:



Εικόνα 3.11. Αποτελέσματα μετρήσεων DRS σε mLLDPE με CNTs.

Από αυτά προκύπτει το γράφημα της ειδικής αγωγιμότητας συνεχούς ρεύματος ως προς την κατ' όγκο περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα που απεικονίζεται παρακάτω:



Εικόνα 3.12. Προσαρμογή αποτελεσμάτων DRS στην εξίσωση (1.19) για mLLDPE με CNTs.

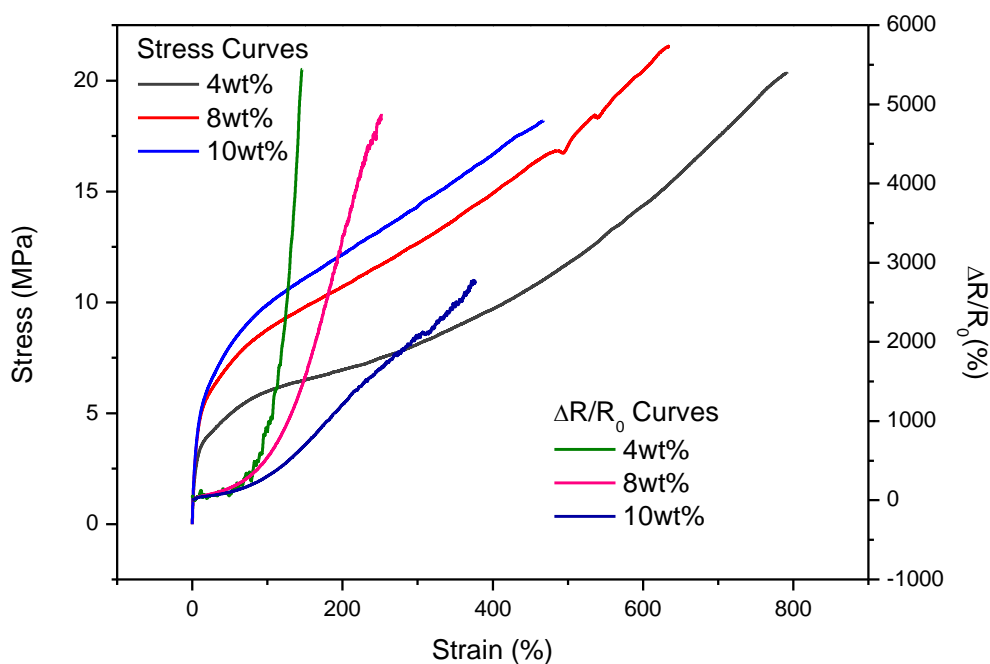
Οι παράμετροι που προκύπτουν από προσαρμογή στην εξίσωση (1.19) από τη θεωρία διαφυγής είναι  $A=147$  S/m και  $t=3.23$  με το όριο διαφυγής να είναι  $p_c=0.01$  ή 1vol% που αντιστοιχεί σε 2.3wt% περίπου. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα αποτελέσματα της προσαρμογής των μετρήσεων DRS στην εξίσωση (1.19):

Υλικό	A (S/m)	t	$p_c$	$p_c$ (vol%)	$p_c$ (wt%)
mLLDPE με CNTs	147	3.23	0.01	1	2.3

Πίνακας 3.8. Αποτελέσματα προσαρμογής μετρήσεων DRS στην εξίσωση διαφυγής (1.19).

### 3.5.4. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε mLLDPE με CNTs

Οι μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε mLLDPE με νανοσωλήνες άνθρακα πραγματοποιήθηκαν με ρυθμό επιβολής επιμήκυνσης ίσο με 10mm/min. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μηχανικής τάσης και σχετικής μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση για mLLDPE με CNTs απεικονίζονται στο παρακάτω διάγραμμα:



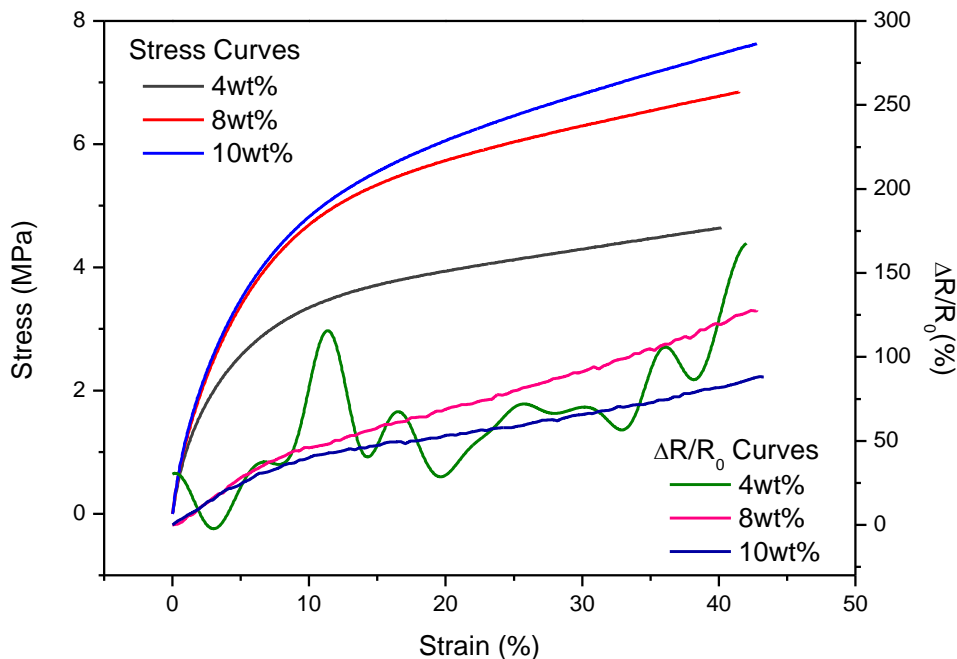
Εικόνα 3.13. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε mLLDPE με CNTs.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μεγεθών από τις μετρήσεις δομικής ακεραιότητας:

Περιεκτικότητα σε CNTs στο mLLDPE (wt%)	Μετρητικός Παράγοντας στη Γραμμική Περιοχή GF	Μέγιστη Σχετική Μεταβολή της Αντίστασης $\max \Delta R/R_0$ (%)	Αρχική Αντίσταση $R_0$ ( $\Omega$ )
4	2.6	5443	569022
8	3.4	4880	230
10	2.31	2752	101

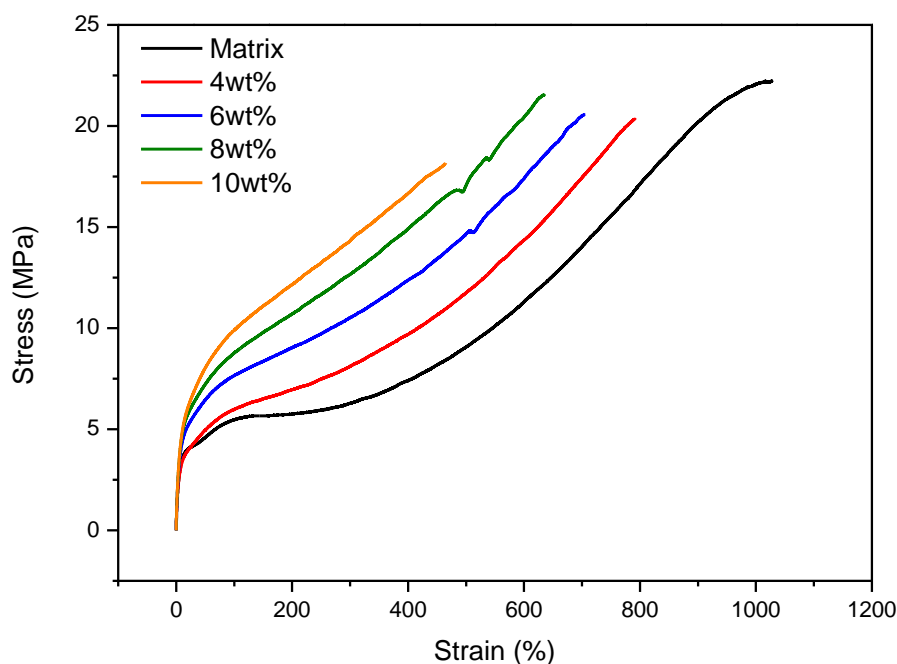
Πίνακας 3.9. Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων σε mLLDPE με CNTs.

Για μικρή ποσότητα εγκλείσματος παρατηρείται μεγάλος ρυθμός αύξησης της σχετικής μεταβολής της αντίστασης καθώς αυξάνεται η ανηγμένη παραμόρφωση, όπως συμβαίνει και στα υλικά με μήτρα από PVDF. Επίσης η δημιουργία περισσότερων αγώγιμων διαδρομών μέσα στην μήτρα με την αύξηση της ποσότητας εγκλείσματος έχει σαν αποτέλεσμα την ηπιότερη αύξηση της σχετικής μεταβολής της αντίστασης με την επιμήκυνση καθώς και του μικρότερου GF στην γραμμική περιοχή. Εδώ όμως η επιμήκυνση των δοκιμών μέχρι τη θραύση είναι πολύ μεγαλύτερη επιτρέποντας έτσι και στην σχετική μεταβολή της αντίστασης να πάρει πολύ μεγαλύτερες τιμές. Ένα ενδιαφέρον συμπέρασμα είναι ότι για μικρή ποσότητα νανოსωλήνων άνθρακα έχουμε σημαντικό θόρυβο, κυρίως σε μικρές παραμορφώσεις. Στο γράφημα που ακολουθεί παρουσιάζεται η συμπεριφορά των δοκιμών αυτών στην περιοχή των μικρών μετατοπίσεων:



Εικόνα 3.14. Το προηγούμενο διάγραμμα για τιμές του  $\epsilon$  μεταξύ 0 και 40%.

Εδώ παρατηρείται πρακτικά μη αξιοποιήσιμο σήμα για το δοκίμιο με 4wt% νανοσωλήνες άνθρακα. Αυτό οφείλεται στο ότι το ποσοστό του εγκλείσματος βρίσκεται σχετικά κοντά στο κατώφλι διαφυγής με αποτέλεσμα μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα, όπως προκύπτει και από τον παραπάνω πίνακα για την αρχική αντίσταση. Αντίθετα τα δοκίμια με 8wt% και 10wt% παρουσίασαν ξεκάθαρο σήμα. Όσον αφορά την μηχανική συμπεριφορά των δοκιμών αυτών, αυτή αποτυπώνεται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 3.15. Μετρήσεις μηχανικής τάσης ως προς την ανηγμένη επιμήκυνση για mLLDPE με CNTs.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μηχανικών μεγεθών από τις μετρήσεις δομικής ακεραιότητας:

Περιεκτικότητα σε CNTs στο mLLDPE (wt%)	Μέτρο Ελαστικότητας του Young E (MPa)	Τάση Διαρροής $\sigma_y$ (MPa)	Τάση Θραύσης $\sigma_{fr}$ (MPa)	Ανηγμένη Επιμήκυνση στη Θραύση $\epsilon_{max}$ (%)
0	205	3.86	22.23	1036
4	302	3.23	20.34	790
6	350	5.13	20.56	708
8	363	5.41	21.54	632
10	410	6	18.19	467

Πίνακας 3.10. Αποτελέσματα μηχανικών μετρήσεων σε mLLDPE με CNTs.

Σε όλες τις περιεκτικότητες προκύπτει η ενισχυτική δράση των νανοσωλήνων άνθρακα. Επίσης το υλικό γίνεται πιο ψαθυρό και θραύεται σε μικρότερη επιμήκυνση. Παρόλα αυτά η ολκιμότητα διατηρείται σε μεγάλο βαθμό μέχρι 6wt% σε νανοσωλήνες. Στο ανωτέρω διάγραμμα παρατηρούνται δύο σημεία διαρροής, τα οποία αντιστοιχούν στις δύο έντονες αλλαγές κλίσης της καμπύλης. Η συμπεριφορά αυτή έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες μελέτες και μπορεί να αποδοθεί στη σχετική ολίσθηση των κρυσταλλικών περιοχών, πρώτη διαρροή, στην διάτμηση στο εσωτερικό των κρυσταλλικών περιοχών, δεύτερη διαρροή, καθώς και στην εμφάνιση του λαιμού. Επίσης η διπλή διαρροή μπορεί να συσχετισθεί με τη μεγάλη περιεκτικότητα σε συμμονομερές (comonomer) του mLLDPE, περίπου 15wt% (Kontou 2006).

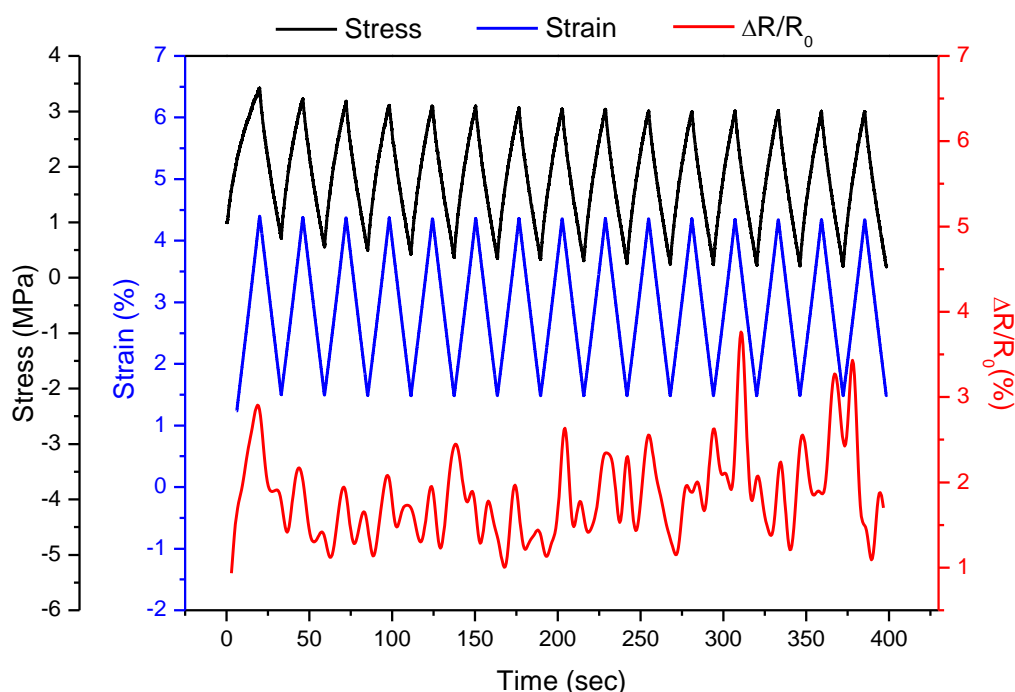
Ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό των νανοςύνθετων από mLLDPE είναι ότι μετά τη δημιουργία λαιμού, δεν μειώνεται η μηχανική τάση, αλλά συνεχίζει να αυξάνεται, σε αντίθεση με αυτά από PVDF που παρατηρήθηκε σταθεροποίηση και μικρή πτώση της μετά τη δημιουργία λαιμού. Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται μία τάση σταθεροποίησης ή πτώσης του ρυθμού αύξησης, *strain softening*, και μετά έχουμε σταδιακή αύξηση της τάσης καθώς αυξάνεται η επιμήκυνση, *strain hardening*, (Strobl 2007). Αυτό συνδέεται με τη δημιουργία του λαιμού, καθότι η σταθεροποίηση παρατηρείται μόλις δημιουργηθεί ο λαιμός. Κατόπιν ο λαιμός επεκτείνεται κατά μήκος του δοκιμίου. Μόλις επεκταθεί σχεδόν σε όλο το μήκος του δοκιμίου, τότε παρατηρείται το δεύτερο στάδιο αύξησης της τάσης. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στην ευθυγράμμιση των πολυμερικών αλυσίδων κατά την επιμήκυνση. Επίσης, κοντά στην θραύση παρατηρήθηκε δημιουργία πολλών λαιμών σε διάφορα σημεία του δοκιμίου. Παρακάτω απεικονίζεται ένα δοκίμιο στο οποίο έχουν δημιουργηθεί πολλοί λαιμοί ταυτόχρονα σε διάφορα σημεία του:



Εικόνα 3.16. Δοκίμιο mLLDPE με CNTs που έχουν δημιουργηθεί πολλοί λαιμοί.

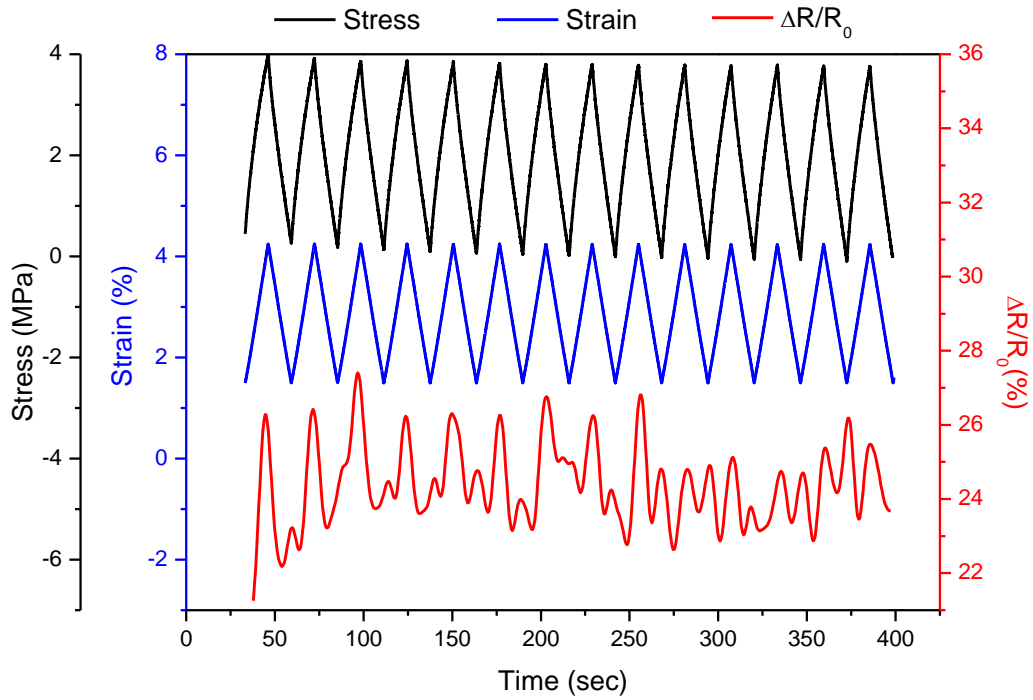
### 3.5.5. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε mLLDPE με CNTs υπό κυκλική φόρτιση

Στα δοκίμια mLLDPE με νανοσωλήνες άνθρακα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε επαναλαμβανόμενη φόρτιση με ανηγμένη παραμόρφωση που κυμαινόταν μεταξύ των τιμών 2% και 4% περίπου με σταθερή ταχύτητα επιβολής επιμήκυνσης ίση με 10mm/min τόσο κατά τη φόρτιση όσο και κατά την αποφόρτιση. Επιλέχθηκε η μέτρηση να γίνει μεταξύ μικρών τιμών παραμόρφωσης γιατί παρατηρήθηκε ότι το υλικό από ένα σημείο και μετά διαρρέει και όταν αποφορτιστεί δεν βραχύνεται σχεδόν καθόλου με αποτέλεσμα να έχει μεγάλη παραμένουσα παραμόρφωση. Έτσι η κυκλική φόρτιση πραγματοποιήθηκε για μικρές μετατοπίσεις. Οι μετρήσεις αυτές φαίνονται στις επόμενες εικόνες. Παρακάτω απεικονίζονται τα αντίστοιχα γραφήματα για περιεκτικότητα 4wt% σε έγκλεισμα:



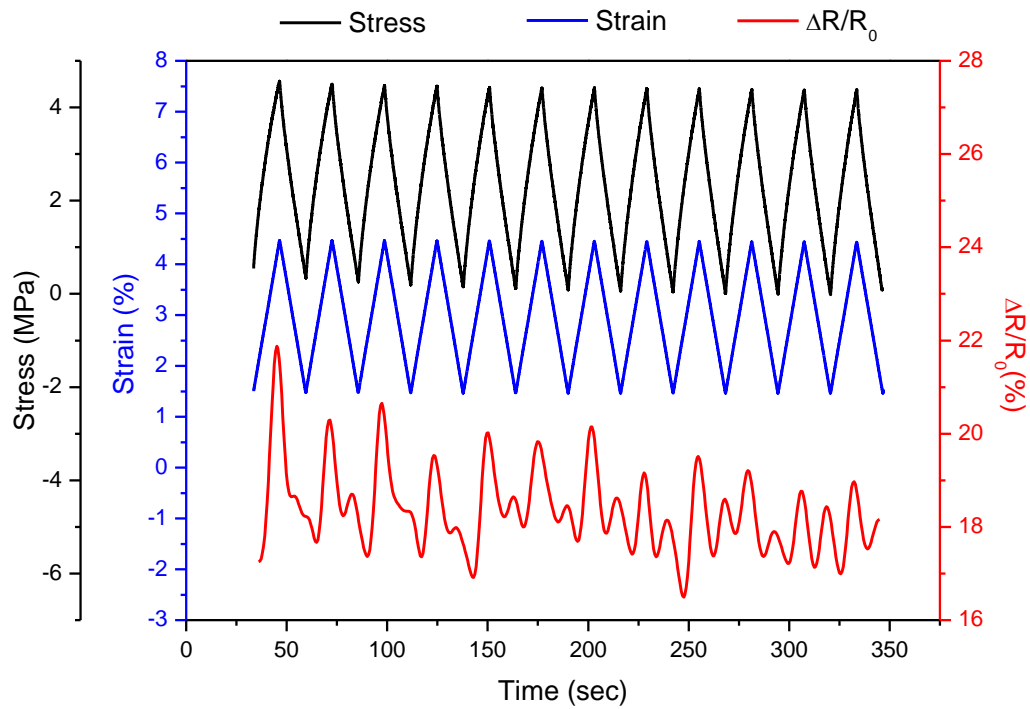
Εικόνα 3.17. Δοκίμιο mLLDPE με 4wt% CNTs υπό κυκλική φόρτιση.

Παρακάτω απεικονίζονται τα αντίστοιχα γραφήματα για περιεκτικότητα 8wt% σε έγκλεισμα:



Εικόνα 3.18. Δοκίμιο mLLDPE με 8wt% CNTs υπό κυκλική φόρτιση.

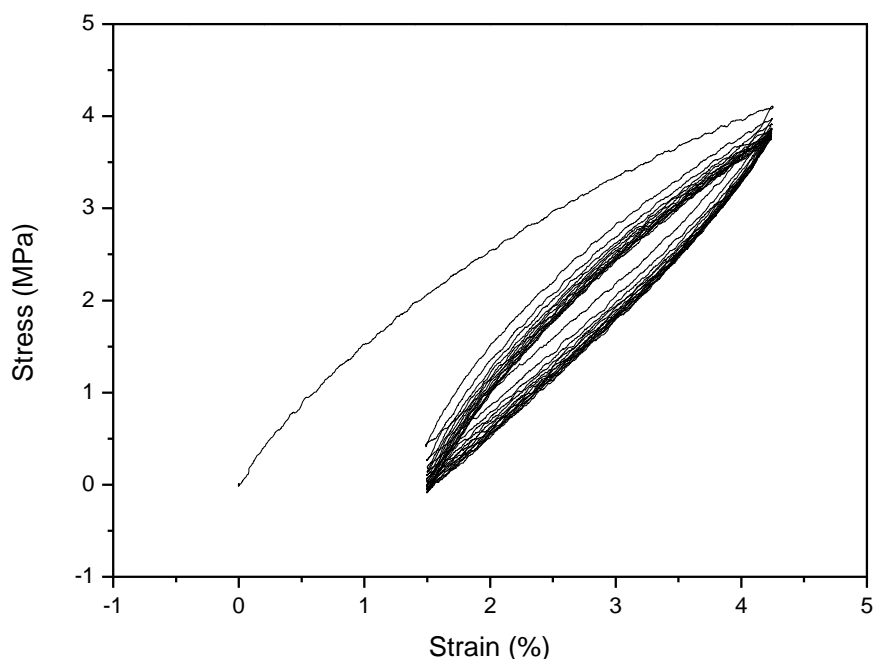
Ομοίως και για περιεκτικότητα 10wt% σε νανοσωλήνες άνθρακα προκύπτουν τα εξής διαγράμματα αντίστοιχα:



Εικόνα 3.19. Δοκίμιο mLLDPE με 10wt% CNTs υπό κυκλική φόρτιση.



Παρατηρείται ότι η αντίσταση έχει μία τάση να «παρακολουθεί» την μηχανική φόρτιση, δεδομένου ότι εμφανίζει μέγιστη και ελάχιστη τιμή στα μέγιστα της τάσης και της παραμόρφωσης. Όμως η μορφή των γραφημάτων δεν έχει μία αυστηρή επαναληψιμότητα, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη έως αδύνατη η βαθμονόμηση και χρήση στην πράξη ενός αισθητήρα επιμήκυνσης από αυτό το υλικό. Παρακάτω απεικονίζεται και το διάγραμμα τάσης – ανηγμένης παραμόρφωσης ενδεικτικά για ένα δοκίμιο:



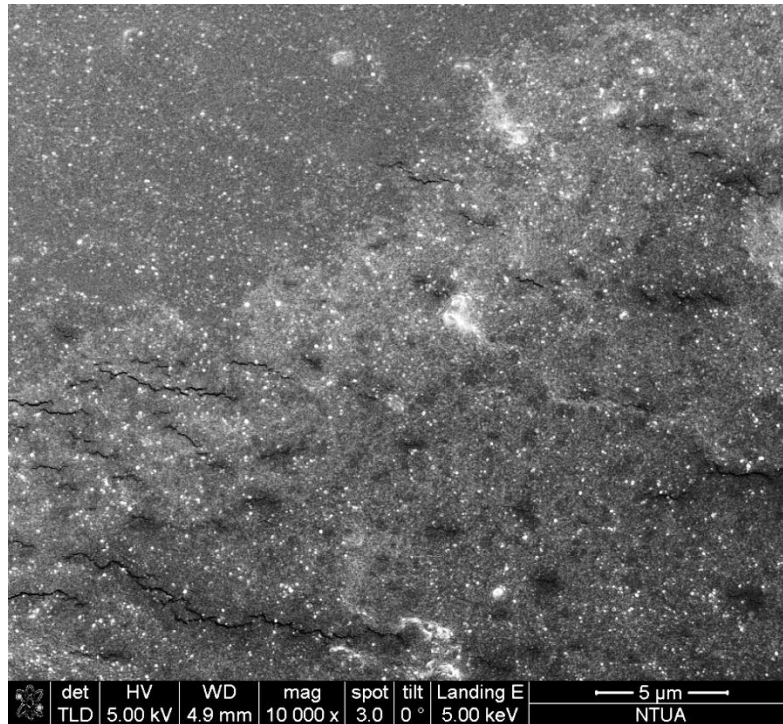
**Εικόνα 3.20. Διάγραμμα τάσης – ανηγμένης παραμόρφωσης για δοκίμιο mLLDPE με 8wt% CNTs.**

Μετά τον πρώτο κύκλο παρατηρείται μία μείωση της τάσης, χαλάρωση, για συγκεκριμένη ανηγμένη παραμόρφωση. Κατόπιν στους υπόλοιπους πρακτικά σταθεροποιείται η συμπεριφορά του υλικού καθώς παρατηρείται μία πολύ μικρότερη μείωση για κάθε επόμενο κύκλο. Η συμπεριφορά αυτή της μείωσης των βρόχων υστέρησης είναι σύνηθες φαινόμενο για ημικρυσταλλικά πολυμερή.

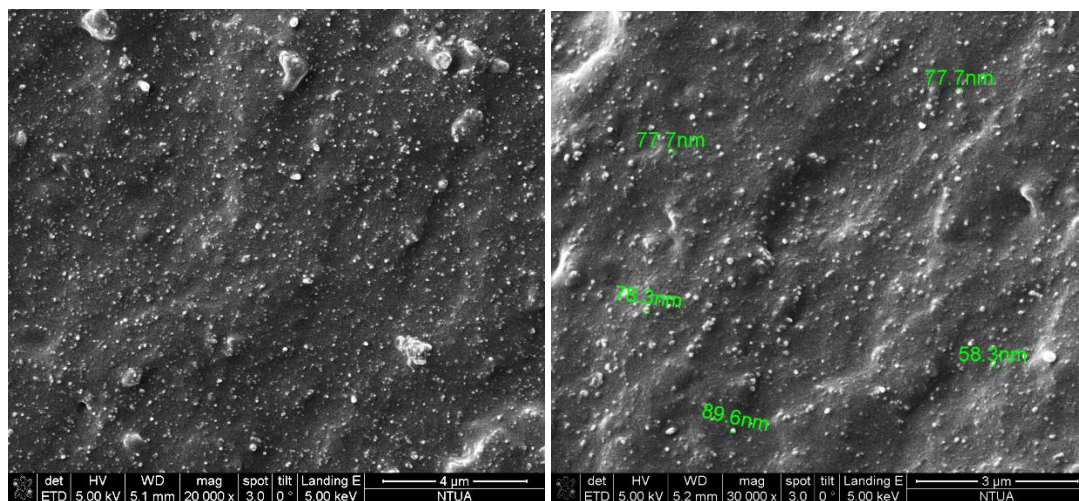
### **3.6. Μετρήσεις σε SBR με CB**

#### **3.6.1. Εικόνες SEM από SBR με CB**

Παρακάτω απεικονίζονται εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης της επιφάνειας θραύσης δοκιμίων από SBR με 15wt% και 20wt% αιθάλη αντίστοιχα:



Εικόνα 3.21. Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης δοκιμίου από SBR με 15wt% CB.

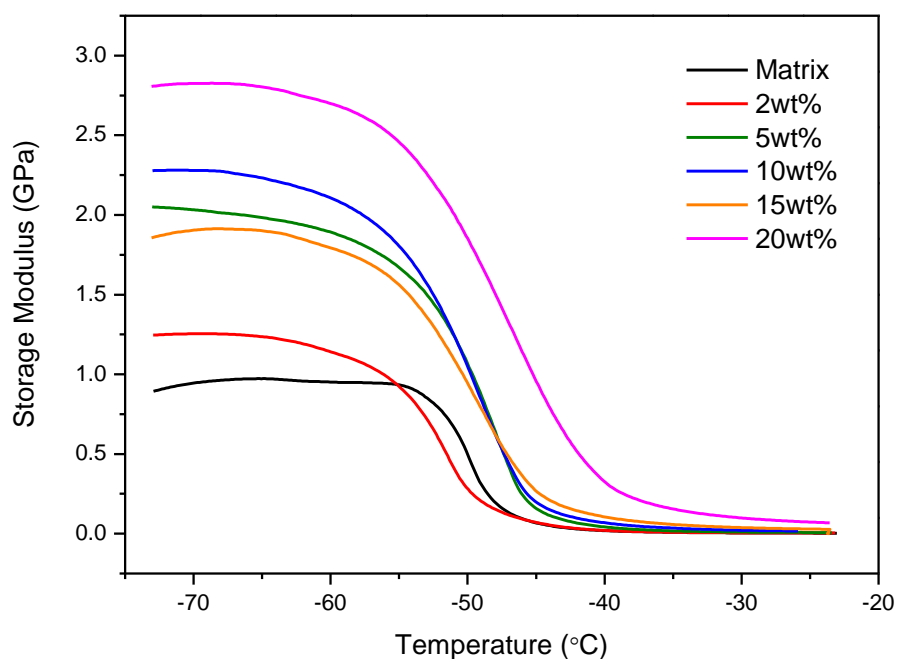


Εικόνα 3.22. Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης δοκιμίου από SBR με 20wt% CB.

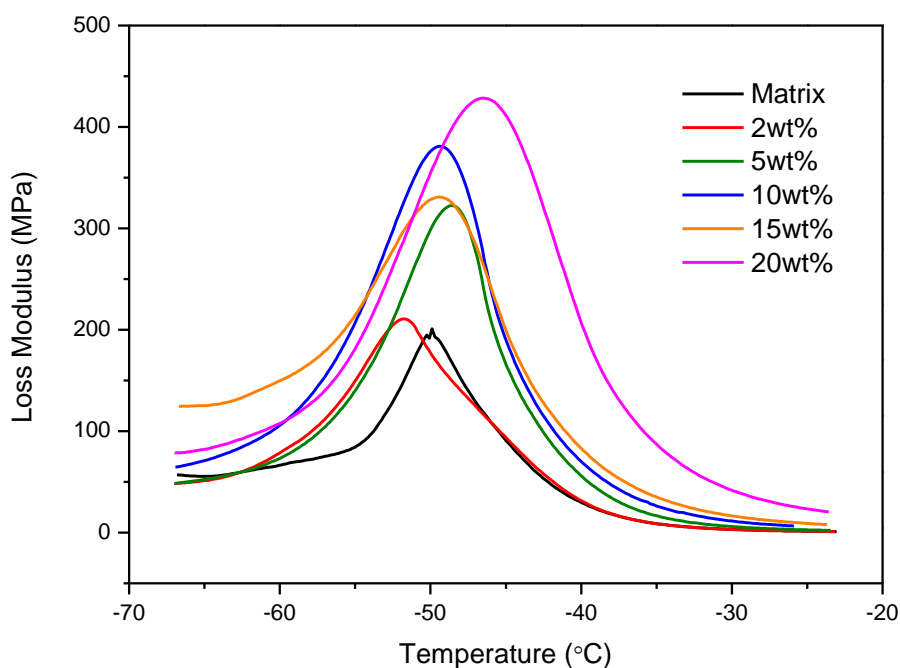
Παρατηρείται καλή διασπορά της αιθάλης και στα δύο δοκίμια καθώς και περιοχές όπου υπάρχουν συσσωματώματα. Αυτό επαληθεύεται και από τις μετρήσεις DRS που ακολουθούν από τις οποίες το όριο διαφυγής προκύπτει περίπου 4.64vol% που είναι αρκετά ικανοποιητικό για σφαιρικό σχήμα εγκλείσματος. Με δεδομένο ότι η μέση τιμή της διαμέτρου ενός σωματιδίου αιθάλης είναι περίπου 20nm, παρατηρούνται μεμονωμένα νανοςωματίδια, καθώς και μικρά συσσωματώματα με μέσο μέγεθος της τάξης των 50 με 100nm.

### 3.6.2. Μετρήσεις DMA σε SBR με CB

Στα SBR με αιθάλη πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με δυναμική φόρτιση, DMA, συχνότητας 10Hz υπό εφελκυστική φόρτιση με εύρος ταλάντωσης 0.4% για την ανηγμένη παραμόρφωση και μεταξύ των θερμοκρασιών  $-80^{\circ}\text{C}$  και  $-20^{\circ}\text{C}$  με ρυθμό θέρμανσης  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Στις παρακάτω εικόνες ακολουθούν τα δυναμικά μέτρα απωλειών και αποθήκευσης όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις DMA σε δοκίμια από SBR με CB:



Εικόνα 3.23. Δυναμικό μέτρο αποθήκευσης δοκιμίων SBR με CB.

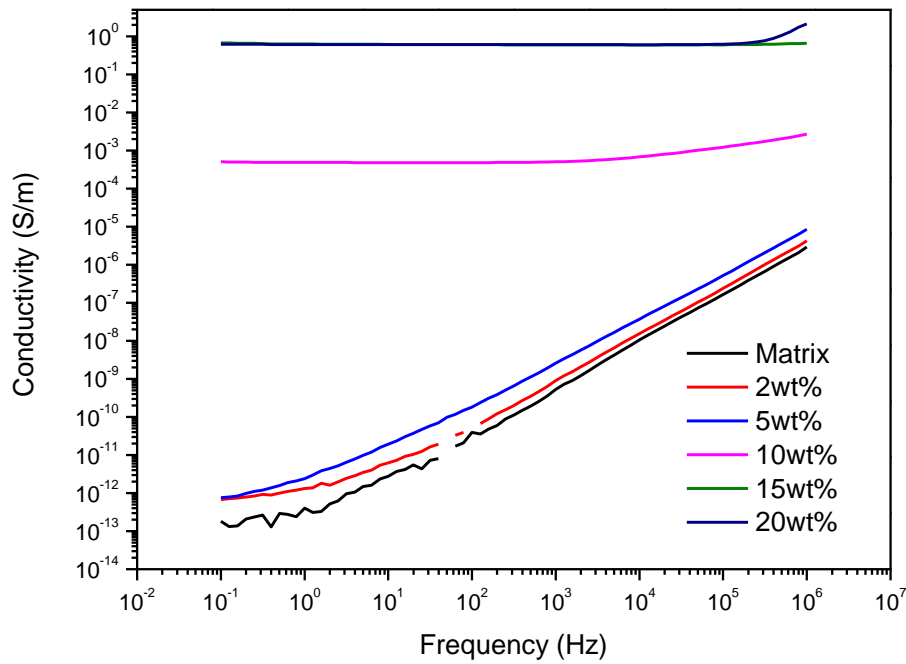


Εικόνα 3.24. Δυναμικό μέτρο απωλειών δοκιμών SBR με CB.

Από αυτές της μετρήσεις προκύπτει ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης,  $T_g$ , της μήτρας είναι περίπου στους  $-50^{\circ}\text{C}$ . Παρατηρείται η σημαντική ενισχυτική δράση των νανοσωματιδίων της αιθάλης, τόσο στην υαλώδη περιοχή όσο και στην περιοχή μετάβασης. Στις μεγάλες θερμοκρασίες για όλα τα υλικά παρατηρείται το ελαστομερικό πλατώ, όπου επίσης διατηρείται η ενισχυτική δράση της CB. Εξάιρεση παρουσιάζει το δείγμα με 15% αιθάλη. Αναφορικά με το μέτρο απωλειών, παρατηρείται αύξηση της κορυφής με την παρουσία της αιθάλης, που συνδέεται με την ενισχυτική της δράση, ενώ ταυτόχρονα παρατηρείται μετατόπιση του μεγίστου σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Αυτό σημαίνει αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης με την περιεκτικότητα σε αιθάλη, και αποτελεί ένδειξη καλής συνοχής μήτρας και νανοεγκλεισμάτων.

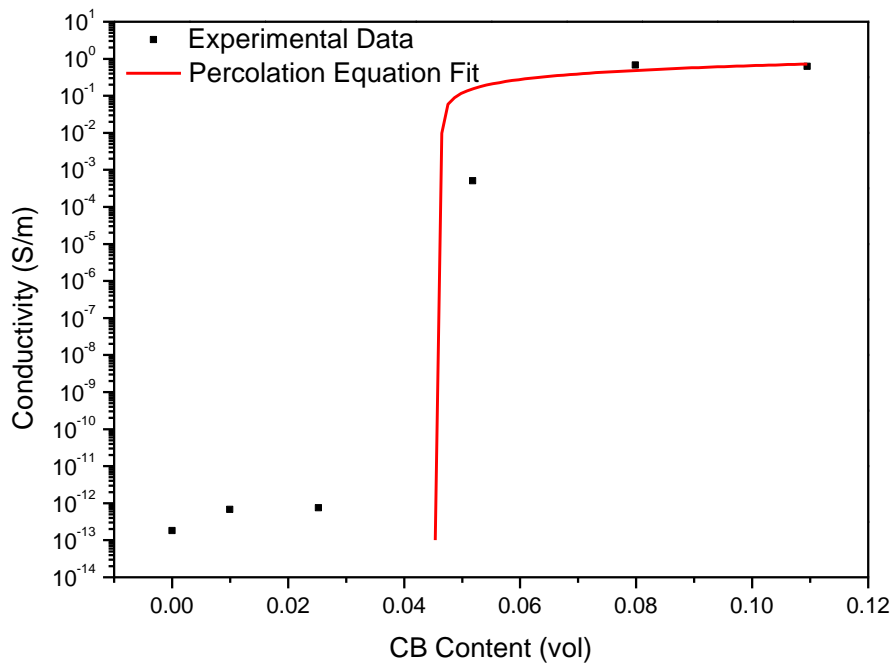
### 3.6.3. Μετρήσεις DRS σε SBR με CB

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων DRS σε δοκίμια SBR με CB απεικονίζονται στο παρακάτω διάγραμμα:



Εικόνα 3.25. Αποτελέσματα μετρήσεων DRS σε SBR με CB.

Από αυτά προκύπτει η καμπύλη ειδικής αγωγιμότητας ως προς την κατ' όγκο περιεκτικότητα σε αιθάλη όπως φαίνεται παρακάτω:



Εικόνα 3.26. Προσαρμογή αποτελεσμάτων DRS στην εξίσωση (1.19) για SBR με CB.

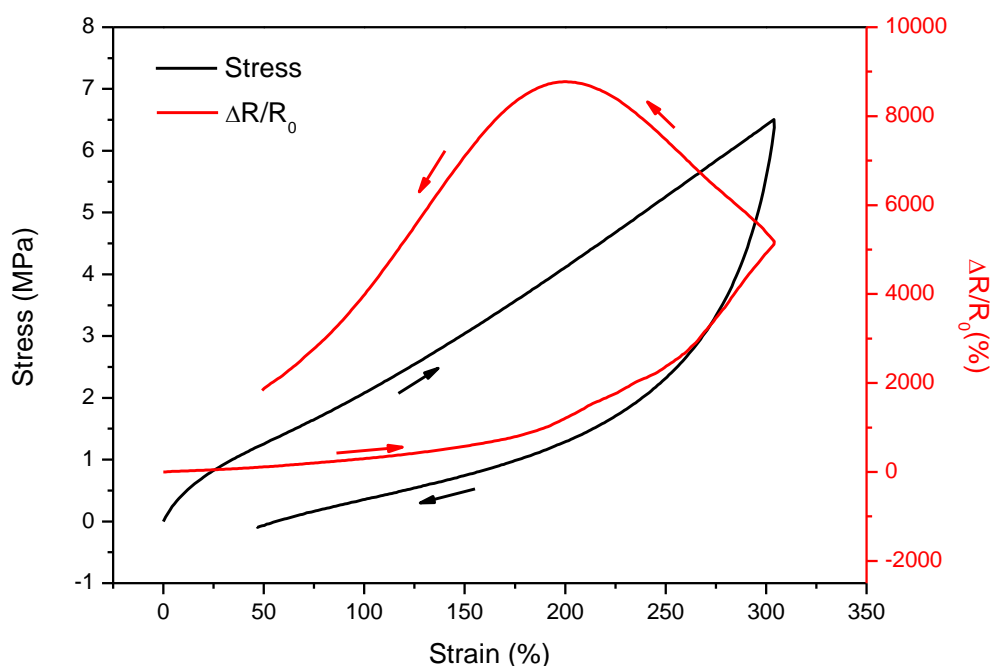
Οι παράμετροι που προκύπτουν από την προσαρμογή των αποτελεσμάτων αυτών στην εξίσωση (1.19) από τη θεωρία διαφυγής είναι  $A=4.1$  S/m,  $t=0.628$  και όριο διαφυγής  $p_c=0.0464$  δηλαδή 4.64vol% που αντιστοιχεί σε 9wt%. Συγκενρωτικά έχουμε:

Υλικό	A (S/m)	t	$p_c$	$p_c$ (vol%)	$p_c$ (wt%)
SBR με CB	4.1	0.628	0.0464	4.64	9

Πίνακας 3.11. Αποτελέσματα προσαρμογής μετρήσεων DRS στην εξίσωση διαφυγής (1.19).

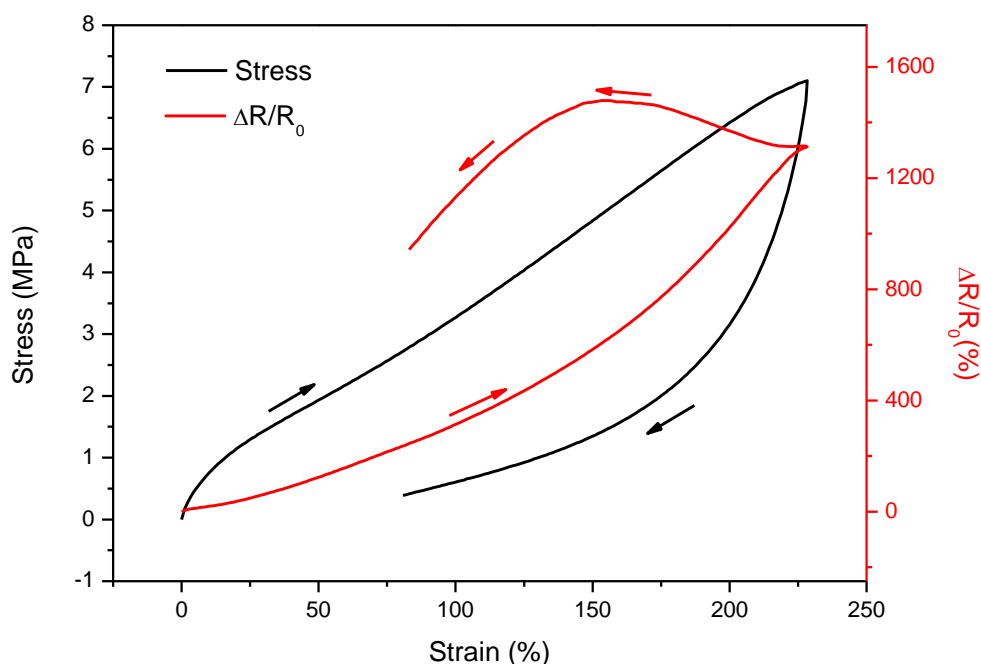
### 3.6.4. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε SBR με CB

Οι μετρήσεις δομικής ακεραιότητας στα SBR με CB πραγματοποιήθηκαν με ρυθμό επιβολής επιμήκυνσης ίσο με 50mm/min τόσο κατά τη φόρτιση όσο και κατά την αποφόρτιση. Το κάθε δοκίμιο φορτίστηκε μέχρι η ανηγμένη παραμόρφωση να πάρει τιμές πάνω από 200% και κατόπιν αποφορτίστηκε. Παρακάτω απεικονίζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων δομικής ακεραιότητας σε SBR με 15wt% αιθάλη για έναν κύκλο φόρτισης αποφόρτισης:



Εικόνα 3.27. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε SBR με 15wt% CB.

Ενώ στην παρακάτω εικόνα για 20wt% αιθάλη:



Εικόνα 3.28. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε SBR με 20wt% CB.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μεγεθών από τις μετρήσεις δομικής ακεραιότητας:

Περιεκτικότητα σε CB στο SBR (wt%)	Μετρητικός Παράγοντας στη Γραμμική Περιοχή GF	Μέγιστη Σχετική Μεταβολή της Αντίστασης max $\Delta R/R_0$ (%)	Παραμένουσα Σχετική Μεταβολή της Αντίστασης $\Delta R/R_0$ (%)	Αρχική Αντίσταση $R_0$ ( $\Omega$ )
15wt% CB	2.05	8767	1488	5000
20wt% CB	1.86	1480	943	728

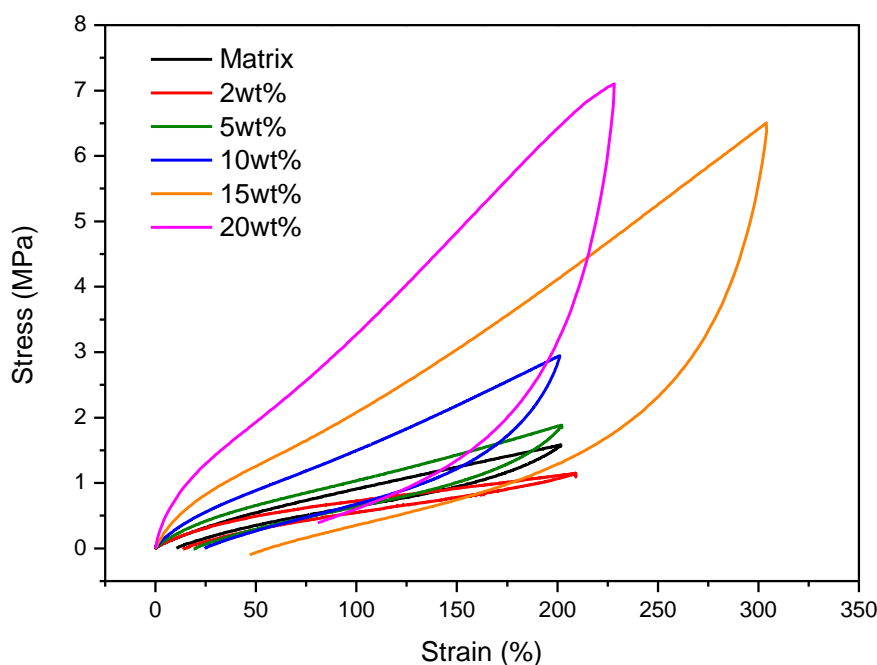
Πίνακας 3.12. Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων σε SBR με CB.

Όπως είναι αναμενόμενο όσο μειώνεται η περιεκτικότητα σε έγκλεισμα τόσο αυξάνονται οι τιμές της σχετικής μεταβολής της αντίστασης για ίδια επίπεδα ανηγμένης επιμήκυνσης. Αυτό είναι αναμενόμενο γιατί όσο πιο μικρή είναι η περιεκτικότητα σε έγκλεισμα, τόσο πιο αραιό είναι το αγώγιμο δίκτυο που δημιουργούν τα νανοσωματίδια αιθάλης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να είναι πιο ευαίσθητα στην παραμόρφωση.

Καλύτερη κατανόηση της επιρροής που ασκεί η παραμόρφωση στις ηλεκτρικές ιδιότητες των νανოსύνθετων υλικών προκύπτει από την κυκλική φόρτιση και

αποφόρτισή τους από όπου μπορεί να ελεγχθεί η επαναλήψιμότητα στην απόκριση του αισθητήρα υπό κυκλική φόρτιση. Κατά την αποφόρτιση η σχετική μεταβολή της αντίστασης παίρνει μεγαλύτερες τιμές από ότι στην φόρτιση για ίδια επιμήκυνση. Επιπλέον, μία ενδιαφέρουσα παρατήρηση είναι ότι κατά την αποφόρτιση η αντίσταση συνεχίζει να αυξάνεται μέχρι ένα μέγιστο σημείο και μετά αρχίζει να μειώνεται. Αυτό οφείλεται στο ότι λόγω των μεγάλων επιπέδων παραμόρφωσης αναδιατάσσονται τα σωματίδια του εγκλείσματος με αποτέλεσμα μόνιμη καταστροφή αρκετών αγώγιμων διαδρομών. Δηλαδή παρατηρείται εκτεταμένη καταστροφή των αγώγιμων επαφών και απαιτείται μεγαλύτερη χρονική διάρκεια για την ανάκαμψη του πλέγματος. Αυτό γίνεται πιο έντονο όσο πιο μικρότερη είναι η περιεκτικότητα σε έγκλεισμα γιατί το αγώγιμο δίκτυο είναι πιο αραιό με μεγαλύτερες αποστάσεις μεταξύ γειτονικών σωματιδίων και λιγότερες αγώγιμες διαδρομές, με αποτέλεσμα αρκετές από αυτές που έχουν καταστραφεί κατά την φόρτιση να έχουν μικρότερες πιθανότητες να ξαναδημιουργηθούν κατά την αποφόρτιση. Έτσι παρατηρείται μία μη αντιστρέψιμη παραμένουσα αντίσταση όταν μηδενιστεί η μηχανική τάση. Μία άλλη αιτία για αυτό το φαινόμενο είναι τα φαινόμενα υστέρησης λόγω της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς των ελαστομερών (Liu H. 2016) καθώς και σε εσωτερική φθορά του υλικού κατά την φόρτιση (Yamaguchi 2003).

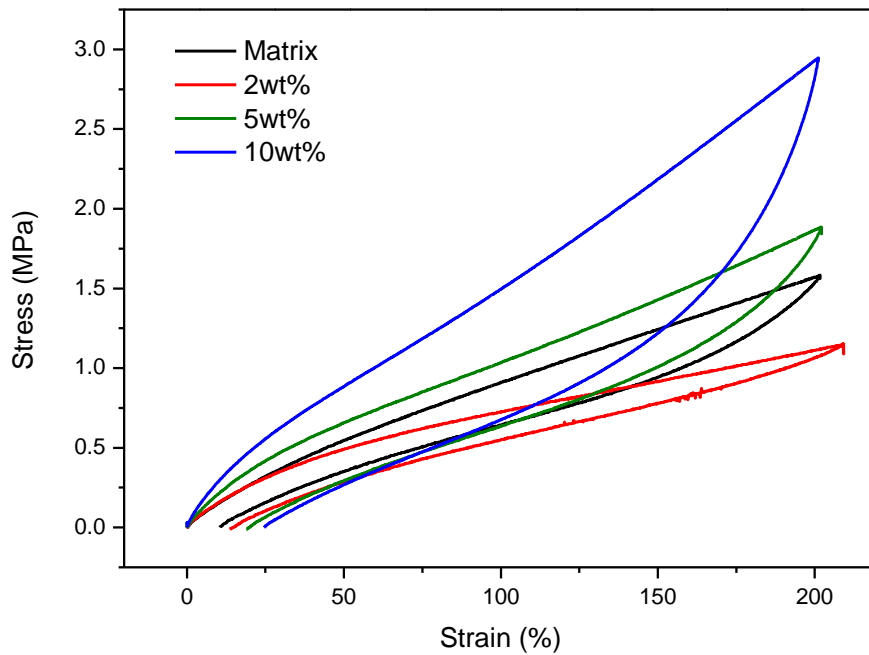
Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται η μηχανική συμπεριφορά των δοκιμών:



Εικόνα 3.29. Καμπύλες μηχανικής τάσης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση για SBR με CB.

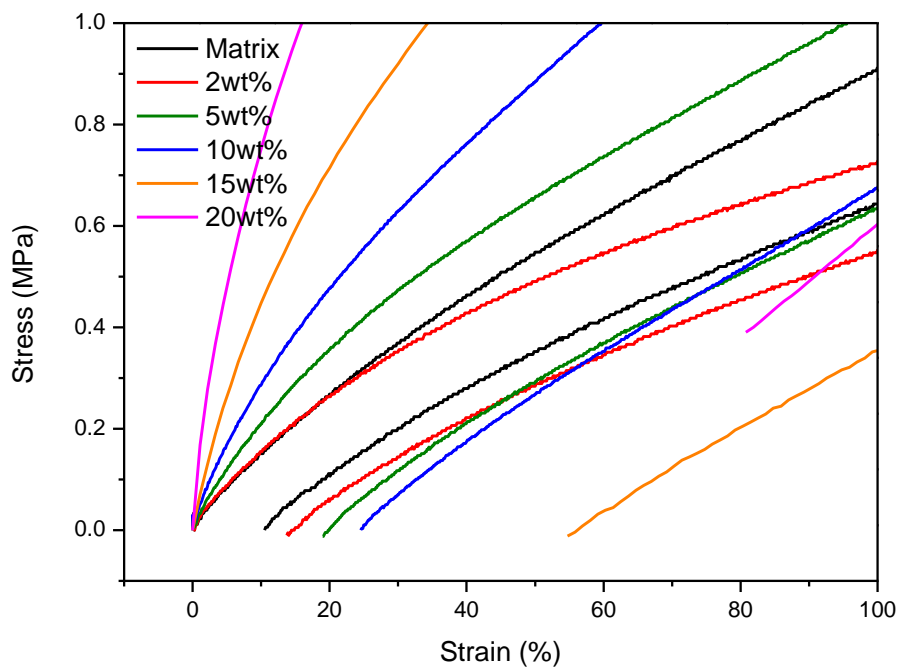
Παρακάτω απεικονίζεται η προηγούμενη εικόνα μόνο για τα δοκίμια με μικρές περιεκτικότητες σε αιθάλη για καλύτερη παρατήρηση:





Εικόνα 3.30. Η προηγούμενη εικόνα για τα δοκίμια με μικρές περιεκτικότητες σε έγκλεισμα.

Η παρακάτω εικόνα εστιάζεται στην περιοχή μικρών παραμορφώσεων για καλύτερη παρατήρηση της παραμένουσας παραμόρφωσης:



Εικόνα 3.31. Παραμένουσα ανηγμένη παραμόρφωση δοκιμών SBR με CB.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μηχανικών μεγεθών από τις μετρήσεις δομικής ακεραιότητας:

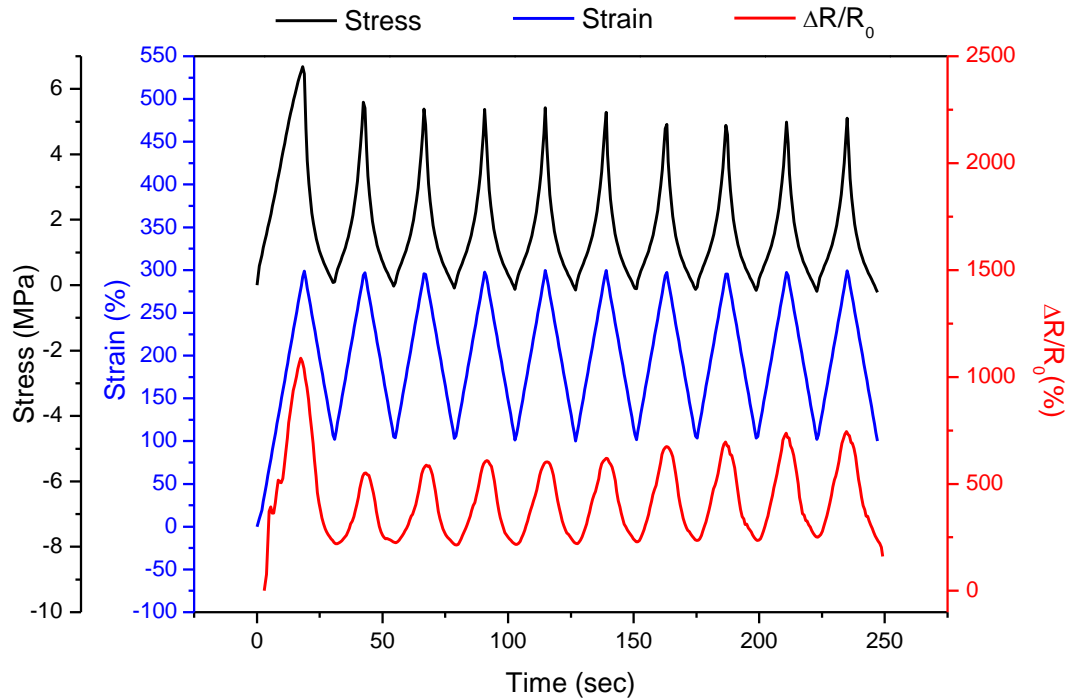
Περιεκτικότητα σε CB στο SBR (wt%)	Μέτρο Ελαστικότητας του Young E (MPa)	Μέγιστη Τάση $\sigma_{\max}$ (MPa)	Παραμένουσα Ανηγγμένη Παραμόρφωση $\epsilon_{\text{res}}$ (%)	Κανονικοποιημένη Απώλεια Ενέργειας (%)
0	1.5	1.58	11	25
2	1.4	1.15	14	22
5	1.9	1.88	20	34
10	2.8	2.95	25	46
15	8.8	6.51	51	62
20	16.4	7.11	60	65

Πίνακας 3.13. Αποτελέσματα μηχανικών μετρήσεων σε SBR με CB.

Παρατηρείται ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων με την αύξηση της περιεκτικότητας σε αιθάλη. Επίσης παρατηρείται αύξηση της παραμένουσας ανηγμένης παραμόρφωσης και της κανονικοποιημένης απώλειας ενέργειας καθώς αυξάνεται η ποσότητα της αιθάλης. Αυτό οφείλεται στην αποκόλληση των πολυμερικών αλυσίδων από τα συσσωματώματα της αιθάλης κατά την φόρτιση. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο όσο περισσότερη είναι η ποσότητα του εγκλείσματος στο υλικό λόγω εντονότερης αλληλεπίδρασής του με τη μήτρα.

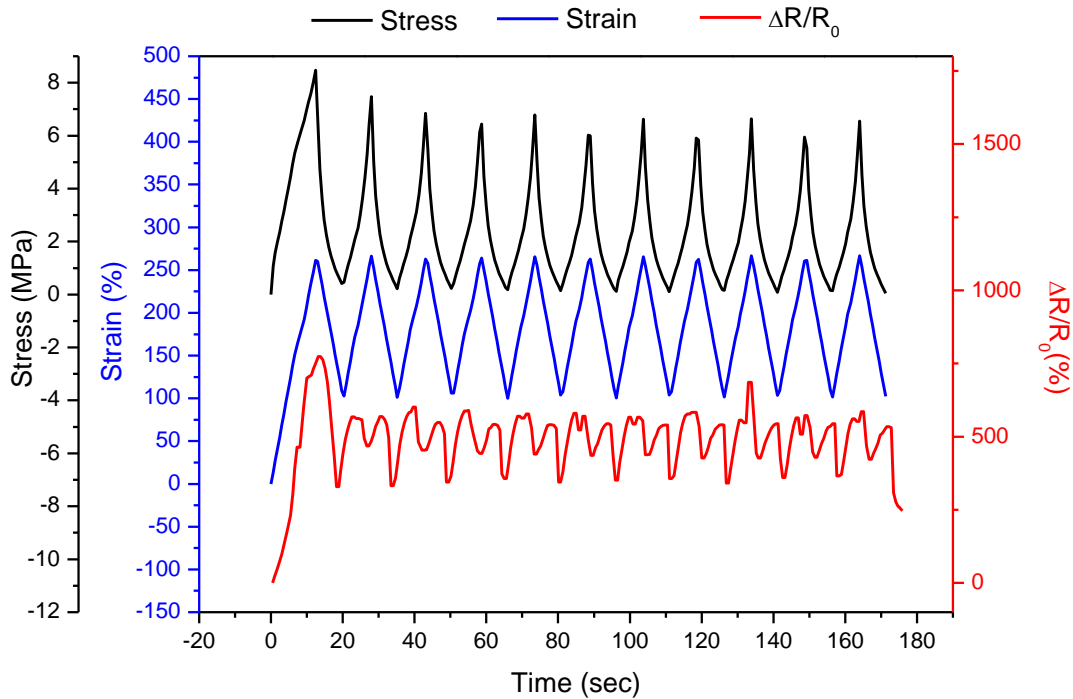
### 3.6.5. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε SBR με CB υπό κυκλική φόρτιση

Για την καλύτερη κατανόηση της επίδρασης της παραμόρφωσης στην ηλεκτρική αντίσταση, αλλά και για να ελεγχθεί η συμπεριφορά των υλικών σε επαναλαμβανόμενες φορτίσεις-αποφορτίσεις, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις δομικής ακεραιότητας υπό την επίδραση κυκλικής φόρτισης. Στις μετρήσεις υπό επαναλαμβανόμενη κυκλική φόρτιση διάρκειας 10 κύκλων τουλάχιστον ο ρυθμός επιβολής επιμήκυνσης ήταν 300mm/min. Παρακάτω απεικονίζονται τα διαγράμματα για SBR με 15wt% αιθάλη σε κυκλική φόρτιση για τιμές ανηγμένης παραμόρφωσης μεταξύ 100% και 300%:



Εικόνα 3.32. Δοκίμιο SBR με 15wt% CB υπό κυκλική φόρτιση.

Όσον αφορά τη σχετική μεταβολή της αντίστασης, παρατηρείται συμπεριφορά με καλύτερη επαναληψιμότητα σε σχέση με το mLLDPE. Επίσης κατά τον πρώτο κύκλο αυτή παίρνει μεγαλύτερη μέγιστη τιμή σε σχέση με τους υπόλοιπους. Επιπλέον, καθώς οι κύκλοι εξελίσσονται παρατηρείται μία ελαφρώς αυξητική τάση των κορυφών με τάση σταθεροποίησης. Παρακάτω απεικονίζονται τα διαγράμματα για SBR με 20wt% αιθάλη σε κυκλική φόρτιση για τιμές ανηγμένης παραμόρφωσης μεταξύ 100% και 250%:

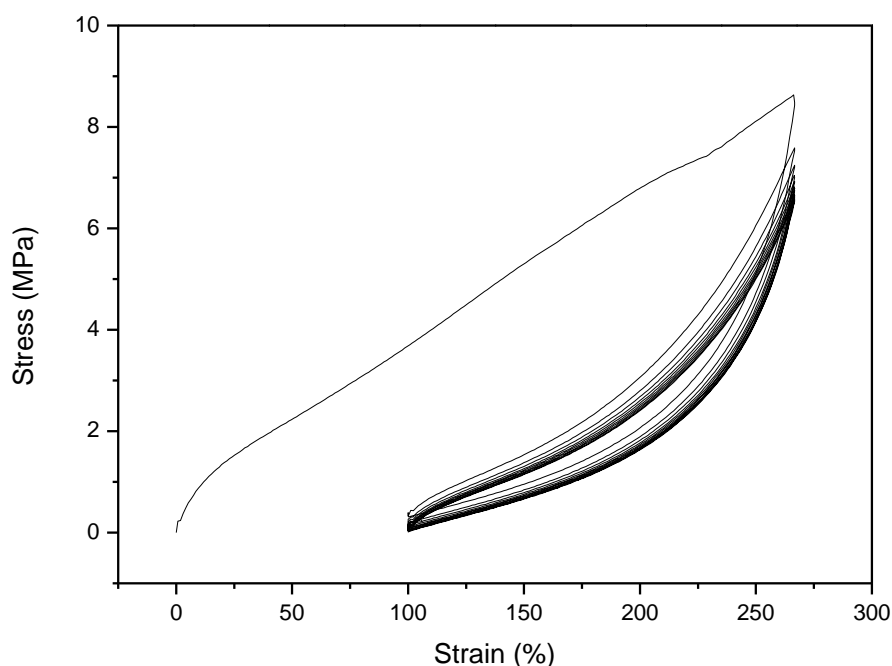


Εικόνα 3.33. Δοκίμιο SBR με 20wt% CB υπό κυκλική φόρτιση.

Και εδώ παρατηρείται μεγαλύτερη κορυφή για τον πρώτο κύκλο. Από αυτό προκύπτει ότι μετά τον πρώτο κύκλο το αγώγιμο δίκτυο έχει αναδιαταχθεί, όπως σχολιάστηκε και πιο πριν, αλλά στους υπόλοιπους κύκλους που ακολουθούν δεν παρατηρούνται περεταίρω μόνιμες αλλαγές σε αυτό, με αποτέλεσμα πρακτικά επαναλήψιμη συμπεριφορά. Γενικά προκύπτει ότι κατά τη φόρτιση οι αγώγιμοι δρόμοι καταστρέφονται και επανασχηματίζονται κατά την αποφόρτιση, αλλά ο επανασχηματισμός γίνεται με τυχαίο τρόπο. Επίσης για μικρή περιεκτικότητα σε αιθάλη παρατηρείται μεγαλύτερη διαφορά στην μέγιστη τιμή του  $\Delta R/R_0$  μεταξύ του πρώτου κύκλου και των υπολοίπων συγκριτικά με την αντίστοιχη διαφορά για μεγαλύτερη περιεκτικότητα. Δηλαδή όσο μειώνεται η ποσότητα αγώγιμου εγκλείσματος, τόσο το αγώγιμο δίκτυο γίνεται αραιότερο με αποτέλεσμα να παθαίνει μεγαλύτερη μόνιμη βλάβη κατά την παραμόρφωση.

Μία άλλη ενδιαφέρουσα ιδιότητα είναι ότι κατά την φόρτιση από ένα σημείο και μετά παρατηρείται μείωση της σχετικής μεταβολής της αντίστασης μέχρι τη μέγιστη φόρτιση και κατόπιν αύξησή της κατά την αποφόρτιση μέχρι ένα σημείο από το οποίο και μετά αρχίζει να μειώνεται. Αυτό δεν παρατηρείται σε όλα τα δοκίμια, αλλά είναι μία συμπεριφορά που έχει παρατηρηθεί πολύ συχνά, όπως θα σχολιαστεί και σε επόμενη παράγραφο.

Παρακάτω απεικονίζεται το διάγραμμα της μηχανικής τάσης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση για SBR με 20wt% αιθάλη:



Εικόνα 3.34. Γράφημα  $\sigma - \epsilon$  για SBR με 20wt% CB υπό κυκλική φόρτιση.

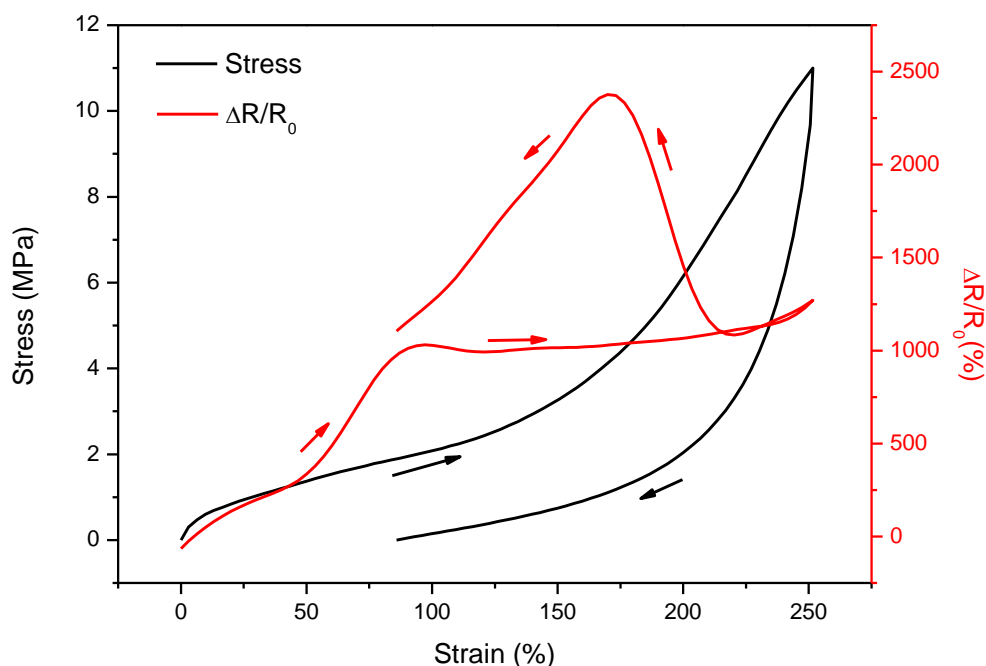
Όσον αφορά τη μηχανική τους συμπεριφορά, παρατηρείται ότι με την αύξηση του αριθμού των κύκλων μειώνεται το εμβαδόν του βρόγχου υστέρησης, ενώ η παραμένουσα ανηγμένη παραμόρφωση μετά τον πρώτο κύκλο παύει να αυξάνεται περεταίρω. Ένα άλλο χαρακτηριστικό είναι η μείωση της τάσης στη μέγιστη παραμόρφωση σε κάθε κύκλο κάτι το οποίο έχει αναφερθεί από άλλες ερευνητικές ομάδες (Drozdov 2007). Επίσης παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση του πρώτου κύκλου ως προς τη μορφή του συγκριτικά τους υπόλοιπους. Αυτό οφείλεται στη χαλάρωση που υφίσταται το υλικό κατά την πρώτη φόρτιση λόγω του φαινομένου Mullins που αναφέρθηκε στο πρώτο κεφάλαιο.

### 3.6.6. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε εξισορροπημένα δοκίμια SBR με CB

Για την περαιτέρω διερεύνηση της συμπεριφοράς των μελετώμενων νανοσύνθετων ελαστομερικών υλικών εφαρμόστηκε μια νέα μέθοδος κατά την οποία τα υλικά υπέστησαν μια παραμόρφωση της τάξης του 300% και κατόπιν αποφορτίστηκαν με σταθερό ρυθμό επιβολής φόρτισης ίσο με 300mm/min τόσο κατά τη φόρτιση όσο και κατά την αποφόρτιση. Στη συνέχεια αφέθηκαν υπό μηδενική τάση να χαλαρώσουν για 3 ημέρες και τέλος έγιναν οι κυρίως μετρήσεις δομικής ακεραιότητας. Η ιστορία φόρτισης που επιβλήθηκε, αποκαθιστά μια κατάσταση ισορροπίας γι' αυτό και τα δοκίμια χαρακτηρίζονται εξισορροπημένα.

Οι κυρίως μετρήσεις δομικής ακεραιότητας πραγματοποιήθηκαν με ρυθμό επιβολής επιμήκυνσης ίσο με 100mm/min τόσο κατά τη φόρτιση όσο και κατά την

αποφόρτιση. Η φόρτιση έγινε μέχρι την τιμή 250% για την ανηγμένη παραμόρφωση που είναι μικρότερη από την τιμή που εφαρμόστηκε κατά την εξισορρόπηση. Δηλαδή οι μετρήσεις δομικής ακεραιότητας πραγματοποιήθηκαν για τιμές επιμήκυνσης μικρότερες από αυτές της προϊστορίας φόρτισης του κάθε δοκιμίου. Παρακάτω απεικονίζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων δομικής ακεραιότητας σε εξισορροπημένα (equilibrated) δοκίμια SBR με 20wt% αιθάλη για έναν κύκλο φόρτισης αποφόρτισης:



Εικόνα 3.35. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε εξισορροπημένα SBR με 20wt% CB.

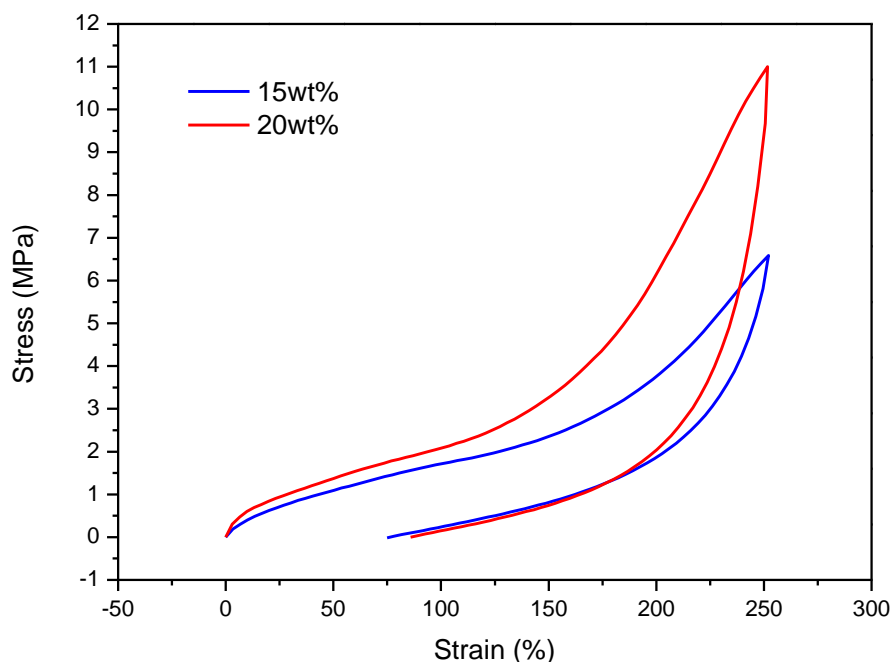
Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μεγεθών από τις μετρήσεις δομικής ακεραιότητας:

Περιεκτικότητα σε CB στο SBR (wt%)	Μετρητικός Παράγοντας στη Γραμμική Περιοχή GF	Μέγιστη Σχετική Μεταβολή της Αντίστασης $\max \Delta R/R_0$ (%)	Παραμένουσα Σχετική Μεταβολή της Αντίστασης $\Delta R/R_0$ (%)	Αρχική Αντίσταση $R_0$ ( $\Omega$ )
15	8.73	13606	7511	13645
20	4.93	2377	1104	1412

Πίνακας 3.14. Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων σε εξισορροπημένα SBR με CB.

Παρατηρείται λίγο διαφορετική συμπεριφορά σε σχέση με τα μη εξισορροπημένα δοκίμια, όσον αφορά τη μορφή των γραφημάτων. Η διαδικασία

της εξισορρόπησης έχει αναδιατάξει τα νανοσωματίδια της αιθάλης μέσα στη μήτρα με αποτέλεσμα αυτή τη διαφοροποίηση στη συμπεριφορά. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται μόνο η μηχανική συμπεριφορά των δοκιμίων:



Εικόνα 3.36. Καμπύλες μηχανικής τάσης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση για εξισορροπημένα δοκίμια SBR με CB.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μηχανικών μεγεθών από τις μετρήσεις δομικής ακεραιότητας:

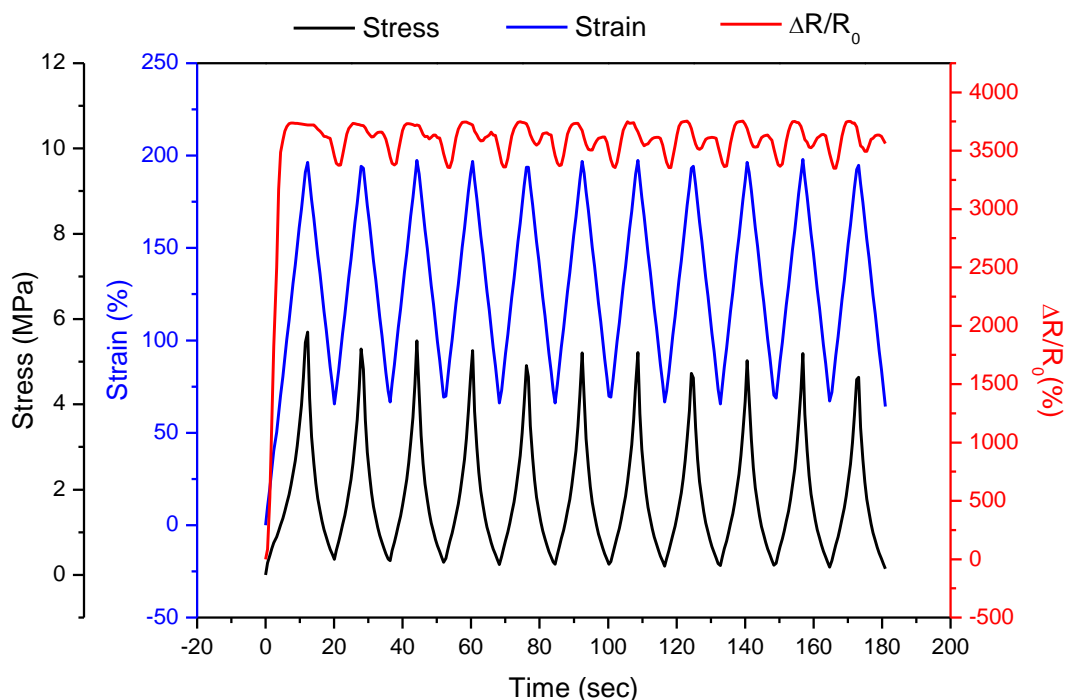
Περιεκτικότητα σε CB στο SBR (wt%)	Μέτρο Ελαστικότητας του Young E (MPa)	Μέγιστη Τάση $\sigma_{max}$ (MPa)	Παραμένουσα Ανηγμένη Παραμόρφωση $\epsilon_{res}$ (%)	Κανονικοποιημένη Απώλεια Ενέργειας (%)
15	4.5	6.59	75	57
20	9.2	11	86	64

Πίνακας 3.15. Αποτελέσματα μηχανικών μετρήσεων σε εξισορροπημένα SBR με CB.

Παρατηρείται ότι τόσο στη φόρτιση όσο και στην αποφόρτιση τα κοίλα στρέφονται προς τα άνω. Αντίθετα στα μη εξισορροπημένα δοκίμια η καμπύλη κατά την φόρτιση είναι σχεδόν ευθεία και μόνο στην αποφόρτιση στρέφει τα κοίλα άνω. Από τα προηγούμενα γίνεται εμφανές ότι η διαδικασία εξισορρόπησης μεταβάλλει σημαντικά τις ιδιότητες των υλικών αυτών.

### 3.6.7. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε εξισορροπημένα δοκίμια SBR με CB υπό κυκλική φόρτιση

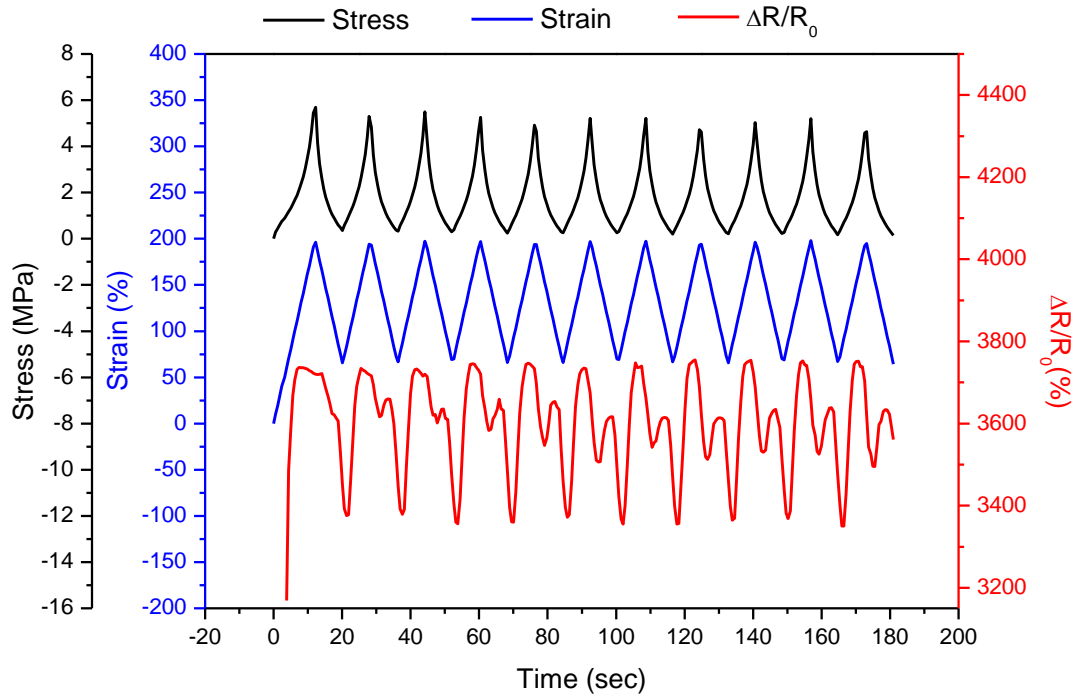
Η επαναλαμβανόμενη φόρτιση των εξισορροπημένων δοκιμίων από SBR με CB πραγματοποιήθηκε για τιμές ανηγμένης παραμόρφωσης μεταξύ 60% και 200% με ταχύτητα 300mm/min. Και αυτά είχαν εξισορροπηθεί προηγουμένως με την ίδια διαδικασία με τα προηγούμενα, δηλαδή φόρτιση μέχρι επίπεδα ανηγμένης παραμόρφωσης ίσης με 300% με ρυθμό 300mm/min και κατόπιν αποφόρτιση. Παρακάτω απεικονίζονται τα διαγράμματα για εξισορροπημένα δοκίμια SBR με 15wt% αιθάλη σε κυκλική φόρτιση:



Εικόνα 3.37. Εξισορροπημένο δοκίμιο SBR με 15wt% CB υπό κυκλική φόρτιση.

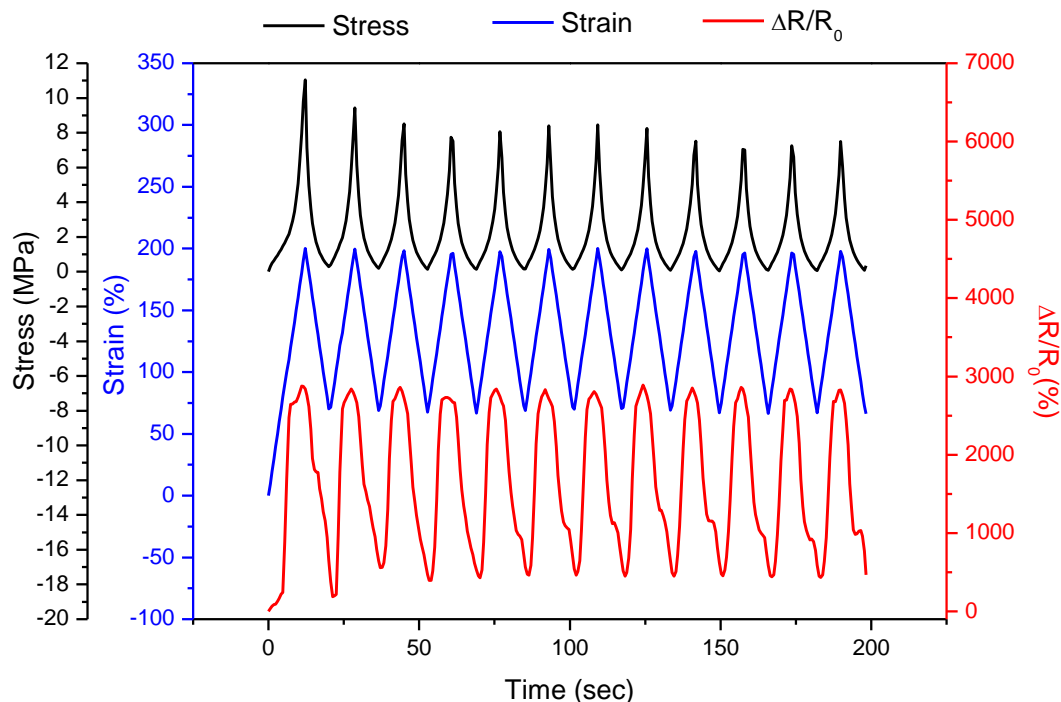
Παρακάτω απεικονίζονται τα διαγράμματα για εξισορροπημένα δοκίμια SBR με 15wt% αιθάλη σε κυκλική φόρτιση όπου έχει εστιαστεί η περιοχή των κύκλων καλύτερα:





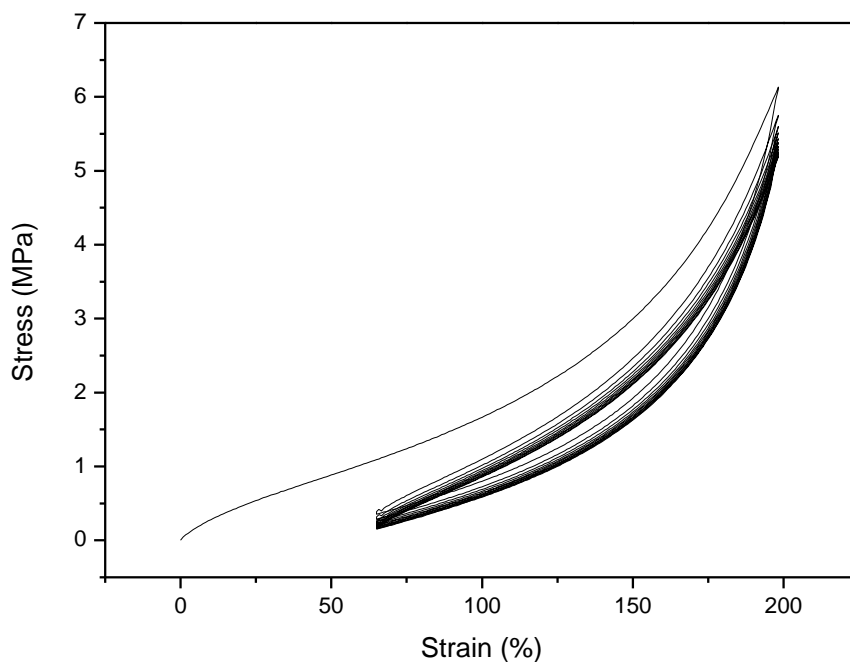
Εικόνα 3.38. Το παραπάνω διάγραμμα εστιασμένο στους κύκλους.

Όσον αφορά τη σχετική μεταβολή της αντίστασης παρατηρείται συμπεριφορά παρόμοια με τα μη εξισορροπημένα όπου λίγο πριν τη μέγιστη φόρτιση αρχίζει να μειώνεται και κατά την αποφόρτιση αυξάνεται μέχρι ένα σημείο και μετά πάλι αρχίζει να μειώνεται. Μόνο που εδώ το διάγραμμα είναι πιο ασύμμετρο σε σχέση με αυτό των μη εξισορροπημένων. Παρακάτω απεικονίζονται τα διαγράμματα για εξισορροπημένα δοκίμια SBR με 20wt% αιθάλη σε κυκλική φόρτιση:



Εικόνα 3.39. Εξισορροπημένο δοκίμιο SBR με 20wt% CB υπό κυκλική φόρτιση.

Εδώ δεν παρατηρούμε την προαναφερθείσα συμπεριφορά και το διάγραμμα είναι πιο ομαλό με πάρα πολύ καλή επαναληψιμότητα. Επίσης στα εξισορροπημένα δοκίμια δεν παρατηρείται το φαινόμενο που παρατηρήθηκε στα μη εξισορροπημένα όπου η πρώτη κορυφή είχε πολύ μεγαλύτερη τιμή σε σχέση με τις υπόλοιπες. Αυτό οφείλεται στο ότι ο πρώτος κύκλος φόρτισης-αποφόρτισης ενός μη εξισορροπημένου δοκιμίου προκαλεί καταστροφή αγώγιμων δρόμων καθώς και σπάσιμο δεσμών μεταξύ μήτρας και νανοσωματιδίων, με αποτέλεσμα κατά τους υπόλοιπους κύκλους με την ίδια παραμόρφωση να μην προκαλούνται έντονες αλλοιώσεις στο πλέγμα. Γι' αυτό και ο πρώτος κύκλος στα μη εξισορροπημένα δοκίμια διαφέρει από τους υπόλοιπους ως προς τη μορφή της καμπύλης τόσο για τη μηχανική τάση όσο και για την σχετική μεταβολή της αντίστασης. Αντίθετα στα εξισορροπημένα δοκίμια η μορφή της καμπύλης του πρώτου κύκλου δεν διαφέρει πολύ από αυτή των υπολοίπων. Παρακάτω απεικονίζεται το γράφημα τάσης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση για εξισορροπημένο δοκίμιο από SBR με αιθάλη:



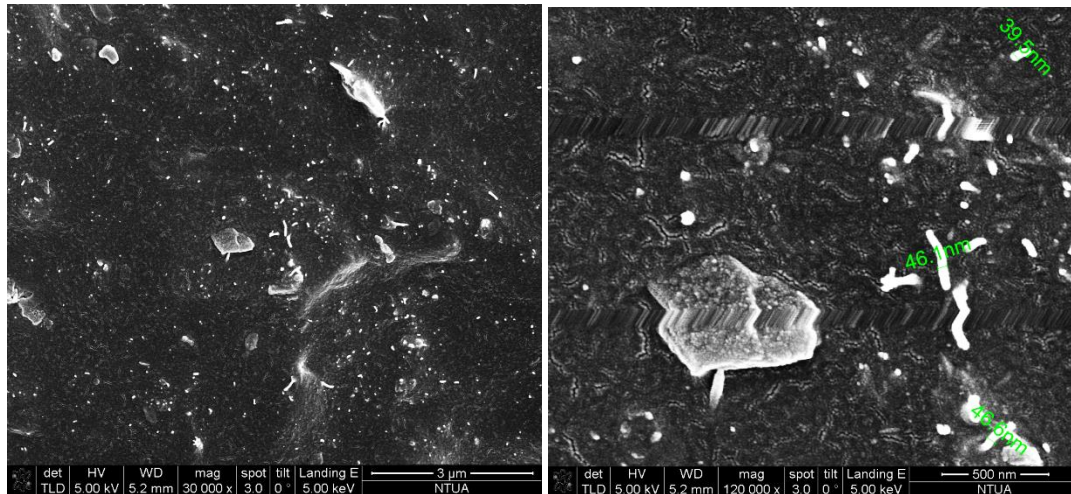
**Εικόνα 3.40.** Γράφημα  $\sigma - \epsilon$  για εξισορροπημένο SBR με 15wt% CB υπό κυκλική φόρτιση.

Και εδώ παρατηρείται ότι με την αύξηση του αριθμού των κύκλων μειώνεται η τάση στη μέγιστη παραμόρφωση και το εμβαδόν του βρόγχου υστέρησης, ενώ η παραμένουσα ανηγμένη παραμόρφωση μετά τον πρώτο κύκλο παύει να αυξάνεται περεταίρω. Επίσης παρατηρείται σημαντική ομοιότητα του πρώτου κύκλου με τους υπόλοιπους, σε αντίθεση με τα μη εξισορροπημένα όπου ο πρώτος κύκλος διαφέρει σημαντικά από τους υπόλοιπους, όπως έχει σχολιαστεί και σε προηγούμενη υποπαράγραφο.

### **3.7. Μετρήσεις σε SBR με CNTs**

#### **3.7.1. Εικόνες SEM από SBR με CNTs**

Παρακάτω ακολουθούν εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης δοκιμίων από SBR με νανοσωλήνες άνθρακα:

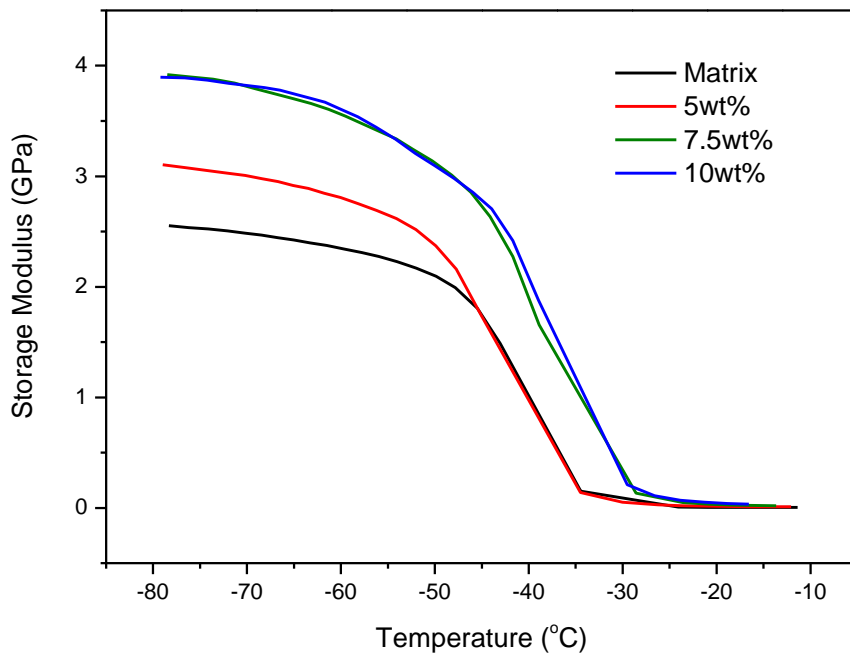


**Εικόνα 3.41.** Εικόνες δοκιμίων SBR με 15wt% CNTs από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Παρατηρείται καλή διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα μέσα στη μήτρα. Αυτό συμφωνεί και με τα αποτελέσματα DRS που ακολουθούν από όπου προκύπτει ότι το κατώφλι διαφυγής είναι 1.21vol% CNTs που είναι αναμενόμενο για το βελονοειδές σχήμα του εγκλείσματος. Παρατηρείται ότι στην πλειονότητα των νανοσωλήνων είναι ορατή η διατομή τους, δηλαδή η τομή τους κάθετα στον διαμήκη τους άξονα. Από αυτό μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι ένα μεγάλο ποσοστό τους είναι ευθυγραμμισμένο παράλληλα με την διεύθυνση της φόρτισης καθότι η εικονιζόμενη επιφάνεια θραύσης του δοκιμίου είναι κάθετη στην διεύθυνση της φόρτισης. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα μεγαλύτερη ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων του νανოსύνθετου. Επίσης κάποιοι νανοσωλήνες παρατηρούνται να έχουν εξολκευτεί από τη μήτρα. Τέλος παρατηρούνται και κάποια συσσωματώματα νανοσωλήνων άνθρακα μεγέθους της τάξης των 50nm.

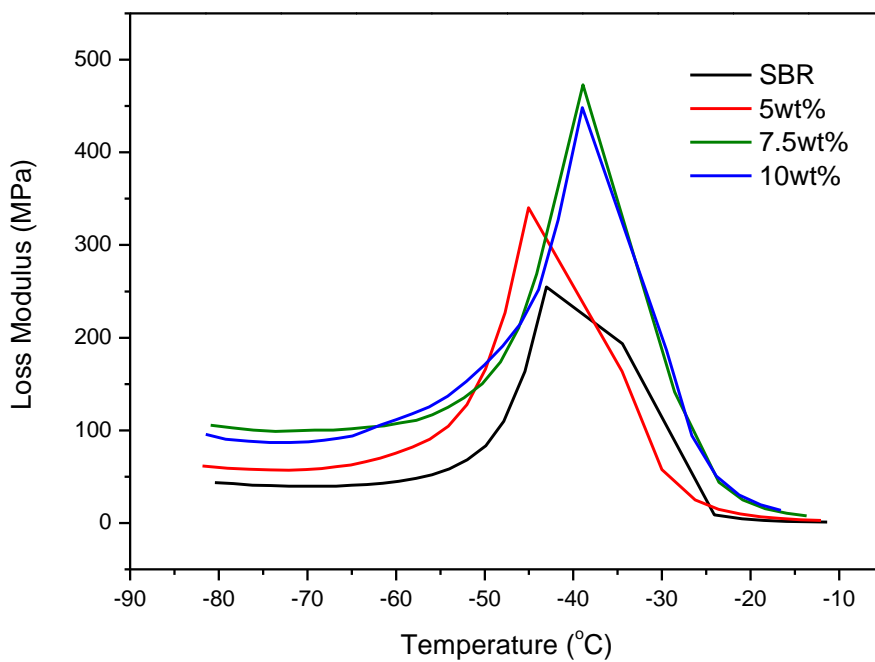
### 3.7.2. Μετρήσεις DMA σε SBR με CNTs

Στα SBR με νανοσωλήνες άνθρακα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις DMA συχνότητας 10Hz υπό εφελκυστική φόρτιση με εύρος ταλάντωσης 0.4% ανηγμένη παραμόρφωση και μεταξύ των θερμοκρασιών -80°C και -10°C με ρυθμό θέρμανσης 3°C/min. Στην παρακάτω εικόνα δείχνονται τα αποτελέσματα από μετρήσεις DMA σε δοκίμια από SBR με CNTs όσον αφορά το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης:



Εικόνα 3.42. Δυναμικό μέτρο αποθήκευσης δοκιμών SBR με CNTs.

Στην παραπάνω εικόνα επιβεβαιώνεται η ενισχυτική δράση των νανοσωλήνων, η οποία δείχνει να μην μεταβάλλεται για περιεκτικότητες πάνω από 7.5wt%. Στην παρακάτω εικόνα δείχνονται τα αποτελέσματα από μετρήσεις DMA σε δοκίμια από SBR με νανοσωλήνες άνθρακα όσον αφορά το δυναμικό μέτρο απωλειών:

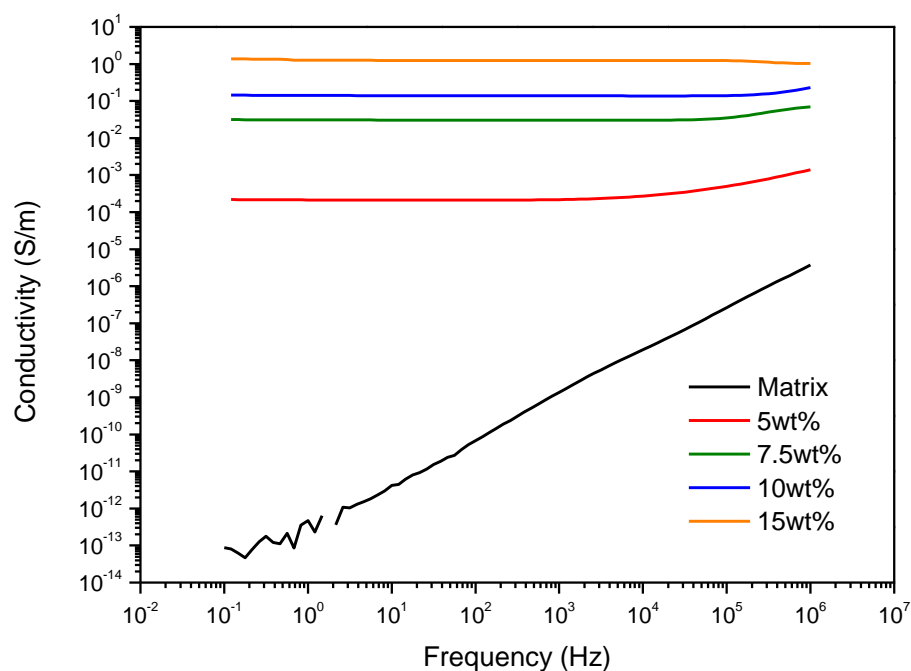


Εικόνα 3.43. Δυναμικό μέτρο απωλειών δοκιμών SBR με CNTs.

Παρατηρείται ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης,  $T_g$ , είναι γύρω στους  $-40^\circ\text{C}$ , ενώ οι υψηλές περιεκτικότητες επιφέρουν μια αύξηση της  $T_g$ , της τάξης των 10 βαθμών. Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει μια καλή πρόσφυση μεταξύ του SBR και των νανοσωλήνων.

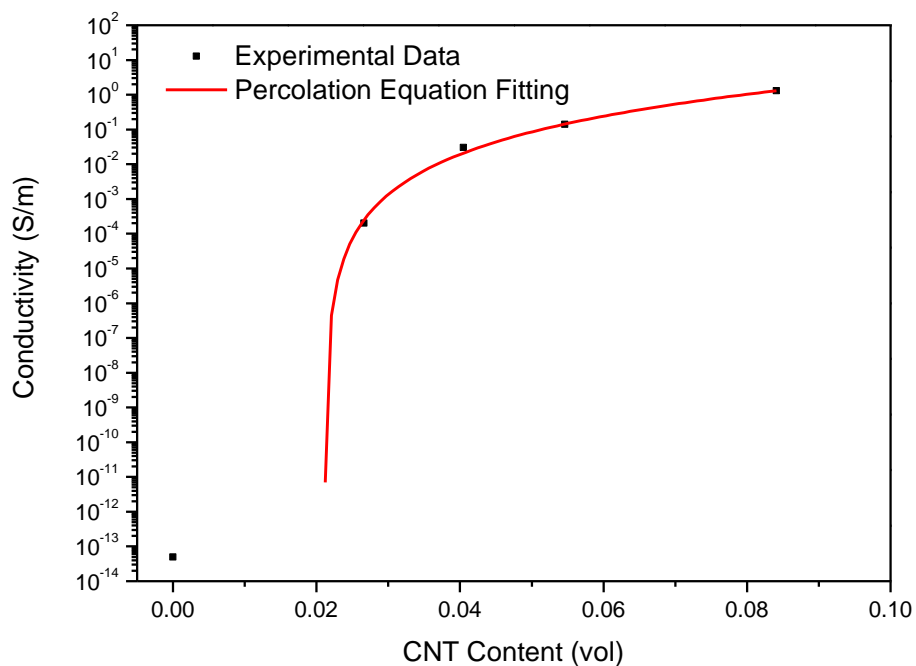
### 3.7.3. Μετρήσεις DRS σε SBR με CNTs

Παρακάτω απεικονίζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων DRS σε SBR με νανοσωλήνες άνθρακα:



Εικόνα 3.44. Αποτελέσματα μετρήσεων DRS σε SBR με CNTs.

Η καμπύλη ειδικής αγωγιμότητας ως προς την κατ' όγκο περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα προκύπτει όπως φαίνεται παρακάτω:



Εικόνα 3.45. Προσαρμογή αποτελεσμάτων DRS στην εξίσωση (1.19) για SBR με CNTs.

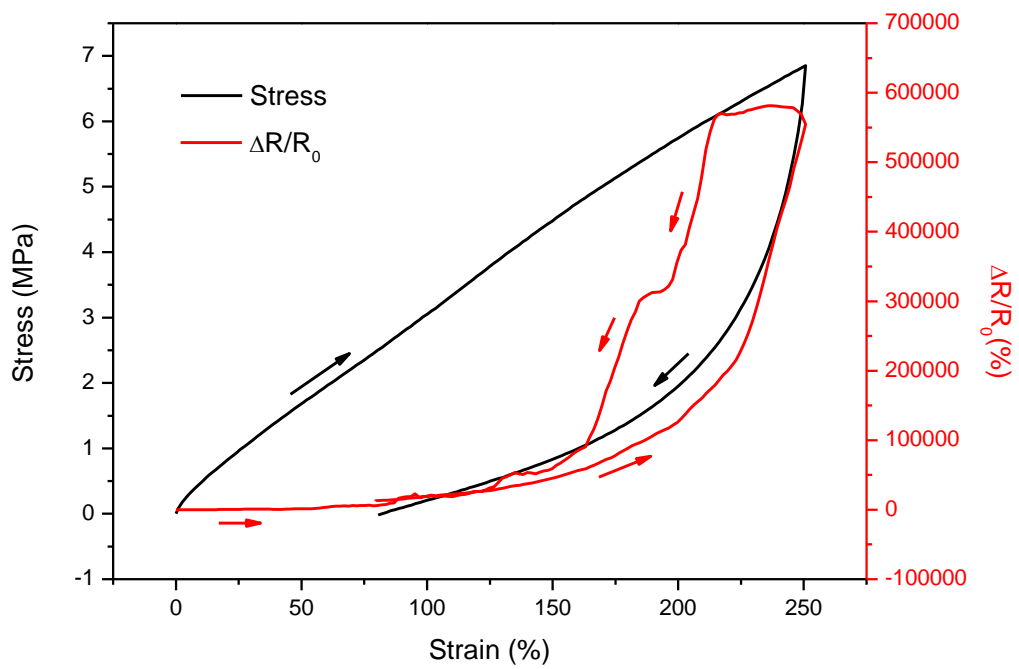
Οι παράμετροι που προκύπτουν μετά από προσαρμογή στην εξίσωση (1.19) από την θεωρία διαφυγής είναι  $A=24416$  S/m,  $t=3.49$  και όριο διαφυγής  $p_c=0.0212$  δηλαδή 2.12vol% που αντιστοιχεί σε 4wt%. Αντίστοιχο κατώφλι διαφυγής για νανοσύνθετα SBR με CNTs διαπιστώθηκε στην εργασία των Schopp et al. (Schopp 2014). Συγκεντρωτικά έχουμε:

Υλικό	A (S/m)	t	$p_c$	$p_c$ (vol%)	$p_c$ (wt%)
SBR με CNTs	24416	3.49	0.0212	2.12	4

Πίνακας 3.16. Αποτελέσματα προσαρμογής μετρήσεων DRS στην εξίσωση διαφυγής (1.19).

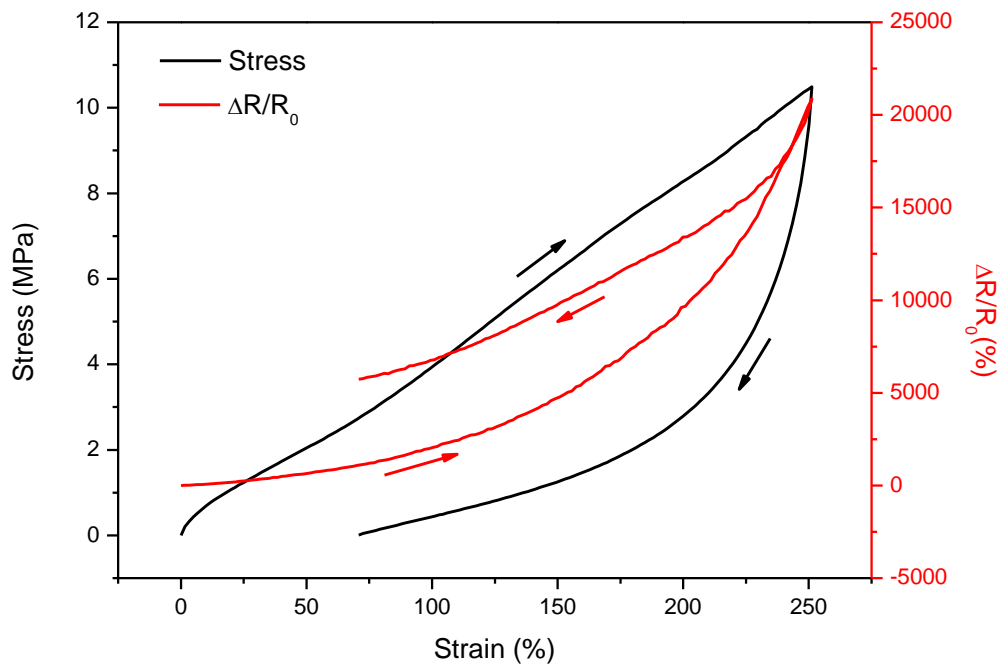
### 3.7.4. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε SBR με CNTs

Οι μετρήσεις δομικής ακεραιότητας στα SBR με CNTs πραγματοποιήθηκαν με έναν κύκλο φόρτισης μέχρι ανηγμένη παραμόρφωση 250% και κατόπιν αποφόρτιση με ρυθμό επιβολής επιμήκυνσης ίσο με 50mm/min τόσο κατά τη φόρτιση όσο και κατά την αποφόρτιση όπως και αυτά με την αιθάλη. Παρακάτω απεικονίζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων δομικής ακεραιότητας σε SBR με 10wt% CNTs:



Εικόνα 3.46. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε SBR με 10wt% CNTs.

Παρακάτω απεικονίζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων δομικής ακεραιότητας σε SBR με 15wt% CNTs:



Εικόνα 3.47. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε SBR με 15wt% CNTs.



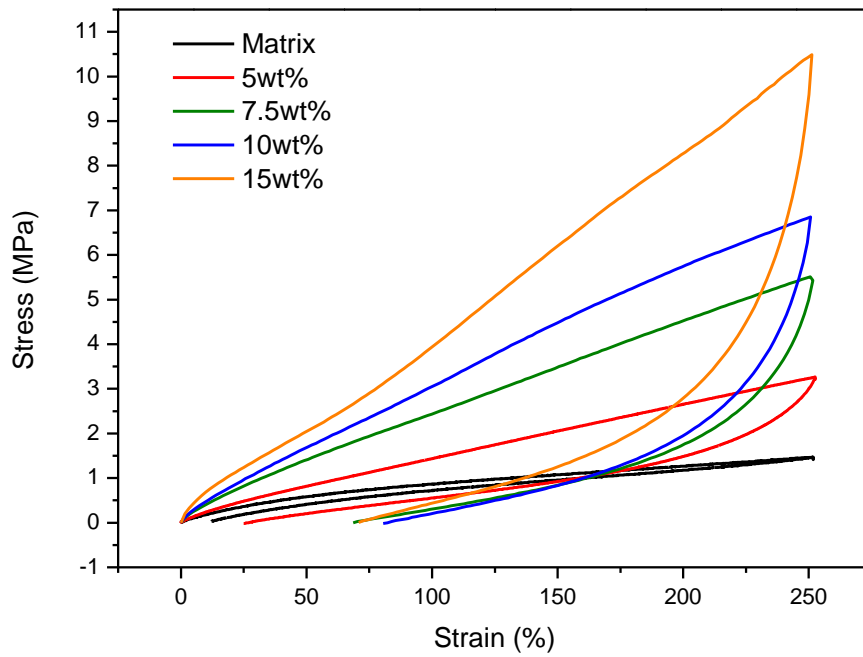
Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μεγεθών από τις μετρήσεις δομικής ακεραιότητας:

Περιεκτικότητα σε CNTs στο SBR (wt%)	Μετρητικός Παράγοντας στη Γραμμική Περιοχή GF	Μέγιστη Σχετική Μεταβολή της Αντίστασης $\max \Delta R/R_0$ (%)	Παραμένουσα Σχετική Μεταβολή της Αντίστασης $\Delta R/R_0$ (%)	Αρχική Αντίσταση $R_0$ ( $\Omega$ )
7.5	–	–	–	8386
10	19.86	581158	12532	2933
15	7.89	20868	5737	257

Πίνακας 3.17. Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων σε SBR με CNTs.

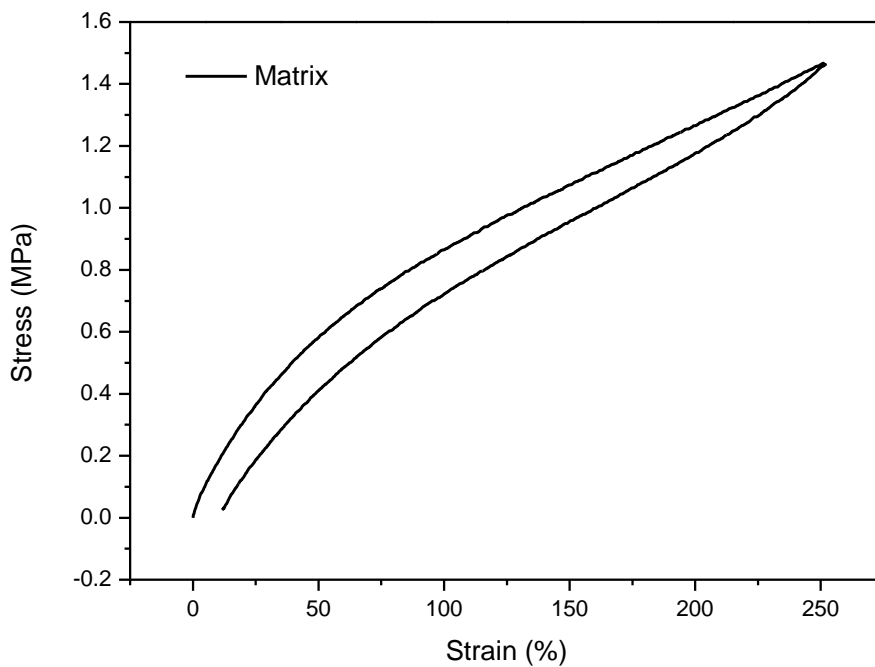
Παρατηρούμε ότι κατά την αποφόρτιση η αντίσταση δεν συνεχίζει να αυξάνεται όπως συνέβαινε στα προηγούμενα που είχαν αιθάλη, αλλά αμέσως αρχίζει να μειώνεται. Σε αυτό παίζει σημαντικό ρόλο η γεωμετρία των νανοσωλήνων άνθρακα οι οποίοι δεν είναι σφαιρικοί όπως πριν αλλά επιμήκεις. Έτσι καθώς το δοκίμιο αποφορτίζεται, επαναδημιουργείται μεγαλύτερο ποσοστό του δικτύου που είχε καταστραφεί κατά την φόρτιση. Αυτό σχολιάζεται εκτενώς στο επόμενο κεφάλαιο από όπου προκύπτει ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα μετά την αποφόρτιση έχουν μεταξύ τους μικρότερη απόσταση από ότι πριν την αρχική φόρτιση. Και εδώ, όπως και στην περίπτωση της αιθάλης, παρατηρείται αύξηση της αγωγιμότητας καθώς αυξάνεται η ποσότητα νανοσωλήνων άνθρακα. Αυτό οφείλεται στο πυκνότερο αγωγίμο δίκτυο που δημιουργείται με την αύξηση της ποσότητας του εγκλείσματος. Έτσι προκύπτει μεγάλος GF για μικρές περιεκτικότητες σε έγκλεισμα, πράγμα που προκαλεί μεγάλη αύξηση της αντίστασης για μικρές μεταβολές του μήκους του υλικού κάνοντάς το πιο ευαίσθητο σαν αισθητήρα.

Όμως εκτός από την ποσότητα νανοσωλήνων παίζει ρόλο και η ευθυγράμμισή τους ή μη λόγω της γεωμετρίας τους. Σε αυτή την δουλειά οι νανοσωλήνες δεν ήταν ευθυγραμμισμένοι μέσα στη μήτρα προς κάποια συγκεκριμένη κατεύθυνση, αλλά τυχαία. Όμως λόγω της επιμήκυνσης ευθυγραμμίστηκαν στην κατεύθυνση της φόρτισης που συμπίπτει με αυτή του ηλεκτρικού πεδίου και της πυκνότητας του ρεύματος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα λιγότερα σημεία επαφής (Takeda 2011) με συνέπεια αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης. Αν αυτό συνδυαστεί και με την μείωση των αγωγίμων διαδρομών λόγω των μεγάλων επιμηκύνσεων, προκύπτει τελικά μία μεγάλη αύξηση της σχετικής μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται η μηχανική συμπεριφορά των δοκιμών:



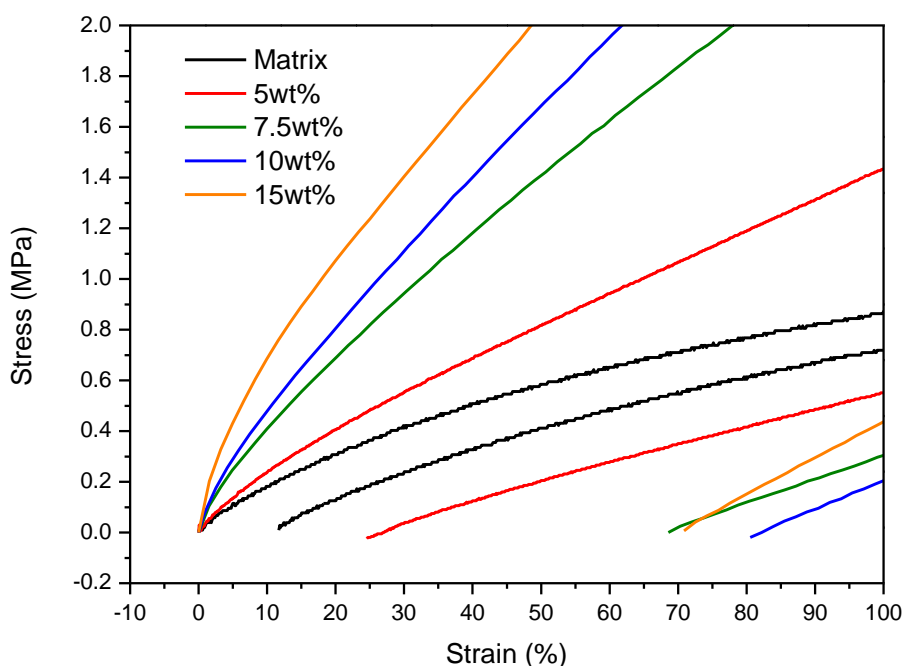
Εικόνα 3.48. Καμπύλες μηχανικής τάσης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση για SBR με CNTs.

Παρακάτω απεικονίζεται η μήτρα μόνο:



Εικόνα 3.49. Καμπύλη μηχανικής τάσης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση για SBR.

Η παρακάτω εικόνα εστιάζει στην περιοχή μικρών παραμορφώσεων για την καλύτερη παρατήρηση της παραμένουσας ανηγμένης παραμόρφωσης:



Εικόνα 3.50. Παραμένουσα ανηγμένη παραμόρφωση δοκιμών SBR με CNTs.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μηχανικών μεγεθών από τις μετρήσεις δομικής ακεραιότητας:

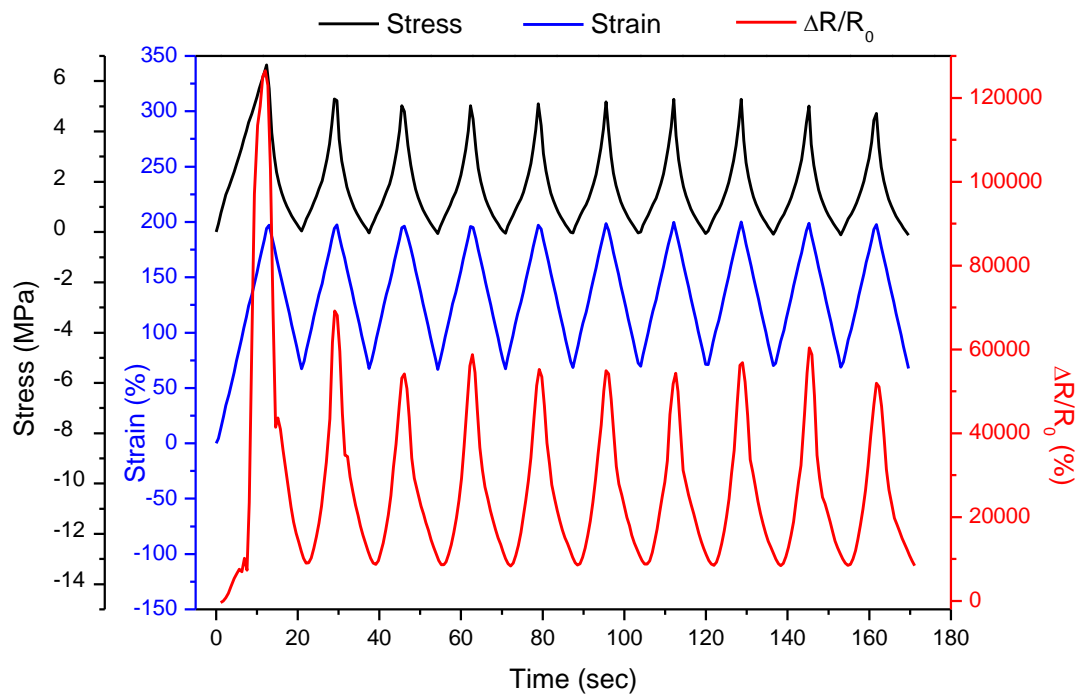
Περιεκτικότητα σε CNTs στο SBR (wt%)	Μέτρο Ελαστικότητας του Young E (MPa)	Μέγιστη Τάση $\sigma_{\max}$ (MPa)	Παραμένουσα Ανηγμένη Παραμόρφωση $\epsilon_{res}$ (%)	Κανονικοποιημένη Απώλεια Ενέργειας (%)
0	1.5	1.58	11	25
5	2.1	3.26	25	51
7.5	4.9	5.51	69	65
10	6.8	6.85	80	67
15	12.8	10.49	71	69

Πίνακας 3.18. Αποτελέσματα μηχανικών μετρήσεων σε SBR με CNTs.

Παρατηρείται αύξηση της ενίσχυσης, της παραμένουσας παραμόρφωσης και της κανονικοποιημένης απώλειας ενέργειας καθώς αυξάνεται η ποσότητα των νανοσωλήνων. Η συμπεριφορά αυτή είναι παρόμοια με τα προηγούμενα υλικά που είχαν αιθάλη ως έγκλεισμα.

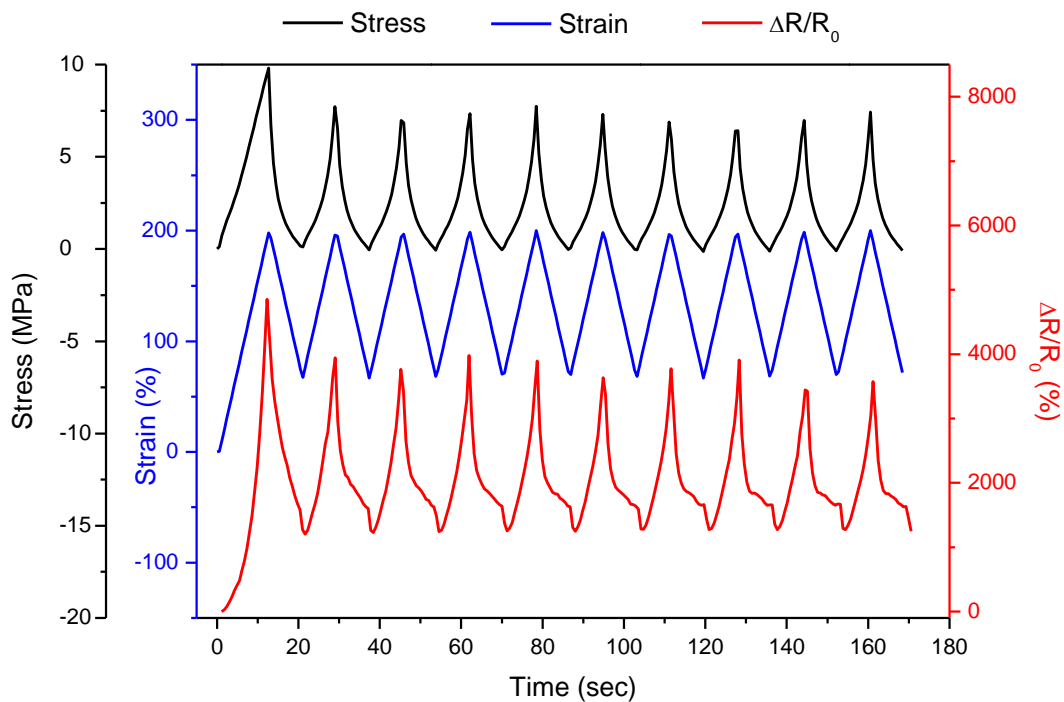
### 3.7.5. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε SBR με CNTs υπό κυκλική φόρτιση

Οι μετρήσεις επαναλαμβανόμενης φόρτισης στα υλικά από SBR με CNTs πραγματοποιήθηκαν για τιμές ανηγμένης παραμόρφωσης μεταξύ 60% και 200%. με ρυθμό επιβολής επιμήκυνσης ίσο με 300mm/min, δηλαδή με παρόμοιο τρόπο με αυτά που περιείχαν αιθάλη. Παρακάτω απεικονίζονται τα διαγράμματα για SBR με 10wt% CNTs σε κυκλική φόρτιση:



Εικόνα 3.51. Δοκίμο SBR με 10wt% CNTs υπό κυκλική φόρτιση.

Παρακάτω απεικονίζονται τα διαγράμματα για SBR με 15wt% CNTs σε κυκλική φόρτιση:

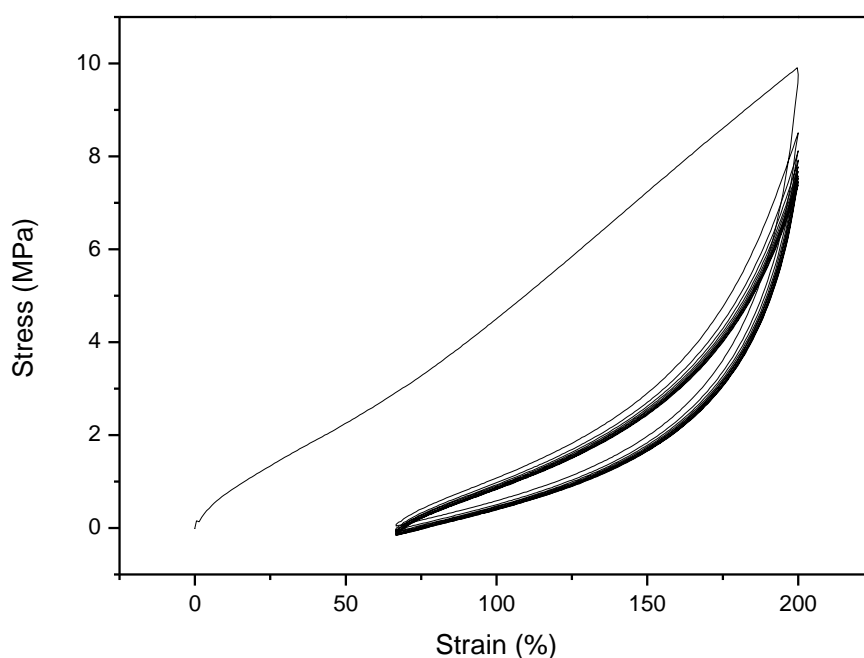


Εικόνα 3.52. Δοκίμιο SBR με 15wt% CNTs υπό κυκλική φόρτιση.

Όσον αφορά τη σχετική μεταβολή της αντίστασης, παρατηρείται επαναληψιμότητα για κάθε κύκλο και μεγαλύτερες τιμές για τον πρώτο κύκλο, κάτι που παρατηρήθηκε και στα δοκίμια με την αιθάλη. Αυτή η συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και από άλλες ερευνητικές ομάδες (*Vertuccio 2015, Liu H. 2016*). Η αγωγιμότητα στο τέλος κάθε κύκλου προκύπτει από δύο ανταγωνιστικούς μηχανισμούς, την καταστροφή των αγώγιμων μονοπατιών κατά την φόρτιση και την επαναδημιουργία τους κατά την αποφόρτιση. Όμως δεν επαναδημιουργούνται πλήρως με αποτέλεσμα μία μη αναστρέψιμη καταστροφή κάποιων αγώγιμων διαδρομών. Έτσι όταν μηδενιστεί η μηχανική τάση έχουν προκύψει καινούριες αλλά λιγότερες αριθμητικά.

Ένα ενδιαφέρον εύρημα είναι ότι κατά την αποφόρτιση παρατηρείται μείωση της αντίστασης μέχρι ένα σημείο, κατόπιν ο ρυθμός μείωσης γίνεται πιο ήπιος και τέλος μειώνεται απότομα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη γεωμετρία του εγκλείσματος που του επιτρέπει να ευθυγραμμίζεται και να εκτείνεται κατά την επιμήκυνση και να τυλίγεται κατά την επαναφορά του δοκιμίου. Έτσι η συμπεριφορά δεν εξαρτάται μόνο από την αναδιάταξη και μετακίνηση των σωματιδίων του εγκλείσματος, όπως συμβαίνει με την αιθάλη, αλλά και από την αλλαγή της γεωμετρίας τους κατά τη φόρτιση και αποφόρτιση του δοκιμίου γιατί λόγω των μεγάλων παραμορφώσεων οι νανοσωλήνες ευθυγραμμίζονται και καμπυλώνονται σε κάθε κύκλο. Αυτό επηρεάζει την απόσταση και τον αριθμό των σημείων επαφής μεταξύ τους κατά την εξέλιξη των κύκλων, γεγονός που έχει

αντίκτυπο στην αγωγιμότητα του νανოსύνθετου. Για να υπάρχει επαναληψιμότητα πρέπει ο αριθμός των επαφών να είναι επαναλήψιμος. Από τα αποτελέσματα προκύπτει καλή επαναληψιμότητα, πράγμα που υποδεικνύει σταθερό αριθμό επαφών και μικρή αναδιάταξη των αγωγίμων διαδρομών σε κάθε κύκλο. Αυτό οφείλεται στην εμπλοκή των νανωσωλήνων μεταξύ τους και με τη μήτρα καθώς και στην ομοιόμορφη διασπορά τους με αποτέλεσμα στιβαρό δίκτυο με μικρή μόνιμη φθορά. Παρακάτω απεικονίζεται το διάγραμμα τάσης – ανηγμένης παραμόρφωσης για SBR με νανωσωλήνες άνθρακα:



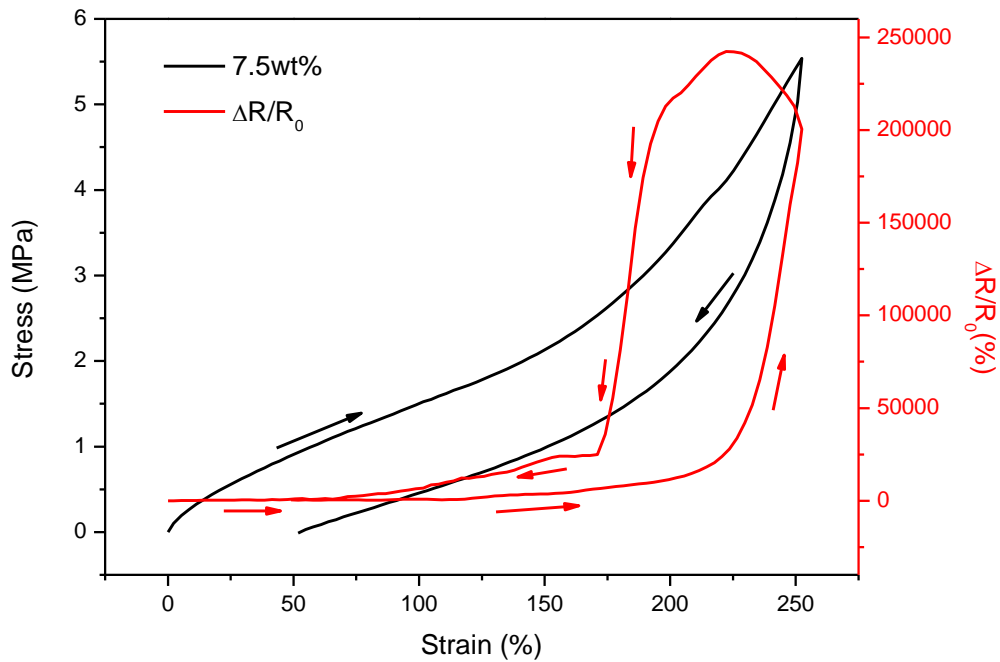
Εικόνα 3.53. Γράφημα  $\sigma - \epsilon$  για SBR με 15wt% CNTs υπό κυκλική φόρτιση.

Και εδώ παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά με τα μη εξισορροπημένα δοκίμια που περιέχουν αιθάλη. Δηλαδή με την αύξηση του αριθμού των κύκλων μειώνεται η τάση στη μέγιστη παραμόρφωση καθώς και το εμβαδόν του βρόγχου υστέρησης, ενώ η παραμένουσα ανηγμένη παραμόρφωση μετά τον πρώτο κύκλο παύει να αυξάνεται περεταίρω. Και εδώ, όπως και στα μη εξισορροπημένα με έγκλεισμα αιθάλη, παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση της μορφής του πρώτου κύκλου συγκριτικά με αυτή των υπολοίπων λόγω της χαλάρωσης.

### 3.7.6. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε εξισορροπημένα δοκίμια SBR με CNTs

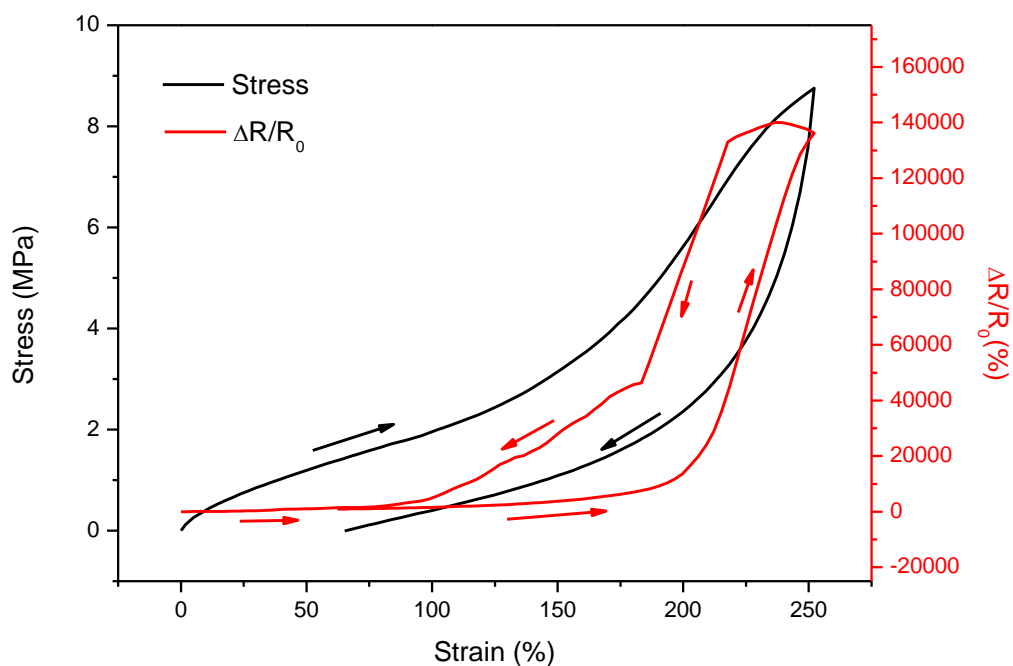
Η εξισορρόπηση καθώς και οι μετρήσεις δομικής ακεραιότητας στα δοκίμια SBR με CNTs έγιναν με παρόμοιο τρόπο με αυτά που περιείχαν αιθάλη. Δηλαδή, κατά την διαδικασία της εξισορρόπησης στα SBR με CNTs, τα δοκίμια επιμηκύνθηκαν μέχρι ανηγμένη παραμόρφωση ίση με 300% με σταθερό ρυθμό επιβολής φόρτισης

ίσο με 300mm/min και κατόπιν αποφορτίστηκαν με τον ίδιο ρυθμό. Μετά από τρεις ημέρες, πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις δομικής ακεραιότητας με ρυθμό επιβολής επιμήκυνσης ίσο με 100mm/min τόσο κατά τη φόρτιση όσο και κατά την αποφόρτιση. Η φόρτιση έγινε μέχρι την τιμή 250% για την ανηγμένη παραμόρφωση που είναι μικρότερη από την τιμή που εφαρμόστηκε κατά την εξισορρόπηση. Παρακάτω απεικονίζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων δομικής ακεραιότητας σε εξισορροπημένα (equilibrated) δοκίμια SBR με 7.5wt% CNTs:



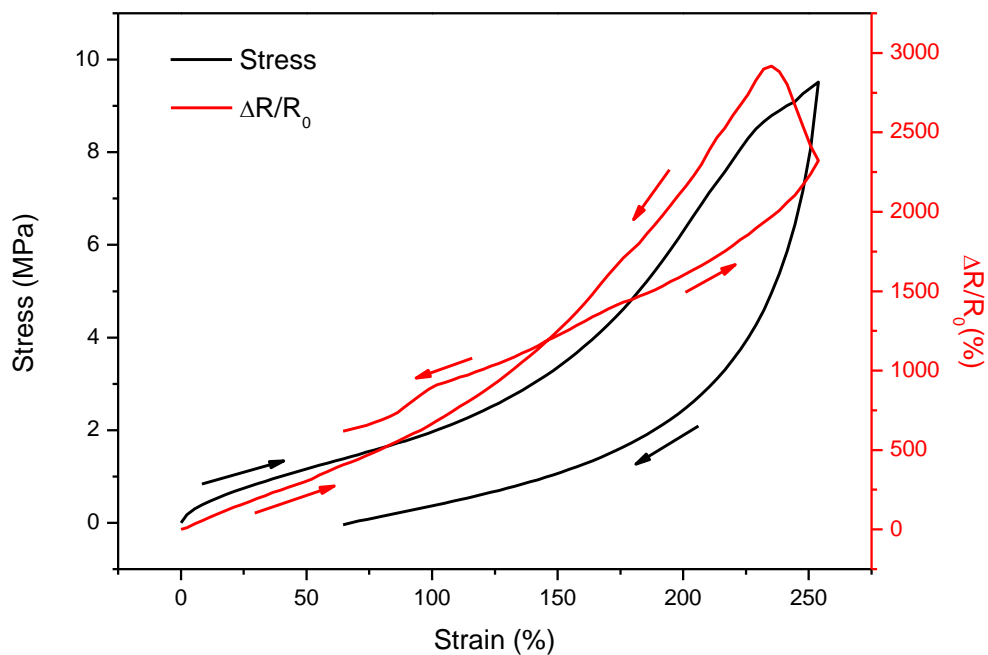
**Εικόνα 3.54. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε εξισορροπημένα SBR με 7.5wt% CNTs.**

Παρακάτω απεικονίζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων δομικής ακεραιότητας σε εξισορροπημένα (equilibrated) δοκίμια SBR με 10wt% CNTs:



Εικόνα 3.55. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε εξισορροπημένα SBR με 10wt% CNTs.

Παρακάτω απεικονίζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων δομικής ακεραιότητας σε εξισορροπημένα (equilibrated) δοκίμια SBR με 15wt% CNTs:



Εικόνα 3.56. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε εξισορροπημένα SBR με 15wt% CNTs.



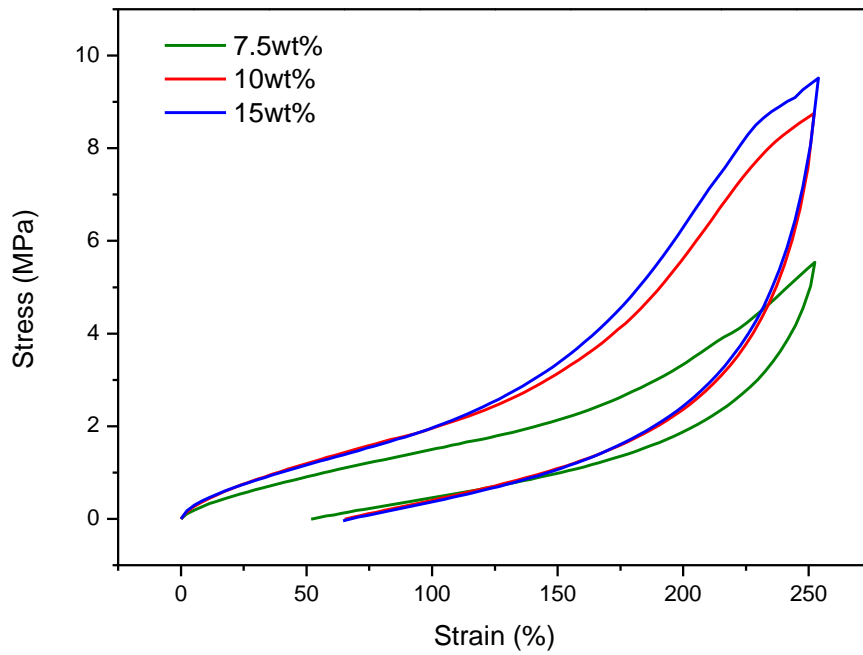
Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μεγεθών από τις μετρήσεις δομικής ακεραιότητας:

Περιεκτικότητα σε CNTs στο SBR (wt%)	Μετρητικός Παράγοντας στη Γραμμική Περιοχή GF	Μέγιστη Σχετική Μεταβολή της Αντίστασης $\max \Delta R/R_0$ (%)	Παραμένουσα Σχετική Μεταβολή της Αντίστασης $\Delta R/R_0$ (%)	Αρχική Αντίσταση $R_0$ ( $\Omega$ )
7.5	13.78	242202	466	819000
10	8.48	140067	935	38973
15	6.25	2918	618	3064

Πίνακας 3.19. Αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων σε εξισορροπημένα SBR με CNTs.

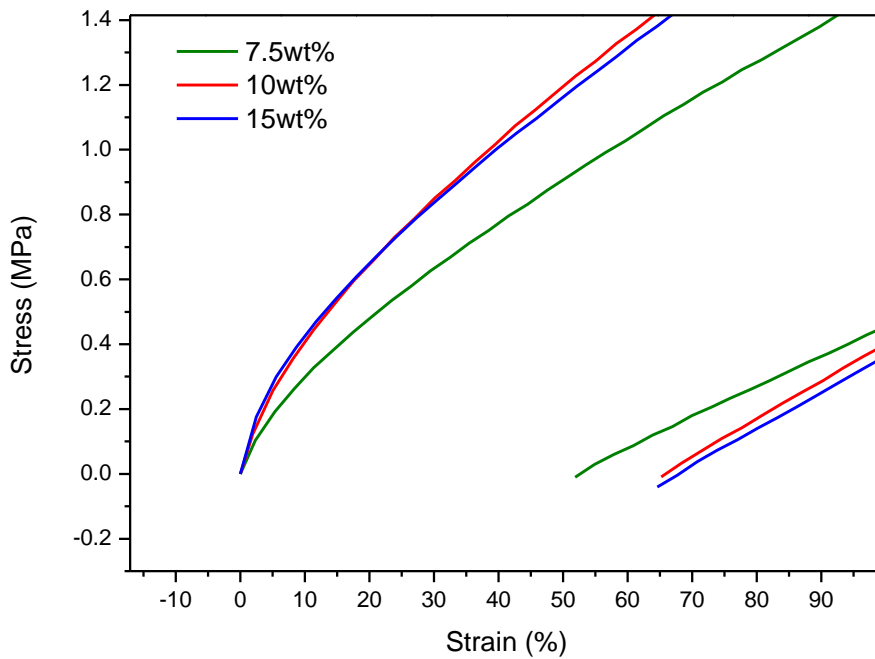
Εδώ παρατηρείται λίγο διαφορετική συμπεριφορά συγκριτικά με τα μη εξισορροπημένα. Είναι προφανές ότι η διαδικασία της εξισορρόπησης έχει επηρεάσει την εσωτερική δομή του δοκιμίου. Επίσης, όπως φαίνεται από τη μορφή των γραφημάτων, τα δοκίμια με νανοσωλήνες άνθρακα έχουν επηρεαστεί με διαφορετικό τρόπο σε σχέση με αυτά που έχουν αιθάλη. Κατά την αποφόρτιση παρατηρείται αρχικά αύξηση της σχετικής μεταβολής της αντίστασης μέχρι ένα σημείο και ύστερα πτώση της. Αυτό οφείλεται στην ιζωδοελαστική συμπεριφορά του υλικού λόγω της προϊστορίας φόρτισης και του μεγαλύτερου χρόνου ανάκαμψης και δεν παρατηρήθηκε στα μη εξισορροπημένα δοκίμια με νανοσωλήνες άνθρακα. Οι τιμές της μέγιστης και της παραμένουσας σχετικής μεταβολής της αντίστασης είναι πολύ μικρότερες σε σχέση με υλικά χωρίς προϊστορία φόρτισης. Η μέγιστη τιμή της  $\Delta R/R_0$  μειώνεται καθώς αυξάνεται το έγκλεισμα και είναι πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη των υλικών με αιθάλη. Αυτό οφείλεται στη μορφή του εγκλείσματος που κατά την εξισορρόπηση επιτρέπει την καλύτερη επαναδημιουργία κατά την αποφόρτιση του αγώγιμου δικτύου που είχε καταστραφεί κατά την φόρτιση.

Ένα αξιοσημείωτο γεγονός είναι ότι στα μη εξισορροπημένα δοκίμια με 7.5wt% νανοσωλήνες άνθρακα τα διαγράμματα των ηλεκτρικών μετρήσεων είχαν πάρα πολύ θόρυβο και δεν μπορούσε να εξαχθεί αξιοποιήσιμη μέτρηση. Αντιθέτως, τα εξισορροπημένα δοκίμια με 7.5wt% νανοσωλήνες άνθρακα είχαν ικανοποιητικά διαγράμματα ώστε να μπορούν να εξαχθούν αξιοποιήσιμα αποτελέσματα. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στη γεωμετρία των νανοσωλήνων άνθρακα. Δηλαδή οι νανοσωλήνες άνθρακα ήταν μαζεμένοι πριν την εξισορρόπηση και εκτάθηκαν και ευθυγραμμίστηκαν σε σημαντικό βαθμό κατά την εξισορρόπηση. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται η μηχανική συμπεριφορά των δοκιμίων αυτών:



Εικόνα 3.57. Καμπύλες μηχανικής τάσης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση για SBR με CNTs.

Παρακάτω απεικονίζεται η περιοχή μικρών παραμορφώσεων για την παραμένουσα παραμόρφωση:



Εικόνα 3.58. Παραμένουσα ανηγμένη παραμόρφωση εξισορροπημένων δοκιμών SBR με CNTs.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μηχανικών μεγεθών από τις μετρήσεις δομικής ακεραιότητας:

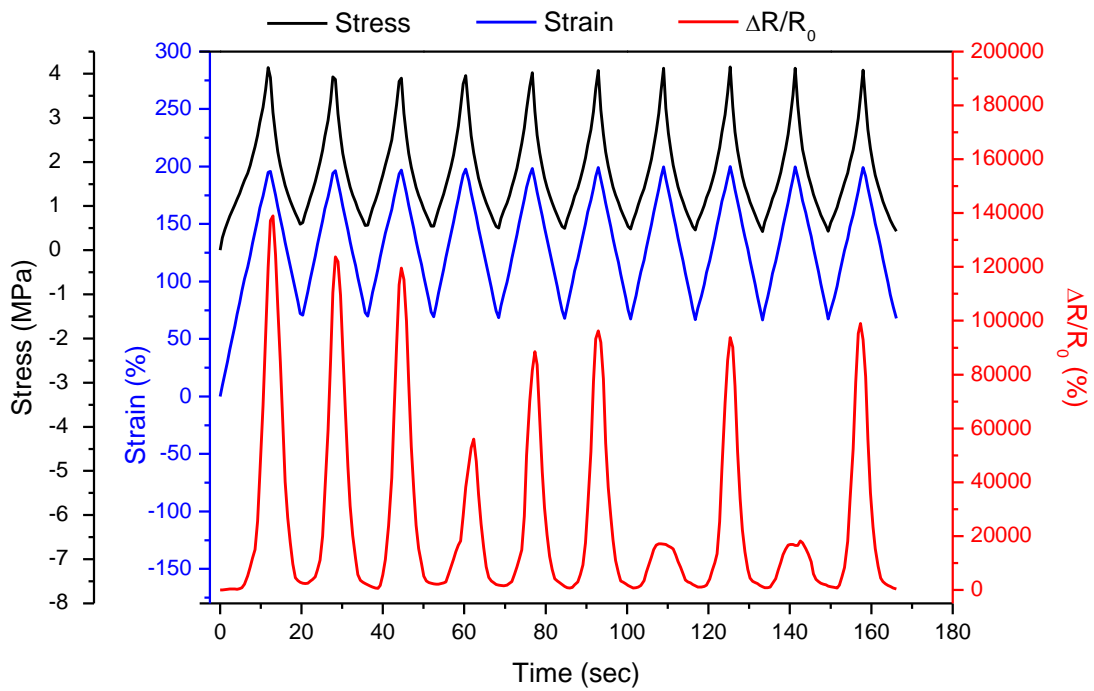
Περιεκτικότητα σε CNTs στο SBR (wt%)	Μέτρο Ελαστικότητας του Young E (MPa)	Μέγιστη Τάση $\sigma_{\max}$ (MPa)	Παραμένουσα Ανηγμένη Παραμόρφωση $\epsilon_{res}$ (%)	Κανονικοποιημένη Απώλεια Ενέργειας (%)
7.5	4.4	5.54	52	49
10	6.4	8.75	65	58
15	7.1	9.52	65	59

Πίνακας 3.20. Αποτελέσματα μηχανικών μετρήσεων σε εξισορροπημένα SBR με CNTs.

Παρατηρείται ενίσχυση του υλικού, αύξηση της κανονικοποιημένης ενέργειας και μικρή αύξηση της παραμένουσας παραμόρφωσης με την αύξηση της ποσότητας του εγκλείσματος.

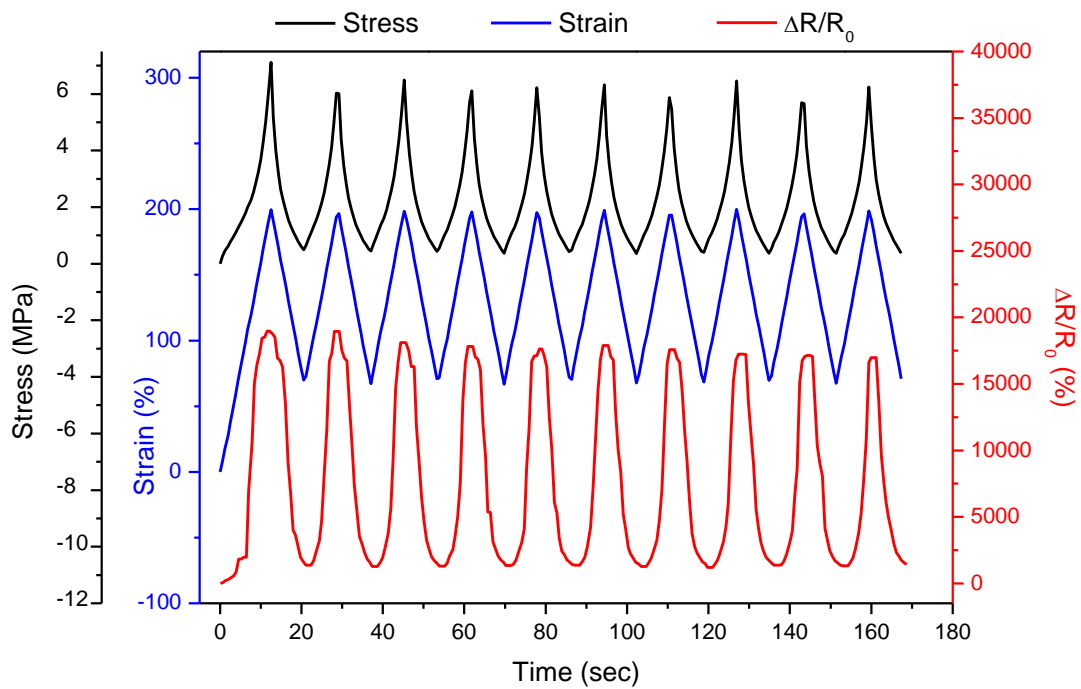
### 3.7.7. Μετρήσεις δομικής ακεραιότητας σε εξισορροπημένα δοκίμια SBR με CNTs υπό κυκλική φόρτιση

Η επαναλαμβανόμενη φόρτιση των εξισορροπημένων δοκιμίων από SBR με CNTs πραγματοποιήθηκε για τιμές ανηγμένης παραμόρφωσης μεταξύ 60% και 200% με ταχύτητα 300mm/min όπως και στην περίπτωση των δοκιμίων με αιθάλη. Και αυτά είχαν εξισορροπηθεί προηγουμένως με την ίδια διαδικασία με τα προηγούμενα, δηλαδή φόρτιση μέχρι επίπεδα ανηγμένης παραμόρφωσης ίσης με 300% με ρυθμό 300mm/min και κατόπιν αποφόρτιση Παρακάτω απεικονίζονται τα διαγράμματα για εξισορροπημένα δοκίμια SBR με 7.5wt% CNTs σε κυκλική φόρτιση:



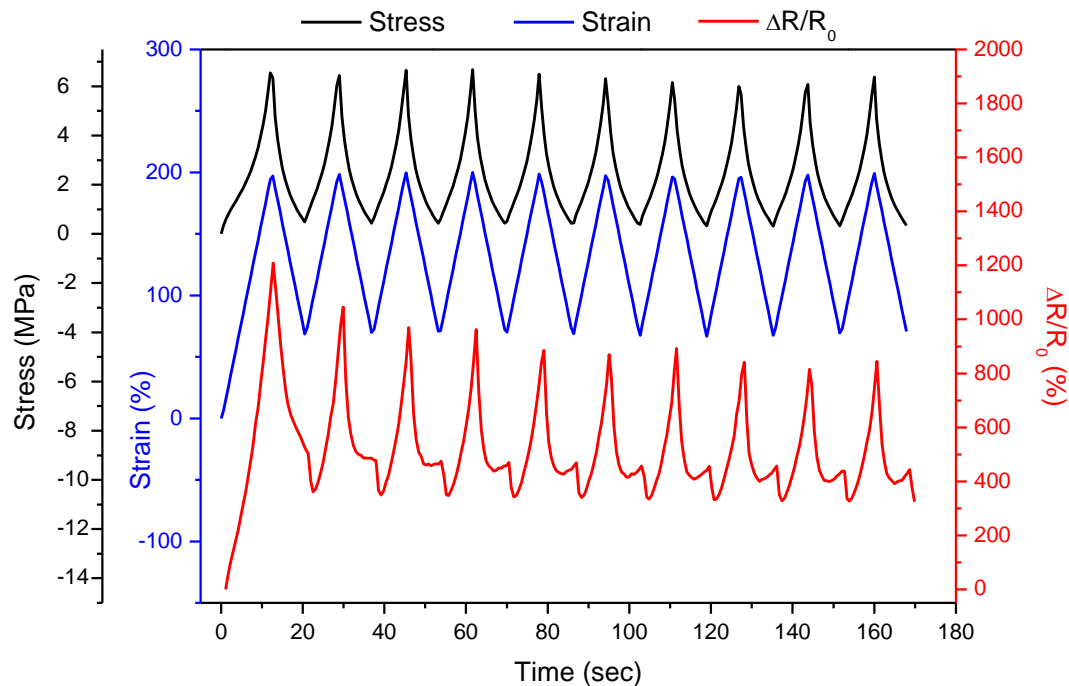
Εικόνα 3.59. Εξισορροπημένο δοκίμιο SBR με 7.5wt% CNTs υπό κυκλική φόρτιση.

Παρακάτω απεικονίζονται τα διαγράμματα για εξισορροπημένα δοκίμια SBR με 10wt% CNTs σε κυκλική φόρτιση:



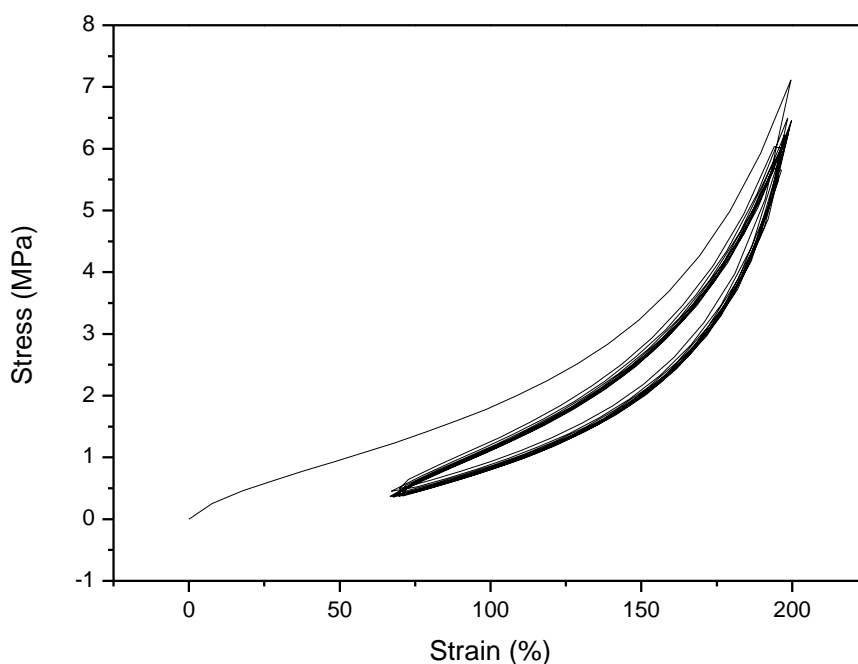
Εικόνα 3.60. Εξισορροπημένο δοκίμιο SBR με 10wt% CNTs υπό κυκλική φόρτιση.

Παρακάτω απεικονίζονται τα διαγράμματα για εξισορροπημένα δοκίμια SBR με 15wt% CNTs σε κυκλική φόρτιση:



Εικόνα 3.61. Εξισορροπημένο δοκίμιο SBR με 15wt% CNTs υπό κυκλική φόρτιση.

Παρατηρείται καλύτερη συμπεριφορά συγκριτικά με τα αντίστοιχα για αιθάλη. Και εδώ παρατηρείται λίγο πιο έντονο το φαινόμενο κατά το οποίο η αντίσταση κατά την αποφόρτιση σταματάει να μειώνεται σε κάποιο σημείο και κατόπιν παρουσιάζει μία απότομη μείωση. Όμως εδώ αυτό παρουσιάζεται για μεγάλες περιεκτικότητες εγκλείσματος. Αυτή η μορφή γραφήματος έχει παρατηρηθεί και από άλλες ερευνητικές ομάδες για παρόμοιο ελαστομερές υλικό κυρίως για μεγάλες παραμορφώσεις (Zhang R. 2013, Bhagavantheshwaran, 2018). Παρακάτω ακολουθεί το γράφημα τάσης – ανηγμένης παραμόρφωσης για εξισορροπημένο SBR με CNTs:



**Εικόνα 3.62.** Γράφημα  $\sigma - \epsilon$  για εξισορροπημένο SBR με 10wt% CNTs υπό κυκλική φόρτιση.

Και εδώ παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά με τα εξισορροπημένα δοκίμια με αιθάλη. Δηλαδή με την αύξηση του αριθμού των κύκλων μειώνεται η τάση στη μέγιστη παραμόρφωση καθώς και το εμβαδόν του βρόγχου υστέρησης, ενώ η παραμένουσα ανηγμένη παραμόρφωση μετά τον πρώτο κύκλο παρουσιάζει αμελητέα αύξηση. Και εδώ επίσης παρατηρείται σημαντική ομοιότητα του πρώτου κύκλου με τους υπόλοιπους όπως και στα αντίστοιχα εξισορροπημένα με αιθάλη.

### **3.8. Συγκεντρωτική παρουσίαση αποτελεσμάτων και σχολιασμός τους**

Στα υλικά που εξετάστηκαν ο κύριος μηχανισμός αύξησης της ηλεκτρικής αντίστασης είναι η αναδιάταξη και απομάκρυνση των γειτονικών αγώγιμων σωματιδίων εγκλείσματος μεταξύ τους λόγω της επιμήκυνσης του υλικού. Έτσι καθώς το υλικό επιμηκύνεται προκαλείται καταστροφή του δικτύου των αγώγιμων διαδρομών που αρχικά είχε δημιουργηθεί μέσα στη μονωτική μήτρα. Κατά την αποφόρτιση το φαινόμενο αυτό αναστρέφεται μερικώς μόνο καθότι έχει δημιουργηθεί μόνιμη βλάβη στο δίκτυο αυτό.

Πιο συγκεκριμένα τα θερμοπλαστικά δεν έχουν επαναλήψιμη συμπεριφορά, ενώ τα ελαστομερή έχουν. Συνεπώς τα θερμοπλαστικά είναι πιο κατάλληλα για χρήση ως αισθητήρες φθοράς, ενώ τα ελαστομερή θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν και σαν αισθητήρες παραμόρφωσης, strain gauges. Δηλαδή τα θερμοπλαστικά είναι πιο κατάλληλα για εφαρμογές όπου όταν η ωμική αντίσταση ή

η σχετική μεταβολή της αντίστασης υπερβεί ένα όριο, τότε το υλικό να θεωρείται ότι έχει αστοχήσει. Δεν μπορούν να υπολογίσουν τα επίπεδα παραμόρφωσης με μεγάλη ακρίβεια, μπορούν όμως να δώσουν την πληροφορία αν ένα υλικό έχει ξεπεράσει κάποια προκαθορισμένα όρια μηχανικής καταπόνησης ή όχι. Αντίθετα τα ελαστομερή μπορούν να δώσουν πιο συγκεκριμένες πληροφορίες όσον αφορά τα επίπεδα ανηγμένης παραμόρφωσης. Επίσης για μικρές παραμορφώσεις η ακρίβεια των αποτελεσμάτων στα ελαστομερή είναι ακόμα καλύτερη όπου το γράφημα της  $\Delta R/R_0$  μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση.

### 3.8.1. Σχολιασμός αποτελεσμάτων DRS

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της προσαρμογής των μετρήσεων DRS στην εξίσωση διαφυγής (1.19) για όλα τα υλικά:

Υλικό	A (S/m)	t	$\rho_c$	$\rho_c$ (vol%)	$\rho_c$ (wt%)
PVDF με CNTs	289	1.29	0.0121	1.21	1.21
mLLDPE με CNTs	147	3.23	0.01	1	2.3
SBR με CB	4.1	0.628	0.0464	4.64	9
SBR με CNTs	24416	3.49	0.0212	2.12	4

Πίνακας 3.21. Αποτελέσματα προσαρμογής μετρήσεων DRS στην εξίσωση διαφυγής (1.19).

Παρατηρείται ότι τα θερμοπλαστικά με νανοσωλήνες άνθρακα έχουν σημείο διαφυγής 1.21vol% και 1vol% που είναι κοντά σε αυτό που προκύπτει από την θεωρία. Αντίθετα το SBR με CNTs έχει μεγαλύτερο κατώφλι διαφυγής, 2.12vol%, αλλά σε επίπεδα αναμενόμενα. Πρακτικά το κατώφλι διαφυγής δεν εξαρτάται μόνο από τη μορφή του εγκλείσματος και από τη διασπορά του αλλά και από τη μήτρα καθώς και τον τρόπο που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Για παράδειγμα, στην περίπτωση που η μήτρα είναι από φυσικό λάστιχο (NR) με το ίδιο εγκλείσμα, δηλαδή νανοσωλήνες άνθρακα, το κατώφλι διαφυγής έχει βρεθεί ίσο με 1.4vol% περίπου (Selvan 2016). Τέλος, όσον αφορά το SBR με την αιθάλη, παρατηρείται ένα σχετικά μικρό όριο διαφυγής, 4.64vol%, πράγμα που είναι αρκετά ικανοποιητικό για νανოსύνθετο με σφαιροειδές εγκλείσμα. Οι τιμές του κατωφλίου διαφυγής είναι παραπλήσιες με αυτές που έχουν υπολογιστεί και από άλλες ερευνητικές ομάδες για παρόμοια υλικά (Krajci 2014, Schopp 2014).

Όπως έχει αναφερθεί, το ποσοστό κρυσταλλικότητας μπορεί να επηρεάσει το κατώφλι διαφυγής και εν γένει τις ηλεκτρικές ιδιότητες ενός νανოსύνθετου υλικού. Όμως, σύμφωνα με μετρήσεις που έγιναν, προέκυψε ότι όλα τα θερμοπλαστικά δοκίμια που εξετάζονται εδώ έχουν κρυσταλλικότητα που κυμαίνεται μεταξύ 19% και 20% για όλα τα ποσοστά εγκλείσματος καθώς και για τη μήτρα (Charitos 2018). Αντιθέτως, τα ελαστομερή είναι άμορφα. Δηλαδή σε κάθε σειρά δοκιμών η

κρυσταλλικότητα παραμένει πρακτικά σταθερή και δεν διαφοροποιείται με τη ποσότητα του εγκλείσματος. Έτσι μόνο το διαφορετικό ποσοστό του εγκλείσματος σε κάθε δοκίμιο είναι αυτό που επηρεάζει ουσιαστικά τις ηλεκτρικές του ιδιότητες και όχι τυχόν διαφοροποιήσεις στην κρυσταλλικότητά του.

### 3.8.2. Σχολιασμός αποτελεσμάτων ηλεκτρικών μετρήσεων στα PVDF και mLLDPE

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων δομικής ακεραιότητας στα θερμοπλαστικά υλικά:

Υλικό	Μετρητικός Παράγοντας στη Γραμμική Περιοχή GF	Μέγιστη Σχετική Μεταβολή της Αντίστασης $\max \Delta R/R_0$ (%)	Αρχική Αντίσταση $R_0$ ( $\Omega$ )
PVDF με 1.5wt% CNTs	1.27	88	55000
PVDF με 6wt% CNTs	1.22	96	167
PVDF με 8wt% CNTs	0.95	129	60
mLLDPE με 4wt% CNTs	2.6	5443	569022
mLLDPE με 8wt% CNTs	3.4	4880	230
mLLDPE με 10wt% CNTs	2.31	2752	101

Πίνακας 3.22. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων στα θερμοπλαστικά υλικά.

Παρατηρείται ότι ο μετρητικός παράγοντας στη γραμμική περιοχή του γραφήματος της  $\Delta R/R_0$  κάθε υλικού μειώνεται ελαφρώς για τα PVDF καθώς αυξάνεται η ποσότητα νανοσωλήνων άνθρακα, ενώ δεν δείχνει κάποια σαφή τάση αύξησης ή μείωσης με την αύξηση του ποσοστού των CNTs στο mLLDPE. Αντίθετα η μέγιστη τιμή της σχετικής μεταβολής της αντίστασης με την αύξηση του ποσοστού νανοσωλήνων παρουσιάζει σαφή αυξητική τάση για το PVDF και πτωτική για το mLLDPE. Αυτό οφείλεται στο ότι αυτή η μέγιστη τιμή παρατηρείται κατά τη μέγιστη επιμήκυνση του υλικού, λίγο πριν τη θραύση, σε συνδυασμό με το ότι στο PVDF αυξάνεται η μέγιστη επιμήκυνση με την αύξηση της ποσότητας των νανοσωλήνων, σε αντιδιαστολή με το mLLDPE στο οποίο αυτή μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε CNTs. Επίσης συγκρίνοντας τα δοκίμια από mLLDPE με αυτά από PVDF προκύπτει ότι στα πρώτα οι μέγιστες τιμές για τη  $\Delta R/R_0$  είναι πολύ μεγαλύτερες από ότι στα τελευταία. Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με το προηγούμενο συμπέρασμα γιατί τα mLLDPE αστόχησαν σε πολύ μεγαλύτερες παραμορφώσεις συγκριτικά με τα PVDF. Τέλος, η αρχική τιμή της ηλεκτρικής αντίστασης μειώνεται με την αύξηση της ποσότητας του εγκλείσματος, πράγμα αναμενόμενο. Είναι αξιοσημείωτο πως η  $R_0$  αυξάνεται δραματικά καθώς πλησιάζουμε στο όριο διαφυγής του υλικού.



### 3.8.3. Σχολιασμός αποτελεσμάτων μηχανικών μετρήσεων στα PVDF και mLLDPE

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα μηχανικών μετρήσεων δομικής ακεραιότητας στα θερμοπλαστικά υλικά:

Υλικό	Μέτρο Ελαστικότητας του Young E (MPa)	Τάση Διαρροής $\sigma_y$ (MPa)	Τάση Θραύσης $\sigma_{fr}$ (MPa)	Ανηγμένη Επιμήκυνση στη Θραύση $\epsilon_{max}$ (%)
PVDF	1820	34.21	25.33	29.64
PVDF με 1.5wt% CNTs	1850	39.19	37.62	8.01
PVDF με 6wt% CNTs	1910	41.38	39.98	13.58
PVDF με 8wt% CNTs	2100	46.66	42.98	20.18
mLLDPE	205	3.86	22.23	1036
mLLDPE με 4wt% CNTs	302	3.23	20.34	790
mLLDPE με 6wt% CNTs	350	5.13	20.56	708
mLLDPE με 8wt% CNTs	363	5.41	21.54	632
mLLDPE με 10wt% CNTs	410	6	18.19	467

Πίνακας 3.23. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μηχανικών μετρήσεων στα θερμοπλαστικά υλικά.

Παρατηρείται ότι το PVDF έχει μεγαλύτερη τάση θραύσης και πολύ μεγαλύτερη τάση διαρροής και μέτρο ελαστικότητας του Young συγκριτικά με το mLLDPE. Από την άλλη, το mLLDPE μπορεί να αντέξει πολύ μεγαλύτερες παραμορφώσεις από το PVDF μέχρι τη θραύση. Καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα, παρατηρείται σημαντική αύξηση τόσο του μέτρου ελαστικότητας του Young όσο και της τάσης διαρροής. Προκύπτει δηλαδή ότι η παρουσία των νανοσωλήνων άνθρακα σε αυτές τις μήτρες προκαλεί ενίσχυση των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Όσον αφορά τη μέγιστη τάση, παρατηρείται ότι στο PVDF οι νανοσωλήνες άνθρακα προκαλούν αισθητή αύξησή της, σε αντίθεση με το mLLDPE όπου μάλλον προκαλούν μικρή πτώση, χωρίς όμως να υπάρχει σαφής εικόνα.

Τέλος, στο mLLDPE παρατηρείται ότι καθώς αυξάνεται το ποσοστό σε νανοσωλήνες άνθρακα, μειώνεται σημαντικά η ανηγμένη παραμόρφωση στη θραύση, αλλά διατηρείται μια ικανοποιητική ολκιμότητα μέχρι 6wt%. Αντίθετα στα υλικά από PVDF, η ανηγμένη παραμόρφωση στη θραύση είναι μειωμένη στα νανοσύνθετα συγκριτικά με τη μήτρα, αλλά συγκρίνοντας μόνο τα νανοσύνθετα μεταξύ τους, παρατηρείται ότι η αύξηση του ποσοστού νανοσωλήνων άνθρακα αυξάνει την ανηγμένη επιμήκυνση στη θραύση χωρίς όμως να φτάνει αυτή της μήτρας. Και στις δύο μήτρες πάντως βλέπουμε ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα κάνουν πιο ψαθυρό το νανοσύνθετο υλικό που προκύπτει.

### 3.8.4. Σχολιασμός αποτελεσμάτων ηλεκτρικών μετρήσεων στα υλικά από SBR

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων δομικής ακεραιότητας στα ελαστομερή υλικά:

SBR με περιεκτικότητα σε έγκλεισμα	Μετρητικός Παράγοντας στη Γραμμική Περιοχή GF	Μέγιστη Σχετική Μεταβολή της Αντίστασης $\max \Delta R/R_0$ (%)	Παραμένουσα Σχετική Μεταβολή της Αντίστασης $\Delta R/R_0$ (%)	Αρχική Αντίσταση $R_0$ ( $\Omega$ )
15wt% CB	2.05	8767	1488	5000
20wt% CB	1.86	1480	943	728
Equilibrated 15wt% CB	8.73	13606	7511	13645
Equilibrated 20wt% CB	4.93	2377	1104	1412
7.5wt% CNTs	–	–	–	8386
10wt% CNTs	19.86	581158	12532	2933
15wt% CNTs	7.89	20868	5737	257
Equilibrated 7.5wt% CNTs	13.78	242202	466	819000
Equilibrated 10wt% CNTs	8.48	140067	935	38973
Equilibrated 15wt% CNTs	6.25	2918	618	3064

Πίνακας 3.24. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων στα ελαστομερή υλικά.

Ο μηχανισμός πίσω από την αύξηση της σχετικής μεταβολής της αντίστασης με την επιμήκυνση, όπως έχει τονισθεί και στις προηγούμενες παραγράφους, είναι η καταστροφή του δικτύου των αγώγιμων διαδρομών που δημιουργούν τα νανοσωματίδια του εγκλείσματος (*Schulte 1989, Kaddour 1994, Logakis 2009, Pissis 2015*). Ωστόσο, παρατηρείται ότι τμήμα του δικτύου αυτού εξακολουθεί να υφίσταται ακόμα και στις πολύ μεγάλες παραμορφώσεις στις οποίες υποβλήθηκαν τα ελαστομερή διατηρώντας έτσι την αγωγιμότητά τους. Από την άλλη, καθώς αυξάνεται η ποσότητα του εγκλείσματος, μειώνονται οι τιμές της σχετικής μεταβολής της αντίστασης. Αυτό είναι αποτέλεσμα του πυκνότερου δικτύου αγώγιμων διαδρομών που δημιουργείται από τα νανοσωματίδια εγκλείσματος καθώς αυξάνεται η ποσότητά τους στο ελαστομερές.

Από τα αποτελέσματα και τα αντίστοιχα διαγράμματα παρατηρείται ότι οι τιμές της σχετικής μεταβολής της αντίστασης για ίδια επίπεδα ανηγμένης παραμόρφωσης είναι πολύ μεγαλύτερες, μία με δύο τάξεις μεγέθους, στα υλικά με έγκλεισμα νανοσωλήνες άνθρακα συγκριτικά με αυτά που περιέχουν αιθάλη. Αυτό οφείλεται στη διαφορετική γεωμετρία μεταξύ αυτών των δύο εγκλεισμάτων. Τα σωματίδια αιθάλης έχουν σφαιρικό σχήμα, με αποτέλεσμα δύο γειτονικά σωματίδια να έχουν ένα σημείο επαφής. Αντίθετα οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν μεγάλο λόγο μήκους προς διάμετρο και είναι τυχαία προσανατολισμένοι με συνέπεια κάποιιοι να έχουν διαφορετικό προσανατολισμό ως προς τη διεύθυνση της φόρτισης. Επίσης λόγω του τυχαίου τρόπου διασποράς ο κάθε νανοσωλήνας συνήθως έχει περισσότερα του ενός σημεία επαφής με κάποιον γειτονικό του. Έτσι καθώς επιβάλλονται στο νανოსύνθετο μεγάλες παραμορφώσεις οι νανοσωλήνες ευθυγραμμίζονται. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα σημεία επαφής μεταξύ τους να ελαττώνονται οδηγώντας σε μεγαλύτερη μείωση της αγωγιμότητας με την επιμήκυνση συγκριτικά με τα νανοςύνθετα που περιέχουν αιθάλη. Αυτή η ευθυγράμμιση με την επιβολή εφελκυστικής φόρτισης παρατηρήθηκε και στις εικόνες από το SEM. Παρόμοιες αλλά και ακόμη μεγαλύτερες τιμές για την ηλεκτρική αντίσταση παρατηρήθηκαν και σε ελαστομερή υλικά από σιλικόνη με νανοσωλήνες άνθρακα (Zeng 2011).

Στα δοκίμια που περιέχουν αιθάλη κατά την αποφόρτιση αρχικά παρατηρείται αύξηση της σχετικής μεταβολής της αντίστασης και κατόπιν από ένα σημείο και μετά αρχίζει να μειώνεται. Επίσης όταν ολοκληρωθεί ένας κύκλος φόρτισης αποφόρτισης παρατηρείται μία παραμένουσα τιμή για τη σχετική μεταβολή της αντίστασης, καθώς και παραμένουσα παραμόρφωση. Αυτό σημαίνει ότι το αγώγιμο δίκτυο που καταστρέφεται κατά τη φόρτιση δεν επαναδημιουργείται κατά την αποφόρτιση. Αυτό οφείλεται στην μόνιμη βλάβη που προξενείται στο υλικό κατά την φόρτιση καθώς και σε φαινόμενα υστέρησης λόγω της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς των ελαστομερών (Liu H. 2016). Όμως αυτή η παραμένουσα τιμή της αντίστασης μειώνεται καθώς αυξάνεται η ποσότητα εγκλείσματος. Αυτά τα φαινόμενα έχουν παρατηρηθεί και από άλλες ερευνητικές ομάδες (Yamaguchi 2003, Bokobza – Belin 2007). Όταν η περιεκτικότητα σε έγκλεισμα είναι κοντά στο κατώφλι διαφυγής, τότε αυτή η συμπεριφορά είναι πιο έντονη γιατί όταν λόγω παραμόρφωσης καταστραφούν αγώγιμες διαδρομές σε ένα αραιό δίκτυο όπως αυτό όταν το ποσοστό εγκλείσματος είναι κοντά στο κατώφλι διαφυγής, τότε κατά την αποφόρτιση υπάρχει μικρότερη πιθανότητα αυτές να ξαναδημιουργηθούν από ότι σε ένα πυκνότερο δίκτυο. Εξάλλου σε ένα αραιό δίκτυο η καταστροφή μίας αγώγιμης διαδρομής έχει μεγαλύτερο αντίκτυπο στην αύξηση της αντίστασης από ότι σε ένα πυκνότερο. Έτσι ένα υλικό με μικρή περιεκτικότητα σε έγκλεισμα είναι αρκετά ευαίσθητο σε μεταβολές της παραμόρφωσης.

Για κάθε ομάδα υλικών καθώς αυξάνεται η ποσότητα εγκλείσματος, μειώνεται ο GF, η μέγιστη τιμή της  $\Delta R/R_0$ , η παραμένουσα  $\Delta R/R_0$  και η αρχική αντίσταση,  $R_0$ . Ο

GF στα υλικά που περιέχουν αιθάλη παρατηρείται ότι είναι μεγαλύτερος στα εξισορροπημένα από ότι στα μη εξισορροπημένα. Αντιθέτως στα νανοσύνθετα που περιέχουν νανοσωλήνες άνθρακα ο GF μειώνεται με την εξισορρόπηση. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται για τη μέγιστη τιμή της  $\Delta R/R_0$  καθώς και για την παραμένουσα  $\Delta R/R_0$ , οι οποίες με την εξισορρόπηση αυξάνονται όταν το έγκλεισμα είναι αιθάλη και μειώνονται όταν το έγκλεισμα είναι νανοσωλήνες άνθρακα. Δηλαδή προκύπτει ότι η εξισορρόπηση επηρεάζει αυτά τα τρία μεγέθη με διαφορετικό τρόπο όταν στο SBR υπάρχουν νανοσωλήνες άνθρακα από όταν υπάρχει αιθάλη ως έγκλεισμα. Αυτό οφείλεται στη διαφορετική γεωμετρία των εγκλεισμάτων καθώς και στο ότι οι νανοσωλήνες μπορεί να είναι καμπυλωμένοι και να εκταθούν με την εξισορρόπηση, σε αντίθεση με την αιθάλη που διατηρεί τη γεωμετρία της. Από την άλλη, η αρχική τιμή της αντίστασης αυξάνεται με την εξισορρόπηση τόσο για τα υλικά με αιθάλη όσο και για αυτά με CNTs. Αυτό οφείλεται στην αναδιάταξη των σωματιδίων του εγκλείσματος κατά την εξισορρόπηση, που οδηγούν σε μόνιμη καταστροφή αγώγιμων διαδρομών. Γενικότερα οι νανοσωλήνες άνθρακα σαν έγκλεισμα στο SBR έχουν σαν αποτέλεσμα μικρότερες τιμές τις  $R_0$  από ότι η αιθάλη.

Όσον αφορά τις μετρήσεις σε πολλούς κύκλους φόρτισης αποφόρτισης, για τα μη εξισορροπημένα δοκίμια παρατηρείται ότι η σχετική μεταβολή της αντίστασης στον πρώτο κύκλο έχει αυξημένες τιμές για κάθε τιμή της  $\epsilon$  συγκριτικά με τους υπόλοιπους κύκλους. Επίσης στον πρώτο κύκλο η μέγιστη τιμή της  $\Delta R/R_0$  είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των υπολοίπων κύκλων. Αντιθέτως, στα εξισορροπημένα δοκίμια δεν παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά και όλοι οι κύκλοι έχουν παραπλήσια μορφή. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στα μη εξισορροπημένα δοκίμια ο πρώτος κύκλος φόρτισης αποφόρτισης ουσιαστικά εξισορροπεί το δοκίμιο. Αυτή η συμπεριφορά παρατηρείται τόσο στα ελαστομερή που περιέχουν αιθάλη όσο και σε αυτά με νανοσωλήνες άνθρακα. Όμως σε αυτά με τους CNTs παρατηρείται μία λίγο πιο ομαλή καμπύλη με κάπως καλύτερη επαναληψιμότητα. Αυτό έχει παρατηρηθεί και σε άλλα υλικά (Vertuccio 2015, Liu H. 2016).

Αυτό το φαινόμενο οφείλεται σε δύο ανταγωνιστικούς μηχανισμούς κατά την αποφόρτιση, όπου ο ένας που έχει να κάνει με την καταστροφή του αγώγιμου δικτύου και ο άλλος με την επαναδημιουργία του (Yamaguchi 2003). Σε άλλη εργασία (Vertuccio 2015) που αφορούσε εποξειδική ρητίνη με νανοσωλήνες άνθρακα η σχετική μεταβολή της αντίστασης δεν είχε σταθερή συμπεριφορά σε κάθε κύκλο. Εκεί αυτό το φαινόμενο είχε αποδοθεί στη μη ομοιογενή διασπορά του δικτύου των νανοσωλήνων με συνέπεια κατά την αποφόρτιση να δημιουργούνται καινούριες αγώγιμες διαδρομές που είναι διαφορετικές από αυτές που αρχικά υπήρχαν και καταστράφηκαν κατά τη φόρτιση. Στα υλικά αυτής της εργασίας, αυτό το φαινόμενο είναι πιο ήπιο λόγω της καλύτερης διασποράς του εγκλείσματος μέσα

στη μήτρα. Έτσι μετά το δεύτερο κύκλο το δίκτυο αγώγιμων μονοπατιών που έχει δημιουργηθεί φαίνεται να είναι αρκετά σταθερό με αποτέλεσμα στους επόμενους κύκλους να παρατηρείται καλή επαναληψιμότητα. Στα δοκίμια με CNTs τα πράγματα είναι ακόμα καλύτερα γιατί, όπως προκύπτει από το SEM και σχολιάστηκε σε προηγούμενη παράγραφο, οι νανοσωλήνες ευθυγραμμίζονται με τη διεύθυνση της φόρτισης που συμπίπτει με αυτή του ηλεκτρικού πεδίου και της πυκνότητας του ρεύματος.

#### **3.8.5. Σχολιασμός αποτελεσμάτων μηχανικών μετρήσεων στα υλικά από SBR**

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα μηχανικών μετρήσεων δομικής ακεραιότητας στα ελαστομερή υλικά:

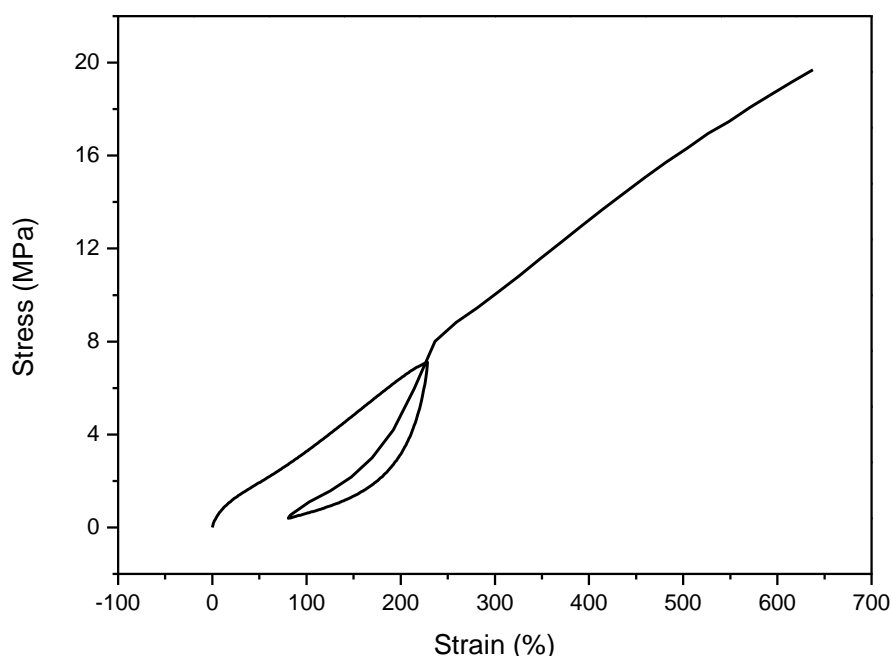
SBR με περιεκτικότητα σε έγκλεισμα	Μέτρο Ελαστικότητας του Young E (MPa)	Μέγιστη Τάση $\sigma_{max}$ (MPa)	Παραμένουσα Ανηγμένη Παραμόρφωση $\epsilon_{res}$ (%)	Κανονικοποιημένη Απώλεια Ενέργειας (%)
Μήτρα	1.5	1.58	11	25
2wt% CB	1.4	1.15	14	22
5wt% CB	1.9	1.88	20	34
10wt% CB	2.8	2.95	25	46
15wt% CB	8.8	6.51	51	62
20wt% CB	16.4	7.11	60	65
Equilibrated 15wt% CB	4.5	6.59	75	57
Equilibrated 20wt% CB	9.2	11	86	64
5wt% CNTs	2.1	3.26	25	51
7.5wt% CNTs	4.9	5.51	69	65
10wt% CNTs	6.8	6.85	80	67
15wt% CNTs	12.8	10.49	71	69
Equilibrated 7.5wt% CNTs	4.4	5.54	52	49
Equilibrated 10wt% CNTs	6.4	8.75	65	58
Equilibrated 15wt% CNTs	7.1	9.52	65	59

Πίνακας 3.25. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα μηχανικών μετρήσεων στα ελαστομερή υλικά.

Παρατηρείται ότι το μέτρο ελαστικότητας του Young, η μέγιστη τάση, η παραμένουσα ανηγμένη παραμόρφωση και η κανονικοποιημένη απώλεια ενέργειας αυξάνονται καθώς αυξάνεται η ποσότητα εγκλείσματος είτε αυτό είναι αιθάλη είτε νανοσωλήνες άνθρακα. Αξιοσημείωτο είναι ότι από κάποια περιεκτικότητα και πάνω αυτή η αύξηση των τιμών των μηχανικών μεγεθών γίνεται πολύ μεγάλη. Επίσης οι CNTs παρατηρείται ότι προκαλούν μεγαλύτερη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού σε σχέση με την αιθάλη. Από την άλλη, παρατηρείται ότι η εξισορρόπηση μειώνει τις τιμές των παραπάνω μεγεθών για κάθε υλικό εκτός από τη μέγιστη τάση η οποία δεν δείχνει να επηρεάζεται σημαντικά και συστηματικά από τη διαδικασία της εξισορρόπησης.

Από τις μηχανικές μετρήσεις στα ελαστομερή για έναν κύκλο φόρτισης αποφόρτισης παρατηρείται βρόγχος υστέρησης και παραμένουσα ανηγμένη παραμόρφωση. Αυτή η συμπεριφορά είναι κοινό χαρακτηριστικό των βουλκανισμένων ελαστομερών που είναι ενισχυμένα με αιθάλη ή νανοσωλήνες άνθρακα (Ogden 1999, Zuniga 2002, Bokobza 2007, Diani 2009). Όπως έχει αναφερθεί στο πρώτο κεφάλαιο, η κανονικοποιημένη απώλεια ενέργειας που παρουσιάζεται στον παραπάνω πίνακα ισούται με το πηλίκο του εμβαδού του βρόγχου υστέρησης προς το εμβαδό κατά τη φόρτιση. Αυτή η απώλεια ενέργειας οφείλεται στο φαινόμενο Mullins λόγω της αποκόλλησης των νανοσωματιδίων εγκλείσματος από τις πολυμερικές αλυσίδες κατά την παραμόρφωση του υλικού. Η υψηλότερη τιμή της απώλειας ενέργειας που παρατηρείται στα υλικά με έγκλεισμα νανοσωλήνες άνθρακα συγκριτικά με αυτά που περιέχουν αιθάλη είναι ένδειξη πυκνότερου δικτύου εγκλείσματος.

Τέλος σε κάποια δοκίμια πραγματοποιήθηκε και δεύτερη φόρτιση μετά την αποφόρτιση για απλή παρατήρηση της μηχανικής συμπεριφοράς τους μέχρι τη θραύση, καθώς και του φαινομένου Mullins που αναφέρθηκε στο πρώτο κεφάλαιο. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται ενδεικτικά η μηχανική συμπεριφορά δοκιμίου από SBR με 20wt% αιθάλη για φόρτιση μέχρι  $\epsilon=250\%$ , αποφόρτιση μέχρι  $\sigma=0$  και ξανά φόρτιση μέχρι τη θραύση:



Εικόνα 3.63. Καμπύλη τάσης-ανηγμένης παραμόρφωσης για SBR με CB.

Παρατηρείται ότι κατά τη δεύτερη φόρτιση για ανηγμένη παραμόρφωση μεταξύ 100 και 250% το διάγραμμα έχει διαφορετική μορφή σε σχέση με την πρώτη

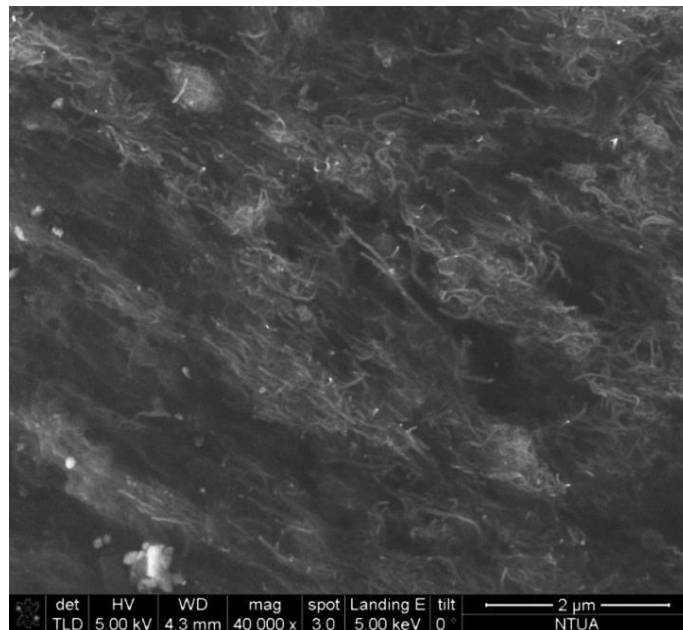
φόρτιση μέχρι  $\varepsilon=250\%$  καθώς επίσης και μικρότερες τιμές τάσης για ίδια επίπεδα ανηγμένης παραμόρφωσης. Για τιμές της  $\varepsilon$  μεγαλύτερες του 250% παρατηρούμε ότι η καμπύλη είναι πρακτικά συνέχεια αυτής που αφορά την πρώτη φόρτιση σαν να μην είχε παρεμβληθεί ο κύκλος αποφόρτισης – φόρτισης. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και στα υπόλοιπα ελαστομερή δοκίμια που υποβλήθηκαν στην ίδια διαδικασία.

Όσον αφορά τις μετρήσεις σε πολλούς κύκλους φόρτισης αποφόρτισης, καθώς αυξάνεται ο αριθμός των κύκλων παρατηρείται ότι μικραίνει ο βρόγχος υστέρησης χωρίς όμως να αυξάνεται η παραμένουσα παραμόρφωση περισσότερο από όσο είναι από τον πρώτο κύκλο. Άλλο ένα φαινόμενο είναι η μείωση της μηχανικής τάσης κατά τη μέγιστη ανηγμένη παραμόρφωση κάθε κύκλου, *Stress Relaxation*. Αυτό το φαινόμενο έχει παρατηρηθεί και σε άλλα πολυμερή υπό επαναλαμβανόμενη φόρτιση (*Drozdon 2007*). Τέλος στα εξισορροπημένα υλικά παρατηρείται σημαντική ομοιότητα της μορφής του πρώτου κύκλου με αυτήν των υπολοίπων, σε αντίθεση με τα μη εξισορροπημένα όπου ο πρώτος κύκλος διαφέρει σημαντικά από τους υπόλοιπους λόγω της χαλάρωσης που προκαλείται κατά τον πρώτο κύκλο.



# Κεφάλαιο 4

## Προσαρμογή των Αποτελεσμάτων σε Μαθηματικά Μοντέλα





## **Κεφάλαιο 4.**

# **Προσαρμογή των Αποτελεσμάτων σε Μαθηματικά Μοντέλα**

### **4.1. Εισαγωγή**

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται προσαρμογή των αποτελεσμάτων από τις πειραματικές μετρήσεις σε μαθηματικά μοντέλα. Πρώτα εξετάζεται το φυσικό μοντέλο των Park και άλλων που μοντελοποιεί την σχετική μεταβολή της αντίστασης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση. Κατόπιν εξετάζεται το μοντέλο των Knite και άλλων το οποίο είναι ημιεμπειρικό. Ύστερα γίνεται μοντελοποίηση των μηχανικών μεγεθών όπως η τάση ή το στατικό και δυναμικό μέτρο ελαστικότητας του Young ως προς την παραμόρφωση ή την ποσότητα του εγκλείσματος. Τέλος προτείνεται ένα καινούριο ημιεμπειρικό μοντέλο για την σχετική μεταβολή της αντίστασης ως προς την τροπή.

### **4.2. Περιγραφή της σχετικής μεταβολής της αντίστασης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση με το μαθηματικό μοντέλο του Park**

Στην εργασία τους οι Park, Kim και Youngblood (*Park 2007*) εξάγουν μία μαθηματική σχέση για να περιγράψουν τη συμπεριφορά της σχετικής μεταβολής της αντίστασης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση. Για να προκύψει αυτή η σχέση λαμβάνουν υπ' όψιν τους ότι το φαινόμενο σήραγγας παίζει τον πρωταγωνιστικό ρόλο στον μηχανισμό αγωγιμότητας του ναοσύνθετου (*Simmons 1963*). Έτσι θεωρούν ότι γειτονικά σωματίδια του εγκλείσματος, παρ' ότι περιβάλλονται από μονωτική μήτρα, έρχονται τόσο κοντά μεταξύ τους ώστε να προκύπτει ηλεκτρική αγωγιμότητα λόγω φαινομένου σήραγγας. Καθώς το υλικό παραμορφώνεται λόγω της επιβολής μηχανικού φορτίου, η απόσταση μεταξύ των γειτονικών σωματιδίων ολοένα και μεγαλώνει με αποτέλεσμα αύξηση της αντίστασης ως προς την ανηγμένη επιμήκυνση με μη γραμμικό τρόπο.

Για μικρές τιμές ανηγμένης επιμήκυνσης, η σχετική μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης αυξάνεται σχεδόν γραμμικά ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση μέχρι ένα σημείο. Αυτό το σημείο το ονομάζουν κρίσιμη ανηγμένη παραμόρφωση  $\epsilon_c$  και τη σταθερά αναλογίας  $k$ . Αυτό συμβαίνει γιατί τα γειτονικά σωματίδια του εγκλείσματος αλληλεπικαλύπτονται σε κάποιο τμήμα τους, με αποτέλεσμα να μην

απομακρύνονται σημαντικά μεταξύ τους. Θεωρούν ότι η αύξηση της αντίστασης οφείλεται κυρίως στην επιμήκυνση του υλικού και στην συνεπαγόμενη αλλαγή του όγκου του. Καθώς όμως συνεχίζεται η επιμήκυνσή του πέραν της κρίσιμης ανηγμένης παραμόρφωσης, τότε τα σωματίδια εγκλείσματος απομακρύνονται σημαντικά μεταξύ τους, με αποτέλεσμα η αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης να γίνεται έντονα εκθετική. Η μαθηματική σχέση που περιγράφει αυτή τη συμπεριφορά είναι η παρακάτω:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \begin{cases} k \cdot \varepsilon & 0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_c \\ k \cdot \varepsilon + e^{\frac{4\pi\sqrt{2m\phi}}{h} s_0 (\varepsilon - \varepsilon_c) (\cos^2 \eta - v \sin^2 \eta)} - 1 & \varepsilon > \varepsilon_c \end{cases} \quad (4.1)$$

Όπου  $\varepsilon$  είναι η ανηγμένη παραμόρφωση,  $\varepsilon_c$  είναι η κρίσιμη ανηγμένη παραμόρφωση,  $v=0.5$  είναι ο λόγος Poisson και  $\eta$  είναι η μέση γωνία μεταξύ της διεύθυνσης της επιβαλλόμενης ανηγμένης επιμήκυνσης και του αγωγίμου μονοπατιού λόγω φαινομένου σήραγγας. Η γωνία αυτή έχει υπολογιστεί ότι κατά μέσο όρο είναι  $\eta = \sin^{-1} \frac{\pi}{4} \approx 51.76^\circ$  (Onsager 1949, Georgousis 5 2018). Επίσης

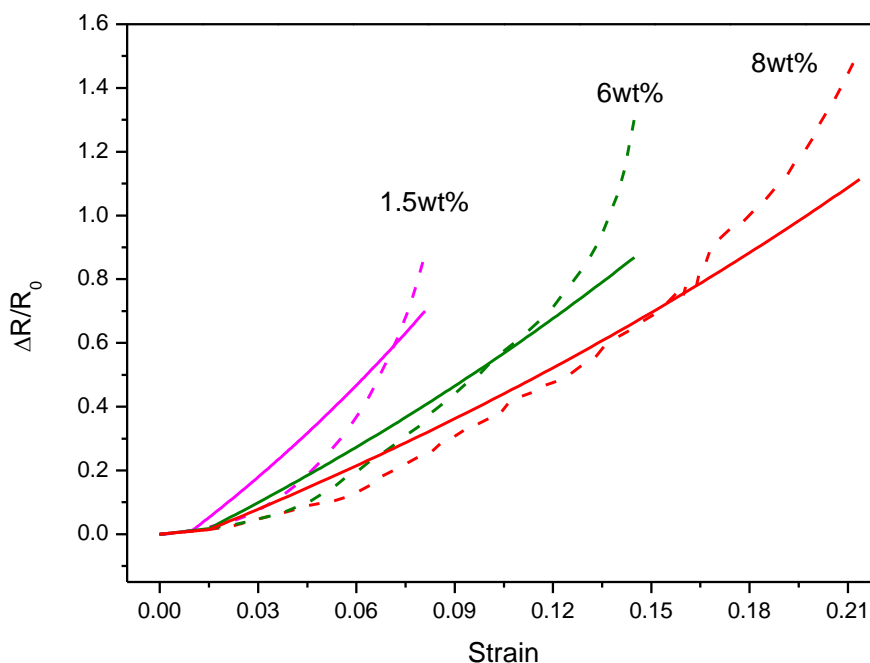
$m = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$  είναι η μάζα ηρεμίας του ηλεκτρονίου,  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  είναι η σταθερά του Planck και  $\phi = 3.2 \times 10^{-20} \text{ J}$  είναι το φράγμα δυναμικού στην διεπαφή μήτρας και εγκλείσματος και υπολογίζεται ως η διαφορά του έργου εξόδου μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος (Zhang X. 2000, Shiraiishi 2001, Gao R. 2001). Το  $\phi$  είναι η ποσότητα  $V_0 - E$  που εμφανίζεται στις σχέσεις (1.31) και (1.33) και, όπως προκύπτει από τη σχέση (1.32), επηρεάζει την πιθανότητα εκδήλωσης φαινομένου σήραγγας. Τέλος το  $s_0$  είναι η μέση απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών νανοσωματιδίων εγκλείσματος πριν την επιβολή μηχανικής παραμόρφωσης που επίσης παίζει σημαντικό ρόλο στην εκδήλωση του φαινομένου σήραγγας όπως προκύπτει από τη σχέση (1.32). Στα εξισορροπημένα υλικά το  $s_0$  είναι η μέση απόσταση που έχουν μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας της εξισορρόπησης, αλλά πριν από την επιβολή της μηχανικής φόρτισης της κύριας φάσης της μέτρησης δομικής ακεραιότητας. Όταν δεν υπάρχει εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο η απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών σωματιδίων πρέπει να βρίσκεται γύρω στα 1 με 2nm για να υπάρξει πρακτικά φαινόμενο σήραγγας. Όταν όμως υπάρχει εξωτερικό πεδίο τότε αποστάσεις ακόμα και 30nm ίσως και παραπάνω είναι ικανές για να παρατηρηθούν ρεύματα σήραγγας (Park 2007).

Η σχέση (4.1) έχει και άλλους όρους οι οποίοι είναι αμελητέοι (Simmons 1963) οπότε προκύπτει με πολύ καλή προσέγγιση η σχέση που παρουσιάζεται εδώ (Park 2007). Σε αυτή την παράγραφο γίνεται προσαρμογή των αποτελεσμάτων των πειραματικών μετρήσεων της σχετικής μεταβολής της αντίστασης στη μαθηματική σχέση (4.1). Για κάθε υλικό υπολογίζονται από τη διαδικασία προσαρμογής οι παράμετροι  $k$ ,  $\varepsilon_c$  και  $s_0$  ενώ τα υπόλοιπα μεγέθη θεωρούνται γνωστά. Αρχικά από το

διάγραμμα  $\frac{\Delta R}{R_0}$  ως προς το  $\varepsilon$  υπολογίζεται η κρίσιμη ανηγμένη επιμήκυνση  $\varepsilon_c$  και ο συντελεστής αναλογίας  $k$  για το αρχικό τμήμα του γραφήματος μέχρι το  $\varepsilon_c$ . Κατόπιν με γνωστά τα  $\varepsilon_c$  και  $k$  γίνεται προσαρμογή του υπόλοιπου γραφήματος στην εξίσωση (4.1) για ανηγμένη επιμήκυνση μεγαλύτερη από την κρίσιμη προκειμένου να υπολογιστεί το μήκος  $s_0$ . Από την σχέση (1.18) και από τον πρώτο κλάδο της εξίσωσης (4.1) για μικρές παραμορφώσεις, όπου το γράφημα είναι πρακτικά γραμμικό, εξάγεται ότι ο μετρητικός παράγοντας (GF) είναι πρακτικά σταθερός και ταυτίζεται με τον συντελεστή αναλογίας  $k$ . Για μεγαλύτερες παραμορφώσεις συνάγεται τόσο από το γράφημα που παύει να είναι γραμμικό όσο και από τον δεύτερο κλάδο της εξίσωσης (4.1) που το περιγράφει ότι ο GF πλέον παύει να είναι σταθερός και ίσος με το  $k$  και αρχίζει να αυξάνεται. Συνεπώς, στους πίνακες αποτελεσμάτων που ακολουθούν ο συντελεστής  $k$  ταυτίζεται με τον GF όσο η ανηγμένη παραμόρφωση  $\varepsilon$  είναι μικρότερη της κρίσιμης  $\varepsilon_c$ .

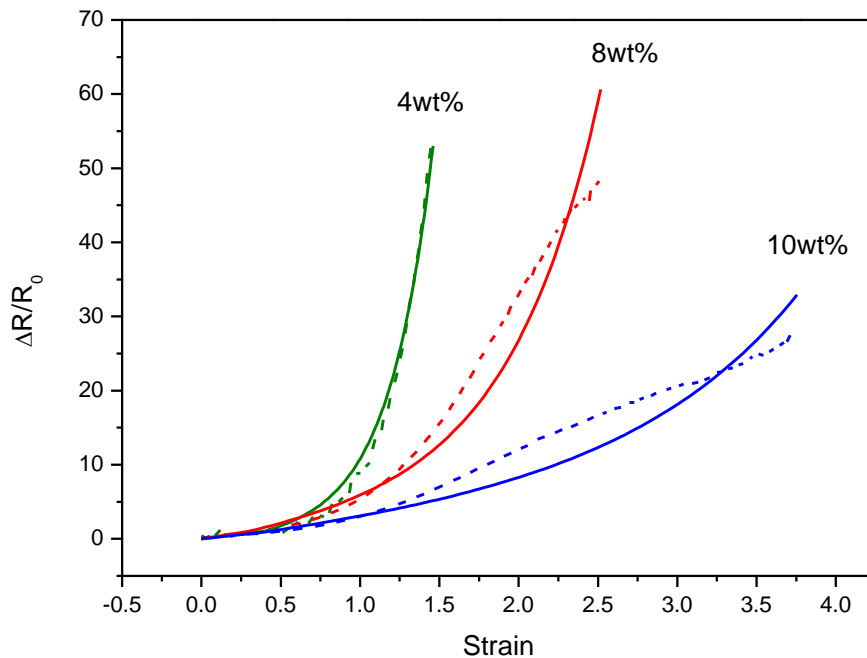
#### 4.2.1. Προσαρμογή των αποτελεσμάτων των μετρήσεων στην εξίσωση (4.1)

Παρακάτω απεικονίζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων για τη σχετική μεταβολή της αντίστασης ως προς την ανηγμένη επιμήκυνση καθώς και η προσαρμογή τους στη σχέση (4.1) για το PVDF με CNTs:



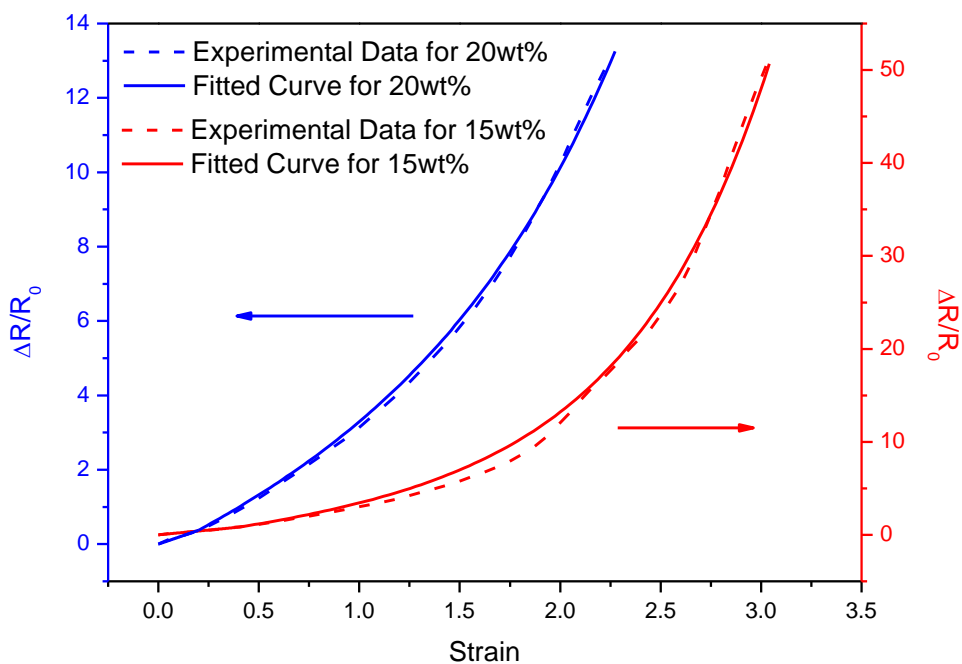
Εικόνα 4.1. Πειραματικά αποτελέσματα, με διακεκομμένη γραμμή, και προσαρμογή στην εξίσωση (4.1), με συνεχή γραμμή, για το PVDF με CNTs.

Παρακάτω απεικονίζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων για τη σχετική μεταβολή της αντίστασης ως προς την ανηγμένη επιμήκυνση καθώς και η προσαρμογή τους στη σχέση (4.1) για το mLLDPE με CNTs:



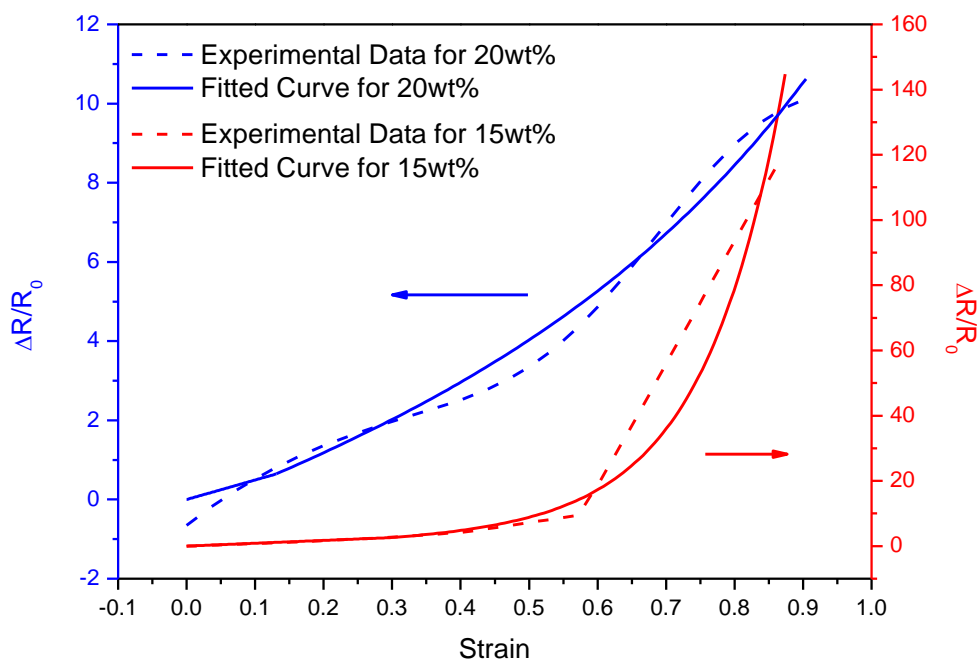
Εικόνα 4.2. Πειραματικά αποτελέσματα, με διακεκομμένη γραμμή, και προσαρμογή στην εξίσωση (4.1), με συνεχή γραμμή, για το mLLDPE με CNTs.

Παρακάτω απεικονίζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων για τη σχετική μεταβολή της αντίστασης ως προς την ανηγμένη επιμήκυνση καθώς και η προσαρμογή τους στη σχέση (4.1) για το SBR με CB:



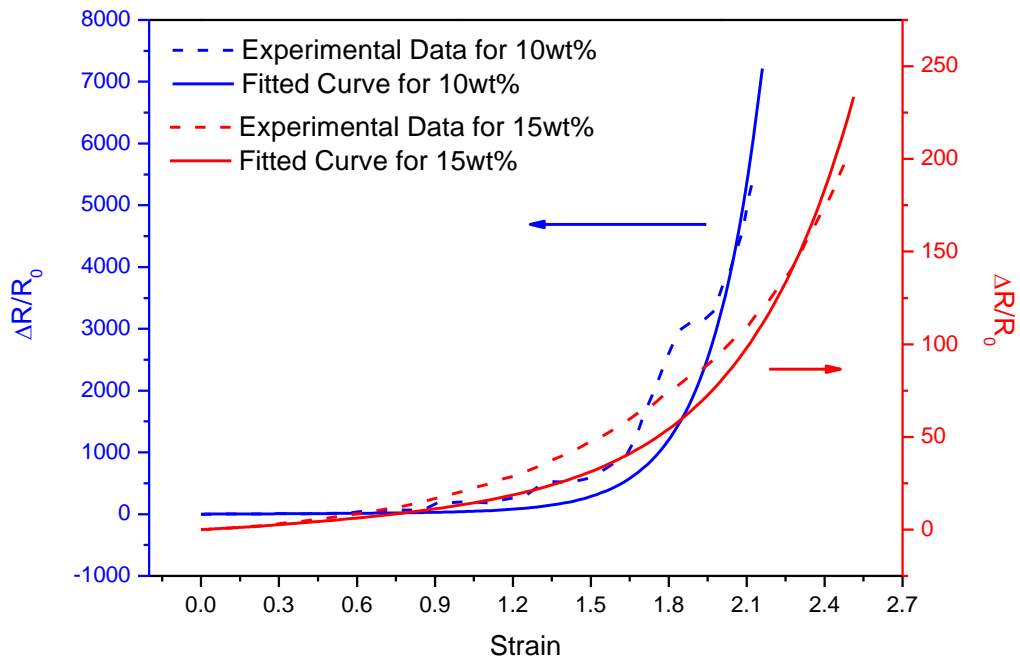
Εικόνα 4.3. Πειραματικά αποτελέσματα και προσαρμογή στον τύπο (4.1) για το SBR με CB.

Παρακάτω απεικονίζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων για τη σχετική μεταβολή της αντίστασης ως προς την ανηγμένη επιμήκυνση καθώς και η προσαρμογή τους στη σχέση (4.1) για το εξισορροπημένο SBR με CB:



Εικόνα 4.4. Αποτελέσματα και προσαρμογή στον τύπο (4.1) για το εξισορροπημένο SBR με CB.

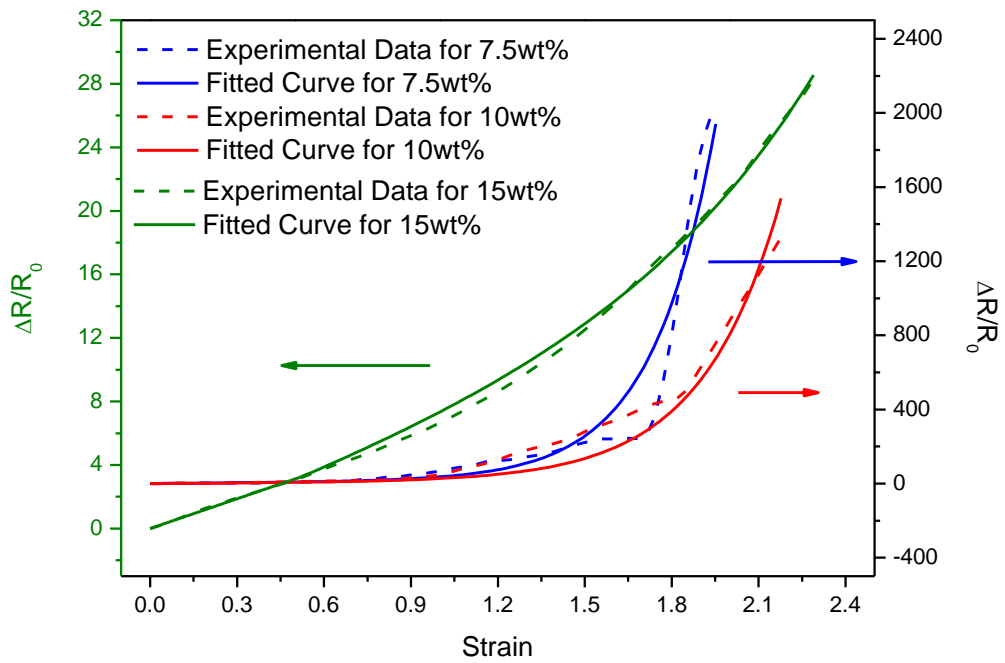
Παρακάτω απεικονίζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων για τη σχετική μεταβολή της αντίστασης ως προς την ανηγμένη επιμήκυνση καθώς και η προσαρμογή τους στη σχέση (4.1) για το SBR με CNTs:



Εικόνα 4.5. Πειραματικά αποτελέσματα και προσαρμογή στον τύπο (4.1) για το SBR με CNTs.

Παρακάτω απεικονίζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων για τη σχετική μεταβολή της αντίστασης ως προς την ανηγμένη επιμήκυνση καθώς και η προσαρμογή τους στη σχέση (4.1) για το εξισορροπημένο SBR με CNTs:





Εικόνα 4.6. Αποτελέσματα και προσαρμογή στον τύπο (4.1) για το εξισορροπημένο SBR με CNTs.

#### 4.2.2. Συγκεντρωτική παρουσίαση αποτελεσμάτων προσαρμογής και σχολιασμός

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της προσαρμογής στην εξίσωση (4.1) των πειραματικών δεδομένων από τις ηλεκτρικές μετρήσεις σε όλα τα υλικά:

Υλικό	Κρίσιμη Ανηγγμένη Παραμόρφωση $\epsilon_c$	Συντελεστής Αναλογίας $k$	Μέση Αρχική Απόσταση Μεταξύ Σωματιδίων Εγκλείσματος $s_0$ (nm)
PVDF με 1.5wt% CNTs	0.01	1.27	19.3
PVDF με 6wt% CNTs	0.015	1.22	11.6
PVDF με 8wt% CNTs	0.015	0.95	9.5
mLLDPE με 4wt% CNTs	0.4	2.6	10.8
mLLDPE με 8wt% CNTs	0.3	3.4	5.2
mLLDPE με 10wt% CNTs	0.4	2.31	2.8
SBR με 15wt% CB	0.4	2.05	4.2
SBR με 20wt% CB	0.2	1.86	3.3
Equilibrated SBR με 15wt% CB	0.3	8.73	25.2
Equilibrated SBR με 20wt% CB	0.13	4.93	7.4
SBR με 10wt% CNTs	0.4	19.86	14.7
SBR με 15wt% CNTs	0.2	7.89	6.8
Equilibrated SBR με 7.5wt% CNTs	0.32	13.78	13.5
Equilibrated SBR με 10wt% CNTs	0.2	8.48	10.8
Equilibrated SBR με 15wt% CNTs	0.52	6.25	4.5

Πίνακας 4.1. Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων της προσαρμογής των αποτελεσμάτων των πειραματικών μετρήσεων στη σχέση (4.1).

Παρατηρείται ότι οι αρχικές αποστάσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων εγκλείσματος κυμαίνονται μεταξύ 2 και 26nm. Αυτές οι τιμές συνάδουν και με την οπτική εικόνα που προκύπτει από το μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) για τα υλικά που μελετήθηκαν. Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει ότι καθώς αυξάνεται η ποσότητα εγκλείσματος, μειώνεται τόσο η αρχική μέση απόσταση μεταξύ γειτονικών αγωγίμων νανοσωματιδίων εγκλείσματος όσο και ο συντελεστής αναλογίας  $k$ , άρα και ο GF για μικρές παραμορφώσεις.

Το ενδιαφέρον εστιάζεται στο ότι η διαδικασία εξισορρόπησης στα ελαστομερή προκαλεί μείωση των αποστάσεων μεταξύ των νανοσωλήνων άνθρακα και αύξηση μεταξύ των σωματιδίων αιθάλης. Μία ερμηνεία αυτού του φαινομένου είναι ότι αρχικά οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι καμπυλωμένοι ή και τυλιγμένοι γύρω από τον εαυτό τους και κατά την πρώτη φάση της εξισορρόπησης που επιμηκύνονται τα δοκίμια, ξετυλίγονται και ευθυγραμμίζονται ενώ κατά τη δεύτερη φάση που επανέρχονται τα δοκίμια στο αρχικό τους μήκος, οι νανοσωλήνες δεν καμπυλώνουν τόσο όσο πριν ούτε ξανατυλίγονται πλήρως γύρω από τον εαυτό τους. Έτσι στο τέλος της διαδικασίας έχουν εκταθεί σε σχέση με πριν, με αποτέλεσμα τα άκρα μεταξύ γειτονικών νανοσωλήνων να έχουν πλησιάσει πιο κοντά μεταξύ τους. Αντίθετα τα σωματίδια αιθάλης διατηρούν το σχήμα τους κατά την εξισορρόπηση, με αποτέλεσμα τελικά να απομακρύνονται λόγω αναδιάταξής τους κατά την διαδικασία αυτή.

Από την άλλη, όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, μετά την εξισορρόπηση παρατηρείται αύξηση της αρχικής αντίστασης  $R_0$  και για τους δύο τύπους εγκλείσματος. Επειδή στα δοκίμια από SBR με CNTs η εξισορρόπηση μειώνει την απόσταση  $s_0$  μεταξύ των άκρων των γειτονικών νανοσωλήνων άνθρακα θα περιμέναμε αυτό να μειώνει την αρχική αντίσταση  $R_0$ . Παρ' όλα αυτά η  $R_0$  αυξάνεται. Αυτό οφείλεται στη μόνιμη καταστροφή αρκετών αγώγιμων διαδρομών κατά την εξισορρόπηση και μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: Από την εργασία των X. Zhang και άλλων (Zhang X. 2000) προκύπτει ότι η ηλεκτρική αντίσταση  $R$  του νανოსύνθετου δίνεται από τον τύπο:

$$R = \frac{L}{N} \frac{8\pi h s}{3\alpha^2 \gamma q_e^2} e^{\gamma s} \quad (4.2)$$

όπου  $L$  είναι το πλήθος των νανოსωματιδίων που συμμετέχουν σε μία αγώγιμη διαδρομή,  $N$  είναι το πλήθος των αγώγιμων διαδρομών και  $\alpha^2$  είναι η ενεργός διατομή μέσω της οποίας λαμβάνει χώρα το φαινόμενο σήραγγας. Το εμβαδόν αυτό στην περίπτωση των CNTs εξαρτάται και από το πόσο αλληλεπικαλύπτονται οι γειτονικοί νανοσωλήνες μεταξύ τους (Takeda 2011). Το  $h$  είναι η σταθερά του Planck,  $s$  είναι η απόσταση μεταξύ δύο αγώγιμων σωματιδίων και  $q_e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ Cb}$  είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου. Η ποσότητα  $\gamma$  δίνεται από τον τύπο:

$$\gamma = \frac{4\pi\sqrt{2m\phi}}{h} \quad (4.3)$$

όπου  $m$  είναι η μάζα ηρεμίας του ηλεκτρονίου και  $\phi$  το φράγμα δυναμικού όπως ορίστηκε και για τη σχέση (4.1). Άρα η αρχική τιμή της αντίστασης,  $R_0$ , ισούται με:

$$R_0 = \frac{L}{N} \frac{8\pi h s_0}{3\alpha^2 \gamma q_e^2} e^{\gamma s_0} \quad (4.4)$$

όπου  $s_0$  είναι η αρχική απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών νανοσωματιδίων, δηλαδή η απόσταση που έχουν πριν από την επιμήκυνση του υλικού λόγω της επιβολής μηχανικής φόρτισης. Στα εξισορροπημένα υλικά τα  $R_0$  και  $s_0$  είναι η αντίσταση και η απόσταση αντίστοιχα μετά την ολοκλήρωση της εξισορρόπησης και πριν την κυρίως φάση επιβολής φορτίου για τις μετρήσεις δομικής ακεραιότητας.

Έτσι λοιπόν προκύπτει ότι η αρχική αντίσταση  $R_0$  εξαρτάται ευθέως από την απόσταση  $s_0$  των σωματιδίων του εγκλείσματος, είναι ανάλογη του πλήθους τους  $L$  σε μία αγώγιμη διαδρομή, ενώ είναι αντιστρόφως ανάλογη προς το πλήθος  $N$  των αγώγιμων διαδρομών και το εμβαδόν διατομής  $\alpha^2$  μέσω της οποίας λαμβάνει χώρα το φαινόμενο σήραγγας. Άρα, στην περίπτωση των υλικών από SBR με CNTs παρά το ότι μειώνεται η απόσταση  $s_0$  μεταξύ των γειτονικών νανοσωλήνων άνθρακα μετά την εξισορρόπηση, το δίκτυο των αγώγιμων διαδρομών αναδιατάσσεται με τέτοιο τρόπο ώστε το πλήθος τους  $N$  να μειώνεται (*Knite 2004*) ενώ μειώνεται και το εμβαδόν  $\alpha^2$  λόγω μείωσης της αλληλοεπικάλυψης (*Takeda 2011*). Επιπλέον δεν αποκλείεται να αυξάνεται και το μήκος των αγώγιμων διαδρομών, άρα και το πλήθος  $L$  των σωματιδίων που κατά μέσο όρο συμμετέχουν σε κάθε μία από αυτές. Έτσι μία πολύ μεγάλη μείωση του  $N$  στον παρανομαστή είναι δυνατόν να μην μπορεί να αντισταθμιστεί από μία μικρή μείωση του  $s_0$  παρά το ότι αυτό είναι τόσο στον αριθμητή του κλάσματος όσο και στον εκθέτη της εξίσωσης (4.4). Αν επιπλέον μειώνεται το  $\alpha^2$  και αυξάνεται το  $L$ , τότε γίνεται ακόμα δυσκολότερο η μικρή μείωση του  $s_0$  κατά την εξισορρόπηση να οδηγήσει σε μείωση της αντίστασης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τελικά την αύξηση της αντίστασης  $R_0$  παρά το ότι πλησιάζουν οι νανοσωλήνες μεταξύ τους.

Από τα παραπάνω προκύπτει το τελικό συμπέρασμα ότι η διαδικασία της εξισορρόπησης, δηλαδή προφόρτισης και χαλάρωσης, προκαλεί έκταση των νανοσωλήνων άνθρακα ώστε τα άκρα τους να πλησιάσουν πιο κοντά και ταυτόχρονη μη αναστρέψιμη αναδιάταξή τους μέσα στο νανοσύνθετο με συνέπεια την μείωση των αγώγιμων διαδρομών. Αντιθέτως, στα υλικά από SBR με CB η εξισορρόπηση έχει σαν αποτέλεσμα τόσο την καταστροφή αγώγιμων διαδρομών όσο και την απομάκρυνση των νανοσωματιδίων εγκλείσματος μεταξύ τους.

### 4.3. Ημιεμπειρικό μοντέλο περιγραφής της σχετικής μεταβολής της αντίστασης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση

Πριν από το μοντέλο της εξίσωσης (4.1), οι X. Zhang και άλλοι (*Zhang X. 2000*) είχαν παρουσιάσει ένα μοντέλο βασιζόμενο στο φαινόμενο σήραγγας που προκύπτει με διαίρεση κατά μέλη των (4.2) και (4.4). Για μικρές παραμορφώσεις

θεώρησαν ότι το πλήθος  $N$  των αγώγιμων διαδρομών, το πλήθος  $L$  των σωματιδίων που συμμετέχουν σε μία αγώγιμη διαδρομή και το εμβαδό της ενεργού διατομής  $\alpha^2$  των εξισώσεων αυτών παραμένουν σταθερά κατά την επιμήκυνση. Δηλαδή:

$$\frac{R}{R_0} = \frac{\left(\frac{L}{N} \frac{8\pi h}{3\alpha^2 \gamma q_e^2}\right) \cdot s e^{\gamma s}}{\left(\frac{L}{N} \frac{8\pi h}{3\alpha^2 \gamma q_e^2}\right) \cdot s_0 e^{\gamma s_0}} = \frac{s}{s_0} e^{\gamma(s-s_0)} \quad (4.5)$$

Έτσι προέκυψε η παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{R}{R_0} = \frac{s}{s_0} e^{\gamma(s-s_0)} \quad (4.6)$$

όπου  $R$  είναι η τρέχουσα αντίσταση,  $R_0$  η αρχική,  $s$  η τρέχουσα απόσταση κατά μέσο όρο μεταξύ δύο γειτονικών νανοσωματιδίων εγκλείσματος και  $s_0$  η αρχική μέση απόστασή τους. Η παράμετρος  $\gamma$  ορίζεται από την εξίσωση (4.3). Όμως

$$s = s_0 (1 + \varepsilon) \quad (4.7)$$

όπου  $\varepsilon$  είναι η τρέχουσα ανηγμένη παραμόρφωση. Συνεπώς η (4.6) μέσω της (4.7) γίνεται:

$$\frac{R}{R_0} = \frac{(1 + \varepsilon) s_0}{s_0} e^{\gamma(s_0(1 + \varepsilon) - s_0)} = (1 + \varepsilon) e^{\gamma(s_0 \varepsilon + s_0 - s_0)} = (1 + \varepsilon) e^{\gamma s_0 \varepsilon} \quad (4.8)$$

Άρα:

$$\frac{R}{R_0} = (1 + \varepsilon) e^{\gamma s_0 \varepsilon} \quad (4.9)$$

Θέτοντας:

$$A_0 = \gamma s_0 \quad (4.10)$$

προκύπτει ότι (Zhang X. 2000):

$$\frac{R}{R_0} = (1 + \varepsilon) e^{A_0 \varepsilon} \quad (4.11)$$

Από την (4.11) προκύπτει ότι:

$$\begin{aligned} \frac{R}{R_0} &= (1+\varepsilon)e^{A_0\varepsilon} \Leftrightarrow \frac{R}{R_0} - 1 = (1+\varepsilon)e^{A_0\varepsilon} - 1 \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow \frac{R}{R_0} - \frac{R_0}{R_0} = (1+\varepsilon)e^{A_0\varepsilon} - 1 \Leftrightarrow \frac{R-R_0}{R_0} = (1+\varepsilon)e^{A_0\varepsilon} - 1 \end{aligned} \quad (4.12)$$

Δηλαδή:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = (1+\varepsilon)e^{A_0\varepsilon} - 1 \quad (4.13)$$

Όμως το μοντέλο αυτό που περιγράφεται από την σχέση (4.13) δεν προσαρμόζεται ικανοποιητικά στα πειραματικά αποτελέσματα κυρίως για μεγάλες παραμορφώσεις (*Knite 2004*). Αυτό προέκυψε και στην παρούσα εργασία κατά τη διάρκεια δοκιμών προσαρμογής των πειραματικών αποτελεσμάτων στην σχέση (4.13). Αυτό οδήγησε τους *Knite* και άλλους (*Knite 2004*) να τροποποιήσουν κατάλληλα την (4.11) ώστε η προσαρμογή να είναι καλύτερη. Έλαβαν υπ' όψιν τους την μείωση του αριθμού των αγώγιμων μονοπατιών  $N$  κατά την επιμήκυνση του υλικού την οποία θεώρησαν ότι δίνεται από τη σχέση (*Knite 2004*):

$$N = \frac{N_0}{e^{A_1\varepsilon + B\varepsilon^2 + C\varepsilon^3 + D\varepsilon^4}} \quad (4.14)$$

όπου  $N_0$  είναι ο αρχικός αριθμός των αγώγιμων μονοπατιών, δηλαδή πριν την έναρξη της επιμήκυνσης, και  $A_1$ ,  $B$ ,  $C$  και  $D$  εμπειρικές σταθερές χωρίς κάποιο φυσικό νόημα. Άρα με διαίρεση κατά μέλη των (4.2) και (4.4) και χρήση των (4.7) και (4.14) προκύπτει ότι:

$$\begin{aligned} \frac{R}{R_0} &= \frac{\left(\frac{8\pi hL}{3\alpha^2 \gamma q_e^2}\right) \cdot \frac{S}{N} e^{\gamma s_0(1+\varepsilon)}}{\left(\frac{8\pi hL}{3\alpha^2 \gamma q_e^2}\right) \cdot \frac{S_0}{N_0} e^{\gamma s_0}} = \frac{\frac{S}{N_0} e^{A_1\varepsilon + B\varepsilon^2 + C\varepsilon^3 + D\varepsilon^4} e^{\gamma s_0(1+\varepsilon)}}{\frac{S_0}{N_0} e^{\gamma s_0}} = \\ &= \frac{S_0(1+\varepsilon)}{S_0} e^{\gamma s_0 - \gamma s_0 + \gamma s_0\varepsilon + A_1\varepsilon + B\varepsilon^2 + C\varepsilon^3 + D\varepsilon^4} = (1+\varepsilon)e^{(\gamma s_0 + A_1)\varepsilon + B\varepsilon^2 + C\varepsilon^3 + D\varepsilon^4} \end{aligned} \quad (4.15)$$

Θέτοντας:

$$A = \gamma s_0 + A_1 = A_0 + A_1 \quad (4.16)$$

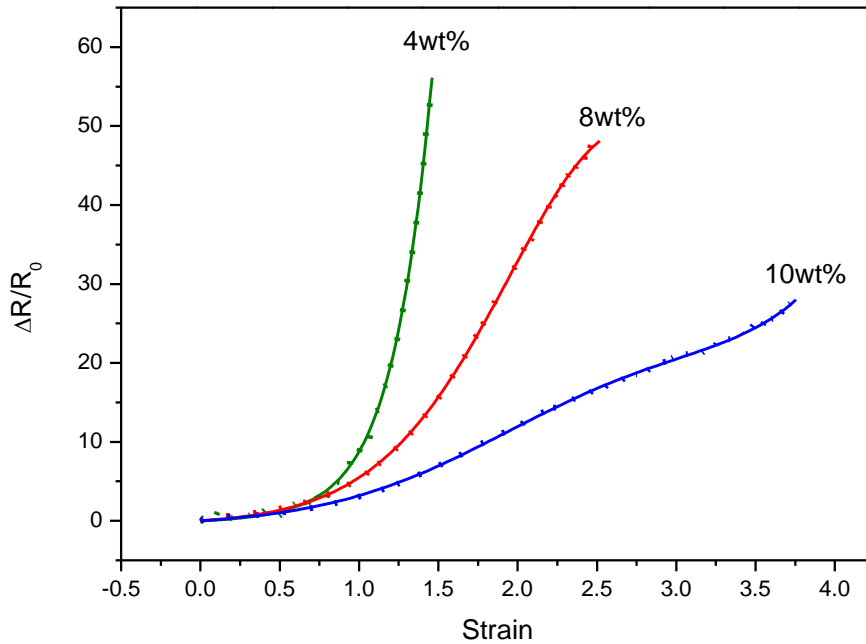
προκύπτει η παρακάτω εξίσωση (*Knite 2004*):

$$\frac{R}{R_0} = (1+\varepsilon)e^{A\varepsilon + B\varepsilon^2 + C\varepsilon^3 + D\varepsilon^4} \quad (4.17)$$

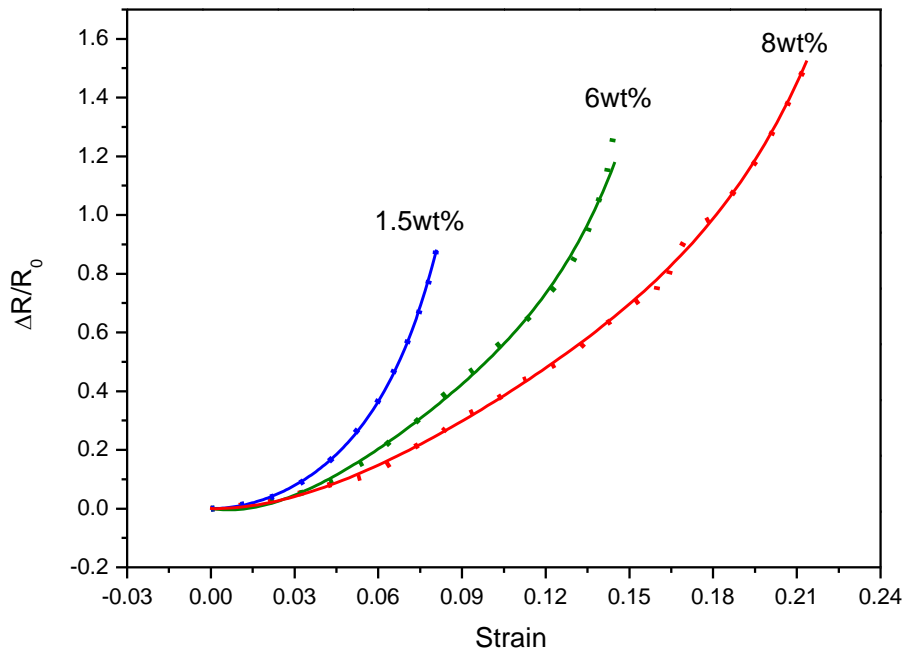
Οπότε προκύπτει τελικά ότι:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = (1 + \varepsilon) e^{A\varepsilon + B\varepsilon^2 + C\varepsilon^3 + D\varepsilon^4} - 1 \quad (4.18)$$

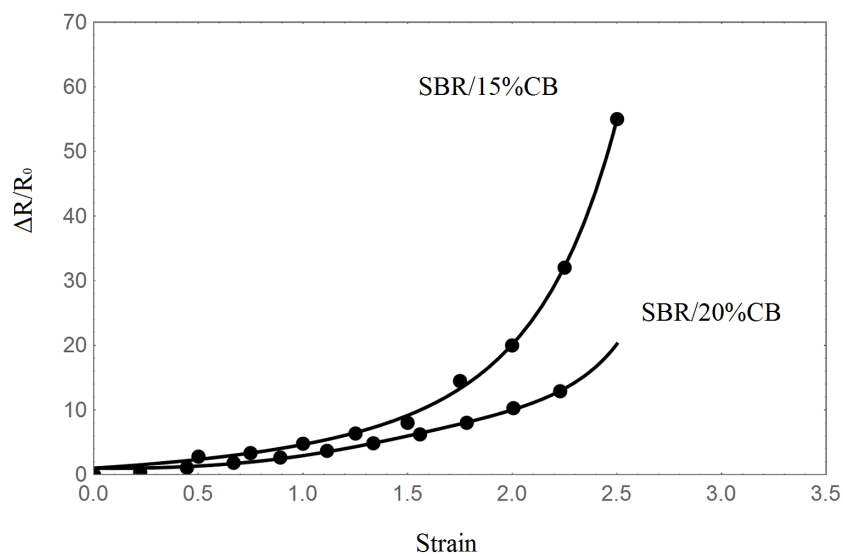
Συνεπώς, η εξίσωση (4.18) προκύπτει από την προσθήκη στην (4.13) των επιπλέον πολυωνυμικών όρων μεγαλύτερου βαθμού στον εκθέτη οι οποίοι περιγράφουν την καταστροφή των αγώγιμων μονοπατιών κατά την επιμήκυνση του υλικού. Οπότε στην τελική εξίσωση (4.18) στον καθορισμό της σχετικής μεταβολής της αντίστασης κατά την παραμόρφωση του υλικού λαμβάνεται υπ' όψιν η συμβολή τόσο της μείωσης της πιθανότητας εκδήλωσης φαινομένου σήραγγας λόγω της απομάκρυνσης των αγώγιμων νανοσωματιδίων μεταξύ τους όσο και της καταστροφής του δικτύου των αγώγιμων μονοπατιών. Στα παρακάτω σχήματα απεικονίζονται ενδεικτικά τα γραφήματα από την προσαρμογή των αποτελεσμάτων των πειραματικών μετρήσεων στην εξίσωση (4.18):



**Εικόνα 4.7.** Προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων, με κουκκίδες, στην εξίσωση (4.18), με τη συνεχή γραμμή, για mLLDPE με CNTs.

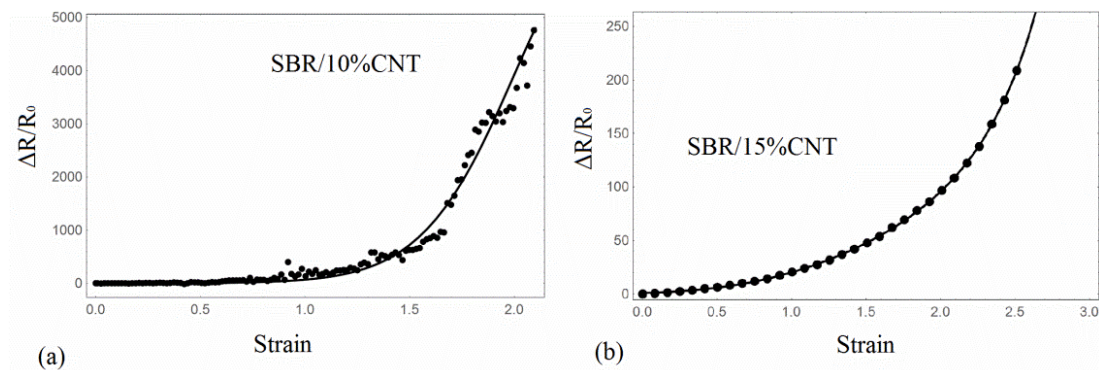


Εικόνα 4.8. Προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων, με κουκκίδες, στην εξίσωση (4.18), με τη συνεχή γραμμή, για PVDF με CNTs.



Εικόνα 4.9. Προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων, με κουκκίδες, στην εξίσωση (4.18), με την συνεχή γραμμή, για SBR με 15wt% και 20wt% CB (Georgousis 5 2018).





Εικόνα 4.10. Προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων, με κουκκίδες, στην εξίσωση (4.18), με τη συνεχή γραμμή, για SBR με (a) 10wt% και (b) 15wt% CNTs (Georgousis 5 2018).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι τιμές των παραμέτρων A, B, C και D που προέκυψαν από την προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων στην εξίσωση (4.18):

Υλικό	A	B	C	D
PVDF με 1.5wt% CNTs	-1.095	103.335	-760.909	8615.302
PVDF με 6wt% CNTs	-2.432	126.163	-1050.214	3502.245
PVDF με 8wt% CNTs	-1.112	58.654	-347.422	807.202
mLLDPE με 4wt% CNTs	-0.115	1.541	0.489	-0.329
mLLDPE με 8wt% CNTs	0.426	1.204	-0.503	0.049
mLLDPE με 10wt% CNTs	0.326	0.71	-0.34	0.043
SBR με 15wt% CB	0.746	-0.206	0.138	-0.02
SBR με 20wt% CB	1.064	-0.585	0.29	-0.05
Equilibrated SBR με 15wt% CB	-5.156	23.64	-9.778	-4.913
Equilibrated SBR με 20wt% CB	5.812	-18.008	29.264	-15.605
SBR με 10wt% CNTs	1.989	3.177	-1.64	0.224
SBR με 15wt% CNTs	3.63	-1.588	0.342	-0.011
Equilibrated SBR με 7.5wt% CNTs	8.676	-9.645	4.791	-0.631
Equilibrated SBR με 10wt% CNTs	4.646	-0.943	-0.295	0.155
Equilibrated SBR με 15wt% CNTs	2.935	-2.604	1.254	-0.216

Πίνακας 4.2. Συγκεντρωτικός πίνακας των παραμέτρων της προσαρμογής των αποτελεσμάτων των πειραματικών μετρήσεων στη σχέση (4.18).

Από τα παραπάνω προκύπτει πολύ ικανοποιητική προσαρμογή στην εξίσωση (4.18). Αναφορικά με τις τιμές των παραμέτρων A, B, C και D, αυτές είναι

αποτέλεσμα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων και εκφράζουν τη συνεισφορά των δυνάμεων της ανηγμένης παραμόρφωσης στην εξέλιξη της σχετικής αντίστασης.

#### **4.4. Μη γραμμική εξάρτηση των δυναμικών μέτρων από την παραμόρφωση και φαινόμενο Payne (Payne effect)**

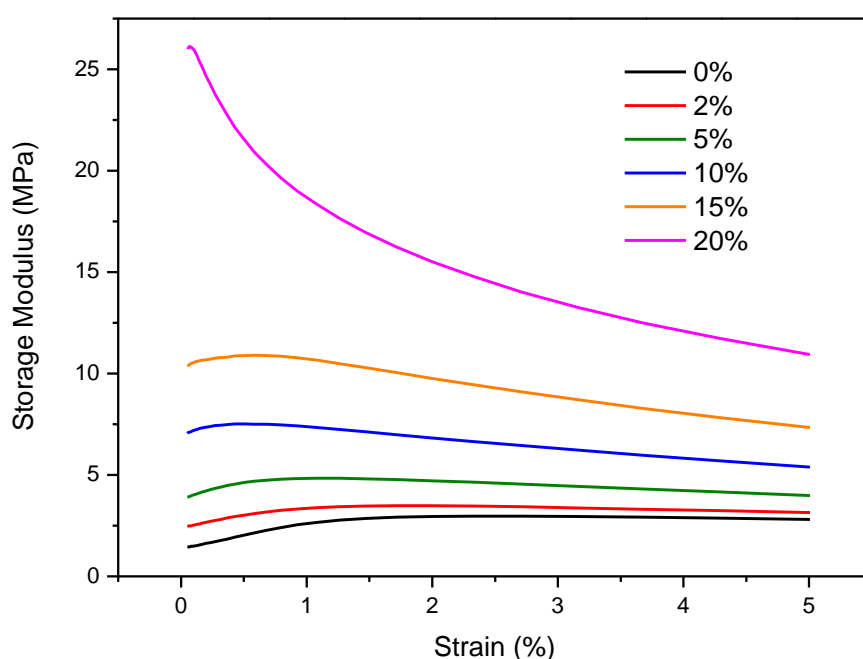
Στις προηγούμενες παραγράφους έγινε προσαρμογή των ηλεκτρικών μετρήσεων σε μοντέλα που περιγράφουν άμεσα την επιρροή που ασκεί η παραμόρφωση ενός υλικού στις ηλεκτρικές του ιδιότητες. Εδώ και στις επόμενες θα ασχοληθούμε με τη περιγραφή της επιρροής στις μηχανικές του ιδιότητες μέσω της αλληλεπίδρασης των νανοσωματιδίων εγκλείσματος τόσο μεταξύ τους όσο και με τη μήτρα. Θα μελετηθεί τόσο ο μηχανισμός ενίσχυσης, όσο και η ελάττωση του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας με την αύξηση της παραμόρφωσης, στο πλαίσιο υδροδυναμικών και μικρομηχανικών μοντέλων της βιβλιογραφίας. Επίσης, επειδή η αλληλεπίδραση μεταξύ της μήτρας και των νανοσωματιδίων επηρεάζει και την πιεζοαντίσταση, στην ουσία και εδώ εξετάζεται έμμεσα η μεταβολή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων του νανοσύνθετου υλικού.

Ο μηχανισμός ενίσχυσης της πολυμερικής δομής λόγω των νανοεγκλεισμάτων, παρά την εκτεταμένη έρευνα που έχει γίνει μέχρι τώρα, αποτελεί ακόμη αντικείμενο ερευνητικού ενδιαφέροντος, ειδικά για θερμοκρασίες πάνω από το  $T_g$ , περιοχή που συμπεριλαμβάνει και τα ελαστομερικά υλικά. Μια αναλυτική παρουσίαση των μηχανισμών ενίσχυσης γίνεται από τους Merabia και άλλους (Merabia 2010), ενώ ο μηχανισμός ενίσχυσης και η μη-γραμμική ιξωδοελαστική συμπεριφορά ενισχυμένων ελαστομερών αναλύεται από τους Heinrich και άλλους (Heinrich 2002). Σύμφωνα με τις θεωρίες αυτές, η μηχανική ενίσχυση αποδίδεται στον σχηματισμό δομών από τα εγκλείσματα, ενώ η ελάττωση της ενίσχυσης του μέτρου με την αύξηση της παραμόρφωσης αποδίδεται στην καταστροφή αυτών των δομών. Αναφορικά με τη μη-γραμμικότητα του μέτρου ως προς την παραμόρφωση, που έχει παρατηρηθεί στις δυναμικές μηχανικές ιδιότητες των ελαστομερών, το λεγόμενο φαινόμενο Payne, υπάρχουν πολλές δημοσιευμένες εργασίες, με αντιπροσωπευτικότερη εκείνη του Payne (Payne 1967). Το φαινόμενο αυτό είναι ιδιαίτερης σημασίας, ειδικά για τη βιομηχανία ελαστικών αυτοκινήτων, δεδομένου ότι η μη-γραμμικότητα αφορά περιοχή παραμορφώσεων σχετικών με την λειτουργία των ελαστικών αυτοκινήτων.

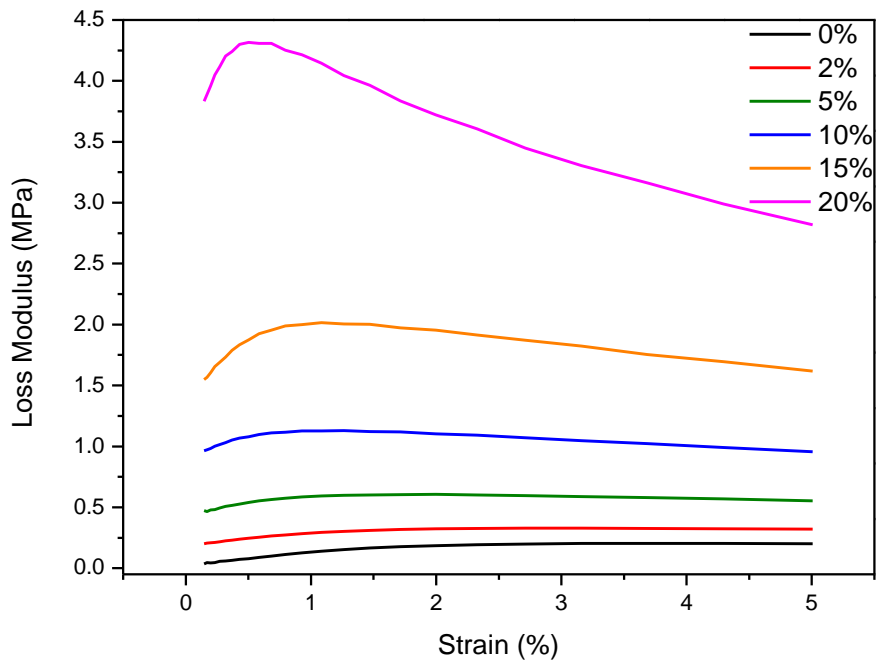
Ο Payne κατέληξε ότι η μη-γραμμικότητα συνδέεται με την καταστροφή του πλέγματος των σωματιδίων αιθάλης και η ενέργεια αυτής της διαδικασίας προέρχεται από τις δυνάμεις van der Waals μεταξύ των σωματιδίων. Αργότερα αυτή ερμηνεία αμφισβητήθηκε, δεδομένου ότι το φαινόμενο Payne παρατηρείται και σε μικρές περιεκτικότητες, όπου οι αποστάσεις μεταξύ των συσσωματωμάτων είναι

πέραν του πεδίου των δυνάμεων van der Waals. Επίσης δεν μπορούσε να ερμηνευθεί ο ιξωδοελαστικός χαρακτήρας του φαινομένου. Στην κατεύθυνση αυτή οι Sternstein και Zhu (*Sternstein 2002*), ανέπτυξαν μια νέα θεωρία όπου η προσωρινή πρόσδεση μοριακών αλυσίδων στην επιφάνεια των σωματιδίων δημιουργεί μοριακές περιπλοκές (entanglements) που επηρεάζουν την μοριακή κινητικότητα. Δηλαδή, οι περιπλοκές λόγω των μακριών αλυσίδων επηρεάζουν σημαντικά την ιξωδοελαστική συμπεριφορά του υλικού.

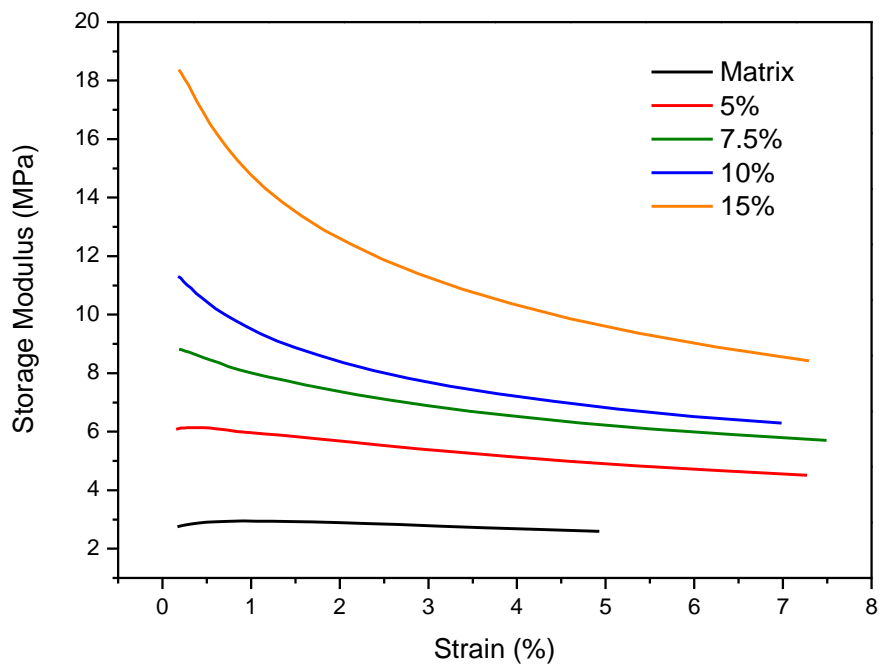
Η επίδραση της παραμόρφωσης στα μέτρα αποθήκευσης και απωλειών σε συχνότητα 10Hz για το καθαρό SBR και τα νανოსύνθετα με αιθάλη και νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζεται στα παρακάτω διαγράμματα:



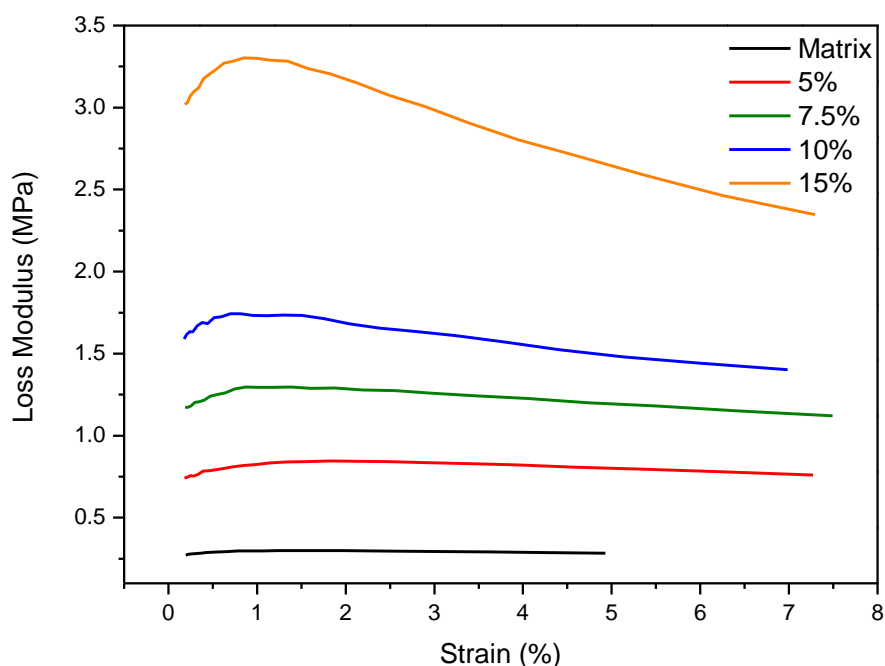
Εικόνα 4.11. Το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης ως προς την τροπή για SBR με CB στα 10Hz.



Εικόνα 4.12. Το δυναμικό μέτρο απωλειών ως προς την τροπή για SBR με CB στα 10Hz.



Εικόνα 4.13. Το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης ως προς την τροπή για SBR με CNTs στα 10Hz.



Εικόνα 4.14. Το δυναμικό μέτρο απωλειών ως προς την τροπή για SBR με CNTs στα 10Hz.

Η καθαρή μήτρα εμφανίζει γραμμική συμπεριφορά στην εξεταζόμενη περιοχή παραμόρφωσης, ενώ τα νανοσύνθετα παρουσιάζουν μια σταδιακή ελάττωση των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών καθώς αυξάνει η τροπή. Παρόμοια συμπεριφορά προέκυψε και για συχνότητες 1Hz, 5Hz, και 15Hz. Με την αύξηση της συχνότητας σημειώθηκε ελάττωση της τροπής για την οποία εμφανίζεται η μη-γραμμικότητα. Από την άλλη πλευρά, για την ίδια συχνότητα η παραμόρφωση για την οποία αρχίζει η μη-γραμμικότητα ελαττώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε νανοέγκλεισμα.

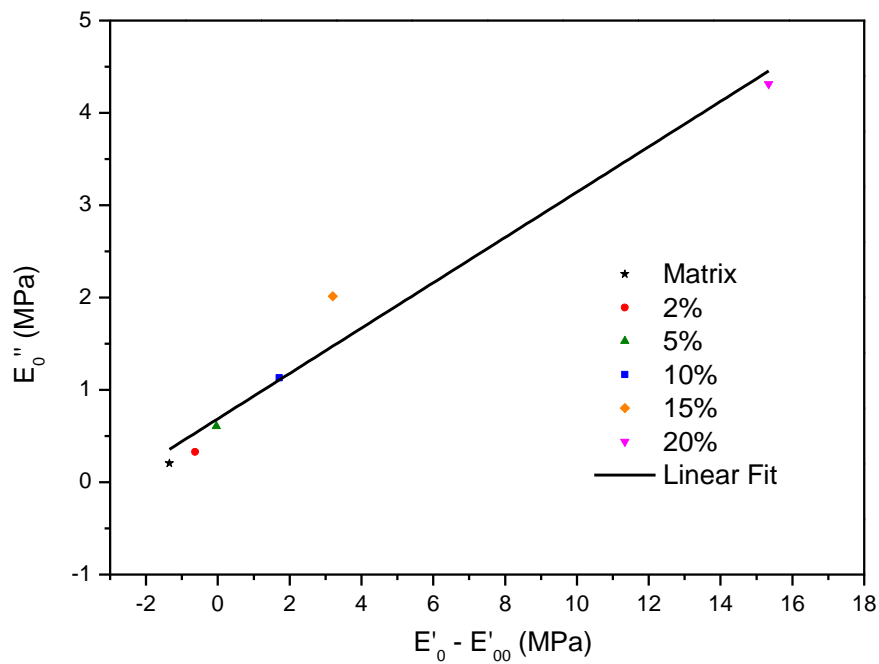
Ο Payne έδειξε ότι η μέγιστη τιμή του μέτρου απωλειών μεταβάλλεται γραμμικά με τη διαφορά μεταξύ των μέτρων αποθήκευσης για μεγάλη και μικρή τιμή της τροπής, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$E''_0 = a + b(E'_0 - E'_\infty) \quad (4.19)$$

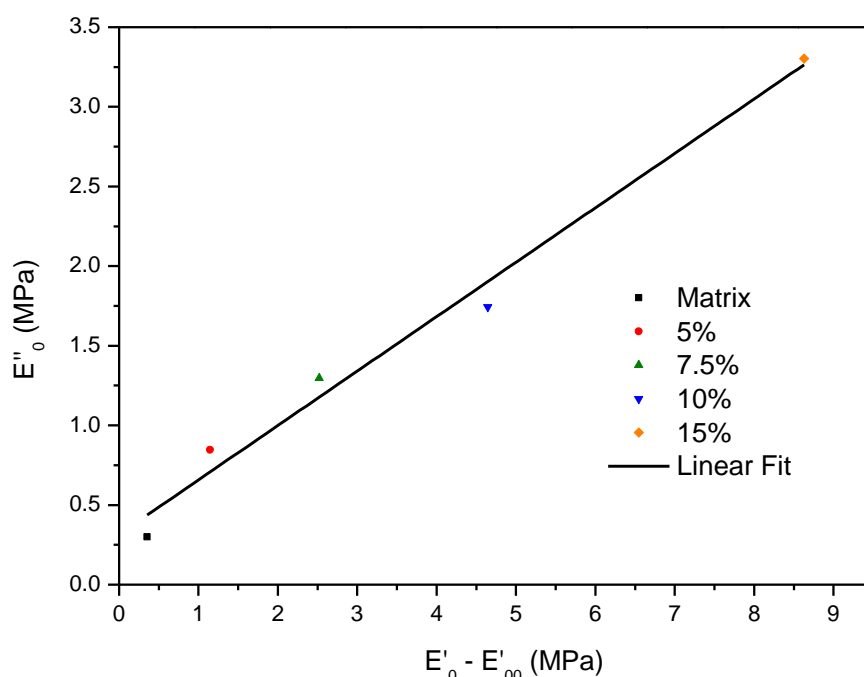
όπου  $E''_0$  είναι η μέγιστη τιμή του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης,  $E'_0$  είναι το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης όταν η τροπή παίρνει μικρές τιμές,  $E'_\infty$  είναι το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης όταν η τροπή παίρνει μεγάλες τιμές και οι  $a$  και  $b$  είναι παράμετροι προς υπολογισμό.

Παρακάτω απεικονίζονται τα διαγράμματα της μέγιστης τιμής του δυναμικού μέτρου απωλειών ως προς τη διαφορά μεταξύ της μέγιστης και της ελάχιστης τιμής του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης για κάθε δοκίμιο και για έγκλεισμα αιθάλη και

νανοσωλήνες άνθρακα καθώς και η προσαρμογή στη σχέση (4.19) των σημείων που προκύπτουν πειραματικά:



Εικόνα 4.15. Η μέγιστη τιμή του δυναμικού μέτρου απωλειών ως προς την διαφορά μεταξύ της μέγιστης και της ελάχιστης τιμής του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης στα 10Hz και η προσαρμογή στη σχέση (4.19) για τα δοκίμια SBR με CB.



Εικόνα 4.16. Η μέγιστη τιμή του δυναμικού μέτρου απωλειών ως προς την διαφορά μεταξύ της μέγιστης και της ελάχιστης τιμής του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης στα 10Hz και η προσαρμογή στη σχέση (4.19) για τα δοκίμια SBR με CNTs.

Παρόμοια γραμμική εξάρτηση προκύπτει και για τις υπόλοιπες συχνότητες. Οι τιμές για τις παραμέτρους  $a$  και  $b$  που προέκυψαν από τη προσαρμογή στην εξίσωση (4.19) παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Υλικό	$a$ (MPa)	$b$
SBR με CB	0.687	0.246
SBR με CNTs	0.316	0.342

Πίνακας 4.3. Αποτελέσματα προσαρμογής αποτελεσμάτων μετρήσεων DMA στην εξίσωση (4.19).

Σύμφωνα με την εργασία των Heinrich και άλλων (Heinrich 2002), από αυτά τα γραφήματα προκύπτει μία συσχέτιση μεταξύ των δυναμικών μέτρων αποθήκευσης και απωλειών υποδεικνύοντας ότι οι μηχανισμοί πίσω από την αλλαγή του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης και του μεγίστου του δυναμικού μέτρου απωλειών με την τροπή συνδέονται μεταξύ τους. Συνεπώς, αυτή η γραμμική συσχέτιση φανερώνει έναν μηχανισμό απώλειας ενέργειας λόγω δημιουργίας και καταστροφής συσσωματωμάτων, όπως αναφέρθηκε και από τον Krauss (Krauss 1984). Αργότερα αυτός ο μηχανισμός απωλειών συνδέθηκε με την θραύση και επαναδημιουργία των επαφών μεταξύ των σωματιδίων του εγκλείσματος ή μεταξύ της μήτρας και του εγκλείσματος, με αποτέλεσμα απώλεια μηχανικής ενέργειας (Ouyang 1995). Ο Krauss ανέπτυξε ένα ποσοτικό μοντέλο για να αναλύσει το

φαινόμενο Payne βασιζόμενος στην καταστροφή και επαναδημιουργία των συσσωματωμάτων αιθάλης. Σύμφωνα με το μοντέλο του, το επιπλέον δυναμικό μέτρο αποθήκευσης  $E'_0 - E'_\infty$  του δικτύου των συσσωματωμάτων είναι ανάλογο του αριθμού των υπαρχόντων επαφών μεταξύ των σωματιδίων αιθάλης και δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{E' - E'_\infty}{E'_0 - E'_\infty} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_c}\right)^{2m}} \quad (4.20)$$

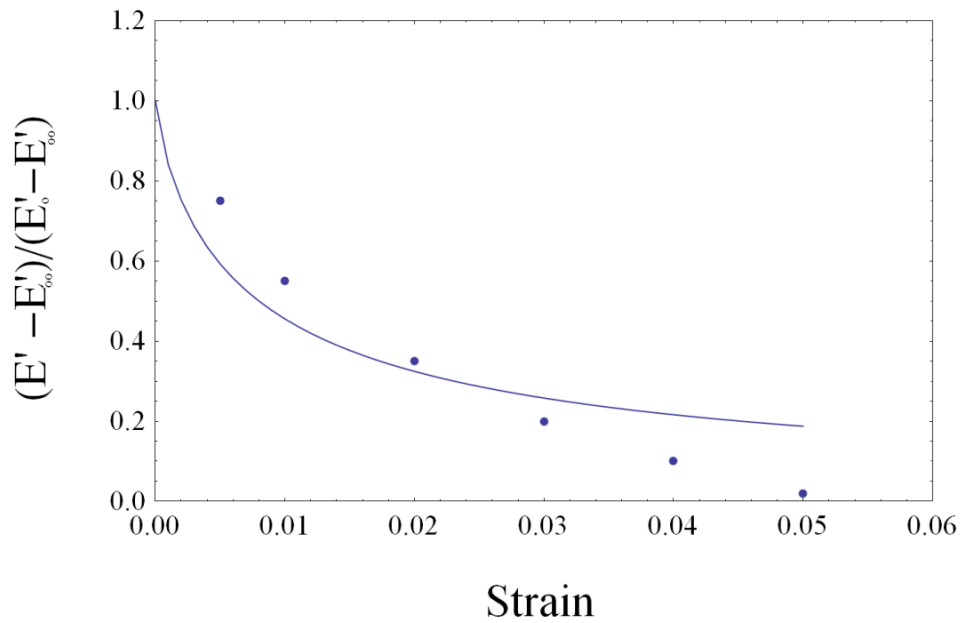
όπου  $E'$  είναι το δυναμικό μέτρο αποθήκευσης όταν η τροπή είναι  $\varepsilon$  και  $\varepsilon_c$  είναι η τροπή για την οποία η τιμή της ποσότητας  $E' - E'_\infty$  έχει τιμή που είναι η μισή αυτής που έχει για πολύ μικρή τροπή. Ο εκθέτης  $m$  είναι μια εμπειρική σταθερά. Επιπλέον ο Krauss (Krauss 1984) πρότεινε ότι ο μηχανισμός απωλειών οφείλεται σε επιπρόσθετες δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ σωματιδίων αιθάλης ή μεταξύ σωματιδίων αιθάλης και μήτρας κατά την καταστροφή των επαφών. Συνεπώς συμπέρανε ότι το επιπλέον δυναμικό μέτρο απωλειών  $E'' - E''_\infty$  δίνεται από την εξίσωση:

$$\frac{E'' - E''_\infty}{E'_0 - E'_\infty} = \frac{C \cdot \varepsilon^m}{1 + \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_c}\right)^{2m}} \quad (4.21)$$

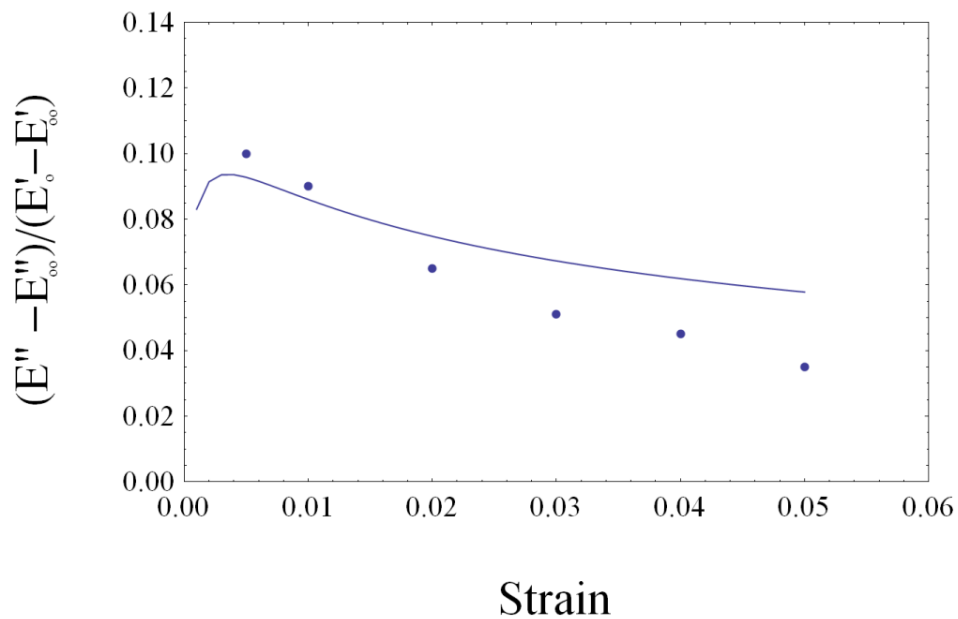
όπου  $E''$  είναι το δυναμικό μέτρο απωλειών όταν η τροπή είναι  $\varepsilon$  και ο συντελεστής  $C$  είναι μια εμπειρική σταθερά προς υπολογισμό.

Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις εξισώσεις (4.20) και (4.21) είναι αρκετά καλή για όλα τα υλικά για μικρές τροπές όπως φαίνεται στις εικόνες που ακολουθούν για το υλικό με 20wt% αιθάλη ενδεικτικά:





Εικόνα 4.17. Προσαρμογή μετρήσεων του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης στην σχέση (4.20) για SBR με 20wt% CB στα 10Hz (Georgousis 2 2015).



Εικόνα 4.18. Προσαρμογή μετρήσεων του δυναμικού μέτρου απωλειών στην σχέση (4.21) για SBR με 20wt% CB στα 10Hz (Georgousis 2 2015).

Η απόκλιση που παρατηρείται για μεγαλύτερες τιμές της τροπής υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός δημιουργίας και καταστροφής των συσσωματωμάτων περιορίζεται στην περιοχή μικρών τροπών. Οι τιμές των παραμέτρων που προέκυψαν από τη προσαρμογή των αποτελεσμάτων από μετρήσεις σε SBR με 20wt% CB στις σχέσεις (4.20) και (4.21) παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

Παράμετρος	C	m	$\epsilon_c$
Τιμή	1.8	0.4	0.005

Πίνακας 4.4. Αποτελέσματα προσαρμογής μετρήσεων DMA στις εξισώσεις (4.20) και (4.21).

Τέλος, πρέπει να τονιστεί ότι σε αυτή την εργασία τα υλικά φορτίστηκαν σε μονοαξονικό εφελκυσμό, όπως έχει αναφερθεί στο δεύτερο κεφάλαιο, σε αντίθεση με άλλες εργασίες όπου υποβλήθηκαν σε διάτμηση (*Heinrich 2002*).

#### 4.5. Περιγραφή της ενίσχυσης του μέτρου ελαστικότητας με το μοντέλο σύζευξης πλέγματος (Network Junction Model)

Στην προηγούμενη παράγραφο αναπτύχθηκαν μοντέλα που αφορούσαν μετρήσεις σε δυναμική φόρτιση, DMA, και ειδικότερα αναλύθηκε το φαινόμενο Payne. Όσον αφορά σε στατική φόρτιση, η εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας ως προς την περιεκτικότητα σε έγκλεισμα μπορεί μεταξύ πολλών να περιγραφεί από την παρακάτω εξίσωση του Einstein (*Einstein 1906*) που ισχύει για μικρές περιεκτικότητες εγκλείσματος:

$$E = E_m (1 + 2.5v_f) \quad (4.22)$$

όπου  $E$  και  $E_m$  είναι το μέτρο ελαστικότητας του σύνθετου και της μήτρας αντίστοιχα και  $v_f$  είναι η κατ' όγκον περιεκτικότητα σε έγκλεισμα. Εναλλακτικά ισχύει η παρακάτω εξίσωση Guth και Gold (*Guth 1938*) για υψηλότερες περιεκτικότητες:

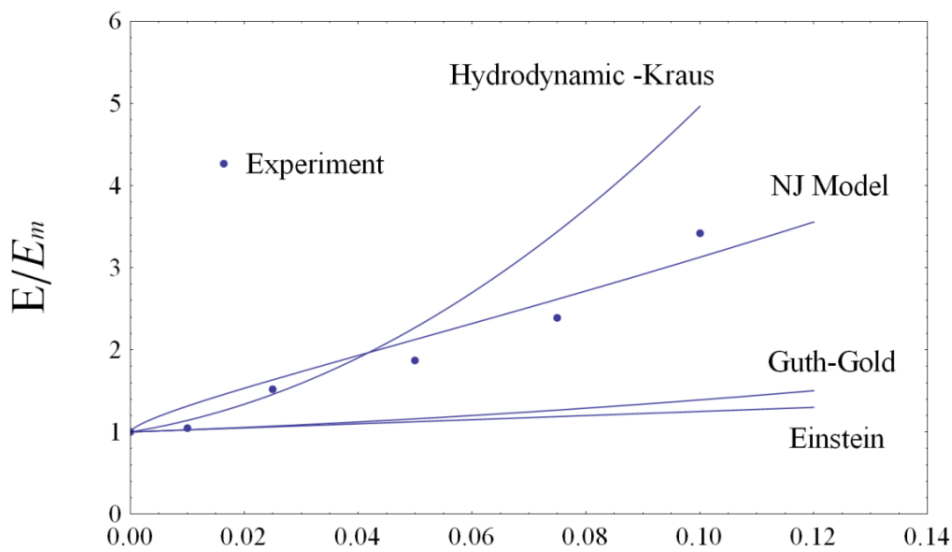
$$E = E_m (1 + 2.5v_f + 1.41v_f^2) \quad (4.23)$$

Λόγω όμως της αποδεδειγμένης αδυναμίας περιγραφής της ενίσχυσης του μέτρου ελαστικότητας με τις ανωτέρω εξισώσεις, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.19, σε προηγούμενη εργασία του Ouyang (*Ouyang 2006*), έγινε σημαντική προσπάθεια για την τροποποίηση της παραπάνω εξίσωσης (4.23), ώστε να υπάρξει βελτιωμένη εκδοχή για την περιγραφή της ενίσχυσης του μέτρου του Young. Στην ανάλυση αυτή εισάγεται η έννοια ενός μεγαλύτερου αποτελεσματικού όγκου  $v_{f,eff}$  (*Medalia 1970, Kraus 1972, Wang M. J. 1993*). Ο Kraus πρότεινε την ακόλουθη εξίσωση για τον υπολογισμό του αποτελεσματικού όγκου  $v_{f,eff}$ :

$$\frac{v_f}{v_{f,eff}} = 1 + \frac{CDBP - 31}{55} \quad (4.24)$$

όπου CDBP αποτελεί ένα μέτρο των διακένων σε  $cm^3$  για 100g εγκλείσματος που στην περίπτωση της αιθάλης ισούται με  $340cm^3/100g$ . Στην παρακάτω εικόνα

φαίνεται το ανηγμένο μέτρο ελαστικότητας  $E/E_m$  ως προς την περιεκτικότητα σε αιθάλη, σε σύγκριση με τα μοντέλα Einstein, Guth και Gold, καθώς και Kraus:



### Filler volume Fraction $V_f$

Εικόνα 4.19. Σύγκριση διαφόρων μοντέλων περιγραφής της εξάρτησης του κανονικοποιημένου μέτρου του Young από το ποσοστό εγκλείσματος (*Georgousis 2 2015*).

Από το διάγραμμα αυτό επιβεβαιώνεται η αδυναμία των εξισώσεων του Einstein και των Guth και Gold για την περιγραφή της ενίσχυσης του μέτρου ελαστικότητας του Young. Επίσης το μοντέλο Kraus λειτουργεί αποτελεσματικά για μικρές περιεκτικότητες, ενώ στη συνέχεια αποκλίνει από αυτές που προέκυψαν πειραματικά. Με βάση αυτή την ανάλυση, στη συνέχεια θα εφαρμοστεί ένα διαφορετικό μικρομηχανικό μοντέλο, το μοντέλο σύζευξης πλέγματος (Network Junction Model) (*Ouyang 2006*). Το μοντέλο αυτό επικεντρώνεται στη μελέτη της σκέδασης ενέργειας στα σημεία σύζευξης μεταξύ των συσσωματωμάτων (*Ouyang 1995*). Σε αυτό λαμβάνεται υπόψη η μορφολογία των εγκλεισμάτων και η συνεισφορά της τριβής μεταξύ των μοριακών αλυσίδων και όχι η σχετική ολίσθηση στην διεπιφάνεια. Αυτό θεωρείται ότι κυριαρχεί ως μηχανισμός σκέδασης ενέργειας υπό την επιβολή μικρών τιμών τροπής.

Σε αυτή τη βάση, προτάθηκε ένα μοντέλο σύμφωνα με το οποίο σε ένα αρχικό πλέγμα από σωματίδια αιθάλης, προστίθεται ελαστομερές, με αποτέλεσμα τη διεύρυνση της απόστασης μεταξύ των σημείων σύζευξης του πλέγματος από την τιμή μηδέν σε ένα χαρακτηριστικό μήκος  $h$ . Για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας θεωρείται ένας κύβος ακμής 1cm για τον οποίο υπολογίζεται ο μέσος αριθμός συσσωματωμάτων. Στη συνέχεια, υπολογίζονται η δύναμη και η

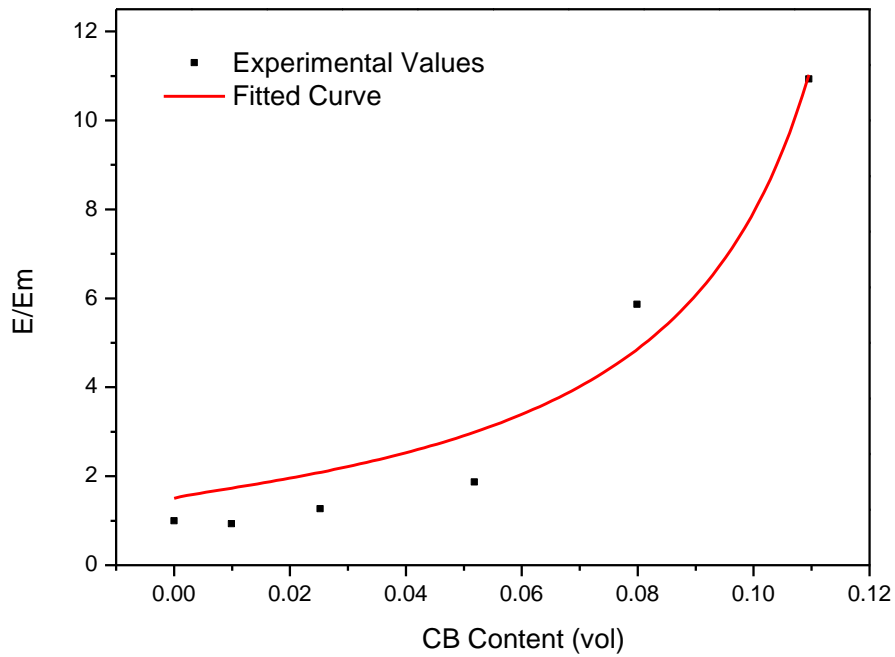
μετατόπιση μεταξύ δύο άκαμπτων σφαιρών (*Gent 1986*) και αποτιμάται η συμμετοχή των σημείων σύζευξης στο μέτρο ελαστικότητας. Από τη διαδικασία αυτή προκύπτει η ακόλουθη έκφραση για το μέτρο ελαστικότητας, όπως προτάθηκε από τον *Ouyang (Ouyang 2006)*:

$$E = 1.39\alpha E_m \left( \frac{6\nu_f}{\pi\eta_p} \right)^{\frac{1.9}{3}} \left( 1 - \left( \frac{\nu_f}{\nu_{f,\max}} \right)^{\frac{1}{3}} \right)^{-0.9} + E_m \left( 1 - \nu_f^{\frac{2}{3}} \right) \quad (4.25)$$

όπου  $\alpha$  είναι μια σταθερά προσαρμογής με τα πειραματικά δεδομένα, και  $\eta_p$  είναι ο μέσος αριθμός των αρχικών σωματιδίων ανά συσσωμάτωμα. Η ποσότητα  $\nu_{f,\max}$  είναι η μέγιστη κατ' όγκον περιεκτικότητα σε έγκλεισμα όταν το εύρος των κόμβων  $h$  γίνει μηδέν και δίνεται από τη σχέση:

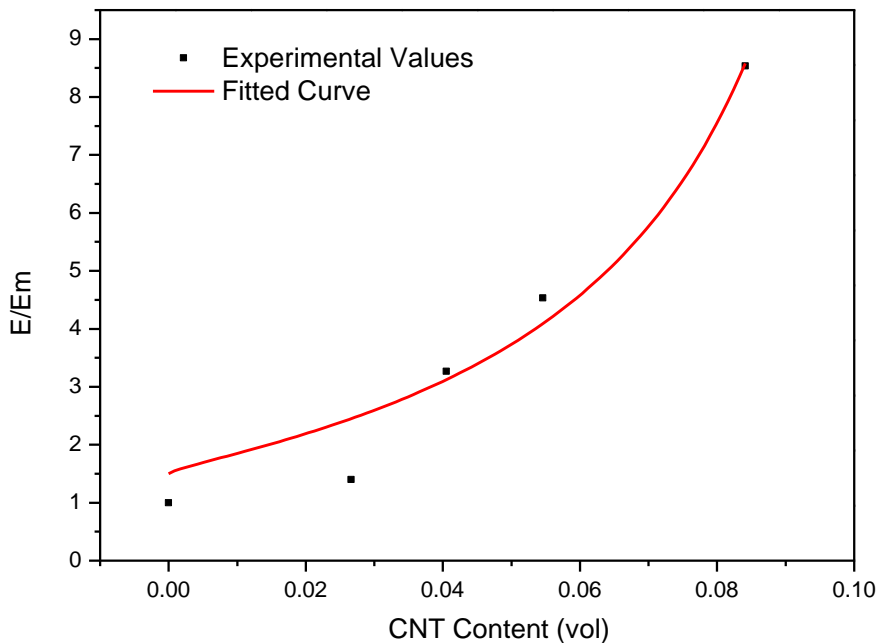
$$\nu_{f,\max} = \frac{\frac{100}{\rho}}{CDBP + \frac{100}{\rho}} \quad (4.26)$$

όπου  $\rho$  είναι η πυκνότητα του εγκλείσματος. Σύμφωνα με την εικόνα 4.19, η καλύτερη σχέση με τα πειραματικά αποτελέσματα επιτεύχθηκε με την εξίσωση του μοντέλου σύζευξης πλέγματος. Παρακάτω παρουσιάζεται η προσαρμογή στην εξίσωση (4.25) των αποτελεσμάτων για τον λόγο του στατικού μέτρου του Young κάθε δοκιμίου προς αυτό της μήτρας σε συνάρτηση της κατ' όγκο περιεκτικότητας σε αιθάλη:



**Εικόνα 4.20.** Ο λόγος του μέτρου ελαστικότητας του Young για κάθε δοκίμιο προς το αντίστοιχο της μήτρας συναρτήσει της περιεκτικότητας σε CB μέσα σε SBR και η προσαρμογή των αποτελεσμάτων στην εξίσωση (4.25).

Από τη προσαρμογή στη σχέση (4.25) προκύπτει ότι  $\alpha=3.73$ ,  $\eta_p=6.97$  και  $\nu_{f,max}=0.134$ . Αντίστοιχα για τα δοκίμια με νανοσωλήνες άνθρακα έχω:



**Εικόνα 4.21.** Ο λόγος του μέτρου ελαστικότητας του Young για κάθε δοκίμιο προς το αντίστοιχο της μήτρας συναρτήσει της περιεκτικότητας σε CNTs μέσα σε SBR και η προσαρμογή των αποτελεσμάτων στην εξίσωση (4.25).

Από τη προσαρμογή στη σχέση (4.25) προκύπτει ότι  $\alpha=4.41$ ,  $\eta_p=5.69$  και  $v_{f,max}=0.117$ .

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών μετρήσεων στην εξίσωση (4.25) και συγκρίνονται με το όριο διαφυγής που υπολογίστηκε σε προηγούμενο κεφάλαιο από την εξίσωση διαφυγής (1.19):

Υλικό	$E_m$ (MPa)	$\alpha$	$\eta_p$	$v_{f,max}$ (vol)	$\rho_c$ (vol)
SBR με CB	1.5	3.73	6.97	0.134	0.0464
SBR με CNTs	1.5	4.41	5.69	0.117	0.0212

**Πίνακας 4.5.** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα των παραμέτρων της εξίσωσης (4.25) και του ορίου διαφυγής που υπολογίστηκε από την εξίσωση (1.19).

Παρατηρείται ότι το όριο διαφυγής είναι πολύ μικρότερο από την περιεκτικότητα που απαιτείται ώστε τα διάφορα συσσωματώματα του εγκλείσματος να εφάπτονται μεταξύ τους. Δηλαδή η ποσότητα νανοεγκλείσματος που απαιτείται ώστε το νανοςύνθετο να είναι αγώγιμο στο ηλεκτρικό ρεύμα είναι πολύ μικρότερη από την ποσότητα που απαιτείται ώστε η αγωγιμότητα αυτή να οφείλεται στην επαφή των γειτονικών αγώγιμων σωματιδίων μεταξύ τους. Από εδώ

γίνεται αντιληπτό ότι σε αυτές τις μικρότερες περιεκτικότητες το φαινόμενο σήραγγας είναι ο κύριος μηχανισμός επίτευξης ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

#### 4.6. Φαινόμενο Mullins, Μοντέλο Φθοράς και καταστατική περιγραφή φόρτισης-αποφόρτισης

Όπως προαναφέρθηκε, όταν ένα ελαστομερικό υλικό υπόκειται σε κυκλική φόρτιση, το φορτίο που απαιτείται στην αποφόρτιση είναι μικρότερο για την ίδια τιμή της παραμόρφωσης. Το φαινόμενο αυτό, γνωστό ως φαινόμενο Mullins (strain-softening), αποτέλεσε στο παρελθόν αντικείμενο έρευνας (Mullins 1957, Mullins 1969, Ogden 1999, Zuniga 2002, Qi 2004, Cantournet 2009, Diani 2009). Αρχικά οι Mullins και Tobin (Mullins 1957) για να εξηγήσουν το φαινόμενο strain softening κατά τη μονοαξονική φόρτιση πρότειναν ότι η μικροδομή του υλικού αποτελείται από δύο φάσεις, μία σκληρή και μία μαλακή. Η σκληρή φάση σχετίζεται με τους δεσμούς που αναπτύσσονται μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων της ελαστομερικής μήτρας και των νανοσωματιδίων του εγκλείσματος καθώς και μεταξύ μορίων ή συσσωματωμάτων του εγκλείσματος μεταξύ τους, ενώ η μαλακή σχετίζεται με την μήτρα μόνο. Κατά την παραμόρφωση του υλικού η σκληρή φάση υπόκειται σε φθορά κατά την οποία το έγκλεισμα αποκολλάται από τις αλυσίδες της μήτρας ενώ καταστρέφονται και συσσωματώματα του εγκλείσματος.

Στην παρούσα εργασία θα εφαρμοστεί ένα μοντέλο για την καταστατική περιγραφή του φαινομένου, το οποίο είχε προταθεί από άλλους ερευνητές (Tauheed 2014). Η περιγραφή της πτώσης της μηχανικής τάσης αποδίδεται σε φθορά της μικροδομής, που σχετίζεται με μια εκθετική συνάρτηση, η οποία εξαρτάται από την τρέχουσα τιμή της παραμόρφωσης καθώς και την προηγούμενη τιμή της τροπής που είχε επιβληθεί. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό ο λόγος της τρέχουσας τάσης  $\sigma$  κατά την αποφόρτιση προς την μέγιστη τάση  $\sigma_0$  πριν ξεκινήσει η αποφόρτιση δίνεται από την ακόλουθη φαινομενολογική εξίσωση (Tauheed 2014):

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-b\sqrt{I_m - I_1}} \quad (4.27)$$

όπου  $b$  είναι μια θετική παράμετρος, παράμετρος φθοράς,  $I_1$  είναι η πρώτη αναλλοίωτη του αριστερού τανυστή παραμόρφωσης Cauchy-Green  $\mathbf{B}$ , και  $I_m$  είναι η αντίστοιχη αναλλοίωτη για τη μέγιστη τιμή της παραμόρφωσης. Έτσι για μοναξονικό εφελκυσμό έχουμε:

$$I_1 = \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \quad (4.28)$$

και:

$$I_m = \lambda_{\max}^2 + \frac{2}{\lambda_{\max}} \quad (4.29)$$

όπου  $\lambda$  είναι ο λόγος τεντώματος (stretch ratio) και  $\lambda_{\max}$  η μέγιστη τιμή του, οπότε:

$$\lambda = 1 + \varepsilon \quad (4.30)$$

και:

$$\lambda_{\max} = 1 + \varepsilon_{\max} \quad (4.31)$$

όπου  $\varepsilon$  η τρέχουσα ανηγμένη παραμόρφωση κατά την αποφόρτιση, και  $\varepsilon_{\max}$  είναι η μέγιστη ανηγμένη παραμόρφωση που είχε επιβληθεί στο υλικό πριν ξεκινήσει η αποφόρτιση. Άρα τελικά προκύπτει:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-b \sqrt{(1+\varepsilon_{\max})^2 + \frac{2}{1+\varepsilon_{\max}} - (1+\varepsilon)^2 - \frac{2}{1+\varepsilon}}} \quad (4.32)$$

Αναφορικά με την καταστατική εξίσωση που θα χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της τάσης  $\sigma$  κατά την φόρτιση, στην παρούσα εργασία προτείνεται η σχέση των Kuhn και Gr $\ddot{u}$ hn (Ward 1990). Θεωρώντας ότι η κατανομή Gauss είναι έγκυρη για μοριακές αλυσίδες με μέση απόσταση των άκρων πολύ μικρότερη από το εκτεταμένο μήκος αλυσίδας, χρησιμοποιείται η παρακάτω έκφραση που προκύπτει από μη Γκαουσιανή κατανομή και που βασίζεται στην προσέγγιση Langevin:

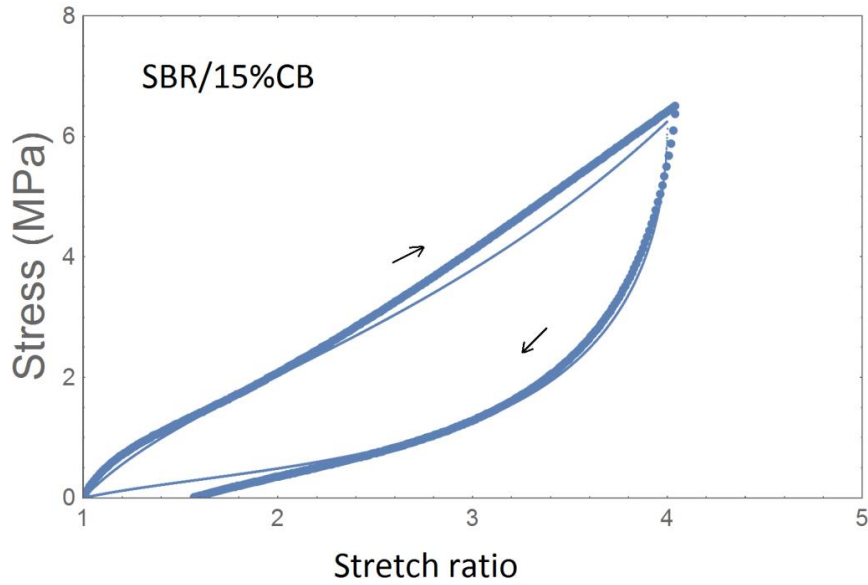
$$\sigma = C_r \sqrt{N} \left[ L^{-1} \left( \frac{\lambda}{\sqrt{N}} \right) - \lambda^{-\frac{3}{2}} L^{-1} \left( \frac{1}{\sqrt{\lambda} \sqrt{N}} \right) \right] \quad (4.33)$$

όπου  $C_r$  είναι η ελαστική ακαμψία, και  $N$  είναι ο αριθμός των δεσμών μεταξύ των σταυροδεσμών. Το  $L^{-1}$  είναι η αντίστροφη προσέγγιση Langevin και δίνεται από τη σχέση:

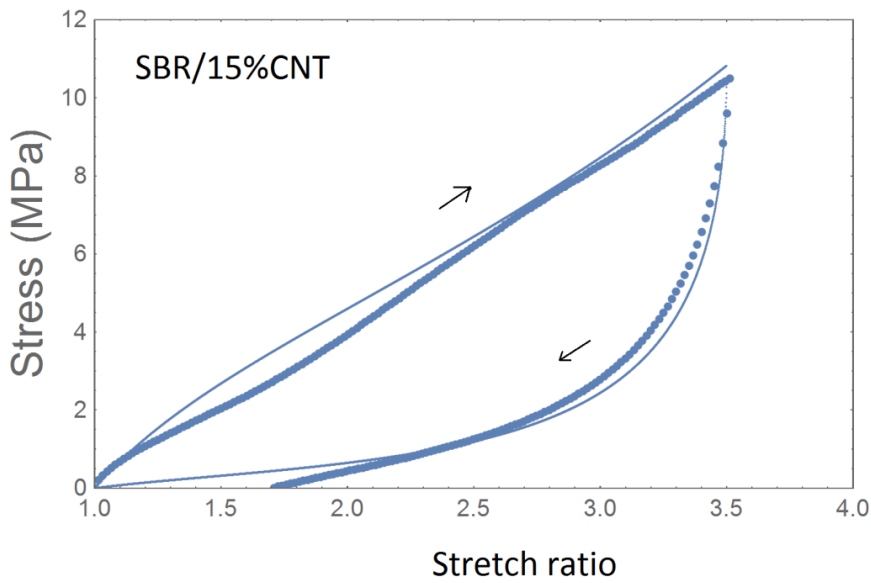
$$L^{-1} \left( \frac{\lambda}{\sqrt{N}} \right) = 3 \left( \frac{\lambda}{\sqrt{N}} \right)^2 + \frac{9}{5} \left( \frac{\lambda}{\sqrt{N}} \right)^3 + \frac{297}{175} \left( \frac{\lambda}{\sqrt{N}} \right)^5 \quad (4.34)$$

Συνδυάζοντας τις παραπάνω εξισώσεις, στις εικόνες που ακολουθούν απεικονίζονται οι προσαρμογές των πειραματικών δεδομένων στο μοντέλο φθοράς για SBR με 15wt% CB και με 15wt% CNTs αντίστοιχα:





Εικόνα 4.22. Προσαρμογή μετρήσεων της  $\sigma$  σαν συναρτήση του  $1+\epsilon$  στην εξίσωση (4.32) για SBR με 15wt% CB (Georgousis 3 2017).



Εικόνα 4.23. Προσαρμογή μετρήσεων της  $\sigma$  σαν συναρτήση του  $1+\epsilon$  στην εξίσωση (4.32) για SBR με 15wt% CNTs (Georgousis 3 2017).

Μια πολύ καλή προσέγγιση αναδεικνύεται με μόνο χαρακτηριστικό ότι το μοντέλο αυτό δεν μπορεί να περιγράψει την παραμένουσα παραμόρφωση που επιδεικνύουν τα μελετώμενα υλικά. Αυτό μπορεί να γίνει στο πλαίσιο της μη-γραμμικής ιξωδοελαστικότητας, δεδομένου ότι τα μελετώμενα συστήματα δεν εμφανίζουν πλαστική συμπεριφορά. Οι ζητούμενες παράμετροι  $C_r$ ,  $N$  και  $b$ , παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Υλικό	Παράμετρος Φθοράς b	Ελαστική Ακαμψία C <sub>r</sub> (MPa)	Αριθμός Δεσμών N
SBR	0.18	0.15	35
5wt% CB	0.25	0.18	29
10wt% CB	0.32	0.26	29
15wt% CB	0.42	0.35	29
20wt% CB	0.75	0.60	29
5wt% CNTs	0.35	0.23	29
7.5wt% CNTs	0.60	0.40	30
10wt% CNTs	0.66	0.50	28
15wt% CNTs	0.70	0.80	32

Πίνακας 4.6. Συγκεντρωτικά αποτελέσματα προσαρμογής των παραμέτρων των εξισώσεων (4.32) και (4.33) (Georgousis 3 2017).

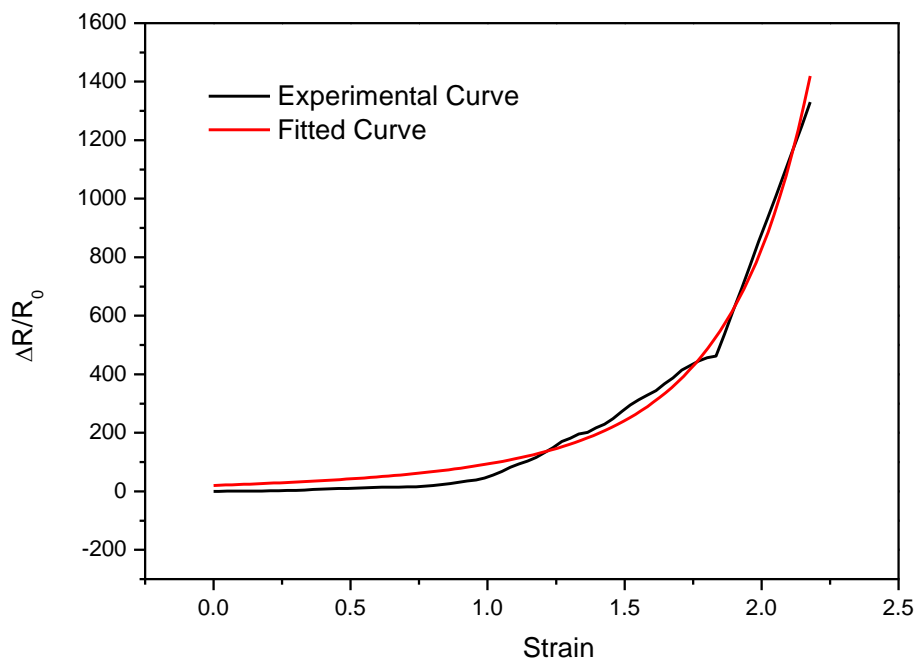
Η παράμετρος  $b$  υπολογίστηκε ανεξάρτητα, στη βάση των πειραματικών αποτελεσμάτων, που συνδέεται με την κλίση του λόγου  $(\sigma/\sigma_0)$  σχεδιασμένου λογαριθμικά ως προς το  $\sqrt{I_m - I_1}$ . Μια αυξητική τάση του  $b$  με αυξανόμενη την περιεκτικότητα σε νανοέγκλεισμα παρατηρήθηκε στις δύο κατηγορίες υλικών και αυτό συσχετίζεται με την αυξανόμενη απώλεια ενέργειας καθώς αυξάνει η συγκέντρωση του νανοεγκλείσματος. Επίσης το  $b$  είναι μεγαλύτερο, σχεδόν διπλάσιο, για τα υλικά με νανοσωλήνες άνθρακα συγκριτικά με αυτά με ίδια περιεκτικότητα σε αιθάλη. Αυτή η παρατήρηση συνάδει και με τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, καθότι προέκυψε μεγαλύτερη απώλεια ενέργειας στα ελαστομερή που περιείχαν νανοσωλήνες άνθρακα συγκριτικά με αυτά που περιείχαν αιθάλη.

#### 4.7. Προτεινόμενο εμπειρικό μοντέλο περιγραφής της σχετικής μεταβολής της αντίστασης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση

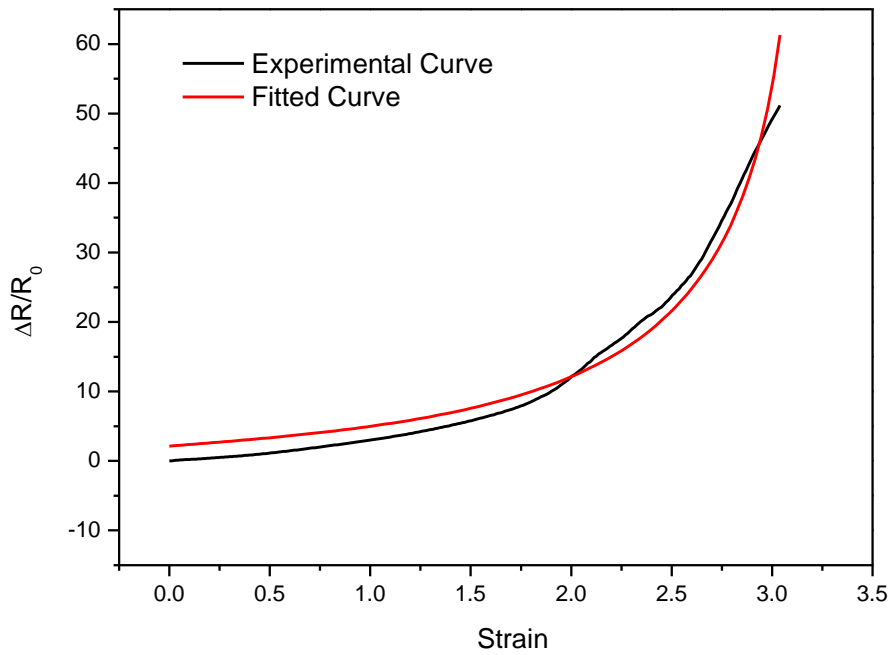
Σε αυτή την παράγραφο το προηγούμενο μοντέλο επεκτείνεται και παρουσιάζεται μία τροποποιημένη εκδοχή της σχέσης (4.32) έτσι ώστε να περιγράφει την σχετική μεταβολή της αντίστασης  $\Delta R/R_0$  κατά τη φόρτιση ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση  $\epsilon$ . Το σκεπτικό είναι ότι το προηγούμενο μοντέλο βασίζεται στην καταστροφή των συνδέσεων μεταξύ πολυμερικών αλυσίδων και συσσωματωμάτων εγκλείσματος κατά την επιμήκυνση του υλικού. Συνεπώς η επιμήκυνση έχει επιρροή και στην αγωγιμότητα του νανοςύνθετου λόγω και της καταστροφής των αγωγίων μονοπατιών. Η εξίσωση που προτείνεται είναι η παρακάτω (Georgousis 5 2018):

$$\frac{\Delta R}{R_0} = C \cdot \left( e^{-b \sqrt{(1+\varepsilon_{\max})^2 + \frac{2}{1+\varepsilon_{\max}} - (1+\varepsilon)^2 - \frac{2}{1+\varepsilon}}} - e^{-b \sqrt{(2+\varepsilon_{\max})^2 + \frac{2}{2+\varepsilon_{\max}} - 3}} \right) \quad (4.35)$$

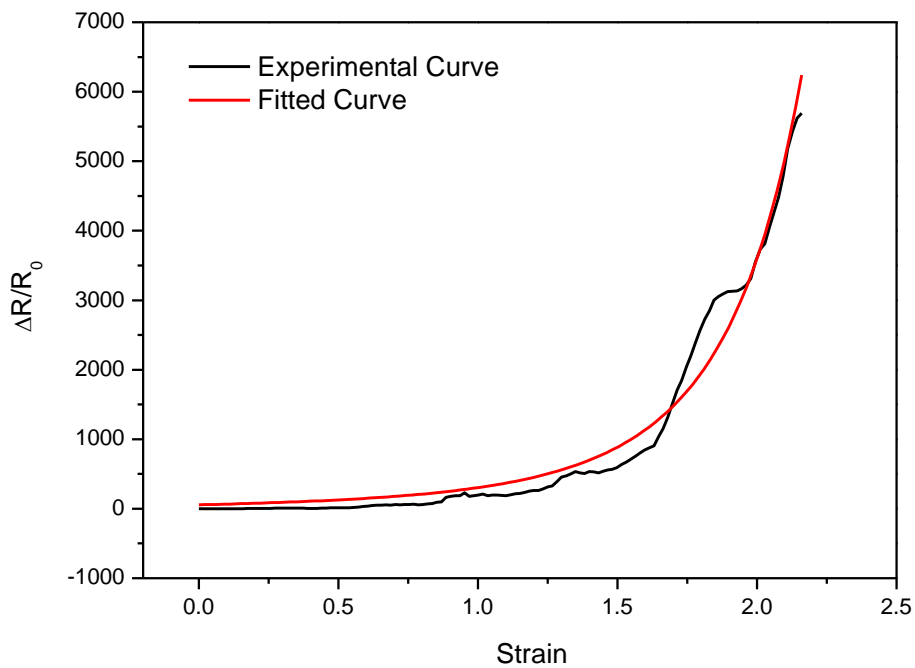
Εδώ οι παράμετροι  $C$ ,  $b$  και  $\varepsilon_{\max}$  είναι εμπειρικές σταθερές που προκύπτουν από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στη σχέση (4.35) και δεν έχουν κάποιο φυσικό νόημα όπως στην προηγούμενη περίπτωση της σχέσης (4.32). Η εξίσωση (4.35) περιγράφει την εξέλιξη της ζημιάς στη μικροδομή του υλικού που προκαλεί η ανηγμένη παραμόρφωση (*Georgousis 5 2018*). Παρακάτω παρατίθενται ενδεικτικά τα διαγράμματα από τη προσαρμογή στη σχέση (4.35) για μερικά από τα ελαστομερή υλικά:



Εικόνα 4.24. Προσαρμογή στη σχέση (4.35) για εξισοροπημένα SBR με 10wt% CNTs.



Εικόνα 4.25. Προσαρμογή στη σχέση (4.35) για SBR με 15wt% CB.



Εικόνα 4.26. Προσαρμογή στη σχέση (4.35) για SBR με 10wt% CNTs.

Από αυτά τα γραφήματα προκύπτει ικανοποιητική προσαρμογή των αποτελεσμάτων των πειραματικών μετρήσεων στην εξίσωση (4.35). Αυτό το

γεγονός είναι ενθαρρυντικό για το μοντέλο αυτό αν και χρειάζεται περαιτέρω διερεύνησή του. Συγκεντρωτικά προκύπτει για  $\epsilon_{\max}=3$  δηλαδή 300%:

<b>Υλικό</b>	<b>C</b>	<b>b</b>
Εξισορροπημένο SBR με 15wt% CB	207722	0.00034
Εξισορροπημένο SBR με 20wt% CB	24353	0.00025
Εξισορροπημένο SBR με 7.5wt% CNTs	2031300	2.53079
Εξισορροπημένο SBR με 10wt% CNTs	1419470	2.61098
Εξισορροπημένο SBR με 15wt% CNTs	410	0.99271
SBR με 15wt% CB	115	0.67169
SBR με 20wt% CB	311	1.1629
SBR με 10wt% CNTs	18122600	2.99071
SBR με 15wt% CNTs	3656	1.27106

Πίνακας 4.7. Συγκεντρωτική παρουσίαση παραμέτρων από την προσαρμογή στην εξίσωση (4.35).

Στα εξισορροπημένα δοκίμια επιλέχτηκε τιμή για το  $\epsilon_{\max}=3$ , δηλαδή 300% γιατί τα δοκίμια αυτά κατά τη διαδικασία εξισορρόπησης είχαν επιμηκυνθεί μέχρι  $\epsilon=300\%$  πριν αποφορτιστούν. Έτσι όταν έγιναν οι κυρίως εφελκυσμοί, υπήρχε μία προϊστορία φόρτισης μέχρι  $\epsilon=300\%$  στα συγκεκριμένα δοκίμια. Αντιθέτως, στα μη εξισορροπημένα δοκίμια όπου δεν υπήρχε κάποιο ιστορικό φόρτισης, επιλέχτηκε αυθαίρετα η τιμή  $\epsilon_{\max}=3$  για ομοιομορφία, καθότι με δοκιμές διαπιστώθηκε ότι για αυτή την τιμή γίνεται πολύ καλή προσαρμογή. Συνεπώς τελικά οι προς υπολογισμό σταθερές είναι μόνο δύο, η C και η b. Αυτό είναι και το πλεονέκτημα αυτού του εμπειρικού μοντέλου, καθότι στο ημιεμπειρικό μοντέλο που παρουσιάστηκε σε προηγούμενη παράγραφο οι παράμετροι προς υπολογισμό ήταν πολύ περισσότερες. Επίσης έχουν γίνει δοκιμές και με πολυωνυμικό εμπειρικό μοντέλο όπου απαιτούνταν πολυώνυμα τουλάχιστον 4ου βαθμού για να γίνει ικανοποιητική προσαρμογή, δηλαδή τουλάχιστον 5 παράμετροι.



# Κεφάλαιο 5

ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ ΚΑΡΔΙΤΣΑΣ

## Συμπεράσματα

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ







## Κεφάλαιο 5.

### Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε μια εκτεταμένη μελέτη αντιπροσωπευτικών πολυμερικών νανοσυνθέτων υλικών με ηλεκτρική αγωγιμότητα αναφορικά με την καταλληλότητά τους να λειτουργούν ως αισθητήρες παραμόρφωσης και φθοράς. Μελετήθηκαν θερμοπλαστικά (PVDF, mLLDPE) και ελαστομερικά νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά τύπου SBR ενισχυμένα είτε με αιθάλη (CB) είτε με νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs). Εφαρμόστηκαν μοντέλα σχετικής μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση από την βιβλιογραφία, ενώ προτείνεται και νέα σχετική εξίσωση στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από αυτή την εργασία μπορούν να συνοψισθούν ως εξής:

Μέσω της υλοποίησης πειραμάτων εφελκυσμού, φόρτισης, φόρτισης-αποφόρτισης και κυκλικής φόρτισης, με ταυτόχρονη καταγραφή τάσης, παραμόρφωσης και ηλεκτρικής αντίστασης, διαπιστώθηκε ότι τα υλικά που μελετήθηκαν είναι κατάλληλα για χρήση σε εφαρμογές αίσθησης δομικής ακεραιότητας.

Από τη μελέτη τόσο των μηχανικών όσο και των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών που μετρήθηκαν προκύπτει ότι τα νανοσωματίδια του εγκλείσματος αλληλεπιδρούν μεταξύ τους δημιουργώντας συσσωματώματα έχοντας θετικό αντίκτυπο τόσο στις μηχανικές όσο και στις ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Ως αποτέλεσμα, η παρουσία νανοεγκλείσματος στην πολυμερική μήτρα προκαλεί βελτίωση των μηχανικών της ιδιοτήτων και παράλληλα δημιουργεί ένα δίκτυο αγώγιμων διαδρομών προσδίδοντας έτσι ηλεκτρική αγωγιμότητα στο νανοσύνθετο υλικό. Όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του εγκλείσματος τόσο περισσότερο ενισχύεται η μήτρα μηχανικά και αυξάνεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού καθότι το δίκτυο αυτό γίνεται όλο και πιο πυκνό. Με την επιμήκυνση του νανοσύνθετου υλικού μέρος του δικτύου αυτού καταστρέφεται, με αποτέλεσμα να επηρεάζεται αρνητικά η αγωγιμότητά του καθώς και οι μηχανικές του ιδιότητες. Με την αποφόρτιση του υλικού το δίκτυο αυτό δεν επανέρχεται πλήρως στην αρχική του κατάσταση καθότι επαναδημιουργείται μόνο μερικώς με αποτέλεσμα να έχει υποστεί μόνιμη φθορά. Αυτό το γεγονός αντικατοπτρίζεται στις μηχανικές και στις ηλεκτρικές του ιδιότητες. Τα νανοσύνθετα υλικά με μικρό ποσοστό εγκλείσματος, κοντά στο όριο διαφυγής, έχουν πολύ αραιό αγώγιμο δίκτυο, με αποτέλεσμα να

είναι πιο ευαίσθητα ακόμα και σε μικρές μεταβολές του μήκους τους. Επίσης περιεκτικότητες πολύ κοντά στο όριο διαφυγής μπορεί να υπονομεύσουν την ακρίβεια και την αξιοπιστία της μέτρησης.

Τα θερμοπλαστικά υλικά που εξετάστηκαν έχουν πολύ μεγάλη παραμένουσα παραμόρφωση και όταν παραμορφωθούν πολύ, παθαίνουν μόνιμη βλάβη. Επιπλέον έχουν πολύ μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας του Young και αναπτύσσουν μεγαλύτερες μηχανικές τάσεις από τα ελαστομερή που εξετάστηκαν. Επίσης δεν έχουν επαναλήψιμη συμπεριφορά όσον αφορά τη μετρούμενη πιεζοαντίσταση σε επαναλαμβανόμενες παραμορφώσεις. Συνεπώς είναι ακατάλληλα για μέτρηση των επιπέδων παραμόρφωσης με ικανοποιητική ακρίβεια, γιατί σε κάθε επανάληψη για τα ίδια επίπεδα παραμόρφωσης δεν θα έχουν την ίδια τιμή ηλεκτρικής αντίστασης. Επιπλέον είναι ακατάλληλα για επικόλληση σε κάποιο άλλο δομικό στοιχείο ή εξάρτημα προκειμένου να χρησιμοποιηθούν σαν αισθητήρες γιατί λόγω των μεγάλων μηχανικών τάσεων για μικρές παραμορφώσεις, θα αντιστέκονται στην παραμόρφωση επηρεάζοντας την αξιοπιστία της μέτρησης. Επίσης λόγω της μεγάλης παραμένουσας παραμόρφωσης δεν θα μπορούν να επιστρέψουν στο αρχικό μήκος μετά την αποφόρτιση, με αποτέλεσμα να μην μπορούν να παρακολουθήσουν την επιμήκυνση του υλικού που καλούνται να μετρήσουν καθώς και να καθίστανται άχρηστοι όταν υποβληθούν σε μεγάλες παραμορφώσεις.

Ωστόσο μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αίσθηση φθοράς του εαυτού τους, αυτοαίσθηση (self-sensing), δηλαδή σε περιπτώσεις όπου πρέπει να καθοριστεί αν έχει αστοχήσει ή όχι κάποιο δομικό στοιχείο μιας κατασκευής ή ενός εξαρτήματος που είναι κατασκευασμένο από αυτό το υλικό. Έτσι δεν χρειάζεται να επικολληθεί κάποιος άλλος αισθητήρας πάνω στην κατασκευή. Όμως λόγω της μη επαναληψιμότητας της συμπεριφοράς τους είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθεί ένα τέτοιο υλικό για την μέτρηση των επιπέδων παραμόρφωσής του, μπορεί όμως να χρησιμοποιηθεί για να καθοριστεί αν έχει αστοχήσει ή όχι. Δηλαδή μπορεί να γίνει κατάλληλη βαθμονόμηση ώστε όταν μετρηθούν τιμές ηλεκτρικής αντίστασης μεγαλύτερες από κάποια προκαθορισμένη τιμή, τότε να θεωρηθεί ότι το εξάρτημα ή το δομικό στοιχείο έχει αστοχήσει. Αυτό μπορεί να σημαίνει ότι έχει υποστεί φόρτιση ή παραμόρφωση μεγαλύτερη από κάποια προκαθορισμένα όρια ασφαλείας, πράγμα που σηματοδοτεί ότι το υλικό δεν μπορεί με αξιοπιστία και ασφάλεια να επιτελέσει το σκοπό του ή να φέρει μηχανικά φορτία.

Αντιθέτως, τα ελαστομερή που εξετάστηκαν σε αυτή την εργασία έχουν επαναλήψιμη συμπεριφορά όσον αφορά το μετρούμενο ηλεκτρικό σήμα σε επαναλαμβανόμενες παραμορφώσεις. Αναδείχθηκε ότι μετά την καταστροφή των αγώγιμων δρόμων στη φόρτιση, ο επανασχηματισμός τους στην αποφόρτιση εμφανίζει επαναληψιμότητα. Συνεπώς είναι κατάλληλα ως αισθητήρες μέτρησης των επιπέδων παραμόρφωσης (strain gauges) με ικανοποιητική ακρίβεια. Επίσης

μπορούν να επιμηκυνθούν και να επιστρέψουν σχεδόν στο αρχικό τους μήκος μετά την αποφόρτιση. Επιπλέον οι μηχανικές τάσεις που αναπτύσσονται είναι μικρότερες από αυτές των θερμοπλαστικών που εξετάστηκαν, κυρίως για μικρές παραμορφώσεις, με αποτέλεσμα να αντιστέκονται πολύ λιγότερο στην αλλαγή του μήκους τους. Συνεπώς δεν υπονομεύουν την αξιοπιστία της μέτρησης και ο κίνδυνος να αποκολληθούν είναι πολύ μικρός. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να είναι κατάλληλα για να χρησιμοποιηθούν τόσο για αυτοαίσθηση όσο και σαν αισθητήρες επικολημένοι σε κάποιο άλλο υλικό του οποίου η επιμήκυνση είναι επιθυμητό να μετρηθεί.

Στα ελαστομερή εφαρμόστηκε μια νέα διαδικασία επιβολής προϊστορίας φόρτισης και στη συνέχεια αποφόρτισης και νέας φόρτισης. Διαπιστώθηκε ότι η σχετική μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης με την εξέλιξη της παραμόρφωσης γίνεται πιο ομαλή και επαναλήψιμη στα υλικά με την προϊστορία φόρτισης, που σημαίνει ότι η εξισορρόπηση δημιουργεί ένα ομοιογενές και σταθερά αγωγίμο πλέγμα. Συνεπώς η εξισορρόπηση του ελαστομερικού αισθητήρα πριν τη χρήση του σε κάποια εφαρμογή αίσθησης δομικής ακεραιότητας διευκολύνει τη βαθμονόμησή του και αυξάνει την αξιοπιστία του.

Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων προκύπτει ότι ο κυριότερος μηχανισμός ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι το φαινόμενο σήραγγας μεταξύ γειτονικών αγωγίμων σωματιδίων εγκλείσματος μέσα στη μονωτική μήτρα παρά η κλασσική αγωγιμότητα λόγω επαφής τους. Αυτό προκύπτει από το συμπέρασμα ότι τα γειτονικά συσσωματώματα των νανοσωματιδίων του εγκλείσματος ως επί το πλείστο δεν έρχονται σε επαφή μεταξύ τους, άλλα βρίσκονται σε μία απόσταση η οποία όμως είναι ικανή ώστε να εκδηλωθεί φαινόμενο σήραγγας με την επιβολή εξωτερικής ηλεκτρικής τάσης. Αυτό έχει σαν συνέπεια ότι καθώς αυξάνεται η ανηγμένη παραμόρφωση, η σχετική μεταβολή της ηλεκτρικής αντίστασης αρχικά μεταβάλλεται σχεδόν γραμμικά και κατόπιν εκθετικά.

Στην παρούσα εργασία έγινε πρόσθετη προσπάθεια ανάλυσης των μηχανισμών που καθορίζουν την εξάρτηση της ηλεκτρικής αντίστασης από την παραμόρφωση. Πιο συγκεκριμένα προέκυψε ότι οι επικρατέστεροι μηχανισμοί είναι η μείωση της πιθανότητας εκδήλωσης φαινομένου σήραγγας λόγω απομάκρυνσης των σωματιδίων εγκλείσματος μεταξύ τους και η καταστροφή του αγωγίμου πλέγματος, τόσο για την αιθάλη όσο και για τους νανοσωλήνες άνθρακα. Με βάση την ανάλυση των μοντέλων, οι δύο μηχανισμοί συνυπάρχουν και δεν είναι δυνατός ο διαχωρισμός τους. Επιπλέον, η περιεκτικότητα σε αγωγίμο νανοέγκλεισμα επηρεάζει σημαντικά την πιεζοαντίσταση και σε χαμηλές περιεκτικότητες η μετάβαση από τη γραμμική στη μη-γραμμική περιοχή είναι πιο έντονη.

Το μαθηματικό μοντέλο που εξετάστηκε για την περιγραφή των παραπάνω μηχανισμών υποθέτει δύο διακριτές περιοχές και είναι κατάλληλο περισσότερο για

υλικά που εμφανίζουν απότομη αλλαγή κλίσης στην καμπύλη τάσης-τροπής. Αυτό περιγράφεται από την εξίσωση (4.1) και θεωρεί ότι το φαινόμενο σήραγγας παίζει τον πρωταγωνιστικό ρόλο στον μηχανισμό αγωγιμότητας του νανοσύνθετου και για τον υπολογισμό της σχετικής μεταβολής της αντίστασης με την τροπή λαμβάνει υπ' όψιν του την απομάκρυνση των σωματιδίων μεταξύ τους καθώς και την αλλαγή των διαστάσεων του υλικού. Στο εν λόγω μοντέλο γίνεται η παραδοχή ύπαρξης δύο διακριτών περιοχών, μιας γραμμικής και μιας μη-γραμμικής, όπου για κάποια τιμή της παραμόρφωσης παρατηρείται μια απότομη αλλαγή της αντίστασης. Από την άλλη, το ημιεμπειρικό μοντέλο που περιγράφεται από την εξίσωση (4.18) λαμβάνει υπόψη τόσο την απομάκρυνση των αγώγιμων σωματιδίων μεταξύ τους όσο και την μείωση των αγώγιμων διαδρομών και περιγράφει με μεγάλη ακρίβεια την εξέλιξη της σχετικής μεταβολής της αντίστασης με την τροπή, ιδιαίτερα στα υλικά με ομαλή εξέλιξη της αντίστασης.

Σε ότι αφορά την περιγραφή της αύξησης του μέτρου ελαστικότητας του Young των ελαστομερικών νανοσύνθετων, αλλά και την μη-γραμμική εξάρτηση των δυναμικών μέτρων του Young από την παραμόρφωση (Payne Effect), εφαρμόστηκαν σχετικά μοντέλα και διαπιστώθηκε η ικανότητα του μοντέλου σύζευξης πλέγματος (Network Junction Model) για την πληρέστερη περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων. Η καινοτομία εδώ έγκειται στην εφαρμογή του μοντέλου σε μονοαξονική καταπόνηση, ενώ έγινε συσχέτιση της ανάλυσης με τους μηχανισμούς ενίσχυσης.

Το μοντέλο φθοράς για την καταστατική περιγραφή της τάσης-ανηγμένης παραμόρφωσης σε διαδικασία φόρτισης-αποφόρτισης στα ενισχυμένα ελαστομερή έδωσε καλή προσομοίωση, με εξαίρεση την αδυναμία πρόβλεψης της παραμένουσας παραμόρφωσης. Με βάση αυτό το μοντέλο φθοράς προτάθηκε ένα καινούριο εμπειρικό μοντέλο για την περιγραφή της σχετικής μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης ως προς την ανηγμένη παραμόρφωση, το οποίο εκφράζεται από την εξίσωση (4.35) και αποδείχθηκε ότι λειτουργεί με επάρκεια.

Ως τελικό συμπέρασμα της παρούσας διδακτορικής διατριβής προκύπτει ότι η πιεζοαντίσταση των υλικών που μελετήθηκαν σε αυτή την εργασία μεταβάλλεται με τη παραμόρφωσή τους με τέτοιο τρόπο ώστε αυτά να είναι κατάλληλα για χρήση ως αισθητήρες φθοράς ή και παραμόρφωσης. Συνεπώς, τα νανοσύνθετα υλικά που μελετήθηκαν είναι κατάλληλα για χρήση σε εφαρμογές αίσθησης δομικής ακεραιότητας είτε του εαυτού τους είτε κάποιου άλλου υλικού. Η χρήση ηλεκτρικού ρεύματος για την λειτουργία τους σε συνδυασμό με τις χαμηλές τιμές και υψηλές επιδόσεις των σύγχρονων μικροελεγκτών και μικροϋπολογιστών με δυνατότητα ενσύρματης ή ασύρματης δικτύωσης καθώς και της ευρείας διάδοσης του διαδικτύου κάνουν εφικτή την παρακολούθησή τους από απόσταση. Αυτό επιτρέπει να γίνεται εύκολα, γρήγορα και από απόσταση η άμεση εκτίμηση της λειτουργικής

κατάστασης μιας κατασκευής με ότι αυτό συνεπάγεται για την ικανότητα έγκαιρης επέμβασης ώστε να προληφθεί μία αστοχία που θα μπορούσε να έχει δυσάρεστες επιπτώσεις για την ασφάλεια της ζωής και της περιουσίας. Η ικανότητά τους να φέρουν μηχανικά φορτία χωρίς να αστοχούν είναι άλλος ένας σημαντικός παράγοντας ο οποίος έχει αντίκτυπο στην ασφάλεια της ζωής και της περιουσίας. Από αυτό συνάγεται ότι η ιδιότητά τους να μετράνε αυτήν την φέρουσα ικανότητα αξιόπιστα, εύκολα και οικονομικά, τους προσδίδει ένα ακόμα θετικό χαρακτηριστικό. Αυτή η ιδιότητά τους είναι ιδιαίτερα σημαντική γιατί τα υλικά αυτά είναι ευρείας χρήσης και συναντώνται σε έναν μεγάλο και διαρκώς αυξανόμενο αριθμό εφαρμογών παγκοσμίως και διαχρονικά.



# Βιβλιογραφία

Βιβλιογραφία







## Βιβλιογραφία

- Abot** J. L. Abot, Y. Song, M. S. Vatsavaya, S. Medikonda, Z. Kier, C. Jayasinghe, N. Rooy, V. N. Shanov, M. J. Schulz, *Delamination Detection with Carbon Nanotube Thread in Self-Sensing Composite Materials*, Composites Science and Technology 70 (2010) 1113–1119, doi: 10.1016/j.compscitech.2010.02.022
- Abry** J. C. Abry, Y. K. Choi, A. Chateauminois, B. Dalloz, G. Giraud, M. Salvia, *In-situ Monitoring of Damage in CFRP Laminates by Means of AC and DC Measurements*, Composites Science and Technology 61 (2001) 855 – 864, PII: S0266-3538(00)00181-0
- Alexopoulos** N. D. Alexopoulos, C. Bartholome, P. Poulin, Z. Marioli-Riga, *Structural health monitoring of glass fiber reinforced composites using embedded carbon nanotube (CNT) fibers*, Composites Science and Technology 70 (2010) 260–271, doi: 10.1016/j.compscitech.2009.10.017
- Aviles** Francis Aviles, Andres I. Oliva-Aviles, and Marco Cen-Puc, *Piezoresistivity, Strain, and Damage Self-Sensing of Polymer Composites Filled with Carbon Nanostructures*, Adv. Eng. Mater. 2018, 1701159, doi: 10.1002/adem.201701159
- Bae** Ji-Hun Bae, Sung-Woo Lee, Seung-Hwan Chang, *Characterization of low-velocity impact-induced damages in carbon/epoxy composite laminates using a poly(vinylidene fluoride–trifluoroethylene) film sensor*, Composites Part B 135 (2018) 189–200, doi: 10.1016/j.compositesb.2017.10.008
- Balberg 1984** I. Balberg and N. Binenbaum, *Percolation Thresholds in the Three-Dimensional Sticks System*, Physical Review Letters, Volume 52, Number 17, 23 April 1984.
- Balberg 1986** I. Balberg, *Excluded-volume Explanation of Archie's Law*, Physical Review B, Volume 33, Number 5, 1 March 1986.
- Baltopoulos** A. Baltopoulos, N. Athanasopoulos, I. Fotiou, A. Vavouliotis, V. Kostopoulos, *Sensing strain and damage in polyurethane-MWCNT nano-composite foams using electrical measurements*, eXPRESS Polymer Letters Vol.7, No.1 (2013) 40–54, doi: 10.3144/expresspolymlett.2013.4

- Bauhofer** Wolfgang Bauhofer, Josef Z. Kovacs, *A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites*, Composites Science and Technology 69 (2009) 1486–1498, doi: 10.1016/j.compscitech.2008.06.018
- Bhagavatheswaran** E. S. Bhagavatheswaran, S. R. Vaikuntam, K. W. Stöckelhuber, S. Wießner, G. Heinrich, A. Das, *High-performance elastomeric strain sensors based on nanostructured carbon fillers for potential tire applications*, Materials Today Communications 14 (2018) 240–248, doi: 10.1016/j.mtcomm.2018.01.013
- Bokobza – Belin** Liliane Bokobza, Colette Belin, *Effect of Strain on the Properties of a Styrene–Butadiene Rubber Filled with Multiwall Carbon Nanotubes*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 105, 2054–2061 (2007), doi: 10.1002/app.26153
- Bokobza 2007** Liliane Bokobza, *Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: A review*, Polymer 48 (2007) 4907 – 4920, doi: 10.1016/j.polymer.2007.06.046
- Bokobza 2008** Liliane Bokobza, Mostafa Rahmani, Colette Belin, Jean-Luc Bruneel, Nour-Eddine El Bounia, *Blends of Carbon Blacks and Multiwall Carbon Nanotubes as Reinforcing Fillers for Hydrocarbon Rubbers*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 46, 1939–1951 (2008), doi: 10.1002/polb.21529
- Breurer** O. Breurer and Uttandaraman Sundararaj, *Big Returns From Small Fibers: A Review of Polymer/Carbon Nanotube Composites*, Polymer Composites, December 2004, Vol. 25, No. 6, doi: 10.1002/pc.20058
- Cantournet** S. Cantournet, R. Desmorat, J. Besson, *Mullins effect and cyclic stress softening of filled elastomers by internal sliding and friction thermodynamics model*, International Journal of Solids and Structures 46 (2009) 2255–2264, doi: 10.1016/j.ijsolstr.2008.12.025
- Charitos** I. Charitos, G. Georgousis, E. Kontou, *Preparation and thermomechanical characterization of metallocene linear low density polyethylene/carbon nanotube nanocomposites*, Polymer Composites, 2018, doi: 10.1002/pc.24961

- Costa 2013** P. Costa, A. Ferreira, V. Sencadas, J.C. Viana, S. Lanceros-Méndez, *Electro-mechanical properties of triblock copolymer styrene-butadiene-styrene/carbon nanotube composites for large deformation sensors applications*, *Sensors and Actuators A* 201 (2013) 458–467, doi: 10.1016/j.sna.2013.08.007
- Costa 2014** P. Costa, C. Silvia, J.C. Viana, S. Lanceros Mendez, *Extruded thermoplastic elastomers styrene-butadiene-styrene/carbon nanotubes composites for strain sensor applications*, *Composites: Part B* 57 (2014) 242–249, doi: 10.1016/j.compositesb.2013.10.006
- Dean** G. D. Dean, J. C. Duncan and A. F. Johnson, *Determination of Non-Linear Dynamic Properties of Carbon-Filled Rubbers*, *Polymer Testing* 4 (1984) 225-249.
- Diani** Julie Diani, Bruno Fayolle, Pierre Gilormini, *A review on the Mullins effect*, *European Polymer Journal* 45 (2009) 601–612, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2008.11.017
- Drozdov** A. D. Drozdov, J. de C. Christiansen, *Cyclic viscoplasticity of high-density polyethylene: Experiments and modeling*, *Computational Materials Science* 39 (2007) 465–480, doi: 10.1016/j.commatsci.2006.07.014
- Du** Fangming Du, John E. Fischer, and Karen I. Winey, *Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites*, *Phys. Rev. B* 72, 121404(R), 2005.
- Einstein** A. Einstein, *Eine neue Bestimmung der Molekuldimensionen*, *Ann Phys*, 1906;19:289.
- Eswaraiah** V. Eswaraiah, S. S. J. Aravind, K. Balasubramaniam, S. Ramaprabhu, *Graphene-Functionalized Carbon Nanotubes for Conducting Polymer Nanocomposites and Their Improved Strain Sensing Properties*, *Macromol. Chem. Phys.* 2013, 214, 2439–2444, doi: 10.1002/macp.201300242
- Fernberg** P. Fernberg, G. Nilsson and R. Joffe, *Piezoresistive Performance of Long-Fiber Composites with Carbon Nanotube Doped Matrix*, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, Vol. 20, Pages 1017–1023, June 2009, doi: 10.1177/1045389X08097387

- Ferreira** A. Ferreira, J.G. Rocha, A. Ansón-Casaos, M.T. Martínez, F. Vaz, S. Lanceros-Mendez, *Electromechanical performance of poly(vinylidene fluoride)/carbon nanotube composites for strain sensor applications*, *Sensors and Actuators A* 178 (2012) 10–16, doi: 10.1016/j.sna.2012.01.041
- Fragiadakis** D. Fragiadakis, R. Gamache, R.B. Bogoslovov, C.M. Roland, *Segmental dynamics of polyurea: Effect of stoichiometry*, *Polymer*, 51 (2010) 178–184, doi: 10.1016/j.polymer.2009.11.028
- Gao L. 2009** Limin Gao, Erik T. Thostenson, Zuoguang Zhang, and Tsu-Wei Chou, *Sensing of Damage Mechanisms in Fiber-Reinforced Composites under Cyclic Loading using Carbon Nanotubes*, *Adv. Funct. Mater.* 2009, 19, 123–130, doi: 10.1002/adfm.200800865
- Gao L. 2010** Limin Gao, Tsu-Wei Chou, Erik T. Thostenson, Zuoguang Zhang, *A comparative study of damage sensing in fiber composites using uniformly and non-uniformly dispersed carbon nanotubes*, *Carbon* 48 (2010) 3788–3794, doi: 10.1016/j.carbon.2010.06.041
- Gao R.** Ruiping Gao, Zhengwei Pan, and Zhong L. Wang, *Work function at the tips of multiwalled carbon nanotubes*, *Applied Physics Letters*, Volume 78, Number 12, 19 March 2001, doi: 10.1063/1.1356442
- Gedde** U. W. Gedde, *Polymer Physics*, Chapman & Hall, London, 1995.
- Gent** A. N. Gent and B. Park, *Compression of Rubber Layers Bonded between Two Parallel Rigid Cylinders or between Two Rigid Spheres*, *Rubber Chemistry and Technology*: March 1986, Vol. 59, No. 1, pp. 77-83, doi: 10.5254/1.3538190
- Georgousis 1** G. Georgousis, C. Pandis, A. Kalamiotis, P. Georgiopoulos, A. Kyritsis, E. Kontou, P. Pissis, M. Micusik, K. Czanikova, J. Kulicek, M. Omastova, *Strain sensing in polymer/carbon nanotube composites by electrical resistance measurement*, *Composites: Part B* 68 (2015) 162–169, doi: 10.1016/j.compositesb.2014.08.027
- Georgousis 2** G. Georgousis, C. Pandis, C. Chatzimanolis-Moustakas, A. Kyritsis, E. Kontou, P. Pissis, J. Krajci, I. Chodak, J. Tabaciaraova, M. Micusik, M. Omastova, *Study of the reinforcing mechanism and strain sensing in a carbon black filled elastomer*, *Composites Part B* 80 (2015) 20–26, doi: 10.1016/j.compositesb.2015.05.021

- Georgousis 3** G. Georgousis, K. Roumpos, E. Kontou, A. Kyritsis, P. Pissis, S. Koutsoumpis, M. Micusik, M. Omastova, *Strain and damage monitoring in SBR nanocomposites under cyclic loading*, Composites Part B 131 (2017) 50–61, doi: 10.1016/j.compositesb.2017.08.006
- Georgousis 4** G. Georgousis, I. Charitos, E. Kontou, S. Koutsoumpis, Zoe Terzopoulou, D. Bikiaris, *Thermomechanical-Electrical Properties and Micromechanics Modeling of Linear Low Density Polyethylene Reinforced with Multi-Walled Carbon Nanotubes*, Polymer Composites 39:E1118–E1128, 2018, doi: 10.1002/pc.24584
- Georgousis 5** G. Georgousis, E. Kontou, A. Kyritsis, P. Pissis, M. Micusik and M Omastova, *Piezoresistivity of conductive polymer nanocomposites: Experiment and modeling*, Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 37(17) 1085–1098, 2018, doi: 10.1177/0731684418783051
- Gong** S. Gong, Z. H. Zhu, S. A. Meguid, *Carbon nanotube agglomeration effect on piezoresistivity of polymer nanocomposites*, Polymer 55 (2014) 5488 – 5499, doi: 10.1016/j.polymer.2014.08.054
- Gong – Zhu** Shen Gong, Zheng H. Zhu, *On the mechanism of piezoresistivity of carbon nanotube polymer composites*, Polymer 55 (2014) 4136 – 4149, doi: 10.1016/j.polymer.2014.06.024
- Grujicic** M. Grujicic, G Cao, W. N. Roy, *A computational analysis of the percolation threshold and the electrical conductivity of carbon nanotubes filled polymeric materials*, Journal of Material Science 39 (2004) 4441 – 4449.
- Guth** E. Guth, O. Gold, Phys Rev, 1938;53:322.
- Han** Baoguo Han, Siqi Ding, Xun Yu, *Intrinsic self-sensing concrete and structures: A review*, Measurement 59 (2015) 110–128, doi: 10.1016/j.measurement.2014.09.048
- Heinrich** G. Heinrich, M. Klüppel, *Advances in polymer science*, vol. 160, Heidelberg: Springer Verlag, Berlin, 2002.
- Hu** Ning Hu, Yoshifumi Karube, Cheng Yan, Zen Masuda, Hisao Fukunaga, *Tunneling effect in a polymer/carbon nanotube nanocomposite strain sensor*, Acta Materialia 56 (2008) 2929–2936, doi: 10.1016/j.actamat.2008.02.030

- Kaddour** A. S. Kaddour, F. A. R. Al-Salehi, S. T. S. Al-Hassani, M. J. Hinton, *Electrical Resistance Measurement Technique for Detecting Failure in CFRP Materials at High Strain Rates*, Composites Science and Technology 51, 1994, 377-385.
- Kasap** S. O. Kasap, *Αρχές Ηλεκτρονικών Υλικών και Διατάξεων*, Επιμέλεια Ι. Ξανθάκης, Δ. Τσαμάκης, Μετάφραση Θ. Δρίτσας, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα, 2004.
- Kim** Min Kyoung Kim, Dong Joo Kim, Yun-Kyu An, *Electro-mechanical self-sensing response of ultra-high-performance fiber-reinforced concrete in tension*, Composites Part B 134 (2018) 254 – 264, doi: 10.1016/j.compositesb.2017.09.061
- Kirkpatrick** Scott Kirkpatrick, *Percolation and Conduction*, Reviews of Modern Physics, Volume 45, Number 4, October 1973.
- Klonos** P. Klonos, Z. Terzopoulou, S. Koutsoumpis, S. Zidropoulos, S. Kriptomou, G. Z. Papageorgiou, D. N. Bikiaris, A. Kyritsis, P. Pissis, *Rigid amorphous fraction and segmental dynamics in nanocomposites based on poly(L-lactic acid) and nano-inclusions of 1–3D geometry studied by thermal and dielectric techniques*, European Polymer Journal 82 (2016) 16–34, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2016.07.002
- Knite** Maris Knite, Valdis Teteris, Aleksandra Kiploka, Jevgenijs Kaupuzs, *Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials*, Sensors and Actuators A 110 (2004) 142–149, doi: 10.1016/j.sna.2003.08.006
- Kontou** E. Kontou, M. Niaounakis, *Thermo-mechanical properties of LLDPE/SiO<sub>2</sub> nanocomposites*, Polymer 47 (2006) 1267–1280, doi: 10.1016/j.polymer.2005.12.039
- Koutsoumpis** S. Koutsoumpis, A. Poulakis, P. Klonos, S. Kriptomou, V. Tsanaktsis, D. N. Bikiaris, A. Kyritsis, P. Pissis, *Structure, thermal transitions and polymer dynamics in nanocomposites based on poly( $\epsilon$ -caprolactone) and nano-inclusions of 1-3D geometry*, Thermochimica Acta 666 (2018) 229–240, doi: 10.1016/j.tca.2018.05.012

- Krajci** Juraj Krajci, Zdenko Spitalsky, Ivan Chodak, *Relationship between conductivity and stress–strain curve of electroconductive composite with SBR or polycaprolactone matrices*, European Polymer Journal 55 (2014) 135–143, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2014.03.013
- Kraus 1972** G. Kraus, Rubber Chem Techn, 1972;44:199.
- Kraus 1984** G. Kraus, *Mechanical losses in carbon-black filled rubbers*, J Appl Polym Sci, Appl Polym Symp, 1984;39:75.
- Kupke** M. Kupke, K. Schulte, R. Schuler, *Non-Destructive Testing of FRP by D.C. and A.C. Electrical Methods*, Composites Science and Technology, 61 (2001) 837-847, PII: S0266-3538(00)180-9
- Li** X. Li et al. *Stretchable and highly sensitive graphene-on-polymer strain sensors*. Sci. Rep. 2, 870; doi: 10.1038/srep00870 (2012).
- Liu H.** Hu Liu, Yilong Li, Kun Dai, Guoqiang Zheng, Chuntai Liu, Changyu Shen, Xingru Yan, Jiang Guo and Zhanhu Guo, *Electrically conductive thermoplastic elastomer nanocomposites at ultralow graphene loading levels for strain sensor applications*, J. Mater. Chem. C, 2016, 4, 157, doi: 10.1039/c5tc02751a
- Liu Q.** Q. Liu, J. Tu, X. Wang, W. Yu, W. Zheng, Z. Zhao, *Electrical conductivity of carbon nanotube/poly(vinylidene fluoride) composites prepared by high-speed mechanical mixing*, Carbon 50 (2012) 321-341, doi: 10.1016/j.carbon.2011.08.051
- Logakis** E. Logakis, Ch. Pandis, V. Peoglos, P. Pissis, J. Pionteck, P. Potschke, M. Micusik, M. Omastova, *Electrical/dielectric properties and conduction mechanism in melt processed polyamide/multi-walled carbon nanotubes composites*, Polymer 50 (2009) 5103–5111, doi: doi:10.1016/j.polymer.2009.08.038
- Mamunya** Ye. P. Mamunya, V. V. Davydenko, P. Pissis, E. V. Lebedev, *Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders*, European Polymer Journal 38 (2002) 1887–1897.
- McGee** Stuart H. Munson-McGee, *Estimation of the critical concentration in an anisotropic percolation network*, Physical Review B, Volume 43, Number 4, 1 February 1991.

- McNally** T. McNally, P. Potschke, P. Halley, M. Murphy, D. Martin, S. E. J. Bell, G. P. Brennan, D. Bein, P. Lemoine, J. P. Quinn, *Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites*, *Polymer* 46 (2005) 8222–8232, doi: 10.1016/j.polymer.2005.06.094
- Medalia** Al. Medalia, *J Colloid Interf Sci*, 1970;32:115.
- Merabia** Samy Merabia, Paul Sota, Didier R. Long, *Unique Plastic and Recovery Behavior of Nanofilled Elastomers and Thermoplastic Elastomers (Payne and Mullins Effects)*, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 48, 1495–1508 (2010), doi: 10.1002/polb.22046
- Moniruzzaman** M. Moniruzzaman, K. I. Winey, *Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes*, *Macromolecules* 39 (2006) 5194–5205.
- Moriche** R. Moriche, A. Jimenez-Suarez, M. Sanchez, S.G. Prolongo, A. Urena, *Sensitivity, influence of the strain rate and reversibility of GNPs based multiscale composite materials for high sensitive strain sensors*, *Composites Science and Technology* 155 (2018) 100-107, doi: 10.1016/j.compscitech.2017.12.002
- Mullins 1957** L. Mullins and N. R. Tobin, *Theoretical Model for the Elastic Behavior of Filler-Reinforced Vulcanized Rubbers*, *Rubber Chemistry and Technology*, March 1957, Vol. 30, No. 2, pp. 555-571, doi: 10.5254/1.3542705
- Mullins 1969** L. Mullins, *Softening of Rubber by Deformation*, *Rubber Chemistry and Technology*, March 1969, Vol. 42, No. 1, pp. 339-362, doi: 10.5254/1.3539210
- Niaounakis** M. Niaounakis, E. Kontou, *Effect of LDPE on the Thermomechanical Properties of LLDPE-Based Films*, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 43, 1712–1727 (2005), doi: 10.1002/polb.20473
- Njuguna** M. K. Njuguna, C. Yan, N. Hu, J.M. Bell, P.K.D.V. Yarlagadda, *Sandwiched carbon nanotube film as strain sensor*, *Composites: Part B* 43 (2012) 2711–2717, doi: 10.1016/j.compositesb.2012.04.022



- Nofar** M. Nofar, S.V. Hoa, M.D. Pugh, *Failure detection and monitoring in polymer matrix composites subjected to static and dynamic loads using carbon nanotube networks*, Composites Science and Technology 69 (2009) 1599–1606, doi: 10.1016/j.compscitech.2009.03.010
- Ogden** R. W. Ogden and D. G. Roxburgh, *A pseudo-elastic model for the Mullins effect in filled rubber*, Proc. R. Soc. Lond. A (1999) 455, 2861-2877.
- Ohanian** Ohanian, *Φυσική Τόμος Β' Ηλεκτρομαγνητισμός Οπτική, Μετάφραση–Επιμέλεια Α. Φίλιππας, Εκδόσεις Συμμετρία, 1991.*
- Onsager** Lars Onsager, *The Effects of Shape on the Interaction of Colloidal Particles*, Annals New York Academy of Sciences, 51 627-659, 1949.
- Ouyang 1995** G. B. Ouyang, N. Tokita, M.-J. Wang, Paper No 108, In: ACS rubber division meeting, Cleveland Ohio, 1995.
- Ouyang 2006** George B. Ouyang, *Modulus, Hysteresis and the Payne Effect, Network Junction Model for Carbon Black Reinforcement*, Construction and Simulation, June, 2006.
- Papageorgiou** G. Z. Papageorgiou, Z. Terzopoulou, D. Bikiaris, K. S. Triantafyllidis, E. Diamanti, D. Gournis, P. Klonos, E. Giannoulidis, P. Pissis, *Evaluation of the formed interface in biodegradable poly(L-lactic acid)/graphene oxide nanocomposites and the effect of nanofillers on mechanical and thermal properties*, Thermochimica Acta 597 (2014) 48–57, doi: 10.1016/j.tca.2014.10.007
- Park** Myounggu Park, Hyonny Kim and Jeffrey P Youngblood, *Strain-dependent electrical resistance of multi-walled carbon nanotube/polymer composite films*, Nanotechnology 19 (2008) 055705 (7pp), doi:10.1088/0957-4484/19/05/055705
- Payne 1962** A. R. Payne, *The Dynamic Properties of Carbon Black-Loaded Natural Rubber Vulcanizates, Part I*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. VI, Issue NO. 19, Pages 57-63 (1962).
- Payne 1962** A. R. Payne, *The Dynamic Properties of Carbon Black-Loaded Natural Rubber Vulcanizates, Part II*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. VI, Issue No. 21, Pages 368-372 (1962).

- Payne 1967** A. R. Payne, *Dynamic properties of PBNA-natural rubber vulcanizates*, Journal of Applied Polymer Science Vol. 11, Pages 383-387 (1967).
- Potschke** Petra Potschke, Sergej M. Dudkin, Ingo Alig, *Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate – multiwalled carbon nanotube composites*, Polymer 44 (2003) 5023–5030, doi: 10.1016/S0032-3861(03)00451-8
- Pissis** P. Pissis, G. Georgousis, C. Pandis, P. Georgiopoulos, A. Kyritsis, E. Kontou, M. Micusik, K. Czanikova, M. Omastova, *Strain and damage sensing in polymer composites and nanocomposites with conducting fillers*, Procedia Engineering 114 ( 2015 ) 590 – 597, doi: 10.1016/j.proeng.2015.08.109
- Qi** H. J. Qi, M. C. Boyce, *Constitutive model for stretch-induced softening of the stress–stretch behavior of elastomeric materials*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 52 (2004) 2187–2205, doi: 10.1016/j.jmps.2004.04.008
- Quijano** Jose Roberto Bautista-Quijano, Petra Potschke, Harald Brunig, Gert Heinrich, *Strain sensing, electrical and mechanical properties of polycarbonate/multiwall carbon nanotube monofilament fibers fabricated by melt spinning*, Polymer 82 (2016) 181 – 189, doi: 10.1016/j.polymer.2015.11.030
- Rajesh** Rajesh, Tarushee Ahuja, Devendra Kumar, *Recent progress in the development of nano-structured conducting polymers/nanocomposites for sensor applications*, Sensors and Actuators B 136 (2009) 275–286, doi: 10.1016/j.snb.2008.09.014
- Ruschau** G. R. Ruschau, S. Yoshikawa, and R. E. Newnham, *Resistivities of Conductive Composites*, J. Appl. Phys. 72 (3), 1 August 1992.
- Stauffer** D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor and Francis, London, 1994.
- Sandler 1999** J. Sandler, M. S. P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, A. H. Windle, *Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties*, Polymer 40 (1999) 5967–5971.

- Sandler 2003** J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, *Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites*, Polymer 44 (2003) 5893–5899, doi: 10.1016/S0032-3861(03)00539-1
- Schopp** S. Schopp, R. Thomann, K.-F. Ratzsch, S. Kerling, V. Altstädt, R. Mülhaupt, *Functionalized Graphene and Carbon Materials as Components of Styrene-Butadiene Rubber Nanocomposites Prepared by Aqueous Dispersion Blending*, Macromol. Mater. Eng. 2014, 299, 319–329, doi: 10.1002/mame.201300127
- Schulte** K. Schulte & Ch. Baron, *Load and Failure Analyses of CFRP Laminates by Means of Electrical Resistivity Measurements*, Composites Science and Technology 36 (1989) 63-76.
- Selvan** N. Tamil Selvan, S. B. Eshwaran, A. Das, K. W. Stöckelhuber, S. Wießner, P. Potschke, G. B. Nando, A. I. Chervanyov, G. Heinrich, *Piezoresistive natural rubber-multiwall carbon nanotube nanocomposite for sensor applications*, Sensors and Actuators A 239 (2016) 102–113, doi: 10.1016/j.sna.2016.01.004
- Sheng** P. Sheng, E. K. Sichel, and J. I. Gittleman, *Fluctuation-Induced Tunneling Conduction in Carbon-Polyvinylchloride Composites*, Physical Review Letters, Volume 40, Number 18 page 1197 – 1200, 1 May 1978.
- Shiraishi** M. Shiraishi, M. Ata, *Work function of carbon nanotubes*, Carbon 39 (2001) 1913–1917, PII: S0008-6223(00)00322-5
- Simmons** John G. Simmons, *Low-Voltage Current-Voltage Relationship of Tunnel Junctions*, Journal of Applied Physics 34, 238 (1963), doi: 10.1063/1.1729081
- Simmons** John G. Simmons, *Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film*, Journal of Applied Physics 34, 1793 (1963), doi: 10.1063/1.1702682
- Simmons** John G. Simmons, and George J. Unterkofer, *Potential Barrier Shape Determination in Tunnel Junctions*, Journal of Applied Physics 34, 1828 (1963), doi: 10.1063/1.1702693
- Simmons** John G. Simmons, *Electric Tunnel Effect between Dissimilar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film*, Journal of Applied Physics 34, 2581 (1963), doi: 10.1063/1.1729774

- Sternstein** S. S. Sternstein and Ai-Jun Zhu, *Reinforcement Mechanism of Nanofilled Polymer Melts As Elucidated by Nonlinear Viscoelastic Behavior*, *Macromolecules* 2002, 35, 7262-7273, doi: 10.1021/ma020482u
- Strobl** Gert Strobl, *The Physics of Polymers, Concepts for Understanding Their Structure and Behavior*, Third Edition, Springer, 2007.
- Tadiello** L. Tadiello, M. D' Arienzo, B. Di Credico, T. Hanel, L. Matejka, M. Mauri, F. Morazzoni, R. Simonutti, M. Spirkova and R. Scotti, *The filler–rubber interface in styrene butadiene nanocomposites with anisotropic silica particles: morphology and dynamic properties*, *Soft Matter*, 2015, 11, 4022–4033, doi: 10.1039/c5sm00536a
- Takeda** Tomo Takeda, Yasuhide Shindo, Yu Kuronuma, Fumio Narita, *Modeling and characterization of the electrical conductivity of carbon nanotube-based polymer composites*, *Polymer* 52 (2011) 3852 – 3856, doi: 10.1016/j.polymer.2011.06.046
- Tauheed** F. Tauheed, S. Sarangi, *Damage-induced stress-softening and viscoelasticity of limited elastic materials*, *Mech Time-Depend Mater* (2014) 18:493–525, doi: 10.1007/s11043-014-9239-3
- Thostenson** Erik T. Thostenson and Tsu-Wei Chou, *Carbon Nanotube Networks: Sensing of Distributed Strain and Damage for Life Prediction and Self Healing*, *Adv. Mater.* 2006, 18, 2837–2841, doi: 10.1002/adma.200600977
- Tripathi** Sandeep N. Tripathi, G. S. Srinivasa Rao, Ajit B. Mathur and Rakshvir Jasra, *Polyolefin/graphene nanocomposites: a review*, *RSC Adv.*, 2017, 7, 23615, doi: 10.1039/c6ra28392f
- Vavouliotis** A. Vavouliotis, A. Paipetis, V. Kostopoulos, *On the Fatigue Life Prediction of CFRP Laminates Using the Electrical Resistance Change Method*, *Composites Science and Technology* 71 (2011) 630–642, doi: 10.1016/j.compscitech.2011.01.003
- Vertuccio** Luigi Vertuccio, Vittoria Vittoria, Liberata Guadagno, Felice De Santis, *Strain and damage monitoring in carbon-nanotube-based composite under cyclic strain*, *Composites: Part A* 71 (2015) 9–16, doi: 10.1016/j.compositesa.2015.01.001

- Wang M. J.** M. J. Wang, S. Wolff, E. H. Tan, *Filler-Elastomer Interactions, Part VIII, The Role of the Distance between Filler Aggregates in the Dynamic Properties of Filled Vulcanizates*, Rubber Chemistry and Technology: May 1993, Vol. 66, No. 2, pp. 178-195, doi: 10.5254/1.3538305
- Wang S.** S. Wang and D. D. L. Chung, *Self – Monitoring of Strain and Damage by a Carbon – Carbon Composite*, Carbon Vol. 35, No. 5, pp. 621-630, 1997 PII: S0008-6223(97)00011-0
- Wang X.** X. Wang, S. Meng, M. Tebyetekerwa, Y. Li, J. Pionteck, B. Sun, Z. Qin, M. Zhu, *Highly sensitive and stretchable piezoresistive strain sensor based on conductive poly(styrene-butadiene-styrene)/few layer graphene composite fiber*, Composites: Part A 105 (2018) 291–299, doi: 10.1016/j.compositesa.2017.11.027
- Ward 1990** I. M. Ward, *The physics of glassy polymers*, second edition, John Wiley and Sons, New York, 1990.
- Ward 2004** I. M. Ward and J. Sweeney, *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*, Second Edition, John Wiley & Sons, 2004.
- Wen** Jie Wen, Zhenhai Xia, Fred Choy, *Damage detection of carbon fiber reinforced polymer composites via electrical resistance measurement*, Composites: Part B 42 (2011) 77–86, doi: 10.1016/j.compositesb.2010.08.005
- Yamaguchi** K. Yamaguchi, J. J. C. Busfield, A. G. Thomas, *Electrical and Mechanical Behavior of Filled Elastomers. I. The Effect of Strain*, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 41, 2079–2089 (2003)
- Yasuoka** Tetsuo Yasuoka, Yoshinobu Shimamura, Akira Todoroki, *Patch-type large strain sensor using elastomeric composite filled with carbon nanofibers*, Int'l J. of Aeronautical & Space Sci. 14(2), 146-151 (2013), doi: 10.5139/IJASS.2013.14.2.146

- Young** H. D. Young, R. A. Freedman, A. L. Ford, *Πανεπιστημιακή Φυσική των Sears και Zemansky με Σύγχρονη Φυσική, Τόμος Γ Θερμοδυναμική Σύγχρονη Φυσική, Sear's and Zemansky's University Physics with Modern Physics*, Μετάφραση – Επιμέλεια Ε. Α. Δρυς, Η. Σ. Ζουμπούλης, Η. Κ. Κατσούφης, Γ. Α. Κουρούκλης, Ε. Κ. Μάνεσης, Κ. Ε. Παρασκευαΐδης, Μ. Ν. Πιζάνιας, Κ. Χριστοδουλίδης, Εκδόσεις Παπαζήση, 2012.
- Zallen** R. Zallen, *The Physics of Amorphous Solids*, Wiley, New York, 1983.
- Zeng** You Zeng, Huashi Liu, Juan Chen, Heyi Ge, *Effect of Strain on the Electrical Resistance of Carbon Nanotube/Silicone Rubber Composites*, Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. Sept. 2011, Vol.26 No.5, doi: 10.1007/s11595-011-0316-z
- Zhang Q.** Qin Zhang, Rasheed Adebisi, Joseph Gladden, *Synthesize Procedures, Mechanical and Electrical Properties of Poly(vinylidene fluoride) Nanocomposite Thin Films Containing Multiwalled Carbon Nanotubes*, Polymer Composites, 2011, doi: 10.1002/pc.22138
- Zhang R.** R. Zhang, H. Deng, R. Valenca, J. Jin, Q. Fu, E. Bilotti, T. Peijs, *Strain sensing behaviour of elastomeric composite films containing carbon nanotubes under cyclic loading*, Composites Science and Technology 74 (2013) 1–5, doi: 10.1016/j.compscitech.2012.09.016
- Zhang X.** X. W. Zhang, Y. Pan, Q. Zheng, X. S. Yi, *Time dependence of piezoresistance for the conductor-filled polymer composites*, J. Polym. Sci. B 38 (2000) 2739–2749.
- Zheng** Y. Zheng, Y. Li, Z. Li, Y. Wang, K. Dai, G. Zheng, C. Liu, C. Shen, *The effect of filler dimensionality on the electromechanical performance of polydimethylsiloxane based conductive nanocomposites for flexible strain sensors*, Composites Science and Technology 139 (2017) 64–73, doi: 10.1016/j.compscitech.2016.12.014
- Zuniga** A. E. Zuniga and M. F. Beatty, *A new phenomenological model for stress-softening in elastomers*, Z. angew. Math. Phys. 53 (2002) 794-814, 0044-2275/02/050794-21
- Βαρδουλάκης** Ιωάννης Βαρδουλάκης, *Τεχνική Μηχανική II*, Εκδόσεις Συμμετρία, 1998.
- Γεωργούσης** Γεώργιος Γεωργούσης, *Μετρήσεις Ηλεκτρικής Αγωγιμότητας για Αίσθηση Φθοράς σε Σύνθετα Υλικά*, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, 2011.

- Καλαμιώτης** Αλέξης Καλαμιώτης, *Μηχανικές και Ηλεκτρικές Μετρήσεις για τον Έλεγχο της Φθοράς σε Νανοσύνθετο Πολυμερές PVDF*, Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, 2012.
- Κουτσουμπής** Στέφανος Κουτσουμπής, *Υβρίδια Πολυουρεθανών/Νανοδομών Πυριτίας, Σχέσεις Τοπολογίας Νανოსωματιδίων – Μορφολογίας – Τελικών Ιδιοτήτων*, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, 2017.
- Πανδής** Χρήστος Πανδής, *Ανάπτυξη και Μελέτη Πολυμερικών Υλικών για Χρήση σε Χημικούς Αισθητήρες*, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, 2009.
- Πρασιανάκης** Ι. Πρασιανάκης, Β. Κωνσταντέλλος, *Εργαστήρια Πειραματικής Αντοχής Υλικών*, Εκδόσεις Συμμετρία, 1993.
- Πρασιανάκης** Ι. Ν. Πρασιανάκης, Σ. Κ. Κουρκούλης, *Πειραματική Αντοχή των Υλικών*, Εκδόσεις Συμμετρία, 1999.
- Πρασιανάκης** Ι. Ν. Πρασιανάκης, Σ. Κ. Κουρκούλης, *Εργαστήρια Πειραματικής Αντοχής των Υλικών*, Εκδόσεις Συμμετρία, 1999.
- Πρωτονοτάριος** Εμμανουήλ Ν. Πρωτονοτάριος και Μιχαήλ Ε. Θεολόγου, *Μαθήματα Ειδικής Ηλεκτροτεχνίας: Γραμμικά Κυκλώματα*, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, 1995.
- Ρουμπής** Αθανάσιος Ρουμπής, *Health Monitoring σε Δοκίμια PEEK-CF υπό Εφελκυσμό, μέσω της Ηλεκτρικής τους Αντίστασης*, Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, 2012.
- Ρούμπος** Κωνσταντίνος Ρούμπος, *Ηλεκτρικές και μηχανικές μετρήσεις για την αίσθηση της φθοράς σε πολυμερή νανοσύνθετα υλικά SBR/CNT*, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, 2016.
- Τσαλαμέγκας** Ι. Τσαλαμέγκας, Ι. Ρουμελιώτης, *Ηλεκτρομαγνητικά Πεδία Τόμος Α Ηλεκτρομαγνητικά Πεδία και Κύματα*, Εκδόσεις Τζιόλα, 2011.
- Χαρίτος** Ηλίας Χαρίτος, *Πειραματική μελέτη της ενίσχυσης θερμομηχανικής συμπεριφοράς γραμμικού πολυαιθυλενίου χαμηλής πυκνότητας με νανοσωλήνες άνθρακα*, Διπλωματική Εργασία, ΕΜΠ, 2017.
- Χριστόπουλος** Άγγελος Χριστόπουλος, *Έλεγχος της Δομικής Ακεραιότητας με Καινοτόμες Μεθόδους μη Καταστροφικού Ελέγχου σε Κατασκευές και Σύνθετα Υλικά*, Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, 2012.