



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ**

---

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

**Διπλωματική Εργασία**

**Μελέτη της επίδρασης σωματιδίων οξειδίου του γραφενίου στην αντίδραση βουλκανισμού και στις ιδιότητες ελαστομερών πολυσιλοξάνης**

**Σταυριανάκου Δήμητρα**

Επίβλεψη: Π. Α. Ταραντίλη

Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα 2020

# Πρόλογος

---

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Πετρούλα Ταραντίλη για τη συνεχή της καθοδήγηση, την παροχή των επιστημονικών της γνώσεων και τις υποδείξεις της ώστε να ολοκληρωθεί επιτυχώς η παρούσα διπλωματική εργασία. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη ΔΕΠ του εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών Α. Ανδρεόπουλο Καθηγητή ΕΜΠ, Κ. Παπασπυρίδη Καθηγητή ΕΜΠ και Στ. Βουγιούκα Αναπλ. Καθηγήτρια ΕΜΠ.

Για την παραγωγή του οξειδίου του γραφενίου, το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως μέσο ενίσχυσης στα σύνθετα που παρασκευάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αλλά και των πειραμάτων SEM θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Ερευνητή Α', Δρ. Χρήστο Τράπαλη και τη Δρ. Νάντια Τοντόροβα από το Εργαστήριο Νανοσυνθέτων και Νανολειτουργικών Υλικών στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων DSC και TGA, τη τεχνική και τεχνολογική του υποστήριξη, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Δρ. Δημήτρη Κορρέ.

Για τα πειράματα XRD θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Νικόλαο Παναγιώτου (ΕΔΙΠ) του Τομέα Ανάλυσης Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων, της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Για τα πειράματα RAMAN θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια ΕΜΠ Ευαγγελία Παυλάτου και τη Δρ. Πηνελόπη Γύφτου (ΕΔΙΠ) από τον τομέα Χημικών Επιστημών, της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων DRS θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπλ. Καθηγητη Απ. Κυρίτση και τον Δρ. Παναγιώτη Κλώνο του τομέα Φυσικής στη σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Ε.Μ.Π.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον *Phd(c)* Παναγιώτη Κετίκη για την συμβολή του στην κατάστρωση της πειραματικής διαδικασίας και στην εκπόνηση των πειραμάτων.

Για την έμπρακτη υποστήριξη της, τόσο με τις επιστημονικές της γνώσεις όσο και με τη φιλία της, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τη Δρ. Ιωάννα Γεωργία Αθανασούλια.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλα τα μέλη και τους ερευνητές του εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών *PhD(c)* Αγγελική Μυταρά, *PhD(c)* Κωνσταντίνα Χρονάκη, *PhD(c)* Χρήστο Ζιώγα, Δρ. Θάνο Πορφύρη.

Ολοκληρώνοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Ελένη και Μιχάλη, τον αδερφό μου, Ηλία, για την υποστήριξη και την αμέριστη συμπαράσταση τους κατά τη διάρκεια των σπουδών μου, αλλά και της διεξαγωγής της διπλωματικής μου εργασίας.

## Περιεχόμενα

Περίληψη .....	9
Abstract .....	13
1 Ελαστομερή πολυσιλοξάνης .....	16
1.1 Εισαγωγή .....	16
1.2 Σύνθεση .....	17
1.3 Βουλκανισμός πολυσιλοξάνης .....	19
1.3.1 Σιλικόνες βουλκανισμού σε θερμοκρασία δωματίου (Room temperature Vulcanized , RTV) .....	25
1.3.2 Επίδραση της πυκνότητας πλέγματος στις ιδιότητες του ελαστομερούς .....	26
1.3.3 Επίδραση του μέσου διασταύρωσης στο βουλκανισμό .....	28
2 Σύνθετα πολυσιλοξάνης.....	29
2.1 Εισαγωγή .....	29
2.2 Μέσα ενίσχυσης γραφιτικής προέλευσης.....	29
2.3 Μέθοδοι παραγωγής οξειδίου του γραφενίου.....	30
2.4 Μέθοδοι παρασκευής και ιδιότητες συνθέτων γραφενίου/πολυσιλοξάνης .....	32
2.4.1 Μηχανική ανάδευση.....	32
2.4.2 Με χρήση διαλύτη .....	33
2.4.3 Με χρήση εσωτερικού αναμεικτήρα .....	35
2.4.4 Με εφαρμογή αρνητικής πίεσης.....	36
3 Εφαρμογές σιλικονών .....	38
3.1 Βιοϊατρικές εφαρμογές σιλικονών .....	38
3.1.1 Ορθοπεδικές εφαρμογές σιλικόνης .....	38
3.1.2 Ιατρικός εξοπλισμός.....	39
3.1.3 Εμφυτεύματα στην πλαστική χειρουργική.....	39
3.1.4 Ελεγχόμενη μεταφορά φαρμάκων.....	40
3.2 Μη-ιατρικές εφαρμογές .....	43
3.2.1 Soft lithography .....	43
3.2.2 Στην αεροναυπηγική .....	44
3.2.3 Στην αναλυτική χημεία.....	44
3.3 Εφαρμογές συνθέτων GO/ PDMS .....	45
4 Πειραματική διαδικασία .....	47
4.1 Πρώτες ύλες.....	47
4.1.1 Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) (PDMS) συμπύκνωσης.....	47
4.1.2 Μέσο διασταύρωσης: τετραπροπόξυ σιλάνιο (TPOS).....	47
4.1.3 Καταλύτης: διβουτυλικό-διλαυρικό άλας κασσιτέρου.....	47
4.1.4 Διαλύτης τετραϋδροφουράνιο (THF).....	48

4.1.5	Διαλύτης Τολουένιο .....	48
4.1.6	Γραφίτης.....	48
4.1.7	Θειικό οξύ (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....	49
4.1.8	Νιτρικό νάτριο (NaNO <sub>3</sub> ) .....	49
4.1.9	Υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO <sub>4</sub> ) .....	49
4.2	Παρασκευή οξειδίου του γραφενίου (GO) .....	50
4.3	Παρασκευή δοκιμίων.....	51
4.3.1	Με απευθείας ανάμειξη.....	51
4.3.2	Με τεχνική διαλύματος .....	52
4.4	Εξοπλισμός και μέθοδοι χαρακτηρισμού .....	55
4.4.1	Ιξοδομετρία Brookfield .....	55
4.4.2	Περίθλαση ακτίνων Χ.....	56
4.4.3	Φασματοσκοπία Raman .....	59
4.4.4	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	61
4.1.1.1.	Πειραματική διαδικασία.....	62
4.4.5	Θερμοβαρυσμετρική Ανάλυση (TGA).....	63
4.4.6	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) .....	64
4.1.2.	Ημιτονοειδής ρυθμός θέρμανσης( ADSC) .....	65
4.4.7	Δοκιμή σε εφελκυσμό .....	66
4.4.8	Μελέτη πυκνότητας πλέγματος με πειράματα Διόγκωσης σε τολουένιο.....	69
5	Μελέτη βουλκανισμού συνθέτων οξειδίου του γραφενίου/ πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης.....	71
5.1	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με ημιτονοειδή ρυθμό θέρμανσης (ADSC) .....	71
5.2	Μελέτη του βουλκανισμού συνθέτων πολυσιλοξάνης μέσω ιξοδομετρίας Brookfield	73
5.2.1	Σύγκριση της αντίδρασης βουλκανισμού μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης χαμηλού και υψηλού μοριακού βάρους. ....	73
5.2.2	Σύνθετα οξειδίου του γραφενίου/πολυσιλοξάνης χαμηλού μοριακού βάρους ...	74
5.2.3	Σύνθετα οξειδίου του γραφενίου/πολυσιλοξάνης υψηλού μοριακού βάρους.....	75
5.2.4	Μαθηματική προσέγγιση της μεταβολής του ιξώδους συνθέτων πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης .....	76
6	Χαρακτηρισμός δομής και θερμομηχανικών ιδιοτήτων.....	78
6.1	Σύνθετα GO/LMW PDMS με απευθείας ανάμειξη.....	78
6.1.1	XRD .....	78
6.1.2	RAMAN .....	80
6.1.3	DSC .....	83
6.1.4	TGA.....	85
6.1.5	Δοκιμή εφελκυσμού .....	86

6.1.6	Διόγκωση με τολουένιο.....	87
6.2	Σύνθετα GO/LMW PDMS με τεχνική διαλύματος (THF).....	91
6.2.1	XRD .....	91
6.2.2	SEM.....	92
6.2.3	RAMAN.....	94
6.2.4	DSC .....	97
6.2.5	TGA.....	99
6.2.6	DRS .....	101
6.2.7	Δοκιμή εφελκυσμού .....	103
6.2.8	Διόγκωση με τολουένιο.....	104
6.3	Σύνθετα GO/HMW PDMS (THF).....	106
6.3.1	XRD .....	106
6.3.2	SEM.....	107
6.3.3	Raman .....	109
6.3.4	DSC .....	111
6.3.5	TGA.....	113
6.3.6	Δοκιμή εφελκυσμού .....	115
6.3.7	Διόγκωση σε τολουένιο.....	116
7	Συμπεράσματα – Μελλοντική εργασία.....	118
8	Βιβλιογραφικές Πηγές .....	121
	Δημοσιεύματα που προέκυψαν από την παρούσα διπλωματική εργασία .....	125

## Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1.1. Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη.....	16
Εικόνα 1.2. Σχηματική απεικόνιση των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του μέσου διασταύρωσης και της σιλκόνης.....	28
Εικόνα 2.1. Μετατροπή του γραφενίου σε οξειδίο του γραφενίου.....	31
Εικόνα 3.1. Αριστερά : εμφυτεύματα που χρησιμοποιούνται σε αρθρώσεις χεριών.....	38
Εικόνα 3.2. Καθετήρας Foley.....	39
Εικόνα 3.3. Εμφυτεύματα όρχεων από σιλκόνη [6].....	39
Εικόνα 3.4. Ο J. Burke σε συνεργασία με τον I. Yannas δημιούργησαν το πρώτο τεχνητό δέρμα.....	40
Εικόνα 3.5.Κολπικός δακτύλιος.....	42
Εικόνα 3.6. Τα βήματα που ακολουθούνται κατά τη μαλακή χρωματογραφία [60]. .....	43
Εικόνα 3.7. Ενδιάμεσο επίστρωμα ελαστομερούς σιλκόνης, υψηλής διαπερατότητας, που λειτουργεί ως αποσυμφορητικό τάσεων σε υάλινα ή πλαστικά παράθυρα και θόλους αεροσκαφών [60]. .....	44
Εικόνα 3.8. Συσκευή Lab-on-a-chip από PDMS της εταιρείας UFluidic, .....	45
Εικόνα 4.1 Ανάμειξη του γραφίτη με το $\text{NaNO}_3$ και $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	50
Εικόνες 4.2, 4.3. Το GO παραλαμβάνεται σε μορφή φιλμ.....	51
Εικόνα 4.4. Τα σύνθετα που παρασκευάστηκαν με την χρήση υπερήχων.....	52
Εικόνα 4.5.Δοκίμια εφελκυσμού LMW PDMS/GO (THF) που παρασκευάστηκαν με τη τεχνική διαλύματος. ....	53
Εικόνα 4.6. Δοκίμια εφελκυσμού HMW PDMS/GO (THF) που παρασκευάστηκαν με τη τεχνική διαλύματος. ....	53
Εικόνα 4.7. Ιξωδόμετρο Brookfield.....	56
Εικόνα 4.8. Ανάκλαση ακτίνων X από παράλληλα επίπεδα.....	57
Εικόνα 4.9. Ανάκλαση ακτινών X. ....	57
Εικόνα 4.10. 5000 Diffractometer Siemens. ....	58
Εικόνα 4.11. Ενεργειακό διάγραμμα για την κατανόηση της σκέδασης. ....	60
Εικόνα 4.12. Πειραματική διάταξη Raman.....	60
Εικόνα 4.13. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.....	62
Εικόνα 4.14. Όργανο TGA.....	63
Εικόνα 4.15. Το δείγμα αναφοράς και το υπό εξέταση δοκίμιο θερμαίνονται σε δύο διαφορετικά θερμαντικά στοιχεία.....	64
Εικόνα 4.16. Όργανο DSC.....	65
Εικόνα 4.17. Μηχάνημα κοπής δοκιμίων (αριστερά), διάταξη δοκιμής σε εφελκυσμό (δεξιά). 68	
Εικόνα 6.1. Τομές ενισχυμένης σιλκόνης LMW PDMS (THF) με 0.1 phr GO .....	92
Εικόνα 6.2. Τομές ενισχυμένης LMW PDMS (THF) με 0.5 phr GO.....	92
Εικόνα 6.3. Τομές ενισχυμένης LMW PDMS (THF) με 1 phr GO.....	93
Εικόνα 6.4. Συστάδα φύλλων οξειδίου του γραφενίου σε σύνθετο GO/LMW PDMS περιεκτικότητας 1 phr. ....	93
Εικόνα 6.5. Τομές ενισχυμένης σιλκόνης HMW PDMS (THF) με 0.5 phr GO .....	108
Εικόνα 6.6. Τομές ενισχυμένης σιλκόνης HMW PDMS (THF) με 1 phr GO .....	108

## Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 4.1. Φυσικές ιδιότητες της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) συμπίκνωσης.....	47
Πίνακας 4.2. Ιδιότητες του μέσου διασταύρωσης, TPOS.....	47
Πίνακας 4.3. Ιδιότητες του διβουτυλικού άλατος κασσιτέρου.....	48
Πίνακας 4.4. Ιδιότητες του τετραϋδροφουράνιου.....	48
Πίνακας 4.5. Ιδιότητες του τολουενίου.....	48
Πίνακας 4.6. Διαστάσεις δοκιμίου τύπου IV (ASTM D638), Πηγή: Πρότυπο ASTM D638 ....	69
Πίνακας 5.1. Εξέλιξη των τιμών της ενθαλπίας κρυστάλλωσης, της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης και του ποσοστού κρυσταλλικότητας κατά το βουλκανισμό της HMW PDMS.....	73
Πίνακας 5.2. Τιμές εκθέτη $n$ από την προσαρμογή της εξίσωσης 5.2 στην αντίδραση βουλκανισμού.....	77
Πίνακας 6.1. Χαρακτηριστικά κορυφών XRD για τα σύνθετα GO/LMW PDMS.....	79
Πίνακας 6.2. Χαρακτηριστικά κορυφών φασματοσκοπίας RAMAN της LMW PDMS [58, 77].	81
.....	81
Πίνακας 6.3. Χαρακτηριστικά κορυφών φασματοσκοπίας RAMAN του GO [58, 77].....	81
Πίνακας 6.4. Λόγος $I_D/I_G$ των χαρακτηριστικών ζωνών του GO για σύνθετα GO/LMW PDMS.....	82
.....	82
Πίνακας 6.5. Αποτελέσματα DSC για τα σύνθετα GO/LMW PDMS.....	83
Πίνακας 6.6. Αποτελέσματα θερμοβαρμετρικής ανάλυσης για την LMW PDMS και τα σύνθετα GO/LMW PDMS.....	85
Πίνακας 6.7. Αποτελέσματα δοκιμής σε εφελκυσμού συνθέτων GO/LMW PDMS.....	86
Πίνακας 6.8. Το μέσου αριθμού μοριακό βάρος των τμημάτων αλύσου μεταξύ των συνδέσεων διασταύρωσης, όπως προέκυψε από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για την PDMS και τα σύνθετα με αναλογία 0.2 και 0.5 phr GO.....	88
Πίνακας 6.9. Χαρακτηριστικά των κορυφών XRD για τα σύνθετα GO/LMW PDMS (THF)..	91
Πίνακας 6.10. Λόγος $I_D/I_G$ των χαρακτηριστικών ζωνών του GO για σύνθετα GO/LMW PDMS (THF).....	94
Πίνακας 6.11. Αποτελέσματα DSC για τα σύνθετα GO/LMW PDMS (THF).....	97
Πίνακας 6.12. Αποτελέσματα θερμοβαρμετρικής ανάλυσης για την LMW PDMS και τα σύνθετα GO/LMW PDMS.....	99
Πίνακας 6.13. Αποτελέσματα δοκιμής σε εφελκυσμού συνθέτων GO/LMW PDMS (THF)..	103
Πίνακας 6.14. Το μέσου αριθμού μοριακό βάρος των τμημάτων αλύσου μεταξύ των συνδέσεων διασταύρωσης όπως προέκυψε από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για την μήτρα και το δείγμα με αναλογία 0.5 και 1 phr GO.....	104
Πίνακας 6.15. Χαρακτηριστικά κορυφών XRD για τα σύνθετα GO/HMW PDMS (THF).....	107
Πίνακας 6.16. Ο λόγος των χαρακτηριστικών ζωνών του GO στα σύνθετα GO/HMW PDMS(THF).....	109
Πίνακας 6.17. Αποτελέσματα DSC για τα σύνθετα GO/HMW PDMS (THF).....	111
Πίνακας 6.18. Αποτελέσματα θερμοβαρμετρικής ανάλυσης για την HMW PDMS και τα σύνθετα GO/HMW PDMS (THF).....	113
Πίνακας 6.19. Αποτελέσματα αντοχής σε εφελκυσμό συνθέτων GO/HMW PDMS (THF)....	115
Πίνακας 6.20. Το μέσου αριθμού μοριακό βάρος των τμημάτων αλύσου μεταξύ των συνδέσεων διασταύρωσης όπως προέκυψε από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για την μήτρα και το σύνθετο με αναλογία 0.5 και 1 phr GO.....	116

## Κατάλογος Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1.1. Τυπική καμπύλη βουλκανισμού ελαστομερούς [12].	20
Διάγραμμα 4.1. Διάγραμμα τάσης- ανηγμένης παραμόρφωσης πειράματος μονοαζονικού εφελκυσμού.	67
Διάγραμμα 5.1. Εξέλιξη της αντίδρασης του βουλκανισμού της πολυσιλοξάνης υψηλού μοριακού βάρους μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης	72
Διάγραμμα 5.2. Η μεταβολή του ιξώδους κατά την αντίδραση βουλκανισμού δειγμάτων πολυσιλοξάνης με διαφορετικά μοριακά βάρη.	74
Διάγραμμα 5.3. Μεταβολή του ιξώδους κατά το βουλκανισμό της HMW PDMS και των συνθέτων GO/LMW PDMS.	75
Διάγραμμα 5.4. Μεταβολή του ιξώδους κατά το βουλκανισμό της HMW PDMS και των συνθέτων GO/HMW PDMS.	76
Διάγραμμα 6.1. Διάγραμμα XRD του GO.	78
Διάγραμμα 6.2. Διαγράμματα XRD καθαρής LMW PDMS και συνθέτων GO/LMW PDMS ..	79
Διάγραμμα 6.3. Φάσματα RAMAN των LMW PDMS και GO.	80
Διάγραμμα 6.4. Συγκριτικό διάγραμμα φασμάτων RAMAN συνθέτων GO/LMW PDMS.	82
Διάγραμμα 6.5. Καμπύλες DSC των συνθέτων GO/LMW PDMS κατά τη θέρμανση.	83
Διάγραμμα 6.6. Καμπύλες DSC των συνθέτων GO/LMW PDMS κατά την ψύξη.	84
Διάγραμμα 6.7. Καμπύλες DSC των συνθέτων GO/LMW PDMS κατά τη θέρμανση.	84
Διάγραμμα 6.8. Η μεταβολή μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA των συνθέτων GO/LMW PDMS.	85
Διάγραμμα 6.9. Η παράγωγος της μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA συνθέτων GO/LMW PDMS.	86
Διάγραμμα 6.10. Μεταβολή του βάρους δοκιμίων LMW PDMS και συνθέτων της με GO, κατά την εμβάπτιση σε τολουένιο σε συνάρτηση με τον χρόνο.	89
Διάγραμμα 6.11. Διαγράμματα XRD καθαρής LMW PDMS και συνθέτων GO/LMW PDMS (THF).	91
Διάγραμμα 6.12. Οι χαρακτηριστικές ζώνες D και G του GO στα σύνθετα GO/LMW PDMS (THF).	95
Διάγραμμα 6.13. Συγκριτικό διάγραμμα φασμάτων RAMAN για τα σύνθετα GO/LMW PDMS (THF).	96
Διάγραμμα 6.14. Καμπύλες DSC των συνθέτων GO/LMW PDMS (THF) κατά τη θέρμανση.	97
Διάγραμμα 6.15. Καμπύλες DSC των συνθέτων GO/LMW PDMS (THF) κατά την ψύξη.	98
Διάγραμμα 6.16. Καμπύλες DSC των συνθέτων GO/LMW PDMS (THF) κατά τη θέρμανση.	98
Διάγραμμα 6.17. Η μεταβολή μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA των συνθέτων GO/LMW PDMS.	100
Διάγραμμα 6.18. Η παράγωγος της μεταβολής της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA συνθέτων GO/LMW PDMS.	100
Διάγραμμα 6.19. Διάγραμμα DRS - μεταβολή της ηλεκτρικής επιτρεπτότητας ( $\epsilon'$ ) συναρτήσει της συχνότητας.	101
Διάγραμμα 6.20. Μεταβολή της αγωγιμότητας συναρτήσει της συχνότητας.	102
Διάγραμμα 6.21. Ποσοστό διόγκωσης δοκιμίων LMW PDMS και συνθέτων της με GO, κατά την εμβάπτιση σε τολουένιο σε συνάρτηση με τον χρόνο.	105
Διάγραμμα 6.22. Φάσμα XRD HMW PDMS και συνθέτων GO/HMW PDMS (THF).	106
Διάγραμμα 6.23. Οι χαρακτηριστικές ζώνες D και G του GO στα σύνθετα GO/HMW PDMS (THF).	109
Διάγραμμα 6.24. Συγκριτικό διάγραμμα φασμάτων RAMAN για τα σύνθετα GO/HMW PDMS (THF).	110



Διάγραμμα 6.25. Καμπύλες DSC των συνθέτων GO/HMW PDMS (THF) κατά τη θέρμανση. .....	111
Διάγραμμα 6.26. Καμπύλες DSC των συνθέτων GO/HMW PDMS (THF) κατά την ψύξη.....	112
Διάγραμμα 6.27. Καμπύλες DSC των συνθέτων GO/HMW PDMS (THF) κατά τη θέρμανση. .....	112
Διάγραμμα 6.28. Η μεταβολή της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA των συνθέτων GO/HMW PDMS (THF). ....	114
Διάγραμμα 6.29. Η παράγωγος της μεταβολής μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA συνθέτων GO/HMW PDMS (THF). ....	114
Διάγραμμα 6.30. Ποσοστό διόγκωσης δοκιμίων HMW PDMS (THF) και συνθέτων της με GO, κατά την εμφύσησή τους σε τολουένιο, σε συνάρτηση με τον χρόνο. ....	117
Διάγραμμα 7.1. Συγκριτικό ιστόγραμμα της αντοχής εφελκυσμού συνθέτων GO/LMW PDMS (THF) και GO/HMW PDMS (THF) .....	119
Διάγραμμα 7.2. Συγκριτικό ιστόγραμμα της παραμόρφωσης στη θραύση συνθέτων GO/LMW PDMS (THF) και GO/HMW PDMS (THF) .....	119

## Περίληψη

Οι πολυσιλοξάνες ανήκουν στην κατηγορία των ελαστομερών και βρίσκουν εφαρμογή σε πολυάριθμα πεδία, όπως βιοϊατρικές, βιομηχανικές χρήσεις κ.α.. Έχουν χρησιμοποιηθεί στην ορθοπεδική και την πλαστική χειρουργική, ως εμφυτεύματα, ως σύστημα ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκων, καθώς και ως εξαρτήματα σε ιατρικό εξοπλισμό. Επίσης, έχουν βρει εφαρμογή στην αεροναυπηγική, ως επιπρόσθετο υλικό στον εξοπλισμό αεροσκαφών, στη μαλακή λιθογραφία, ως κύριο αποτυπωτικό υλικό με σκοπό την λεπτομερή αναπαραγωγή επιφανειών και δομών, καθώς και ως βασικό υλικό στον εξοπλισμό που χρησιμοποιείται στην αναλυτική χημεία. Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό των πολυσιλοξανών είναι η θερμική και οξειδωτική τους σταθερότητα σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά και η διατήρηση της ελαστικότητας και της ευκαμψίας σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Λόγω των σχετικά υποβαθμισμένων μηχανικών ιδιοτήτων που τις χαρακτηρίζουν συχνά καθίσταται αναγκαία η τροποποίησή τους με μέσα ενίσχυσης, με σκοπό τη δημιουργία συνθέτων που παρουσιάζουν βελτιωμένες ιδιότητες, προσαρμοσμένες στις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής. Τα γραφιτικές δομές μέσα ενίσχυσης έχουν βρεθεί στο κέντρο του επιστημονικού ενδιαφέροντος τα τελευταία χρόνια και το οξείδιο του γραφενίου συγκεκριμένα αποτελεί μία ενδιαφέρουσα τροποποίηση του γραφενίου, καθώς η παραγωγή του είναι ευκολότερη σε μεγαλύτερες ποσότητες και αναπτύσσει αλληλεπιδράσεις με διάφορα οργανικά υποστρώματα. Παρουσιάζει εξαγωνική δομή, μεγάλη δραστική επιφάνεια και περιέχει οξυγονούχες ομάδες που το καθιστούν αμφιφιλικό.

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε παραγωγή σύνθετων πολυδιμεθυλοσιλοξάνης (PDMS) και οξειδίου του γραφενίου (GO), και μελετήθηκε η επίδραση του εγκλείσματος στις ιδιότητες της ελαστομερικής μήτρας, αλλά και στην αντίδραση του βουλκανισμού. Αναλυτικότερα, ως μήτρα χρησιμοποιήθηκε PDMS, δύο διαφορετικών μοριακών βαρών (26000 και 49000 g/mol), με ακραίες υδροξυλομάδες που ακολουθεί βουλκανισμό συμπύκνωσης. Ως μέσο ενίσχυσης χρησιμοποιήθηκε οξείδιο του γραφενίου που παράχθηκε με τη χρήση της μεθόδου Hummer.

Σημαντική παράμετρο στο σχεδιασμό συνθέτων του GO αποτελεί η μέθοδος παρασκευής τους, η οποία επηρεάζει τη διασπορά του εγκλείσματος στη μήτρα και ως εκ τούτου είναι καθοριστική για τις τελικές ιδιότητες του υλικού. Αρχικά, η ανάμειξη της μήτρας και του μέσου ενίσχυσης πραγματοποιήθηκε με απ'ευθείας εφαρμογή υπερήχων στη μ'ζα του μείγματος. Με τη μέθοδο αυτή παρασκευάστηκαν σύνθετα υλικά με μήτρα PDMS χαμηλού μοριακού βάρους και περιεκτικότητα 0.1, 0.2 και 0.5 phr σε GO. Διαπιστώθηκε πως τα σύνθετα που προέκυψαν δεν είχαν ομοιογενή διασπορά καθώς έφεραν συσσωματώματα τα οποία ήταν ορατά δια γυμνού οφθαλμού. Έτσι, με σκοπό την επίτευξη καλύτερης διασποράς του εγκλείσματος στη μήτρα, επιλέχθηκε ως εναλλακτική μέθοδος ανάμειξης η χρήση διαλύματος του ελαστομερούς. Ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το τετραϋδροφουράνιο (THF). Πιο συγκεκριμένα, επιθυμητή ποσότητα μέσου ενίσχυσης αναμειγνύεται με διαλύτη και εφαρμόζονται υπέρηχοι ώστε να δημιουργηθεί αιώρημα. Στη συνέχεια, προστίθεται η PDMS και στο σύστημα εφαρμόζονται υπέρηχοι. Με τη μέθοδο αυτή παρασκευάστηκαν σύνθετα πολυσιλοξάνης χαμηλότερου μοριακού βάρους [GO/LMW PDMS (THF)] και υψηλότερου μοριακού

βάρους [GO/HMW PDMS (THF)]. Τέλος, τα σύνθετα αφήνονται περίπου για δύο ημέρες ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης. Παρασκευάστηκαν δοκίμια με περιεκτικότητα 0.1, 0.2, 0.5 και 1 phr σε GO. Αν και η μέθοδος αυτή είναι πιο χρονοβόρα σε σχέση με την πρώτη πλεονεκτεί, αφού διαπιστώθηκε πως τα σύνθετα που παρασκευάστηκαν με αυτή παρουσίαζαν βελτιωμένη διασπορά.

Η επίδραση του μέσου ενίσχυσης στην αντίδραση του βουλκανισμού αποτελεί επίσης μία βασική παράμετρο στο σχεδιασμό των σύνθετων υλικών ελαστομερική μήτρας, αφού καθορίζει τον τρόπο και το χρόνο μορφοποίησης, καθώς και τη δομή και κατ' επέκταση τις ιδιότητες των αντίστοιχων ενισχυμένων συστημάτων. Η μελέτη της αντίδρασης του βουλκανισμού εξετάστηκε με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και μέσω της ιξωδομετρίας Brookfield. Μέσω των πειραμάτων διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης με ημιτονοειδή ρυθμό θέρμανσης (ADSC) καταγράφηκε και ποσοτικοποιήθηκε η αντίδραση του βουλκανισμού της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης υψηλότερου μοριακού βάρους. Το ποσοστό ολοκλήρωσης του βουλκανισμού για το εξεταζόμενο σύστημα έφτασε σε χαμηλές τιμές στο χρόνο παρακολούθησης της αντίδρασης με την τεχνική ADSC, και δεν προχώρησε η περαιτέρω μελέτη του βουλκανισμού της PDMS με προθήκη GO. Με την ιξωδομετρία Brookfield καταγράφηκε η μεταβολή του ιξώδους σε συνάρτηση με τον χρόνο, για την μη-ενισχυμένη πολυσιλοξάνη χαμηλότερου και υψηλότερου μοριακού βάρους και των αντίστοιχων ενισχυμένων συστημάτων. Διαπιστώθηκε πως η μη-ενισχυμένη πολυσιλοξάνη παρουσιάζει αργό ρυθμό αύξησης του ιξώδους για τα πρώτα λεπτά εξέλιξης της αντίδρασης και στη συνέχεια το ιξώδες αυξάνεται ταχύτερα. Με την προσθήκη του μέσου ενίσχυσης το αρχικό ιξώδες παρουσιάζει αυξητική τάση με την αύξηση της περιεκτικότητας του GO. Επιπρόσθετα, η ενσωμάτωση του GO έχει ως αποτέλεσμα την ταχύτερη αύξηση του ιξώδους συναρτήσει του χρόνου για όλες τις περιεκτικότητες. Τέλος, με την πάροδο του χρόνου η αντίδραση του βουλκανισμού εξελίσσεται με διαφορετικό ρυθμό για κάθε συγκέντρωση. Η μεταβολή του ρυθμού βουλκανισμού με την προσθήκη του GO μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία δραστικών ομάδων (υδροξυλικών, εποξειδικών κ.λπ.) στην επιφάνεια του, οι οποίες ενδεχομένως αλληλεπιδρούν με τις ακραίες υδροξυλικές ομάδες της πολυσιλοξάνης και συμμετέχουν στο σχηματισμό πλέγματος μαζί με το μέσο διασταύρωσης.

Η δομή του GO στα σύνθετα εξετάστηκε μέσω του χαρακτηρισμού με περίθλαση ακτινών X (XRD). Τόσο στα σύνθετα που παρασκευάστηκαν με απευθείας ανάμιξη όσο και σε εκείνα που παρασκευάστηκαν με την τεχνική διαλύματος δεν εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή του GO, είτε λόγω επικάλυψης της με τη χαρακτηριστική κορυφή που παρουσιάζει η μήτρα, είτε λόγω αποφολίδωσης των φύλλων του GO. Στη συνέχεια, η δομή του μέσου ενίσχυσης στα σύνθετα εξετάστηκε με χρήση της φασματοσκοπίας Raman. Σε όλα τα δείγματα ήταν παρούσες οι χαρακτηριστικές ζώνες του GO και ο λόγος των εντάσεων του ήταν αυξημένος σε σχέση με αυτόν του καθαρού υλικού, δηλαδή το GO παρουσίαζε μεγαλύτερη αταξία όταν ενσωματώθηκε στη μήτρα. Για τα σύνθετα που παρασκευάστηκαν με τεχνική διαλύματος, η εξέταση της δομής τους ολοκληρώθηκε με τη διεξαγωγή ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Στα δείγματα παρατηρήθηκε η παρουσία μεγάλων και μικρών φύλλων, με μήκος μέχρι και 10μm. Στα σύνθετα GO/HMW PDMS (THF) εμφανίστηκαν ορισμένα κενά μεταξύ μήτρας και GO.

Μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) παρατηρήθηκε ότι οι θερμοκρασίες ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης, για τα σύνθετα που παρασκευάστηκαν χωρίς τη χρήση διαλύτη, μειώνονται, ενώ η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης παραμένει σταθερή, όπως και οι ενθαλπίες κρυστάλλωσης και τήξης. Για τα σύνθετα που παρασκευάστηκαν μέσω ανάμειξης με τεχνική διαλύματος, η  $T_g$  παρουσίασε μικρή μείωση, η  $T_c$  αυξήθηκε λίγο, ενώ η  $T_m$  παρέμεινε σταθερή. Τέλος, η ενθαλπία κρυστάλλωσης και η ενθαλπία τήξης παρουσίασαν αύξηση. Τα αποτελέσματα φανερώνουν ότι η διαφορετική μέθοδος παρασκευής έχει διαφορετική επίδραση στις θερμικές μεταπτώσεις του ελαστομερούς. Τέλος, για τα συστήματα GO/HMW PDMS (THF) παρατηρήθηκε μικρή αύξηση των τιμών  $T_c$  και  $T_m$ , ενώ η  $T_c$  και οι ενθαλπίες κρυστάλλωσης και τήξης παρέμειναν σταθερές.

Από τη θερμοβαρυσμετρική ανάλυση (TGA) διαπιστώθηκε ότι για όλα τα σύνθετα, ανεξάρτητα της μεθόδου παρασκευής και του μοριακού βάρους της πολυσιλοξάνης που χρησιμοποιήθηκε, η προσθήκη του GO είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμικής σταθερότητας του σύνθετου υλικού, γεγονός εμφανέστερο για τις υψηλότερες περιεκτικότητες σε μέσο ενίσχυσης. Η θερμική σταθερότητα των συνθέτων παρουσίασε μεγαλύτερη ενίσχυση στα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με χρήση διαλύτη.

Προκειμένου να μελετηθούν οι μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων της PDMS πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εφελκυσμού. Τα αποτελέσματα διαφοροποιούνται για τις δύο τεχνικές παρασκευής, αλλά και για τα διαφορετικά μοριακά βάρη που χρησιμοποιήθηκαν. Αρχικά, για τα σύνθετα GO/LMW PDMS παρουσιάστηκε μικρή βελτίωση στην αντοχή σε εφελκυσμό και στο μέτρο ελαστικότητας, ενώ δεν διαφοροποιήθηκε η παραμόρφωση στη θραύση. Για τα σύνθετα που παρασκευάστηκαν με την τεχνική διαλύματος, η αντοχή σε εφελκυσμό αυξήθηκε για τα σύνθετα GO/LMW PDMS (THF), ενώ για τα σύνθετα GO/HMW PDMS (THF) παρέμεινε σχετικά σταθερή, η παραμόρφωση στη θραύση αυξήθηκε σημαντικά για το πρώτο σύστημα και ελαφρώς για το δεύτερο, ενώ το μέτρο ελαστικότητας δεν μεταβλήθηκε για τα δύο εξεταζόμενα μοριακά βάρη.

Για να συσχετισθεί και να αξιολογηθεί η επίδραση του μέσου ενίσχυσης στην πυκνότητα του πλέγματος της PDMS πραγματοποιήθηκαν πειράματα διόγκωσης σε τολουένιο σε θερμοκρασία δωματίου. Για σύνθετα που προέκυψαν με απ' ευθείας ανάμειξη, η διόγκωση παρουσίασε μείωση με την αύξηση της περιεκτικότητας του μέσου ενίσχυσης και το μέσου αριθμού μοριακού βάρους των τμημάτων αλύσου μεταξύ των σταυροδεσμών ( $M_c$ ) μειώθηκε με την αύξηση του εγκλείσματος στη μήτρα, γεγονός που σημαίνει πως η πυκνότητα του πλέγματος αυξήθηκε, τα αποτελέσματα συμφωνούν για τον υπολογισμό του  $M_c$  μέσω του μέτρου ελαστικότητας. Για τα σύνθετα της τεχνικής διαλύματος προέκυψε πως η προσθήκη του εγκλείσματος στη μήτρα δεν επηρεάζει την απορρόφηση διαλύτη. Το  $M_c$  παρουσίασε μικρή αύξηση με την προσθήκη του GO, υπολογισμένο μέσω της διόγκωσης, και για τα δύο μοριακά βάρη πολυσιλοξάνης.

Τέλος, η μελέτη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων των συνθέτων έδειξε πως το GO δεν προσέδωσε αγωγιμότητα στο ελαστομερές.

Συνοψίζοντας, σε ότι αφορά τη μέθοδο παρασκευής των συνθέτων η τεχνική διαλύματος αν και απαιτεί περισσότερο χρόνο έχει ως αποτέλεσμα πιο ομοιογενή διασπορά του μέσου ενίσχυσης σε σχέση με την απ' ευθείας ανάμειξη με εφαρμογή υπερήχων. Η ενσωμάτωση του GO στην ελαστομερική μήτρα αυξάνει τον ρυθμό της αντίδρασης του βουλκανισμού, συμβάλει στην αύξηση της θερμικής σταθερότητας του υλικού, και βελτιώνει σε μικρό βαθμό της μηχανικές του ιδιότητες. Τέλος, προτείνεται η βελτιστοποίηση της μεθόδου παρασκευής των δοκιμίων, ενδεχομένως με την ανάκτηση του χρησιμοποιούμενου διαλύτη, η ταυτοποίηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δραστικών ομάδων που περιέχονται στο GO και των ακραίων ομάδων της PDMS με χρήση της μεθόδου FT-IR, αλλά και η μελέτη της βιοσυμβατότητας των συστημάτων GO/PDMS μέσω κυτταροκαλλιεργειών καθώς και μελέτη της αντιμικροβιακής τους δράσης, θα μπορούσε να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για τη χρήση τους ως βιοϋλικά σε διάφορες βιοϊατρικές εφαρμογές

## Abstract

Silicones are a class of polymer, widely used in lots of fields owing to their unique properties. The most significant medical applications of silicones are implants in plastic surgery, carriers in drug delivery systems and components in medical equipment. In addition, silicones are widely used in analytical chemistry as stationary phase in gas liquid chromatography, in the soft-lithography techniques, as elastomeric stamp or mold, and in aircraft construction. This type of elastomer exhibits high thermal and oxidative stability over a vast temperature range while maintains its elasticity and flexibility at very low temperatures. However, silicone itself is mechanically weak in the absence of reinforcing fillers. Graphene and graphene derivatives have gained broad interest in research as reinforcement, because of their unique physiochemical properties. Although graphene has a wide range of novel properties, it also has tough barriers that need to be overcome. One of the alternatives that came up to solve these issues was to look up for materials that share similarities with graphite and graphene, such as graphene oxide (GO). GO has unique intrinsic physical as well as chemical properties. Some of the chemical properties include large surface area, functionality due to oxygen, better conductivity and good biocompatibility.

In the present study, GO/PDMS composites were prepared in order to upgrade the thermomechanical properties of the matrix. Hydroxyl terminated poly(dimethylsiloxane) (PDMS), following condensation reaction, was used as matrix. For comparison, two different molecular weights were used (26000 και 49000 g/mol). GO, used as reinforcement, was prepared by the Hummer's method.

It is well known that efficient dispersion of particles in polymer matrix has apparent influence on the properties of composites. Two different and typical processing approaches were applied to fabricate the composites. Initially, a pre-weighed amount of GO was directly mixed with 60g of PDMS under sonication. Composites of 0, 0.1, 0.2 and 0.5 phr GO were fabricated with the lower molecular weight PDMS (GO/PDMS). In order to obtain homogeneous mixtures, solution blending was followed. for their preparation. GO was first dispersed in THF under sonication and then PDMS was added in the above blend under sonication. The solvent was evaporated at room temperature for two days. Finally, the appropriate amounts of catalyst and inhibitor were added in the mixture. Composites of 0, 0.1, 0.2, 0.5 and 1 phr GO were fabricated with both low molecular weight [GO/LMW PDMS (THF)] and high molecular weight [GO/HMW PDMS (THF)]. Although, this mixing method can be complicated and time consuming, it results in a better dispersion of the GO.

The effect of incorporation of GO on the curing reaction of the condensation PDMS was studied by differential scanning calorimetry (DSC) and Brookfield viscometer. First, the vulcanization reaction of neat high molecular weight PDMS was recorded through DSC experiments using sinusoidal heating rate. It was observed that the reaction rate of the examined system was slow and no major results came up with this approach. As an alternative, the vulcanization reaction of both low and high molecular PDMS and their composites was then investigated by a Brookfield viscometer. The time variation of viscosity was recorded. It was observed that the incorporation of GO in the matrix leads

to higher initial viscosity, gradually increased with increasing GO loading for both matrixes. Furthermore, the reaction rate varies for different GO content. These results can be attributed to the fact that the functional groups of GO may interact with hydroxyl containing groups of PDMS resulting in the enhancement of crosslinking.

An extensive study of thermomechanical properties was performed, in order to determine the correlation between structure and properties of the prepared composites.

XRD technique was used to assess the exfoliation degree of GO in the composites. For the direct mixing, the characteristic GO peak slightly shifted to lower frequencies, which indicates the intercalation of the matrix among the GO sheets. The absence of the characteristic GO peak in the XRD patterns of composites prepared by the solution blending, demonstrates that the GO sheets are well exfoliated. For further investigation into the ordered/disordered crystal structure of GO, Raman spectroscopy was used. The characteristic D and G bands were detected for all composites. The intensity ratio  $I_D/I_G$  increased compared to neat GO, which reflects an increase of the amount of disorder. The surface morphology of the solution mixed composites was examined with SEM. GO sheets had multiple sizes, with a width of 10  $\mu\text{m}$  or less. For GO/HMW PDMS (THF) composites, some obvious gaps between the GO sheets and the matrix were seen.

The effect of the incorporation of GO on the melting behavior of PDMS was also investigated by DSC. For the direct mixed composites, it was observed that the crystallization ( $T_c$ ) and the melting ( $T_m$ ) point increased, whereas the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the neat LMW PDMS and GO/LMW PDMS was similar. Crystallization enthalpy and enthalpy of fusion did not show any changes. For solution blending, the  $T_g$  slightly decreased, the  $T_c$  increased slightly and the  $T_m$  remained stable, for both molecular weights. Crystallization enthalpy and enthalpy of fusion increased. It is clear that different mixing procedures have different effect on the thermal properties of the composites.

TGA was then conducted to further investigate the thermal stability of the composites. All composites displayed increased thermal stability, regardless of the mixing method. It was observed that the thermal stability of the composites was enhanced gradually with the increase of the incorporated amount of GO. The increase was more obvious for composites prepared by solution blending.

The mechanical properties of neat PDMS and composites are characterized by their tensile strength, modulus and elongation at break. The results varied for the three different systems. For GO/PDMS composites both, tensile strength and modulus are slightly enhanced, but the elongation at break had no obvious difference compared with the blank sample and the composites. For the GO/LMW PDMS (THF) composites the tensile strength was increased, whereas for the GO/HMW PDMS (THF) composites remain stable. The elongation at break significantly increased for GO/LMW PDMS (THF) composites and slightly increased for the GO/HMW PDMS(THF) composites. No difference was observed in the values of modulus for both GO/LMW PDMS (THF) and GO/HMW PDMS(THF) composites.

After investigating the effect of GO incorporation on the mechanical properties of the composites, the degree of crosslinking of the three composite systems was investigated by swelling test, by immersion in toluene, at room temperature. For GO/PDMS composites, the swelling ratio decreased with the increase of the GO loading. The average molecular weight between cross-links ( $M_c$ ) also decreased, which indicates that crosslinking density increased with the incorporation of GO. For solution blended composites, the swelling ratio was almost independent of the GO loading. The  $M_c$  increased slightly for both molecular weights.

Finally, for both methods of mixing, GO does not contribute to some improvement in dielectric properties of the matrix.

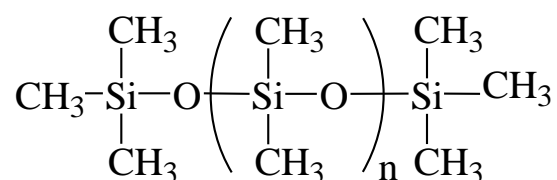
To sum up, despite the fact that solution blending requires more time than direct mixing, better dispersion of GO is accomplished. Furthermore, the results demonstrated that GO could increase both the thermal properties and the vulcanization rate of the PDMS composites, and improve the mechanical properties. In conclusion, the above hybrid system seems a promising base for interesting applications to several scientific fields, provided that further extensive study will follow to ensure successful design.



# 1 Ελαστομερή πολυσιλοξάνης

## 1.1 Εισαγωγή

Με τον όρο σιλικόνες προσδιορίζεται η γενική κατηγορία συνθετικών πολυμερών των οποίων ο σκελετός αποτελείται από επαναλαμβανόμενα εναλλασσόμενα άτομα πυριτίου και οξυγόνου. Κάθε άτομο πυριτίου μπορεί να δημιουργήσει δεσμούς με μία ή περισσότερες οργανικές ομάδες, συνήθως μεθύλια ή φαινύλια [1]. Η πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (PDMS) θεωρείται ο πιο διαδεδομένος τύπος σιλικονών στη βιομηχανία. Οι πολυσιλοξάνες κατηγοριοποιούνται βάσει του ιξώδους τους, δηλαδή του μήκους της κύριας αλυσίδας, και το είδος των δραστικών ακραίων ομάδων που φέρουν (μεθύλια, υδροξύλια, βυνιλικές ομάδες ή άτομα υδρογόνου).



Εικόνα 1.1. Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη.

Οι μοναδικές ιδιότητες των σιλικονών οφείλονται στη ταυτόχρονη παρουσία οργανικών χαρακτηριστικών ομάδων σε έναν ανόργανο σκελετό. Η παρουσία των υποκαταστατών που ενώνονται με την κύρια αλυσίδα έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία ασθενών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των αλύσων, γεγονός απαραίτητο ώστε οι μακροαλυσίδες να μπορούν να κινηθούν, ανεξάρτητα από τη δημιουργία σταυροδεσμών. Ειδικά στην περίπτωση της PDMS, οι κύριες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων είναι δυνάμεις London (δυνάμεις διασποράς) που οφείλονται στην παρουσία των μεθυλίων [2].

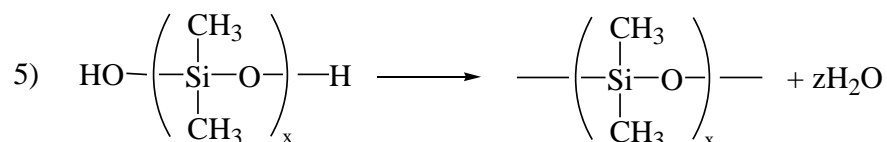
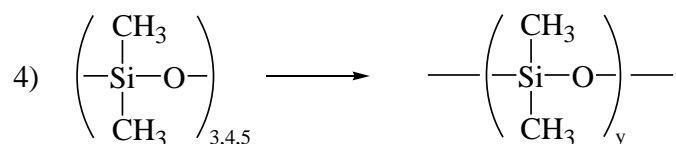
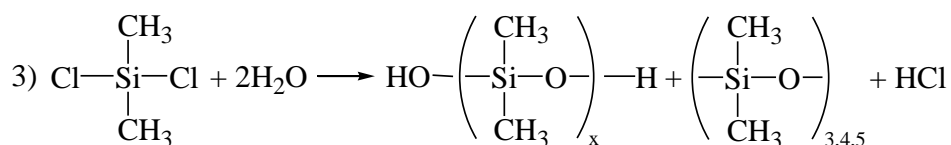
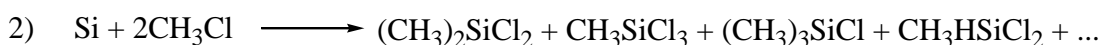
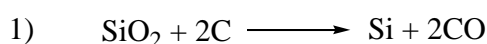
### Ιστορική αναδρομή

Ο Kipping θεωρείται πατέρας της οργανοσιλικονούχας χημείας. Σε αυτό οφείλουν μάλιστα οι πολυσιλοξάνες το όνομά τους, επηρεασμένος από τις ομοιότητες που παρουσιάζουν με τις κετόνες, αφού στις περισσότερες περιπτώσεις, κάθε άτομο πυριτίου συνδέεται με ένα άτομο οξυγόνου και δύο μεθυλομάδες. Από το 1901-1930 χρησιμοποιούσε αντιδραστήρια Grignard και την υδρόλυση χλωροσιλανών με σκοπό την παραγωγή μακρομορίων [3]. Το 1940 ο Αμερικάνος χημικός Rochow για λογαριασμό της General Electric Company εφηύρε μία άμεση διεργασία παραγωγής σιλικόνης, με αντίδραση μεταξύ silicon και μεθυλοχλωρίδιο καταλυόμενη από χαλκό, η οποία παραμένει η βάση των μεθόδων πολυμερισμού μέχρι και σήμερα. Ταυτόχρονα ερευνητές στην εταιρεία Corning Glass μελετούσαν την παραγωγή σιλικονών και το 1943 οι εταιρείες Corning Glass και Dow Chemical Company συγχωνεύτηκαν με την επωνυμία Dow Corning Corporation η οποία παρασκεύασε και ανέπτυξε τις οργανοσιλικονούχες ενώσεις [4]. Το 1946 η General Electric Company άρχισε την παραγωγή πολυμερών

σιλικόνης, ενώ η Union Carbide το 1956. Στη Μ. Βρετανία η πρώτη μαζική παραγωγή σιλικόνης έγινε το 1954 και στηριζόταν σε δίπλωμα ευρεσιτεχνίας της Dow Corning. Η παγκόσμια αγορά σιλικόνης εκτιμάται ότι ανελκόμενα πάνω από 1.65 εκατομμύρια τόνους το 2014. Αναμένεται να ξεπεράσει τους 2.5 εκατομμύρια τόνους μέχρι το 2023[5].

## 1.2 Σύνθεση

Τα βασικά βήματα στη σύνθεση των πολυμερών σιλικόνης είναι η μετατροπή του διοξειδίου του πυριτίου σε πυρίτιο, η σύνθεση των χλωροσιλανών, η υδρόλυση τους, ο πολυμερισμός και πολυσυμπύκνωση.



Τα γραμμικά και κυκλικά ολιγομερή τα οποία προέρχονται από την υδρόλυση των διμεθυλοδιχλωροσιλανών έχουν μικρό μήκος αλυσίδας. Τα κυκλικά μόρια πρέπει να πολυμεριστούν και τα γραμμικά να συμπυκνωθούν, ώστε να προκύψουν μακρομόρια.

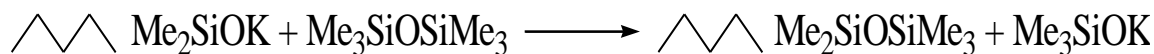
Στις κυκλοσιλοξάνες προηγείται διάνοιξη του δακτυλίου και στη συνέχεια λαμβάνει χώρα ο πολυμερισμός, έτσι σχηματίζονται μακριές, γραμμικές αλυσίδες. Το μήκος της πολυμερικής αλυσίδας εξαρτάται από την παρουσία και τη συγκέντρωση των ουσιών εκείνων οι οποίες είναι ικανές να δώσουν τελικά άκρα. Για παράδειγμα, στον πολυμερισμό του κυκλικού τετραμερούς οκταμεθυλοκυκλοτετρασιλοξάνης που καταλύεται από KOH, το μέσο μήκος των πολυμερικών αλυσίδων εξαρτάται από την συγκέντρωση του KOH [6].




Το τελικό προϊόν που απομονώνεται μετά την εξουδετέρωση και την απομάκρυνση των παραμενόντων κυκλικών ολιγομερών είναι ένα σταθερό πολυμερές με υδροξύλια για τελικά άκρα, HO(Me<sub>2</sub>SiO)<sub>4</sub>H. Η απομάκρυνση των καταλυτών (εξουδετέρωση) είναι απαραίτητη, καθώς οι περισσότεροι καταλύτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται στην προετοιμασία των σιλικονών καταλύουν, επίσης, τον αποπολυμερισμό παρουσία ιχθών

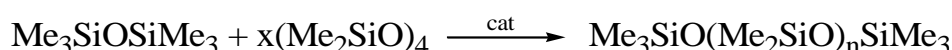
υγρασίας. Υπάρχουν, όμως, καταλύτες οι οποίοι αποσυντίθενται ή εξατμίζονται με υπερθέρμανση πάνω από τη βέλτιστη θερμοκρασία πολυμερισμού.

Η αντίδρασή μπορεί, ακόμα, να πραγματοποιηθεί παρουσία του  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$  [6].



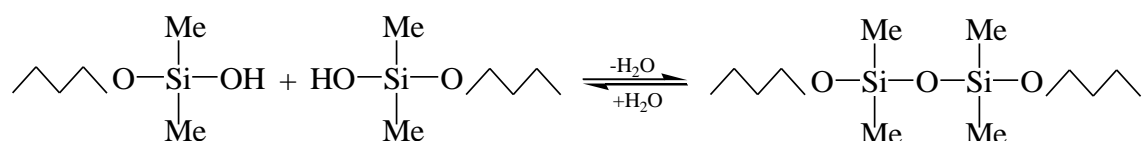
όπου το σύμβολο  αναπαριστά την κύρια αλυσίδα.

Τα κυκλικά oligομερή πολυμερίζονται πρώτα σε πολύ μακριές, ιξώδεις αλυσίδες, οι οποίες μειώνονται σε μήκος με την προσθήκη των τελικών άκρων που προέρχονται από τον αναστολέα, ο οποίος αντιδρά με μικρότερο ρυθμό. Η αντίδραση αυτή περιγράφεται ως εξής:

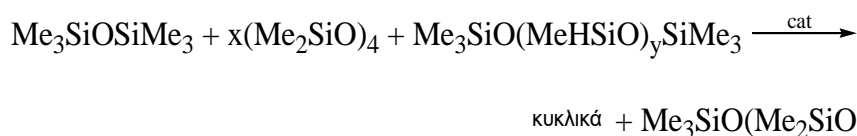


Το μέσο μοριακό βάρος του πολυμερούς το οποίο συντίθεται καθορίζεται από την αναλογία του  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2$   $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ .

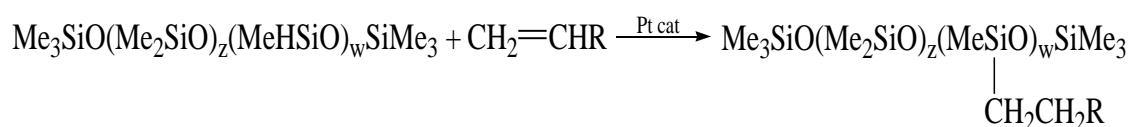
Τα γραμμικά oligομερή μπορούν να συνδυαστούν, όταν καταλύονται από οξέα ή βάσεις, για να σχηματιστούν μακριές αλυσίδες συμπύκνωσης των άκρων σιλανόλης [7, 8]



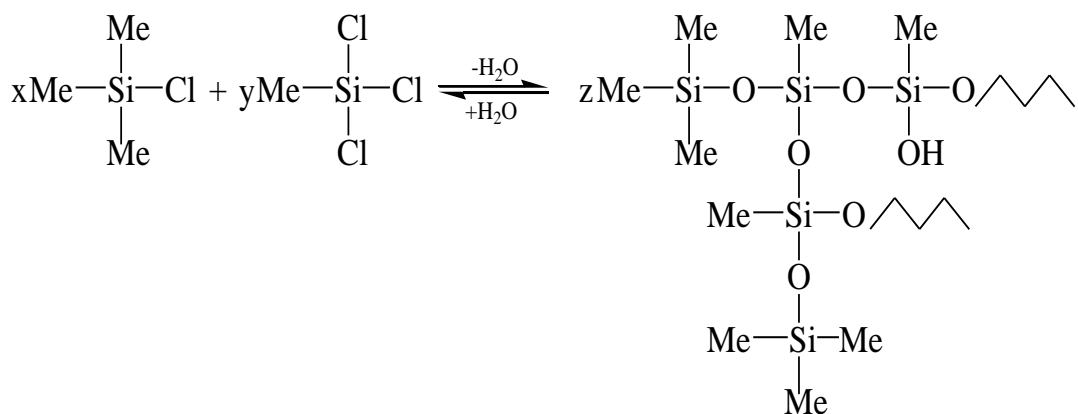
Τα γραμμικά oligομερή ή τα υπάρχοντα πολυμερή μπορούν μεταπίπτοντας σε κατάσταση ισορροπίας οδηγούνται στη δημιουργία πολυδιμεθυλ-μεθυλυδρογονοσιλοξάνης [6].



Επιπλέον λειτουργικές ομάδες μπορούν να προσαρτηθούν στις μακροαλυσίδες του πολυμερούς με μία αντίδραση προσθήκης, όπως αυτή που παρουσιάζεται στη συνέχεια:



Διακλαδωμένα πολυμερή μπορούν να προετοιμαστούν εάν κατά την υδρόλυση προστεθεί μία σεβαστή ποσότητα μονάδων  $\text{CH}_3\text{SiO}$  ή  $\text{SiO}_4$ . Για παράδειγμα, η υδρόλυση της μεθυλοτριγλωροσιλάνης παρουσία της τριμεθυλογλωροσιλάνης οδηγεί σε ένα διακλαδωμένο πολυμερές όπως φαίνεται παρακάτω [6]:

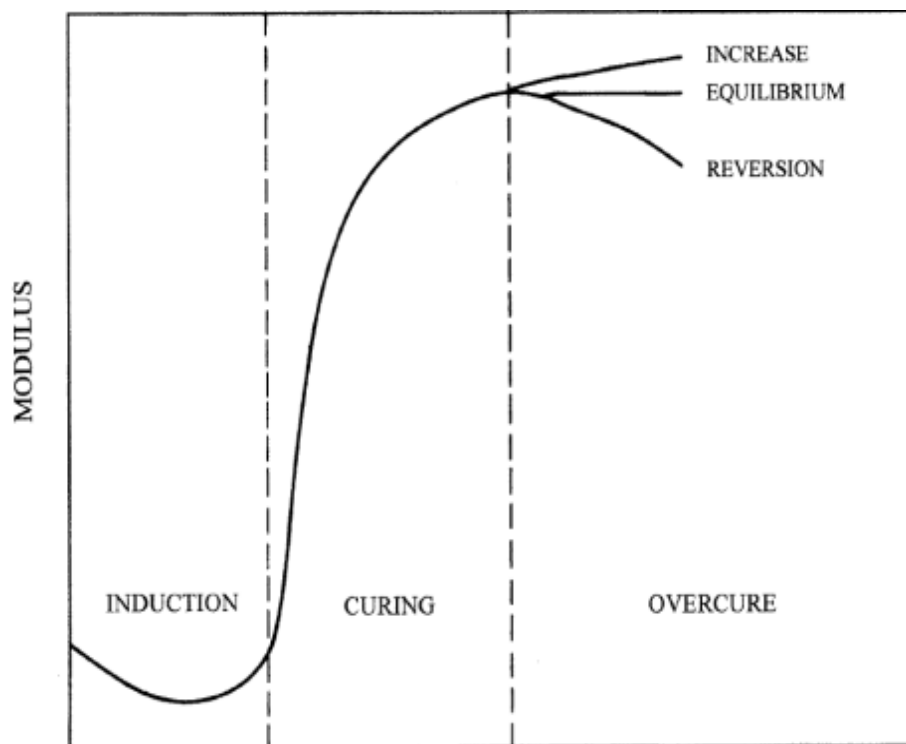


Το μέσο μοριακό βάρος εξαρτάται από το πλήθος των μονάδων  $\text{Me}_3\text{SiO}$ , οι οποίες προέρχονται από τη τριμεθυλχλωροσιλάνη.

### 1.3 Βουλκανισμός πολυσιλοξάνης

Βουλκανισμός καλείται η αντίδραση κατά την οποία τα μακρομόρια του πολυμερούς συνδέονται μεταξύ τους με σταυροδεσμούς, οι οποίοι οδηγούν στη ανάπτυξη τρισδιάστατου δικτύου. Η αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί με θείο και με ενώσεις του θείου, όπως σουλφίδια αλκυλοφαινολών, ή μέσω ελευθέρων ριζών με χρήση υπεροξειδίων [9].

Ο βουλκανισμός είναι μία πολύπλοκη διαδικασία, η οποία είναι κρίσιμη για τις τελικές ιδιότητες του υλικού [10]. Πρόκειται για μία εξώθερμη, αναντίστρεπτη, χημική αντίδραση, η οποία έχει ως τελικό προϊόν υλικό αποτελούμενο από τρισδιάστατο πλέγμα με βελτιωμένες ιδιότητες [11]. Η τυπική καμπύλη του βουλκανισμού ενός ελαστομερούς παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 1.1, όπου διακρίνονται τρεις περιοχές. Η πρώτη περιοχή είναι η περίοδος της ομογενοποίησης [12]. Η δεύτερη περιοχή οφείλεται στην αντίδραση βουλκανισμού, κατά την οποία δημιουργούνται σταυροδεσμοί μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων, που οδηγούν στο σχηματισμό πλέγματος [12, 13]. Στο τελευταίο τμήμα, το πλέγμα ισορροπεί. Στην περιοχή αυτή, ενδέχεται να παρατηρηθεί ελάττωση ή αύξηση του μέτρου ελαστικότητας, ανάλογα με τη φύση της ένωσης [12]. Η αύξηση αποδίδεται στον περαιτέρω σχηματισμό σταυροδεσμών, η οποία όμως πραγματοποιείται, με μικρότερο ρυθμό, ενώ η μείωση στην αποδόμηση των σχηματισμένων γεφυρών [10].



**Διάγραμμα 1.1.Τυπική καμπύλη βουλκανισμού ελαστομερούς [12].**

Μέσω αυτής της αντίδρασης μεταπολυμερισμού σχηματίζονται χημικοί δεσμοί μεταξύ των γειτονικών πολυμερικών αλυσίδων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός τρισδιάστατου ελαστικού πλέγματος. Οι συνδέσεις αυτές ονομάζονται συνδέσεις διασταύρωσης και μπορούν να χαρακτηριστούν με βάση τον αριθμό των αλυσίδων που συμβάλλουν σε αυτές. Ο αριθμός των συνδέσεων διασταύρωσης είναι αυτός που καθορίζει και την πυκνότητα του πλέγματος. Οι συνδέσεις διασταύρωσης είναι τυχαίας κατανομημένες στο χώρο [13, 14].

Πρακτικά μόνο δύο είδη συνδέσεων παρουσιάζουν ενδιαφέρον:

- Οι τριπλές συνδέσεις, όπου σε κάθε σύνδεση μετέχουν τρία τμήματα αλυσίδας
- Οι τετραπλές συνδέσεις, όπου σε κάθε σύνδεση μετέχουν τέσσερα τμήματα αλυσίδας (εδώ η αλυσίδα ορίζεται σαν το τμήμα του μορίου που βρίσκεται ανάμεσα σε δύο συνδέσεις διασταύρωσης) [13].

Ο πρώτος τύπος πλεγμάτων ονομάζεται μερικές φορές και πλέγμα με ακραίες συνδέσεις και ο δεύτερος πλέγμα με σταυροδεσμούς. Οι διασταυρωμένες δομές μπορούν να παραχθούν με δύο τρόπους:

- Με την ένωση μεγάλων γραμμικών μορίων του πολυμερούς, δημιουργώντας δομή πλέγματος
- Με τη δημιουργία πολυδραστικών μορίων μικρού μοριακού βάρους, που έχουν τη δυνατότητα να δώσουν διακλαδωμένες δομές υψηλότερου μοριακού βάρους και τελικά, διασταυρωμένες δομές [15].

Όλα τα πλέγματα παρουσιάζουν ελεύθερα άκρα, ο αριθμός και η σημασία τους εξαρτάται από το είδος του μηχανισμού με τον οποίο δημιουργήθηκε το πλέγμα. Γενικά, ένα end-linked πλέγμα έχει ένα ελεύθερο άκρο ανά κύρια αλυσίδα και το διασταυρωμένα πλέγμα δύο.

Για την παρασκευή των πλεγμάτων χρησιμοποιούνται δύο μέθοδοι. Η πρώτη περιλαμβάνει πολυμερισμό μονομερούς και η δεύτερη το σχηματισμό συνδέσεων διασταύρωσης με ομοιοπολικό δεσμό μεταξύ γραμμικών μορίων [16]. Αναλυτικότερα, η πρώτη μέθοδος απαιτεί τη χρησιμοποίηση ειδικών μονομερών με δραστηριότητα μεγαλύτερη του δύο και ακολουθεί πορείες τόσο αλυσωτού όσο και σταδιακού πολυμερισμού. Στην περίπτωση του σταδιακού πολυμερισμού η μέθοδος απαιτεί τη χρήση δραστικών και πολυδραστικών μέσων ή μόνο πολυδραστικών μέσων. Η δεύτερη μέθοδος απαιτεί τη χρήση προκατασκευασμένων γραμμικών ή διακλαδωμένων μορίων, τα οποία είναι δυνατόν να περιέχουν δραστικές ομάδες ή διπλούς δεσμούς που να μπορούν να λάβουν μέρος στην αντίδραση ή να μην περιέχουν δραστικές ομάδες ή διπλούς δεσμούς. Τυπικό παράδειγμα στην πρώτη περίπτωση είναι οι αντιδράσεις βουλκανισμού και θερμοσκλήρυνσης και στη δεύτερη η αντίδραση μεταπολυμερισμού οδεύει με ενεργά κέντρα που δημιουργούνται επί των αλύσων. Τα ενεργά αυτά κέντρα αποτελούν και τα σημεία στα οποία αναπτύσσονται οι συνδέσεις διασταύρωσης.

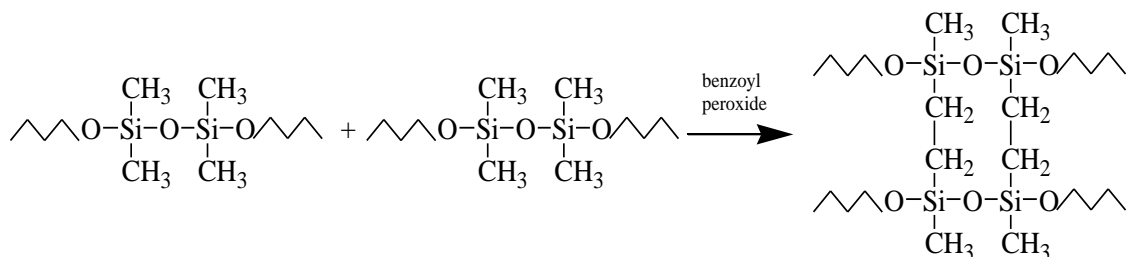
Οι συνηθέστερες μέθοδοι δημιουργίας ενεργών κέντρων είναι:

- Η οξείδωση και
- Η προσβολή από ιονίζουσα ακτινοβολία.

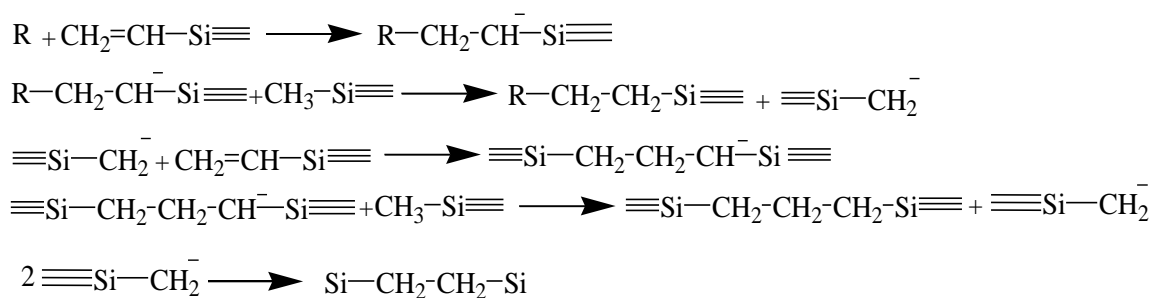
Στην οξείδωση ακολουθείται μηχανισμός ελευθέρων ριζών και στην προσβολή από ιονίζουσα ακτινοβολία χρησιμοποιούνται ακτίνες α, γ και Χ. Με την επίδραση της ιονίζουσας ακτινοβολίας δημιουργούνται στις αλυσίδες ενεργά κέντρα, τα οποία οδηγούν με τη σειρά τους στο σχηματισμό συνδέσεων διασταύρωσης. Όπως και στην περίπτωση της οξείδωσης, η πορεία εξηγείται με μηχανισμό ελευθέρων ριζών [13, 16].

Ο βουλκανισμός των σιλικονών πραγματοποιείται με τους εξής τρόπους [6, 16]:

**Μηχανισμός διασταύρωσης μέσω ελευθέρων ριζών με χρήση υπεροξειδίων σε γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες με μη δραστικά τελικά άκρα, σε υψηλές θερμοκρασίες.** Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία αιθυλενικών γεφυρών μεταξύ των αλυσίδων λόγω της ένωσης των ριζών SiCH<sub>2</sub>. Εάν υπάρχουν βυνιλικές ομάδες, ο σχηματισμός σταυροδεσμών μπορεί να επιτευχθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ή με λιγότερο δραστικά υπεροξείδια [6, 16].

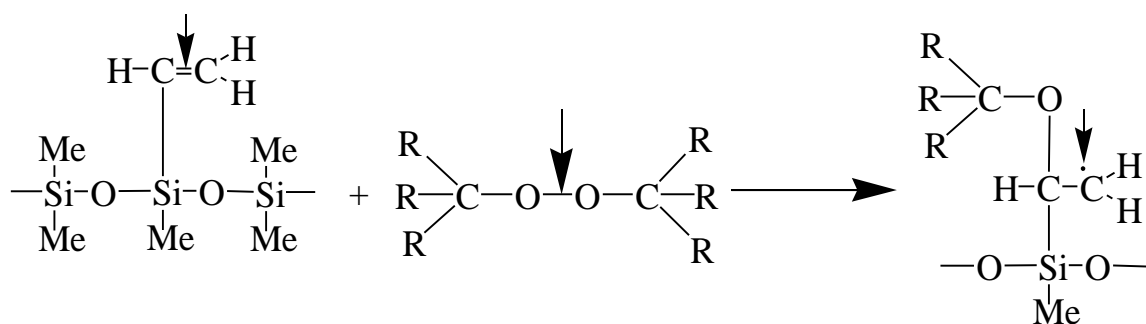


Η πορεία του μηχανισμού διασταύρωσης μέσω ελευθέρων ριζών σε πολυμερικές αλυσίδες με δραστικά άκρα παρουσιάζεται αναλυτικά στο παρακάτω σχήμα:



όπου το  $\equiv$  αναπαριστά δύο μεθυλικές ομάδες και την υπόλοιπη πολυμερική αλυσίδα [6].

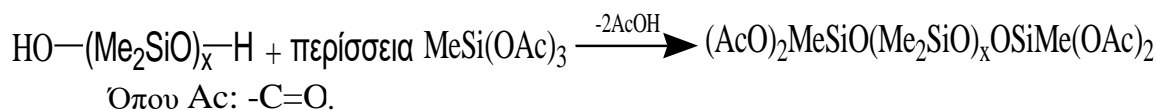
Τα ελαστομερή σιλικόνης που ακολουθούν το μηχανισμό αυτό, σχηματίζονται από γραμμικά πολυμερή με μοριακό βάρος 400,000-600,000 g mol<sup>-1</sup>, τα οποία περιέχουν κατά μέσο όρο 6,000 σιλόξυ-ομάδες. Ο βουλκανισμός τους λαμβάνει χώρα χρησιμοποιώντας ένα από τα δύο είδη καταλυτών: αρόϋλ-υπεροξειδίο ή αλκυλοϋπεροξειδίο. Το πρώτο είδος καταλυτών επιτρέπει υψηλούς ρυθμούς αντίδρασης και χρησιμοποιείται όταν ο βουλκανισμός δεν συνοδεύεται από αύξηση της πίεσης. Το δεύτερο είδος χρησιμοποιείται μόνο όταν ο βουλκανισμός πραγματοποιείται υπό πίεση. Η αντίδραση αρχίζει στο σημείο του διπλού δεσμού της δραστικής ομάδας του πολυμερούς. Ο διπλός δεσμός ανοίγει και η δραστική ομάδα αντιδρά με την ελεύθερη ρίζα οξυγόνου η οποία έχει παραταχθεί από το υπεροξειδίο, κατά το πρώτο στάδιο της αντίδρασης. Ο βουλκανισμός επιτυγχάνεται όταν η ελεύθερη ρίζα του πολυμερούς αντιδράσει με αντίστοιχη σε άλλη πολυμερική αλυσίδα και σχηματίσει γέφυρα [11].



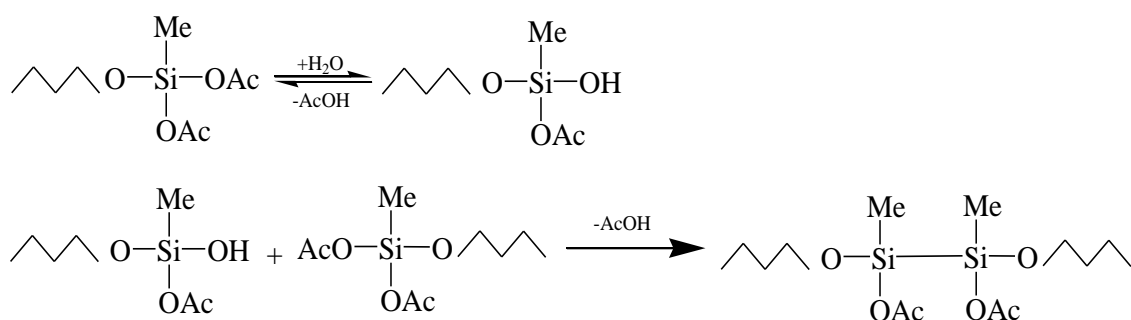
Ο μηχανισμός αυτός εφαρμόζεται για υψηλής συνοχής ελαστομερή σιλικόνης. Όπως αυτά που χρησιμοποιούνται σε εκβολή ή έγχυση. Το υπεροξειδίο προστίθεται πριν την κατεργασία. Κατά τη διάρκεια του βουλκανισμού, απαιτούνται κάποιες προφυλάξεις προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός κενού από τα πτητικά κατάλοιπα του υπεροξειδίου. Αυτά θα πρέπει να απομακρυνθούν καθώς καταλύουν τον αποπολυμερισμό σε υψηλές θερμοκρασίες [6].

**Μηχανισμός διασταύρωσης με συμπύκνωση σε γραμμικές ή ελαφρώς διακλαδωμένες πολυμερικές αλυσίδες με δραστικές ακραίες ομάδες, όπως οι**

**σιλανόλες [6].** Μία πολυδιμέθυλο-λοσιλοξάνη με ακραίες ομάδες υδροξυλίων αντιδρά με μεγάλη περίσσεια μεθυλ-τριακετοξυλοσιλάνης:



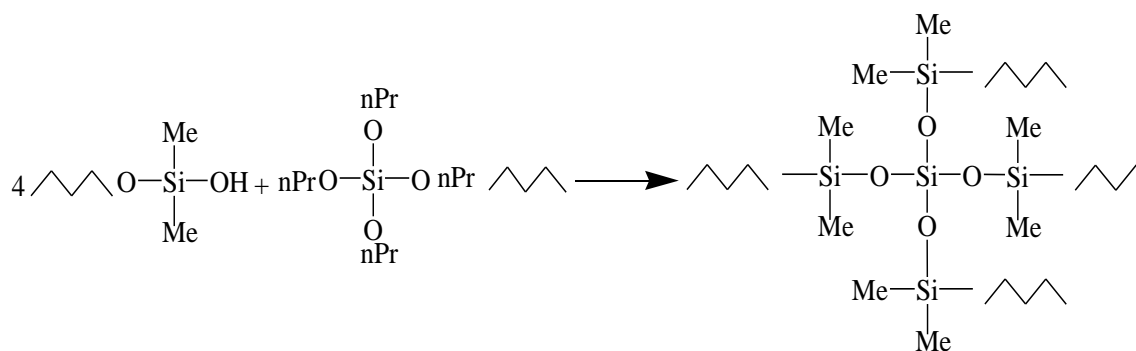
Εξαιτίας της μεγάλης περίσσειας που χρησιμοποιείται, η πιθανότητα να αντιδράσουν δύο διαφορετικές αλυσίδες με το ίδιο μόριο σιλάνης ελαχιστοποιείται. Ως εκ τούτου, όλες οι αλυσίδες έχουν ως τελικά άκρα δύο ακετόξυ λειτουργικές ομάδες. Το προϊόν της αντίδρασης παραμένει σε υγρή κατάσταση. Οι ακετοξυομάδες υδρολύονται από την περιβάλλουσα υγρασία προς σχηματισμό σιλανόλης, η οποία επιτρέπει να λάβει χώρα περαιτέρω συμπύκνωση.



Με αυτόν τον τρόπο, λοιπόν, δύο αλυσίδες έχουν συνδεθεί και η αντίδραση θα εξελιχθεί περαιτέρω από τις εναπομένουσες ακετοξυομάδες. Συνήθως, χρησιμοποιείται οργανομεταλλικός κασσίτερος ως καταλύτης. Ο μηχανισμός απαιτεί υγρασία, η οποία διαχέεται εντός του υλικού. Ο βουλκανισμός πραγματοποιείται από την εξωτερική επιφάνεια προς το εσωτερικό. Τα συστατικά αυτά καλούνται συστατικά σταθεροποίησης ενός συστατικού, βουλκανισμένα σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά στην πραγματικότητα απαιτούν υγρασία ως δεύτερο συστατικό. Οξικό οξύ απελευθερώνεται ως παραπροϊόν της αντίδρασης. Τα προβλήματα που προκαλεί το οξύ μπορούν να ξεπεραστούν χρησιμοποιώντας συστήματα βουλκανισμού που έχουν αναπτυχθεί αντικαθιστώντας την ακετοξυσιλάνη  $\text{RSi(OAc)}_3$  με οξυμοσιλάνη  $\text{RSi(ON=CR}^2\text{'})}_3$  ή με ακοξυσιλάνη  $\text{RSi(OR}^1\text{'})}_3$  [6].

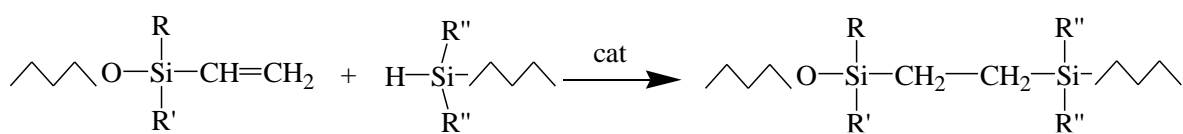
Ο βουλκανισμός με συμπύκνωση χρησιμοποιείται επίσης σε συστήματα δύο συστατικών όπου ο σχηματισμός σταυροδεσμών αρχίζει με ανάμειξη των δύο συστατικών, λόγω χάρη μεταξύ ενός πολυμερούς με τελικά τα άκρα υδροξύλια και μιας αλκοξυσιλάνης, όπως η τετρα-*n*-προποξυσιλάνης [6]:



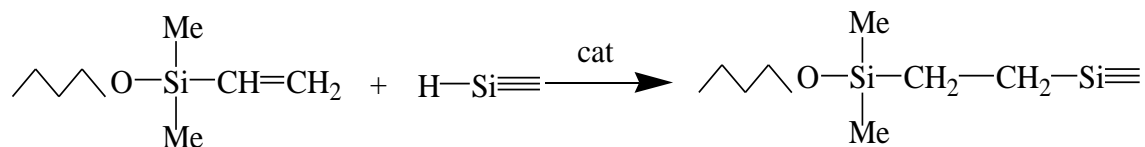


Στην περίπτωση αυτή δεν απαιτείται ατμοσφαιρική υγρασία. Συνήθως ένα οργανικό άλας κασσίτερου χρησιμοποιείται ως καταλύτης. Αλκοόλη απελευθερώνεται ως παραπροϊόν της αντίδρασης, οδηγώντας σε μία ελαφριά συρρίκνωση μετά το βουλκανισμό. Ο μηχανισμός αυτός εφαρμόζεται σε μήτρα σιλικόνης με βιοϊατρικές εφαρμογές [6].

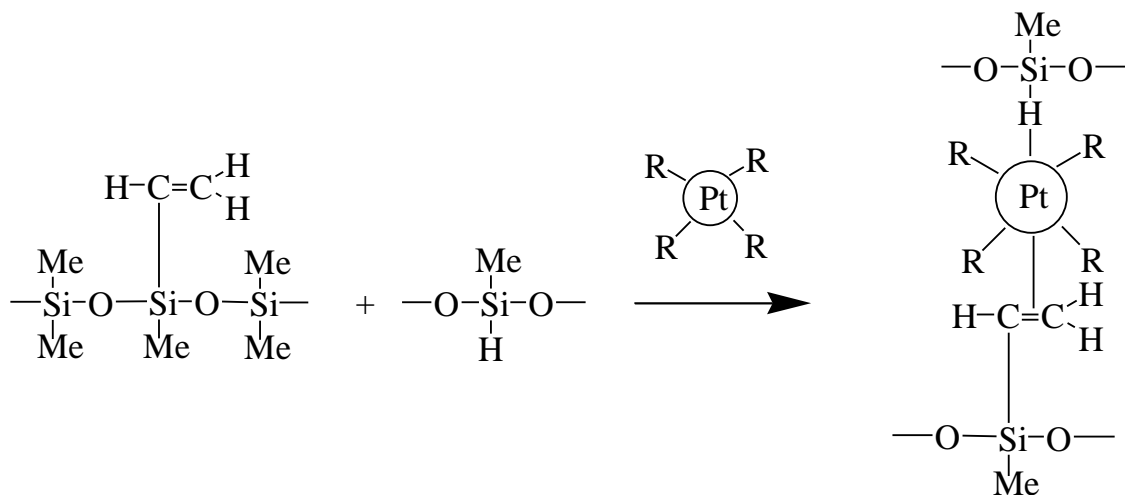
**Μηχανισμός διασταύρωσης πολυμερών τα οποία έχουν διαφορετικές δραστικές ομάδες, οι οποίες αντιδρούν η μία με την άλλη με ελεγχόμενο ρυθμό.** Ο ρυθμός του μηχανισμού αυτού είναι ιδιαίτερα ευαίσθητος στη θερμοκρασία. Ο βουλκανισμός στην περίπτωση αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά μπορεί να επιταχυνθεί με θέρμανση στους 100°C ή υψηλότερα και να ολοκληρωθεί μέσα σε μερικά λεπτά. Συνήθως, ως καταλύτης προτιμάται λευκόχρυσος [6, 17].



Στην περίπτωση που οι υποκαταστάτες R,R', R'' είναι μεθύλια, η παραπάνω αντίδραση γίνεται:



Τα ελαστομερή σιλικόνης που ακολουθούν το μηχανισμό αυτό έχουν μήκος αλυσίδας πολυδιμεθυλοσιλοξάνης μικρότερο κατά ένα παράγοντα περίπου ίσο με 6 σε σχέση με το μήκος των αλυσίδων πολυδιμεθυλοσιλοξάνης που ακολουθούν τον μηχανισμό ελευθέρων ριζών =. Το ιξώδες του πολυμερούς είναι μειωμένο κατά ένα παράγοντα περίπου ίσο με 1000. Ο βουλκανισμός των ελαστομερών αυτών καταλύεται όπως προαναφέρθηκε, από λευκόχρυσο. Ο διπλός δεσμός της δραστικής ομάδας του πολυμερούς αλληλεπιδρά με τον πυρήνα του λευκόχρυσου, που βρίσκεται σε κατάσταση συντονισμού. Ο διπλός δεσμός ενεργοποιείται, και η δραστική ομάδα διασταυρώνεται, με αποτέλεσμα το μετασχηματισμό του διπλού δεσμού σε απλό ανάμεσα στην πολυμερική αλυσίδα και σε ένα μόριο του μέσου διασταύρωσης, το οποίο περιέχει ομάδες Si-H. Τέλος, ο καταλύτης απελευθερώνεται και είναι πάλι διαθέσιμος [11].



Σε αυτήν την αντίδραση δεν υπάρχουν παραπροϊόντα. Ο Pt εύκολα συνδέεται με ενώσεις- δότες ηλεκτρονίων, όπως οι αμίνες ή οργανικές ενώσεις θείου και σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα, τα οποία αδρανοποιούν τον καταλύτη και αναστέλλουν τον βουλκανισμό [6].

### 1.3.1 Σιλικόνες βουλκανισμού σε θερμοκρασία δωματίου (Room temperature Vulcanized , RTV)

#### 1.3.1.1 Σιλικόνες βουλκανισμού με μηχανισμό συμπύκνωσης

Οι RTV σιλικόνες, μέσω της έκθεσής τους στον ατμοσφαιρικό αέρα, υφίστανται υδρόλυση και συμπύκνωση και έτσι βουλκανίζονται σε υψηλής αντοχής πολυμερή. Ο βαθμός βουλκανισμού εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την υγρασία του περιβάλλοντος [16]. Ο βουλκανισμός σε θερμοκρασία δωματίου πέρα του ότι δεν απαιτεί εξωτερική θέρμανση, οδηγεί σε μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα, καλύτερες ηλεκτρικές ιδιότητες και μικρότερη απορρόφηση νερού [18]. Ένα από τα μειονεκτήματα του είναι ο αργός ρυθμός που σε περιπτώσεις χαμηλής υγρασίας της ατμόσφαιρας μπορεί να φθάσει και τις επτά ημέρες, προκειμένου να επιτευχθούν οι βέλτιστες ιδιότητες. Ο ρυθμός βουλκανισμού μπορεί να γίνει μεγαλύτερος με αύξηση της θερμοκρασίας ή με χρήση συστήματος δύο συστατικών, όπου το ένα από τα δύο είναι το νερό.

Ο βουλκανισμός των RTV σιλικονών επιτυγχάνεται είτε με γρήγορη υδρόλυση ομάδων όπως οι ακετοξυ-ομάδες ή με προσθήκη καταλύτη. Στην πρώτη περίπτωση, ένα πολυδραστικό μέσο διασταύρωσης ακετοξυ-σιλανίου, όπως το μεθυλ-τριακετοξυσιλάνιο αντιδρά με μία πολυδιμεθυλοσιλοξάνη με ακραίες ομάδες σιλανόλης. Από την αντίδραση αυτή παράγεται το οξικό οξύ και σχηματίζεται ένα πολυμερές που περιέχει υδρολυτικά ασταθείς ακραίες ομάδες ακετοξυσιλανίου. Όταν εκτίθεται στον ατμοσφαιρικό αέρα, λόγω της υγρασίας το πολυμερές υδρολύεται περαιτέρω παράγοντας περισσότερο οξικό οξύ και σχηματίζοντας πολυμερές με ακραίες ομάδες υδροξυλίου. Στη συνέχεια, το ενδιάμεσο αυτό υφίσταται αντιδράσεις αυτοσυμπύκνωσης, οδηγώντας στη δημιουργία ελαστομερούς σιλικόνης. Οι αντιδράσεις βουλκανισμού των RTV με βάση τις μεθοξυομάδες είναι όμοιες με αυτές με βάση ακετοξυομάδες. Οι βασικές διαφορές είναι ότι τα μέσα διασταύρωσης των μεθοξυομάδων, όπως το μεθυλ-τριμεθοσιλάνιο δεν

αντιδρούν αυθόρμητα με ακραίες ομάδες σιλανόλης της PDMS και οι σιλκόνες με ακραίες ομάδες μεθοσιλανίου δεν αντιδρούν με την υγρασία της ατμόσφαιρας κάτω από συνθήκες ουδέτερου pH. Συνεπώς, είναι απαραίτητη η παρουσία καταλύτη [16].

Τα χαρακτηριστικά του βουλκανισμού συμπύκνωσης είναι:

- Η αντίδραση είναι ισοθερμοκρασιακή.
- Ως προϊόν συμπυκνώσεως σχηματίζεται πτητική αλκοόλη, αμίνη κλπ.
- Η εξάτμιση του παραπροϊόντος οδηγεί σε μείωση μάζας, που έχει ως αποτέλεσμα τη χημική συρρίκνωση του βουλκανισμένου ελαστομερούς σε ένα εύρος 0.2-2%(γραμμικά) ανάλογα με τη συγκέντρωση των ομάδων σιλανόλης.
- Στα περισσότερα συστήματα η αντίδραση βουλκανισμού επανέρχεται σε θερμοκρασίες άνω των 90° C αν δεν έχει ολοκληρωθεί.

### **1.3.1.2 Σιλκόνες βουλκανισμού με μηχανισμό προσθήκης**

Τα συστήματα αυτά αποτελούνται συνήθως από δύο συστατικά, τα οποία αντιδρούν μεταξύ τους σε θερμοκρασία δωματίου χωρίς το σχηματισμό παραπροϊόντων και χωρίς την ανάγκη εξωτερικών παραγόντων (όπως π.χ. υγρασία) και για τον λόγο αυτό πρέπει να διατηρούνται χωριστά. Τα περισσότερα συστήματα πολυσιλοξάνης προσθήκης βρίσκονται συνήθως σε αναλογίες 1:1, 9:1 ή 100:1, ανάλογα με τον εμπορικό τύπο του προϊόντος. Συνήθως η αντίδραση λαμβάνει χώρα άμεσα μετά από ανάμειξη των δύο συστατικών και ο βουλκανισμός εξελίσσεται ταχύτατα. Κατά τον βουλκανισμό προσθήκης δεν παράγονται παραπροϊόντα συνεπώς δεν παρουσιάζεται το φαινόμενο συρρίκνωσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ευκολία στο χειρισμό και τον ακριβή έλεγχο των διαστάσεων του βουλκανισμένου προϊόντος. Τα υλικά αυτά χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανική παραγωγή όπου απαιτείται ακρίβεια στις διαστάσεις του υλικού. Βασικό μειονέκτημα των συστημάτων αυτών είναι η αναστολή του βουλκανισμού λόγω της απενεργοποίησης του καταλύτη μέσω δέσμευσης από ομάδες αμίνης, θειούχες ενώσεις κ.α.

### **1.3.2 Επίδραση της πυκνότητας πλέγματος στις ιδιότητες του ελαστομερούς**

Η πυκνότητα των συνδέσεων διασταύρωσης επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις μηχανικές ιδιότητες των ελαστομερών. Σε ένα γραμμικό πολυμερές με εύκαμπτες αλυσίδες που μετατρέπεται σε πλέγμα με μία πορεία συνεχούς ανάπτυξης διασταυρούμενων συνδέων παρατηρείται ότι οι μηχανικές ιδιότητες μεταβάλλονται και το υλικό υπακούει σε διαφορετικούς νόμους μηχανικής συμπεριφοράς [13]. Οι φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς εξαρτώνται από το βαθμό της διασταύρωσης, από το μοριακό βάρος και από την κανονικότητα του πλέγματος. Όσο αυξάνεται η πυκνότητα του πλέγματος μειώνεται η ελαστικότητά του και η διόγκωση του υλικού, ενώ αντίστοιχα αυξάνεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) και το πολυμερές γίνεται αρκετά δύσκαμπτο. Το γραμμικό πολυμερές μέχρι την ανάπτυξη διασταυρούμενων συνδέσεων που αντιστοιχούν στην ανάπτυξη πλέγματος, υπακούει στους νόμους της ιξωδοελαστικότητας. Η παρατεταμένη ανάπτυξη συνδέσεων διασταύρωσης μέχρι μετρίως πυκνά πλέγματα, αλλάζει τη μηχανική συμπεριφορά του υλικού, που υπακούει πλέον στους νόμους της ελαστικότητας ελαστομερούς. Η επιπλέον ανάπτυξη της πυκνότητας των συνδέσεων οδηγεί σε πολύ πυκνά πλέγματα. Οι ιδιότητες του ελαστομερούς καταστρέφονται και το

προϊόν υπακούει στο νόμο ελαστική συμπεριφοράς κατά Hooke [13]. Από τη διασταύρωση επηρεάζεται ο ειδικός όγκος των πολυμερών, καθώς και ο συντελεστής θερμικής διαστολής τους [19].

Οι διασταυρώσεις πλέγματος αυξάνουν ελάχιστα και τη θερμική αγωγιμότητα των πολυμερών. Η θερμότητα στα πολυμερή δεν μεταφέρεται με ηλεκτρόνια αλλά με φωτόνια. Η τιμή της θερμικής αγωγιμότητας των ελαστομερών και των άμορφων πολυμερών αυξάνει συναρτήσει της θερμοκρασίας, λαμβάνοντας μέγιστη τιμή κοντά στη  $T_g$  [20]. Το φαινόμενο δεν είναι έντονο, ακόμη και σε μεγάλο βαθμό διασταύρωσης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ροή θερμότητας γίνεται μεγαλύτερη κατά μήκος της αλυσίδας, όπου ο δεσμός είναι ομοιοπολικός και όχι σε κάθετες κατευθύνσεις στην κύρια αλυσίδα, όπου οι δεσμοί που επιδρούν είναι ασθενείς δυνάμεις Van der Waals. Με τις διασταυρώσεις αντικαθίστανται μερικές δυνάμεις με ομοιοπολικές. Σε πολυμερή που η αλυσίδα τους εμφανίζει ανισοτροπία, οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων της αλυσίδας του μακρομορίου είναι σχεδόν πάντα ομοιοπολικοί και οι διαμοριακοί που είναι κάθετοι στις αλυσίδες είναι δευτερεύοντες δεσμοί (δυνάμεις Van der Waals και αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου). Κατά τη θερμική διαστολή των κρυστάλλων του πολυμερούς, αλυσίδες μακρομορίων συστέλλονται κατά τη διεύθυνση των αξόνων τους λόγω αυξανόμενου πλάτους των κινήσεών τους. Ο συντελεστής γραμμικής διαστολής στη διεύθυνση της αλυσίδας είναι μηδέν ή αρνητικός (συστολή). Οι κρύσταλλοι, όμως διαστέλλονται στις δύο κάθετες διευθύνσεις προς τον άξονα της αλυσίδας των μακρομορίων και ο συνολικός συντελεστής κυβικής διαστολής είναι θετικός (διαστολή). Αντίθετα, τα ισοτροπικά σώματα διαστέλλονται εξίσου και στις τρεις διευθύνσεις του χώρου λόγω της αυξανόμενης θερμικής κίνησης των ατόμων, ομάδων και μορίων [15, 20].

Μέσω των μηχανικών ιδιοτήτων είναι δυνατόν να αποκαλυφθούν κάποιο παράγοντες που χαρακτηρίζουν τη δομή του πλέγματος. Τα πλέγματα δεν είναι τέλεια και επηρεάζονται από τις ατέλειες της δομής τους. Μπορεί να περιέχουν αρκετές - ενεργές ενδομοριακές συνδέσεις διασταύρωσης με μορφή βρόγχων ή διακλαδώσεων. Οι βρόγχοι μπορεί να αυξηθούν, αν η διασταύρωση του πολυμερούς συμβαίνει υπό την παρουσία κάποιου «ενεργού» διαλύτη. Αυτοί οι βρόγχοι καθίστανται αντιληπτοί κατά τη διάρκεια εξέτασης των μηχανικών ιδιοτήτων προκαλώντας μείωση της τιμής του μέτρου ελαστικότητας και της αντοχής [21]. Οι ενδομοριακοί βρόγχοι δεν συνεισφέρουν στη μεταφορά του εφαρμοζόμενου φορτίου, όμως οι αλληλοδιεισδυόμενοι βρόγχοι μπορούν να αυξήσουν τον αριθμό των ενεργών συνδέσεων και είναι δυνατό να συνεισφέρουν στη μεταφορά του εφαρμοζόμενου φορτίου.

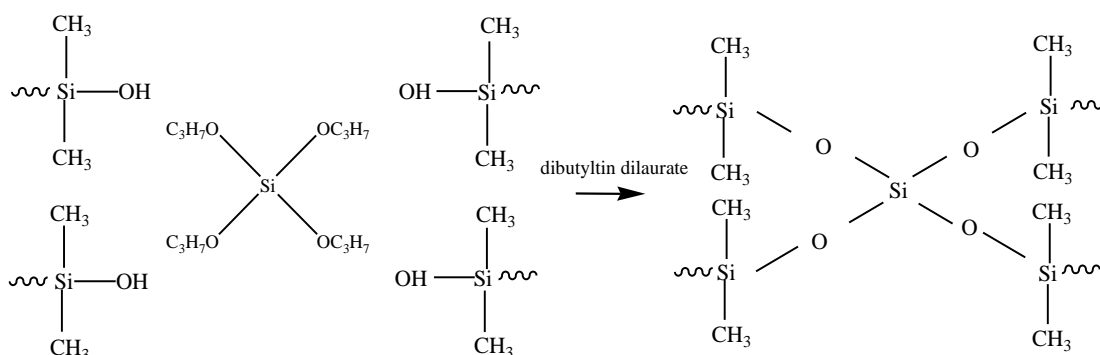
Η επιμήκυνση κατά τη θραύση μειώνεται όσο αυξάνεται οι διασταυρώσεις στη δομή του πολυμερούς. Η τάση θραύσεως αρχικά αυξάνεται όσο αυξάνεται το μέσο διασταύρωσης, λαμβάνει μέγιστη τιμή σε ένα μικρό βαθμό διασταύρωσης και στη συνέχεια, μειώνεται σταδιακά. Σύμφωνα με τη θεωρία ο λόγος εκτάσεως ή επιμήκυνσης είναι ανάλογος της τετραγωνικής ρίζας της πυκνότητας των αποτελεσματικών συνδέσεων διασταύρωσης. Τα ελαστομερή με τριδραστικές συνδέσεις διασταύρωσης παρουσιάζουν μεγαλύτερη επιμήκυνση σε σχέση με τα ελαστομερή με τετραδραστικές συνδέσεις διασταύρωσης

[22]. Τέλος, τα καθορισμένα πλέγματα παρουσιάζουν μεγαλύτερη επιμήκυνση κατά τη θραύση συγκριτικά με τα τυχαία πλέγματα.

Σύμφωνα με τον Hertz [23] οι ιδιότητες των ελαστομερών εξαρτώνται άμεσα από την πυκνότητα του πλέγματος. Με την αύξηση της πυκνότητας του πλέγματος το στατικό μέτρο αυξάνεται ταχύτερα συγκριτικά με το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο ότι το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας αποτελεί συνδυασμό της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς των ελαστομερών, ενώ το στατικό μέτρο επηρεάζεται μόνο από την ελαστική τους συμπεριφορά

### 1.3.3 Επίδραση του μέσου διασταύρωσης στο βουλκανισμό

Η προσθήκη μεγαλύτερων αναλογιών μέσου διασταύρωσης επιφέρει μεγαλύτερη μείωση του χρόνου ομογενοποίησης και του βέλτιστου χρόνου βουλκανισμού και αύξηση του ρυθμού βουλκανισμού, διότι αυξάνονται οι μονάδες διασταύρωσης  $-OR$ , οι οποίες διευκολύνουν την αντίδραση σχηματισμού σταυροδεσμών [24, 25]. Ωστόσο, η προσθήκη μεγάλης περισσειας μέσου διασταύρωσης οδηγεί σε μεγαλύτερο κύκλο βουλκανισμού και μικρότερη θερμική σταθερότητα [18]. Το μέσο διασταύρωσης επηρεάζει τις παραμέτρους που σχετίζονται με την τάξη της αντίδρασης βουλκανισμού,  $n$  και  $m$  [24].



Εικόνα 1.2. Σχηματική απεικόνιση των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του μέσου διασταύρωσης και της σιλικόνης

## 2 Σύνθετα πολυσιλοξάνης

### 2.1 Εισαγωγή

Η πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (PDMS) θεωρείται ο πιο διαδεδομένος τύπος σιλικονών στη βιομηχανία. Λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων της, όπως είναι η θερμική και χημική σταθερότητα που παρουσιάζει, η βιοσυμβατότητα και η ελαστικότητα, η ηλεκτρική μόνωση αλλά και οι καλές ιδιότητες φράγματος, βρίσκει χρήση σε πολυάριθμες εφαρμογές [18, 26, 27].

Σε ελάχιστες εφαρμογές τα ελαστομερή σιλικόνης χρησιμοποιούνται χωρίς την εισαγωγή πληρωτικών μέσων. Τα πληρωτικά μέσα διακρίνονται σε μέσα ενίσχυσης και σε μη ενισχυτικά. Τα πρώτα λειτουργούν βελτιώνοντας τις μηχανικές ιδιότητες της μήτρας, ενώ τα δεύτερα για να μειώσουν το κόστος παραγωγής, να βελτιώσουν τη θερμική συμπεριφορά του υλικού, να προσδώσουν το επιθυμητό χρώμα κλπ. [2].

Οι σχετικά χαμηλές μηχανικές ιδιότητες που παρουσιάζει καθιστούν απαραίτητη την προσθήκη μέσων ενίσχυσης για ορισμένες εφαρμογές, ώστε να βελτιωθούν. Τα εγκλείσματα που προέρχονται από το γραφίτη έχουν τραβήξει το ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν. Στη συγκεκριμένη ερευνητική εργασία το αντικείμενο της μελέτης είναι το οξειδίο του γραφενίου (GO), το οποίο μπορεί να παραχθεί σε μεγαλύτερες ποσότητες βιομηχανικά, παρουσιάζει καλές μηχανικές ιδιότητες και λόγω των οξυγονούχων ομάδων που φέρει καθίσταται συμβατό με πολλά οργανικά πολυμερή και ειδικά αυτά που φέρουν πολικές ομάδες [28-30].

### 2.2 Μέσα ενίσχυσης γραφιτικής προέλευσης

#### Γραφίτης

Μία πολυμορφική κατάσταση του άνθρακα είναι ο γραφίτης. Η δομή του γραφίτη αποτελείται από άτομα άνθρακα που βρίσκονται στις κορυφές κανονικών εξάγωνων, τα οποία είναι διατεταγμένα ως παράλληλα επίπεδα. Εντός αυτών των επιπέδων (φύλλων) κάθε άτομο άνθρακα έχει  $sp^2$  υβριδισμό και δεσμεύεται με άλλα τρία ομοεπίπεδα γειτονικά άτομα με ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς [31].

#### Γραφένιο

Ένα μόνο επίπεδο γραφίτη στο οποίο τα άτομα άνθρακα ενώνονται με δεσμούς  $sp^2$  σχηματίζοντας εξαγωνικές δομές ονομάζεται γραφένιο [32].

Το γραφένιο έγινε αντικείμενο εκτενής μελέτης από τους επιστήμονες διαφορετικών πεδίων χάρη στις μοναδικές ηλεκτροχημικές ιδιότητες που παρουσιάζει, όπως για παράδειγμα υψηλή θερμική αγωγιμότητα, ηλεκτρική αγωγιμότητα, χημική αδράνεια και υψηλή υδροφοβικότητα [33, 34]. Ωστόσο, η χρήση του παρακωλύεται εξαιτίας της δυσκολίας που παρουσιάζει η σύνθεσή του (bottom up τεχνικές), η χαμηλή διαλυτότητα

του, η τάση για δημιουργία συσσωματωμάτων στα μίγματα του εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων Van der Waals [35, 36].

Οξειδίο του γραφενίου

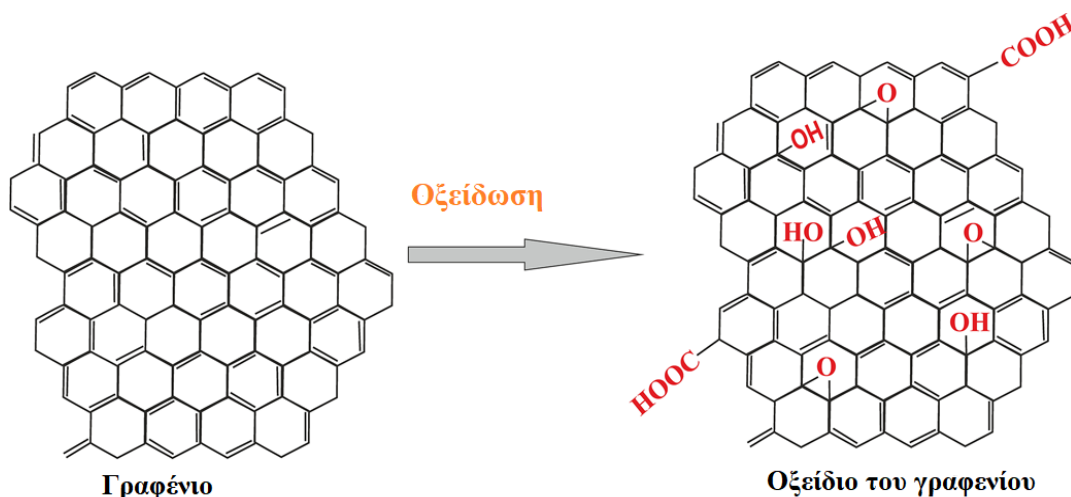
Το οξειδίο του γραφενίου (GO) έχει μελετηθεί εκτενώς ως εναλλακτική μορφή του γραφενίου, καθώς η παραγωγή του σε βιομηχανική κλίμακα μπορεί να πραγματοποιηθεί ευκολότερα. Παρουσιάζει παρόμοια εξαγωνική δομή άνθρακα με το γραφένιο αλλά περιέχει υδροξυλομάδες (-OH), αλκοξείδια (C-O-C), καρβονύλια (C=O), καρβοξυλομάδες (-COOH) και άλλες οξυγονούχες δραστικές ομάδες [37].

Η παρουσία των οξυγονούχων ομάδων του προσδίδουν αμφιφιλικότητα ενώ ταυτόχρονα παρουσιάζει μεγάλη δραστική επιφάνεια, όπως το γραφένιο [38]. Όσον αφορά την ηλεκτρική αγωγιμότητα, το GO λειτουργεί ως ηλεκτρικός μονωτής. Κατά την παραγωγή του παρεμποδίζονται οι  $sp^2$  δεσμοί του γραφενίου με τη δημιουργία ατελειών και ταυτόχρονα η προσθήκη των οξυγονούχων ομάδων έχουν ως αποτέλεσμα την μείωση της ηλεκτρικής του αγωγιμότητας, καθιστώντας το ηλεκτρικό αντιστάτη ( $1.64 \cdot 10^4 \Omega m$ ) [39, 40]. Επίσης, το GO που προέρχεται από γραφίτη παρουσιάζει χαμηλή θερμική αγωγιμότητα ( $0.5-1 Wm^{-1} K^{-1}$ ) [41]. Τέλος, παρουσιάζει αξιόλογες μηχανικές ιδιότητες, ωστόσο μειωμένες σε σχέση με το γραφένιο. Οι ιδιότητές του εξαρτώνται από τη μέθοδο παραγωγής, τον αριθμό των οξυγονούχων ομάδων που φέρει αλλά και τα υπολείμματα από την παραγωγική διαδικασία. Οι Suk et al. [42] σε μετρήσεις τους σε μονοστρωματικό GO παρασκευασμένο με μία τροποποιημένη μέθοδο Hummers ανέφεραν πως το μέτρο ελαστικότητας κατά Young του υλικού ήταν ίσο με  $207.6 \pm 23.4$  GPa.

### 2.3 Μέθοδοι παραγωγής οξειδίου του γραφενίου

Η σύνθεση του GO μπορεί να διαιρεθεί σε δύο βασικές κατηγορίες: τις bottom-up τεχνικές, κατά τις οποίες μόρια άνθρακα χρησιμοποιούνται για να σχηματίσουν πρωταρχικά γραφένιο, και τις top-down τεχνικές, όπου τα γραφίτικα παράγωγα προέρχονται από πρώτη ύλη συνήθως τον γραφίτη [43, 44]. Οι bottom-up τεχνικές συχνά είναι χρονοβόρες και δεν μπορούν να εφαρμοσθούν για την παραγωγή μεγάλης κλίμακας, για το λόγο αυτό έχει δοθεί μεγαλύτερη έμφαση στις τεχνικές της δεύτερης κατηγορίας.

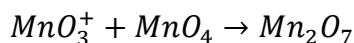
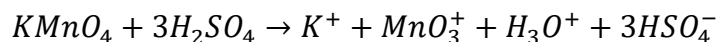
Η πρώτη σύνθεση GO αποδίδεται στους Brodie, Staudenmaier, Hummers και Offeman. Η παραγωγή του περιλαμβάνει την οξείδωση κονιάματος γραφίτη παρουσία ισχυρών οξέων και βάσεων [45]. Το οξειδίο του γραφίτη που παράγεται κατέχει αναλογία ατόμων C:O που κυμαίνεται από 2.0 έως 2.9 και δομή φύλλου που προσομοιάζει με αυτή του γραφίτη όμως με μεγαλύτερες και τυχαίες διαστρωματικές αποστάσεις που κυμαίνονται από τα 0.6 έως τα 1.1 nm, γεγονός που εξαρτάται από τη μέθοδο παραγωγής, την εναπομένουσα ποσότητα νερού και την πρώτη ύλη [45, 46]. Το οξειδίο του γραφίτη μπορεί εύκολα να αποφολιωθεί με εφαρμογή υπερήχων έχοντας ως αποτέλεσμα σταθερές διασπορές ενός φύλλου GO.



**Εικόνα 2.1. Μετατροπή του γραφενίου σε οξείδιο του γραφενίου.**

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος παραγωγής GO είναι η μέθοδος Hummers, καθώς θεωρείται ασφαλέστερη σε σχέση με τις άλλες οξειδωτικές μεθόδους και μπορεί να κλιμακωθεί (scalable) [32]. Ως οξειδωτικό χρησιμοποιείται υπερμαγγανικό κάλιο ( $\text{KMnO}_4$ ). Αν και το  $\text{KMnO}_4$  είναι ένα συνηθισμένο οξειδωτικό μέσο, στην πραγματικότητα, το δραστικό στοιχείο είναι το διμαγγανικό επτοξειδίο ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ) που σχηματίζεται [46]. Η οξείδωση επιτυγχάνεται με κατεργασία κονιάματος φυσικού γραφίτη σε κορεσμένο μείγμα θειικού οξέος ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), νιτρικού νατρίου ( $\text{NaNO}_3$ ) και υπερμαγγανικού καλίου ( $\text{KMnO}_4$ ) [45].

Σχηματισμός διμαγγανικού επτοξειδίου κατά τη μέθοδο Hummers:



Βελτιωμένες μέθοδοι βασισμένες στη μέθοδο Hummer's έχουν προταθεί τα τελευταία χρόνια. Οι Marcano et al. [47] βρήκαν πως αφαιρώντας το  $\text{NaNO}_3$ , αυξάνοντας την ποσότητα του  $\text{KMnO}_4$  και πραγματοποιώντας την αντίδραση σε αναλογία μείγματος  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  ίση με 9:1 βελτιώνεται η απόδοση της οξείδωσης. Με τον τρόπο αυτό αυξάνεται η ποσότητα των οξυγονούχων ομάδων που ενσωματώνονται στο GO σε σχέση με τη μέθοδο Hummers.

Η παραγωγή του GO είναι περίπλοκη διαδικασία και αρκετοί παράγοντες επηρεάζουν τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος: οι οξειδωτικές συνθήκες [48], η παρεχόμενη ενέργεια [49], το μέγεθος και η μορφολογία του γραφίτη που χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη [50, 51] διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στην δομή και το βαθμό οξείδωσης του προϊόντος. Έτσι, μπορούμε να πούμε πως το GO δεν αποτελεί ένα είδος χημικής ένωσης με διακεκριμένη χημική δομή και δεσμούς αλλά η μορφολογία του και η δομή του παρουσιάζει διακύμανση/διασπορά με αντίκτυπο στην χημική συμπεριφορά του υλικού [38]. Η δομή του παραμένει αντικείμενο μελέτης εξαιτίας της τυχαίας κατανομής των οξυγονούχων ομάδων κάθε στρώματος και τις διαφοροποιήσεις που οφείλονται στη μέθοδο παραγωγής [52].



## 2.4 Μέθοδοι παρασκευής και ιδιότητες συνθέτων γραφενίου/πολυσιλοξάνης

Αρκετές μέθοδοι έχουν προταθεί με σκοπό την παραγωγή σύνθετων υλικών με μήτρα σιλικόνη και ως μέσο ενίσχυσης παράγωγα του γραφενίου. Η κάθε μέθοδος που χρησιμοποιείται έχει καθοριστικό ρόλο στη διασπορά του μέσου ενίσχυσης στην πολυμερική μήτρα. Η καλή διασπορά αποτελεί πρόκληση ιδιαίτερα για εγκλείσματα που προέρχονται από πρώτη ύλη τον γραφίτη, τα οποία τείνουν να δημιουργούν συσσωματώματα. Καθίσταται σαφές, λοιπόν, πώς η τεχνική παρασκευής επηρεάζει σημαντικά τα τελικά χαρακτηριστικά και τις δυνατότητες εφαρμογής του σύνθετου υλικού.

### 2.4.1 Μηχανική ανάδευση

Η μέθοδος της μηχανικής ανάδευσης θεωρείται εύκολη και οικονομική, ωστόσο η διασπορά του εγκλείσματος δεν είναι εξίσου επιτυχημένη με αυτή που επιτυγχάνεται με άλλες μεθόδους, όπως είναι η ανάμειξη με τη χρήση διαλύτη.

Στη διαδικασία αυτή, το μέσο ενίσχυσης προστίθεται στη μήτρα και τίθενται σε μηχανική ανάδευση με σκοπό να επιτευχθεί η διασπορά του στη μήτρα. Αυτή η μεθοδολογία χρησιμοποιήθηκε από τους Xu et al. [53] για την παρασκευή συνθέτων γραφενίου/πολυσιλοξάνης. Παρασκευάστηκαν σύνθετα με περιεκτικότητες σε γραφένιο 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0 και 3.0 wt%. Αρχικά, επιθυμητή ποσότητα γραφενίου σε μορφή σκόνης αναμειγνύεται με 100g PDMS, με ιξώδες περίπου 500mPa·s και βυνλικές ακραίες ομάδες, και το μείγμα αναδεύεται μηχανικά για 30 λεπτά στις 3000rpm. Στη συνέχεια, στο μείγμα προστίθενται περίπου 31.8g PHMS (polyhydromethylsiloxane) και ακολουθεί μηχανική ανάδευση για 60 λεπτά και στις 2000 rpm. Τέλος, στο σύστημα προστίθενται κατάλληλες ποσότητες καταλύτη και μέσου διασταύρωσης ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση του βουλκανισμού με θέρμανση στους 60 °C για μία ώρα. Για να προσδιοριστεί βαθμός αποφολίδωσης των φύλλων του γραφενίου στα σύνθετά χρησιμοποιήθηκε η τεχνική XRD, σε φάσμα από 2-45°. Παρατηρήθηκε πως η χαρακτηριστική κορυφή του γραφενίου εμφανιζόταν στα φάσματα όλων των συνθέτων. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει πως δεν έχει επιτευχθεί πλήρης αποφολίδωση των φύλλων γραφενίου. Η μορφολογία των συνθέτων και η διασπορά του γραφενίου σε αυτά εξετάστηκε με τις μεθόδους SEM και TEM από τις οποίες προέκυψε πως υπάρχουν αρκετά συσσωματώματα γραφενίου στη μήτρα και η αλληλεπίδραση μέσου ενίσχυσης μήτρας είναι ασθενής αφού εμφανίστηκαν αρκετά κενά ανάμεσα τους. Για χαμηλές συγκεντρώσεις γραφενίου παρατηρείται τάση για βελτίωση στην αντοχή σε εφελκυσμό, που μεγιστοποιείται για συγκέντρωση 1% wt, ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μειώνεται. Επίσης, το μέτρο ελαστικότητας αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της περιεκτικότητας του εγκλείσματος. Τέλος, η παραμόρφωση στη θραύση παραμένει σχεδόν αμετάβλητη. Ο προσδιορισμός της πυκνότητας πλέγματος πραγματοποιήθηκε με διόγκωση με τολουένιο. Προέκυψε πως το ποσοστό διόγκωσης δεν μεταβάλλεται σημαντικά για τα σύνθετα σε σχέση με τη μήτρα. Τέλος, η πυκνότητα του πλέγματος εμφανίζεται ανεξάρτητη του ποσοστού εγκλείσματος, οδηγώντας στο συμπέρασμα ότι το γραφένιο δεν συμμετέχει στο βουλκανισμό.

#### 2.4.2 Με χρήση διαλύτη

Η χρήση διαλύτη συνεισφέρει στην καλύτερη διασπορά του γραφιτικού μέσου, ενίσχυσης στην πολυμερική μήτρα. Είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί στην περίπτωση που ως έγκλεισμα χρησιμοποιείται GO, γραφένιο ή νανοσωλήνες άνθρακα, ενώ το διάλυμα μπορεί να είναι υδατικό ή οργανικού διαλύτη. Η μέθοδος είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη λόγω της ευκολίας που παρουσιάζει και της αποτελεσματικότητάς της. Ωστόσο, στα αρνητικά συγκαταλέγονται η δυσκολία εύρεσης κοινού διαλύτη, η τοξικότητα τους αλλά και η δυσκολία αποτελεσματικής απομάκρυνσής του από το τελικό υλικό [54].

Οι Gan et al. [55] προκειμένου να παρασκευάσουν σύνθετα GO/SR χρησιμοποίησαν αυτή τη μέθοδο. Χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη σιλικονών με διαφορετικά ποσοστά βυνιλικών ομάδων, παρασκευάστηκαν σύνθετα με διαφορετικές περιεκτικότητες σε μέσο ενίσχυσης για την κάθε σιλικόνη αλλά και σύνθετα με μείξη των δύο σιλικονών. Αρχικά, επιθυμητή ποσότητα GO (0.1% w/w) διαλύεται σε THF (20ml) και εφαρμόζονται υπέρηχοι στο σύστημα για δύο ώρες. Σιλικόνη και καταλύτης διαλύονται σε THF (80ml για 10g σιλικόνης) με ταυτόχρονη μηχανική ανάδευση. Το αιώρημα GO μεταφέρεται στο διάλυμα και το σύστημα υπόκειται σε μηχανική ανάδευση για μία ώρα. Στη συνέχεια, ακολουθεί ανάδευση στους 50°C ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης. Η διαδικασία αυτή ολοκληρώνεται σε φούρνο κενού στους 60°C για 24 ώρες. Τέλος, το σύστημα βουλκανίζεται πρώτα στους 170°C για 15 λεπτά και στη συνέχεια στους 180°C για δύο ώρες.

Τα δύο είδη σιλικονών παρουσίαζαν πανομοιότυπα φάσματα XRD για τα καθαρά υλικά. Για τα σύνθετα παρατηρήθηκε η χαρακτηριστική κορυφή του υλικού αλλά όχι του GO, γεγονός που αποδόθηκε σε καλή διασπορά και επιτυχημένη αποφολίδωση των φύλλων του GO. Από την εξέταση των συνθέτων με τις μεθόδους TEM (Transmission electron microscopy) και SEM προέκυψε πως η διασπορά του GO στη μήτρα δεν είναι ομοιογενής αλλά δεν παρατηρήθηκε ύπαρξη συσσωματωμάτων, υποδεικνύοντας καλή αλληλεπίδραση μήτρας-εγκλείσματος. Οι θερμικές μεταπτώσεις μελετήθηκαν με τη τεχνική DSC. Αρχικά, η  $T_m$  εμφανίζει ελαφριά αύξηση, γεγονός που αποδόθηκε στην μείωση της κινητικότητας των μακροαλυσίδων της SR λόγω της παρεμβολής του GO. Τέλος, η  $T_g$  δεν εντοπίστηκε. Η θερμική σταθερότητα των συνθέτων εξετάστηκε με τη μέθοδο TGA και προέκυψε ότι για τα σύνθετα και των δύο ειδών σιλικόνης η  $T_{onset}$  αυξήθηκε σε σχέση με το καθαρό υλικό, δηλαδή παρουσίασαν υψηλότερη θερμική σταθερότητα. Οι Gan et al. απέδωσαν το αποτέλεσμα αυτό σε αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στη μήτρα και το μέσο ενίσχυσης. Οι μηχανικές ιδιότητες βελτιώθηκαν με την προσθήκη του GO και για τα δύο είδη σιλικόνης. Η αντοχή σε εφελκυσμό, η παραμόρφωση στη θραύση και το μέτρο ελαστικότητας αυξήθηκαν για τα σύνθετα σε σχέση με την μήτρα. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα για τη σιλικόνη με το μεγαλύτερο ποσοστό βυνιλικών ομάδων για την αντοχή σε εφελκυσμό ήταν εμφανέστερα καλύτερα λόγω των περισσότερων διασταυρώσεων στο πλέγμα της, ωστόσο αυτό την ίδια στιγμή έκανε τα σύνθετα αυτά πιο ψαθυρά. Τέλος, σύνθετα που περιείχαν μείγμα και των δύο σιλικονών έδωσαν παρουσίασαν καλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό και από τα δύο είδη μεμονωμένα. Στην περίπτωση αυτή τα βυνιλικά άκρα έτσι δεν ήταν ομοιόμορφα κατανεμημένα, με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός ανομοιόμορφου πλέγματος που παρουσίαζε καλύτερη μηχανική αντοχή καθώς μπορούσε να αντέξει υψηλότερες τάσεις.

Οι Ha et al. [56] για την παρασκευή συνθέτων GO/PDMS χρησιμοποίησαν ως διαλύτη τετραϋδροφουράνιο (THF). Ως μήτρα χρησιμοποιήθηκε PDMS με αμινοπροπυλικές ακραίες ομάδες με ιξώδες 1000cSt και 2000 cSt. Αρχικά, γνωστή ποσότητα PDMS (σε 1 % wt GO αντιστοιχούν 990 mg PDMS) διαλύεται σε THF (6ml) με ταυτόχρονη ανάδευση. Στη συνέχεια, το GO (10mg) διασπείρεται στο διάλυμα και εφαρμόζεται έντονη ανάδευση με σκοπό να επιτευχθεί ομοιογενής διασπορά. Για τον σκοπό αυτό στο μείγμα εφαρμόζονται υπέρηχοι ενώ βρίσκεται σε παγόλουτρο. Είναι απαραίτητο να υπογραμμιστεί ο σημαντικός ρόλος που διαδραματίζουν οι αμινοπροπυλικές ακραίες ομάδες στο συγκεκριμένο σύστημα, αφού λειτουργούν ως επιφανειοδραστικά συμβάλλοντας στην καλή διασπορά του GO στο THF. Το διάλυμα τελικά μεταφέρεται σε κατάλληλο δοχείο και αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου για τουλάχιστον δύο μέρες ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης. Τέλος, το μείγμα θερμαίνεται στους 160°C υπό κενό για 24 ώρες για τη δημιουργία σταυροδεσμών. Στο συγκεκριμένο σύστημα το GO διαδραματίζει διπλό ρόλο, ως έγκλεισμα και ως μέσο διασταύρωσης.

Αρχικά, παρατηρήθηκε πως η αντοχή σε εφελκυσμό παρουσίασε αυξητική τάση με την αύξηση της περιεκτικότητας σε μέσο ενίσχυσης, ενώ είχε το αντίθετο αποτέλεσμα στην παραμόρφωση στη θραύση. Οι θερμικές μεταπτώσεις των συνθέτων εξετάστηκαν με χρήση της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης και δεν διαπιστώθηκαν μεταβολές στις θερμοκρασίες  $T_g$  και  $T_m$ . Τέλος, πραγματοποιήθηκαν τεστ διαπερατότητας σε αέρια για να προσδιοριστούν οι ιδιότητες φράγματος των συνθέτων. Αναλυτικότερα, η δοκιμή πραγματοποιήθηκε για  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ . Σε όλες τις περιπτώσεις σημειώθηκε μείωση στη διαπερατότητα των σύνθετων μεμβρανών σε σχέση με αυτή που είχε παρασκευαστεί μόνο με PDMS. Οι Ha et al. συμπέραναν πως αυτή η σημαντική μείωση της διαπερατότητας οφείλεται στο ότι η μη διαπερατή φάση του μέσου ενίσχυσης αναγκάζει τα αέρια να μετακινηθούν μέσω άμορφων περιοχών του συνθέτου όχι στη μείωση της κινητικότητας των μακροαλυσίδων της ελαστομερικής μήτρας, εφόσον δεν παρατηρήθηκαν μεταβολές στις θερμικές μεταπτώσεις μεταξύ συνθέτων και μη ενισχυμένου πολυμερούς.

Την τεχνική διαλύματος χρησιμοποίησαν οι Cavas et al. [57] προκειμένου να παρασκευάσουν νανოსύνθετα με μέσα ενίσχυσης νανοσωλήνες άνθρακα και GO και μήτρα πολυσιλοξάνη. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποίησαν PDMS με βυνιλικές ακραίες ομάδες, ιξώδους 2000cP και ως διαλύτης στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκε ξυλένιο. Παρασκευάστηκαν σύνθετα με περιεκτικότητα σε μέσο ενίσχυσης 0.5%wt. Όσον αφορά στη πειραματική διαδικασία, προηγήθηκε ανάμειξη του διαλύτη με το μέσο διασταύρωσης. Στη συνέχεια στο διάλυμα αυτό προστέθηκε το μέσο ενίσχυσης και στο μείγμα εφαρμόστηκαν υπέρηχοι. Τέλος, προστέθηκε η PDMS και το σύστημα αναδεύτηκε μηχανικά ώστε να καταστεί ομοιογενές.

Τόσο τα δείγματα που ενισχύθηκαν με νανοσωλήνες άνθρακα όσο και αυτά με GO υπέδειξαν βελτίωση στις μηχανικές ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα, για σύνθετα GO/PDMS η αντοχή σε εφελκυσμό αλλά και η παραμόρφωση στη θραύση βελτιώθηκαν και για περιεκτικότητα 0.5wt% ήταν ίσες με  $0.46 \pm 0.02$  MPa and  $111.85 \pm 5.07\%$  αντίστοιχα, (ενώ οι αντίστοιχες τιμές για τη μήτρα είναι  $0.25 \pm 0.05$  MPa,  $56.87 \pm 11.25\%$ ). Επειδή, η PDMS χρησιμοποιείται ως επικαλυπτικό (coating) στα πλοία με σκοπό να αποτρέψει

την βιοσυσσώρευση σε αυτά, που με τη σειρά της προκαλεί αύξηση των απαιτούμενων καυσίμων και των εκπομπών CO<sub>2</sub>, πραγματοποιήθηκε δοκιμή εμβάπτισης σε θαλασσινό νερό. Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν, για το σύνθετο GO/PDMS δεν παρατηρήθηκε κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή στην δράση του υλικού έναντι στη βιοσυσσώρευση.

### 2.4.3 Με χρήση εσωτερικού αναμεικτήρα

Συχνά για να επιτευχθεί καλύτερη διασπορά του μέσου ενίσχυσης στη μήτρα κατά την παρασκευή σύνθετων υλικών παραγώγων του γραφίτη και πολυσιλοξανών, η μέθοδος της ανάμειξης με διαλύτη, που προαναφέρθηκε, συνδυάζεται με τη χρήση εσωτερικού αναμεικτήρα. Με τον τρόπο αυτό, εκτός από βελτιωμένη διασπορά, επιτυγχάνεται και αποφολίδωση των φύλλων γραφενίου ή οξειδίου του γραφενίου. Ωστόσο, ελλοχεύει ο κίνδυνος καταπόνησης των υλικών, οπότε θα πρέπει να γίνεται προσεκτική επιλογή των συνθηκών ανάμειξης.

Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε από τους Xu et al. [53] για την παρασκευή συνθέτων γραφενίου/PDMS. Οι ίδιοι, όπως προαναφέρθηκε, παρασκεύασαν σύνθετα γραφενίου/PDMS και με τεχνική μηχανικής ανάμειξης και προέβησαν σε σύγκριση των τεχνικών. Οι περιεκτικότητες σε μέσο ενίσχυσης ήταν και για αυτή τη μέθοδο 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5, 2.0 και 3.0 wt% σε γραφένιο. Αρχικά, σκόνη γραφενίου και PDMS (~100g) διαλύονται σε εξάνιο με ταυτόχρονη εφαρμογή υπερήχων. Στη συνέχεια, το μείγμα κατεργάζεται με τη χρήση εσωτερικού αναμεικτήρα για έξι ώρες. Τέλος, στο σύστημα προστίθενται κατάλληλες ποσότητες καταλύτη και μέσου διασταύρωσης ώστε να πραγματοποιηθεί η αντίδραση του βουλκανισμού με θέρμανση στους 60°C για μία ώρα.

Η αποφολίδωση του γραφενίου στα σύνθετα μελετήθηκε με την τεχνική XRD. Παρατηρήθηκε πως αν και η διασπορά του γραφενίου ήταν καλύτερη σε σχέση με την μηχανική ανάμειξη υπήρχαν περισσότερες συστάδες φύλλων γραφενίου στην περίπτωση του εσωτερικού αναμεικτήρα.

Οι Xu et al. παρασκεύασαν σύνθετα γραφενίου/PDMS και με χρήση εσωτερικού αναμεικτήρα. Μελετώντας τη μορφολογία των δειγμάτων τους με τις μεθόδους SEM και TOM (transmission optical microscopy) παρατηρήθηκε πως η διασπορά ήταν καλύτερη στα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με την βοήθεια του εσωτερικού αναμεικτήρα και τα συσσωματώματα του γραφενίου ήταν μικρότερα στην περίπτωση αυτή. Απέδωσαν το γεγονός αυτό στις υψηλές διατμητικές τάσεις που εφαρμόστηκαν στο μείγμα κατά την ανάμειξη εγκλείσματος και σιλικόνης με αποτέλεσμα την ομοιόμορφη διασπορά του πρώτου στο δεύτερο. Επίσης, από τη δοκιμή εφελκυσμού για τον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων προέκυψε πως η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση της περιεκτικότητας του γραφενίου στα σύνθετα, σε αντίθεση με τα σύνθετα που παρασκευάστηκαν με μηχανική ανάμειξη. Η παραμόρφωση στη θραύση παρουσίαζε γραμμική αύξηση ανάλογη με την περιεκτικότητα του μέσου ενίσχυσης, γεγονός που παρατηρήθηκε για τα σύνθετα και των δύο μεθόδων. Τέλος, μελετώντας τις ιδιότητες του πλέγματος και το M<sub>c</sub> από τη δοκιμή με διόγκωση σε τολουένιο προέκυψε ότι δοκίμια παρασκευασμένα με τη βοήθεια του εσωτερικού αναμεικτήρα παρουσιάζουν μικρότερο

ποσοστό διόγκωσης σε σχέση με αυτά που παρασκευάστηκαν με μηχανική ανάμειξη και δεν παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά με τη μήτρα, ενώ η πυκνότητα του πλέγματος δεν μεταβλήθηκε για τις διαφορετικές μεθόδους παρασκευής.

Οι Bai et al.[58] προκειμένου να παρασκευάσουν σύνθετα GO/SR (silicon rubber) (και με οξειδωμένο οξείδιο του γραφενίου RGO/SR) ακολούθησαν τα εξής βήματα: το GO αναμειγνύεται με αιθανόλη και στη συνέχεια, μείγμα εφαρμόζονται υπέρηχοι. Έπειτα, 100 phr σιλικόνης το μείγμα GO/αιθανόλης εισάγονται σε εσωτερικό αναμεικτήρα. Ακολουθεί απομάκρυνση του διαλύτη με χρήση φούρνου κενού στους 60°C για 48 ώρες. Το τελικό μείγμα υφίσταται κατεργασία και πάλι με τη χρήση του εσωτερικού αναμεικτήρα. Τέλος, στο σύστημα προστίθεται μέσο διασταύρωσης και βουλκανίζεται υπό πίεση και θέρμανση.

Με σκοπό τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών κορυφών των μέσων ενίσχυσης που χρησιμοποιήθηκαν εφαρμόστηκε η τεχνική χαρακτηρισμού XRD. Πιο συγκεκριμένα, για το GO εντοπίστηκε οξεία κορυφή για  $2\theta=11.3^\circ$  που αντιστοιχεί σε διαστρωματική απόσταση 0.787. Στη συνέχεια, για να προσδιοριστεί η κρυσταλλογραφική δομή του GO χρησιμοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός με τη μέθοδο RAMAN. Προέκυψε λόγος  $I_D/I_G$  ίσος με 0.96 γεγονός που αποδόθηκε στην παρουσία  $sp^3$  και των οξυγονούχων ομάδων, σε αντίθεση με το RGO όπου ο λόγος μειώνεται εξαιτίας της αντικατάστασης των δεσμών  $sp^3$  με  $sp^2$  και την ύπαρξη μεγαλύτερης τάξης.

Για να ελεγχθεί η διασπορά του εγκλείσματος στην μήτρα χρησιμοποιήθηκαν συμπληρωματικά οι τεχνικές SEM και TEM. Αναλυτικότερα, προέκυψε ότι η διασπορά ήταν ικανοποιητική χωρίς την εμφάνιση συσσωματωμάτων. Ωστόσο, στην περίπτωση του GO παρατηρήθηκε το φαινόμενο αποκόλλησης από την μήτρα, με αποτέλεσμα την ύπαρξη κενών ανάμεσα στη σιλικόνη και το GO, γεγονός που αποδόθηκε στη μειωμένη διεπιφανειακή αλληλεπίδραση των δύο υλικών. Στη συνέχεια, ελέγχθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων με δοκιμή εφελκυσμού. Οι μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων δεν παρουσίασαν κάποια σημαντική μεταβολή σε σχέση με το καθαρό υλικό. Πιο συγκεκριμένα, η αντοχή σε εφελκυσμό δεν μεταβλήθηκε, ενώ η παραμόρφωση στη θραύση παρουσίασε ελαφριά αύξηση. Τέλος, η δομή του πλέγματος και το  $M_c$  προσδιορίστηκαν με δοκιμή με διόγκωση σε τολουένιο. Από τα αποτελέσματα προέκυψε πως το  $M_c$  αυξήθηκε στα σύνθετα GO/SR, δηλαδή η πυκνότητα πλέγματος μειώθηκε με την προσθήκη του GO. Το αντίθετο συνέβη για τα σύνθετα RGO/SR.

#### **2.4.4 Με εφαρμογή αρνητικής πίεσης**

Μία εναλλακτική μέθοδος παρασκευής συνθέτων GO/PDMS και rGO/PDMS προτάθηκε από τους Hu et al. [59] ώστε να αποφύγουν το φαινόμενο της συσσωμάτωσης του οξειδίου του γραφενίου σε πολυμερικές μήτρες και να επιτευχθεί ομοιόμορφη διασπορά στη μήτρα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποίησαν μία μέθοδο ανάμειξης υποβοηθούμενη από αρνητική πίεση. Αρχικά, παρασκευάζονται μικροσφαιρίδια αερογέλης GO (GOAMs), τα οποία τοποθετούνται σε κωνική φιάλη η οποία υπόκειται σε κενό με αποτέλεσμα τα GOAMs να βρίσκονται σε αρνητική πίεση. Στη συνέχεια, στην κωνική φιάλη προστίθεται η PDMS, η οποία προηγουμένως έχει διαλυθεί σε THF. Ο σκοπός της μεθόδου είναι η PDMS να προσροφηθεί με τη βοήθεια της αρνητικής πίεσης στους πόρους των GOAMs. Έπειτα, στο μείγμα εφαρμόζονται υπέρηχοι ώστε να σπάσουν τα

μικροσφαιρίδια και να προκύψει ένα ομοιογενές διάλυμα. Τέλος, το διάλυμα θερμαίνεται για να απομακρυνθεί ο διαλύτης και να βουλκανιστεί το σύστημα.

Κατά τον χαρακτηρισμό της διασποράς στα σύνθετα GO/PDMS με την τεχνική TEM παρατηρήθηκε καλύτερη διασπορά και εντοπίστηκαν λιγότερα συσσωματώματα σε σχέση με τα δοκίμια στα οποία στο GO είχαν εφαρμοστεί υπέρηχοι χωρίς της παραγωγή μικροσφαιριδίων αερογέλης. Επίσης, με τη θερμοβαρυμετρική ανάλυση διαπιστώθηκε πώς βελτιώθηκε η θερμική σταθερότητα των συνθέτων που παρασκευάστηκαν με την εφαρμογή αρνητικής πίεσης. Αναλυτικότερα, η θερμοκρασία αποικοδόμησης ήταν υψηλότερη για τα σύνθετα σε σχέση με το καθαρό υλικό. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη λειτουργία του GO ως φραγμός στη μεταφορά μάζας και την ομοιόμορφη διασπορά του στα σύνθετα. Τέλος, διαπιστώθηκε πως η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε από τους Hu et al. είχε θετική επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων. Πιο συγκεκριμένα, τόσο η αντοχή σε εφελκυσμό όσο και η παραμόρφωση στη θραύση αυξήθηκαν σε σχέση με δείγμα στα οποία στο GO είχαν εφαρμοστεί υπέρηχοι χωρίς της παραγωγή μικροσφαιριδίων αερογέλης.

### 3 Εφαρμογές σιλικονών

#### 3.1 Βιοϊατρικές εφαρμογές σιλικονών

Τα ελαστομερή σιλικόνης χρησιμοποιούνται ευρέως για πολλές βιοϊατρικές εφαρμογές, όπως στην κατασκευή τεχνητών μελών, οδοντιατρικών υλικών, καθετήρων, αναπνευστικών βοηθημάτων κ.α., καθώς επιδεικνύουν εξαιρετικά χαρακτηριστικά. Η εφαρμογή του στην σύνθεση τεχνητού δέρματος, φακών επαφής αλλά και σε συστήματα μεταφοράς και αποδέσμευσης φαρμάκων αξιοποιεί την υψηλή διαπερατότητα τους. Επίσης, οι σιλικόνες συνδυάζουν προσαρμοστικότητα, εμπορική διαθεσιμότητα, ευκολία χειρισμού και βιοσυμβατότητα. Χαρακτηρίζονται, ακόμα, από χημική αδράνεια, υψηλή συμβατότητα με το αίμα, χαμηλή τοξικότητα, καλή θερμική και οξειδωτική σταθερότητα, χαμηλό μέτρο ελαστικότητας, εύκολη μορφοποίηση και χαμηλό κόστος παραγωγής [60, 61]

##### 3.1.1 Ορθοπαιδικές εφαρμογές σιλικόνης

Σε ότι αφορά στις ορθοπαιδικές εφαρμογές της PDMS, την πιο συνηθισμένη χρήση της αποτελούν τα εμφυτεύματα των αρθρώσεων των άκρων. Αναλυτικότερα, η διπλή άρθρωση των δακτύλων, μετακαρπιοφαλαγγικές αρθρώσεις είναι κάποιες από τις πιο ανεπτυγμένες εφαρμογές [62].

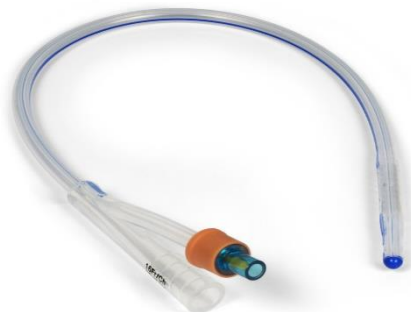


**Εικόνα 3.1.** Αριστερά : εμφυτεύματα που χρησιμοποιούνται σε αρθρώσεις χεριών.

**Δεξιά:** Ακτινογραφίες αριστερού χεριού πριν και μετά την θεραπεία της αρθρίτιδας με κατάλληλα εμφυτεύματα σιλικόνης για αρθρώσεις [6].

### 3.1.2 Ιατρικός εξοπλισμός

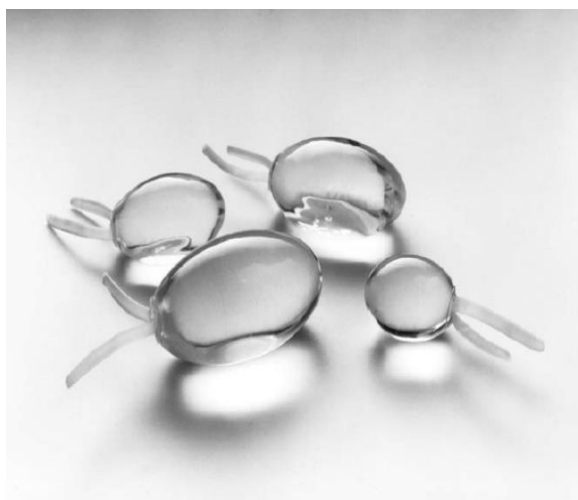
Οι ιδιότητες της σιλικόνης την καθιστούν ικανή να εφαρμοστεί ως δομικό υλικό σε καθετήρες, σωληνάρια και αντλίες. Αυτά κατασκευάζονται με εκβολή της σιλικόνης ή από μη σιλικονούχα υποστρώματα τα οποία στη συνέχεια επικαλύπτονται με σιλικόνη.



**Εικόνα 3.2. Καθετήρας Foley.**

### 3.1.3 Εμφυτεύματα στην πλαστική χειρουργική

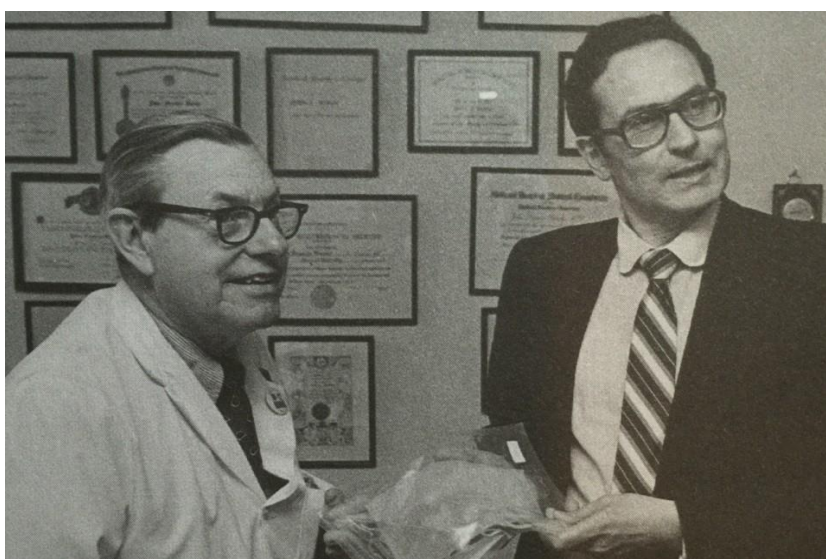
Η σιλικόνη χρησιμοποιείται ευρέως στην πλαστική χειρουργική για αισθητικούς λόγους. Τα εμφυτεύματα σιλικόνης χρησιμοποιούνται σε πλαστικές επεμβάσεις στο στήθος, στο πηγούνι, στη μύτη, στα ζυγωματικά, στο δέρμα και τους γλουτούς. Κάποια από αυτά χρησιμοποιούν gel σιλικόνης για να αποκτήσουν πιο μαλακή αίσθηση. Το gel αυτό είναι μερικώς βουλκανισμένο ελαστομερές σιλικόνης, δεν περιέχει μέσο ενίσχυσης και διογκώνεται σε υγρή πολυδιμεθυλοσιλοξάνη. Το gel περιέχεται σε ελαστομερικούς σάκους που προορίζονται για εμφυτεύματα στήθους, όρχεων και ζυγωματικών [6].



**Εικόνα 3.3. Εμφυτεύματα όρχεων από σιλικόνη [6].**



Ένα άλλο παράδειγμα είναι τα ενθέματα δέρματος από σιλικόνη. Η θερμική καταστροφή του δέρματος από εγκαύματα, χημικούς παράγοντες, υπερβολικό ψύχος, ηλεκτρικό ρεύμα μπορεί να προκαλέσει σημαντικές αλλοιώσεις και να καταστήσει ευαίσθητο σε λοιμώξεις τον τραυματία. Σε τέτοιες περιπτώσεις γίνεται χρήση ειδικών επιθεμάτων σιλικόνης. Το συνθετικό δέρμα αναπτύχθηκε από τον J.Burke (Trauma Services at Massachusetts General Hospital) και τον I.Yannas (Chemistry Department, MIT, Massachusetts). Αποτελείται από δύο στιβάδες: μία εξωτερική από σιλικόνη και μία εσωτερική από κολλαγόνο. Μετά την τοποθέτηση του το κολλαγόνο ενσωματώνεται στο υπόστρωμα και διηθείται από ινοβλάστες και αιμοφόρα αγγεία. Η στιβάδα της σιλικόνης μπορεί να παραμείνει έως 6 εβδομάδες, στη συνέχεια αφαιρείται και το δημιουργημένο έλλειμα καλύπτεται με πολύ λεπτό δερματικό αυτομόσχευμα μερικού πάχους (0.1 mm). Το βασικό του πλεονέκτημα είναι ότι δύναται να χρησιμοποιηθεί για κάλυψη απεριόριστης έκτασης εγκαυματικής επιφάνειας [6].



**Εικόνα 3.4. Ο J. Burke σε συνεργασία με τον I. Yannas δημιούργησαν το πρώτο τεχνητό δέρμα.**

Συχνά η υδροφοβικότητα του υλικού αποτελεί εμπόδιο στη σωστή εφαρμογή του. Έτσι, συχνά χρησιμοποιούνται πρωτεΐνες όπως το κολλαγόνο, η λαμινίνη και για να επικαλύψουν την επιφάνεια της PDMS, αποτρέποντας με αυτόν τον τρόπο την ανοσολογική αντίδραση του οργανισμού [63].

### **3.1.4 Ελεγχόμενη μεταφορά φαρμάκων**

Το πεδίο της ελεγχόμενης αποδέσμευσης φαρμάκων αποτελεί μία από τις πιο ελκυστικές και ενδιαφέρουσες περιοχές της ιατρικής, της χημείας, της επιστήμης των υλικών και εκείνων των επιστημών που σχετίζονται με την βιολογία. Η PDMS χρησιμοποιείται συχνά στο πεδίο των φαρμακευτικών εφαρμογών, όπως είναι για παράδειγμα η ελεγχόμενη μεταφορά φαρμάκων, λόγω της βιοσταθερότητας που παρουσιάζει, της έλλειψης τοξικότητας και των καλών σχετικά μηχανικών ιδιοτήτων της [61, 64].

Η απελευθέρωση της δραστικής ουσίας από ένα σύστημα μεταφοράς φαρμάκων επιτυγχάνεται με τους εξής μηχανισμούς:

- Διάχυση
- Αποικοδόμηση
- Διόγκωση που ακολουθείται από διάχυση

Σε ένα σύστημα η μεταφορά μπορεί να συμβαίνει με έναν ή με όλους τους παραπάνω τρόπους [65].

Η απελευθέρωση της φαρμακευτικής ουσίας από ένα πολυμερές συνήθως γίνεται μέσω διάχυσης. Στην περίπτωση του μηχανισμού με αποικοδόμηση, αυτή επιτυγχάνεται μέσω βιολογικών δράσεων που τελικά έχουν ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση της δραστικής ουσίας. Τέλος, στο μηχανισμό που περιλαμβάνει αρχικά διόγκωση και στη συνέχεια διάχυση το νερό διεισδύει στο πολυμερές με αποτέλεσμα αυτό να διογκώνεται, και ο ρυθμός απελευθέρωσης ελέγχεται από τη διόγκωση [66, 67]. Η μεταφορά φαρμάκου μέσω σιλικονών επιτυγχάνεται ως επί το πλείστον με το μηχανισμό της διάχυσης [68].

Λόγω των δομικών τους χαρακτηριστικών οι σιλικόνες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο ως μήτρες, μεμβράνες ή επικαλύψεις στα συστήματα αποδέσμευσης φαρμάκων. Το κύριο χαρακτηριστικό της σιλικόνης είναι ο μεγάλος όγκος του ατόμου πυριτίου, καθώς επίσης και το μέγεθος και η θέση των πλευρικών ομάδων, τα οποία παρέχουν πλήρη ελευθερία στην περιστροφή και γύρω από τους δεσμούς Si-O-Si. Τα πολυμερή σιλικονών σχηματίζουν ελικοειδείς δομές, με αποτέλεσμα οι γωνίες των δεσμών πυριτίου-οξυγόνου να δημιουργούν έναν μεγάλο ελεύθερο όγκο. Αυτός ο ελεύθερος όγκος και η υψηλή συμπιεστότητα των ενώσεων σιλικόνης ευθύνονται για τη διαπερατότητα της σε ορισμένα υγρά και αέρια. Η διαπερατότητα της σιλικόνης σε αέρια είναι περίπου εκατό φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του φυσικού ελαστικού και των βουτυλικών ελαστομερών [69].

Η υδρόφοβη φύση της σιλικόνης εξηγεί γιατί είναι κατάλληλη για την αποδέσμευση λιπόφιλων φαρμάκων, όπως τα στεροειδή. Τα στεροειδή παρουσιάζουν σχετικά υψηλή διαλυτότητα στην υδρόφοβη σιλικόνη και μικρό λόγο μοριακού βάρους προς το μέγεθος, ο οποίος επιτρέπει μία σχετικά γρήγορη μοριακή διάχυση. Πιο συγκεκριμένα έχει βρεθεί πως η αποδέσμευση του φαρμάκου εξαρτάται πρωταρχικά από την ευκολία διάχυσης στο ελαστομερές σιλικόνης και τη διαλυτότητα των μορίων του φαρμάκου, όπως φαίνεται από τη μέτρηση της αποδέσμευσης αθροιστικά για συσκευές τύπου μήτρας και δεξαμενής:

$$Q = \sqrt{(D_p C_p (2A - C_p) t)}$$

$$Q = \frac{D_p C_p}{h} t \quad (3:1)$$

Όπου:

Q: το αθροιστικό ποσό του φαρμάκου το οποίο αποδεσμεύεται ανά μονάδα επιφάνειας (mg/cm<sup>2</sup>)

t: ο χρόνος (days)

A: το αρχικό ποσό του φαρμάκου ανά μονάδα όγκου μέσα στη πολυμερική μήτρα ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ )

$D_p$ : ο συντελεστής διάχυσης του φαρμάκου μέσα στη πολυμερική μήτρα ( $\text{cm}^2/\text{d}$ )

$C_p$ : η διαλυτότητα του φαρμάκου μέσα στο πολυμερές ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ )

h: το πάχος του στρώματος στο σύστημα τύπου δεξαμενής (cm)[61]

### 3.1.4.1 Εμπορικά διαθέσιμες συσκευές

#### 3.1.4.1.1 Ενδοκολπικές συσκευές αποδέσμευσης φαρμάκου

Οι κολπικοί δακτύλιοι είναι πολυμερικές συσκευές αποδέσμευσης φαρμάκου, σχεδιασμένες σε σχήμα δαχτυλιδιού, ώστε να παρέχουν ελεγχόμενη αποδέσμευση φαρμάκου στον κόλπο για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Τα κύρια πλεονεκτήματα των κολπικών δακτυλίων είναι η σχέση κόστους αποτελεσματικότητας, η άνεση της ασθενούς και η θεραπευτική δραστηριότητα λόγω της ικανότητας και της προσαρμοστικότητας αυτών των συστημάτων να παρέχουν μακρά και συνεχή αποδέσμευση φαρμάκου, με σταθερούς προκαθορισμένους ρυθμούς [61].



**Εικόνα 3.5. Κολπικός δακτύλιος.**

#### 3.1.4.1.2 Υποδερμικές συσκευές αποδέσμευσης φαρμάκου

Σε αυτή την περίπτωση υποδερμικά εμφυτεύματα με τη μορφή εύκαμπτων καψουλών τοποθετούνται κάτω από το δέρμα και στοχεύουν σε συγκεκριμένους ιστούς. Με τον τρόπο αυτό αποδεσμεύονται πολλές ορμόνες.

#### 3.1.4.1.3 Επιδερμικές συσκευές αποδέσμευσης φαρμάκων

Τα επιδερμικά συστήματα αποδέσμευσης φαρμάκου χρησιμοποιούνται για τη συστηματική χορήγηση φαρμάκου δια μέσου του δέρματος. Το δέρμα αποτελεί προστατευτική μεμβράνη για το σώμα. Η χορήγηση ενός φαρμάκου μέσω του δέρματος είναι δύσκολη και εξαρτάται από την ιδιομορφία του φαρμάκου. Επομένως, είναι μικρός ο αριθμός των φαρμάκων που χορηγούνται με αυτό τον τρόπο. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται μέσα ενίσχυσης, όπως είναι το ελαϊκό οξύ και οι εστέρες του και η πολυαιθυλενογλυκόλη.

Οι συσκευές αυτές χρησιμοποιούνται για φάρμακα που χορηγούνται σε μικρές δόσεις, όπως αυτά που περιέχουν νιτρογλυκερίνη (για πόνους στο στήθος), νικοτίνη (για απεξάρτηση από το κάπνισμα), κλονιδίνη (για υψηλή αρτηριακή πίεση)[61].

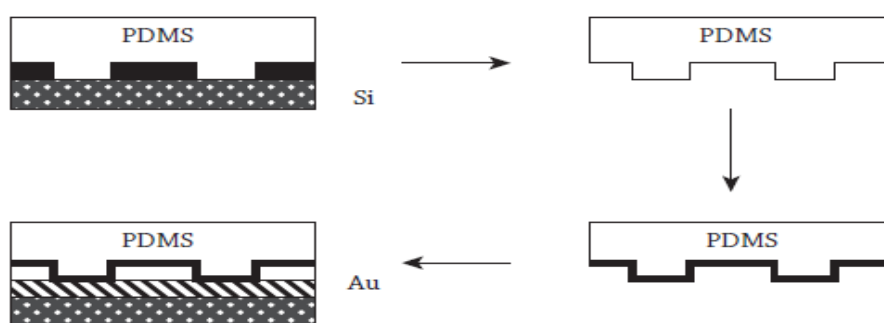
## 3.2 Μη-ιατρικές εφαρμογές

Η εφαρμογές της πολυδιμεθυλοσιλοξάνης δεν περιορίζονται μόνο στον τομέα της βιοϊατρικής. Επιπρόσθετα των ιδιοτήτων που προαναφέρθηκαν, για τις εφαρμογές που παρατίθενται εν συνεχεία, σημαντικό ρόλο διαδραματίζει και η ικανότητα του υλικού να τροποποιεί επιφάνειες και διεπιφάνειες. Οι τυπικές εφαρμογές των σιλικονών σε πεδία εκτός του βιοϊατρικού τομέα, περιλαμβάνουν μεμβράνες, ηλεκτρικούς μονωτές, αντιαφριστικά μέσα (antifoaming agents), προστατευτικές επιστρώσεις, παράγοντες ελεγχόμενης αποδέσμευσης χημικών που χρησιμοποιούνται στη γεωργία. κ.α.

### 3.2.1 Soft lithography

Ο όρος μαλακή λιθογραφία αναφέρεται σε μία οικογένεια τεχνικών, οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή μικρο- και νανο-δομών. Πιο συγκεκριμένα, παράγεται ένα ελαστομερικό «αποτύπωμα» της επιθυμητής επιφάνειας ή της δομής που πρόκειται να αναπαραχθεί. Είναι δυνατό να αναπαραχθούν μοτίβα λεπτομερώς, σε κρίσιμες διαστάσεις, από 30nm έως 100μm. Οι πολυσιλοξάνες είναι τα υλικά που χρησιμοποιούνται περισσότερο στη τεχνική της μαλακής λιθογραφίας. Αποτελεί μία αποτελεσματική, οικονομική και εύκολη μέθοδο που βρίσκει εφαρμογή στους τομείς της οπτικής<sup>1</sup>, της μικροανάλυσης (Microanalysis) και της μικροηλεκτρονικής[70].

Αρχικά, PDMS σε υγρή μορφή χυτεύεται πάνω στην επιφάνεια που πρόκειται να αναπαραχθεί. Στη συνέχεια, το υλικό βουλκανίζεται και τελικά το ελαστομερές απομακρύνεται από την κύρια επιφάνεια. Το καλούπι από ελαστομερές επικαλύπτεται με υδροφοβική θειόλη προερχόμενη από αλκάνια και το μοτίβο μεταφέρεται σε μία χρυσή επιφάνεια, η οποία τελικά μεταφέρει το πρωτότυπο σχέδιο.

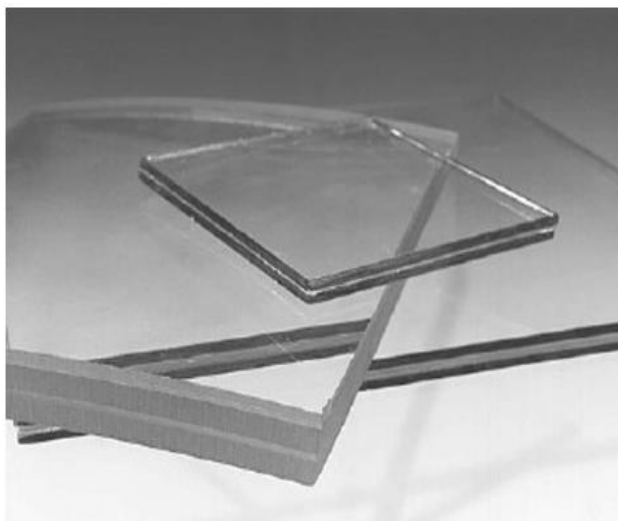


Εικόνα 3.6. Τα βήματα που ακολουθούνται κατά τη μαλακή χρωματογραφία [60].

<sup>1</sup> Οπτική ονομάζεται ο κλάδος της Φυσικής που μελετά τη συμπεριφορά και τις ιδιότητες του φωτός, ενώ επιπλέον περιγράφει και τα φαινόμενα που διέπουν την αλληλεπίδραση του φωτός με την ύλη.

### 3.2.2 Στην αεροναυπηγική

Η PDMS χρησιμοποιείται στην αεροναυπηγική ως ενδιάμεσο επίστρωμα μεταξύ των πλαστικών ή των υάλινων επιστρωμάτων που χρησιμοποιούνται στα παράθυρα και τον θόλο των αεροσκαφών, με σκοπό την διασφάλιση της ασφάλειας. Η ελαστικότητα αλλά και η θερμική σταθερότητα που παρουσιάζουν οι πολυδιμεθυλοσιλοξάνες αποτελούν σημαντικά πλεονεκτήματα σε εφαρμογές κατά τις οποίες τα υλικά υφίστανται μεγάλες θερμοκρασιακές διακυμάνσεις. Επιπρόσθετα, η PDMS επιλέγεται καθώς παρουσιάζει οπτική καθαρότητα και καλή συμβατότητα με άλλα πολυμερή ή το γυαλί [60].

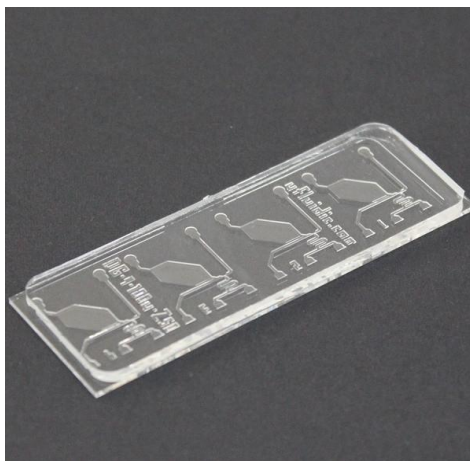


**Εικόνα 3.7.** Ενδιάμεσο επίστρωμα ελαστομερούς σιλικόνης, υψηλής διαπερατότητας, που λειτουργεί ως αποσυμφορητικό τάσεων σε υάλινα ή πλαστικά παράθυρα και θόλους αεροσκαφών [60].

### 3.2.3 Στην αναλυτική χημεία

Η PDMS αριθμεί αρκετές εφαρμογές και στον τομέα της αναλυτικής χημείας λόγω της δομής της και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων της. Η πρώτη αξιοσημείωτη εφαρμογή της ήταν ως στατική μη πολική φάση σε στήλες αέριας-υγρής χρωματογραφίας (GLC) και πλέον αποτελεί την πιο συνηθισμένη στατική φάση σε στήλες αέριας χρωματογραφίας [71]. Στατική φάση PDMS μπορεί να ληφθεί αν ένα διάλυμα τετραμεθυλοσιλοξάνης διέλθει μέσω της στήλης, εξατμιστεί ο διαλύτης, κλείσουν τα άκρα της στήλης και ακολουθήσει θέρμανση στους 400 °C [72]. Επιπλέον, χάρη στις ιδιότητες φράγματος που παρουσιάζει χρησιμοποιείται για την προετοιμασία δειγμάτων με τη μορφή φιλμ. Τέλος, η PDMS είναι από τα πιο διαδεδομένα πολυμερή που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή συσκευών Lab-on-a-chip (LOCs). Οι μικροσυσκευές αυτές αποτελούνται βασικά από συστήματα μικροκαναλιών συνδεδεμένα με μικροαντλίες, μικροβαλβίδες, μετρητές ροής, ιξωδόμετρα κ.α. που επιτρέπουν σε διαλύτες και χημικές δομές (chemical species) να περνούν δια μέσου του. Τα LOCs μπορούν να ολοκληρώνουν μία ή περισσότερες λειτουργίες εργαστηριακών αναλύσεων σε ένα και μόνο τσιπ μεγέθους μερικών τετραγωνικών χιλιοστών έως μερικών τετραγωνικών εκατοστών, ενώ το μέγεθος των προς ανάλυση δειγμάτων είναι της τάξης των μερικών μικρόλιτρων ή και λιγότερα. Η PDMS χρησιμοποιείται στις συσκευές αυτές για να τις στεγανοποιήσει διατηρώντας τους

διαλύτες που χρησιμοποιούνται διαχωρισμένους, για να διαφυλάξει αδιάβροχες τις περιοχές της συσκευής που δεν πρέπει να έρθουν σε επαφή με υγρά και να εξασφαλίσει την ποιότητα των δειγμάτων από παράγοντες που μπορούν να τα αλλοιώσουν. Η συγκεκριμένη τεχνολογία βρίσκει εφαρμογή όχι μόνο στην αναλυτική χημεία αλλά και στον τομέα της ιατρικής και της μοριακής βιολογίας [71, 73].



Εικόνα 3.8. Συσκευή Lab-on-a-chip από PDMS της εταιρείας Ufluidic,

### 3.3 Εφαρμογές συνθέτων GO/ PDMS

Η πολυδιμεθυλοσιλοξάνη έχει βρεθεί στο επίκεντρο του επιστημονικού ενδιαφέροντος τα τελευταία χρόνια χάρη στο συνδυασμό ιδιοτήτων που παρουσιάζει. Όπως αποδεικνύεται από τα παραπάνω τα πεδία που αξιοποιούν αυτές τις ιδιότητες είναι πολυάριθμα και μεγάλος ο αριθμός των διαθέσιμων εφαρμογών. Ωστόσο, οι μηχανικές της ιδιότητες καθιστούν συχνά απαραίτητο το συνδυασμό της με άλλα υλικά με σκοπό τη δημιουργία σύνθετων υλικών που θα συνδυάζουν της ιδιότητες της ελαστομερικής μήτρας αλλά θα παρουσιάζουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Πολλά υλικά έχουν προταθεί και χρησιμοποιηθεί ως μέσα ενίσχυσης. Μεταξύ αυτών, το γραφένιο έχει αποτελέσει μία από τις πιο ελκυστικές λύσεις, τα συσσωματώματα που δημιουργούνται όμως αποτελούν εμπόδιο στην αποτελεσματική χρήση του. Ως εναλλακτική λύση προτείνεται το οξειδίο του γραφενίου.

Η χρήση της PDMS στη ναυσιπλοΐα είναι συνηθισμένη. Επιστρώματα υλικού χρησιμοποιούνται με σκοπό να προστατευτούν τα πλοία από τη βιοσυσσώρευση. Με σκοπό να βελτιώσουν τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού για τη συγκεκριμένη εφαρμογή, οι Casas et al. [57] παρήγαν σύνθετα με μήτρα PDMS και μέσα ενίσχυσης GO και νανοσωλήνες άνθρακα. Διαπίστωσαν και στις δύο περιπτώσεις καλύτερες μηχανικές ιδιότητες χωρίς, ωστόσο, να μεταβάλλεται η απόδοση του υλικού έναντι στη βιοσυσσώρευση.

Σε ό,τι αφορά στις βιοϊατρικές εφαρμογές οι Hu et al. [59] εξετάζοντας τη βιοσυμβατότητα και την αντιμικροβιακή δράση συνθέτων GO/PDMS, με μία μέθοδο που χρησιμοποιεί αρνητική πίεση ώστε να επιτευχθεί ομοιογενής διασπορά του μέσου ενίσχυσης, διαπίστωσαν πως τα σύνθετα παρουσιάζουν ικανοποιητική βιοσυμβατότητα

και μάλιστα επιδεικνύουν βελτιωμένη αντιμικροβιακή δράση. Σημειώνεται πως αρκετές μελέτες έχουν παρουσιάσει ενδείξεις ότι το γραφένιο και τα παράγωγα του, όπως το GO αλλά και το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (reduced GO) έχουν αντιβακτηριδιακή δράση, η οποία λειτουργεί προκαλώντας φυσική φθορά στα βακτήρια και μέσω του οξειδωτικού στρες [74-76]. Πρότειναν, τέλος, πως αυτά τα αποτελέσματα μπορούν να καταστήσουν τα σύνθετα υλικά GO/PDMS και r-GO/PDMS για την παραγωγή αντιβακτηριακών επιδέσμων (wound dressing) και ικριωμάτων στη μηχανική ιστών, ειδικά εφόσον η PDMS είναι ένα υλικό που χρησιμοποιείται στον τομέα του τεχνητού δέρματος και του επιδέσμων για τραύματα (wound dressing).

## 4 Πειραματική διαδικασία

### 4.1 Πρώτες ύλες

#### 4.1.1 Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) (PDMS) συμπύκνωσης

Οι δύο τύποι πολυσιλοξάνης που χρησιμοποιήθηκαν φέρουν ομάδες -OH στο άκρο κάθε αλυσίδας και ο βουλκανισμός της πραγματοποιείται με το μηχανισμό συμπύκνωσης. Ειδικότερα, χρησιμοποιήθηκαν πολυσιλοξάνη χαμηλού και υψηλού μοριακού βάρους.

Πίνακας 4.1. Φυσικές ιδιότητες της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) συμπύκνωσης.

	Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) συμπύκνωσης	
	LMW	HMW
Μοριακό βάρος	26000 g/mol	49000 g/mol
Ιξώδες	1000 cSt	5000 cSt
Σημείο βρασμού	>205°C	
Ειδικό βάρος	0.97	
Σημείο τήξης	<-60°C	
Όψη/ Χρώμα	Υγρό/Διάφανο	

#### 4.1.2 Μέσο διασταύρωσης: τετραπροπόξυ σιλάνιο (TPOS)

Ως μέσο διασταύρωσης (crosslinker) χρησιμοποιήθηκε το TPOS, του οποίου η δομή και οι ιδιότητες παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 4.2. Ιδιότητες του μέσου διασταύρωσης, TPOS.

TPOS	
Συνώνυμο	Tetrapropoxysilane
Μοριακός τύπος	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$
Μοριακό βάρος	264.43
Πυκνότητα ατμού	>1
Μορφή	υγρό
Πυκνότητα	0.916g/ml at 25°C(lit.)
Θερμοκρασία σημείου flash	95°C

#### 4.1.3 Καταλύτης: διβουτυλικό-διλαυρικό άλας κασσιτέρου

Προκειμένου να επιταχυνθεί ο βουλκανισμός στα ελαστομερή σιλικόνης εκτός από το μέσο διασταύρωσης προστέθηκε και διβουτυλικό-διλαυρικό άλας κασσιτέρου ως καταλύτης, τα χαρακτηριστικά του οποίου παρουσιάζονται παρακάτω:



**Πίνακας 4.3. Ιδιότητες του διβουτυλικού άλατος κασσιτέρου.**

<b>Dibutyl tin dilaurate</b>	
Μοριακός τύπος	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Sn}[\text{OCO}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3]_2$
Μοριακό βάρος	631.56
Πυκνότητα ατμού	0.2mmHg (160°C)
Πυκνότητα	1.066g/ml at 25 °C(lit.)
Θερμοκρασία σημείου flash	113 °C

#### 4.1.4 Διαλύτης τετραϋδροφουράνιο (THF)

Για την παρασκευή της δεύτερης σειράς δοκιμών χρησιμοποιήθηκε ως κοινός διαλύτης του συστήματος PDMS/GO, το τετραϋδροφουράνιο, της εταιρίας SIGMA-ALDRICH. Ο χημικός τύπος και οι φυσικοχημικές του ιδιότητες είναι οι εξής:

**Πίνακας 4.4. Ιδιότητες του τετραϋδροφουράνιου.**

<b>THF</b>	
Μοριακός τύπος	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
Μοριακό βάρος	72.11
Πυκνότητα	0.889 g/mL at 25°C
Σημείο τήξης	-108°C
Σημείο βρασμού	65-67°C
Ιξώδες	0.405cSt at 25°C

#### 4.1.5 Διαλύτης Τολουένιο

Ο έλεγχος των ιδιοτήτων του πλέγματος της μη ενισχυμένης σιλικόνης και των συνθέτων πραγματοποιήθηκε μέσω της διόγκωσης με διαλύτη τολουένιο, της εταιρίας SIGMA-ALDRICH. Ο χημικός τύπος και οι βασικές ιδιότητες του τολουενίου παρουσιάζονται παρακάτω:

**Πίνακας 4.5. Ιδιότητες του τολουενίου**

<b>Τολουένιο</b>	
Συνώνυμο	Methylbenzene
Μοριακός τύπος	$\text{C}_7\text{H}_8 (\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)$
Μοριακό βάρος	92.14g/mol
Πυκνότητα	0.865g/ml, liquid at 25 °C
Σημείο τήξης	-93°C
Σημείο βρασμού	110.6 °C
Διαλυτότητα στο $\text{H}_2\text{O}$	0.47 g/l (20-25 °C)
Ιξώδες	0.59cSt at 20 °C

#### 4.1.6 Γραφίτης

Πρώτη ύλη για την παρασκευή του οξειδίου του γραφενίου, που χρησιμοποιήθηκε ως μέσο ενίσχυσης στα παρασκευασθέντα σύνθετα σιλικόνης, αποτέλεσε ο φυσικός γραφίτης σε σκόνη, της εταιρίας Alfa Aesar.

#### **4.1.7 Θειικό οξύ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )**

Για την παρασκευή του ο GO χρησιμοποιήθηκε θειικό οξύ της εταιρίας Riedel-de Haën.

#### **4.1.8 Νιτρικό νάτριο ( $\text{NaNO}_3$ )**

Στην παρασκευή του GO χρησιμοποιήθηκε επίσης  $\text{NaNO}_3$  της εταιρίας Riedel-de Haën.

#### **4.1.9 Υπερμαγγανικό κάλιο ( $\text{KMnO}_4$ )**

Στο τέλος του πρώτου σταδίου της παρασκευής GO προστέθηκε  $\text{KMnO}_4$  της εταιρίας Fluka Chemica.

## 4.2 Παρασκευή οξειδίου του γραφενίου (GO)

Το οξείδιο του γραφενίου, που χρησιμοποιήθηκε ως μέσο ενίσχυσης στα σύνθετα σιλικόνης, παρασκευάστηκε στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

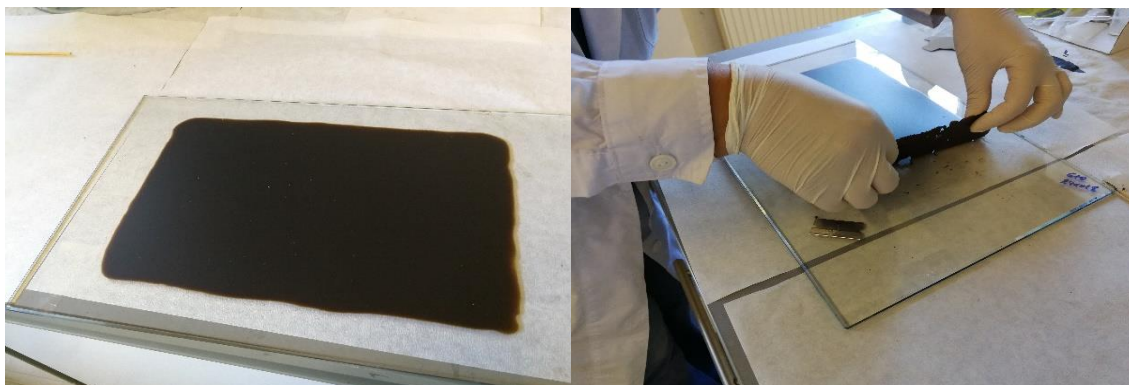
Αρχικά, αναμειγνύονται 2g γραφίτη, 1g  $\text{NaNO}_3$  και 80ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  σε κωνική φιάλη των 1L τοποθετημένη σε παγόλουτρο, για λόγους ασφαλείας, με ταυτόχρονη μηχανική ανάδευση για διάστημα δέκα λεπτών. Στη συνέχεια, και εφόσον η θερμοκρασία του μείγματος είναι χαμηλή προστίθενται στο μείγμα στάγδην 6g  $\text{KMnO}_4$  υπό ανάδευση και το μείγμα αφήνεται στο παγόλουτρο για 5 λεπτά.



Εικόνα 4.1 Ανάμειξη του γραφίτη με το  $\text{NaNO}_3$  και  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Ακολουθεί θέρμανση ώστε να λάβει χώρα η αντίδραση με ταυτόχρονη μηχανική ανάδευση του διαλύματος. Είναι σημαντικό η θερμοκρασία να παραμένει χαμηλότερα των  $35^\circ\text{C}$  για αυτό καθ' όλη τη διάρκεια η θερμοκρασία παρακολουθείται με την χρήση θερμομέτρου. Η διαδικασία ολοκληρώνεται όταν η θερμοκρασία του μείγματος ανέλθει στους  $30^\circ\text{C}$ , οπότε σταματάει η θέρμανση και η ανάδευση και το μείγμα αφήνεται σε ηρεμία για μια 1 και  $\frac{1}{2}$  ώρα. Εν συνεχεία, προστίθενται με το σταγονόμετρο 100ml απιονισμένου νερού και το διάλυμα θερμαίνεται στους  $95^\circ\text{C}$  για 1 ώρα. Προστίθενται ακόμα 300ml απιονισμένου νερού και τέλος 90ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  3%.

Ακολουθεί έκπλυση με απιονισμένο νερό και φυγοκέντρηση για 5 λεπτά σε 4000 rpm, διαδικασία που επαναλαμβάνεται έως ότου το pH ανέβει στο 5. Τέλος, το GO παραλαμβάνεται και υφίσταται ξήρανση σε φούρνο για μία εβδομάδα. Τελικά, το υλικό λαμβάνεται σε μορφή φιλμ.



Εικόνες 4.2, 4.3. Το GO παραλαμβάνεται σε μορφή φιλμ

### 4.3 Παρασκευή δοκιμίων

#### 4.3.1 Με απευθείας ανάμειξη

Για την παρασκευή της πρώτης σειράς συνθέτων του GO, κονιοποιήθηκε προκειμένου στη συνέχεια να ενσωματωθεί στην πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη). Η κονιοποίηση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση γουδιού. Έγινε προσπάθεια για ομοιόμορφη κοκκομετρία.

Στη συνέχεια, ζυγίστηκαν 60g σιλικόνης χαμηλού μοριακού βάρους (LMW PDMS) σε ποτήρι ζέσεως. Προζυγισμένη ποσότητα GO προστέθηκε σταδιακά στο ποτήρι ζέσεως που περιέχει τη σιλικόνη και ταυτόχρονα πραγματοποιήθηκε ανάδευση με γυάλινη ράβδο.

Στο μείγμα που προέκυψε ακολούθησε εφαρμογή υπέρηχων, με στόχο τη διάσπαση των συσσωματωμάτων GO και την καλύτερη διασπορά στην ελαστομερική μήτρα. Συνολικά πραγματοποιήθηκαν 9 κύκλοι, διάρκειας 1min και 10s έκαστος. Το ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε σε παγόλουτρο κατά τη διάρκεια των υπερήχων αλλά και σε μεγαλύτερο παγόλουτρο ανάμεσα στους κύκλους ανάδευσης με σκοπό την ψύξη του δείγματος, την αποφυγή αποικοδόμησης της σιλικόνης και της δημιουργίας τυχαίων σταυροδεσμών.

Στη συνέχεια, προστέθηκε στο μείγμα 9g μέσο βουλκανισμού (TPOS) με την χρήση ογκομετρικού κυλίνδρου των 10ml και ζυγαριάς ακριβείας Επίσης, προστέθηκε στάγδην και με την χρήση ζυγαριάς ακριβείας 0.4g καταλύτη. Το μείγμα αναδεύεται μηχανικά με την χρήση γυάλινης ράβδου. Τελικά, το μείγμα διανέμεται σε αλουμινένια σκεύη και αφήνεται να βουλκανιστεί σε θερμοκρασία δωματίου.



**Εικόνα 4.4.** Τα σύνθετα που παρασκευάστηκαν με την χρήση υπερήχων.

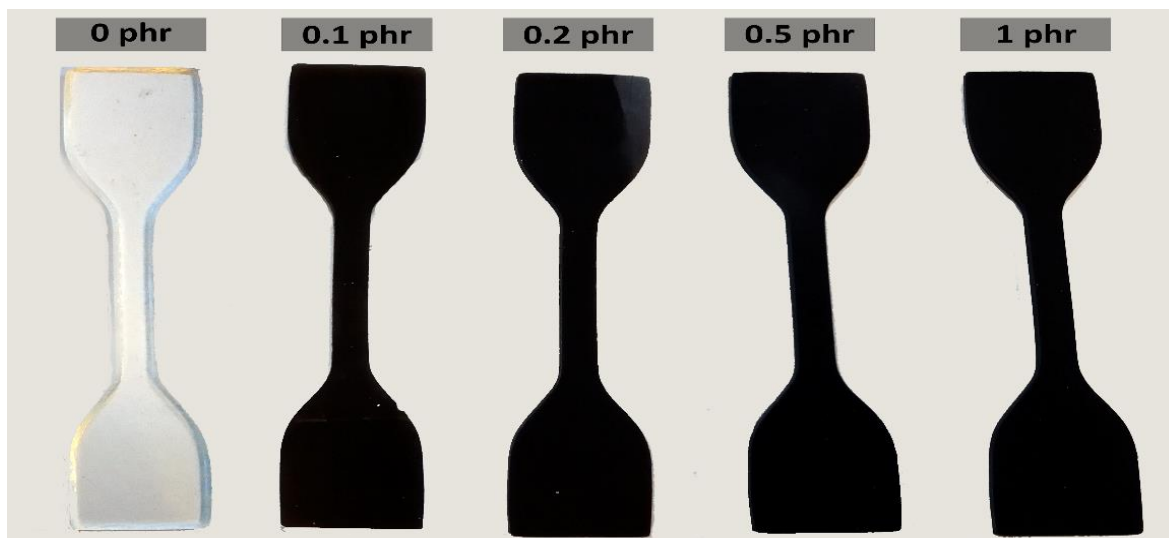
Με την μέθοδο αυτή παρασκευάστηκαν σύνθετα περιεκτικότητας 0.1 , 0.2 και 0.5 phr.

#### **4.3.2 Με τεχνική διαλύματος**

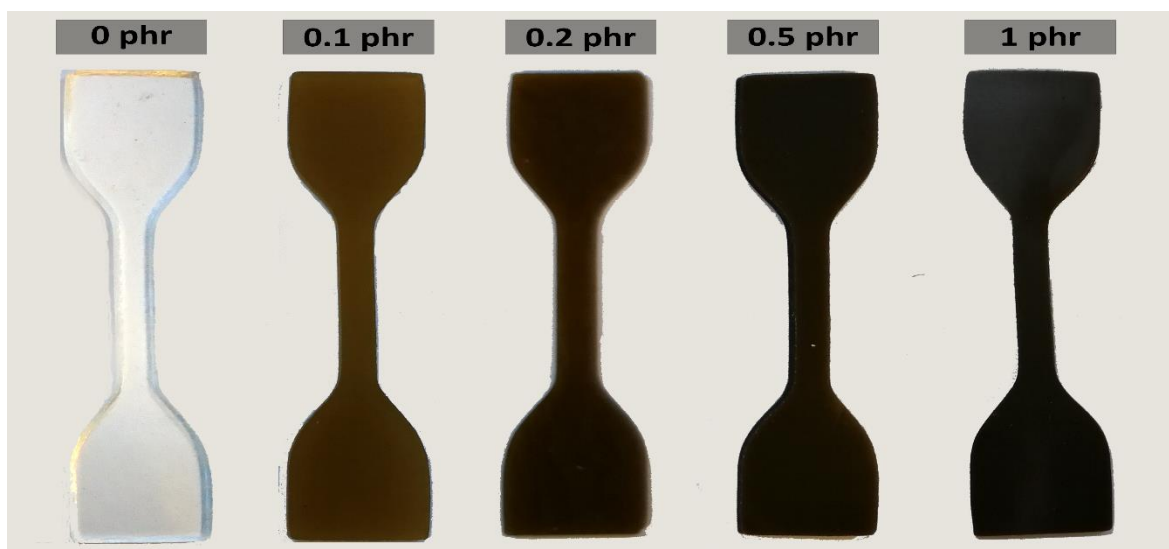
Καθώς η διάσπαση των συσσωματωμάτων με την χρήση μόνο υπερήχων δεν είχε τα επιθυμητά αποτελέσματα ως προς τη διασπορά του GO στο ελαστομερές, ως εναλλακτική μέθοδος για ανάμειξη της σιλικόνης με το GO επιλέχθηκε η χρήση κοινού διαλύτη και η εφαρμογή υπερήχων.

Πιο συγκεκριμένα, για το σύστημα GO/PDMS επιλέχθηκε ως καταλληλότερος διαλύτης το τετραϋδροφουράνιο (THF), αφού τόσο η σιλικόνη που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζει σχετικά καλή διαλυτότητα σε αυτόν. Η επιλογή του διαλύτη επιβεβαιώθηκε και από βιβλιογραφικά δεδομένα.

Με την μέθοδο αυτή παρασκευάστηκαν σύνθετα με μήτρα σιλικόνης χαμηλού μοριακού βάρους (LMW PDMS) και υψηλού μοριακού βάρους (HMW PDMS) με GO, σε αναλογίες 0.1, 0.2, 0.5 και 1 phr.



**Εικόνα 4.5.** Δοκίμια εφελκυσμού LMW PDMS/GO (THF) που παρασκευάστηκαν με τη τεχνική διαλύματος.



**Εικόνα 4.6.** Δοκίμια εφελκυσμού HMW PDMS/GO (THF) που παρασκευάστηκαν με τη τεχνική διαλύματος.

Αναλυτικότερα, η διαδικασία τροποποιήθηκε ως εξής: Σε ποτήρι ζέσεως των 100ml αναμιγνύονται το THF, 60ml στην περίπτωση της LMW PDMS και 75ml για την HMW PDMS, με την αντίστοιχη ποσότητα GO στην κάθε περιεκτικότητα, το οποίο στην περίπτωση αυτή διαλύεται και δεν υπάρχει λόγος κονιοποίησης. Το σύστημα υπόκειται σε υπερήχους για 2 ώρες, κύκλοι των 10 λεπτών, ώστε να ληφθεί ομοιογενές αιώρημα. Στη συνέχεια, το αιώρημα αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου και προστίθενται 60g PDMS. Ακολουθεί κατεργασία με υπερήχους και πάλι, για 1ώρα. Εφόσον, ολοκληρωθεί αυτό το βήμα, το ομοιογενές διάλυμα τοποθετείται σε σκεύος και υπόκειται σε μηχανική

ανάδευση με τη χρήση μαγνητικού αναδευτήρα υπό χαμηλή θέρμανση, με σκοπό την απομάκρυνση του διαλύτη, κατά την παραμονή μας στο εργαστήριο ενώ το υπόλοιπο διάστημα αφήνεται απλά σε θερμοκρασία δωματίου για λόγους ασφαλείας. Η διαδικασία αυτή διαρκεί περίπου δύο 24h.

Όταν η μάζα του μείγματος σταθεροποιείται προστίθεται στο σύστημα ο καταλύτης και το μέσο διαστάυρωσης, 0.4 και 9g αντίστοιχα. Το μείγμα υφίσταται και πάλι χύτευση σε αλουμινένια σκεύη και αφήνεται να βουλκανιστεί.

## 4.4 Εξοπλισμός και μέθοδοι χαρακτηρισμού

### 4.4.1 Ιξωδομετρία Brookfield

#### 4.4.1.1 Αρχή της μεθόδου

Το ιξωδόμετρο Brookfield είναι ένα όργανο που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του ιξώδους στα ρευστά.

Το όργανο μετρά τη διατμητική τάση, μέσω ενός άξονα που περιστρέφεται με καθορισμένη, σταθερή ταχύτητα, ενώ είναι βυθισμένος στο δείγμα. Μέσω της καθυστέρησης της περιστροφής του στελέχους προσδιορίζεται, με τη βοήθεια υπολογιστή, η τιμή του ιξώδους. Ο συσχετισμός αυτός οφείλεται στο γεγονός ότι η ροπή στρέψης είναι ανάλογη με την ιξώδη έλξη και κατά συνέπεια με το ιξώδες .

Τα ιξωδόμετρα Brookfield παρέχουν πολλά πλεονεκτήματα. Αυτά είναι:

- η συνεχής περιστροφή του στελέχους επιτρέπει να γίνονται μετρήσεις συναρτήσεως του χρόνου, ούτως ώστε να αναλύονται ρευστά που το ιξώδες τους μεταβάλλεται συναρτήσεως του χρόνου καταπόνησης,
- ο ρυθμός διάτμησης είναι σταθερός, οπότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο νευτωνικά, όσο και μη νευτωνικά ρευστά,
- με την περιστροφή του άξονα σε διαφορετικές ταχύτητες μπορούν να αναλυθούν ρευστά των οποίων η τιμή του ιξώδους εξαρτάται από το ρυθμό διάτμησης.

Τα ιξωδόμετρα Brookfield εφαρμόζονται ευρέως στη βιομηχανία για τον καθορισμό του απόλυτου ιξώδους όλων των τύπων υγρών, καθώς μπορεί να δώσει αποτελέσματα σε πολύ υψηλές τιμές ιξώδους.

Υπάρχουν διάφορα μοντέλα ιξωδομέτρων Brookfield, αναλόγως την εφαρμογή:

- Χαμηλού ιξώδους – LV: χρησιμοποιούνται για διαλύτες, χημικές ουσίες, καλλυντικά, μελάνια, πολυμερή διαλύματα, συστήματα επιστρώσεων,
- Μέσου ιξώδους – RV: χρησιμοποιούνται για κεραμικούς πηλούς, χρώματα επίστρωσης, επιστρώματα επιφάνειας, βερνίκια,
- Υψηλού ιξώδους – HA/HB: χρησιμοποιούνται για άσφαλτο, πηκτώματα, κόλλες, στεγανωτικές ουσίες.

#### 4.4.1.2 Πειραματική διαδικασία

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής, το ιξωδόμετρο Brookfield DV-II+ Pro της εταιρείας Brookfield χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της εξέλιξης του ιξώδους κατά την πορεία του βουλκανισμού. Σε ποτήρι ζέσεως υψηλού τύπου ζυγίστηκαν 40 g PDMS συμπύκνωσης, υψηλού μοριακού βάρους. Σε ζυγό ακριβείας προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα GO και 75ml τετραϋδροφουράνιο (THF), προκειμένου να παρασκευαστούν σύνθετα περιεκτικότητας 0, 0.1, 0.2 και 0.5 phr. Ακολούθησε εφαρμογή υπερήχων για 6 min για τη διασπορά του μέσου ενίσχυσης. Έπειτα στο αιώρημα προστέθηκε η PDMS και το μείγμα αφέθηκε δύο ημέρες σε θερμοκρασία δωματίου ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης. Κατόπιν και αφού δοκίμιο βρισκόταν σε θερμοκρασία δωματίου, προστέθηκαν



0.267 g καταλύτη και 6g μέσου διασταύρωσης. Μετά από σύντομη ανάμειξη το στέλεχος του ιξωδομέτρου εμβαπτίστηκε στο δείγμα και άρχισε η καταγραφή.



**Εικόνα 4.7. Ιξωδόμετρο Brookfield.**

#### **4.4.2 Περίθλαση ακτίνων X**

##### **4.4.2.1 Αρχή της μεθόδου**

Στην οπτική περιοχή, η μελέτη του φάσματος και της κατανομής της ενέργειας στα διάφορα μήκη κύματος επιτυγχάνεται κυρίως με δύο μεθόδους:

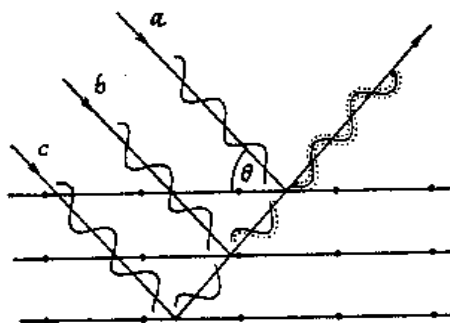
1. της διάθλασης από πρίσματα και
2. της περίθλασης από κατάλληλο φράγμα.

Επειδή όμως και οι δύο μέθοδοι παρουσιάζουν δυσκολίες, η κυριότερη μέθοδος έρευνας του φάσματος στηρίζεται στην περίθλαση των ακτίνων X από τους κρυστάλλους οι οποίοι ενεργούν σαν φυσικά τρισδιάστατα φράγματα. Η χρησιμοποίηση αυτή των κρυστάλλων είναι άμεση συνέπεια της θεώρησης του φαινομένου της περίθλασης από τον Bragg σαν ισοδύναμο με ανάκλαση της προσπίπτουσας δέσμης από τα διάφορα δικτυωτά επίπεδα του κρυστάλλου.

Η περίθλαση μελετάται περισσότερο στην κρυσταλλογραφία, κι αυτό γιατί τα μήκη κύματος των ακτίνων X είναι περίπου ίσα με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο.

Ο William L. Bragg έδειξε ότι οι ακτίνες X συμπεριφέρονται σαν δημιουργοί της απεικόνισης της κρυσταλλικής δομής, όταν αυτές περιθλώνται σε έναν κρύσταλλο. Η διασπορά από ένα μέσο συνεχές σε δύο διαστάσεις, όπως ένα επίπεδο ατόμων σε μια δομή κρυστάλλου, καλείται ανάκλαση. Εντούτοις, οι όροι περίθλαση και ανάκλαση μπορούν να χρησιμοποιηθούν αδιακρίτως και οι δύο. Έτσι αν ακτίνες X πέσουν σε ένα

επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης  $\theta$ , οι ακτίνες θα διαπεράσουν τα στρώματα των ατόμων και θα δώσουν την απεικόνισή τους. Αυτό μπορούμε να το δούμε και στο παρακάτω σχήμα.



**Εικόνα 4.8. Ανάκλαση ακτίνων X από παράλληλα επίπεδα.**

Από το παραπάνω σχήμα βλέπουμε ότι η *a* ακτίνα ανακλάται από το πρώτο επίπεδο, η *b* από το δεύτερο και η *c* από το τρίτο κ.τ.λ. Αυτές οι ακτίνες όμως βρίσκονται σε φάση. Οι περιθλώμενες ακτίνες που βρίσκονται σε φάση πρέπει να ικανοποιούν τον νόμο του Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4:1)$$

όπου:

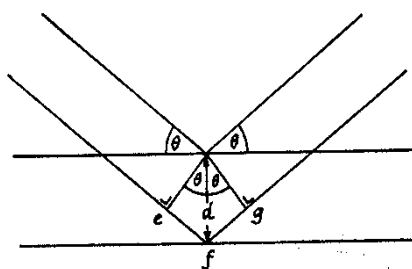
*n*: ακέραιος αριθμός,

$\lambda$ : το μήκος κύματος των ακτίνων X,

*d*: η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων και

$\theta$ : η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης.

Αυτό μπορούμε να το δούμε και στο παρακάτω σχήμα



**Εικόνα 4.9. Ανάκλαση ακτίνων X.**

Οι παράμετροι λοιπόν που βρίσκονται στην διάθεση ενός πειραματικού ερευνητή είναι το μήκος κύματος  $\lambda$  της ακτινοβολίας και η γωνία  $\theta$ . Ζητούμενο είναι τα διαφορετικά *d*. Έτσι τυπικά μπορεί κανείς να μεταβάλλει είτε το μήκος κύματος της ακτινοβολίας με σταθερή γωνία είτε τη γωνία με σταθερό μήκος κύματος μέχρι να πάρει σύμφωνη σκέδαση. Έτσι είτε:

- κρατούμε σταθερό το  $\theta$  και μεταβάλλουμε το  $\lambda$  (Μέθοδος Laue)

- κρατούμε σταθερό το  $\lambda$  και μεταβάλλουμε τη γωνία  $\theta$  (Μέθοδοι κόνεως και περιστροφής).

Από τα σημαντικότερα προβλήματα, τα οποία εμφανίζονται κατά την εξέταση των υλικών με ακτίνες-X είναι η απορρόφηση των ακτίνων – X από τα υλικά, η οποία έχει σαν αποτέλεσμα τον περιορισμό της διεισδυτικότητας των ακτίνων –X σε ικανό βάθος και κατά συνέπεια η μη άντληση ικανών στοιχείων, τα οποία είναι χρήσιμα για την ποιοτική και κυρίως την ποσοτική ανάλυση του εξεταζόμενου υλικού .

#### **4.4.2.2 Πειραματική διαδικασία**

Μετά την προσθήκη του συστήματος βουλκανισμού στο σύνθετο GO/PDMS, μέρος του ρευστού αποχύθηκε σε καλούπια έτσι ώστε να παρασκευαστούν δοκίμια διαστάσεων 4x4 cm και πάχους περίπου 1mm. Αφού ολοκληρώθηκε ο βουλκανισμός των δοκιμίων, αυτά τεμαχίστηκαν ώστε να έχουν διαστάσεις 3x3 cm. Έπειτα, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στη διάταξη XRD, σε θερμοκρασία δωματίου. Τα πειράματα διεξήχθησαν με περιθλασίμετρο (40 kV, 30 mA), με ακτινοβολία Cu (μήκους κύματος  $\lambda=0.154$  nm), ρυθμού 0.02°/s σε εύρος 5-30°. Η περίθλαση ακτίνων X εφαρμόστηκε σε όλα τα συστήματα πολυσιλοξάνης συμπίκνωσης.



**Εικόνα 4.10. 5000 Diffractometer Siemens.**

### 4.4.3 Φασματοσκοπία Raman

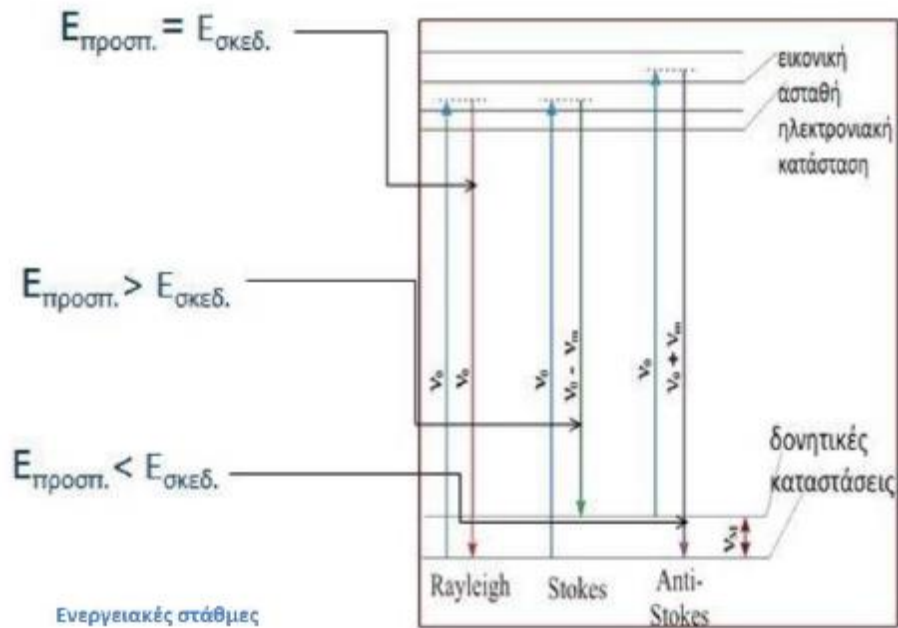
#### 4.4.3.1 Αρχή της μεθόδου

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια μέθοδος που ερευνά την ανελαστική σκέδαση του ορατού φωτός, η οποία προκαλείται από τα μόρια της ύλης. Η διεργασία αυτή είναι γνωστή ως φαινόμενο Raman. Όταν ένα φωτόνιο ορατού φωτός, με ενέργεια αρκετά χαμηλή ώστε να διεγείρει ηλεκτρονιακή μετάπτωση, αλληλεπιδρά με ένα μόριο, δύναται να σκεδαστεί ανελαστικά είτε δίνοντας είτε παίρνοντας ενέργεια από αυτό.

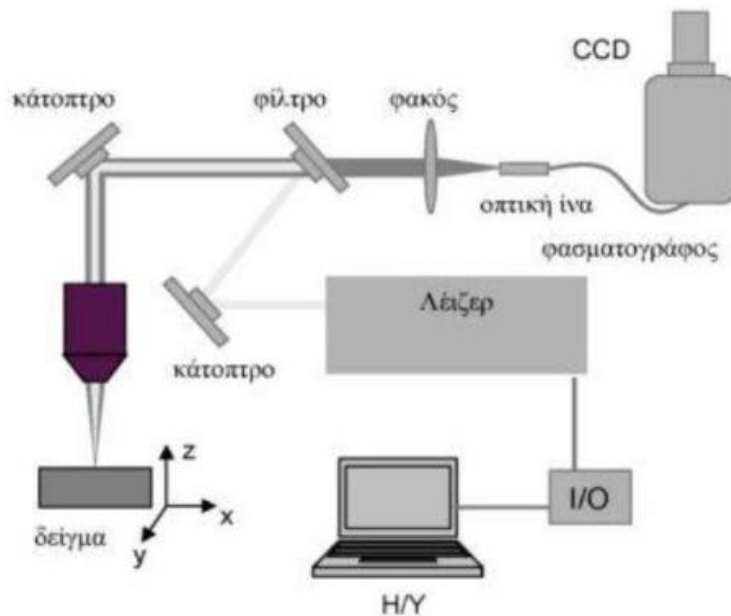
Φωτόνια που υπόκεινται σε ανελαστικό χάσιμο ενέργειας, δίνουν τη σκέδαση Stokes που συνδέεται με μετάπτωση του μορίου σε επίπεδο υψηλότερης ενέργειας. Αντίθετα, φωτόνια που κερδίζουν ενέργεια, δίνουν τη σκέδαση anti-Stokes που προέρχεται από μετάπτωση σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη από αυτή που βρισκόταν πριν το μόριο.

Κάθε χημικό είδος δίνει το δικό του χαρακτηριστικό δονητικό φάσμα Raman, το οποίο μπορεί εύκολα να χρησιμοποιηθεί για τον ποιοτικό του προσδιορισμό. Γενικά, το φάσμα ενός είδους επηρεάζεται ελάχιστα από την ανάμιξή του με άλλα είδη. Είναι σημαντικό να αναφερθεί, ότι μιας και το φάσμα αποτελείται συνήθως από καλά σχηματισμένες οξείες γραμμές (κορυφές), παραμένει ευδιάκριτο και αναγνωρίσιμο για σκοπούς ποιοτικής ανάλυσης. Σε αντίθεση με τη φασματοσκοπία IR, η μέθοδος Raman είναι πολύ εύκολα εφαρμόσιμη και σε υγρά μέσα.

Σε συστήματα όπου συμβαίνουν χημικές αλληλεπιδράσεις, η παρουσία νέων χημικών ειδών μπορεί να ανιχνευτεί με την εμφάνιση νέων κορυφών στο φάσμα. Η μέθοδος δεν διαταράσσει καταστάσεις χημικής ισορροπίας, δίνοντας έτσι πληροφορίες για χημικώς κινητικά είδη τα οποία δεν θα μπορούσαν με κανένα τρόπο να γίνουν αντιληπτά με τις συνήθεις αναλυτικές μεθόδους. Έτσι, είναι προφανώς το πιο ισχυρό διαθέσιμο μέσο μελέτης ιοντικών ειδών και της ισορροπίας τους σε υδατικά διαλύματα ή τήγματα. Καθώς η ένταση μιας χαρακτηριστικής κορυφής Raman προσεγγιστικά αναλογεί στην κατ'όγκον συγκέντρωση του μελετούμενου είδους, μετρήσεις σχετικών εντάσεων Raman παρέχουν τη βάση και για ποσοτική ανάλυση.



Εικόνα 4.11. Ενεργειακό διάγραμμα για την κατανόηση της σκέδασης.



Εικόνα 4.12. Πειραματική διάταξη Raman

Η διάταξη αποτελείται από τα εξής βασικά στοιχεία: (i) Λείζερ, το οποίο ως επί το πλείστον είναι συνεχούς λειτουργίας, (ii) Οπτικά στοιχεία για την καθοδήγηση (κάτοπτρα) και εστίαση της δέσμης (φακός εστίασης). Συνήθως για την εστίαση στο προς ανάλυση δείγμα χρησιμοποιείται αντικειμενικός φακός μέσω του οποίου πραγματοποιείται και η συλλογή της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Επίσης είναι απαραίτητη η χρήση κατάλληλου φίλτρου (edge filter) πριν την είσοδο της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας Raman στο φασματογράφο το οποίο υποβάλλει την ακτινοβολία σκέδασης Rayleigh στο μήκος κύματος του λέιζερ και επιτρέπει τη διέλευση και ανίχνευση μόνο της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας Raman (Stokes), η οποία

αντιστοιχεί σε μήκος κύματος  $\lambda > \lambda_{\text{laser}}$ . Αυτό το φίλτρο είναι απαραίτητο γιατί οι κορυφές Raman είναι δυνατόν να εμφανίζονται κοντά στη γραμμή του λέιζερ και να μην είναι δυνατόν να γίνουν διακριτές αν η γραμμή τις επικαλύπτει λόγω της έντασής της, δεδομένου ότι η σκέδαση Rayleigh είναι πολύ εντονότερη της σκέδασης Raman, (iii) Οπτική ίνα για τη συλλογή και μεταφορά της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας στην είσοδο του φασματογράφου, (iv) Απεικονιστικό φασματογράφο, (v) Ανιχνευτή CCD για την καταγραφή του σήματος εκπομπής, (vi) Ηλεκτρονικό υπολογιστή με κατάλληλο λογισμικό για τον έλεγχο του πειράματος και την απεικόνιση των φασμάτων.

#### **4.4.3.2 Πειραματική διαδικασία**

Για το χαρακτηρισμό με φασματοσκοπία Raman των συνθέτων PDMS/GO χρησιμοποιήθηκε μικροσκόπιο της εταιρίας Renishaw και συγκεκριμένα το μοντέλο inVia. Η ανάλυση εφαρμόστηκε στα δείγματα σε εύρος φάσματος από 200 σε 3500 raman shift/cm<sup>-1</sup> και εστιακό μήκος φασματόμετρου ίσο με 532 nm. Τα φάσματα ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου και ο χρόνος έκθεσης ήταν 10 sec. Χρησιμοποιήθηκαν 2 πηγές διέγερσης λέιζερ, αυτή του Ar<sup>+</sup> ( $\lambda=514,5$  nm, 2,41 eV) και λέιζερ εγγύς υπέρυθρης ακτινοβολίας NIR ( $\lambda=785$  nm, 1,58 eV) με μέγιστη ισχύ 1W. Κατά τη διάρκεια της μέτρησης, η ακτίνα του λέιζερ εστιάζει σε ένα σημείο στην επιφάνεια των δειγμάτων μέσω ενός 100x φακού με ένταση στο 5% και τελική ισχύ λέιζερ κάτω των 0.3 mw, ώστε να αποφευχθούν τοπικές θερμάνσεις και μεταπτώσεις φάσεων.

#### **4.4.4 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)**

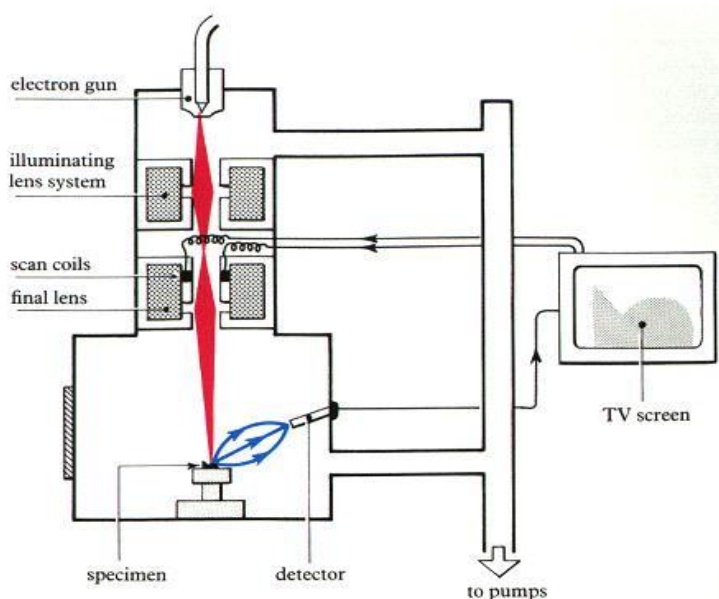
##### **4.4.4.1 Αρχή της μεθόδου**

Για να έχουμε μια σαφή εικόνα της μορφολογίας των συνθέτων, η πιο κατάλληλη μέθοδος είναι αυτή της ηλεκτρονικής μικροσκοπικής ανάλυσης, (SEM). Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM: Scanning Electron Microscopy) είναι ένας τύπος ηλεκτρονικού μικροσκοπίου ικανού να παράγει εικόνες υψηλής ευκρίνειας της επιφάνειας ενός δείγματος. Η ευκρίνεια της εικόνας μπορεί να φτάσει μέχρι και τα 0.5 nm.

Η στήλη παραγωγής και εστίασης της δέσμης ηλεκτρονίων, λαμβάνει χώρα σε κενό (<10<sup>-3</sup> Pa). Η πηγή ηλεκτρονίων η οποία λειτουργεί σε μία περιοχή τάσεων από 0 έως 30 kV, δημιουργεί μια δέσμη ηλεκτρονίων (πρωτογενή ηλεκτρόνια), η οποία διερχόμενη μέσω μιας σειράς μαγνητικών φακών, επιταχύνεται, συγκεντρώνεται και εστιάζεται πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου. Το υπό εξέταση δοκίμιο σαρώνεται από την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων και τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια από την επιφάνεια του δοκιμίου συλλέγονται και ενισχύονται, έτσι ώστε να δημιουργήσουν ένα οπτικό σήμα.

Το είδος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, εξαρτάται από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων του υλικού, και μπορεί να είναι:

- Ηλεκτρόνια Auger
- Δευτερογενή ηλεκτρόνια
- Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια
- Ακτίνες – X
- 



**Εικόνα 4.13. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.**

Η παρατήρηση της μορφολογίας των δοκιμίων, στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, έγινε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) 515 της εταιρίας Philips, σε τάση 25-30 kV, υπό γωνία προσπτώσεως της ακτινοβολίας 20°.

#### **4.1.1.1. Πειραματική διαδικασία**

Για τη μελέτη της δομής των υλικών και ειδικότερα της διασποράς του μέσου ενίσχυσης στην μάζα του ελαστομερούς, λήφθηκαν τομές των δοκιμίων μετά από κρυογενή θραύση σε υγρό άζωτο.

Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης, χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της δομής του GO στα σύνθετα PDMS. Προκειμένου να ληφθεί εικόνα, απαιτείται επικάλυψη με χρυσό λόγω της μονωτικής ιδιότητας των σιλικονών. Η επικάλυψη των δοκιμίων έγινε με ιοντοβολή σε μηχανήμα Polaron 5100. Για να γίνει επαρκής επικάλυψη με χρυσό, 5 έως 10 nm, χρειάζεται η παραμονή τους στο θάλαμο από 90 έως 150 sec. Όταν το κενό στο θάλαμο φτάσει στα 0.08 torr, αυξάνεται η τάση στα 2.5 kV. Τότε αρχίζει η επικάλυψη των δοκιμίων με χρυσό, που πρέπει να γίνεται με ρεύμα 20 έως 25 mA.

## 4.4.5 Θερμοβαρουμετρική Ανάλυση (TGA)

### 4.4.5.1 Αρχή της μεθόδου

Η θερμοβαρουμετρική μέθοδος ανάλυσης, TGA (thermogravimetric analysis) είναι μια μέθοδος ανάλυσης που χρησιμοποιείται για την παρακολούθηση της θερμικής αποδόμησης από τη μεταβολή βάρους κατά τη θέρμανση των δοκιμίων.

Στην επιστήμη των πολυμερών χρησιμοποιείται σε μελέτες θερμικής γήρανσης πολυμερών, τροποποίησης και σταθεροποίησης πολυμερών για την ταυτοποίηση πολυμερών και τον προσδιορισμό προσμίξεων τους. Επίσης, η TGA μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση της καθαρότητας ανόργανων αλάτων.

Στη θερμοβαρουμετρική ανάλυση, η μάζα ενός δείγματος καταγράφεται συνεχώς σε σχέση με τη θερμοκρασιακή μεταβολή της. Το δείγμα βρίσκεται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (οξειδωτική, αναγωγική ή αδρανή) με τη βοήθεια φέροντος αερίου, το οποίο μπορεί να απομακρύνει τα παραγόμενα προϊόντα. Το γράφημα βάρους – θερμοκρασίας που είναι το αποτέλεσμα μιας ανάλυσης TGA παρουσιάζει τη μάζα του δείγματος ή την επί τοις % απώλεια της μάζας του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Η καμπύλη αυτή ονομάζεται TGA – θερμογράφημα ή καμπύλη θερμικής διάσπασης.

### 4.4.5.2 Πειραματική διαδικασία

Από τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν (με 60g σιλικόνης) ζυγίστηκαν 8–10mg του εκάστοτε συνθέτου και τοποθετήθηκαν σε ειδικά κεραμικά καψίδια. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 25–700 °C, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10 °C/min με διαβίβαση αζώτου, σε όργανο της εταιρείας Mettler – Toledo (μοντέλο TGA – DTA). Επίσης, σε κάθε νανοσύνθετο πραγματοποιήθηκαν τρία δείγματα, έτσι ώστε να διαπιστωθεί η επαναληψιμότητα της μέτρησης.



Εικόνα 4.14. Όργανο TGA.



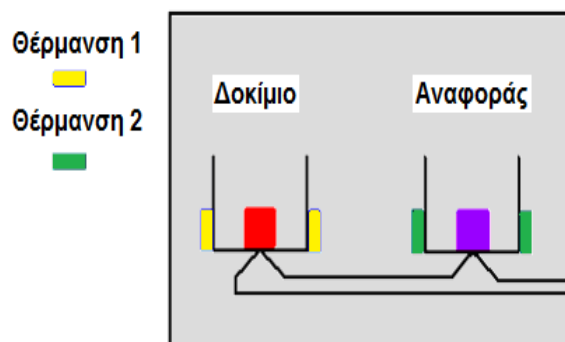
## 4.4.6 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

### 4.4.6.1 Αρχή λειτουργίας

Τα σύνθετα που παρασκευάστηκαν, αναλύθηκαν επίσης με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC), για την παρατήρηση και τον προσδιορισμό των θερμικών τους μεταπτώσεων.

Κατά την ανάλυση με DSC, το υπό εξέταση δείγμα και το δείγμα αναφοράς θερμαίνονται σε ελεγχόμενες συνθήκες και καταγράφεται συνεχώς η θερμοκρασία, ο χρόνος της ανάλυσης και η θερμότητα που εκλύεται ή απορροφάται από το δοκίμιο. Μείωση ή αύξηση της ενέργειας που δίνεται για αυτό το σκοπό στο δείγμα αντιστοιχεί στην εμφάνιση φυσικών ή χημικών φαινομένων.

Η διάταξη DSC σαρώνει μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά το πώς αποκρίνεται το δείγμα του πολυμερούς καθώς θερμαίνεται. Σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δύο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου· το ένα περιέχει το δείγμα και το άλλο, το καψίδιο αναφοράς, είναι κενό. Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με τη ροή αζώτου και ο θερμικός ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης, 10 βαθμούς ανά λεπτό. Η θερμοκρασία στους δύο υποδοχείς μετράται με μεγάλη ακρίβεια με τη βοήθεια υπερευαίσθητων θερμοζυγών. Η κρίσιμη λειτουργία του θερμικού ελεγκτή είναι η εξασφάλιση του ίδιου ρυθμού θέρμανσης των δύο χωριστών καψιδίων με τους δύο χωριστούς θερμαινόμενους υποδοχείς. Τα δύο καψίδια είναι διαφορετικά λόγω του διαφορετικού περιεχομένου τους και επομένως το καψίδιο με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του ακριβώς ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς.



**Εικόνα 4.15.** Το δείγμα αναφοράς και το υπό εξέταση δοκίμιο θερμαίνονται σε δύο διαφορετικά θερμαντικά στοιχεία.

Σε ένα πείραμα DSC μετράται ακριβώς το πόσο επιπλέον θερμότητα  $q/t$  απαιτεί ο αριστερός υποδοχέας με το πολυμερές σε σχέση με τον υποδοχέα αναφοράς. Αυτό που παίρνουμε από την διάταξη DSC είναι ένα διάγραμμα της ροής θερμότητας  $q/t$  ως προς την θερμοκρασία. Στη συνέχεια, υπολογίζεται αυτόματα το ποσό θερμότητας, που απορροφάται από το δείγμα, αφού πρώτα οριστεί η εξεταζόμενη περιοχή. Η περιοχή αυτή βρίσκεται μεταξύ των θερμοκρασιών, στις οποίες η καμπύλη παρουσιάζει απότομη μεταβολή της ροής θερμότητας.

#### 4.4.6.2 Πειραματική διαδικασία

Από τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν ζυγίστηκαν 8–10mg και τοποθετήθηκαν σε ειδικά καψίδια αλουμινίου. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στο φούρνο του οργάνου, τοποθετώντας και ένα κενό καψίδιο στην θέση αναφοράς. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε περιελάμβανε ψύξη από τους 30 °C στους -140 °C με ρυθμό 10 °C/min, διατήρηση στους -140 °C για 10 min και θέρμανση από τους -140 °C στους 30 °C με ρυθμό 10 °C/min με ταυτόχρονη διαβίβαση αζώτου.



Εικόνα 4.16. Όργανο DSC.

#### 4.1.2. Ημιτονοειδής ρυθμός θέρμανσης( ADSC)

Ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) αποτελεί η δυνατότητα μεταβολής του ρυθμού ροής θερμότητας με τον επιθυμητό τρόπο. Η τεχνική ADSC περιλαμβάνει την αποσυνέλιξη του ρυθμού ροής θερμότητας σε ένα τμήμα που ακολουθεί την επιθυμητή διαμόρφωση (modulation), το λεγόμενο αντιστρεπτό κομμάτι (reversing part) και σε ένα τμήμα που δεν την ακολουθεί, γνωστό ως μη αντιστρεπτό κομμάτι (nonreversing part). Ο όρος αντιστρεπτό χρησιμοποιείται για τη διάκριση των δεδομένων ADSC από αυτά που έχουν αποδειχθεί θερμοδυναμικά αντιστρεπτά.

#### 4.4.6.3 Αρχή της μεθόδου

Ο αντιστρεπτός ρυθμός ροής θερμότητας είναι ανάλογος με τη θερμοχωρητικότητα, ενώ ο μη αντιστρεπτός (συνολικός ρυθμός ροής θερμότητας μείον τον αντιστρεπτό ρυθμό) δείχνει την ύπαρξη υστέρησης, δηλαδή μιας μη αντιστρεπτής, αργής ολίσθησης του δείγματος από την κατάσταση ισορροπίας, προκαλούμενη από τη θερμική του προϊστορία. Με την τεχνική ADSC είναι δυνατός ο διαχωρισμός των δύο αυτών φαινομένων, καθώς η μέθοδος αυτή επιτρέπει τον ταυτόχρονο χαρακτηρισμό της υαλώδους μετάπτωσης και της θερμικής προϊστορίας του υλικού, κάτι το οποίο δεν είναι δυνατό με την απλή διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

#### 4.4.6.4 Πειραματική διαδικασία

Η πορεία της αντίδρασης του βουλκανισμού για την HMW PDMS διερευνήθηκε με την μέθοδο Alternating Differential Scanning Calorimetry (ADSC). Για την καταγραφή της εξέλιξης της αντίδρασης πραγματοποιήθηκαν μη ισοθερμοκρασιακά πειράματα, σε σύστημα στο οποίο είχαν προστεθεί κατάλληλες ποσότητες καταλύτη και μέσου διασταύρωσης, και λαμβανόταν δείγμα για μέτρηση σε διαφορετικές χρονικές

στιγμές. Πιο συγκεκριμένα, περίπου 8mg από το σύστημα τοποθετήθηκαν σε ειδικά καψίδια και στη συνέχεια τοποθετούνται ένα ένα στο φούρνο και υποκεινται σε κύκλους με εναλλασσόμενη ροή θερμότητας από τους -150 έως τους -20°C, ρυθμό 5 °C/min. Το πλάτος που επιβλήθηκε 0.4°C με βήμα 4 rad και περίοδο 48 sec.

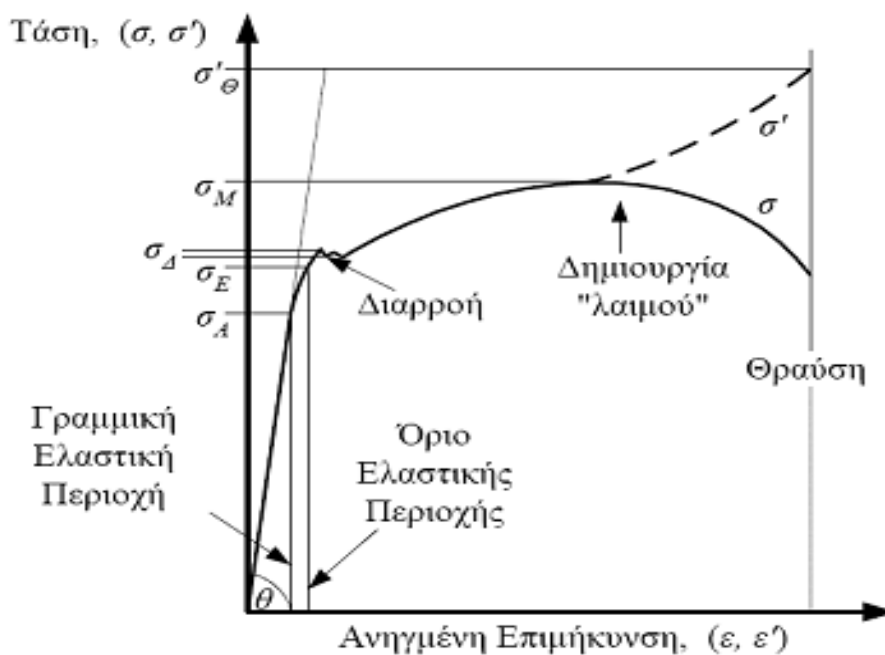
#### **4.4.7 Δοκιμή σε εφελκυσμό**

##### **4.4.7.1 Αρχή της μεθόδου**

Μια από τις πιο συνηθισμένες μηχανικές δοκιμές για το χαρακτηρισμό των υλικών είναι ο εφελκυσμός. Από τη δοκιμή αυτή λαμβάνονται κρίσιμες πληροφορίες για τη μηχανική συμπεριφορά των υλικών, κατά τη διαδικασία σχεδιασμού νέων προϊόντων. Συνήθως, ένα δοκίμιο παραμορφώνεται μέχρι την θραύση του, αυξάνοντας σταδιακά το εφελκυστικό φορτίο που εφαρμόζεται μονοαξονικά κατά μήκος του μεγάλου άξονα του δοκιμίου. Οι μηχανές δοκιμής εφελκυσμού σχεδιάζονται, έτσι ώστε να επιμηκύνουν τα δοκίμια με σταθερό ρυθμό, και να μετρούν συνεχώς και ταυτόχρονα το ακαριαία εφαρμοζόμενο φορτίο, αλλά και την προκύπτουσα επιμήκυνση. Μια τυπική δοκιμή τάσης-παραμόρφωσης καλύπτει αρκετά λεπτά της ώρας και είναι καταστρεπτική, καθώς το δοκίμιο υπόκειται σε μόνιμη παραμόρφωση ή επέρχεται θραύση του.

Τα δεδομένα μιας δοκιμής εφελκυσμού καταγράφονται σε διάγραμμα του φορτίου ή της δύναμης συναρτήσει της επιμήκυνσης. Η σχέση δύναμης - επιμήκυνσης εξαρτάται από τις διαστάσεις του δοκιμίου. Παραδείγματος χάρη, απαιτείται διπλάσια δύναμη για να προκληθεί η ίδια επιμήκυνση σε ένα υλικό όταν η διατομή αυτού διπλασιαστεί. Η επίδραση των γεωμετρικών παραγόντων ελαχιστοποιείται κανονικοποιώντας τη δύναμη και την επιμήκυνση στις αντίστοιχες παραμέτρους της μηχανικής τάσης και της μηχανικής παραμόρφωσης.

Όλα τα διαγράμματα τάσης – παραμόρφωσης έχουν το κοινό γνώρισμα, πως στην περιοχή των μικρών παραμορφώσεων, οι τάσεις είναι ανάλογες των παραμορφώσεων. Η περιοχή στην οποία συμβαίνει αυτό ονομάζεται ελαστική περιοχή και σε αυτή η σχέση μεταξύ τάσης και παραμόρφωσης, αποδίδεται από το νομό του Hooke, και είναι γραμμική και ανεξάρτητη από το χρόνο. Η σταθερά αναλογίας ονομάζεται μέτρο ελαστικότητας ή μέτρο του Young. Στην περίπτωση μονοαξονικής φόρτισης, δηλαδή στην περίπτωση του εφελκυσμού ή θλίψης, ισχύει:  $\sigma = E\epsilon$ , όπου E το μέτρο ελαστικότητας.



**Διάγραμμα 4.1.** Διάγραμμα τάσης- ανηγμένης παραμόρφωσης πειράματος μονοαξονικού εφελκυσμού.

Από φυσική άποψη, το μέτρο ελαστικότητας εκφράζει τη δυσκαμψία του υλικού δηλαδή την αντίσταση που παρουσιάζει το υλικό στην παραμόρφωση. Γραφικά το μέτρο ελαστικότητας υπολογίζεται στην περιοχή Hooke της καμπύλης  $\sigma - \epsilon$ . Το σημείο A αποτελεί το σημείο πέρα από το οποίο δεν ισχύει πια ο νομός του Hooke και μετά την αποφόρτιση, το υλικό δεν επανακτά τις αρχικές τους διαστάσεις, άλλα παρατηρείται μια παραμένουσα παραμόρφωση. Η τάση που παρατηρείται στο ανώτερο σημείο της καμπύλης αποτελεί την αντοχή σε εφελκυσμό δηλαδή την μέγιστη τάση που μπορεί να αντέξει το υλικό σε εφελκυσμό χωρίς να σπάσει.

Τέλος, η τάση που αντιστοιχεί στο τελευταίο σημείο της καμπύλης αποτελεί την τάση θραύσης και το σημείο στο οποίο επέρχεται καταστροφή λόγω θραύσης του υλικού. Η δοκιμή του εφελκυσμού είναι ίσως η πιο διαδεδομένη μηχανική δοκιμή και εφαρμόζεται σε πολύ διαφορετικά υλικά όπως ξύλο, μέταλλα, πολυμερή, κ.ά.

#### 4.4.7.2 Πειραματική διαδικασία

Από τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν κόπηκαν με ειδικό κοπτικό μηχάνημα της εταιρίας Zwick (τύπος 7103)(εικόνα 4.17), το οποίο φέρει κοπτική κεφαλή, τέτοια ώστε οι διαστάσεις των δοκιμίων εφελκυσμού να είναι σύμφωνες με το ASTM D638, δοκίμια τετραγωνικής διατομής. Κάθε πλακίδιο μορφοποιημένου υλικού δίνει τελικά 2 δοκίμια εφελκυσμού.



**Εικόνα 4.17. Μηχάνημα κοπής δοκιμίων (αριστερά), διάταξη δοκιμής σε εφελκυσμό (δεξιά).**

**Πίνακας 4.6. Διαστάσεις δοκιμίου τύπου IV (ASTM D638), Πηγή: Πρότυπο ASTM D638**

Διάσταση	Σύμβολο	Τιμή (mm)
Πάχος δοκιμίου	T	2.2±0.1
Πλάτος δοκιμίου	W	6.0±0.5
Μήκος περιοχής λαιμού	L	33.0±0.5
Συνολικό πλάτος δοκιμίου	W <sub>0</sub>	19.6±6.0
Συνολικό μήκος δοκιμίου	L <sub>0</sub>	115
Απόσταση μεταξύ των σημείων μέτρησης της επιμήκυνσης	G	25.0±0.13
Αρχική απόσταση αρπάγων	D	64±5
Ακτίνα εσωτερικής καμπυλότητας	R	14±1
Ακτίνα εξωτερικής καμπυλότητας	R <sub>0</sub>	25±1

Για την πραγματοποίηση μιας μέτρησης, ρυθμίζεται η αρχική απόσταση των αρπαγών. Στη συνέχεια, μετρώνται οι διαστάσεις του «λαιμού» του δοκιμίου με τη βοήθεια παχύμετρου και το δοκίμιο εφελκυσμού στερεώνεται στις δύο αρπάγες συμμετρικά. Στο σημείο αυτό δίνεται προσοχή έτσι ώστε το δοκίμιο να είναι ευθυγραμμισμένο με τον άξονα του εφελκυσμού και να μην καταπονηθεί κατά το σφίξιμο των αρπαγών. Μέσω του υπολογιστή εισάγονται οι διαστάσεις του δοκιμίου και δίδεται εντολή για τη διεξαγωγή της μέτρησης. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για όλη τη σειρά των δοκιμίων που προέρχονται από το ίδιο υλικό. Εν τέλει, παραλαμβάνονται από τον υπολογιστή οι καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης και οι μέσες τιμές για τα μηχανικά χαρακτηριστικά της δοκιμής.

#### **4.4.8 Μελέτη πυκνότητας πλέγματος με πειράματα Διόγκωσης σε τολουένιο**

##### **4.4.8.1 Αρχή μεθόδου**

Εάν ένα μη διασταυρωμένο πολυμερές διαλύεται σε έναν διαλύτη τότε το διασταυρωμένο θα διογκωθεί παρουσία του συγκεκριμένου καταλύτη. Η διόγκωση αποτελεί μια σημαντική μέθοδο προσδιορισμού ιδιοτήτων του πλέγματος, όπως η πυκνότητα.

Τα πλέγματα είναι αδιάλυτα σε όλους τους διαλύτες που δεν τ διασπούν. Η επίδραση ενός διαλύτη σε δεδομένο πολυμερές πλέγματος μπορεί να είναι αμελητέα ή να οδηγεί στη διόγκωσή του. Κατά την πορεία της διόγκωσης παρατηρείται αύξηση του όγκου του πλέγματος, εξαιτίας της διείδυσης των μορίων του διαλύτη στη μάζα του. Η αύξηση του όγκου, αναγκάζει τα τμήματα της αλυσίδας μεταξύ των συνδέσεων να παραμορφωθούν και να λάβουν σχηματισμούς με μεγαλύτερο μήκος. Όσο προχωρά η διείδυση του διαλύτη τόσο αυξάνεται η παραμόρφωση των τμημάτων της αλυσίδας, και επομένως η τάση για επαναφορά στον αρχικό σχηματισμό η πρόοδος της πορείας οδηγεί σε μία κατάσταση ισορροπίας ανάμεσα στη τάση για διείδυση του διαλύτη και την τάση για επαναφορά. Η ισορροπία επιτυγχάνεται και η διόγκωση σταθεροποιείται σε δεδομένο μέγιστο μέγεθος, όταν οι ωσμωτικές δυνάμεις που ωθούν τη διόγκωση εξισορροπηθούν από τις ελαστικές δυνάμεις επαναφοράς, που αναπτύσσονται στα παραμορφωμένα τμήματα της αλυσίδας.

Ο μηχανισμός της διόγκωσης εξηγείται με τον εξής τρόπο: Αρχικά, παρατηρείται μετατόπιση ενός τμήματος του μορίου του πολυμερούς, η οποία δημιουργεί ένα «κενό» χώρο που καταλαμβάνεται αμέσως από ένα ευκίνητο μόριο διαλύτη. Το αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι η διόγκωση του πολυμερούς, το οποίο λαμβάνει τη μορφή ογκώδους πήγματος. Σε πολλές περιπτώσεις ο όγκος του διογκωμένου πλέγματος είναι κατά πολλές φορές μεγαλύτερος του αρχικού. Η έκταση της διόγκωσης είναι συνάρτηση της πυκνότητας του πλέγματος για δεδομένο πάντα διαλύτη και δεδομένες συνθήκες διόγκωσης. Όσο μεγαλύτερη είναι η διόγκωση τόσο μικρότερη είναι η πυκνότητα του πλέγματος.

Η πειραματική διαδικασία της διόγκωσης αποσκοπεί στον προσδιορισμό του αριθμού των συνδέσεων διασταύρωσης ανά μονάδα όγκου ή βάρους του πολυμερούς πλέγματος.

Μέσω της διόγκωσης λαμβάνονται δύο σημαντικές πληροφορίες:

1. Η αντίσταση του πλέγματος στο διαλύτη
2. Η πυκνότητα του πλέγματος, η οποία έχει άμεση επίδραση και στις μηχανικές ιδιότητες.

Το μέσου αριθμού μοριακό βάρος των τμημάτων της αλυσίδας μεταξύ των σημείων διασταύρωσης,  $M_c$ , αποτελεί μία από τις πιο βασικές παραμέτρους χαρακτηρισμού των πλεγμάτων και μία βασική μέθοδος προσδιορισμού του είναι και η διόγκωση.

#### **4.4.8.2 Πειραματική διαδικασία**

Από τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν παραλήφθηκαν με τεμαχισμό τρία, μικρά δισκία από τα σύνθετα 0, 0.2 και 0.5 phr για την πρώτη σειρά δοκιμών και τα 0, 0.5 και 1 phr για τα σύνθετα PDMS/GO που παρασκευάστηκαν με τη τεχνική διαλύματος. Τα δισκία ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων. Το βάρος τους κυμαινόταν από 1-2g. Στη συνέχεια, εμβάπτιστηκαν σε 200ml τολουένιο σε ποτήρια ζέσεως, στον πυθμένα των οποίων είχε τοποθετηθεί κομμάτι μεταλλικού πλέγματος, ώστε να είναι δυνατή η προσρόφηση και από τις δύο πλευρές του δισκίου.

Η πρώτη μέτρηση λαμβάνεται 15 min μετά την εμβάπτιση των δοκιμών στο τολουένιο. Στη συνέχεια, σε τακτά χρονικά διαστήματα, απομακρύνονταν από το ποτήρι ζέσεως, σκουπίζονταν ελαφρά, προκειμένου να απομακρυνθεί ο διαλύτης που δεν είχε ροφηθεί και ζυγίζονταν. Όταν το βάρος των δισκίων άρχισε να σταθεροποιείται, οι μετρήσεις διεξάγονταν σε πιο αραιά διαστήματα. Η διόγκωση σε θερμοκρασία δωματίου διήρκησε περίπου 10 ημέρες.

## **5 Μελέτη βουλκανισμού συνθέτων οξειδίου του γραφενίου/ πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης**

Η αντίδραση του βουλκανισμού πολυσιλοξάνης με ακραίες υδροξυλικές ομάδες ακολουθεί μηχανισμό συμπύκνωσης. Οι τελικές ιδιότητες των συνθέτων εξαρτώνται σε σημαντικό βαθμό από την αντίδραση αυτή.

Η πορεία του βουλκανισμού επιχειρήθηκε να μελετηθεί μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης με ημιτονοειδή ρυθμό θέρμανσης (ADSC). Για την καταγραφή της εξέλιξης της αντίδρασης πραγματοποιήθηκαν μη ισοθερμοκρασιακά πειράματα, σε σύστημα στο οποίο είχαν προστεθεί κατάλληλες ποσότητες καταλύτη και μέσου διασταύρωσης, και λαμβανόταν δείγμα για μέτρηση σε διαφορετικές χρονικές στιγμές. Τα συμπεράσματα προκύπτουν έμμεσα από την ενθαλπία κρυστάλλωσης του υλικού στις αντίστοιχες χρονικές στιγμές.

Κατά τη διάρκεια του βουλκανισμού σχηματίζονται διασταυρώσεις που έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση του ιξώδους του συστήματος με το χρόνο. Σε αυτή την παράμετρο βασίζεται η μελέτη της επίδρασης του μέσου ενίσχυσης στην αντίδραση του βουλκανισμού με τη βοήθεια της ιξωδομετρίας Brookfield. Ως έγκλεισμα χρησιμοποιήθηκε GO και ως μήτρα πολυσιλοξάνη χαμηλού και υψηλότερου μοριακού βάρους.

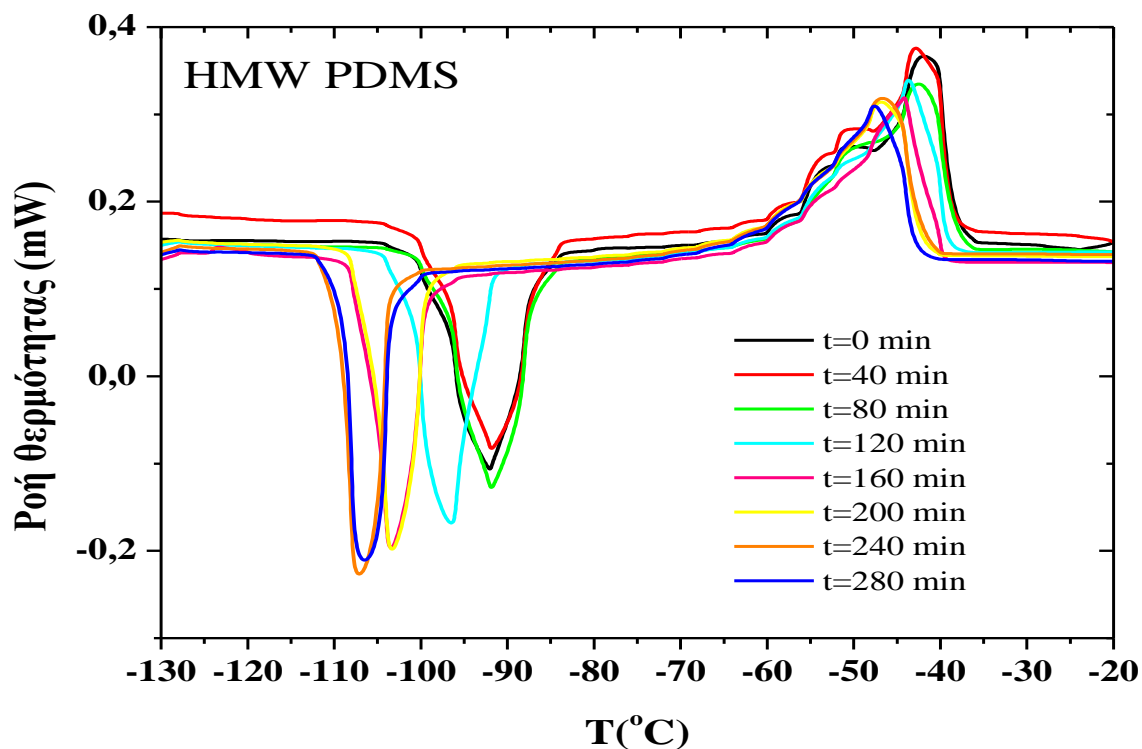
### **5.1 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με ημιτονοειδή ρυθμό θέρμανσης (ADSC)**

Κατά την διάρκεια της αντίδρασης του βουλκανισμού οι ελεύθερες υδροξυλικές ομάδες δεσμεύονται και οι πολυμερικές αλυσίδες σχηματίζουν διασταυρώσεις με αποτέλεσμα να μειώνεται η κινητικότητά τους. Ως αποτέλεσμα κατά την εξέλιξη της αντίδρασης βουλκανισμού, περιορίζεται η δυνατότητα των αλυσίδων να αποκτήσουν οργανωμένη διαμόρφωση στο χώρο όπως απαιτεί η κρυσταλλική δομή. Το γεγονός αυτό αποτυπώνεται ως περιορισμός στη δυνατότητα της ψυχρής κρυστάλλωσης του πολυμερούς.

Το φαινόμενο αυτό έχει αξιοποιηθεί από τους Tang και Tsiang [18] και Vasilakos et al. [77], οι οποίοι βασίστηκαν στην αρχή ότι όσο εξελίσσεται ο βουλκανισμός η κινητικότητα των αλυσίδων περιορίζεται με αποτέλεσμα να μειώνεται και η κρυσταλλικότητα του ελαστομερούς έως ένα βαθμό όπου και σταθεροποιείται η κρυσταλλική δομή του ελαστομερούς.

Η μεταβολή της ψυχρής κρυστάλλωσης παρατηρείται στο θερμοκρασιακό εύρος των 90-115 °C. Στο διάγραμμα 5.1, παρουσιάζονται οι καμπύλες ροής θερμότητας-θερμοκρασίας σε δείγματα που λαμβάνονται σε διάφορα χρονικά διαστήματα κατά το βουλκανισμό της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης υψηλού μοριακού βάρους. Παρατηρείται πως όσο εξελίσσεται η αντίδραση του βουλκανισμού η κορυφή της ψυχρής κρυστάλλωσης μετατοπίζεται σε χαμηλότερες θερμοκρασιακές τιμές και ταυτόχρονα το εμβαδόν της παρουσιάζει μείωση.





Διάγραμμα 5.1. Εξέλιξη της αντίδρασης του βουλκανισμού της πολυσιλοξάνης υψηλού μοριακού βάρους μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πίνακα 5.1 η ενθαλπία κρυστάλλωσης του υλικού μειώνεται με την πάροδο του χρόνου και την εξέλιξη του βουλκανισμού, ωστόσο όχι σημαντικά γεγονός που υποδεικνύει πως η αντίδραση δεν έχει ολοκληρωθεί σε αυτό το χρονικό διάστημα.

Η εξέλιξη της αντίδρασης βουλκανισμού μέσω της ενθαλπίας ψυχρής κρυστάλλωσης μπορεί να ποσοτικοποιηθεί ως εξής:

$$\% \text{ ολοκλήρωσης βουλκανισμού} = \frac{\Delta H_0 - \Delta H_t}{\Delta H_0}$$

όπου  $\Delta H_0$  είναι η ενθαλπία κατά την έναρξη της αντίδρασης, και  $\Delta H_t$  η ενθαλπία κάθε χρονική στιγμή.

**Πίνακας 5.1. Εξέλιξη των τιμών της ενθαλπίας κρυστάλλωσης, της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης και του ποσοστού κρυσταλλικότητας κατά το βουλκανισμό της HMW PDMS.**

<b>HMW PDMS</b>			
Χρόνος (min)	$\Delta H_t$ (J/g)	$T_c$ (°C)	Ολοκλήρωση βουλκανισμού (%)
0	26.37	-92.05	0
40	26.06	-91.85	1.18
80	24.5	-91.86	7.09
120	22.92	-96.49	13.08
160	21.58	-103.43	18.16
200	20.89	-103.36	20.78
240	20.93	-107.12	20.63
280	16.71	-106.21	36.63

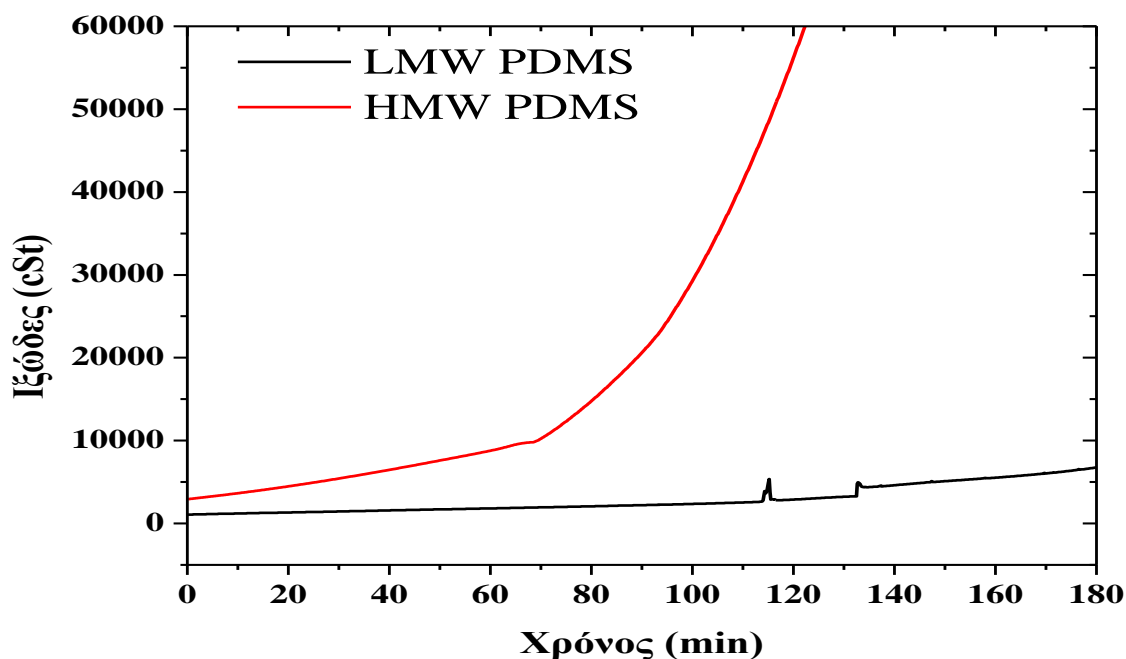
Το ποσοστό ολοκλήρωσης του βουλκανισμού για το εξεταζόμενο σύστημα έφτασε σε χαμηλές τιμές στο χρόνο παρακολούθησης της αντίδρασης με την τεχνική ADSC, και δεν προχώρησε η περαιτέρω μελέτη του βουλκανισμού της PDMS με προθήκη GO.

## **5.2 Μελέτη του βουλκανισμού συνθέτων πολυσιλοξάνης μέσω ιξωδομετρίας Brookfield**

### **5.2.1 Σύγκριση της αντίδρασης βουλκανισμού μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης χαμηλού και υψηλού μοριακού βάρους.**

Η αντίδραση βουλκανισμού εξετάστηκε για την μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη, χαμηλού και υψηλού μοριακού βάρους, και για ενισχυμένα συστήματα με 0.1, 0.2 και 0.5 phr GO. Για τον σκοπό αυτό καταγράφηκε η μεταβολή του ιξώδους συναρτήσει του χρόνου.

Στο συγκριτικό διάγραμμα 5.2., παρουσιάζεται η μεταβολή του ιξώδους σε συνάρτηση με το χρόνο κατά το βουλκανισμό της μη ενισχυμένης πολυσιλοξάνης χαμηλού και υψηλού μοριακού βάρους. Το υψηλότερο αρχικό ιξώδες, όπως είναι αναμενόμενο, παρατηρείται στην υψηλού μοριακού βάρους πολυσιλοξάνη. Όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος μειώνεται η συγκέντρωση των ακραίων υδροξυλικών ομάδων και ο βουλκανισμός ολοκληρώνεται ταχύτερα. Επίσης, από το διάγραμμα 5.2. παρατηρείται πως για την HMW PDMS για χρόνο ίσο με 80 λεπτά το ιξώδες αρχίζει να αυξάνεται σημαντικά και συνεπώς ο βουλκανισμός και η δημιουργία σταυροδεσμών προχωρά ταχύτατα. Αντίθετα για την LMW PDMS στον ίδιο χρόνο δεν παρουσιάζεται σημαντική μεταβολή του ιξώδους, δηλαδή η αντίδραση δεν έχει προχωρήσει αρκετά ή έχει προχωρήσει σε τέτοιο βαθμό που δεν αποτυπώνεται σε μεταβολή στο ιξώδες της. Επιβεβαιώνεται, λοιπόν, πως το μοριακό βάρος του ελαστομερούς διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο ρυθμό της αντίδρασης του βουλκανισμού.

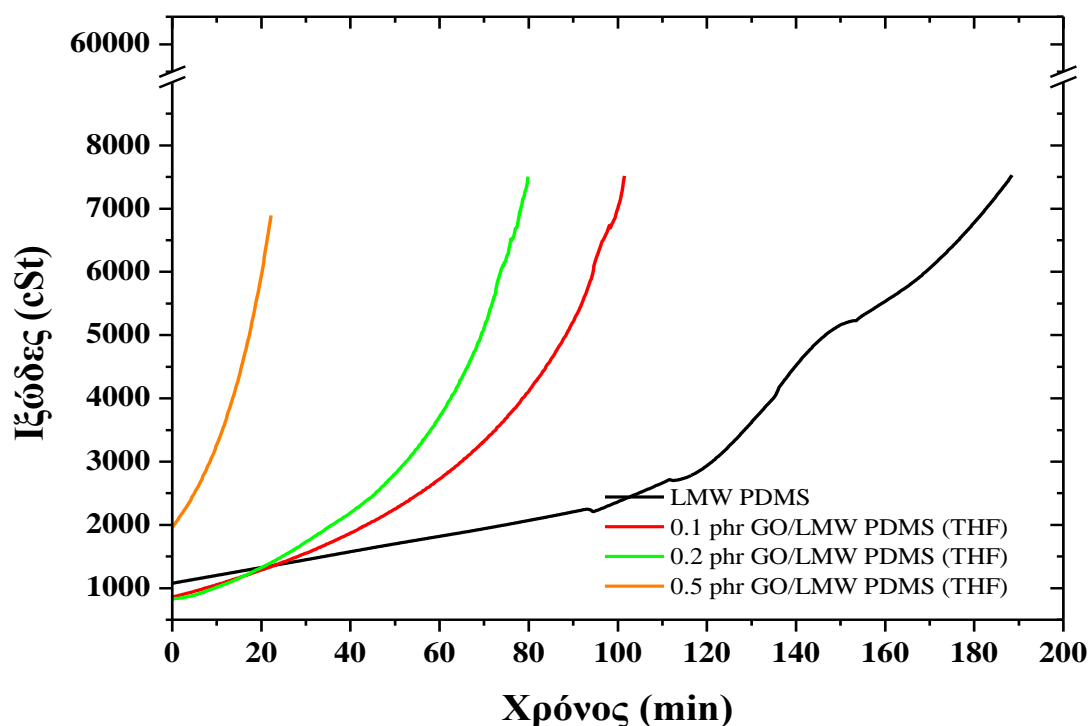


Διάγραμμα 5.2. Η μεταβολή του ιξώδους κατά την αντίδραση βουλκανισμού δειγμάτων πολυσιλοξάνης με διαφορετικά μοριακά βάρη.

### 5.2.2 Σύνθετα οξειδίου του γραφενίου/πολυσιλοξάνης χαμηλού μοριακού βάρους

Μελετήθηκε η αντίδραση βουλκανισμού με τη μέθοδο της ιξοδομετρίας Brookfield για μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνης χαμηλότερου μοριακού βάρους και τα ενισχυμένα συστήματα GO/LMW PDMS. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή του ιξώδους της μη ενισχυμένης LMW PDMS και των ενισχυμένων συστημάτων σε συνάρτηση με τον χρόνο. Αναλυτικότερα, παρατηρήθηκε αύξηση του αρχικού ιξώδους με την προσθήκη του GO, η οποία καθίσταται πιο αισθητή για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Επιπρόσθετα, ο χρόνος ολοκλήρωσης της μέτρησης, δηλαδή η στιγμή που το όργανο αγγίζει τη μέγιστη τιμή ιξώδους που μπορεί να μετρήσει, μειώνεται με την προσθήκη του μέσου ενίσχυσης. Πιο συγκεκριμένα, το ιξώδες της μη ενισχυμένης LMW PDMS αυξάνεται αργά για τα πρώτα 100 λεπτά και στη συνέχεια αυξάνεται με μεγαλύτερο ρυθμό. Αντίθετα η αύξηση του ιξώδους παρουσιάζει μεγαλύτερο ρυθμό για τα ενισχυμένα συστήματα από την αρχή των μετρήσεων, ειδικά σε αυτά με περιεκτικότητες 0.2 και 0.5 phr GO. Τέλος, ο χρόνος ολοκλήρωσης της μέτρησης για τη μη ενισχυμένη πολυσιλοξάνη είναι περίπου 180 λεπτά, ενώ για τα 0.2 και τα 0.5 phr ο χρόνος μειώνεται στα 20 λεπτά.

Η μεταβολή στον ρυθμό της αντίδρασης του βουλκανισμού είναι δυνατόν να αποδοθεί στην παρουσία δραστικών ομάδων στην επιφάνεια του GO που ενδεχομένως αλληλεπιδρούν με τις ακραίες υδροξυλικές ομάδες της πολυσιλοξάνης και συμμετέχουν στην αντίδραση σχηματισμού πλέγματος μαζί με το μέσο διασταύρωσης (TPOS) που χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη αντίδραση.



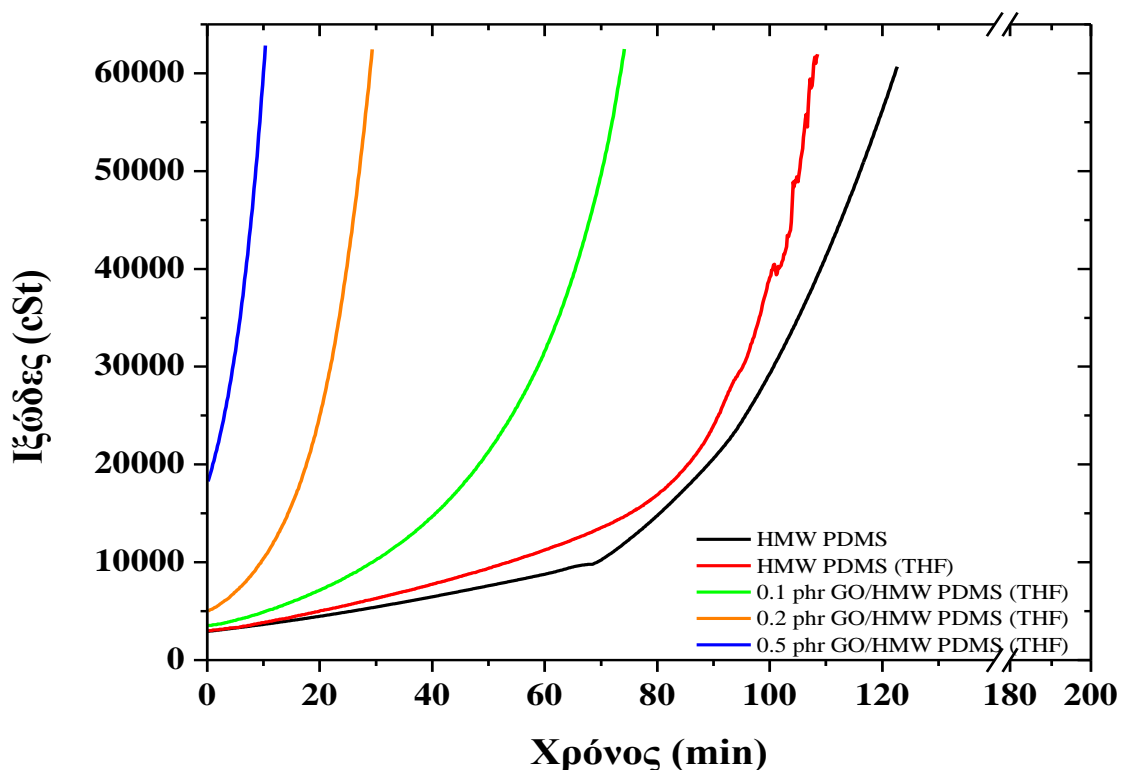
**Διάγραμμα 5.3.** Μεταβολή του ιξώδους κατά το βουλκανισμό της HMW PDMS και των συνθέτων GO/LMW PDMS.

### 5.2.3 Σύνθετα οξειδίου του γραφενίου/πολυσιλοξάνης υψηλού μοριακού βάρους

Στο Διάγραμμα 5.4 απεικονίζεται η μεταβολή του ιξώδους της πολυσιλοξάνης υψηλότερου μοριακού βάρους και των συνθέτων GO σε συνάρτηση με τον χρόνο. Μελετήθηκε μη-ενισχυμένη HMW PDMS που είχε προστεθεί διαλύτης THF, ακολουθήθηκε εφαρμογή υπερήχων και απομάκρυνσή του διαλύτη με την ίδια διαδικασία που χρησιμοποιείται στην παρασκευή των συνθέτων με GO και στη συνέχεια προστέθηκε το σύστημα βουλκανισμού. Για λόγους σύγκρισης μελετήθηκε και η μη-ενισχυμένη HMW PDMS, στην οποία προστέθηκε απ' ευθείας το σύστημα βουλκανισμού. Παρατηρήθηκε ότι το σύστημα της μη-ενισχυμένης σιλικόνης δεν παρουσιάζει διαφορά σε σχέση με την μη-ενισχυμένη σιλικόνη που έχει υποστεί διάλυση σε THF. Συνεπώς, οι διαφορές που παρουσιάζονται στις καμπύλες των συνθέτων GO/HMW PDMS σε σχέση με τη συμπεριφορά του μη-ενισχυμένου ελαστομερούς οφείλονται στη προσθήκη του μέσου ενίσχυσης.

Αναλυτικότερα, η μη-ενισχυμένη πολυσιλοξάνη παρουσιάζει αργό ρυθμό αύξησης του ιξώδους για τα πρώτα 70 λεπτά εξέλιξης της αντίδρασης και στη συνέχεια το ιξώδες αυξάνεται ταχύτατα. Με την προσθήκη του μέσου ενίσχυσης το αρχικό ιξώδες παρουσιάζει αυξητική τάση με την αύξηση της περιεκτικότητας του GO, ενώ για τα 0.5 phr, δηλαδή τη μεγαλύτερη συγκέντρωση που μετρήθηκε, η αρχική τιμή του ιξώδους διαφέρει σημαντικά από την αντίστοιχη των υπόλοιπων συγκεντρώσεων και του καθαρού υλικού, γεγονός που διαπιστώθηκε και οπτικά. Επιπρόσθετα, η ενσωμάτωση του GO έχει ως αποτέλεσμα την ταχύτερη αύξηση του ιξώδους για όλες τις περιεκτικότητες. Τέλος, με την πάροδο του χρόνου η αντίδραση του βουλκανισμού εξελίσσεται με διαφορετικό ρυθμό για κάθε συγκέντρωση. Για τα 0.1 phr το ιξώδες αυξάνεται αρχικά ομαλά και στη συνέχεια απότομα. Για τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις παρατηρείται πως η αύξηση της

περιεκτικότητας του μέσου ενίσχυσης έχει ως αποτέλεσμα την πιο απότομη αύξηση του ιξώδους από τα πρώτα στάδια της αντίδρασης, ιδιαίτερα για τα 0.5 phr.



**Διάγραμμα 5.4.** Μεταβολή του ιξώδους κατά το βουλκανισμό της HMW PDMS και των συνθέτων GO/HMW PDMS.

Η μεταβολή στην αντίδραση βουλκανισμού με την προσθήκη του GO και σε αυτή την περίπτωση υποθέτουμε ότι οφείλεται στην παρουσία δραστικών ομάδων στην επιφάνεια του που ενδεχομένως αλληλεπιδρούν με τις ακραίες υδροξυλικές ομάδες της πολυσιλοξάνης και συμμετέχουν στην αντίδραση σχηματισμού πλέγματος μαζί με το μέσο διασταύρωσης (TPOS) που χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη αντίδραση.

#### 5.2.4 Μαθηματική προσέγγιση της μεταβολής του ιξώδους συνθέτων πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης

Στα εξεταζόμενα συστήματα εφαρμόστηκε με κατάλληλη προσαρμογή μαθηματική εξίσωση εκθετικής μορφής στα αποτελέσματα σε συνάρτηση με το χρόνο της αντίδρασης βουλκανισμού.

$$y = y_0 + A \cdot \exp(n \cdot t) \quad (5:2)$$

Όπου:

y: η τιμή του ιξώδους σε χρόνο t

y<sub>0</sub>: η θεωρητική αρχική τιμή του ιξώδους

t: ο χρόνος (min)

n: η τάξη της αντίδρασης βουλκανισμού

Από τον πίνακα που ακολουθεί γίνεται φανερό πως η προσθήκη του μέσου ενίσχυσης στην ελαστομερική μήτρα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της τάξης της αντίδρασης του βουλκανισμού. Το γεγονός αυτό σημαίνει πως η προσθήκη του GO οδηγεί στη μείωση

της κινητικότητας των αλυσίδων του ελαστομερούς και επομένως στην αύξηση του ιξώδους. Η ίδια τάση παρατηρείται για τα ενισχυμένα συστήματα και των δύο μοριακών βαρών που χρησιμοποιήθηκαν. Τέλος, για την ίδια συγκέντρωση μέσου ενίσχυσης αλλά διαφορετικά μοριακά βάρη παρατηρείται μεγαλύτερη τάξη της αντίδρασης βουλκανισμού για τα συστήματα με μήτρα πολυσιλοξάνη υψηλότερου μοριακού βάρους.

**Πίνακας 5.2. Τιμές εκθέτη  $n$  από την προσαρμογή της εξίσωσης 5.2 στην αντίδραση βουλκανισμού.**

Δείγμα	Τάξη της αντίδρασης $n$	
	LMW PDMS	HMW PDMS
0 phr GO	0.02	0.04
0.1 phr GO	0.04	0.06
0.2 phr GO	0.06	0.16
0.5 phr GO	0.17	0.35

## 6 Χαρακτηρισμός δομής και θερμομηχανικών ιδιοτήτων

### 6.1 Σύνθετα GO/LMW PDMS με απευθείας ανάμειξη

#### 6.1.1 XRD

Ο χαρακτηρισμός με περίθλαση ακτίνων X (XRD) χρησιμοποιείται με σκοπό τον προσδιορισμό του βαθμού αποφλοιώσης των φύλλων του GO, με σύγκριση των φασμάτων περίθλασης της μήτρας με τα σύνθετα GO. Η απόσταση,  $d$ , μεταξύ των φύλλων του GO προσδιορίζεται βάσει της σχέσης του Bragg:

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

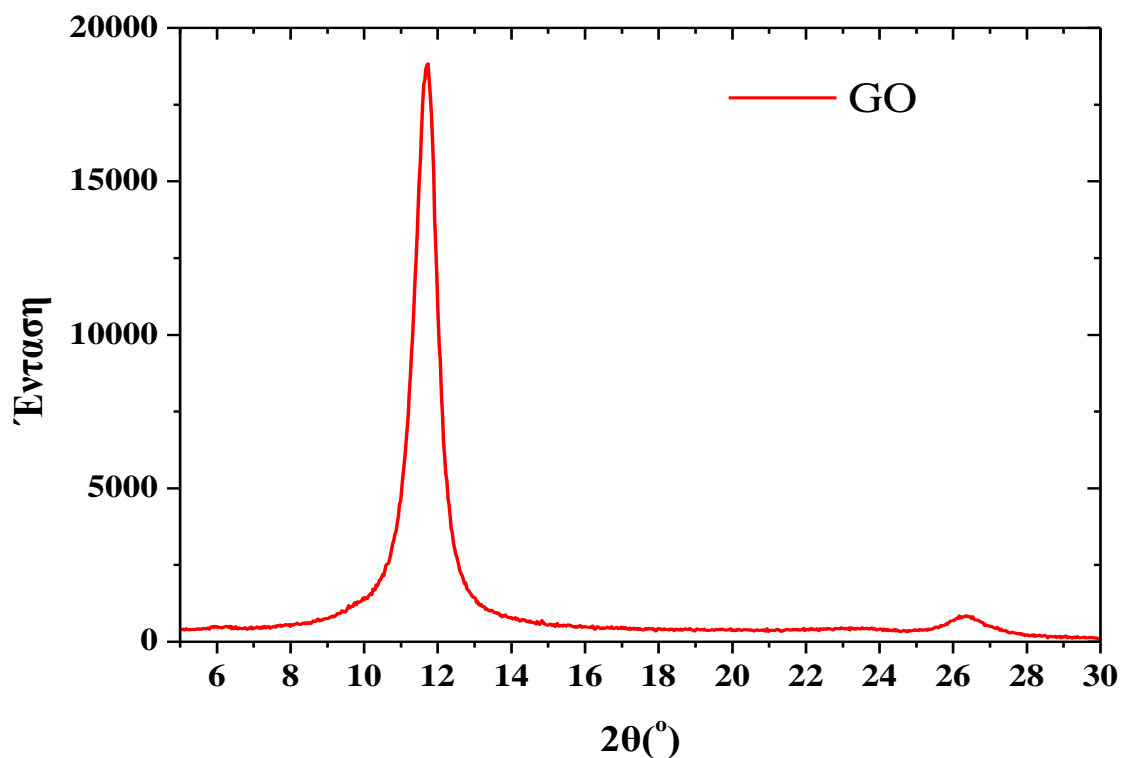
Όπου:

$n$ : ακέραιος αριθμός

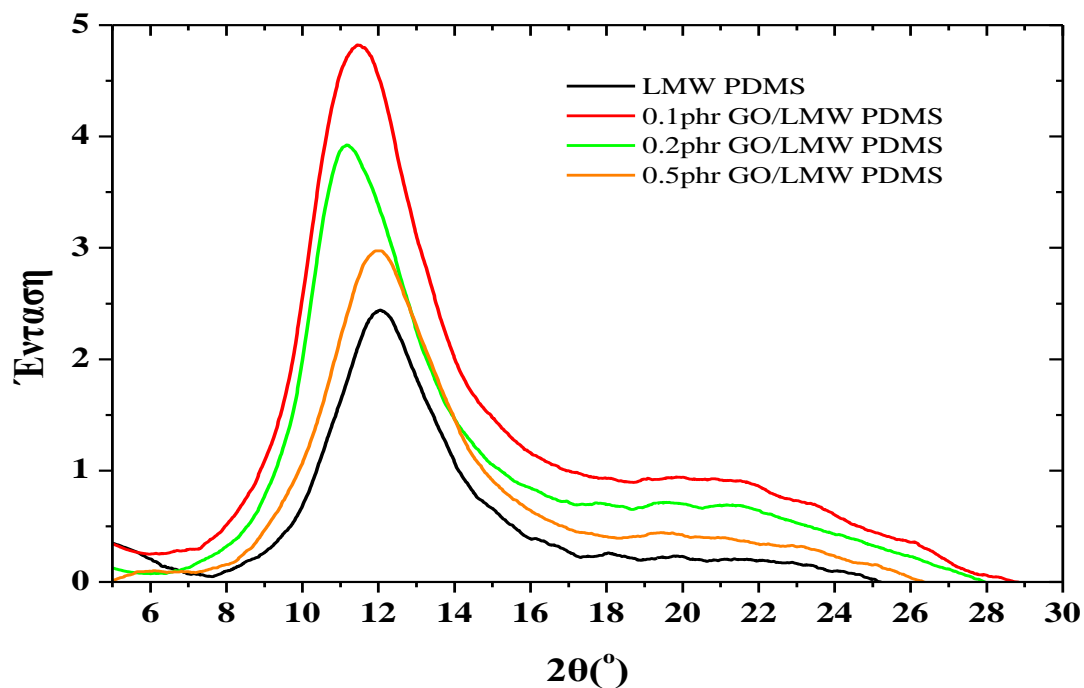
$\lambda$ : το μήκος κύματος των ακτίνων X

και  $\theta$ : η γωνία περίθλασης

Το GO παρουσιάζει μία οξεία κορυφή περίπου στη θέση  $2\theta=11.7^\circ$ , ενώ η παρουσία γραφίτη υποδηλώνεται με την εμφάνιση κορυφής στη  $2\theta=26.42^\circ$  (Διάγραμμα 6.1). Για την καθαρή PDMS λαμβάνεται μία χαρακτηριστική ευρεία κορυφή στις  $12^\circ$ .



Διάγραμμα 6.1. Διάγραμμα XRD του GO.



**Διάγραμμα 6.2.** Διαγράμματα XRD καθαρής LMW PDMS και συνθέτων GO/LMW PDMS

Η μη εμφάνιση της χαρακτηριστικής κορυφής του GO στο φάσμα περίθλασης XRD των συνθέτων οφείλεται ενδεχομένως στην επικάλυψη της από τη χαρακτηριστική κορυφή της μήτρας PDMS στις 12°.

**Πίνακας 6.1.** Χαρακτηριστικά κορυφών XRD για τα σύνθετα GO/LMW PDMS.

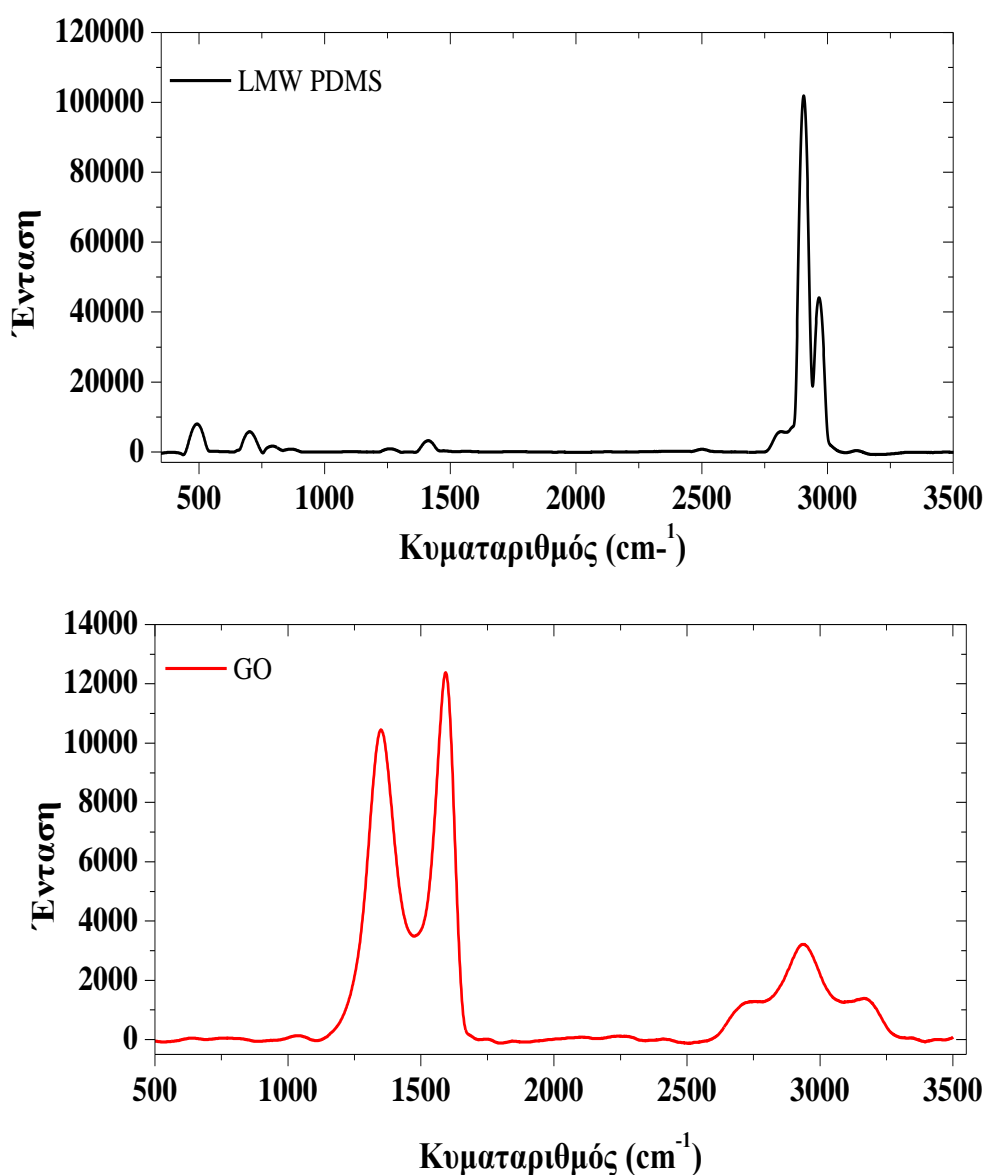
LMW PDMS			
Δείγμα	2θ (°)	d(Å)	Ένταση (A.u.)
0 phr GO	12	7.35	433
0.1 phr GO	11.6	7.65	707
0.2 phr GO	11.1	7.9	660
0.5 phr GO	11.9	7.45	514



### 6.1.2 RAMAN

Η τεχνική RAMAN αποτελεί μία αποτελεσματική μέθοδο χαρακτηρισμού για τα υλικά που προέρχονται από τον άνθρακα. Οι χαρακτηριστικές κορυφές της LMW PDMS και του GO παρουσιάζονται στους πίνακες 6.2 και 6.3. Συγκεκριμένα, οι δύο χαρακτηριστικές καμπύλες για τον άνθρακα είναι κοντά στα  $1350\text{ cm}^{-1}$  και  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Η πρώτη, ονομάζεται ζώνη D (Disorder), και είναι χαρακτηριστική για τα άτομα άνθρακα που δεν ανήκουν στο κρυσταλλικό πλέγμα και γενικά των ατελειών σε αυτό. Η δεύτερη ζώνη, ονομάζεται ζώνη G (Graphite) και είναι χαρακτηριστική των ατόμων άνθρακα που ανήκουν στη γραφιτική κρυσταλλική δομή[58].

Ο λόγος της έντασης των δύο ζωνών ( $I_D/I_G$ ), είναι αντιπροσωπευτικός για επιφανειακά ελαττώματα, σφάλματα στοίβαξης, κενές θέσεις, ακμές και στρεβλώσεις δεσμών ως αποτέλεσμα της επίδρασης των διάφορων μεθόδων επεξεργασίας του οξειδίου του γραφενίου στα εξεταζόμενα συστήματα [78].



Διάγραμμα 6.3. Φάσματα RAMAN των LMW PDMS και GO.

**Πίνακας 6.2. Χαρακτηριστικά κορυφών φασματοσκοπίας RAMAN της LMW PDMS [58, 77].**

LMW PDMS		
Κυματαριθμός ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ένταση	Χαρακτηριστική ομάδα
489	14676	Si-O-Si έκταση
710	12176	Si-C συμμετρική έκταση
2907	166354	C-H συμμετρική έκταση
2966	71894	C-H ασύμμετρη έκταση

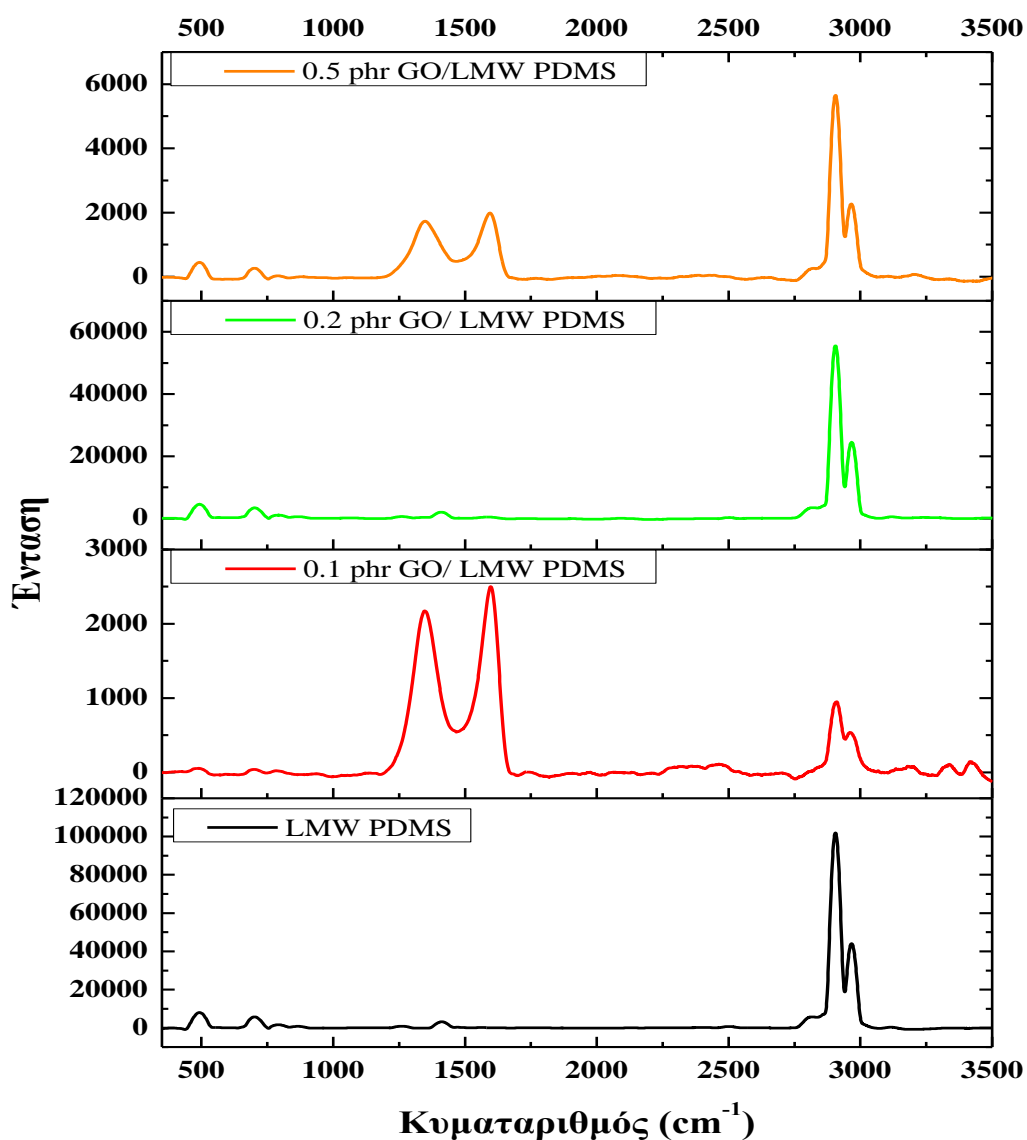
**Πίνακας 6.3. Χαρακτηριστικά κορυφών φασματοσκοπίας RAMAN του GO [58, 77].**

GO		
Κυματαριθμός ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ένταση	Χαρακτηριστική ομάδα
1346	10262	D band / εκτοπισμένα (disordered) άτομα άνθρακα με $\text{sp}_3$ υβριδισμό
1598	12836	G band / άτομα άνθρακα της γραφιτικής δομής με $\text{sp}_2$ υβριδισμό
2729	1136	2D
2934	3111	D+G
3171	1194	2G
$I_D/I_G$		0.799

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται συγκριτικό διάγραμμα των κορυφών που προέκυψαν από τη φασματοσκοπία RAMAN για τα σύνθετα GO/LMW PDMS. Από τις χαρακτηριστικές κορυφές του GO στα σύνθετα εμφανίζονται οι D και G, κοντά στα  $1350 \text{ cm}^{-1}$  και  $1580 \text{ cm}^{-1}$  αντίστοιχα. Οι υπόλοιπες κορυφές του GO δεν εμφανίζονται στα φάσματα των συνθέτων, γεγονός που πιθανώς να οφείλεται στην μικρή ποσότητα του GO σε αυτά σε συνδυασμό με τη μικρή έντασή τους σε σχέση με τις άλλες. Σημειώνεται, όπως είναι αναμενόμενο, πως οι εντάσεις όλων των κορυφών στα σύνθετα παρουσιάζουν σημαντική μείωση σε σχέση με αυτές στα καθαρά υλικά. Στο σύνθετο με περιεκτικότητα 0.1 phr GO ο λόγος των εντάσεων των χαρακτηριστικών ζωνών D προς G αυξάνεται, δηλαδή οι κρυσταλλίτες παρουσιάζουν μικρότερο μέγεθος και το GO μεγαλύτερη αταξία, αντίθετα στο δοκίμιο με την μεγαλύτερη αναλογία δεν μεταβάλλεται σε σχέση με το καθαρό GO. Τέλος, οι δύο χαρακτηριστικές κορυφές δεν εντοπίζονται για το σύνθετο με περιεκτικότητα 0.2 phr λόγω της κακής διασποράς του εγκλείσματος και έτσι δεν είναι δυνατό να υπολογιστεί ο λόγος  $I_D/I_G$ .

Πίνακας 6.4. Λόγος  $I_D/I_G$  των χαρακτηριστικών ζωνών του GO για σύνθετα GO/LMW PDMS.

LMW PDMS	
Δείγμα	ID/IG
0.1phr GO	0.869
0.2 phr GO	-
0.5 phr GO	0.778



Διάγραμμα 6.4. Συγκριτικό διάγραμμα φασμάτων RAMAN συνθέτων GO/LMW PDMS.

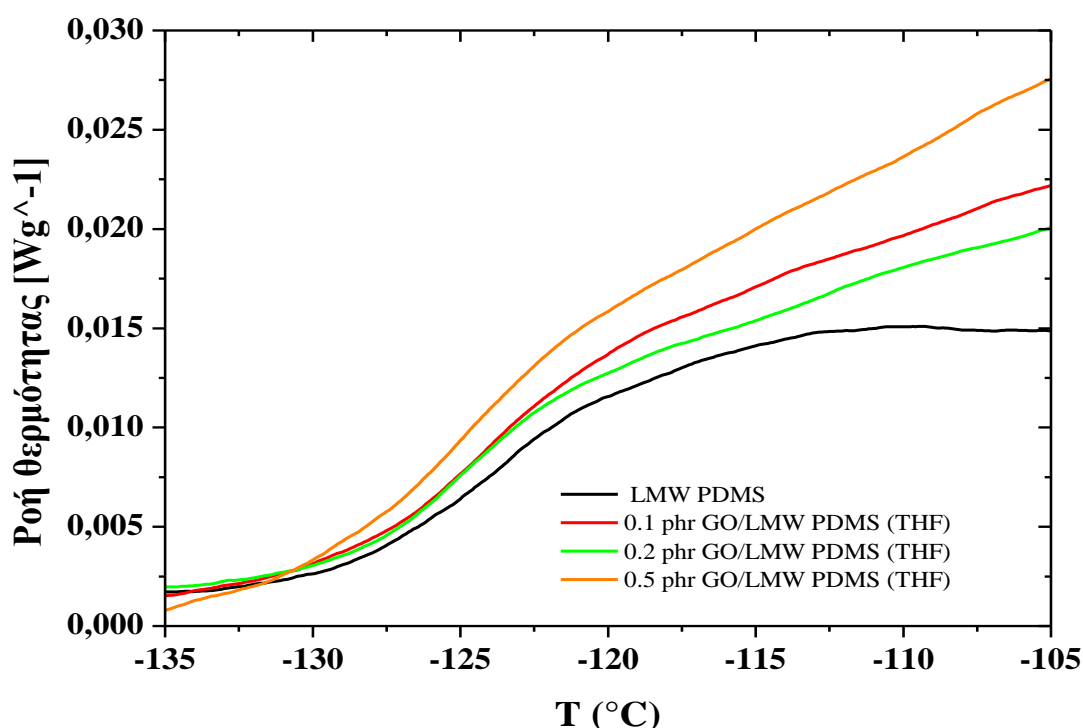
### 6.1.3 DSC

Προκειμένου να προσδιοριστούν οι θερμικές μεταπτώσεις της PDMS εφαρμόζεται η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC). Από τα διαγράμματα που ελήφθησαν λαμβάνονται πληροφορίες για τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ), τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης ( $T_c$ ), τη θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ ), την ενθαλπία κρυστάλλωσης ( $\Delta H_c$ ) και την ενθαλπία τήξης ( $\Delta H_m$ ).

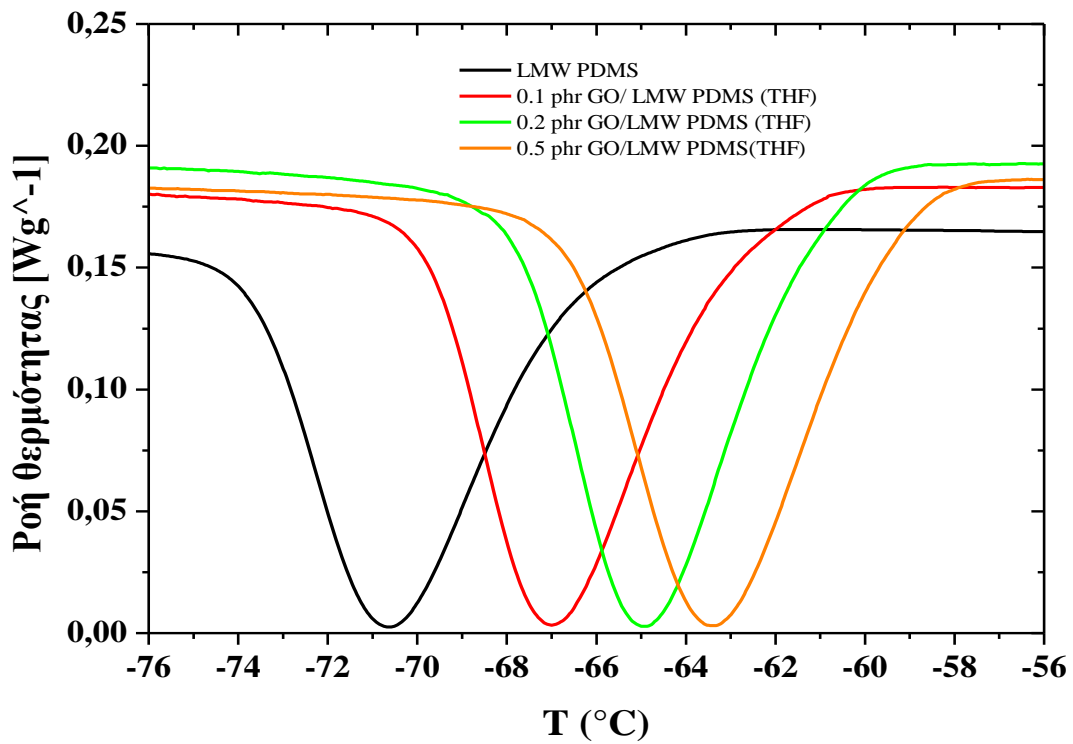
Μελετώντας το σύστημα σε διάφορες αναλογίες προέκυψε μικρή μείωση των τιμών  $T_c$ , ενώ η  $T_m$  και η  $T_g$  παρέμειναν σταθερές. Τέλος, τόσο η  $\Delta H_c$  όσο και η  $\Delta H_m$  δεν παρουσιάζουν κάποια σημαντική μεταβολή, γεγονός που υποδεικνύει ότι η παρουσία του μέσου ενίσχυσης δεν επηρέασε το ποσοστό κρυσταλλικότητας της ελαστομερικής μήτρας.

**Πίνακας 6.5. Αποτελέσματα DSC για τα σύνθετα GO/LMW PDMS.**

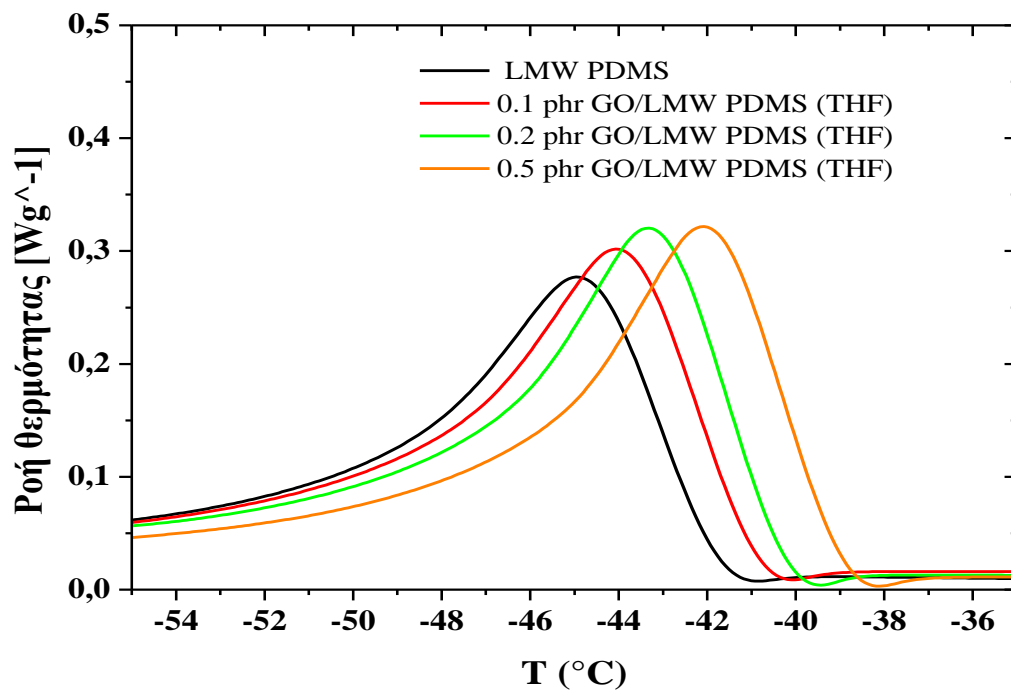
LMW PDMS					
Δείγμα	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_c$ (J·g <sup>-1</sup> )	$\Delta H_m$ (J·g <sup>-1</sup> )
0 phr GO	-123.2±0.21	-69.8±1.13	-44.6±0.64	-24.75±0.33	24.99±2.34
0.1 phr GO	-123.9±2.83	-71.5±0.42	-45.1±1.41	-25.14±1.20	26.74±0.08
0.2 phr GO	-123.2±2.69	-71.5±1.70	-45.2±1.34	-25.35±2.25	28.04±0.35
0.5 phr GO	-122.1±0.29	-73.7±0.35	-45.7±0.09	-23.98±0.01	22.34±0.63



**Διάγραμμα 6.5. Καμπύλες DSC των συνθέτων GO/LMW PDMS κατά τη θέρμανση.**



Διάγραμμα 6.6. Καμπύλες DSC των συνθέτων GO/LMW PDMS κατά την ψύξη.



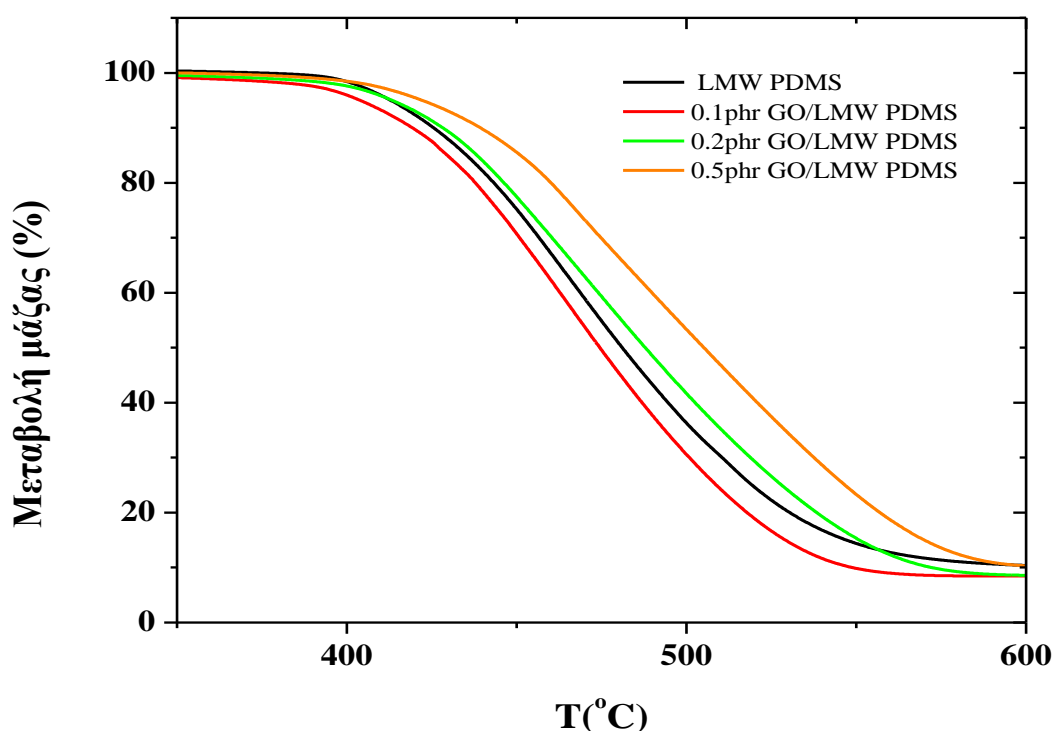
Διάγραμμα 6.7. Καμπύλες DSC των συνθέτων GO/LMW PDMS κατά τη θέρμανση.

#### 6.1.4 TGA

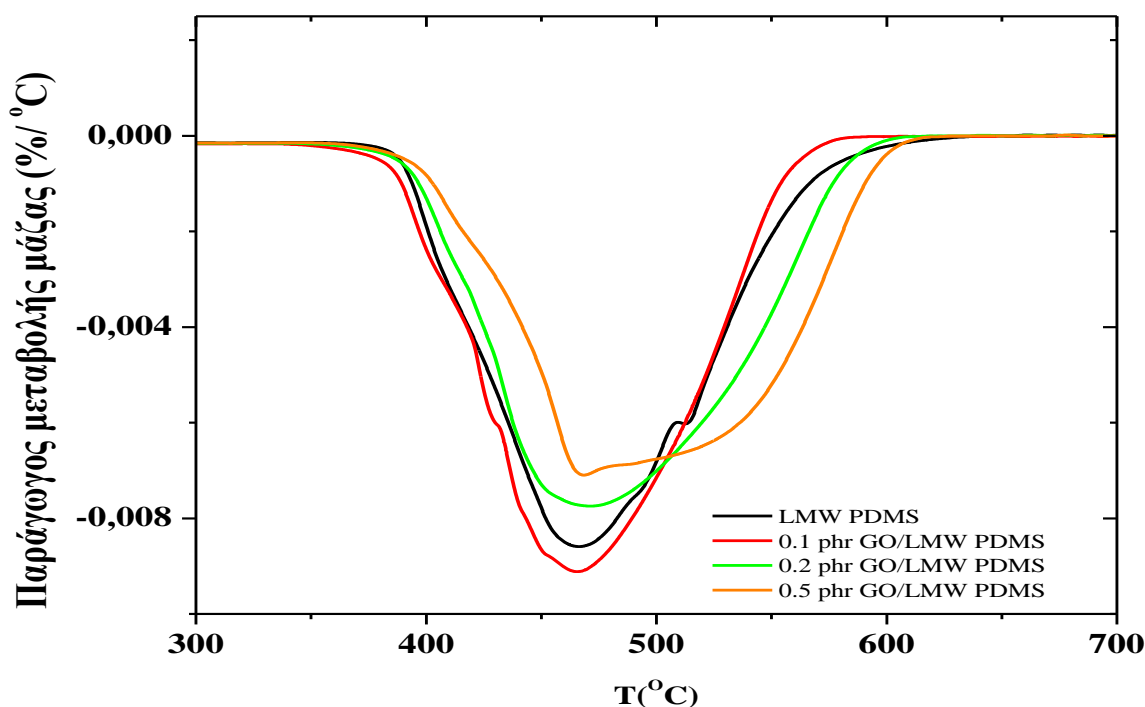
Η θερμοβαρουμετρική ανάλυση (TGA) εφαρμόστηκε για την αξιολόγηση της θερμικής σταθερότητας των συνθέτων που παρασκευάστηκαν, κατά τη θέρμανση σε περιβάλλον αζώτου. Τα αποτελέσματα υπέδειξαν σχετική βελτίωση της θερμικής σταθερότητας των συνθέτων με αναλογία σε GO μεγαλύτερη από 0.1 phr σε σχέση με το μη-ενισχυμένο δείγμα της PDMS. Πιο συγκεκριμένα, η θερμοκρασία  $T_{\text{onset}}$  δεν παρουσιάζει κάποια μεταβολή, αλλά η  $T_{\text{peak}}$  μετατοπίζεται σε υψηλότερες τιμές. Τέλος, αύξηση του υπολείμματος παρατηρείται για την περιεκτικότητα των 0.5 phr.

Πίνακας 6.6. Αποτελέσματα θερμοβαρουμετρικής ανάλυσης για την LMW PDMS και τα σύνθετα GO/LMW PDMS.

LMW PDMS			
Δείγμα	$T_{\text{onset}}$ (°C)	$T_{\text{peak}}$ (°C)	Υπόλειμμα (%)
0 phr GO	389.3±4.8	472.2±5.2	8.05±1.83
0.1 phr GO	384.7±0.3	462.8±3.7	8.84±0.40
0.2 phr GO	390.4±1.3	476.1±3.3	8.6±30.51
0.5 phr GO	390.2±0.7	477.5±0.4	9.48±0.58



Διάγραμμα 6.8. Η μεταβολή μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA των συνθέτων GO/LMW PDMS.



Διάγραμμα 6.9. Η παράγωγος της μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA συνθέτων GO/LMW PDMS.

### 6.1.5 Δοκιμή εφελκυσμού

Έχει αποδειχτεί πως λόγω των υδροξυλικών ομάδων που εμπεριέχονται στην επιφάνεια των φύλλων του GO τείνει να αλληλεπιδρά με την κύρια αλυσίδα των σιλικονών που απαρτίζεται από εναλλασσόμενους δεσμούς Si-O[39]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων της μήτρας[79].

Οι μηχανικές ιδιότητες των δοκιμίων που παρασκευάστηκαν, ελέγχθηκαν με την δοκιμή εφελκυσμού. Αναλυτικότερα, προέκυψε πως τα ενισχυμένα δοκίμια προέβαλαν σχετικώς βελτιωμένη συμπεριφορά στην αντοχή σε εφελκυσμό καθώς και βελτιωμένο μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με τα μη ενισχυμένα δοκίμια, ενώ η επιμήκυνση στη θραύση δε διαφοροποιήθηκε αισθητά.

Πίνακας 6.7. Αποτελέσματα δοκιμής σε εφελκυσμού συνθέτων GO/LMW PDMS.

LMW PDMS			
Δείγμα	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	Παραμόρφωση στη θραύση (%)
0 phr GO	0.30±0.04	0.92±0.07	50.57±6.58
0.1 phr GO	0.35±0.02	1.04±0.02	54.51±5.34
0.2 phr GO	0.35±0.04	1.01±0.03	52.70±7.19
0.5 phr GO	0.35±0.04	1.09±0.03	49.05±5.67

### 6.1.6 Διόγκωση με τολουένιο

Προκειμένου να μελετηθούν οι ιδιότητες πλέγματος της πολυσιλοξάνης αλλά και για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με το πως επηρεάζεται η διαμόρφωσή του με την εισαγωγή του μέσου ενίσχυσης, δοκίμια εμβαπτίσθηκαν σε διαλύτη τολουένιο και μελετήθηκε η διόγκωσή τους με το χρόνο. Η διόγκωση υπολογίζεται από την διαφορά της αρχικής μάζας του δείγματος από την μάζα του σε χρόνο  $t$  προς την αρχική μάζα του δείγματος.

Για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους μεταξύ δύο σταυροδεσμών ( $M_c$ ) χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Flory-Huggins [80]:

$$\frac{\rho_p}{M_c} = - \frac{[\ln(1 - u_2) + u_2 + \chi u_2^2]}{v_1 \left( u_2^{\frac{1}{3}} - \frac{u_2}{2} \right)} \quad (6:1)$$

Όπου:

$u_2 = V_0/V$ : το κλάσμα όγκου του πολυμερούς στο διογκωμένο πλέγμα

$V_0$ : αρχικός όγκος του πολυμερούς πριν τη διόγκωση

$V$ : ο όγκος του πολυμερούς του διογκωμένου πολυμερούς στη τελική κατάσταση ισορροπίας

$\chi$ : η παράμετρος αλληλεπίδρασης Flory για το σύστημα πολυμερές-διαλύτης

$v_1$ : ο γραμμομοριακός όγκος του διαλύτη, εν προκειμένω για το τολουένιο είναι  $v_1 = 0,00010577 \text{ m}^3/\text{mol}$

$M_c$ : το μέσου αριθμού μοριακό βάρος των τμημάτων αλύσου μεταξύ των συνδέσεων διασταύρωσης.

Επίσης γίνεται η παραδοχή πως πρόκειται για τέλειο πλέγμα.

Ο υπολογισμός της παραμέτρου αλληλεπίδρασης πολυμερούς- διαλύτη,  $\chi$ , γίνεται από την σχέση:

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 u_2 \quad (6:2)$$

Όπου:

$\chi_1 = 0,48$  και  $\chi_2 = 0,38$  για  $T = 20^\circ \text{C}$

Το κλάσμα όγκου του πολυμερούς  $u_2$  δίνεται από τη σχέση:

$$u_2 = \frac{V_0}{V} = \frac{M_p/\rho_p}{M_p/\rho_p + M_s/\rho_s} \quad (6:3)$$



Όπου:

$M_p$ : η μάζα του πολυμερούς πριν τη διόγκωση

$M_s$ : η μάζα του προσροφημένου διαλύτη στη κατάσταση ισορροπίας

$\rho_s$ : πυκνότητα του διαλύτη, εν προκειμένω του τολουενίου ίση με  $\rho_s=0,865\text{g/ml}$

$\rho_p$ : η πυκνότητα του πολυμερούς ίση με  $\rho_p=0,975\text{g/cm}^3$

Το μέσου αριθμού μοριακό βάρος ανάμεσα στις συνδέσεις διασταύρωσης,  $M_c$ , είναι δυνατό να υπολογιστεί και από τις τιμές του μέτρου ελαστικότητας όπως υπολογίσθηκαν κατά τη δοκιμή σε εφελκυσμό. Η σχέση που χρησιμοποιείται είναι η εξής:

$$E = \frac{3RT\rho}{M_c} \quad (6:4)$$

Όπου:

E: το μέτρο ελαστικότητας (MPa)

R: η παγκόσμια σταθερά των αερίων, ίση με  $8.314\text{ cm}^3\cdot\text{MPa}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

T: η θερμοκρασία, ίση με 293K

$\rho$ : η πυκνότητα της πολυσιλοξάνης

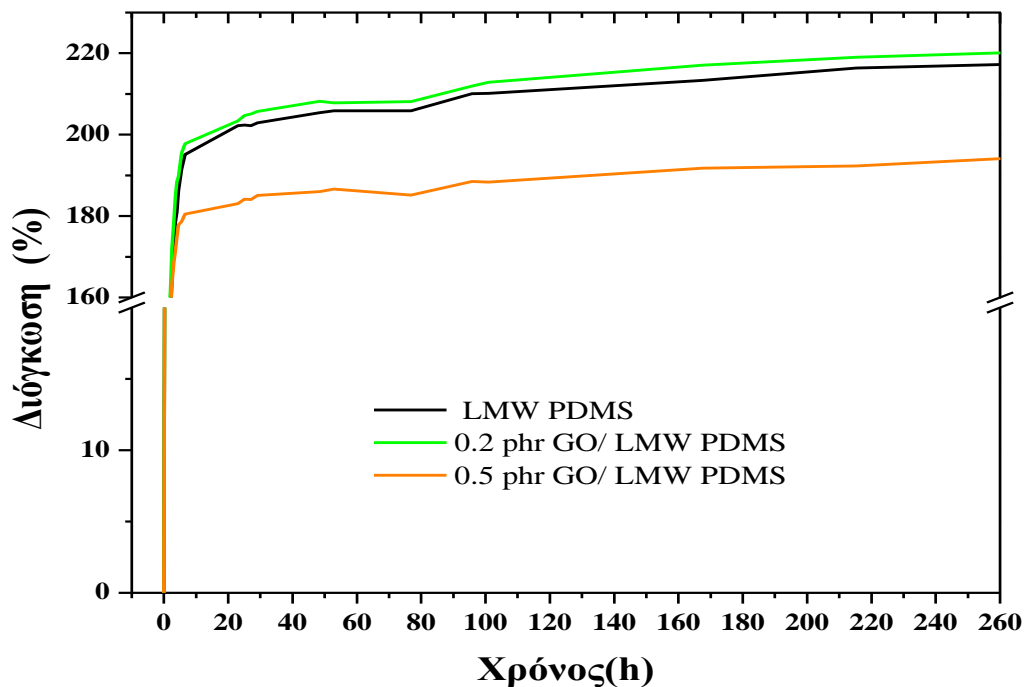
Το  $M_c$  υπολογίστηκε και παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα για τη μήτρα των συνθέτων με αναλογίες 0.2 και 0.5 phr σε GO, για τις οποίες πραγματοποιήθηκε και το πείραμα της διόγκωσης. Παρατηρείται πως και στις δύο περιπτώσεις, δηλαδή από την διόγκωση και από το μέτρο ελαστικότητας, δεν παρατηρείται μεταβολή στο  $M_c$  στην περίπτωση των 0.2 phr. Αντίθετα, και με τις δύο μεθόδους υπολογισμού, παρατηρείται μείωση του  $M_c$  για δοκίμια με περιεκτικότητα 0.5 phr GO και συνεπώς αύξηση της πυκνότητας του πλέγματος του πολυμερούς.

**Πίνακας 6.8. Το μέσου αριθμού μοριακό βάρος των τμημάτων αλύσου μεταξύ των συνδέσεων διασταύρωσης, όπως προέκυψε από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για την PDMS και τα σύνθετα με αναλογία 0.2 και 0.5phr GO.**

LMW PDMS			
$M_c$ (g/mol)			
Δείγμα	Διόγκωση %	από Διόγκωση	από Εφελκυσμό
0 phr GO	217.34±1.95	18703±397	7799±591
0.2 phr GO	220.22±4.09	19295±844	7040±286
0.5 phr GO	194.25±0.10	14309±17	6557±171

Σύμφωνα με το παρακάτω διάγραμμα, παρατηρήθηκε μείωση της διόγκωσης σε δοκίμια με αναλογία 0.5 phr GO ενώ δοκίμια με περιεκτικότητα 0.2 phr GO παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά με τα μη ενισχυμένα δοκίμια. Η αύξηση της συγκέντρωσης του

μέσου ενίσχυσης στη πολυμερική μήτρα φαίνεται να εμποδίζει την διόγκωση του συνθέτου. Η διαδρομή που πρέπει να καλύψουν τα μόρια του διαλύτη αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας, καθιστώντας δυσκολότερη την προσρόφιση του στο δείγμα.



**Διάγραμμα 6.10.** Μεταβολή του βάρους δοκιμίων LMW PDMS και συνθέτων της με GO, κατά την εμφύσηση σε τολουέλιο σε συνάρτηση με τον χρόνο.

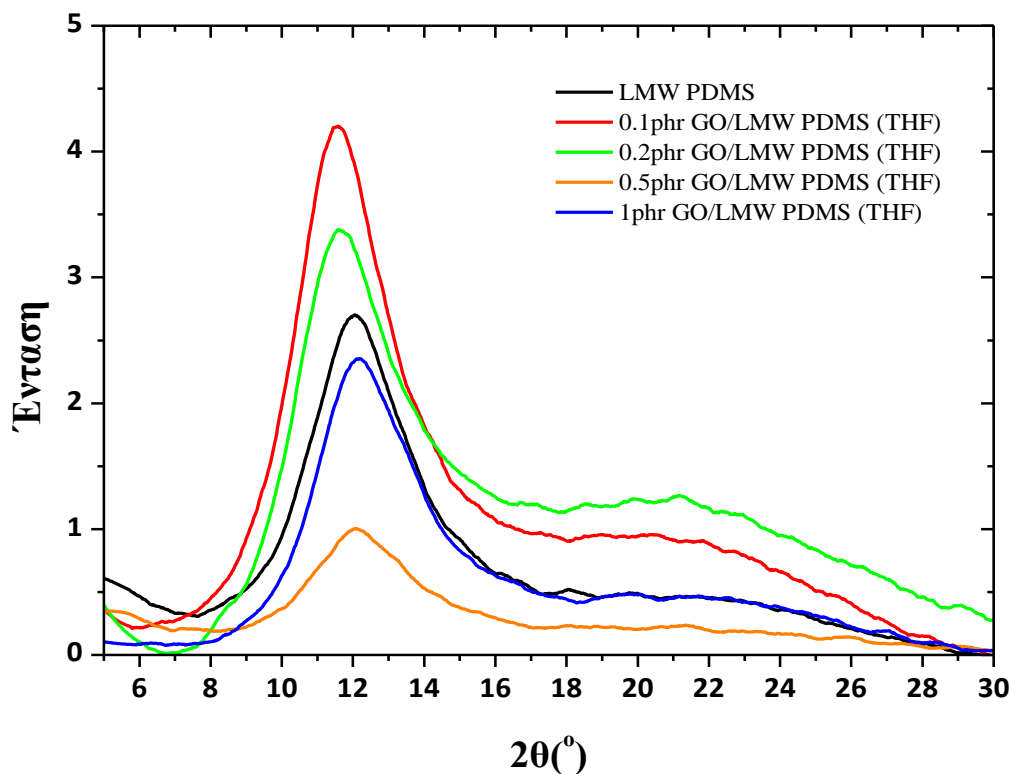
### **Σύνθετα με τεχνική διαλύματος**

Η δεύτερη σειρά δοκιμίων που παρασκευάστηκε με τη χρήση διαλύτη τετραϋδροφουρανίου (THF) και εφαρμογή υπερήχων. Η διασπορά αρχικά του GO στο THF έκανε ποιο αποτελεσματική την ενσωμάτωσή του στην πολυμερική μήτρα. Η μείωση του ιξώδους της PDMS που επήλθε με τη χρήση διαλύτη και η αποτελεσματικότερη εφαρμογή υπερήχων στο σύστημα που προέκυψε είχαν ως αποτέλεσμα την καλύτερη διασπορά του GO στην PDMS. Τα δοκίμια που ελήφθησαν με την απομάκρυνση του διαλύτη υπέστησαν χαρακτηρισμό της δομής και των θερμομηχανικών τους ιδιοτήτων και ακολουθούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν.

## 6.2 Σύνθετα GO/LMW PDMS με τεχνική διαλύματος (THF)

### 6.2.1 XRD

Παρατηρείται πως οι κορυφές των συνθέτων είναι πολύ κοντά στις  $12^\circ$ , όπως και αυτή της μήτρας, και πως η κορυφή στις  $11.7^\circ$  που ανήκει GO δεν εμφανίζεται. Παρά το γεγονός ότι οι κορυφές αυτές βρίσκονται πολύ κοντά και υπάρχει αλληλεπικάλυψη, η εξαφάνιση της κορυφής του GO θα μπορούσε να αποδοθεί είτε στην μετατόπισή της σε χαμηλότερες γωνίες λόγω της διάνοιξης των φύλλων του GO, ή/και στον πλήρη διαχωρισμό τους λόγω της αποτελεσματικής διασποράς που επιτυγχάνεται με την τεχνική ανάμειξης διαλύματος σε συνδυασμό με χρήση υπερήχων.



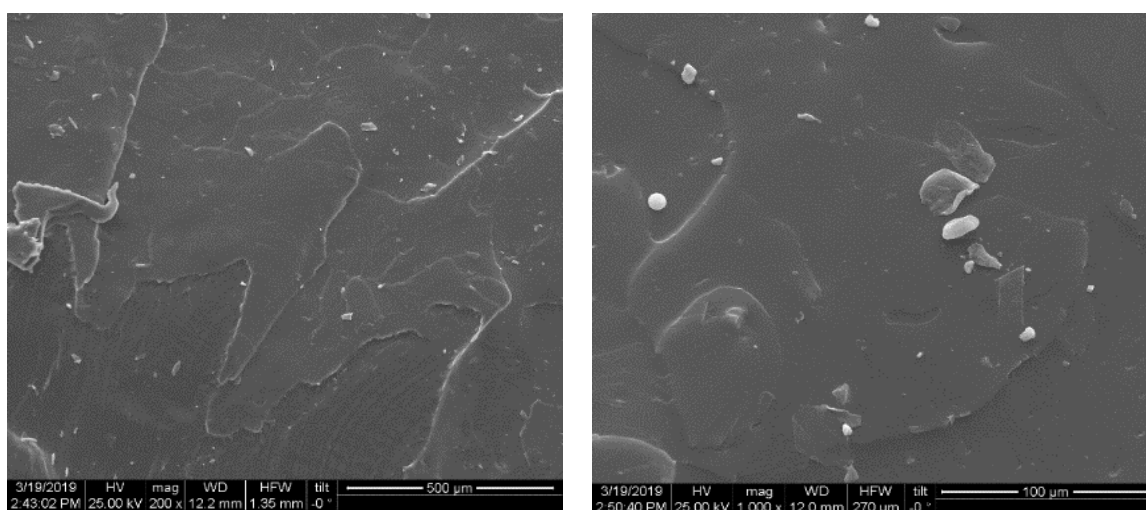
Διάγραμμα 6.11. Διαγράμματα XRD καθαρής LMW PDMS και συνθέτων GO/LMW PDMS (THF).

Πίνακας 6.9. Χαρακτηριστικά των κορυφών XRD για τα σύνθετα GO/LMW PDMS (THF).

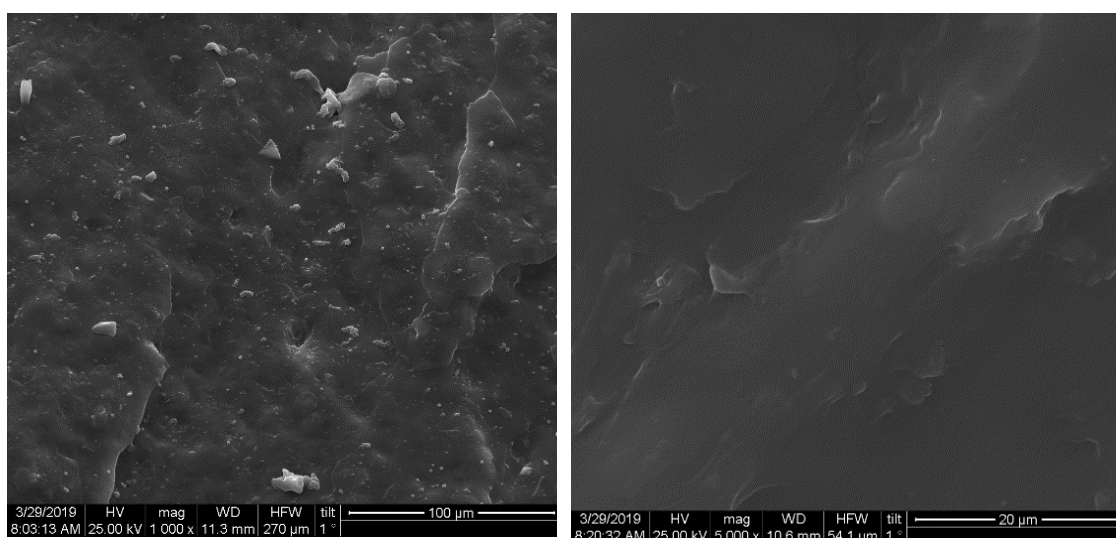
LMW PDMS (THF)			
Δείγμα	$2\theta (^{\circ})$	D ( $\text{\AA}$ )	Ένταση (A.u.)
0.1 phr GO	11.6	7.64	660
0.2 phr GO	11.6	7.59	524
0.5 phr GO	12.0	7.36	135
1 phr GO	12.1	7.32	607

## 6.2.2 SEM

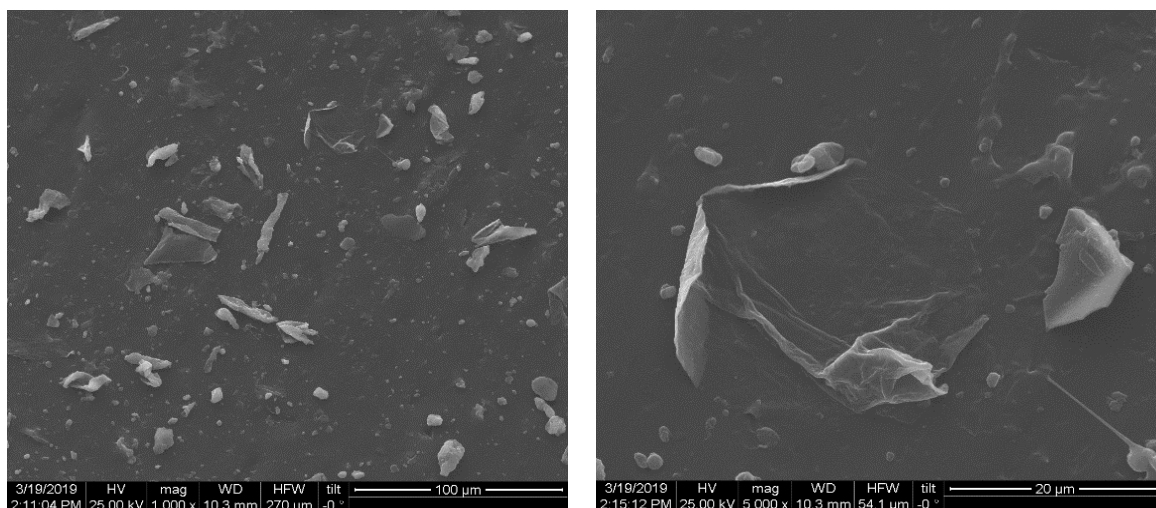
Η δεύτερη σειρά συνθέτων που παρασκευάστηκαν με τεχνική διαλύματος παρουσιάζει βελτιωμένη διασπορά του μέσου ενίσχυσης στην ελαστομερική μήτρα σε σχέση με την πρώτη, η οποία μπορεί να γίνει αντιληπτή και δια γυμνού οφθαλμού. Πιο συγκεκριμένα, σύνθετα που παρασκευάστηκαν με εφαρμογή υπερήχων, δεν έχουν ομοιόμορφο χρώμα και τα συσσωματώματα των φύλλων του GO είναι εμφανή, αντίθετα αυτά που παρασκευάστηκαν με χρήση διαλύτη έχουν ομοιόμορφο σκούρο καφέ χρώμα και δεν διακρίνονται συσσωματώματα. Η δομή των συνθέτων GO/LMW PDMS (THF) μελετήθηκε περαιτέρω μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης σε τομές δειγμάτων που επιχρυσώθηκαν. Μελετήθηκαν τα σύνθετα με συγκεντρώσεις 0.1, 0.5 και 1 phr GO. Στα δείγματα εντοπίστηκαν κυρίως μεγάλα φύλλα GO, με καμπυλωτό σχήμα, δείγμα απουσίας τάσεων.



Εικόνα 6.1. Τομές ενισχυμένης σιλικόνης LMW PDMS (THF) με 0.1 phr GO

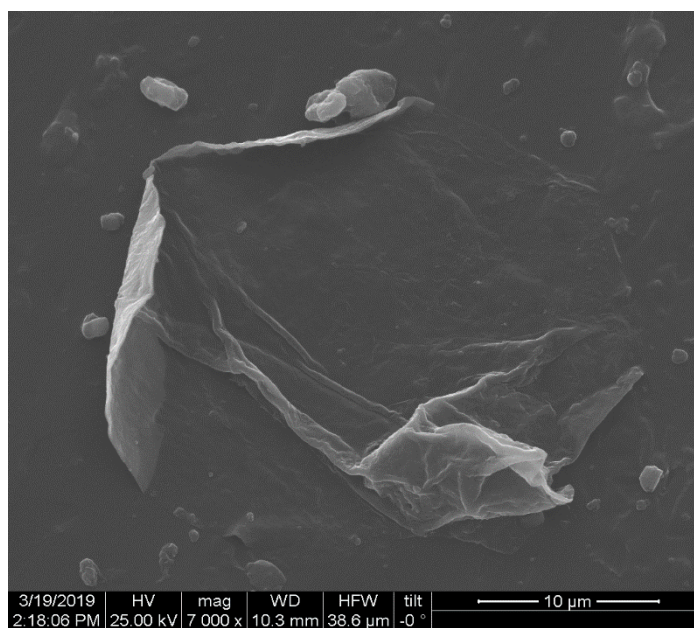


Εικόνα 6.2. Τομές ενισχυμένης LMW PDMS (THF) με 0.5 phr GO.



**Εικόνα 6.3. Τομές ενισχυμένης LMW PDMS (THF) με 1 phr GO.**

Τα σωματίδια GO ήταν ιδιαίτερα εμφανή για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Το μέγεθος των εγκλεισμάτων ποικίλλει φτάνοντας τα 10 μm (εικόνα 6.4) σε κάποιες περιπτώσεις. Διαπιστώνεται έτσι η παρουσία συσσωματωμάτων σωματιδίων GO στα σύνθετα που επηρεάζουν σημαντικά της μηχανικές ιδιότητες τους.



**Εικόνα 6.4. Συστάδα φύλλων οξειδίου του γραφενίου σε σύνθετο GO/LMW PDMS περιεκτικότητας 1 phr.**

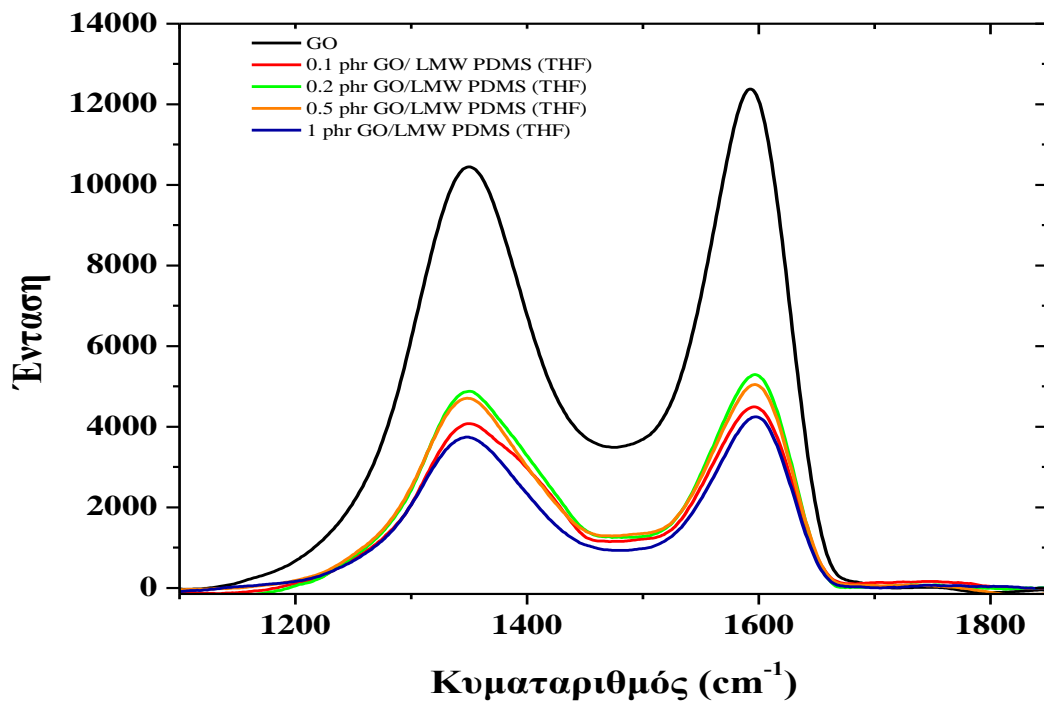
### 6.2.3 RAMAN

Στη συγκεκριμένη σειρά δοκιμών, οι χαρακτηριστικές κορυφές τις μήτρας καθώς και οι δύο χαρακτηριστικές κορυφές του GO εμφανίζονται σε όλα τα δείγματα. Όπως και στην περίπτωση των δοκιμών που παρασκευάστηκαν με εφαρμογή υπερήχων οι εντάσεις των κορυφών εμφανίζονται σημαντικά μειωμένες σε σχέση με τα καθαρά υλικά. Επιπρόσθετα, ο λόγος  $I_D/I_G$  παρουσιάζει αύξηση σε σύγκριση τόσο με το καθαρό GO όσο και με τα δοκίμια της πρώτης σειράς χωρίς ωστόσο να μεταβάλλεται με τη διαφοροποίηση της περιεκτικότητας του μέσου ενίσχυσης. Ο αυξημένος λόγος της έντασης των ζωνών D και G υποδηλώνει πως το GO εμφανίζει μεγαλύτερη αταξία και μικρότερους κρυσταλλίτες.

Παρατηρείται πως ο λόγος  $I_D/I_G$  αυξάνεται για όλες τις περιεκτικότητες των σύνθετων GO/LMW PDMS (THF) σε σχέση με αυτόν που υπολογίζεται για το καθαρό GO. Συνεπώς, οι κρυσταλλίτες του GO στα σύνθετα παρουσιάζουν μεγαλύτερη αταξία. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 6.12, οι εντάσεις των χαρακτηριστικών ζωνών του GO παρουσιάζουν μείωση στα σύνθετα GO/ LMW PDMS (THF) η οποία ωστόσο δεν είναι ανάλογη με την περιεκτικότητα του.

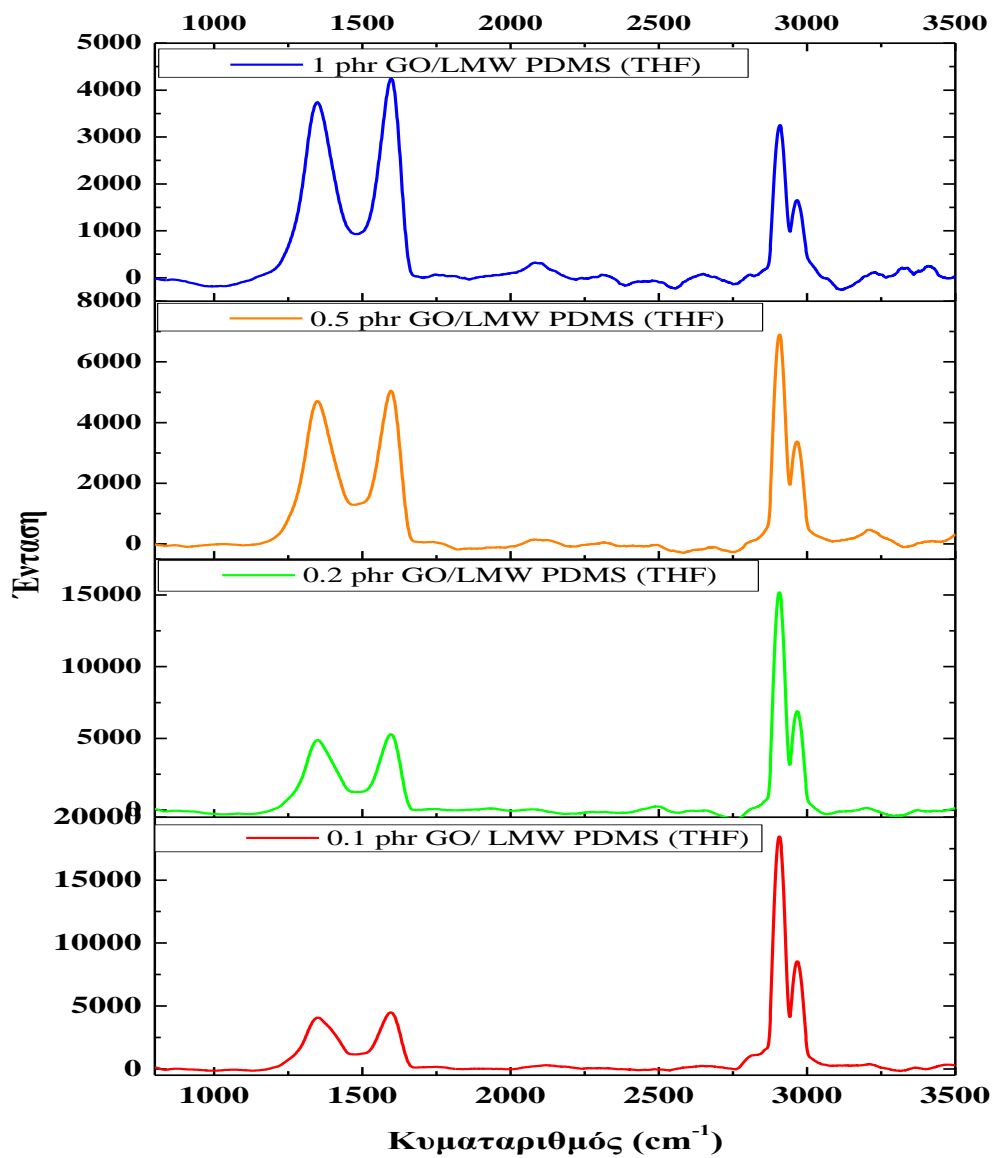
**Πίνακας 6.10. Λόγος  $I_D/I_G$  των χαρακτηριστικών ζωνών του GO για σύνθετα GO/LMW PDMS (THF)**

<b>LMW PDMS (THF)</b>	
<b>Δείγμα</b>	<b><math>I_D/I_G</math></b>
0.1phr GO	0.908
0.2 phr GO	0.922
0.5 phr GO	0.933
1 phr GO	0.881



Διάγραμμα 6.12. Οι χαρακτηριστικές ζώνες D και G του GO στα σύνθετα GO/LMW PDMS (THF).





Διάγραμμα 6.13. Συγκριτικό διάγραμμα φασμάτων RAMAN για τα σύνθετα GO/LMW PDMS (THF).

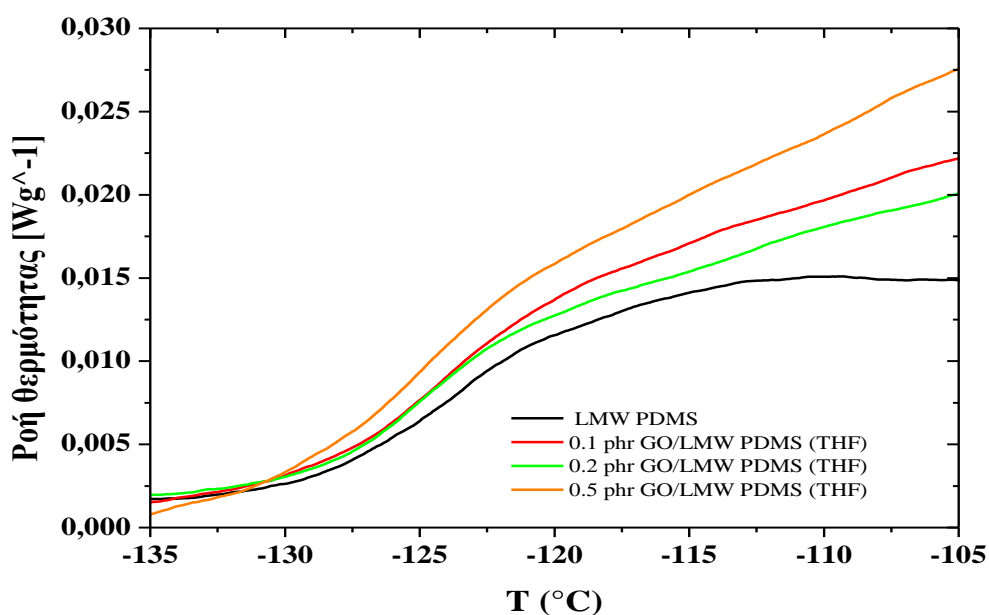
## 6.2.4 DSC

Από τη διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης προέκυψαν τα εξής: η αύξηση της περιεκτικότητας σε μέσο ενίσχυσης είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της  $T_g$  και αύξηση της  $T_c$ , ενώ η  $T_m$  παρέμεινε σταθερή. Σε ό,τι αφορά τις  $\Delta H_c$  και  $\Delta H_m$ , παρουσίασαν σχετική αύξηση των τιμών τους με την αύξηση της περιεκτικότητας του GO στο σύνθετο. Η αύξηση αυτή που παρατηρείται στα σύνθετα συστήματα υποδεικνύει πως το ποσοστό κρυστάλλωσης αυξήθηκε με την προσθήκη των φύλλων οξειδίου του γραφενίου στη σιλικόνη, γεγονός που θα μπορούσε να αποδοθεί στη δράση των σωματιδίων GO ως πυρήνων κρυστάλλωσης του ελαστομερούς.

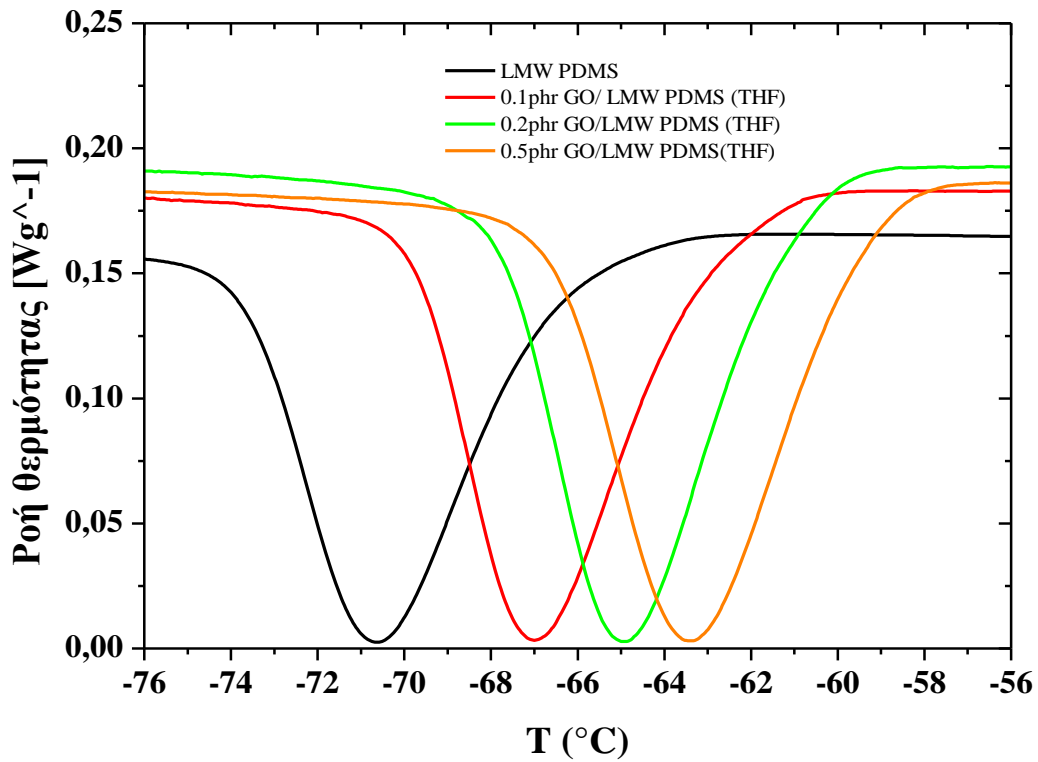
Οι Ha et al. [56], ωστόσο, εξετάζοντας τις θερμικές μεταπτώσεις των συνθέτων GO/PDMS που παρασκεύασαν με τεχνική διαλύματος δεν διαπίστωσαν μεταβολές στις θερμοκρασίες  $T_g$  και  $T_m$ . Αξίζει να σημειωθεί, ωστόσο, ότι η πολυδιμεθυλοσιλοξάνη που χρησιμοποιήσαν περιείχε αμινοπροπυλικές ακραίες ομάδες. Τα διαφορετικά αποτελέσματα που προκύπτουν για παρόμοιο σύστημα εγκλείσματος/ελαστομερικής μήτρας με διαφορετικές ακραίες ομάδες δηλώνουν το σημαντικό ρόλο που διαδραματίζουν, μεταξύ άλλων, στις τελικές ιδιότητες του υλικού.

**Πίνακας 6.11. Αποτελέσματα DSC για τα σύνθετα GO/LMW PDMS (THF).**

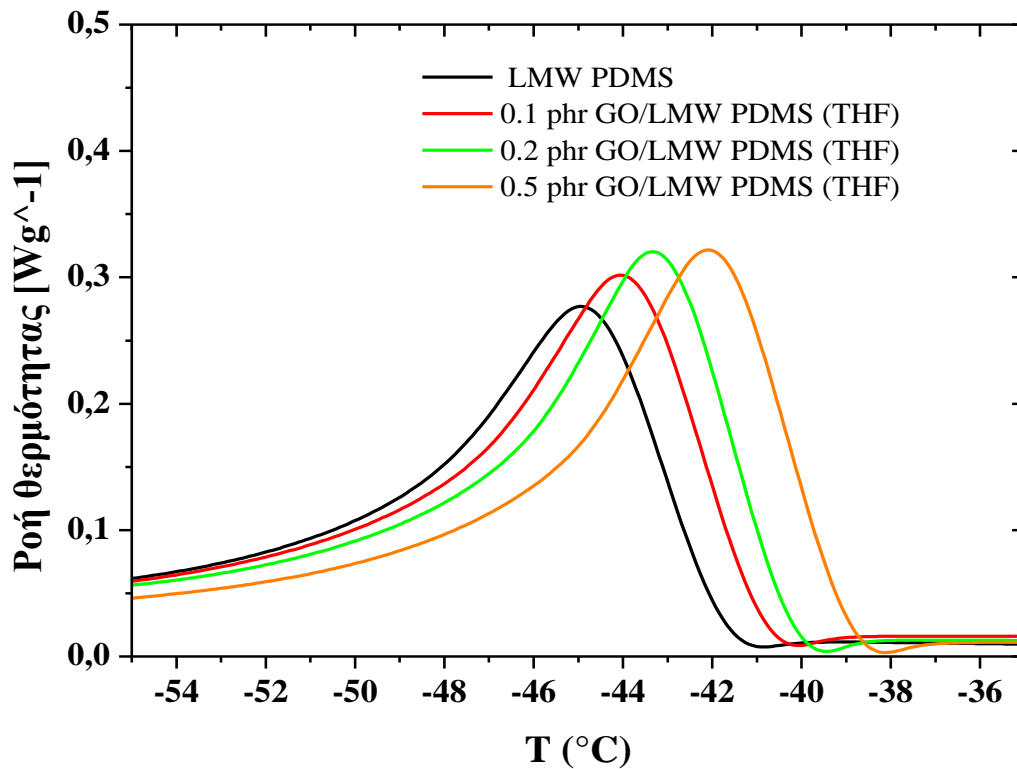
LMW PDMS (THF)					
Δείγμα	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_c$ (J·g <sup>-1</sup> )	$\Delta H_m$ (J·g <sup>-1</sup> )
0 phr GO	-123.2±0.21	-69.8±1.13	-44.6±0.64	-24.75±0.33	24.99±2.34
0.1phr GO	-126.7	-67	-44.1	-26.15	28.05
0.2phr GO	-128.1	-66.4±1.98	-43.3±0.06	-27.3±0.10	28.7±1.99
0.5phr GO	-128.4	-63.7±0.45	-42.2±0.23	-28.42±0.74	30.93±0.86



**Διάγραμμα 6.14. Καμπύλες DSC των συνθέτων GO/LMW PDMS (THF) κατά τη θέρμανση.**



Διάγραμμα 6.15. Καμπύλες DSC των συνθέτων GO/LMW PDMS (THF) κατά την ψύξη.



Διάγραμμα 6.16. Καμπύλες DSC των συνθέτων GO/LMW PDMS (THF) κατά τη θέρμανση.

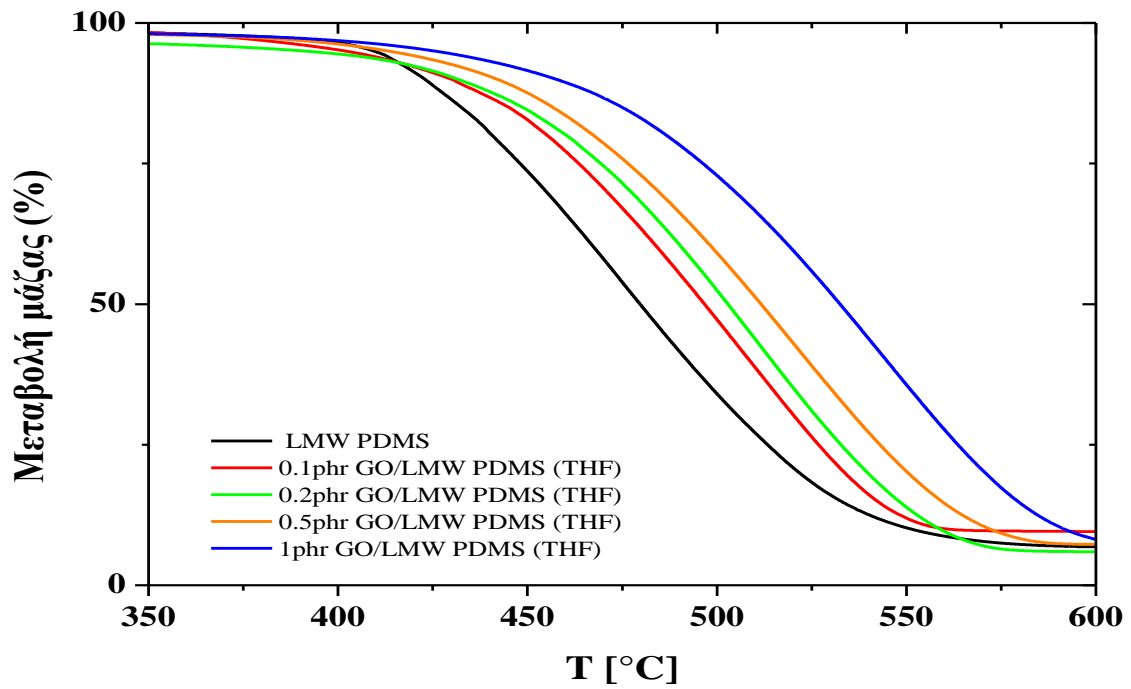
### 6.2.5 TGA

Στα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.12 παρατηρείται πως με την αύξηση της συγκέντρωσης του μέσου ενίσχυσης, αυξάνεται και η θερμική σταθερότητα του συνθέτου, φαινόμενο ιδιαίτερα εμφανές για το σύνθετο συγκέντρωσης 1 phr GO. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στη βελτιωμένη διασπορά των σωματιδίων του GO στην ελαστομερική μήτρα με την τεχνική της ανάμειξης με χρήση διαλύτη σε συνδυασμό με χρήση υπερήχων, γεγονός που οδηγεί σε αυξημένη διεπιφάνεια εγκλείσματος και πολυσιλοξάνης. Η αυξημένη διεπιφάνεια αυξάνει την πιθανότητα αλληλεπιδράσεων των δραστικών οξυγονούχων ομάδων του GO (εποξειδικές, υδροξύλια) οδηγώντας σε σταθερότερες δομές, των οποίων η θερμική αποικοδόμηση είναι δυσκολότερη. Επιπλέον, τα σωματίδια του GO προκαλούν φραγμό στη μεταφορά θερμότητας στο σύνθετο και εμποδίζουν την απελευθέρωση των προϊόντων της καύσης, οδηγώντας σε υστέρηση της θερμικής αποδόμησης του συνθέτου.

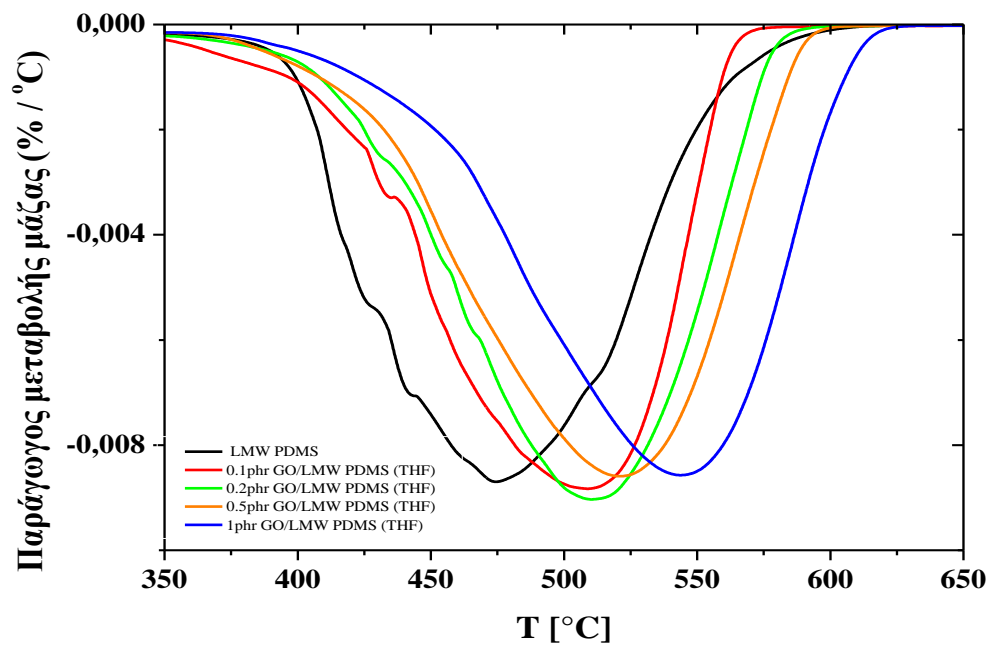
**Πίνακας 6.12. Αποτελέσματα θερμοβαρομετρικής ανάλυσης για την LMW PDMS και τα σύνθετα GO/LMW PDMS.**

LMW PDMS (THF)			
Δείγμα	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>peak</sub> (°C)	Υπόλειμμα (%)
0 phr GO	389.3±4.8	472.2±5.2	8.05±1.83
0.1 phr GO	389.6±5.0	508.5±0.7	9.56±0.04
0.2 phr GO	396.5±1.4	514.8±5.4	6.24±2.13
0.5 phr GO	404.6±5.2	521.1±5.6	8.15±0.84
1 phr GO	429.9±1.0	546.5±4.1	6.34±0.67

Αναλυτικότερα, στα σύνθετα, η θερμοκρασία έναρξης αποικοδόμησης αυξάνεται σε μικρό βαθμό για συγκεντρώσεις 0.1, 0.2 και 0.5 phr σε σχέση με μήτρα, ενώ για τη συγκέντρωση 1 phr παρατηρείται σημαντική αύξηση, κατά 30°C. Η T<sub>peak</sub> παρουσιάζει σημαντική αύξηση για συγκεντρώσεις 0.1, 0.2 και 0.5 phr, ενώ για την υψηλότερη εξεταζόμενη συγκέντρωση του 1 phr, παρατηρείται και η μεγαλύτερη μεταβολή. Τέλος, οι τιμές του υπολείμματος είναι μικρότερες από αυτές της καθαρής PDMS, αλλά δεν εμφανίζουν κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή.



Διάγραμμα 6.17. Η μεταβολή μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA των συνθέτων GO/LMW PDMS.



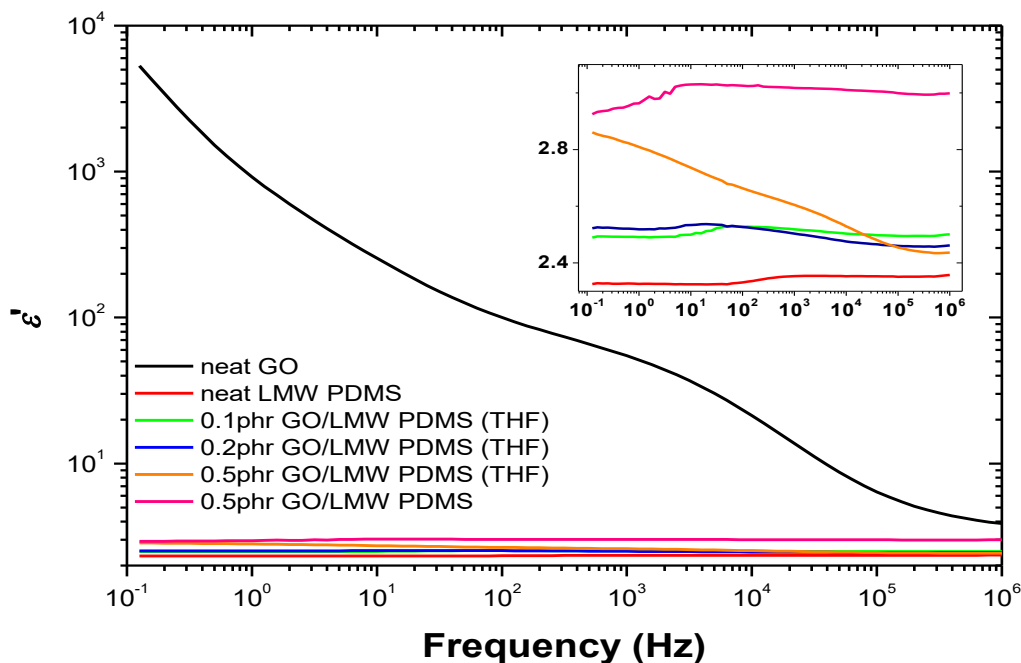
Διάγραμμα 6.18. Η παράγωγος της μεταβολής της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA συνθέτων GO/LMW PDMS.

## 6.2.6 DRS

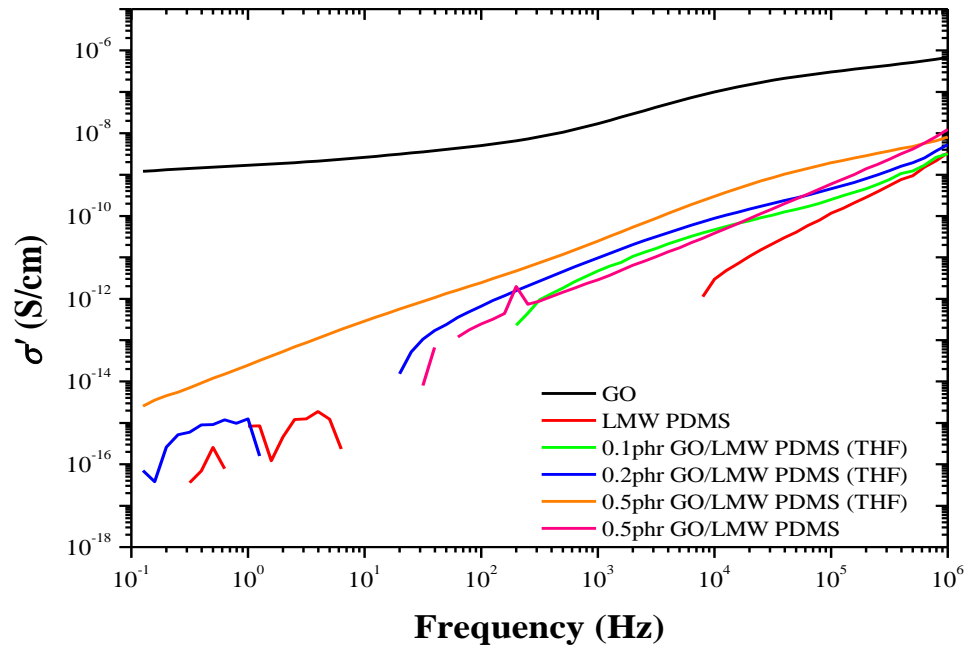
Ο έλεγχος των διηλεκτρικών ιδιοτήτων πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας χαλάρωσης για τη δεύτερη σειρά συνθέτων GO/LMW PDMS που παρασκευάστηκαν με τεχνική διαλύματος (THF).

Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία μεγαλύτερη της  $T_g$ , οπότε το υλικό βρίσκεται σε ιζωδοελαστική κατάσταση και οι μακροαλυσίδες του ελαστομερούς έχουν αυξημένη κινητικότητα.

Οι ληφθείσες καμπύλες, όπως εμφανίζονται στο διάγραμμα 6.20, δεν παρουσιάζουν κάποιο πλατώ DC αγωγιμότητας. Σε αντίθεση με την υψηλή αγωγιμότητα που παρουσιάζει το συγγενές του γραφένιο ( $6 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ), το οξείδιο του γραφενίου παρουσιάζει μειωμένες ηλεκτρικές ιδιότητες εξαιτίας των οξυγονούχων ομάδων που φέρει [81], κάτι που επιβεβαιώνεται και από την αντίστοιχη καμπύλη στο διάγραμμα. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την έλλειψη αγωγιμότητας της μήτρας οδηγούν σε σύνθετα που δεν παρουσιάζουν διηλεκτρικές ιδιότητες.



Διάγραμμα 6.19. Διάγραμμα DRS - μεταβολή της ηλεκτρικής επιτρεπτότητας ( $\epsilon'$ ) συναρτήσει της συχνότητας.



Διάγραμμα 6.20. Μεταβολή της αγωγιμότητας συναρτήσει της συχνότητας.

### 6.2.7 Δοκιμή εφελκυσμού

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη δοκιμή εφελκυσμού για τα σύνθετα GO/LMW PDMS (THF) παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.13. Πιο συγκεκριμένα, αυτά υπέδειξαν πώς η αντοχή σε εφελκυσμό εμφανίστηκε βελτιωμένη με την αύξηση της αναλογίας σε GO. Επίσης, η παραμόρφωση στη θραύση αυξήθηκε αισθητά με την προσθήκη του μέσου ενίσχυσης, μάλιστα τα δοκίμια με αναλογία 1 phr GO παρουσίασαν σχεδόν τριπλάσια παραμόρφωση σε σχέση με τα μη ενισχυμένα. Τέλος, στο μέτρο ελαστικότητας Young δεν παρατηρήθηκε κάποια αξιοσημείωτη μεταβολή.

**Πίνακας 6.13. Αποτελέσματα δοκιμής σε εφελκυσμού συνθέτων GO/LMW PDMS (THF).**

<b>LMW PDMS (THF)</b>			
Δείγμα	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	Παραμόρφωση στη θραύση (%)
0 phr GO	0.30±0.04	0.92±0.07	50.57±6.58
0.1 phr GO	0.50±0.05	0.95±0.03	107.78±12.17
0.2 phr GO	0.49±0.03	0.95±0.02	101.42±6.92
0.5 phr GO	0.50±0.04	0.83±0.04	126.22±10.10
1 phr GO	0.64±0.03	0.91±0.03	139.35±7.83



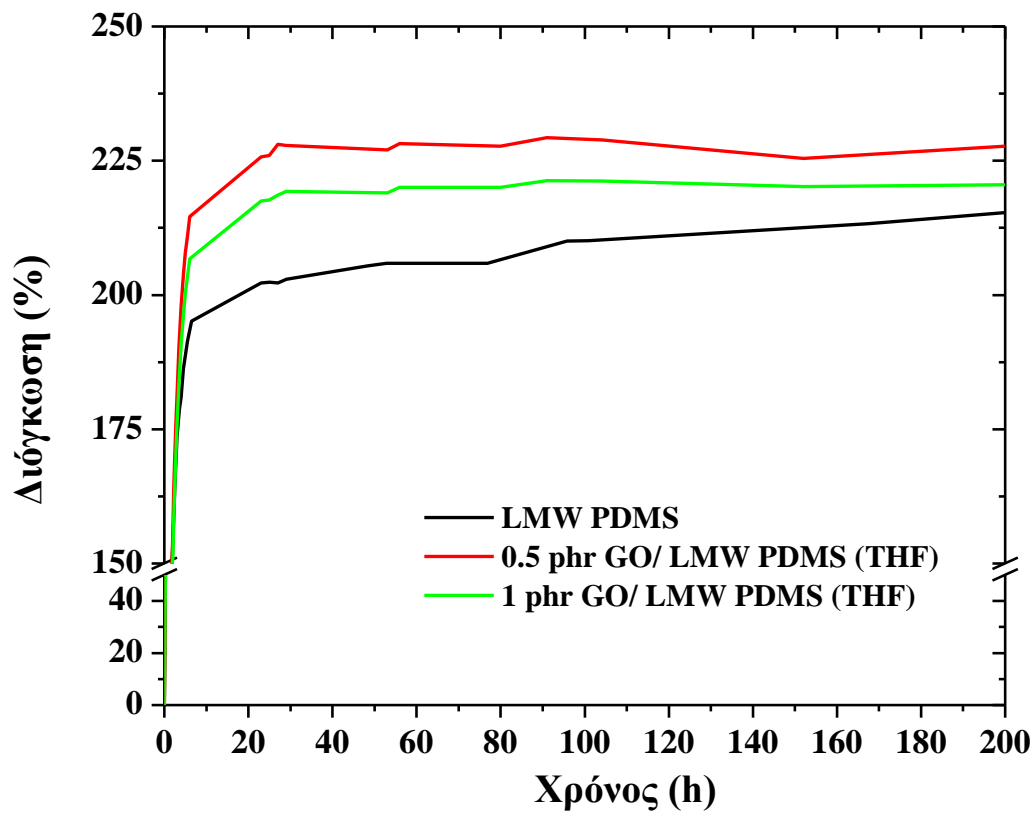
### 6.2.8 Διόγκωση με τολουένιο

Προκειμένου να μελετηθούν οι ιδιότητες πλέγματος αλλά και για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με τη διαμόρφωσή του και τον υπολογισμό του μέσου αριθμού μοριακού βάρους ( $M_c$ ) σε αυτή τη σειρά δοκιμίων επιλέχθηκαν για έλεγχο τα σύνθετα με τις δύο μεγαλύτερες περιεκτικότητες σε μέσο ενίσχυσης, δηλαδή 0.5 και 1 phr. Η επιλογή αυτή έγινε αφού παρατηρήθηκε πώς δοκίμια μεγαλύτερης περιεκτικότητας παρουσιάζουν μεγαλύτερη μεταβολή βάρους κατά την εμβάπτισή τους σε τολουένιο, σε αντίθεση με αυτά χαμηλότερης περιεκτικότητας τα οποία παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με την μήτρα.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον πίνακα 6.14 και στο διάγραμμα 6.21, που ακολουθούν, τα σύνθετα και στις δύο εξεταζόμενες αναλογίες παρουσιάζουν μεγαλύτερο ποσοστό διόγκωσης από το μη-ενισχυμένο ελαστομερές. Το ποσοστό αυτό, ωστόσο, μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε μέσο ενίσχυσης. Παρόμοια, κατά συνέπεια, είναι και τα αποτελέσματα που αφορούν το μέσο αριθμού μοριακό βάρος μεταξύ των αλύσων που προέκυψε και με τους δυο τρόπους υπολογισμού.

**Πίνακας 6.14. Το μέσο αριθμού μοριακό βάρος των τμημάτων αλύσου μεταξύ των συνδέσεων διασταύρωσης όπως προέκυψε από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για την μήτρα και το δείγμα με αναλογία 0.5 και 1 phr GO.**

LMW PDMS (THF)			
$M_c$			
Δείγμα	Διόγκωση%	από Διόγκωση	από Εφελκυσμό
0 phr GO	217.34±1.95	18703±397	7799±591
0.5 phr GO	227.72±3.38	20873±725	8561±455
1 phr GO	220.54±2.75	19360±571	7801±287

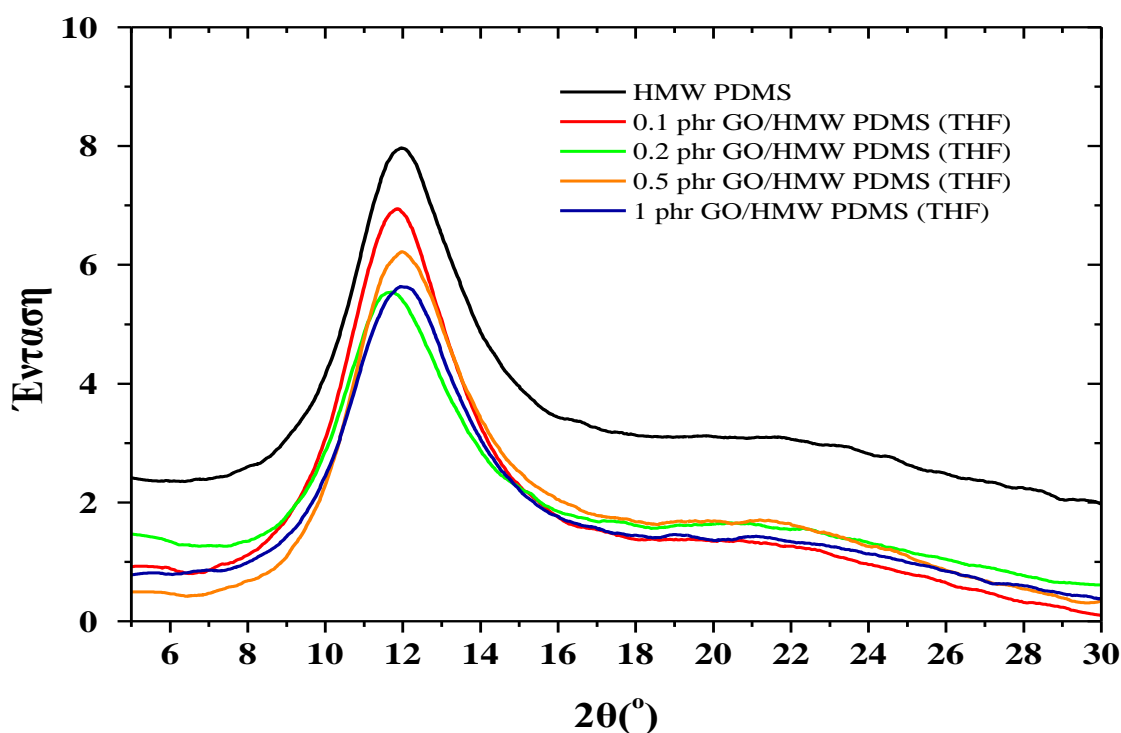


Διάγραμμα 6.21. Ποσοστό διόγκωσης δοκιμίων LMW PDMS και συνθέτων της με GO, κατά την εμφύσηση σε τολουένιο σε συνάρτηση με τον χρόνο.

## 6.3 Σύνθετα GO/HMW PDMS (THF)

### 6.3.1 XRD

Τα πειραματικά αποτελέσματα που προέκυψαν για τα σύνθετα GO/HMW PDMS είναι παρόμοια με αυτά για τα GO/LMW PDMS (THF), γεγονός αναμενόμενο με δεδομένο ότι η μοναδική διαφορά που έχουν οι δύο εξεταζόμενοι τύποι πολυσιλοξάνης είναι το μοριακό βάρος. Παρατηρείται πως οι κορυφές των συνθέτων είναι πολύ κοντά στις  $12^\circ$ , όπως και αυτή της μήτρας, και πως η κορυφή στις  $11.7^\circ$  που ανήκει στο GO δεν εμφανίζεται. Παρά το γεγονός ότι οι κορυφές αυτές βρίσκονται πολύ κοντά και υπάρχει αλληλεπικάλυψη, η εξαφάνιση της κορυφής του GO θα μπορούσε να αποδοθεί είτε στην μετατόπισή της σε χαμηλότερες γωνίες λόγω της διάνοιξης των φύλλων του GO, ή/και στον πλήρη διαχωρισμό τους λόγω της αποτελεσματικής διασποράς που επιτυγχάνεται με την τεχνική ανάμειξης διαλύματος σε συνδυασμό με χρήση υπερήχων.



Διάγραμμα 6.22. Φάσμα XRD HMW PDMS και συνθέτων GO/HMW PDMS (THF).

Τα φάσματα των Gan et al. [55] συμφωνούν με τα παραπάνω. Για σύνθετα GO/VMQ δεν εντοπίζουν την χαρακτηριστική κορυφή του GO κατά τον χαρακτηρισμό τους με XRD, αποδίδοντας το γεγονός αυτό σε καλή διασπορά του μέσου ενίσχυσης στη μήτρα.

**Πίνακας 6.15. Χαρακτηριστικά κορυφών XRD για τα σύνθετα GO/HMW PDMS (THF).**

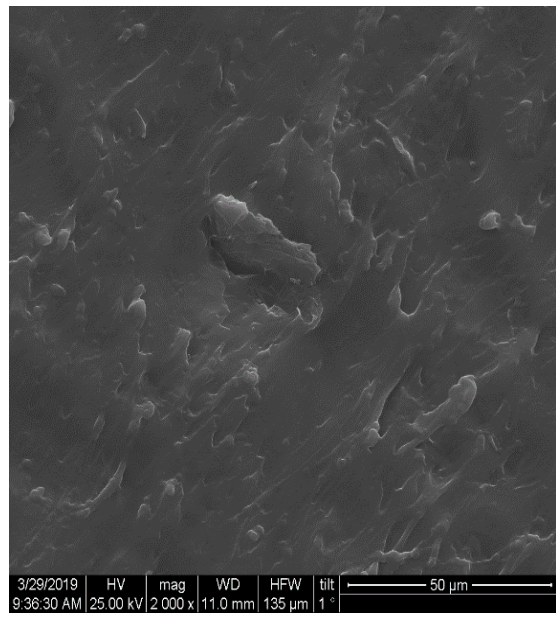
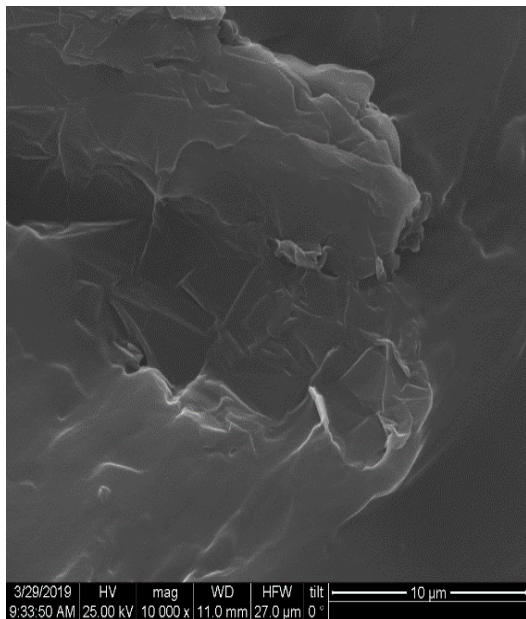
HMW PDMS (THF)			
Δείγμα	2θ (°)	D (Å)	Ένταση
0 phr GO	12.0	7.39	944
0.1 phr GO	11.9	7.41	1500
0.2 phr GO	11.8	7.49	1190
0.5 phr GO	11.9	7.38	938
1 phr GO	12.0	7.38	-

### 6.3.2 SEM

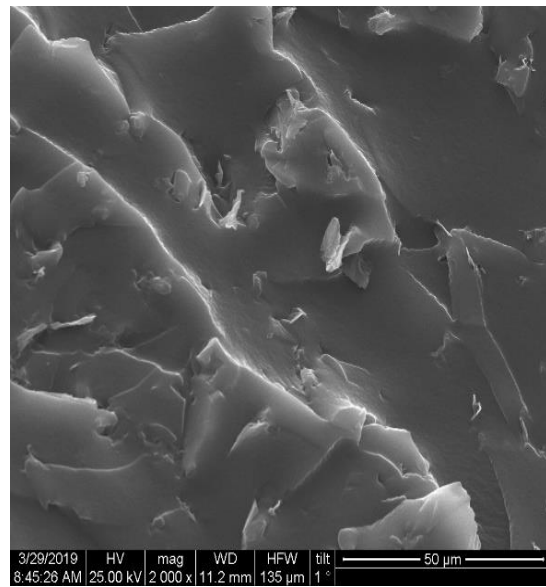
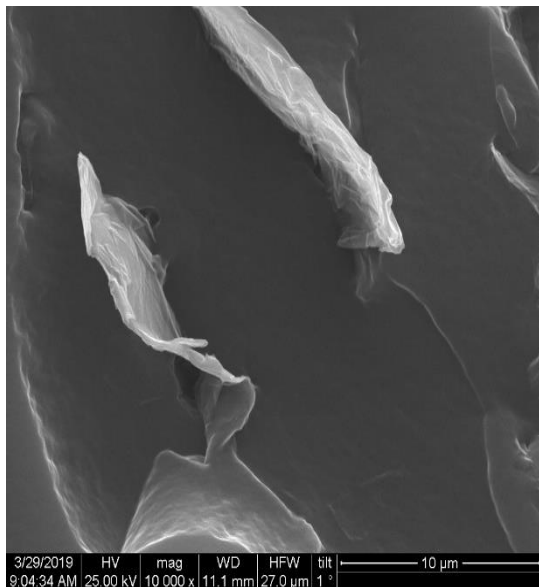
Η μορφολογία των συνθέτων GO/HMW PDMS (THF) μελετήθηκε με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης για τις δύο μεγαλύτερες αναλογίες μέσου ενίσχυσης, 0.5 και 1 phr GO.

Στο δείγμα περιεκτικότητας 1 phr GO εντοπίστηκαν τόσο μεγάλα όσο και μικρά φύλλα GO, αντίθετα στα σύνθετα GO/LMW PDMS (THF) είχαν εντοπιστεί κυρίως μεγάλα φύλλα. Επίσης, σε κάποιες από τις ληφθείσες εικόνες παρατηρείται η ύπαρξη κενών μεταξύ μήτρας και μέσου ενίσχυσης, γεγονός που σημαίνει μειωμένη αλληλεπίδραση των δύο υλικών. Στα δείγμα με 0.5 phr GO παρατηρήθηκαν λιγότερα κενά μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος, ενώ η διασπορά ήταν καλύτερη συγκριτικά με αυτά με 1 phr GO. Τέλος, και πάλι παρατηρείται καμπυλότητα στα φύλλα GO, που μοιάζουν με σάκους, δείγμα έλλειψης τάσεων.

Οι Gan et al.[55] εξετάζοντας την μορφολογία συνθέτων GO/SR με τις μεθόδους SEM και TEM διαπίστωσαν επίσης ανομοιόμορφη διασπορά του εγκλείσματος στη μήτρα. Επίσης, ανέφεραν πως τα φύλλα GO ήταν σχετικά καλά αποφολιδωμένα, εντοπίζοντας συστάδες 3-4 φύλλων.



**Εικόνα 6.5. Τομές ενισχυμένης σιλικόνης HMW PDMS (THF) με 0.5 phr GO**



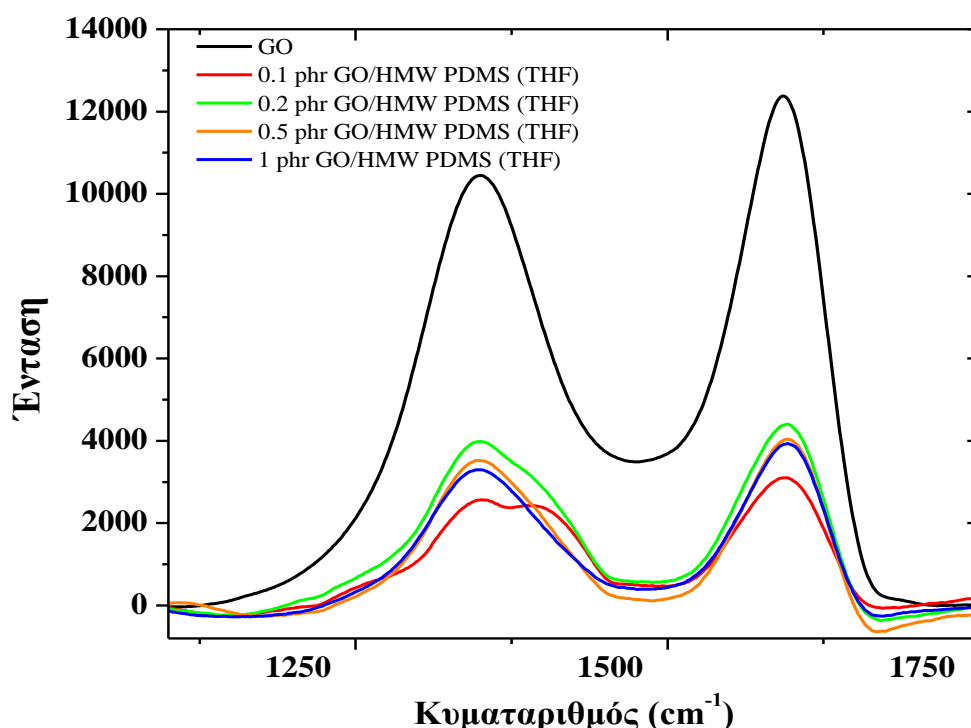
**Εικόνα 6.6. Τομές ενισχυμένης σιλικόνης HMW PDMS (THF) με 1 phr GO**

### 6.3.3 Raman

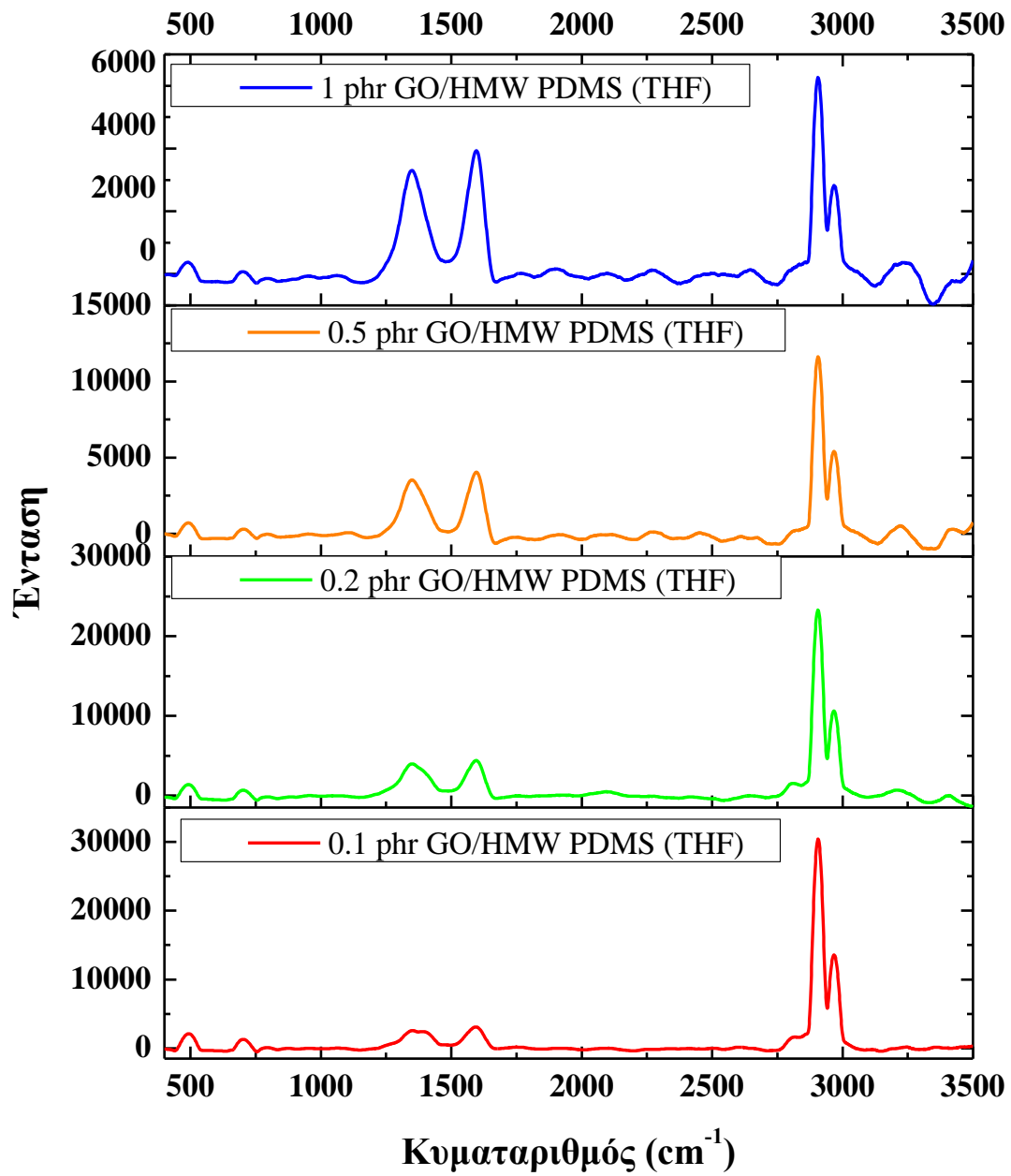
Τα χαρακτηριστικά του GO στα σύνθετα GO/HMW PDMS (THF) εξετάστηκαν με την τεχνική RAMAN. Παρατηρείται πως για όλες τις περιεκτικότητες μέσου ενίσχυσης εντοπίζονται οι χαρακτηριστικές ζώνες του GO, D και G. Από το λόγο των εντάσεων των δύο χαρακτηριστικών ζωνών προκύπτουν τα αποτελέσματα του πίνακα 6.16. Βιβλιογραφικά, το μέτρο της αναλογίας  $I_D/I_G$  συσχετίζεται με το μέγεθος της αταξίας στη δομή του γραφενίου. Διαπιστώνεται πως για περιεκτικότητες μεγαλύτερες από 0.1 phr, οι τιμές του λόγου  $I_D/I_G$  αυξάνονται, συγκριτικά με το σκέτο GO, γεγονός που σημαίνει ότι το GO στα σύνθετα αυτά εμφανίζει μεγαλύτερο αριθμό δομικών ατελειών. Τέλος, οι εντάσεις των ζωνών D και G εμφανίζονται σημαντικά μειωμένες στα σύνθετα, χωρίς η μείωση αυτή να συσχετίζεται με την περιεκτικότητα σε GO, όπως διακρίνεται στο διάγραμμα 6.23.

Πίνακας 6.16. Ο λόγος των χαρακτηριστικών ζωνών του GO στα σύνθετα GO/HMW PDMS(THF).

Δείγμα	$I_D/I_G$
0.1 phr GO	0.767
0.2 phr GO	0.905
0.5 phr GO	0.872
1 phr GO	0.839



Διάγραμμα 6.23. Οι χαρακτηριστικές ζώνες D και G του GO στα σύνθετα GO/HMW PDMS (THF).



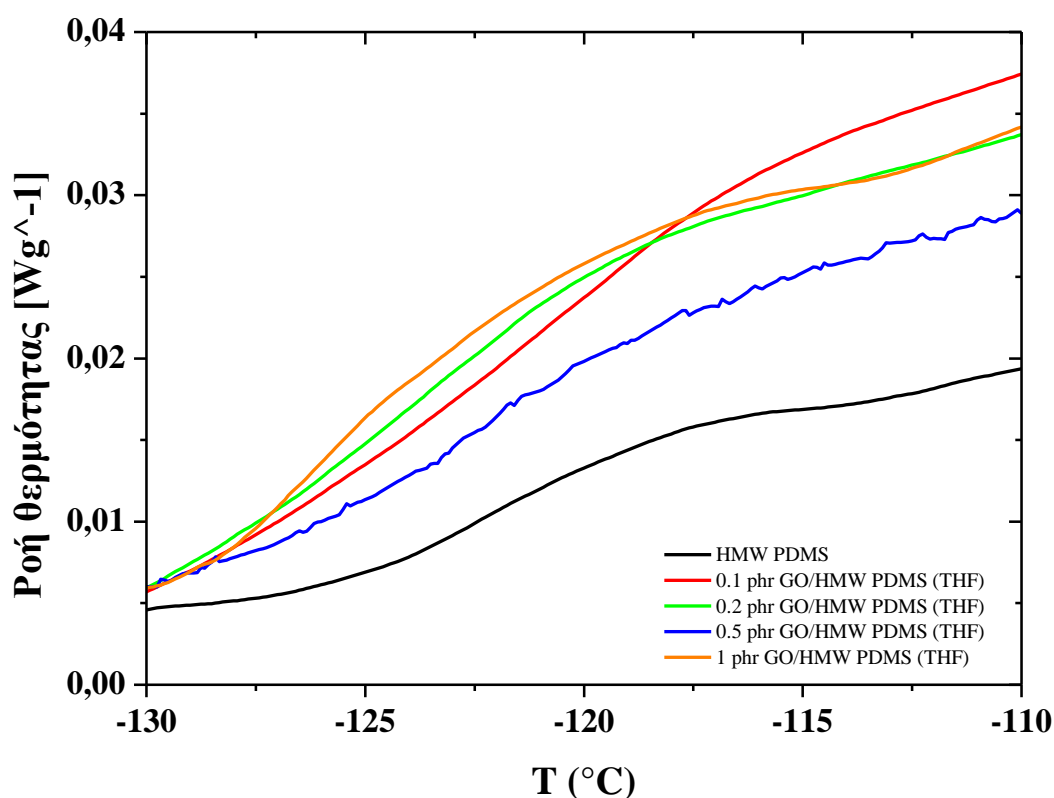
Διάγραμμα 6.24. Συγκριτικό διάγραμμα φασμάτων RAMAN για τα σύνθετα GO/HMW PDMS (THF).

### 6.3.4 DSC

Πειράματα με χρήση της διαφορική θερμιδομετρίας σάρωσης πραγματοποιήθηκαν και για τα συστήματα GO/HMW PDMS(THF) με σκοπό να προσδιοριστούν οι μεταβολές που επήλθαν στην υψηλότερου μοριακού βάρους πολυσιλοξάνης από την εισαγωγή του μέσου ενίσχυσης. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.17 και τα διαγράμματα που ακολουθούν.

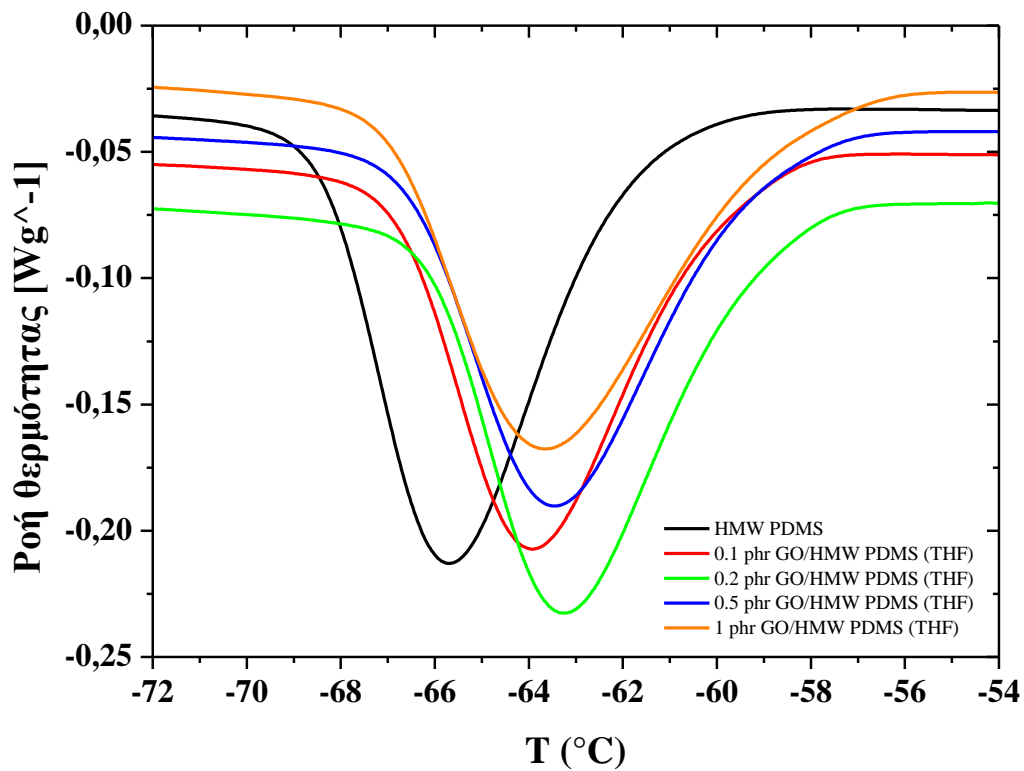
**Πίνακας 6.17. Αποτελέσματα DSC για τα σύνθετα GO/HMW PDMS (THF).**

HMW PDMS					
Δείγμα	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)
0 phr GO	-122.3±0.23	-65.2±0.54	-41.33±0.165	-24.35±0.31	26.54±0.48
0.1 phr GO	-122.5±0.02	-63.9±0.08	-41.72±0.33	-23.08±0.4	24.8±0.02
0.2 phr GO	-124±0.36	-63.1±0.12	-41.2±0.205	-24.12±0.18	25.74±0.39
0.5 phr GO	-122.9±0.67	-63.6±0.07	-39.86±0.12	-23.5±0.07	24.5 ±1.59
1 phr GO	-122.5±0.69	-63.5±0.16	-38.67±0.24	-24.25±0.12	25.58±0.29

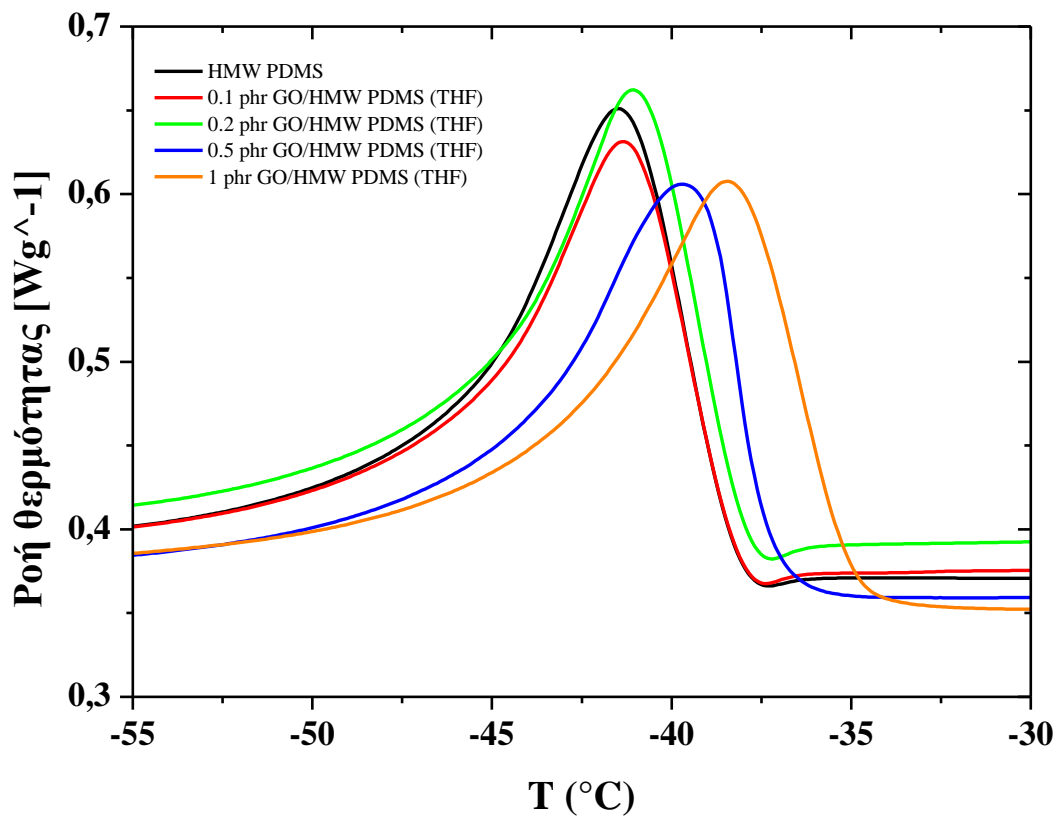


**Διάγραμμα 6.25. Καμπύλες DSC των συνθέτων GO/HMW PDMS (THF) κατά τη θέρμανση.**





Διάγραμμα 6.26. Καμπύλες DSC των συνθέτων GO/HMW PDMS (THF) κατά την ψύξη.



Διάγραμμα 6.27. Καμπύλες DSC των συνθέτων GO/HMW PDMS (THF) κατά τη θέρμανση.

Παρατηρήθηκε πως η  $T_g$  δεν μεταβλήθηκε με την εισαγωγή του GO στη PDMS υψηλότερου μοριακού βάρους. Οι θερμοκρασίες  $T_c$  και  $T_m$  παρουσίασαν ελαφριά αύξηση. Τέλος, οι ενθαλπίες κρυστάλλωσης και τήξης δεν παρουσίασαν μεταβολές για τα σύνθετα συστήματα συγκριτικά με τη μήτρα, συνεπώς δεν παρατηρούνται αλλαγές στην κρυσταλλικότητα της πολυσιλοξάνης με την προσθήκη του εγκλείσματος.

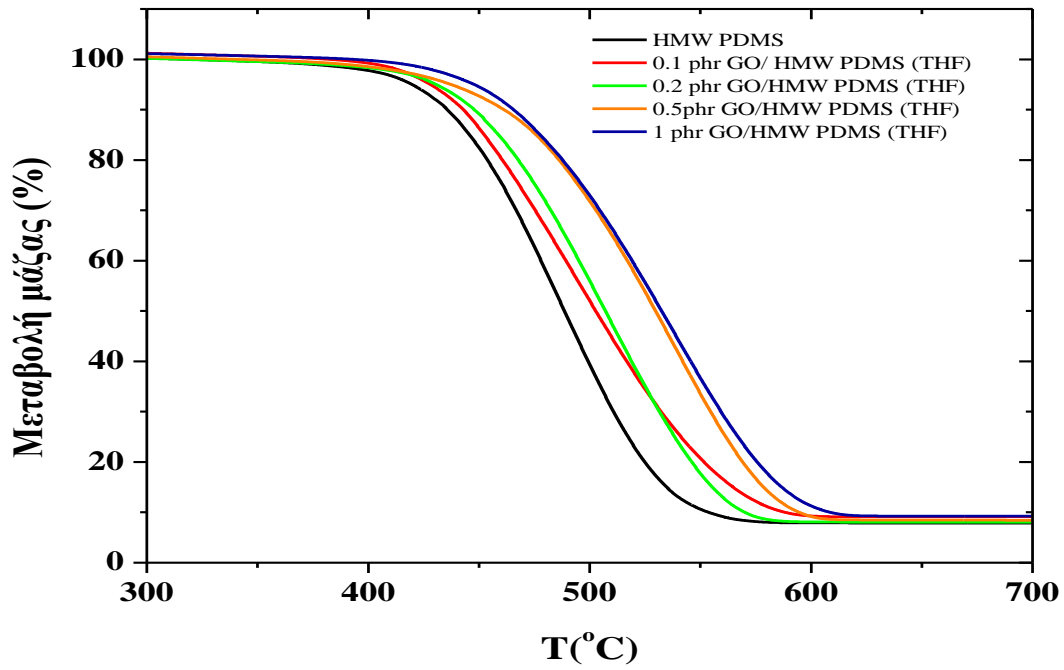
### 6.3.5 TGA

Τα αποτελέσματα της θερμοβαρμετρικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε στη HMW PDMS και τα σύνθετά της παρουσιάζονται στον πίνακα 6.17. Προκύπτει πως η θερμική σταθερότητα της πολυσιλοξάνης αυξάνεται με την εισαγωγή του GO στη μήτρα, αφού η  $T_{onset}$  αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας του μέσου ενίσχυσης, ιδιαίτερα για τις δύο υψηλότερες συγκεντρώσεις. Επίσης, παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και η  $T_{peak}$ , όπως παρατηρείται στο Διάγραμμα 6.29. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στο ότι τα σωματίδια του GO προκαλούν φραγμό στη μεταφορά των προϊόντων της θερμικής αποδόμησης κατά τη θέρμανση του ελαστομερούς και μειώνουν το ρυθμό της αποδόμησης του. Επίσης, παρεμποδίζουν της μεταφορά θερμότητας στη μάζα του ελαστομερούς και δυσχεραίνουν τη διαδικασία της καύσης. Τυχόν αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ της μήτρας και του εγκλείσματος ενισχύουν τη θερμική αντίσταση του σύνθετου υλικού. Η αποικοδόμηση των μακροαλυσίδων των πολυσιλοξανών λαμβάνει χώρα με δύο τρόπος: αποικοδόμηση που ξεκινά από τις ακραίες δραστικές ομάδες και αποικοδόμηση της κύριας αλυσίδας [82].

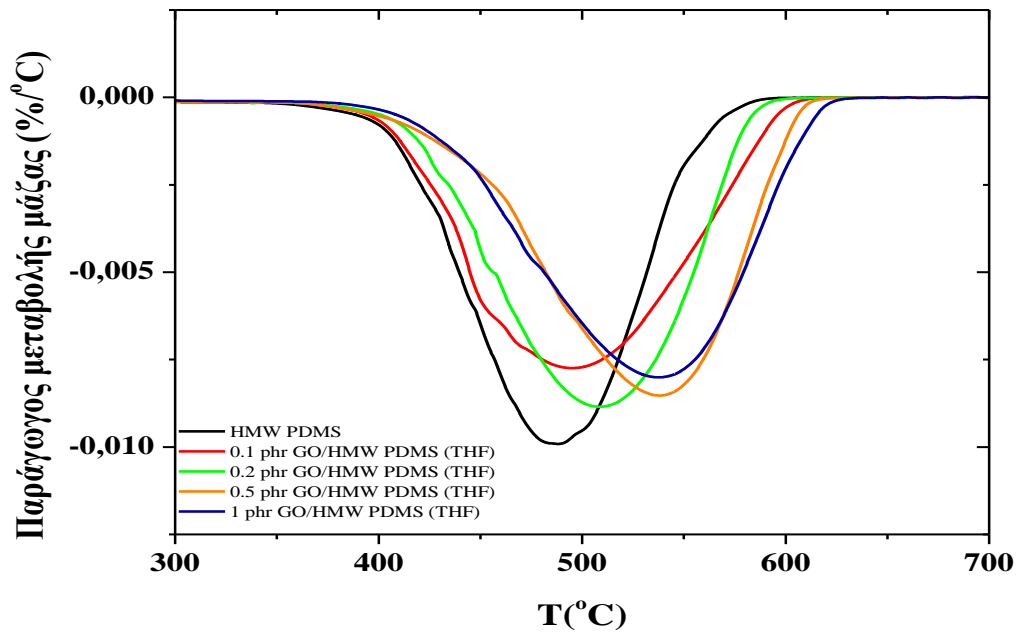
Παρόμοια είναι και τα αποτελέσματα των Gan et al.[55] οι οποίοι χρησιμοποιώντας ως μήτρα VMQ (methyl vinyl silicon rubber,  $6.5 \cdot 10^5 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) παρασκεύασαν σύνθετα με GO με χρήση διαλύτη THF και εφαρμογή υπερήχων. Πιο συγκεκριμένα, εξετάζοντας τη θερμική σταθερότητα των συνθέτων παρατήρησαν πως η  $T_{onset}$  και η  $T_{peak}$  αυξάνονται με την εισαγωγή του εγκλείσματος, υποδεικνύοντας πως η θερμική σταθερότητα αυξήθηκε σε σχέση με το μη ενισχυμένο ελαστομερές. Απέδωσαν το γεγονός αυτό σε ισχυρή αλληλεπίδραση της μήτρας με το μέσο ενίσχυσης.

**Πίνακας 6.18. Αποτελέσματα θερμοβαρμετρικής ανάλυσης για την HMW PDMS και τα σύνθετα GO/HMW PDMS (THF).**

HMW PDMS (THF)			
Δείγμα	$T_{onset}$ (°C)	$T_{peak}$ (°C)	Υπόλειμμα %
0 phr GO	402.3±1.0	486.3±4.7	7.90±0.51
0.1 phr GO	406.6±2.3	488.9±5.2	8.20±0.85
0.2 phr GO	410.6±9.7	505.3±5.4	8.10±0.80
0.5 phr GO	419.8±8.0	528.7±8.9	8.82±1.05
1 phr GO	425.2±2.2	535.3±6.4	8.54±0.65



Διάγραμμα 6.28. Η μεταβολή της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA των συνθέτων GO/HMW PDMS (THF).



Διάγραμμα 6.29. Η παράγωγος της μεταβολής μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά τη δοκιμή TGA συνθέτων GO/HMW PDMS (THF).

### 6.3.6 Δοκιμή εφελκυσμού

Τα αποτελέσματα της δοκιμής εφελκυσμού για τα σύνθετα GO/HMW PDMS (THF) παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.19. Παρατηρείται πως η αντοχή σε εφελκυσμό των συνθέτων δεν μεταβάλλεται με την προσθήκη του μέσου ενίσχυσης μέχρι συγκέντρωση 0.2 phr, ενώ βελτίωση παρουσιάζει για τις υψηλότερες εξεταζόμενες συγκεντρώσεις (0.5 και 1 phr). Επίσης, το μέτρο ελαστικότητας παραμένει σταθερό για περιεκτικότητες 0.1-0.5 phr σε GO και βελτιώνεται για 1 phr GO στην PDMS. Τέλος, αυξητική τάση εμφανίζει η επιμήκυνση στο σημείο θραύσης.

**Πίνακας 6.19. Αποτελέσματα αντοχής σε εφελκυσμό συνθέτων GO/HMW PDMS (THF).**

<b>HMW PDMS (THF)</b>			
Δείγμα	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	Παραμόρφωση στη θραύση (%)
0 phr GO	0.47±0.02	0.95±0.04	97.27±3.92
0.1 phr GO	0.51±0.04	0.91±0.03	108.15±9.03
0.2 phr GO	0.46±0.04	0.93±0.02	101.18±10.83
0.5 phr GO	0.51±0.03	0.95±0.02	112.07±10.63
1 phr GO	0.52±0.02	1.03±0.05	110.33±4.52

Οι Cavas et al. [57] σε σύστημα GO/PDMS, όπου η PDMS που χρησιμοποίησαν για την παρασκευή των δοκιμίων τους έχει τιμή ιξώδους 2000 mPa·s, ενδιάμεση από τις τιμές των δύο σιλικονών που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία, αλλά περιέχει βυνιλικές ακραίες ομάδες. Κατά τη δοκιμή εφελκυσμού παρατήρησαν βελτίωση στην αντοχή αλλά και στην παραμόρφωση στη θραύση των δοκιμίων. Πιο συγκεκριμένα, για το καθαρό υλικό οι αρχικές τιμές για το μέτρο ελαστικότητας και την παραμόρφωση στη θραύση ήταν  $0.25 \pm 0.05$  MPa και  $56.87\% \pm 11.25\%$ , αντίστοιχα, και ανήλθαν σε  $0.46 \pm 0.02$  MPa και  $111.85\% \pm 5.07\%$  για σύνθετα περιεκτικότητας 0.5% w/w σε GO.

### 6.3.7 Διόγκωση σε τολουένιο

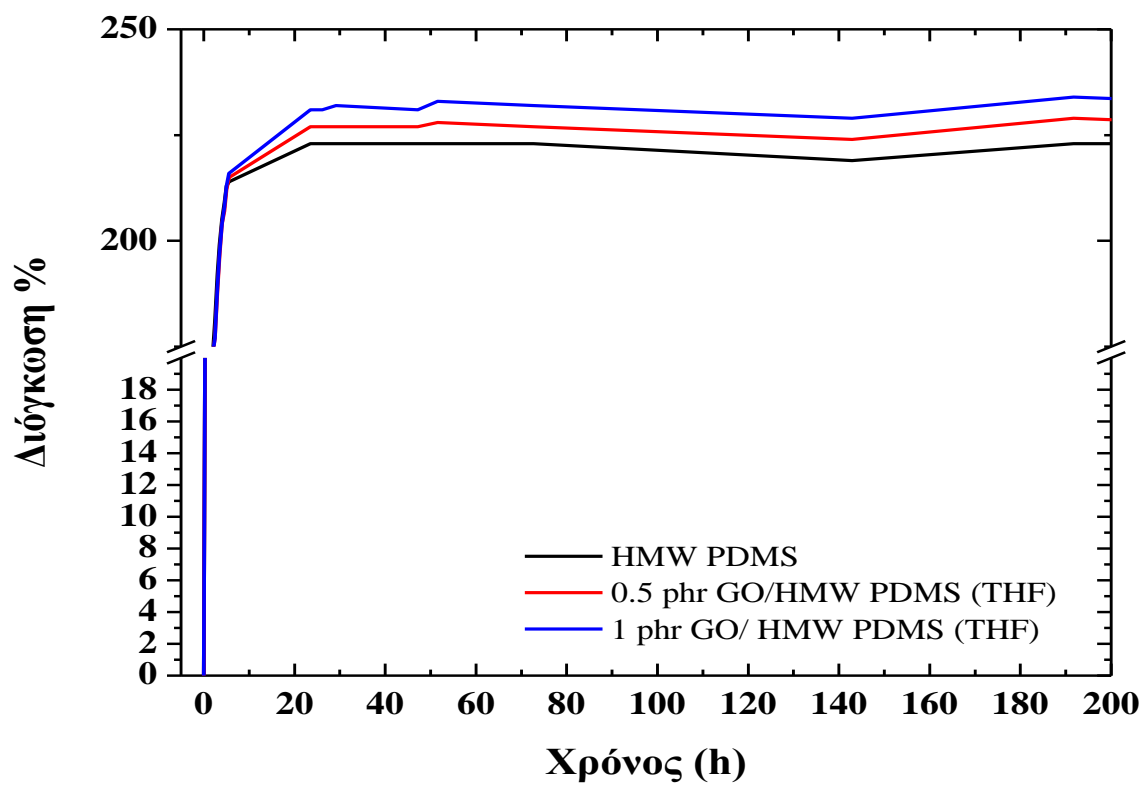
Οι ιδιότητες πλέγματος μελετήθηκαν με δοκιμή διόγκωσης σε τολουένιο. Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον πίνακα 6.19. Παρατηρήθηκε παρόμοια συμπεριφορά με αυτή που υπέδειξαν τα σύνθετα GO/LMW PDMS (THF). Πιο, συγκεκριμένα προκύπτει πως η εισαγωγή του GO στην ελαστομερική μήτρα επηρεάζει την προσρόφηση του διαλύτη στο πλέγμα, αυξάνοντας την ποσότητα προσρόφησης διαλύτη όταν το έγκλεισμα έχει υποστεί κατεργασία με διαλύτη και εφαρμογή υπερήχων. Η συμπεριφορά αυτή είναι διαφορετική σε σχέση με τα σύνθετα που παρασκευάστηκαν με απευθείας ανάμειξη. Λαμβάνοντας υπόψιν πως η μοναδική διαφορά ανάμεσα στις δύο τεχνικές παρασκευής αποτελεί η κατεργασία του GO με διαλύτη THF κατά το πρώτο στάδιο, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι ενδεχομενως με τον τρόπο αυτό αυξάνεται η προσροφητικότητα του.

Επιπρόσθετα, υπολογίστηκε το μέσου αριθμού μοριακό βάρος των τμημάτων της αλύσου μεταξύ των διασταυρώσεων, μέσω των πειραμάτων της διόγκωσης και των δοκιμών εφελκυσμού. Από τον υπολογισμό του μέσω της διόγκωσης προκύπτει αυξητική τάση του  $M_c$  με την αύξηση του εγκλείσματος στο σύνθετο. Αντίθετα από τον υπολογισμό του μέσω του μέτρου ελαστικότητας δεν μεταβάλλεται για συγκέντρωση 0.5 phr ενώ παρουσιάζει μικρή μείωση για την συγκέντρωση 1 phr GO.

Συνήθως το ποσοστό διόγκωσης στα ελαστομερή μειώνεται με την αύξηση της πυκνότητας πλέγματος [83]. Ωστόσο και στην περίπτωση των Xu et al. [53] σε σύνθετα πολυσιλοξάνης (με βυνιλικές ακραίες ομάδες) και γραφενίου, παρασκευασμένα με χρήση διαλύτη, η δοκιμή διόγκωσης σε τολουένιο δεν έδειξε κάποια διαφορά στο ποσοστό διόγκωσης ανάμεσα στο καθαρό υλικό και τα σύνθετα. Τέλος, η πυκνότητα του πλέγματος διαπιστώθηκε πως ήταν ανεξάρτητη της περιεκτικότητας του γραφενίου, οδηγώντας στο συμπέρασμα πως δεν επηρεάζει την διαμόρφωση των μακροαλυσίδων του ελαστομερούς κατά την αντίδραση του βουλκανισμού.

**Πίνακας 6.20. Το μέσου αριθμού μοριακό βάρος των τμημάτων αλύσου μεταξύ των συνδέσεων διασταύρωσης όπως προέκυψε από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για την μήτρα και το σύνθετο με αναλογία 0.5 και 1 phr GO.**

HMW PDMS (THF)			
$M_c$ (g/mol)			
Δείγμα	Διόγκωση %	από Διόγκωση	από Εφελκυσμό
0 phr GO	222.77±1.28	19823±267	7541±280
0.5 phr GO	228.34±129	21003±278	7532±133
1 phr GO	233.28±1.55	22077±342	6897±338



Διάγραμμα 6.30. Ποσοστό διόγκωσης δοκιμίων HMW PDMS (THF) και συνθέτων της με GO, κατά την εμφύσησή τους σε τολουέλιο, σε συνάρτηση με τον χρόνο.

## 7 Συμπεράσματα – Μελλοντική εργασία

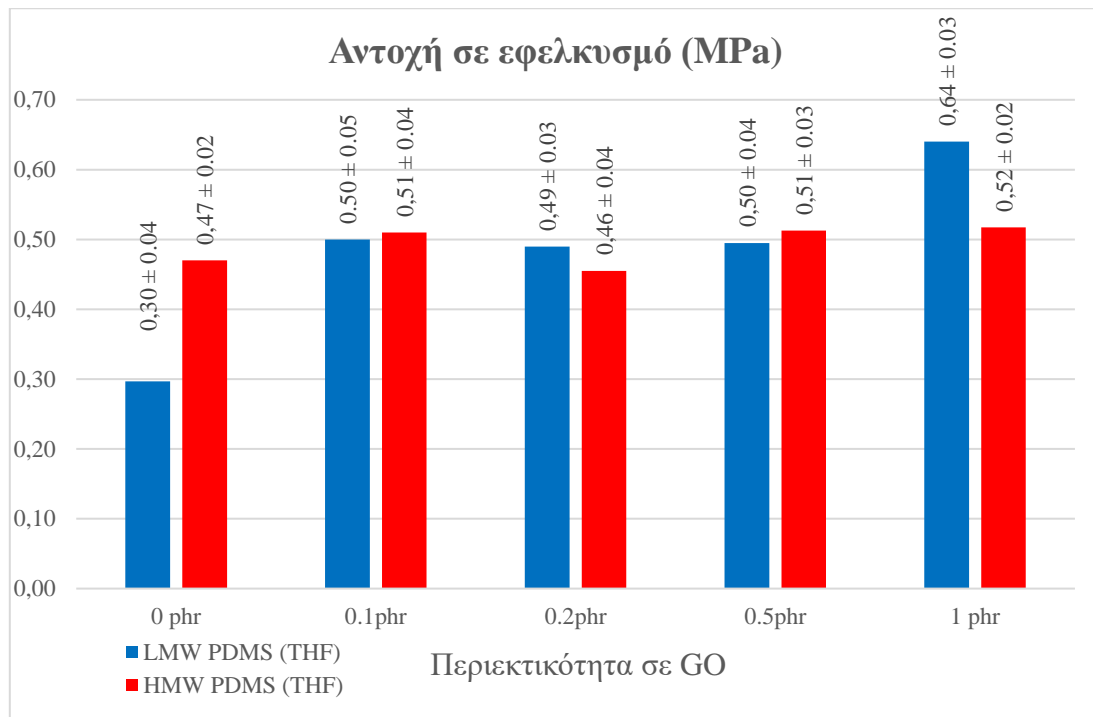
Η εξαγωγή συμπερασμάτων από τα πειραματικά αποτελέσματα, που παρουσιάστηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια, στηρίζεται αφενός στη σύγκριση μεταξύ των δύο διαφορετικών μεθόδων παρασκευής των συνθέτων και αφετέρου στα δύο διαφορετικά μοριακά βάρη πολυσιλοξάνης που χρησιμοποιήθηκαν ως μήτρα.

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της αντίδρασης του βουλκανισμού με χρήση της ιξοδομετρίας Brookfield. Αναλυτικότερα τα συστήματα των δύο μοριακών βαρών παρουσιάζουν παρόμοια τάση με την προσθήκη του μέσου ενίσχυσης και την αύξηση της συγκέντρωσής του. Συγκεκριμένα, η αντίδραση του βουλκανισμού εξελίσσεται με αυξημένο ρυθμό όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του GO. Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι πως στα συστήματα πολυσιλοξάνης υψηλότερου μοριακού βάρους, ο ρυθμός της αντίδρασης αυξάνεται ταχύτερα συγκριτικά με τα συστήματα πολυσιλοξάνης χαμηλότερου μοριακού βάρους και η τάξη της αντίδρασης,  $n$ , για ίδιες συγκεντρώσεις είναι μεγαλύτερη σε συστήματα της HMW PDMS. Η ταχύτερη αύξηση του ιξώδους αποδίδεται στο μεγαλύτερο μέγεθος των αλυσίδων στην πολυσιλοξάνη μεγαλύτερου MB, που δημιουργεί μεγαλύτερη αντίσταση στη ροή και αυτό επιτείνεται με την ανάπτυξη των διασταυρώσεων του πλέγματος κατά την πρόοδο της αντίδρασης του βουλκανισμού.

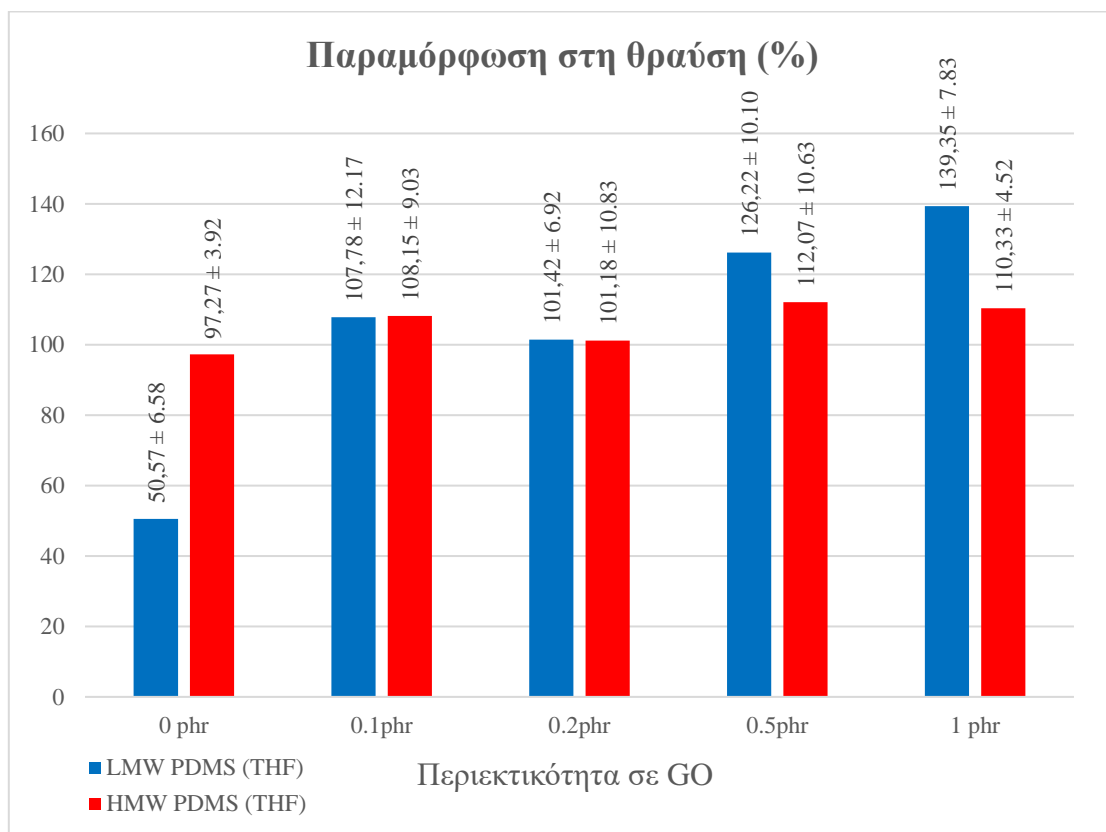
Από το χαρακτηρισμό των συνθέτων διαπιστώθηκε ότι μεγαλύτερη επίδραση του μέσου ενίσχυσης στη μήτρα εντοπίζεται, σχεδόν για το σύνολο των εξεταζόμενων ιδιοτήτων, σε δοκίμια παρασκευασμένα με την τεχνική διαλύματος. Αντίθετα οι θερμομηχανικές ιδιότητες της μήτρας δεν παρουσίασαν σημαντικές μεταβολές όταν αυτές εξετάστηκαν σε σύνθετα παρασκευασμένα με απευθείας ανάμειξη με εφαρμογή υπερήχων. Συγκρίνοντας τις δύο μεθόδους προκύπτει πως η τεχνική διαλύματος επιτρέπει τον καλύτερο έλεγχο του ιξώδους του συστήματος, συμβάλλει σημαντικά στην αποτελεσματική διάρρηξη των συσσωματωμάτων και στην ομοιόμορφη διασπορά των σωματιδίων GO, σε σχέση με την απ' ευθείας ανάμειξη, αν και απαιτεί περισσότερο χρόνο για την απομάκρυνση στη συνέχεια του διαλύτη.

Σε ό,τι αφορά τη θερμική σταθερότητα των συνθέτων, όπως προσδιορίστηκε από την τεχνική TGA, και πάλι οι μεταβολές είναι εντονότερες για τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν με την τεχνική διαλύματος. Πιο συγκεκριμένα, και για τα δύο εξεταζόμενα μοριακά βάρη πολυσιλοξάνης, παρατηρήθηκε αύξηση της θερμικής σταθερότητας, κατά 15.7% και 10% για τα σύνθετα GO/LMW και PDMS (THF) GO/HMW PDMS(THF), αντίστοιχα.

Ανάλογα είναι τα αποτελέσματα και για τις μηχανικές ιδιότητες. Τόσο η αντοχή σε εφελκυσμό, όσο και η παραμόρφωση στη θραύση παρουσιάζουν αύξηση, ενώ και πάλι αυτή είναι μεγαλύτερη για τα σύνθετα με μήτρα πολυσιλοξάνη χαμηλότερου μοριακού βάρους. Ιδιαίτερα στην υψηλότερη εξεταζόμενη συγκέντρωση (1 phr) η αντοχή τους παρουσίασε αύξηση 113%. Το μέτρο ελαστικότητας των εξεταζόμενων συνθέτων δεν παρουσίασε αισθητή διαφοροποίηση.



**Διάγραμμα 7.1. Συγκριτικό ιστόγραμμα της αντοχής εφελκυσμού συνθέτων GO/LMW PDMS (THF) και GO/HMW PDMS (THF)**



**Διάγραμμα 7.2. Συγκριτικό ιστόγραμμα της παραμόρφωσης στη θραύση συνθέτων GO/LMW PDMS (THF) και GO/HMW PDMS (THF)**

Παρατηρείται, λοιπόν, πως η επίδραση του εγκλείσματος γίνεται εντονότερη όταν το μοριακό βάρος της ελαστομερικής μήτρας μειώνεται. Όπως προαναφέρθηκε, το χαμηλότερο ιξώδες καθιστά ευκολότερη τη διασπορά του μέσου ενίσχυσης στην



ελαστομερική μήτρα. Επιπρόσθετα, η ύπαρξη περισσότερων ακραίων υδροξυλομάδων ενδεχομένως να οδηγεί σε περισσότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ της πολυσιλοξάνης και των δραστικών οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια των φύλλων του GO. Ο συνδυασμός των δύο παραπάνω θα μπορούσε να εξηγήσει την ισχυρότερη ενίσχυση που προσδίδει το GO στη χαμηλού μοριακού βάρους πολυσιλοξάνη.

Ο χαρακτηρισμός των συνθέτων με διηλεκτρική φασματοσκοπία έδειξε ότι η ενσωμάτωση GO σε συγκεντρώσεις μέχρι 1%, δεν επηρέασε την αγωγιμότητά τους.

Τέλος, η μελέτη των ιδιοτήτων πλέγματος με τη μέθοδο διόγκωσης σε τολουένιο υπέδειξε πως η ποσότητα διαλύτη που απορροφάται μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε μέσο ενίσχυσης για τα σύνθετα που παρασκευάστηκαν με απευθείας ανάμειξη και συνεπώς, το μέσου μοριακού βάρους των αλύσων μεταξύ των σταυροδεσμών μειώθηκε και άρα το πλέγμα κατέστη πυκνότερο. Αντίθετα, για τα σύνθετα που παρασκευάστηκαν με την τεχνική διαλύματος η ποσότητα του διαλύτη που απορροφάται παρουσίασε μικρή αύξηση με την αύξηση της περιεκτικότητας του GO και για τα δύο μοριακά βάρη πολυσιλοξάνης, που χρησιμοποιήθηκαν ως μήτρες. Τα αποτελέσματα αυτά δεν είναι τα αναμενόμενα. Με γνώμονα πως η μοναδική διαφορά ανάμεσα στις δύο μεθόδους αποτελεί η κατεργασία του GO, κατά το πρώτο στάδιο παρασκευής των δοκιμίων, με διαλύτη (THF) και εφαρμογή υπερήχων, η διαφορετική συμπεριφορά είναι δυνατό να αποδοθεί στη τροποποίηση του μέσου ενίσχυσης. Το γεγονός αυτό αποτυπώνεται και στα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας Raman, όπου διαπιστώνεται η αύξηση των ατελειών του GO. Έτσι, η προσροφητικότητα του αυξήθηκε με αποτέλεσμα να παρατηρούνται δύο αντίθετες συμπεριφορές μεταξύ των συνθέτων που παρασκευάστηκαν με τις δύο διαφορετικές τεχνικές. Στη δεύτερη περίπτωση, λοιπόν, δεν είναι δυνατό να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για τις ιδιότητες πλέγματος των συστημάτων, αφού δεν είναι δυνατό να υπολογιστεί η ποσότητα διαλύτη που κατακρατάται από το έγκλεισμα.

Με βάση τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής, προτείνεται ότι βελτίωση της τεχνικής διαλύματος θα μπορούσε να επιφέρει η χρήση θαλάμου κενού με παγίδα για αμεσότερη και αποτελεσματικότερη απομάκρυνση του διαλύτη. Με τον τρόπο αυτό θα ήταν δυνατή επίσης η παγίδευση του απομακρυνόμενου διαλύτη και η επαναχρησιμοποίησή του. Επιπρόσθετα, για μελλοντική εργασία προτείνεται η περαιτέρω μελέτη της αντίδρασης του βουλκανισμού αλλά και πως αυτή επηρεάζεται με την εισαγωγή του μέσου ενίσχυσης με τη χρήση της μεθόδου FT-IR. Με τη μέθοδο αυτή μπορούν επιπλέον να ταυτοποιηθεί και το είδος των αλληλεπιδράσεων που δημιουργούνται μεταξύ των δραστικών ομάδων που περιέχονται στην επιφάνεια του GO και της PDMS. Τέλος, η μελέτη της βιοσυμβατότητας των συστημάτων GO/PDMS μέσω κυτταροκαλλιεργειών καθώς και μελέτη της αντιμικροβιακής τους δράσης, θα μπορούσε να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για τη χρήση τους ως βιοϋλικά σε διάφορες βιοϊατρικές εφαρμογές.

## 8 Βιβλιογραφικές Πηγές

1. Moretto, H.-H., M. Schulze, and G. Wagner, *Silicones*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000.
2. Owen, M.J., *Elastomers: Siloxane*, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, K.H.J. Buschow, et al., Editors. 2001, Elsevier: Oxford. p. 2480-2482.
3. Butts, M., J. Cella, C.D. Wood, G. Gillette, R. Kerboua, J. Leman, L. Lewis, S. Rubinsztajn, F. Schattenmann, J. Stein, D. Wicht, S. Rajaraman, and J. Wengrovius, *Silicones*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2002.
4. Britannica, T.E.o.E. *Silicone* May 21, 2019 Available from: <https://www.britannica.com/science/silicone>.
5. *Silicone Market Size, Industry Outlook, Regional Analysis (U.S., Germany, UK, Italy, Russia, China, India, Japan, South Korea, Brazil, Mexico, Saudi Arabia, UAE, South Africa), Application Development, Competitive Landscape & Forecast, 2016 - 2023*. 2019, Global Market Insights.
6. Colas, A. and J. Curtis, *Silicone biomaterials: History and chemistry*. 2004. 80-86.
7. Noll, W., *Chemistry and technology of silicones*. 1968, New York: Academic Press.
8. Stark, F.O., J.R. Falender, and A.P. Wright, 9.3 - *Silicones*, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, G. Wilkinson, F.G.A. Stone, and E.W. Abel, Editors. 1982, Pergamon: Oxford. p. 305-363.
9. Ταραντίλη, Π.Α., *Μηχανική Πολυμερών*. 2006, Αθήνα: Ε.Μ.Π.
10. Jaunich, M., W. Stark, and B. Hoster, *Monitoring the vulcanization of elastomers: Comparison of curemeter and ultrasonic online control*. Polymer Testing, 2009. **28**(1): p. 84-88.
11. Lopez, L.M., A.B. Cosgrove, J.P. Hernandez-Ortiz, and T.A. Osswald, *Modeling the vulcanization reaction of silicone rubber*. Polymer Engineering & Science, 2007. **47**(5): p. 675-683.
12. López-Manchado, M.A., M. Arroyo, B. Herrero, and J. Biagiotti, *Vulcanization kinetics of natural rubber–organoclay nanocomposites*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **89**(1): p. 1-15.
13. Παπασπυρίδης Κ., Καμπούρης Μ., *ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ*. 1998, Αθήνα
14. Munk, P., *Introduction to macromolecular science / Petr Munk*. 1989, New York: Wiley.
15. Nielsen, L.E., *Cross-Linking–Effect on Physical Properties of Polymers*. Journal of Macromolecular Science, Part C, 1969. **3**(1): p. 69-103.
16. Mark, H.F., N.G. Gaylord, and N.M. Bikales, *Encyclopedia of polymer science and technology : plastics, resins, rubbers, fibers*. 1970, New York; [Chichester]: Interscience].
17. Meals, R.N. and F.M. Lewis, *Silicones*. 1959, New York: Reinhold Pub. Corp.
18. Tang, Y. and R. Tsiang, *Rheological, extractive and thermal studies of the room temperature vulcanized polydimethylsiloxane*. Polymer, 1999. **40**(22): p. 6135-6146.
19. Shibayama, K. and Y. Suzuki, *Effect of crosslinking density on the viscoelastic properties of unsaturated polyesters*. Journal of Polymer Science Part A: General Papers, 1965. **3**(7): p. 2637-2651.
20. Σμιτζής, Ι., *Επιστήμη Πολυμερών*. 1994.
21. Shen, M.C. and A.V. Tobolsky, *Rubber elasticity of preswollen polymer networks: Lightly crosslinked vinyl-divinyl systems*. Journal of Polymer Science Part A: General Papers, 1964. **2**(6): p. 2513-2521.
22. Bueche, F. and J. C. J. Halpin, *Tensile Strength of Gum Elastomers*. 1964. **37**:p.36-41.
23. L. Hertz, D., *Theory & Practice Of Vulcanization*. **116**. 1984.
24. Abdelkader, M. and C. Nah, *Influence of clay on the vulcanization kinetics of fluoroelastomer nanocomposites*. POLYMER. 2004. **45**: 2237-2247.
25. Wang, J., Y. Chen, and Q. Jin, *Preparation and Characteristics of a Novel Silicone Rubber Nanocomposite Based on Organophilic Montmorillonite*. High Performance Polymers, 2006. **18**(3): p. 325-340.

26. Dang, Z.-M., M.-J. Jiang, D. Xie, S.-H. Yao, L.-Q. Zhang, and J. Bai, *Supersensitive linear piezoresistive property in carbon nanotubes/silicone rubber nanocomposites*. Journal of Applied Physics, 2008. **104**(2): p. 024114.
27. Shang, S., L. Gan, and M.C.-w. Yuen, *Improvement of carbon nanotubes dispersion by chitosan salt and its application in silicone rubber*. Composites Science and Technology, 2013. **86**: p. 129-134.
28. Yadav, M., K.Y. Rhee, S.J. Park, and D. Hui, *Mechanical properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GO/chitosan composites*. Composites Part B: Engineering, 2014. **66**: p. 89-96.
29. Chen, J., D. Zhao, X. Jin, C. Wang, D. Wang, and H. Ge, *Modifying glass fibers with graphene oxide: Towards high-performance polymer composites*. Composites Science and Technology, 2014. **97**: p. 41-45.
30. Zor, E., M.E. Saglam, I. Akin, A.O. Saf, H. Bingol, and M. Ersoz, *Green synthesis of reduced graphene oxide/nanopolypyrrole composite: characterization and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> determination in urine*. RSC Advances, 2014. **4**(24): p. 12457-12466.
31. D Callister, W., *Materials science and engineering : an introduction / William D. Callister*. 2019: John Wiley & Sond.
32. Priyadarsini, S., S. Mohanty, S. Mukherjee, S. Basu, and M. Mishra, *Graphene and graphene oxide as nanomaterials for medicine and biology application*. Journal of Nanostructure in Chemistry, 2018. **8**(2): p. 123-137.
33. Chen, J.-H., C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, and M.S. Fuhrer, *Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub>*. Nature Nanotechnology, 2008. **3**: p. 206.
34. Choi, W., I. Lahiri, R. Seelaboyina, and Y.S. Kang, *Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2010. **35**(1): p. 52-71.
35. Zhu, Y.W., S. Murali, W.W. Cai, X.S. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, and R. Ruoff, *Graphene and graphene oxide: synthesis, properties and applications*. ADVANCED MATERIALS. 2010. **20**: p.3906-3924
36. Kuila, T., S. Bhadra, D. Yao, N.H. Kim, S. Bose, and J. Lee, *Recent Advances in Graphene Based Polymer Composites*. Progress in Polymer Science . 2010. **35**: p.1350-1375.
37. Pendolino, F. and N. Armata, *Synthesis, Characterization and Models of Graphene Oxide*, in *Graphene Oxide in Environmental Remediation Process*, F. Pendolino and N. Armata, Editors. 2017, Springer International Publishing: Cham. p. 5-21.
38. McCoy, T.M., G. Turpin, B.M. Teo, and R.F. Tabor, *Graphene oxide: a surfactant or particle?* Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2019. **39**: p. 98-109.
39. Wang, Z., J.K. Nelson, H. Hillborg, S. Zhao, and L.S. Schadler, *Graphene Oxide Filled Nanocomposite with Novel Electrical and Dielectric Properties*. Advanced Materials, 2012. **24**(23): p. 3134-3137.
40. Tang, L., X. Li, R. Ji, K. Teng, G. Tai, J. Ye, W. Changsong, and S. Ping Lau, *Bottom-up synthesis of large-scale graphene oxide nanosheets*. Journal of Materials Chemistry.. 2012. **22**:p. 5676-5683.
41. Renteria, J.D., S. Ramirez, H. Malekpour, B. Alonso, A. Centeno, A. Zurutuza, A.I. Cocemasov, D.L. Nika, and A.A. Balandin, *Strongly Anisotropic Thermal Conductivity of Free-Standing Reduced Graphene Oxide Films Annealed at High Temperature*. Advanced Functional Materials, 2015. **25**(29): p. 4664-4672.
42. Suk, J.W., R.D. Piner, J. An, and R.S. Ruoff, *Mechanical properties of monolayer graphene oxide*. ACS Nano, 2010. **4**(11): p. 6557-6564.
43. Wang, Z., J. Liu, W. Wang, H. Chen, Z. Liu, Q. Yu, H. Zeng, and L. Sun, *Aqueous phase preparation of graphene with low defect density and adjustable layer*. The Royal Society of Chemistry. 2013. **49**
44. Chua, C.K. and M. Pumera, *Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(1): p. 291-312.
45. Hummers, W.S. and R.E. Offeman, *Preparation of Graphitic Oxide*. Journal of the American Chemical Society, 1958. **80**(6): p. 1339-1339.
46. Dreyer, D.R., C.W. Park S Fau - Bielawski, R.S. Bielawski Cw Fau - Ruoff, and R.S. Ruoff, *The chemistry of graphene oxide*. (1460-4744 (Electronic)).

47. Marcano, D.C., D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, and J.M. Tour, *Improved Synthesis of Graphene Oxide*. ACS Nano, 2010. **4**(8): p. 4806-4814.
48. Singh, R.K., R. Kumar, and D.P. Singh, *Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications*. RSC Advances, 2016. **6**(69): p. 64993-65011.
49. Pan, S. and I.A. Aksay, *Factors Controlling the Size of Graphene Oxide Sheets Produced via the Graphite Oxide Route*. ACS Nano, 2011. **5**(5): p. 4073-4083.
50. Botas, C., P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Ares, F. Rodríguez-Reinoso, and R. Menéndez, *The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide*. Carbon, 2012. **50**(1): p. 275-282.
51. Álvarez Rodríguez, P., C. Blanco Rodríguez, C. Botas Velasco, M. Granda Ferreira, R.M. Menéndez López, A.M. Pérez Mas, and R. Santamaría Ramírez, *Optimization of the size and yield of graphene oxide sheets in the exfoliation step*. CARBON 63.2013. p.562 – 592.
52. Warner, J.H., F. Schaffel, M. Rummeli, and A. Bachmatiuk, *Graphene : fundamentals and emergent applications*. Elsevier. 2012.p. 28-29. ISBN: 978-01239459382013
53. Xu, H., L.-X. Gong, X. Wang, L. Zhao, Y.-B. Pei, G. Wang, Y.-J. Liu, L.-B. Wu, J.-X. Jiang, and L.-C. Tang, *Influence of processing conditions on dispersion, electrical and mechanical properties of graphene-filled-silicone rubber composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2016. **91**: p. 53-64.
54. Hu, K., D.D. Kulkarni, I. Choi, and V.V. Tsukruk, *Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications*. Progress in Polymer Science, 2014. **39**(11): p. 1934-1972.
55. Gan, L., S. Shang, and S.-X. Jiang, *Impact of vinyl concentration of a silicone rubber on the properties of the graphene oxide filled silicone rubber composites*. Composites Part B: Engineering, 2016. **84**: p. 294-300.
56. Ha, H., J. Park, K. Ha, B.D. Freeman, and C.J. Ellison, *Synthesis and gas permeability of highly elastic poly(dimethylsiloxane)/graphene oxide composite elastomers using telechelic polymers*. Polymer, 2016. **93**: p. 53-60.
57. Cavas, L., P.G. Yildiz, P. Mimigianni, A. Sapidis, and S. Nitodas, *Reinforcement effects of multiwall carbon nanotubes and graphene oxide on PDMS marine coatings*. Journal of Coatings Technology and Research, 2018. **15**(1): p. 105-120.
58. Bai, Y., H. Cai, X. Qiu, X. Fang, and J. Zheng, *Effects of graphene reduction degree on thermal oxidative stability of reduced graphene oxide/silicone rubber nanocomposites*. High Performance Polymers, 2015. **27**(8): p. 997-1006.
59. Hu, X., W. Qian, X. Li, G. Fei, G. Luo, Z. Wang, and H. Xia, *A novel method to prepare homogeneous biocompatible graphene-based PDMS composites with enhanced mechanical, thermal and antibacterial properties*. Polymer Composites, 2019. **40**(S2): p. E1397-E1406.
60. Mark, J.E., D.W. Schaefer, and G. Lin, *The polysiloxanes*. 1st ed. 2015: Oxford University Press. 296
61. Mashak, A. and A. Rahimi, *Silicone Polymers in Controlled Drug Delivery Systems: A Review*.2009. **18**: p. 279-295.
62. Gohil, S.V., S. Suhail, J. Rose, T. Vella, and L.S. Nair, *Chapter 8 - Polymers and Composites for Orthopedic Applications*, in *Materials for Bone Disorders*, S. Bose and A. Bandyopadhyay, Editors. 2017, Academic Press. p. 349-403.
63. Subramaniam, A. and S. Sethuraman, *Chapter 18 - Biomedical Applications of Nondegradable Polymers*, in *Natural and Synthetic Biomedical Polymers*, S.G. Kumbar, C.T. Laurencin, and M. Deng, Editors. 2014, Elsevier: Oxford. p. 301-308.
64. Mashak, A., *In vitro drug release from silicone rubber–polyacrylamide composite*. Silicon Chemistry, 2008. **3**(6): p. 295-301.
65. Himmelsten, K.J., *Controlled release: A quantitative treatment*. Edited by L. T. Fan and S. K. Singh. Springer-Verlag: New York. 1989. ISBN 3-540-50823-6. Journal of Pharmaceutical Sciences, 1991. **80**(3): p. 304-304.
66. Finch, C.A., *Controlled release technology-pharmaceutical applications Edited by Ping I. Lee & William R. Good, ACS Symposium Series No. 348, American Chemical Society,*

- Washington, DC, 1987. ISBN 0-8412-1413-1. British Polymer Journal, 1989. **21**(6): p. 526-526.
67. Ganji, F. and E. Vasheghani-Farahani, *Hydrogels in Controlled Drug Delivery Systems*. Iranian Polymer Journal.2009.**18**: p. 63-88
  68. Siegel, R., *Controlled release dosage form design*. Journal of Controlled Release. Vol. 93. 2003.p. 86-86.
  69. Hof, M., S. Bruner, and J. Freedman, *Comparing Silicone Pressure-Sensitive Adhesives to Silicone Gels for Transdermal Drug Delivery*. BIOMATERIALS. 2006.
  70. Xia, Y. and G.M. Whitesides, *SOFT LITHOGRAPHY*. Annual Review of Materials Science, 1998. **28**(1): p. 153-184.
  71. Seethapathy, S. and T. Górecki, *Applications of polydimethylsiloxane in analytical chemistry: A review*. Analytica Chimica Acta, 2012. **750**: p. 48-62.
  72. Παππά, Α., in *ΦΥΣΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ, ΘΕΡΜΙΚΕΣ, ΗΛΕΚΤΡΟΜΕΤΡΙΚΕΣ, ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ*, Ε.Μ. ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ, Editor. 2004: ΑΘΗΝΑ. p. 29-30.
  73. Temiz, Y., R. D. Lovchik, G. Kaigala, and E. Delamarche, *Lab-on-a-chip devices: How to close and plug the lab?* Microelectronic Engineering. 2015. Vol. 132. 2014.p. 156-175
  74. Zou, X., L. Zhang, Z. Wang, and Y. Luo, *Mechanisms of the Antimicrobial Activities of Graphene Materials*. Journal of the American Chemical Society, 2016. **138**(7): p. 2064-2077.
  75. Liu, S., T.H. Zeng, M. Hofmann, E. Burcombe, J. Wei, R. Jiang, J. Kong, and Y. Chen, *Antibacterial Activity of Graphite, Graphite Oxide, Graphene Oxide, and Reduced Graphene Oxide: Membrane and Oxidative Stress*. ACS Nano, 2011. **5**(9): p. 6971-6980.
  76. Kurantowicz, N., E. Sawosz, S. Jaworski, M. Kutwin, B. Strojny, M. Wierzbicki, J. Szeliga, A. Hotowy, L. Lipińska, R. Koziński, J. Jagiełło, and A. Chwalibog, *Interaction of graphene family materials with Listeria monocytogenes and Salmonella enterica*. Nanoscale Research Letters, 2015. **10**(1): p. 23.
  77. Vasilakos, S., M. Triantou, and P. Tarantili, *The Effect of Layered Silicates on the Crosslinking Reaction of Silanol-Terminated Polysiloxane*. Polymer Engineering & Science, 2014. **55**.p. 957-965.
  78. Song, Y., J. Yu, L. Yu, F.E. Alam, W. Dai, C. Li, and N. Jiang, *Enhancing the thermal, electrical, and mechanical properties of silicone rubber by addition of graphene nanoplatelets*. Materials & Design, 2015. **88**: p. 950-957.
  79. Shafieizadegan Esfahani, A.R., A.A. Katbab, P. Dehkhoda, H.R. Karami, M. Barikani, S.H.H. Sadeghi, and A. Ghorbani, *Preparation and characterization of foamed polyurethane/silicone rubber/graphite nanocomposite as radio frequency wave absorbing material: The role of interfacial compatibilization*. Composites Science and Technology, 2012. **72**(3): p. 382-389.
  80. Flory, P.J., *Principles of polymer chemistry*. 9th ed. 1953, Ithaca, N.Y.: Cornell University Press.
  81. Hu, K., D.D. Kulkarni, I. Choi, and V.V. Tsukruk, *Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications*. 2014. **39**(11): p. 1934-1972.
  82. Zhang, J., S. Feng, and Q. Ma, *Kinetics of the thermal degradation and thermal stability of conductive silicone rubber filled with conductive carbon black*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **89**(6): p. 1548-1554.
  83. Araby, S., I. Zaman, Q. Meng, N. Kawashima, A. Michelmore, H.-C. Kuan, P. Majewski, J. Ma, and L. Zhang, *Melt compounding with graphene to develop functional, high-performance elastomers*. Nanotechnology, 2013. **24**(16): p. 165601.

## **Δημοσιεύματα που προέκυψαν από την παρούσα διπλωματική εργασία**

Παρουσιάσεις σε Ελληνικά συνέδρια με κριτές

1. Panayiotis Ketikis, Dimitra Stavrianakou, Nadia Todorova, Petroula Tarantili, Christos Trapalis “Preparation and characterization of graphene oxide filled poly(dimethyl siloxane) composites”, 11th Conference of Hellenic Society for Biomaterials, 23&24/11/2018, Athens.
2. Π. Κετίκης, Δ. Σταυριανάκου, Ν. Τοντόροβα, Δ. Κορρές, Π. Ταραντίλη, Χ. Τράπαλης, “ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ/ΠΟΛΥ(ΔΙΜΕΘΥΛΟΣΙΛΟΞΑΝΗΣ) ΜΕ ΤΕΧΝΙΚΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΘΕΡΜΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΟΥΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ”, 12ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής Αθήνα, 29-31 Μαΐου 2019.