



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

**«Αριστοποίηση της διεργασίας
παραγωγής και χαρακτηρισμός
νανοσυνθέτων οξειδίου του
γραφενίου με μήτρα
βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κώστας Β. Γιαχαλής

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:
Π.Α. ΤΑΡΑΝΤΙΛΗ
Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα, Ιούλιος 2018



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

**«Αριστοποίηση της διεργασίας
παραγωγής και χαρακτηρισμός
νανοσυνθέτων οξειδίου του
γραφενίου με μήτρα
βιοαποικοδομήσιμο πολυμερές»**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κώστας Β. Γιαχαλής

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:
Π.Α. ΤΑΡΑΝΤΙΛΗ
Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα, Ιούλιος 2018

Στους γονείς και τον αδερφό μου

Στα παιδιά του ΑΣΠ ★ Αιθ. 11

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα	<i>i</i>
Πρόλογος	<i>iv</i>
Περίληψη	<i>v</i>
Abstract	<i>ix</i>
Κατάλογος εικόνων	<i>xii</i>
Κατάλογος σχημάτων	<i>xiv</i>
Κατάλογος πινάκων	<i>xvi</i>
¹ Κεφάλαιο 1^ο Πολυ(γαλακτικό οξύ) και νανοσύνθετά του	<i>1</i>
1.1 Πολυγαλακτικό οξύ	<i>1</i>
1.1.1 Εισαγωγή	<i>1</i>
1.1.2 Σύνθεση πολυ(γαλακτικού οξέος)	<i>2</i>
1.1.3 Ιδιότητες	<i>4</i>
1.2 Γραφένιο και οξείδιο του γραφενίου	<i>6</i>
1.2.1 Γραφένιο	<i>6</i>
1.2.2 Διογκωμένος γραφίτης (EG)	<i>11</i>
1.2.3 Οξείδιο του γραφενίου (GO)	<i>12</i>
1.2.4 Σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου	<i>13</i>
1.2.5 Ιδιότητες οξειδίου του γραφενίου	<i>14</i>
1.3 Νανοσύνθετα οξειδίου του γραφενίου και πολυ(γαλακτικού οξέος)	<i>15</i>
1.3.1 Μέθοδοι ενσωμάτωσης μέσω ενίσχυσης γραφιτικής δομής σε πολυμερική μήτρα PLA	<i>16</i>
1.3.2 Ιδιότητες νανοσυνθέτων οξειδίου του γραφενίου και πολυ(γαλακτικού οξέος)	<i>18</i>
1.4 Μελέτη συστημάτων GO/PEG	<i>20</i>
1.5 Μελέτη συστημάτων GO/PLLA	<i>22</i>
2 Κεφάλαιο 2^ο Πειραματική διαδικασία	<i>29</i>
2.1 Παρασκευή σύνθετων συστημάτων οξειδίου του γραφενίου και πολυ(L-γαλακτικό οξύ).	<i>29</i>
2.2 Πρώτες ύλες	<i>30</i>
2.2.1 Πολυ-L-γαλακτικό οξύ (Poly-L-lactide, PLLA)	<i>30</i>
2.2.2 Πολυαιθυλενογλυκόλη (Polyethylene glycol, PEG)	<i>31</i>
2.2.3 Διογκωμένος γραφίτης	<i>31</i>
2.2.4 Σκόνη γραφίτη	<i>32</i>
2.3 Εξοπλισμός	<i>32</i>
2.3.1 Εκβολέας	<i>32</i>
2.3.2 Συσκευή τεμαχισμού	<i>34</i>
2.3.3 Υδραυλική πρέσα	<i>34</i>
2.4 Πειραματική διαδικασία	<i>36</i>

2.4.1	Παρασκευή οξειδίου του γραφενίου(GO)	36
1.1.1	Παρασκευή συστήματος GO/PEG	38
2.4.2	Παρασκευή συστήματος GO/PLLA	40
2.4.3	Παρασκευή συστήματος GO/PEG/PLLA	41
2.5	Μέθοδοι χαρακτηρισμού	42
2.5.1	Περίθλαση ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD)	42
2.5.2	Φασματοσκοπία Raman	44
2.5.3	Φασματοσκοπία FTIR	47
2.5.4	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)	51
2.5.5	Temperature-modulated DSC (TMDSC)	53
2.5.6	Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)	55
2.5.7	Δοκιμή σε Εφελκυσμό	56
3	Κεφάλαιο 3^ο Σχολιασμός αποτελεσμάτων φασματοσκοπικών αναλύσεων	
	XRD/Raman/FTIR-ATR	57
3.1	Αποτελέσματα φασματοσκοπίας XRD	57
3.1.1	Φάσματα XRD συστήματος EG-PLLA	57
3.1.2	Φάσματα XRD συστήματος GO/PEG	59
3.1.3	Φάσματα XRD συστήματος GO-PLLA	60
3.1.4	Φάσματα XRD συστήματος GO/PEG/PLLA	61
3.2	Αποτελέσματα φασματοσκοπίας Raman	63
3.2.1	Φάσματα Raman συστήματος GO/PEG	63
3.2.2	Φάσματα Raman συστήματος GO/PLLA	66
3.2.3	Φάσματα Raman του συστήματος GO/PEG/PLLA	68
3.3	Αποτελέσματα φασματοσκοπίας FTIR/ATR	75
3.3.1	Φάσμα FTIR/ATR οξειδίου του γραφενίου	75
3.3.2	Φάσματα FTIR/ATR συστήματος GO/PEG	77
3.3.3	Φάσματα FTIR συστήματος GO/PLLA	78
3.3.4	Φάσματα FTIR συστήματος GO/PEG/PLLA	81
4	Κεφάλαιο 4^ο	85
4.1	Χαρακτηρισμός θερμομηχανικών ιδιοτήτων	85
4.2	Αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρίας DSC	86
4.2.1	Αποτελέσματα DSC συστήματος EG-PLLA	86
4.2.2	Αποτελέσματα DSC συστήματος GO/PEG	88
4.2.3	Αποτελέσματα DSC συστήματος GO/PLLA	90
4.2.4	Αποτελέσματα DSC συστήματος GO/PEG/PLLA	93
4.3	Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης TGA	99
4.3.1	Αποτελέσματα TGA συστήματος EG/PLLA	99
4.3.2	Αποτελέσματα TGA συστήματος GO/PEG	100
4.3.3	Αποτελέσματα TGA συστήματος GO/PLLA	102
4.3.4	Αποτελέσματα TGA συστήματος GO/PEG/PLLA	104
4.4	Δοκιμή εφελκυσμού	107
4.4.1	Δοκιμή σε εφελκυσμό νανοσυνθέτων GO/PLLA	107
4.4.2	Δοκιμή εφελκυσμού νανοσυνθέτων GO/PEG/PLLA	108

5	Κεφάλαιο 5^ο Μελέτη αντιβακτηριακής δράσης συνθέτων GO/PLLA σε καλλιέργειες E. Coli	111
5.1	Θεωρητικό υπόβαθρο	111
5.1.1	Χαρακτηριστικά GO στις αντιμικροβιακές εφαρμογές	112
5.1.2	Μηχανισμός αντιβακτηριακής δράσης GO	113
5.1.3	Φωτοενεργά υλικά άνθρακα ως αντιμικροβιακοί παράγοντες	114
5.1.4	Βιβλιογραφική ανασκόπηση συνθέτων GO/PLLA	118
5.2	Προετοιμασία δειγμάτων και πειραματική διαδικασία μελέτης αντιμικροβιακής δράσης	120
5.3	Αποτελέσματα αντιβακτηριακής δράσης	121
5.3.1	Στο σκοτάδι	122
5.3.2	Στο σκοτάδι μετά από έκθεση σε UV ακτινοβολία έντασης 7 W/m ² για 1 ώρα,	123
5.3.3	Στο σκοτάδι για 4 και 24 ώρες μετά από έκθεση σε UV ακτινοβολία έντασης 7 W/m ² για 10, 30 και 50 λεπτά	125
5.3.4	Σε περιβάλλον συνεχούς έκθεσης σε UV ακτινοβολία έντασης 0.01 mWcm ⁻²	127
6	Κεφάλαιο 6^ο Συζήτηση αποτελεσμάτων -Συμπεράσματα	129
	Βιβλιογραφία	137

Πρόλογος

Το παρόν σύγγραμμα αποτελεί τη διπλωματική μου εργασία, όπως απαιτείται για την ολοκλήρωση του κύκλου σπουδών μου στη Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ κατά το ακαδημαϊκό έτος 2017-2018. Η διεξαγωγή της έγινε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Πολυμερών υπό την επίβλεψη της Καθηγήτριας Κας Πετρούλας Α. Ταραντίλη.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κα. Ταραντίλη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στην ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, την επιστημονική υποστήριξη και καθοδήγησή της καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας, καθώς και τις συμβουλές της εντός και εκτός εργαστηρίου.

Η παρούσα Διπλωματική δεν θα μπορούσε να ολοκληρωθεί χωρίς την αμέριστη βοήθεια και στήριξη της υποψήφιας διδάκτορα του ΕΜΠ Ιωάννας-Γεωργίας Αθανασούλια την οποία και αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω ιδιαίτερα. Η υπομονή της κατά τη διάρκεια της εξοικείωσής μου με τις πειραματικές τεχνικές, το σύνολο των γνώσεων που μου μετέδωσε, η άμεση ανταπόκριση στις απορίες μου και το ειλικρινές ενδιαφέρον της για την πρόοδό μου συντέλεσαν καταλυτικά στη διεκπεραίωση του στόχου μου.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω για την πολύτιμη συνεισφορά τους στη σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου και το χαρακτηρισμό των συστημάτων του καθώς και στα αντιμικροβιακά πειράματα τον Δρ. Χρήστο Τράπαλη, Διευθύνων Ερευνητής στο Εργαστήριο Νανοσυνθέτων και Νανολειτουργικών Υλικών στο ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, καθώς και τις Δρ. Μαριάννα Τριάντου, Δρ. Τατιάνα Παπαγιαννοπούλου, Δρ. Αναστασία Τοντόροβα και Υ.Δ. Αγγελική Προμπονά επίσης από το ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος. Ακόμη, τη Δρ. Πηνελόπη Γύφτου (ΕΔΙΠ) για τη βοήθειά τους στα πειράματα Raman, τον Δρ. Δημήτρη Τσιούρβα για την πραγματοποίηση πειραμάτων FTIR/ATR. Τέλος ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω, στο Δρ. κ. Δημήτριο Κορρέ (ΕΔΙΠ) για τη βοήθειά του στις μετρήσεις DSC και TGA

Περίληψη

Σκοπός της διπλωματικής αυτής εργασίας ήταν η παρασκευή συνθέτων οξειδίου του γραφενίου (GO) με μήτρα πολυ(L-γαλακτικό οξύ) (PLLA) καθώς και πολυ(αιθυλενογλυκόλης) PEG/PLLA και ο χαρακτηρισμός τους. Το PLLA είναι ένας αλειφατικός, θερμοπλαστικός πολυεστέρας ο οποίος χαρακτηρίζεται από καλές θερμομηχανικές ιδιότητες και έχει αποτελέσει αντικείμενο ιδιαίτερου ενδιαφέροντος λόγω της βιοαποικοδομησιμότητας και βιοσυμβατότητας που παρουσιάζει. Το οξείδιο του γραφενίου ανήκει στα παράγωγα του γραφενίου και προέρχεται από την οξείδωση και αποφολίδωση φύλλων γραφίτη. Ως αποτέλεσμα της εισαγωγής δραστικών ομάδων οξυγόνου στην επιφάνεια των γραφιτικών φυλλιδίων αυξάνονται η διαστρωματική τους απόσταση, η ειδική επιφάνεια, η δυνατότητα εμφάνισης χημικών και φυσικών αλληλεπιδράσεων, η υδροφιλικότητα αλλά και η αντιβακτηριακή δράση του υλικού. Κατά την ενσωμάτωση του σε πολυμερική μήτρα, το GO μπορεί να δράσει ως πυρήνας κρυστάλλωσης αυξάνοντας το βαθμό κρυσταλλικότητάς του πολυμερούς. Παράλληλα, η μορφολογία της δομής των φυλλιδίων λειτουργεί θερμομονωτικά για τις πολυμερικές αλυσίδες ενισχύοντας τη θερμική σταθερότητά τους ενώ τα σύνθετα του χαρακτηρίζονται από αξιοσημείωτη αντιβακτηριακή δράση. Επομένως είναι σημαντική η κατανόηση των μηχανισμών επίδρασης των σωματιδίων του GO στην πολυμερική μήτρα του PLLA, καθώς θα επιτρέψει το σχεδιασμό συστημάτων του με τις επιθυμητές κατά περίπτωση ιδιότητες.

Το σύστημα GO/PEG (με περικετικότητα 0.5, 1 και 2 % (wt). σε GO παρασκευάσθηκε με διάλυση σε κοινό διαλύτη (νερό) και ακολούθησε παραλαβή του συνθέτου μετά από ξήρανση. Τα σύνθετα GO/PLLA (με περικετικότητα 0.1, 0.2, 0.4 και 0.8 % (wt). σε GO) παρασκευάστηκαν με ανάμιξη σε δικόχλιο εκβολέα, ενώ για το υβριδικό σύστημα GO/PEG/PLLA ακολουθήθηκε η τεχνική του μητρικού μίγματος (masterbatch). Συγκεκριμένα, σκόνη GO/PEG και PLLA αναμείχθηκαν σε δικόχλιο εκβολέα, διατηρώντας σταθερή την αναλογία PEG/PLLA: 20/80 w/w. . Ακολούθησε χαρακτηρισμός της χημικής δομής, της μορφολογίας και των θερμομηχανικές ιδιότητες των συνθέτων.

Από τα φάσματα XRD των συνθέτων GO/PEG και GO/PLLA παρατηρήθηκε πως το GO όντως ευνόησε την ανάπτυξη κρυσταλλικότητας στις πολυμερικές φάσεις της PEG και του PLLA επιδρώντας ως πυρήνας κρυστάλλωσης καθώς οι εντάσεις των κορυφών που αποδίδονται στις κρυσταλλικές δομές του PLLA και της PEG παρουσίασαν αύξηση στην περίπτωση των συνθέτων.

Με τη χρήση της φασματοσκοπία Raman στο χαρακτηρισμό των συνθέτων, μελετήθηκαν χαρακτηριστικές κορυφές του GO: D (1353 cm^{-1}), G (1600 cm^{-1}), 2D (2679 cm^{-1}) και D+G που συνδυαστικά δίνουν πληροφορίες για το μέγεθος, τη δομή και το βαθμό ελαττωμάτων των γραφιτικών φυλλιδίων. Για τα συστήματα GO/PEG και GO/PEG/PLLA φάνηκε πως η ανάμειξη του GO με την PEG με χρήση υπερήχων, αύξησαν τις ατέλειες στην επιφάνεια των φυλλιδίων ως αποτέλεσμα της παρένθεσης της PEG στα στρώματα του GO.

Με τη μέθοδο FTIR ταυτοποιήθηκε η παρουσία του GO εντός των πολυμερικών μητρών, λόγω των νέων κορυφών που εμφανίστηκαν στα φάσματα των συνθέτων ως αποτέλεσμα της δόνησης των οξειδωτικών ομάδων του GO. Επίσης από τα φάσματα του συνθέτου GO/PLLA καταγράφηκαν μετατοπίσεις κορυφών που σχετίζονται με τις δονήσεις των μεθυλομάδων του PLLA, και αποτελούν ένδειξη διαμοριακών αλληλεπιδράσεων.

Με τη χρήση της τεχνικής DSC, διαπιστώθηκε ότι τα σύνθετα GO/PEG εμφάνισαν αυξημένη κρυσταλλικότητα έως και 4% σε σχέση με την καθαρή PEG καθώς και μικρή άνοδο της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης (T_c). Παρόμοια επίδραση καταγράφηκε και στην περίπτωση των συνθέτων GO/PLLA όπου η πολυμερική μήτρα PLLA για συγκεντρώσεις σε GO 0.4 και 0.8 % (wt). παρουσίασε κρυστάλλωση και κατά το στάδιο της ψύξης. Επίσης παρατηρήθηκε αύξηση στο ποσοστό κρυσταλλικότητα του PLA κατά 3.8%, ενώ παρουσιάστηκε μειωμένη θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης (T_{cc}) και αυξημένη θερμοκρασία τήξης (T_m) κατά 5°C και 6°C αντιστοίχως. Η βελτίωση της ευχέρειας κρυστάλλωσης των συνθέτων του PLLA επιβεβαιώνει τη δράση των σωματιδίων του GO ως πυρήνες ετερογενούς κρυστάλλωσης ενώ η αυξημένη κρυσταλλικότητα και οι υψηλότερες τιμές T_m ενισχύουν την υπόθεση ανάπτυξης δεσμών υδρογόνου μεταξύ PLLA και GO.

Βελτίωση του βαθμού κρυσταλλικότητας καταγράφηκε και για το υβριδικό σύνθετο GO/PEG/PLLA. Πιο συγκεκριμένα το GO προκάλεσε αύξηση του ποσοστού κρυσταλλικότητας έως και 7%, σε σχέση με το μη ενισχυμένο πολυμερικό μίγμα, ενώ αξιοσημείωτη ήταν η άνοδος της T_c από τους 99° στους 114°C . Επιπλέον φάνηκε πως το GO μετέβαλλε το μηχανισμό κρυστάλλωσης της πολυμερικής φάσης καθώς διαπιστώθηκαν διπλές κορυφές τήξης ως αποτέλεσμα σχηματισμού κρυστάλλων με διαφορετική μορφολογία.

Από τις καμπύλες θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA) φάνηκε πως το σύστημα GO/PEG παρουσίασε χαμηλότερη θερμική σταθερότητα σε σχέση με την καθαρή PEG, λόγω της καταπόνησης της PEG και της χαμηλής T_{onset} του GO. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσίασαν τα σύνθετα GO/PEG/PLLA, όπου η παρουσία του GO προκάλεσε πτώση των T_{onset} και T_{peak} . Εντούτοις, το σύστημα GO/PLLA εμφάνισε T_{onset} υψηλότερη κατά $\sim 13^\circ\text{C}$ με την ενσωμάτωση του GO ως αποτέλεσμα μηχανισμού προστασίας που

ανέπτυξαν τα σωματίδια στη θερμική αποδόμηση του PLLA. Από τα αποτελέσματα της δοκιμής σε εφελκυσμό διαπιστώθηκε ότι τα δοκίμια GO/PLLA παρουσιάζουν βελτιωμένες τιμές αντοχής σε εφελκυσμό και μέτρου ελαστικότητας κατά 21% και 4.5% αντίστοιχα. Η καλή χημική συνάφεια του GO και του PLLA σε συνδυασμό με την αυξημένη κρυσταλλικότητα του πολυμερούς, οδήγησαν και στην ενίσχυση των ιδιοτήτων σε εφελκυσμό.

Όσον αφορά τα υβριδικά συστήματα GO/PEG/PLLA οι ιδιότητες σε εφελκυσμό φάνηκαν να παραμένουν ανεπηρέαστες, σε σύγκριση με το μη-ενισχυμένο μίγμα PEG/PLLA, για οποιαδήποτε εξεταζόμενη συγκέντρωση GO.

Ο βαθμός της αντιμικροβιακής δράσης των συνθέτων αξιολογήθηκε με την καταμέτρηση των ενεργών βακτηριακών αποικιών. Η αντιμικροβιακή δράση του GO συνίσταται στην ρήξη της κυτταρικής μεμβράνης ή την πρόκληση οξειδωτικού σοκ στα κύτταρα. Από τη μελέτη της δράσης των συνθέτων σε συνθήκες σκοταδιού επιβεβαιώθηκε η ανασταλτική επίδραση του GO στο ρυθμό ανάπτυξης των E. Coli, καθώς στην επιφάνεια των συνθέτων επιβίωσε μικρότερος αριθμός κυττάρων σε σχέση με το καθαρό PLLA. Η απόδοση της αντιμικροβιακής δράσης ήταν ανάλογη της συγκέντρωσης σε GO στις 4 και 24 ώρες. Ακολούθησε η ίδια πειραματική μελέτη, αφού προηγήθηκε ενεργοποίηση των συνθέτων και του καθαρού PLLA με έκθεση σε UV ακτινοβολία για μία ώρα και από τα αποτελέσματα δεν προέκυψε μετρήσιμη διαφοροποίηση στην αντιμικροβιακή δράση συγκριτικά με το πείραμα στο σκοτάδι. Στη συνέχεια έγινε μελέτη της αντιμικροβιακής δράσης σε συνθήκες διαρκούς ακτινοβολίας για 4 και 24 ώρες και διαπιστώθηκε πως το σύνθετο 0.8 % (wt). παρουσίασε τη μεγαλύτερη βακτηριοκτόνο δράση, σε σχέση με το αντίστοιχο σύνθετο που δεν υπέστη ακτινοβολία. Τέλος, έγινε μελέτη της επίδρασης του χρόνου ενεργοποίησης με έκθεση των συνθέτων συγκέντρωσης 0.8 % (wt). GO σε ακτινοβολία UV για 10, 30 και 50 λεπτά και φάνηκε πως η απόδοση αντιμικροβιακής δράσης στις 4 ώρες ήταν ανάλογη του χρόνου έκθεσης λόγω του μεγαλύτερου αριθμού δραστικών ριζών που σχηματίστηκαν και αλληλοεπίδρασαν με τα βακτήρια.

Συνοψίζοντας, το σύστημα GO/PEG/PLLA, που παρασκευάστηκε με ανάμιξη τήγματος GO/PEG και PLLA, έδειξε πως η ενσωμάτωση του GO μετέβαλε το μηχανισμό κρυστάλλωσης και αύξησε την κρυσταλλικότητα σε σημαντικό ποσοστό, όμως η καταπόνηση της PEG η οδήγησε σε υποβάθμιση των ιδιοτήτων που σχετίζονται άμεσα ή έμμεσα με το μοριακό της βάρος όπως η θερμική σταθερότητα και η αντοχή σε εφελκυσμό. Εντούτοις, η επίδραση της PEG στην υδροφιλικότητα και στο μηχανισμό αποικοδόμησης του PLLA καθιστούν το σύστημα αυτό ενδιαφέρον για το σχεδιασμό βιοϋλικών.

Οι εξεταζόμενες συγκεντρώσεις οξειδίου του γραφενίου στα σύνθετα πολυ(L-γαλακτικού οξέος), που κατασκευάστηκαν με ανάμειξης τήγματος, βελτίωσαν στην

πλειοψηφία τους τα χαρακτηριστικά της πολυμερικής μήτρας όπως το ποσοστό κρυσταλλικότητας και τις θερμομηχανικές αντοχές. Η ενίσχυση των ιδιοτήτων, ως αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων και καλής συνάφειας των υλικών, σε συνδυασμό με την ανάπτυξη αντιμικροβιακής δράσης που διαπιστώθηκε, τα καθιστούν κατάλληλα για χρήση σε βιοϊατρικές εφαρμογές.

Abstract

The aim of this diploma thesis was the synthesis and characterization of polymer composites consisting of poly(L-lactic acid) and poly(L-lactic acid)/poly(ethylene glycol) as matrices and graphene oxide (GO) as reinforcing agent. PLLA is an aliphatic, thermoplastic polyester with satisfactory physical and thermal properties, finding a wide variety of applications due to its biocompatibility. Graphene oxide belongs to the graphite derived materials and is the result of oxidation and exfoliation of natural graphite nanosheets. As a result of the incorporation of oxygen functional groups on the graphitic surface, graphene oxide possesses high aspect ratio, is capable of interacting physically and chemically with other materials and develops remarkable antibacterial action. With the incorporation of GO particles in the polymer matrix, it can act as a nucleation agent favoring the formation of crystalline structure. In addition, GO provides a thermal barrier to the polymer chains enhancing their thermal stability, and, moreover, it leads to the development of antibacterial action. Based on the above, the understanding of the mechanism of interactions between GO and polymer matrix is crucial for designing systems with the desirable properties for each intended application.

The GO/PEG blend (0.5, 1.2 wt% GO) was synthesized by solution mixing in common aqueous solvent and the final product was obtained after sonication and drying. The GO/PLLA composites (0.1, 0.2, 0.4 and 0.8 GO wt %) were prepared by melt compounding in a twin screw extruder. In the case of the hybrid GO/PEG/PLLA composite, the GO/PEG blend was used as a masterbatch and was fed to the extruder along with the PLLA, while the ratio of PEG/PLLA remained stable 20/80 w/w for all the examined concentrations of GO. Subsequently, the chemical structure, morphology and thermomechanical properties of the aforementioned composite systems were evaluated.

From the increased intensity of crystalline polymer phase of PEG and PLLA, shown in the XRD spectra of the composite systems, it was concluded that GO facilitated the development of crystallinity in those two matrices, acting as an heterogeneous nucleation agent.

Raman spectroscopy was used in order to study the characteristic peaks of GO: D (1353 cm^{-1}), G (1600 cm^{-1}), 2D (2679 cm^{-1}) and D+G. This study can provide information about the size, the structure and the rate of defects on the surface of nanoplatelets incorporated in the polymer matrices. For the GO/PEG blend as well as for GO/PEG/PLLA, it was found that GO presented increased defects after mixing and sonication with PEG, as a result of the intercalation of polymer chains in the layers of GO.

With the use of FTIR spectroscopy the presence of GO was identified in the polymer matrices of PLLA and PEG/PLLA, as the peaks attributed to the vibrational modes of the functional groups in the surface of GO were present in the spectra of all composites. Furthermore, it was observed that peaks coming from the vibrations of the methyl groups of PLLA were shifted to lower wavenumbers indicating the presence of hydrogen bonding.

From the results of DSC analysis it was found that GO/PEG composites presented increased crystallinity (up to 4%) and higher T_c compared to pure PEG, as a result of the incorporation of GO. Similar behavior was also observed in the case of GO/PLLA composites. Particularly, the PLLA matrix was able to develop a rate of crystallinity equal to 4% for concentrations of GO 0.4 and 0.8 wt%. It was also observed that the melting and crystallization temperatures were increased or decreased by 5°C and 6 °C respectively. According to the above, it was ascertained that the incorporation of GO facilitated the formation of crystalline structure, due to its effect as nucleation agent and possibly, by the development of hydrogen bonding between the two materials.

Improvement of crystallinity rate was also recorded for GO/PEG/PLLA hybrid material. More specifically, the particles of GO induced an increase to the crystallinity percentage of the polymer matrix equal to 7%, compared to the unreinforced polymeric blend, as well as a remarkable increase to crystallization temperature from 99° to 114°C. The presence of GO probably affected the crystallization mechanism as two melting peaks were observed in the case of the hybrid composite indicating the formation of crystals with different morphology.

The incorporation of GO in the polymer matrix of PEG downgraded its thermal stability according to the results of TGA analysis, as the prepared composite GO/PEG presented lower T_{onset} compared with the pure PEG for each examined concentration of GO. This was ascribed to the stress that PEG was subjected to, during the preparation of the composites where sonication was used in order to achieve the optimal exfoliation and dispersion of GO platelets. The hybrid GO/PEG/PLLA composites demonstrated the same aforementioned behavior, since the GO/PEG blend was used as masterbatch and was further stressed by the conditions that existing during the melt compounding in the extruder. Nevertheless, the GO/PLLA composites exhibited an increase in the T_{onset} equal to ~13°C as a result of the incorporation of GO in the polymer matrix, which was attributed to the effect of thermal barrier that GO nanoplatelets can have on the polymer chains.

From the tensile tests of GO/PLLA and nanocomposites it was found that the incorporation of GO improves the tensile strength by 21% (max), and the Young modulus and strain at break by 4.4% and 6% respectively. The compatibility between

the two materials in combination with the increased crystallinity led to improved tensile properties of the composite. Concerning the hybrid GO/PEG/PLLA composite its tensile properties remained practically unaffected compared to pure PEG/PLLA blend for every examined concentration of GO.

The rate of antibacterial action was evaluated for the GO/PLLA by the living E.Coli colony counting method. The antibacterial action of GO consists of rupture of the cellular membrane and/or the induction of oxidative stress to the bacterial cells. Firstly, the GO/PLLA were examined under dark conditions and its antibacterial properties were confirmed as a lower number of bacterial colonies survived on the composite surface compared to the surface of pristine PLLA. The rate of antibacterial action was concentration dependent for both 4h and 24h examination interval time. The same procedure was followed for the second experiment, with the exception that the exposure of the samples without the bacteria under UV radiation for 1h preceded, although the results didn't show any considerable differences compared to the results of the previous experiment. Subsequently, the samples were studied under exposure to UV radiation for the full duration of the 4h and 24h interval times and it was concluded that the composite containing 0.8% GO demonstrated the highest rate of antibacterial action compared to the respective sample under dark conditions. Lastly, the effect of exposure time under UV radiation for 10, 30 and 50 min was studied and it was deduced that for the 4h interval the antibacterial rate was proportionate to exposure time, as the 50 min exposure samples presented the best results.

To sum up, the hybrid GO/PEG/PLLA that was prepared via melt compounding of GO/PEG and PLLA, showed that the incorporation of the GO changed the crystallization mechanism and increased substantially the crystallinity rate. Although the stress that was induced to PEG during the composite synthesis led to downgraded properties that are related to its molecular weight, such as thermal stability and tensile strength. Nevertheless, the contribution of PEG to the hydrophilicity and the decomposition mechanism of PLLA render the hybrid system an interesting option for biomaterial design.

The examined concentrations of GO incorporated in the PLLA matrix that were prepared by melt compounding, improved the majority of the composite characteristics, such as the crystallinity rate and the thermomechanical durability. The property improvement of the reinforced samples, as a result of the compatibility of the materials, in combination with the development of antibacterial action renders the composites suitable for biomedical applications.

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1-1 Μορφή κόκκων του PLA.	1
Εικόνα 1-2 Ο κύκλος ζωής του πολυ(γαλακτικού οξέος).	2
Εικόνα 1-3 Απεικόνιση της αντίδρασης άμεσης πολυσυμπύκνωσης κατά την τεχνική διαλύματος και τήγματος.	3
Εικόνα 1-4 Πορεία αντίδρασης διάνοιξης δακτυλίου μεταξύ των ισομερών μονομερών του γαλακτικού οξέος.	4
Εικόνα 1-5 Τα δύο ισομερή L και D του γαλακτικού οξέος.	5
Εικόνα 1-6 Απόδοση της μονοστρωματικής δομής του γραφενίου.	7
Εικόνα 1-7 α) Επίδρασης της διασποράς και της έκθεσης σε υπερήχους διαφορετικών συχνοτήτων. β) Πορεία της μεθόδου αποφολίδωσης του οξειδίου του γραφίτη.	9
Εικόνα 1-8 Επιταξιακή ανάπτυξη γραφενίου στην επιφάνεια κρυστάλλου SiC.	10
Εικόνα 1-9 Απόδοση του σχηματισμού του γραφενίου σε επιφάνεια Ni και τοποθέτησης του σε μήτρα BDMS.	11
Εικόνα 1-10 Μορφή διογκωμένου γραφίτη.	12
Εικόνα 1-11 Απεικόνιση της δομής του οξειδίου του γραφενίου.	13
Εικόνα 1-12 Σύνθεση οξειδίου του γραφενίου μέσω οξείδωσης και αποφολίδωσης.	14
Εικόνα 1-13 Μορφές αλληλεπίδρασης πολυμερικής μήτρας και GO.	17
Εικόνα 1-14 Διαδικασία παρένθεσης της PEG στα στρώματα του GO.	21
Εικόνα 2-1 Το μόριο της PEG.	31
Εικόνα 2-2: Δικόχλιο σύστημα εκβολής Haake PTW 16.	32
Εικόνα 2-3: Σχηματική απεικόνιση ενός δικόχλιου συστήματος εκβολής.	33
Εικόνα 2-4 Τρεις ζώνες ενός συστήματος εκβολής.	33
Εικόνα 2-5 Συσκευή τεμαχισμού εκβαλλόμενου προϊόντος(αριστερά) Υδραυλική πρέσα (δεξιά).	34
Εικόνα 2-6 Ανάμιξη σε λουτρό πάγου γραφίτη 100mesh, NaNO ₃ , H ₂ SO ₄ , KMnO ₄ (οξειδωτικό).	36
Εικόνα 2-7 Ανάδευση διαλύματος στους 35 °C για 1.5 ώρα.	37
Εικόνα 2-8 Προσθήκη νερού και ανάδευση διαλύματος στους 95 °C για μία ώρα.	37
Εικόνα 2-9 Διάλυμα έπειτα από την προσθήκη των αντιδραστηρίων.	37
Εικόνα 2-10 Τελικό διάλυμα που αφέθηκε προς καθίζηση.	37
Εικόνα 2-11 Προϊόν καθίζησης πριν από τη φυγοκέντριση.	37
Εικόνα 2-12 Προϊόν καθίζησης έπειτα από επαναλαμβανόμενες φυγοκεντρίσεις.	37
Εικόνα 2-13 Μορφή τελικού προϊόντος που παραλήφθηκε έπειτα από ξήρανση.	38
Εικόνα 2-14 Τεμαχισμός φύλλων του οξειδίου του γραφενίου.	39
Εικόνα 2-15 Ομογενοποιητής υπερήχων Hielscher.	39
Εικόνα 2-16 Υδατικό διάλυμα GO/PEG σε λουτρό υπερήχων.	40
Εικόνα 2-17 Σύνοψη της διαδικασίας παρασκευής των υβριδικών συστημάτων GO/PEG/PLLA.	42
Εικόνα 2-18 Ανάκλαση ακτίνων X από παράλληλα επίπεδα.	43
Εικόνα 2-19 Ανάκλαση ακτίνων X.	43
Εικόνα 2-20 Ενεργειακό διάγραμμα για την κατανόηση της σκέδασης.	45
Εικόνα 2-21 Πειραματική διάταξη Ramap.	46
Εικόνα 2-22 Μερικές επιτρεπτές μορφές δονήσεων και κάμψεων.	47
Εικόνα 2-23	49
Εικόνα 2-24 Το δείγμα αναφοράς και το υπό εξέταση δοκίμιο θερμαίνονται σε δύο διαφορετικά θερμοκρασιακά στοιχεία.	51
Εικόνα 2-25	53
Εικόνα 2-26	54
Εικόνα 2-27	54
Εικόνα 2-28 Τυπικό δοκίμιο εφελκυσμού, κατά τις προδιαγραφές του ASTM D638-03.	56
Εικόνα 3-1 Χαρακτηριστικές ομάδες PLLA.	66

Εικόνα 5-1 Απόδοση της βακτηριοκτόνου δράσης του φωτοενεργοποιημένου νανοφύλλου GO (47). _____ 115
Εικόνα 5-2 Ο φωτομετασχηματισμός με UV ακτινοβολία τροποποιεί τις αντιβακτηριακές ιδιότητες του (52). 117

Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 2-1 Χημική δομή του PLLA.....	30
Σχήμα 3-1 Φάσματα XRD του PLLA και των συνθέτων EG/PLLA.	58
Σχήμα 3-2 Φάσματα XRD των GO,PEG και των νανοσυνθέτων GO/PEG.....	59
Σχήμα 3-3 Φάσματα XRD του PLLA και των νανοσυνθέτων GO/PLLA.....	60
Σχήμα 3-4 Φάσματα XRD των GO,PEG/PLLA και των νανοσυνθέτων GO/PEG/PLLA.....	62
Σχήμα 3-5 Φάσμα Raman της καθαρής PEG.....	63
Σχήμα 3-6 Φάσματα Raman GO και νανοσυνθέτων GO/PEG.....	64
Σχήμα 3-7 Φάσματα Raman των GO, PLLA και των συνθέτων τους στο εύρος κυματαριθμών 700-1800 cm^{-1} ...	67
Σχήμα 3-8 Φάσματα Raman των GO, PLLA και των συνθέτων τους στο εύρος κυματαριθμών 1800-3400 cm^{-1} .	67
Σχήμα 3-9 Φάσμα Raman του καθαρού PLLA από 500 έως 2000 cm^{-1}	69
Σχήμα 3-10 Φάσματα Raman της καθαρής PEG και του μίγματος PEG/PLLA από 500 έως 2000 cm^{-1}	69
Σχήμα 3-11 Φάσματα Raman των PEG, PLLA και 20/80 PEG/PLLA από 2000 έως 3200 cm^{-1}	70
Σχήμα 3-12 Φάσματα Raman του καθαρού GO και των νανοσυνθέτων GO/PEG/PLLA σε διαφορετικές περιεκτικότητες GO wt%.....	71
Σχήμα 3-13 Φάσματα Raman των νανοσυνθέτων GO/PEG/PLLA σε διαφορετικές περιεκτικότητες GO wt%. ...	72
Σχήμα 3-14 Φάσματα Raman των νανοσυνθέτων GO/PEG/PLLA στην περιοχή των ζωνών D και G.	72
Σχήμα 3-15 Φάσματα Raman των νανοσυνθέτων GO/PEG/PLLA στην περιοχή κυματαριθμών από 2800 cm^{-1} έως 3050 cm^{-1}	73
Σχήμα 3-16 Φάσμα FTIR/ATR του οξειδίου του γραφενίου.....	75
Σχήμα 3-17 Φάσματα FTIR/ATR της καθαρής PEG και των συνθέτων GO/PEG για διαφορετικές συγκεντρώσεις σε wt% GO.....	77
Σχήμα 3-18 Φάσματα FTIR/ATR του GO, του καθαρού PLLA και των συνθέτων GO/PLLA για διαφορετικές συγκεντρώσεις wt/% GO από 2800 cm^{-1} έως 3100 cm^{-1}	78
Σχήμα 3-19 Φάσματα FTIR/ATR του GO, του καθαρού PLLA και των συνθέτων GO/PLLA για διαφορετικές συγκεντρώσεις wt% GO από 700 cm^{-1} έως 1800 cm^{-1}	79
Σχήμα 3-20 Χαρακτηριστικές κορυφές φασμάτων FTIR των PEG, PLLA και PEG/PLLA από 2500 cm^{-1} έως 3100 cm^{-1}	81
Σχήμα 3-21 Χαρακτηριστικές κορυφές φασμάτων FTIR των PEG, PLLA και PEG/PLLA από 600 cm^{-1} έως 1800 cm^{-1}	82
Σχήμα 3-22 Φάσματα FTIR των PEG/PLLA και των συνθέτων GO/PEG/PLLA.....	83
Σχήμα 4-1 Καμπύλες DSC κατά τον κύκλο ψύξης των δειγμάτων PLLA και EG/PLLA	86
Σχήμα 4-2 Καμπύλες DSC κατά τον κύκλο θέρμανσης των δειγμάτων PLLA και EG/PLLA.	86
Σχήμα 4-3 Καμπύλες DSC κατά τον κύκλο ψύξης των δειγμάτων PEG και GO/PEG.....	88
Σχήμα 4-4 Καμπύλες DSC κατά τον 2ο κύκλο θέρμανσης των δειγμάτων PEG και GO/PEG.....	89
Σχήμα 4-5 Καμπύλες DSC κατά τον κύκλο ψύξης των δειγμάτων PLLA και GO/PLLA.....	90
Σχήμα 4-6 Καμπύλες DSC κατά τον κύκλο θέρμανσης των δειγμάτων PLLA και GO/PLLA.....	91
Σχήμα 4-7 Καμπύλες DSC κατά τον κύκλο ψύξης του PLLA, του μίγματος PEG/PLLA και των νανοσυνθέτων του με GO.....	93
Σχήμα 4-8 Καμπύλες DSC κατά τον κύκλο θέρμανσης του PLLA, του μίγματος PEG/PLLA και των νανοσυνθέτων του με GO.....	94
Σχήμα 4-9 Αντιστρεπτές καμπύλες ροής θερμότητας του θερμογραφήματος ADSC του καθαρού PLLA, του μίγματος 20/80 w/w PEG/PLLA και των συνθέτων του με 0.1 και 0.4 % (wt). GO.....	97
Σχήμα 4-10 Μη αντιστρεπτές καμπύλες ροής θερμότητας του θερμογραφήματος ADSC του μίγματος 20/80 w/w PEG/PLLA και των συνθέτων του με 0.1, 0.2 και 0.4 % (wt). GO.....	97
Σχήμα 4-11 Καμπύλες μεταβολής βάρους και πρώτης παραγωγού μεταβολής βάρους για τα δείγματα PLLA και EG/PLLA.....	99
Σχήμα 4-12 Καμπύλες μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα PEG και GO/PEG. .	101

Σχήμα 4-13 Καμπύλες πρώτης παραγώγου μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα PEG και GO/PEG.	101
Σχήμα 4-14 Καμπύλες μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα PLLA και GO/PLLA	103
Σχήμα 4-15 Καμπύλες μεταβολής πρώτης παραγώγου του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα PLLA και GO/PLLA	103
Σχήμα 4-16 Καμπύλες μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα PLLA και PEG/PLLA και GO/PEG/PLLA.	105
Σχήμα 4-17 Καμπύλες μεταβολής της πρώτης παραγώγου του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα PLLA και PEG/PLLA και GO/PEG/PLLA	105
Σχήμα 4-18 Αντιπροσωπευτικές καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης PLLA και των νανοσυνθέτων GO/PLLA.	107
Σχήμα 4-19 Αντιπροσωπευτικές καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης PLLA, PEG/PLLA και των νανοσυνθέτων GO/PLLA.	109
Σχήμα 5-1 Αριθμός αποικιών <i>E. coli</i> σε σχέση με το χρόνο παραμονής στο σκοτάδι της αρχικής καλλιέργειας στην επιφάνεια των φιλμ συνθέτων.....	122
Σχήμα 5-2 Αριθμός αποικιών <i>E. coli</i> σε σχέση με το χρόνο παραμονής στο σκοτάδι της αρχικής καλλιέργειας στην επιφάνεια των φιλμ συνθέτων που έχουν προηγουμένως εκτεθεί σε UV ακτινοβολία για 1h.	124
Σχήμα 5-3 Αριθμός αποικιών σε συνθήκες σκοταδιού έπειτα από έκθεση της επιφάνειας των φιλμ 0.8% GO/PLLA σε περιβάλλον UV (7 W/m ²) για 10, 30 και 50 λεπτά.	126
Σχήμα 5-4 Αριθμός αποικιών <i>E. coli</i> σε σχέση με το χρόνο παραμονής σε UV ακτινοβολία έντασης 0.01 mWcm ⁻² στην επιφάνεια των φιλμ συνθέτων 0.4 και 0.8% GO/PLLA.....	127
Σχήμα 5-5 Συγκριτικά αποτελέσματα βέλτιστης αντιμικροβιακής δράσης των συνθέτων συγκέντρωσης 0.8% σε GO, υπό τις διάφορες εξεταζόμενες συνθήκες.....	128

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1-1 Γενικά χαρακτηριστικά των ισομερών του πολυ(γαλακτικού οξέος).	5
Πίνακας 2-1 Ιδιότητες χρησιμοποιούμενου PLLA.	30
Πίνακας 3-1 Αποτελέσματα χαρακτηριστικών κορυφών των PLLA και EG/PLLA.	58
Πίνακας 3-2 Αποτελέσματα χαρακτηριστικών κορυφών των GO,PEG και των νανοσυνθέτων GO/PEG.	59
Πίνακας 3-3 Αποτελέσματα χαρακτηριστικών κορυφών των PLLA και των νανοσυνθέτων GO/PLLA.	61
Πίνακας 3-4 Αποτελέσματα εντάσεων χαρακτηριστικών κορυφών των GO, PEG/PLLA και των νανοσυνθέτων GO/PEG/PLLA.	62
Πίνακας 3-5 Χαρακτηριστικές κορυφές φάσματος Raman της PEG.	64
Πίνακας 3-6 Λόγοι εντάσεων D/G και 2D/G στα φάσματα Raman.	64
Πίνακας 3-7 Αποτελέσματα έντασης κορυφών του καθαρού PLLA μεταξύ 700-1800 cm^{-1} .	68
Πίνακας 3-8 Κορυφές Raman των χαρακτηριστικών ομάδων του πολυμερικού μίγματος 20/80 w/w PEG/PLLA.	70
Πίνακας 3-9 Λόγοι εντάσεων των κορυφών D και G των νανοσυνθέτων GO/PEG/PLLA.	73
Πίνακας 3-10 Χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος FTIR/ATR του οξειδίου του γραφενίου.	75
Πίνακας 3-11 Χαρακτηριστικές κορυφές FTIR/ATR της καθαρής PEG και των συνθέτων GO/PEG για διαφορετικές συγκεντρώσεις wt% GO.	77
Πίνακας 3-12 Κυματάριθμοι χαρακτηριστικών ομάδων στα φάσματα του PLLA.	79
Πίνακας 3-13 Χαρακτηριστικές ομάδες των PEG, PLLA και PEG/PLLA.	82
Πίνακας 3-14 Χαρακτηριστικές ομάδες που παρουσιάζονται στα φάσματα FTIR των PEG/PLLA και GO/PEG/PLLA.	83
Πίνακας 4-1 Αποτελέσματα θερμοκρασιών κρυστάλλωσης, υαλώδους μετάπτωσης, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης κατά κύκλο ψύξης και θέρμανσης.	87
Πίνακας 4-2 Αποτελέσματα ενθαλπιών κρυστάλλωσης, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης των δειγμάτων PLLA και EG/PLLA.	87
Πίνακας 4-3 Αποτελέσματα θερμοκρασιών και ενθαλπιών κρυστάλλωσης και τήξης των δειγμάτων PEG και GO/PEG για διαφορετικές περιεκτικότητες κατά βάρος.	89
Πίνακας 4-4 Αποτελέσματα θερμοκρασιών, υαλώδους μετάπτωσης, κρυστάλλωσης, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης των δειγμάτων PEG και GO/PEG.	91
Πίνακας 4-5 Αποτελέσματα ενθαλπίας, κρυστάλλωσης, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης των δειγμάτων PEG και GO/PEG.	91
Πίνακας 4-6 Αποτελέσματα θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, κρυστάλλωσης, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης του PLLA, του μίγματος PEG/PLLA και των νανοσυνθέτων του με GO.	94
Πίνακας 4-7 Αποτελέσματα ενθαλπιών κρυστάλλωσης του PLLA, της PEG, των νανοσυνθέτων τους.	95
Πίνακας 4-8 Αποτελέσματα ενθαλπιών ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης και ποσοστά κρυστάλλωσης του PLLA, της PEG, και των πολυμερικών φάσεων του μίγματος PEG/PLLA και των νανοσυνθέτων του με GO.	95
Πίνακας 4-9 Αποτελέσματα θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης του PLLA, στο υβριδικό σύστημα GO/PEG/PLLA από την ανάλυση ADSC.	98
Πίνακας 4-10 Αποτελέσματα πειραμάτων TGA για τα δείγματα PLLA και EG/PLLA.	100
Πίνακας 4-11 Αποτελέσματα πειραμάτων TGA για τα δείγματα PEG και GO/PEG.	102
Πίνακας 4-12 Αποτελέσματα πειραμάτων TGA για τα δείγματα PLLA και GO/PLLA.	103
Πίνακας 4-13 Αποτελέσματα πειραμάτων TGA για τα δείγματα PLLA,PEG,PEG/PLLA και GO/PEG/PLLA για διαφορετικές περιεκτικότητες GO.	106
Πίνακας 4-14 Αποτελέσματα δοκιμής σε εφελκυσμό PLLA και των νανοσυνθέτων GO/PLLA.	107
Πίνακας 4-15 Αποτελέσματα δοκιμής σε εφελκυσμό PLLA, PEG/PLLA και των νανοσυνθέτων GO/PEG/PLLA.	109
Πίνακας 5-1 Εικόνες των αποικιών E. coli και βαθμός αντιβακτηριακής δράσης στο σκοτάδι των συνθέτων GO/PLLA.	122

Πίνακας 5-2 Εικόνες των αποικιών <i>E. coli</i> και βαθμός αντιβακτηριακής δράσης στο σκοτάδι των συνθέτων GO/PLLA που έχουν προηγουμένως εκτεθεί σε UV ακτινοβολία για 1h. _____	124
Πίνακας 5-3 Βαθμός αντιβακτηριακής δράσης στο σκοτάδι των συνθέτων 0.8 %GO/PLLA που έχουν προηγουμένως εκτεθεί σε UV ακτινοβολία για 10, 30 και 50 min. _____	126
Πίνακας 5-4 Βαθμός αντιβακτηριακής δράσης σε σχέση με το χρόνο παραμονής σε UV ακτινοβολία. _____	128

Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1^ο Πολυ(γαλακτικό οξύ) και νανοσύνθετά του

1.1 Πολυγαλακτικό οξύ

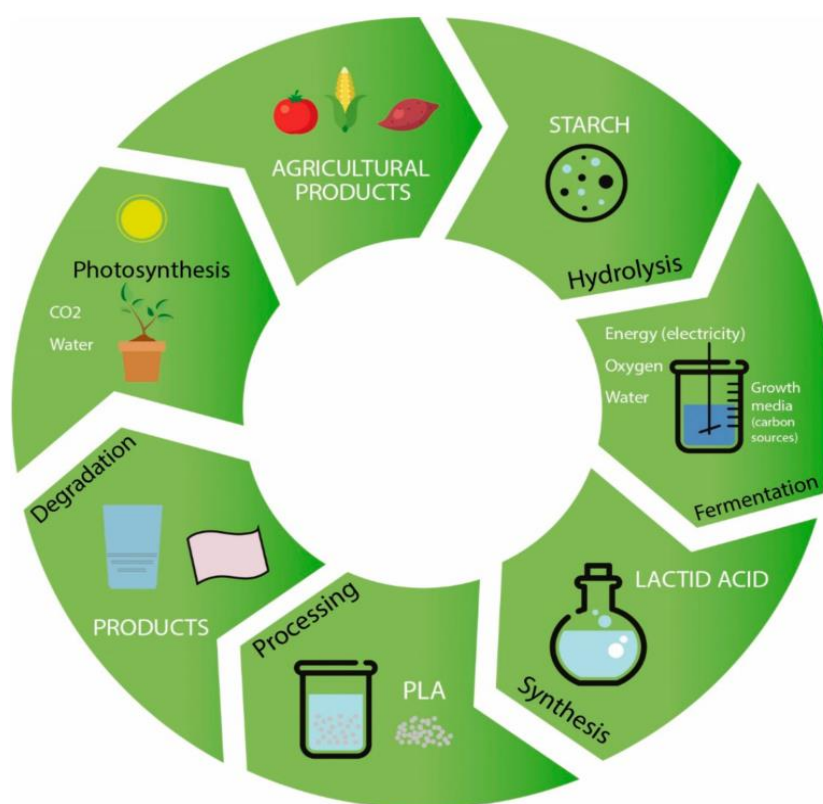
1.1.1 Εισαγωγή

Το πολυ(γαλακτικό οξύ)(PLA) αποτελεί έναν θερμοπλαστικό αλειφατικό πολυεστέρα, του οποίου η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα είναι το γαλακτικό οξύ. Το γαλακτικό οξύ (2-υδροξυπροπανικό οξύ), παράγεται μέσω ζύμωσης ή χημικής σύνθεσης, έχει δύο οπτικά ενεργές μορφές, τα L(+) και D(-) στερεοϊσομερή ενώ είναι βιοαποικοδομήσιμο καθώς προέρχεται από το άμυλο του ρυζιού και του καλαμποκιού. Το PLA παρουσιάζει εξαιρετικά χαρακτηριστικά σε σχέση με άλλα πολυμερή καθώς προέρχεται από ανανεώσιμη πηγή, παράγει αδρανή προϊόντα κατά την διάσπαση του όπως CO₂ και H₂O, δεν είναι τοξικό για τον ανθρώπινο οργανισμό και η επεξεργασία του δεν απαιτεί εξειδικευμένο εξοπλισμό. Παράλληλα η παραγωγή και επεξεργασία του απαιτούν μικρότερες ποσότητες καυσίμων και νερού από άλλα συμβατικά πετροχημικά μειώνοντας το κόστος παραγωγής του και το περιβαλλοντικό του αποτύπωμα. Λόγω των ιδιοτήτων του το πολυ(γαλακτικό οξύ) χρησιμοποιείται κυρίως σε εφαρμογές όπως στην παραγωγή επενδυτικών υλικών, στις συσκευασίες τροφίμων αλλά και σε τομείς της βιοϊατρικής όπως σε φαρμακευτικά σκευάσματα και χειρουργικά αναλώσιμα.



Εικόνα 1-1 Μορφή κόκκων του PLA.

Ωστόσο το πολυ(γαλακτικό οξύ) παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα σε σύγκριση με άλλα πολυμερή, με αποτέλεσμα το φάσμα εφαρμογών του να περιορίζεται. Αρχικά σαν υλικό είναι αρκετά ψαθυρό και πολλές φορές χρειάζεται τροποποίηση προκειμένου να καλύψει τις εκάστοτε απαιτήσεις χρήσης, ενώ παράλληλα είναι διαπερατό από αέρια κάτι που είναι ανεπιθύμητο στην περίπτωση υλικών συσκευασίας. Επίσης παρά το γεγονός ότι είναι βιοδιασπώμενο και βιοσυμβατό ο ρυθμός υδρόλυσης του εστερικού δεσμού παραμένει αρκετά χαμηλός, ενώ λόγω της υδροφοβικότητάς του συχνά δεν μπορεί να αναπτυχθεί επαρκής συγγένεια με κύτταρα που έρχονται σε επαφή με αυτό, με αποτέλεσμα η χρήση του να αποκλείεται αυτομάτως σε κάποιες περιπτώσεις ιατρικών εφαρμογών(1),(2)



Εικόνα 1-2 Ο κύκλος ζωής του πολυ(γαλακτικού οξέος).

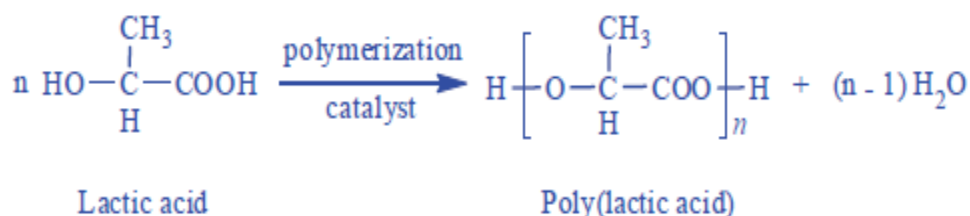
1.1.2 Σύνθεση πολυ(γαλακτικού οξέος)

Οι κύριοι μηχανισμοί σύνθεσης του πολυ(L-γαλακτικό οξέος) είναι η άμεση πολυσυμπύκνωση συμπεριλαμβανομένων της τεχνικής διαλύματος και τήγματος καθώς και ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου (ROP).

I. Πολυσυμπύκνωση διαλύματος

Κατά την διαδικασία σύνθεσης με τεχνική διαλύματος επιλέγεται οργανικός διαλύτης με κριτήριο την δυνατότητα του να διαλύει τόσο το μονομερές όσο και το παραγόμενο

από την αντίδραση πολυμερές. Ο διαλύτης υπόκειται σε αναρροή προκειμένου να αφαιρείται το νερό που σχηματίζεται από την αντίδραση εστεροποίησης του γαλακτικού οξέος και το οποίο μπορεί αντιστρέψει την ισορροπία προκαλώντας υδρόλυση του PLA και μείωση του μοριακού βάρους του. Η διαδικασία αυτή που αναπτύχθηκε από τον Carothers ,μπορεί να επιτύχει μοριακό βάρος μεγαλύτερο των 200,000 g/mol και λόγω της απλοϊκότητας χρησιμοποιείται ευρέως στην βιομηχανική παραγωγή του PLA. Στα μειονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγονται η παρουσία ακαθαρσιών που προέρχονται από τους διαλύτες, οι παράλληλες αντιδράσεις ρακεμοποίησης και trans-εστεροποίησης που μπορούν να λάβουν χώρα κατά την διάρκεια του πολυμερισμού και τέλος η χρήση μεγάλων ποσοτήτων οργανικών διαλυτών που προκαλεί περιβαλλοντική επιβάρυνση .



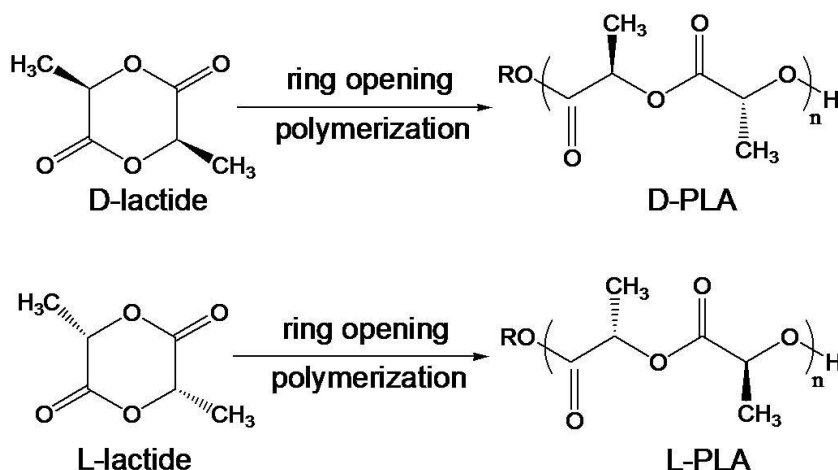
Εικόνα 1-3 Απεικόνιση της αντίδρασης άμεσης πολυσυμπύκνωσης κατά την τεχνική διαλύματος και τήγματος.

II. Πολυσυμπύκνωση τήγματος

Σε αντίθεση με την συμπύκνωση διαλύματος η τεχνική τήγματος μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς χρήση διαλυτών με την προϋπόθεση ότι η θερμοκρασία της αντίδρασης εστεροποίησης είναι μεγαλύτερη της θερμοκρασίας τήξης του παραγόμενου πολυμερούς. Ο πολυμερισμός τήγματος μπορεί να επιτύχει την παραγωγή πολυμερούς μοριακού βάρους, άνω των 100,000 g/mol, σε σχετικά μικρούς χρόνους μειώνοντας το τελικό κόστος παραγωγής. Η βιομηχανικές εφαρμογές της συγκεκριμένης μεθόδου παραγωγής είναι περιορισμένες λόγω της χαμηλής απόδοσης σε μοριακό βάρος καθώς δεν υπάρχει επαρκής απομάκρυνση του νερού και για τον λόγο ότι η αντίδραση είναι θερμοκρασιακά ευαίσθητη οπότε και απαιτείται συνεχής έλεγχος των παραμέτρων της. Προκειμένου να αντιμετωπιστούν οι παραπάνω δυσκολίες και να επιτευχθεί το επιθυμητό μοριακό βάρος επιστρατεύεται συχνά συνδυασμός των μεθόδων σύνθεσης όπως μερική συμπύκνωση με τεχνική τήγματος και μετέπειτα πολυμερισμός στερεάς κατάστασης παρουσία καταλύτη.

III. Πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου

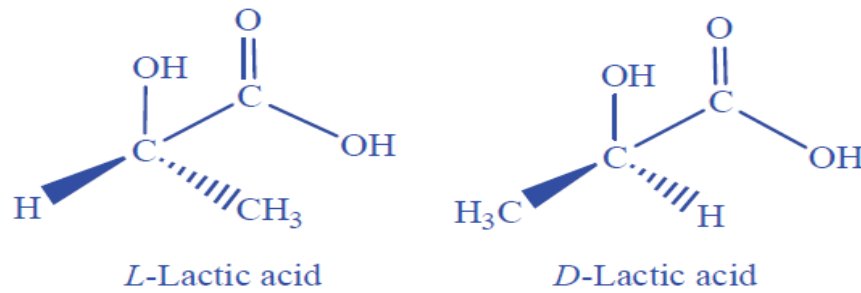
Δεδομένων των μειονεκτημάτων που παρουσιάζουν οι δύο προηγούμενες τεχνικές άμεσου πολυμερισμού, η διαδικασία που ακολουθείται κυρίως για την βιομηχανική σύνθεση του PLA είναι ο πολυμερισμός διάνοιξης δακτυλίου. Η συγκεκριμένη τεχνική αποτελεί την πιο αποτελεσματική μέθοδο για την επίτευξη υψηλών μοριακών βαρών απαιτώντας όμως υψηλή καθαρότητα πρώτης ύλης που προέρχεται από διμερισμό του μονομερούς γαλακτικού οξέος. Το τελικό πολυμερές σχηματίζεται υπό συνθήκες κενού και παρουσία καταλύτη ενώ το είδος της αντίδρασης που πραγματοποιείται εξαρτάται από το είδος του καταλύτη και μπορεί να είναι ιοντικός πολυμερισμός ή πολυμερισμός ελευθέρων ριζών. Με χρήση του κατάλληλου καταλύτη και χρόνου παραμονής εντός του αντιδραστήρα μπορεί να χειραγωγηθεί και η αναλογία των ισομερών L και D του PLA στο τελικό προϊόν.



Εικόνα 1-4 Πορεία αντίδρασης διάνοιξης δακτυλίου μεταξύ των ισομερών μονομερών του γαλακτικού οξέος.

1.1.3 Ιδιότητες

Το PLA έχει μορφή λευκής ή άχρωμης σκόνης, έχει λεία υφή είναι ψαθυρό, ανήκει στα θερμοπλαστικά πολυμερή όπως προαναφέρθηκε και προέρχεται από τον πολυμερισμό των δύο ισομερών μονομερών L και D του γαλακτικού οξέος.



Εικόνα 1-5 Τα δύο ισομερή L και D του γαλακτικού οξέος.

Το PLA μπορεί να είναι είτε άμορφο είτε ημικρυσταλλικό, και αυτό εξαρτάται από τη στερεοχημεία του και τη θερμική του ιστορία. Λόγω του ότι έχει 2 οπτικές διατάξεις για το γαλακτικό οξύ (L-γαλακτικό οξύ, D-γαλακτικό οξύ) και 3 οπτικές διατάξεις για το λακτίδιο (L-λακτίδιο, D-λακτίδιο, μέσο-λακτίδιο), υπάρχει μεγάλη ποικιλία κύριων δομών για το PLA. Από τα δύο αυτά ισομερή του γαλακτικού οξέος μπορούν να προκύψουν 4 διαφορετικά προϊόντα: το πολύ(D-γαλακτικό οξύ) (PDLA), που είναι ένα κρυσταλλικό υλικό με τακτική δομή αλυσίδας, το πολύ(L-γαλακτικό οξύ) (PLLA), το οποίο είναι ημικρυσταλλικό και, παρόμοια με το προηγούμενο, με τακτική δομή αλυσίδας, το πολύ(D,L-γαλακτικό οξύ) (PDLLA), το οποίο είναι άμορφο και τέλος, το μέσο-PLA, που προκύπτει από τον πολυμερισμό του μέσο-λακτιδίου. Τα PDLA, PLLA και PDLLA είναι διαλυτά στους συνήθεις διαλύτες όπως πχ στο χλωροφόρμιο και αποδομούνται με τη συνήθη υδρόλυση του εστερικού δεσμού.

Πίνακας 1-1 Γενικά χαρακτηριστικά των ισομερών του πολυ(γαλακτικού οξέος).

Ιδιότητες	PDLA	PLLA	PDLLA
Διαλυτότητα	Διαλυτά σε βενζένιο, χλωροφόρμιο, ακετονιτρίλιο, τετραυδροφουράνιο αλλά αδιάλυτα σε αιθανόλη, μεθανόλη και αλειφατικούς υδρογονάνθρακες		
Κρυσταλλικότητα	κρυσταλλικό	ημικρυσταλλικό	άμορφο
Θερμοκρασία τήξης T_m (°C)	~180	~180	κυμαινόμενο
Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης T_g (°C)	50-60	55-60	κυμαινόμενο
Θερμοκρασία έναρξης θερμικής αποδόμησης T_{on} (°C)	~200	~200	185-200
Επιμήκυνση στην θραύση (%)	20-30	20-30	κυμαινόμενη
Χρόνος ημιζωής στους 37° C	4-6 μήνες	4-6 μήνες	2-3 μήνες

Θερμικές ιδιότητες: Ο βαθμός κρυσταλλικότητας που χαρακτηρίζει το PLA εξαρτάται από τη στερεοχημεία του και τη θερμική ιστορία του. Οι θερμικές του ιδιότητες

μπορούν να επηρεαστούν από διάφορες δομικές παραμέτρους όπως το μοριακό βάρος και τη σύστασή του (περιεχόμενο σε στερεοϊσομερή). Έχει αποδειχθεί ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του PLA αυξάνει, αυξανόμενου του μοριακού βάρους, μέχρι που φτάνει μια σταθερή τιμή. Επίσης, αυξανόμενου του ποσοστού στο πολυμερές του L-στερεοϊσομερούς, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αυξάνει επίσης.

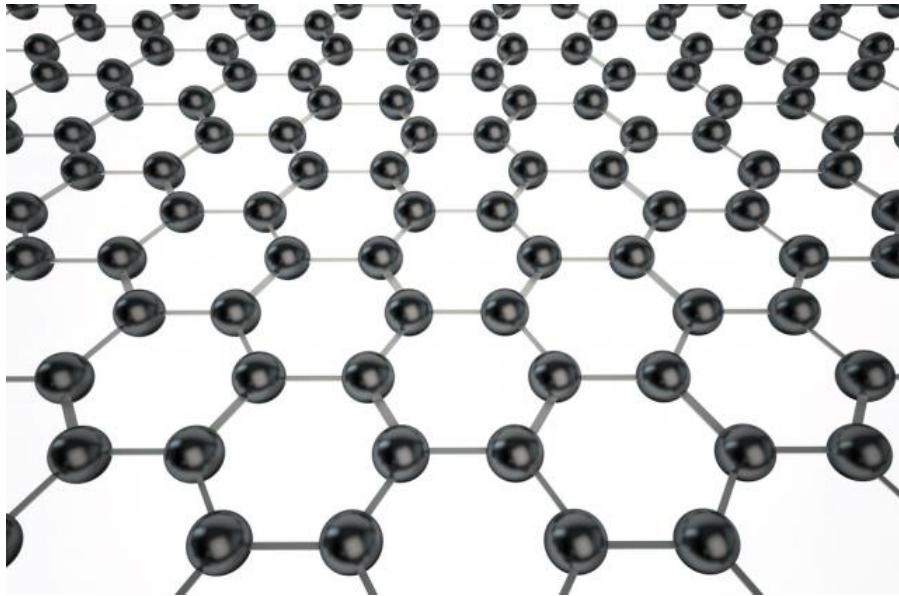
Μηχανικές ιδιότητες: Το PLA έχει καλές μηχανικές ιδιότητες (ιδιαίτερα μέτρο ελαστικότητας κατά Young και αντοχή σε εφελκυσμό) σε σχέση με τα παραδοσιακά πολυμερή όπως το πολυπροπυλένιο, το πολυστυρένιο και το πολυαιθυλένιο, ωστόσο ιδιότητες όπως η αντοχή στην κρούση και η επιμήκυνση στη θραύση είναι χαμηλότερες από αυτές του πολυπροπυλενίου, του πολυαιθυλενίου και των πολυαμιδίων. Έτσι, η χαμηλή σκληρότητά του, το καθιστά ακατάλληλο για εφαρμογές που απαιτούν καταπόνηση σε υψηλές τάσεις, γεγονός που οδήγησε σε ολοένα και μεγαλύτερης έντασης έρευνα για την εύρεση τεχνικών αύξησης της σκληρότητας του PLA τα τελευταία χρόνια. Συγκεκριμένα, το ημικρυσταλλικό PLA έχει αντοχή σε εφελκυσμό περίπου 50-70 MPa, μέτρο ελαστικότητας 3000-4000 MPa, επιμήκυνση στη θραύση 2-10% και αντοχή σε κάμψη στα 100 MPa (10). Γενικά, το ημικρυσταλλικό PLA προτιμάται σε σχέση με το άμορφο όταν είναι επιθυμητές καλύτερες μηχανικές ιδιότητες.

1.2 Γραφένιο και οξείδιο του γραφενίου

1.2.1 Γραφένιο

Εισαγωγή

Το γραφένιο ανακαλύφθηκε από τους Geim και Novoselov, όταν στα πλαίσια πειραμάτων παρατήρησαν ότι κατά την λείανση του γραφίτη με χρήση κολλητικής ταινίας, σχηματίζονταν λεπτά στρώματα γραφίτη στην επιφάνεια της. Η έρευνα που ακολούθησε για αυτό το νέο και εξωτικό υλικό απεκάλυψε τις εξαιρετικές ιδιότητες και το μεγάλο φάσμα πιθανών εφαρμογών του όπως στην ιατρική, στα ηλεκτρονικά συστήματα, στα σύνθετα υλικά, στην κατασκευή ανιχνευτών κα.



Εικόνα 1-6 Απόδοση της μονοστρωματικής δομής του γραφενίου.

Ειδικότερα το γραφένιο χαρακτηρίζεται από πολύ μεγάλη θεωρητική ειδική επιφάνεια της τάξεως των 2630 m²/g, μέτρο ελαστικότητας που αντιστοιχεί σε 1 TPa και θερμική αγωγιμότητα ίση με 5000 Wm⁻¹K⁻¹, παράλληλα παρουσιάζει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και διαπερατότητα στο φως. Η δομή του αποτελείται από ένα μεμονωμένο επίπεδο γραφίτη όπου εξαγωνικοί δακτυλίοι άνθρακα συνδέονται μεταξύ τους με σ ομοιοπολικούς δεσμούς στο επίπεδο των δύο διαστάσεων προσομοιάζοντας την μορφολογία κυψέλης.

Σύνθεση γραφενίου

Οι μέθοδοι σύνθεσης του γραφενίου μπορούν να διαχωριστούν σε δύο βασικές κατηγορίες: τις μεθόδους υποβοηθούμενης ανάπτυξης του γραφενίου και της μεθόδους παρένθεσης και αποφολίδωσης του γραφίτη. Στην πρώτη περίπτωση το στρώμα του γραφενίου σχηματίζεται και αναπτύσσεται πάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα, ενώ στην δεύτερη απομονώνεται από την κρυσταλλική δομή του γραφίτη με κατάλληλες μεθόδους. Οι πρώτες προσπάθειες απομόνωσης ενός μονοστρωματικού φύλλου χρονολογούνται το 1960 όπου με την χρήση μικρομηχανικής αποφολίδωσης έγινε δυνατή η λήψη πολυστρωματικού γραφενίου πάχους 15 περίπου στρωμάτων από τον Fernandez-Moran. Μέσα στην επόμενη δεκαετία και με την εμφάνιση άλλων ολιγοστρωματικών υλικών παράλληλα με το γραφένιο δόθηκε ώθηση στην ανάπτυξη των τεχνικών υποβοηθούμενης ανάπτυξης και της αποφολίδωσης.(3),(4)

Στις κυριότερες σύγχρονες μεθόδους παρένθεσης και αποφολίδωσης για την σύνθεση γραφενίου ανήκουν οι παρακάτω:

I. Μικρομηχανική τεχνική <<της κολλητικής ταινίας>>

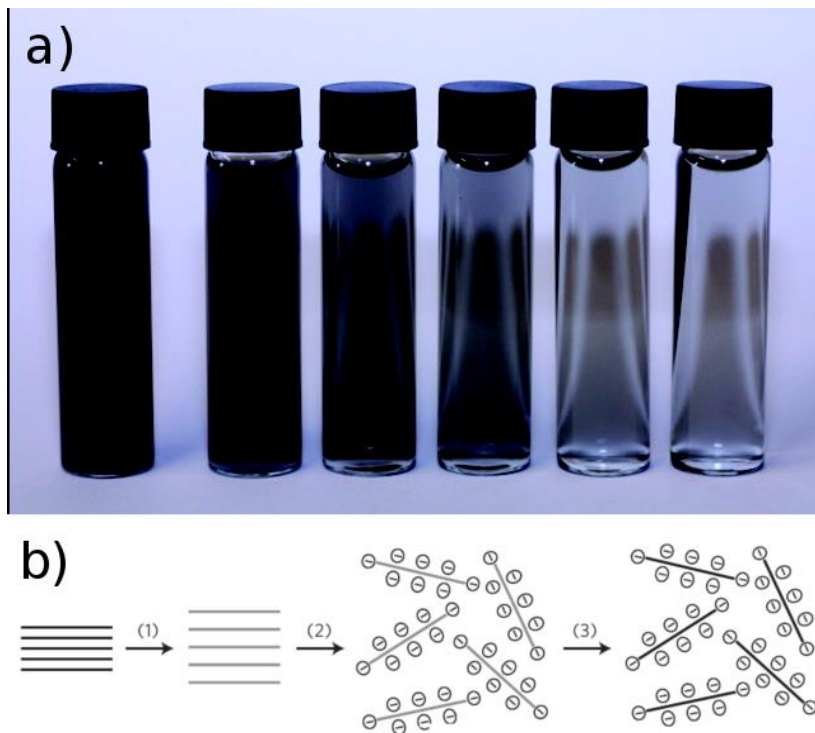
Κατά την μηχανική τεχνική αποφολίδωσης η προετοιμασία του γραφενίου γίνεται μέσω της επαναλαμβανόμενης αποκόλλησης κολλητικής ταινίας από την επιφάνεια του γραφίτη. Το αποτέλεσμα της παραπάνω διαδικασίας είναι ο σχηματισμός πολυστρωματικών φύλλων γραφίτη στην επιφάνεια της ταινίας. Με την επανάληψη της ίδιας διαδικασίας στα στρώματα της ταινίας επιτυγχάνεται περαιτέρω μείωση των στρωμάτων. Μετέπειτα η ταινία μεταφέρεται σε ειδικό υπόστρωμα όπου και γίνεται έκπλυση της κόλλας με ειδικό διαλύτη προς απομόνωση του γραφενίου. Η συγκεκριμένη μέθοδος παρά την απλοϊκότητα που την διακρίνει μπορεί να αποδώσει νιφάδες γραφενίου υψηλής ποιότητας ,ωστόσο χαρακτηρίζεται από πολύ μικρό βαθμό απόδοσης και έλλειψη ελέγχου των συνθηκών διεξαγωγής.

II. Αποφολίδωση υγρής διασπορά γραφίτη

Η μέθοδος συμπεριλαμβάνει την διασπορά ποσότητας γραφίτη σε κατάλληλο μέσο και ο διαχωρισμός των στρωμάτων γίνεται είτε με εφαρμογή υπερήχων για χρονικό διάστημα άνω των 100 ωρών ή με την εφαρμογή υψηλής τάσης. Το γραφένιο που παραλαμβάνεται είναι αντίστοιχης ποιότητας με αυτό της μικρομηχανικής μεθόδου και σε μεγαλύτερες ποσότητες. Η συγκεκριμένη μέθοδος υστερεί μόνο στο γεγονός πως τα παραγμένα φύλλα γραφένιο είναι πολύ μικρού μεγέθους με αποτέλεσμα να μην είναι εύκολα διαχειρίσιμα

III. Αποφολίδωση του οξειδίου του γραφίτη

Η παραπάνω τεχνική βασίζεται στην αποφολίδωση του οξειδωμένου γραφίτη ο οποίος περιγράφεται παρακάτω και βασίζεται στην αυξημένη υδροφιλικότητα που παρουσιάζει το συγκεκριμένο υλικό λόγω της παρουσίας των οξειδωτικών ομάδων σε σχέση με τον φυσικό γραφίτη. Έπειτα από την διασπορά σε υδατικό μέσο ακολουθεί έκθεση σε υπερήχους προκειμένου να διαχωριστούν τα γραφιτικά στρώματα.



Εικόνα 1-7 a) Επίδρασης της διασποράς και της έκθεσης σε υπερήχους διαφορετικών συχνοτήτων. b) Πορεία της μεθόδου αποφολίδωσης του οξειδίου του γραφίτη.

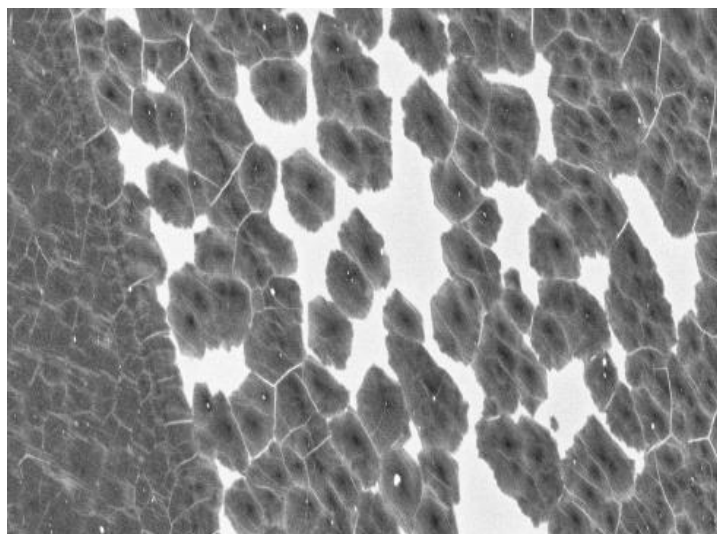
Ακολουθεί αναγωγή των οξειδωμένων φύλλων είτε μέσω της χημικής οδού είτε με εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών προκειμένου οι οξειδωτικές ομάδες να εγκαταλείψουν την επιφάνεια των γραφιτικών φύλλων και αυτά να αποκτήσουν την δομή του γραφενίου. Το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου είναι πολύ κατώτερης ποιότητας από το καθαρό γραφένιο, ωστόσο η διαδικασία προσφέρεται για την μαζική παραγωγή γραφενίου.

Παρακάτω ακολουθούν οι κυριότερες μέθοδοι υποβοηθούμενης ανάπτυξης γραφενίου

1. Επιταξιακή ανάπτυξη

Κατά την επιταξιακή ανάπτυξη το γραφένιο συντίθεται μέσω εναλλασσόμενης ψύξης και θέρμανσης σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου ενός κρυστάλλου καρβιδίου του πυριτίου (SiC). Κατά την διαδικασία των κύκλων ψύξης και θέρμανσης στην κατάλληλη επιφάνεια 4H-SiC(0001) του κρυστάλλου (5) η αποχώρηση των ατόμων του πυριτίου ωθεί στον σχηματισμό ολιγοστρωματικού γραφενίου. Τα αποτελέσματα της διαδικασίας είναι άμεσα εξαρτώμενο από τις παραμέτρους της θερμοκρασίας του ρυθμού ψύξης και θέρμανσης καθώς και τις πιέσεις. Συγκεκριμένα για υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες είναι δυνατή η ανάπτυξη νανოსωλήνων άνθρακα στη θέση του γραφενίου. Ο σχηματισμός του γραφενίου ξεκινάει ταυτόχρονα σε διαφορετικές

περιοχές του κρυστάλλου και οι νησίδες αυτές αναπτύσσονται παράλληλα όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα.

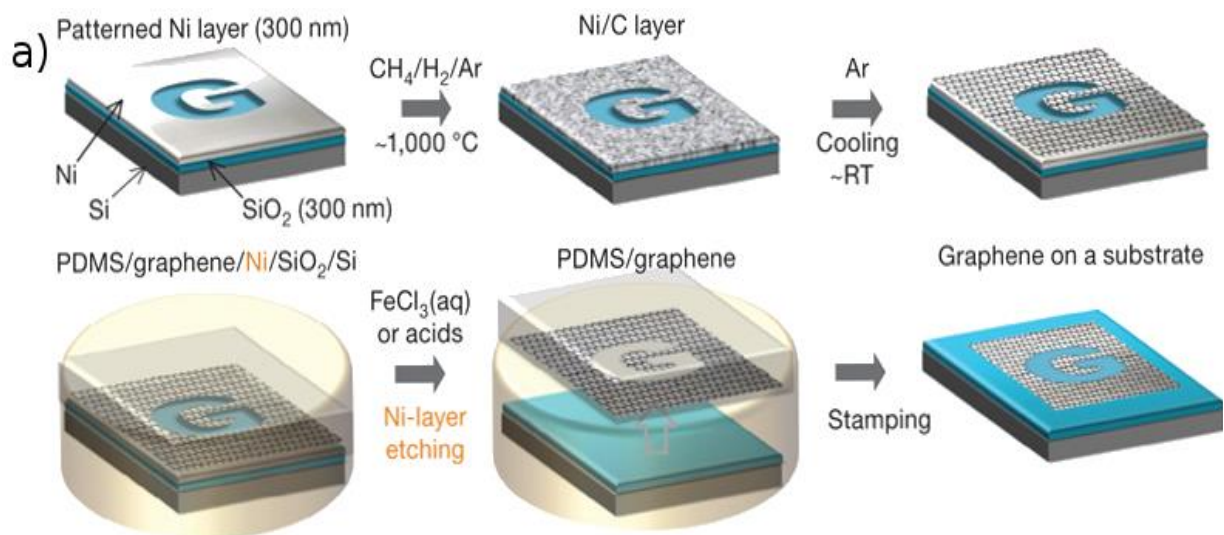


Εικόνα 1-8 Επιταξιακή ανάπτυξη γραφενίου στην επιφάνεια κρυστάλλου SiC.

Λόγω της πορείας σχηματισμού που ακολουθείται, το γραφένιο που παραλαμβάνεται στο τέλος της διαδικασίας δεν είναι τελείως ομογενές λόγω ατελειών και ασυνέχειας στην δομή του, ενώ η ποιότητα του είναι συνήθως υποδιαίστερη του γραφενίου που προέρχεται από μικρομηχανική αποφολίδωση. Η μέθοδος της επιταξιακής ανάπτυξης είναι ικανή να παράγει κρυστάλλους γραφενίου μεγάλου μεγέθους αναλόγως της επιφάνειας του κρυστάλλου SiC που επιστρατεύτηκε όμως δεν μπορεί να αποδώσει μαζικές ποσότητες γραφενίου.

I. Χημική απόθεση ατμών (CVD)

Κατά την απόθεση ατμών ένα υπόστρωμα εκτίθεται σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσία αερίων. Η αποδόμηση των αερίων στην επιφάνεια του υποστρώματος οδηγεί στον σχηματισμό ενός λεπτού φιλμ με την παράλληλη απομάκρυνση των αέριων παραπροϊόντων. Για την σύνθεση γραφενίου χρησιμοποιείται υπόστρωμα νικελίου το οποίο εκτίθεται σε θερμοκρασία 1000°C παρουσία υδρογόνου και μεθανίου. Με το πέρας της αποδόμησης του μεθανίου και την ψύξη του υποστρώματος σε αδρανή ατμόσφαιρα, στην επιφάνεια του Ni σχηματίζονται φύλλα γραφενίου. Το γραφένιο αποκολλάται από το νικέλιο με χρήση οξέων και τοποθετείται σε επιφάνεια πολυμερικής μήτρας από όπου μπορεί να μεταφερθεί προς την τελική επιφάνεια για την οποία προορίζεται η εφαρμογή του.



Εικόνα 1-9 Απόδοση του σχηματισμού του γραφενίου σε επιφάνεια Ni και τοποθέτησης του σε μήτρα PDMS.

1.2.2 Διογκωμένος γραφίτης (EG)

Ο διογκωμένος γραφίτης αποτέλεσε τα προηγούμενα χρόνια αντικείμενο μελέτης ως προς ικανότητα του να χρησιμοποιηθεί σαν μέσο ενίσχυσης σύνθετων συστημάτων. Λόγω της ιδιαίτερης μορφολογίας που επιτυγχάνεται μέσω της διόγκωσης τα γραφίτικα επίπεδα του έχουν την δυνατότητα να περικλείουν στο ενδιάμεσο τους άλλα μόρια και κυρίως πολυμερή με ευθύγραμμη δομή προσδίδοντας ενισχυμένες ιδιότητες στην μήτρα που ενσωματώθηκαν.

Σύνθεση

Ο διογκωμένος γραφίτης αποτελεί πρόδρομο του γραφενίου το οποίο σχηματίζεται κατά την διαδικασία της αποφολίδωσης με θερμική αναγωγή χωρίς όμως να έχει προηγηθεί χρήση υπερήχων. Αρχικά εντός συνήθως υδατικής διασποράς επιδιώκεται η παρένθεση των οξειδωτικών μέσων μεταξύ των γραφίτικών στρωμάτων όπου και προξενείται μία αρχική διαστολή λόγω της αύξησης των διαστρωματικών αποστάσεων. Κατά το δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται η οξείδωση οπότε και δραστικές ομάδες οξυγόνου καταλαμβάνουν την επιφάνεια των γραφίτικών φυλλιδίων, αυξάνοντας περαιτέρω τις αποστάσεις μεταξύ των επιπέδων. Στο τελικό στάδιο γίνεται η τελική διόγκωση του υλικού, όπου συνήθως μέσω μίας πολύ απότομης αύξησης της θερμοκρασίας προκαλείται εξάτμιση του νερού και των λοιπών ενώσεων που έχουν εγκλωβιστεί μεταξύ των γραφίτικών στρωμάτων καθώς και των δραστικών ομάδων που πιθανώς έχουν δημιουργηθεί στην επιφάνεια των φυλλιδίων του με αποτέλεσμα την απότομη διαστολή του. Το τελικό αποτέλεσμα είναι ένα πορώδες υλικό που διατηρεί τις ιδιότητες του γραφίτη και χαρακτηρίζεται

από μεγάλη ειδική επιφάνεια και μικρή πυκνότητα. Ωστόσο ο διογκωμένος γραφίτης υστερεί σε σχέση με άλλα ενυσχίτικα μέσα γραφίτικης βάσης καθώς διατηρεί την πολυστρωματική μορφολογία, ενώ αδυνατεί να αλληλεπιδράσει επαρκώς με την μήτρα στην οποία ενσωματώνεται.

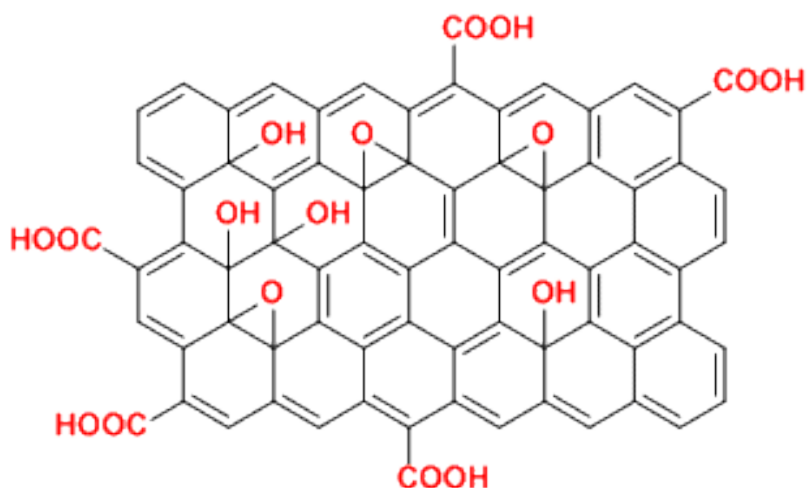


Εικόνα 1-10 Μορφή διογκωμένου γραφίτη.

1.2.3 Οξείδιο του γραφενίου (GO)

Το οξείδιο του γραφενίου αποτελεί ένα από τα πολλά παράγωγα του γραφενίου και προκύπτει σαν ενδιάμεσο προϊόν κατά την σύνθεση γραφενίου μέσω της διαδικασίας οξείδωσης και αποφολίδωσης του φυσικού γραφίτη με χρήση υπερήχων. Το GO αποτέλεσε αρχικά αντικείμενο ενδιαφέροντος λόγω των χαρακτηριστικών του που ήταν σε θέση να επηρεάσουν την τελική μορφή και ποιότητα του παραγόμενου γραφενίου από την διαδικασία αποφολίδωσης. Τα τελευταία χρόνια όμως έχει αναδειχθεί πως το GO δεδομένων των ιδιοτήτων του αλλά και της τροποποίησης που μπορεί να υποστεί, δύναται να αξιοποιηθεί σε ένα ευρύτατο φάσμα εφαρμογών όπως στην βιοϊατρική, στην φαρμακευτική, στην διαχείριση και αποθήκευση ενέργειας καθώς και στην τεχνολογία ανιχνευτών με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Η ιδανική δομή του οξειδίου του γραφενίου αποτελείται από ένα μονοστρωματικό φύλλο γραφίτη στο οποίο το επίπεδο έχουν ενσωματωθεί δραστικές χημικές ομάδες οξυγόνου ως αποτέλεσμα της διαδικασίας οξείδωσης. Οι ομάδες που παρουσιάζονται στην επιφάνεια και τις ακμές των φύλλων μπορεί να είναι εποξειδικές, καρβοξυλικές υδροξυλικές και καρβονυλικές και μετατρέπουν τον υβριδισμό των ανθράκων του δικτύου στον οποίο είναι συνδεδεμένοι από sp^2 σε sp^3 μεταβάλλοντας την μορφολογία και τις ιδιότητες του.



Εικόνα 1-11 Απεικόνιση της δομής του οξειδίου του γραφενίου.

1.2.4 Σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου

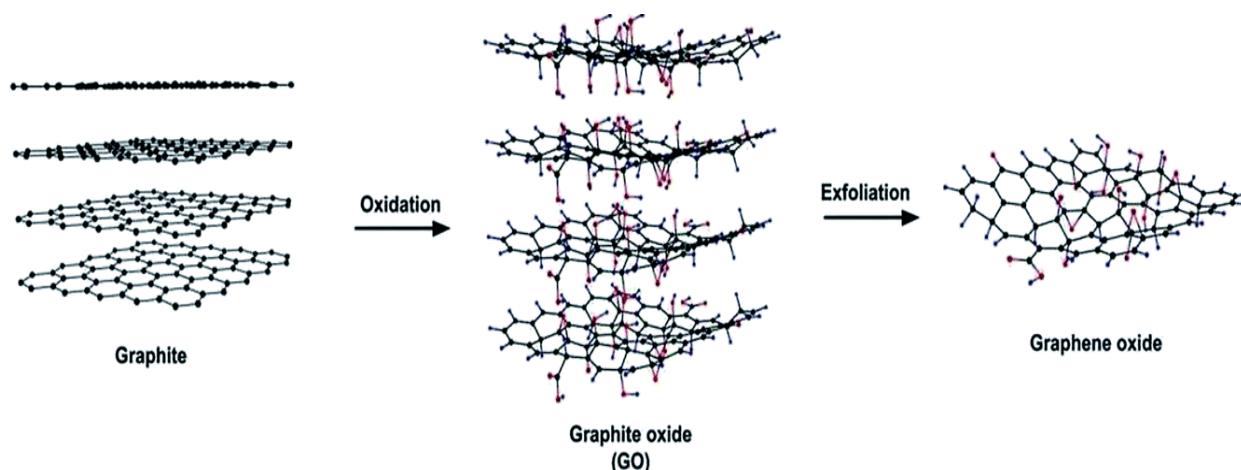
Η σύνθεση του οξειδίου του γραφενίου μπορεί να πραγματοποιηθεί με μία από τις τρεις μεθόδους των Brodie, Staudenmaier και Hummers ή κάποια τροποποιημένη μορφή αυτών. Οι διαδικασίες αυτές είναι παρεμφερείς καθώς βασίζονται στην οξείδωση σωματιδίων πολύ μικρού μεγέθους φυσικού γραφίτη εντός υγρής διασποράς και διαφέρουν μόνο ως προς την επιλογή των οξειδωτικών μέσων και το μέτρο οξείδωσης που επιτυγχάνουν(6). Οι μέθοδοι των Brodie και Staudenmaier εμπεριέχουν την χρήση οξειδωτικών όπως υπερχλωρικό κάλιο (KClO_3) και νιτρικού οξέος (HNO_3) ενώ στην μέθοδο Hummers χρησιμοποιείται υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO_4), νιτρικό νάτριο (NaNO_3) και θειικό οξύ (H_2SO_4)(7). Παράλληλα έχουν προταθεί και άλλες χημικές διαδρομές για την σύνθεση του GO όπως η ηλεκτροχημική οξείδωση ή χρήση φωσφορικού οξέος ως οξειδωτικό όμως η μέθοδο Hummer παραμένει η επικρατέστερη καθώς συνδυάζει καλό βαθμό απόδοσης και σχετική απλοϊκότητα συγκρινόμενη με τις υπόλοιπες μεθόδους.

Η διαδικασία οξείδωσης και αποφολίδωσης συνίσταται σε τρία στάδια (7):

- I. Αρχικά εντός συνήθως υδατικής διασποράς πραγματοποιείται παρένθεση των οξειδωτικών ειδών μεταξύ των φυλλιδίων του γραφίτη προκαλώντας μικρή αύξηση των διαστρωματικών αποστάσεων και αυξάνοντας την επιφάνεια πάνω στην οποία θα λάβει μέρος η αντίδραση της οξείδωσης.
- II. Κατά το δεύτερο στάδιο η πραγματοποίηση και ολοκλήρωση της αντίδρασης έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση δραστικών οξυγονούχων ομάδων μεταξύ των φυλλιδίων του γραφίτη, οι οποίες προκαλούν περαιτέρω αύξηση της

διαστρωματικής απόστασης εξασθενώντας το μέτρο των δυνάμεων που συγκροτούν τα γραφίτικά επίπεδα μεταξύ τους.

- III. Στο τελικό στάδιο της αποφολίδωσης η διασπορά του οξειδωμένου γραφίτη εκτίθεται σε υπερήχους όπου λόγω των δονήσεων και της θερμοκρασίας που αναπτύσσεται πραγματοποιείται ο τελικός διαχωρισμός και η απομάκρυνση των φύλλων.



Εικόνα 1-12 Σύνθεση οξειδίου του γραφενίου μέσω οξείδωσης και αποφολίδωσης.

Με το τέλος της διαδικασίας λόγω των ριζών, των δραστικών ομάδων αλλά και των ατελειών που έχουν προκύψει λόγω της οξείδωσης τα φυλλίδια παύουν να διατηρούν την επίπεδη δομή τους και αποκτούν μία πιο τσαλακωμένη διαμόρφωση. Το τελικό προϊόν παραλαμβάνεται με απομάκρυνση του μέσου διασποράς έπειτα από επαναλαμβανόμενες εκπλύσεις, φυγοκέντριση και ξήρανση. Το οξείδιο του γραφενίου που προκύπτει από την παραπάνω διαδικασία χαρακτηρίζεται από μία πληθώρα χημικών τύπων όπως $C_8O_{3.5-4.3}H_{2.5-2.9}$, $C_8O_{3.78-5.05}H_{2.9-4.4}$, $C_8O_{2.54}H_{3.91}$ και $C_8O_{4.61}H_{6.70}$ οι οποίοι εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά του φυσικού γραφίτη που χρησιμοποιήθηκε και τις συνθήκες υπό τις οποίες διεξήχθη η αντίδραση.

1.2.5 Ιδιότητες οξειδίου του γραφενίου

Οι τελικές ιδιότητες του GO προκύπτουν ως αποτέλεσμα των οξειδωτικών ομάδων στην επιφάνεια του και καθώς και της ιδιαίτερης διαμόρφωση που αποκτά από την παρουσία των εν λόγω ομάδων. Οι περισσότερες παράμετροι που χαρακτηρίζουν το υλικό αποτελούν συνάρτηση του μέτρου οξείδωσης που έχει επιτευχθεί και των συνθηκών της αντίδρασης και συνεπώς δεν είναι δυνατό να προσδιοριστούν πλήρως λόγω απουσίας σαφούς δομής, είναι όμως δυνατόν να χειραγωγηθούν με τέτοιο τρόπο ώστε να προκύψουν φυλλίδια με τις επιθυμητές ιδιότητες.

Το GO παρουσιάζει χαρακτηριστικά τα οποία εν μέρει διαφέρουν από τα αντίστοιχα του καθαρού γραφενίου. Αρχικά το οξείδιο του γραφενίου μπορεί να αποτελέσει είτε ημιαγωγό είτε μονωτή αναλόγως του μέτρου οξειδωσης καθώς οι επιπλέον δεσμοί που δημιουργούνται διαταράσσουν το επίπεδο των sp^2 υβριδισμένων ανθράκων μεταβάλλοντας τελικώς την δυνατότητα ηλεκτρικής αγωγής. Ανάλογη του μέτρου οξειδωσης είναι και η οπτική διαπερατότητα του υλικού η οποία είναι δυνατό να ελεγχθεί από το πλήθος των χημικών ειδών που εμφανίζονται στην επιφάνεια του όσο και από τον αριθμό στρωμάτων που το αποτελούν. Επιπλέον το GO παρουσιάζει χαμηλότερη θερμική αγωγιμότητα και σταθερότητα από το καθαρό γραφένιο και σε αντίθεση με αυτό είναι χημικά ενεργό (8). Επίσης το οξείδιο του γραφενίου χαρακτηρίζεται ως μετασταθές υλικό καθώς έχει καταγραφεί πως το περιεχόμενο του σε οξυγόνο παρουσιάζει σταδιακή μείωση με την πάροδο του χρόνου η οποία μπορεί να διαρκέσει έως και ένα μήνα (7). Από μετρήσεις αντοχής σε εφελκυσμό που πραγματοποιήθηκαν σε φιλμ GO φάνηκε πως αν και επιδεικνύει χαμηλότερη αντοχή από το καθαρό γραφένιο παραμένει σε πολύ υψηλές τιμές προσεγγίζοντας τα 32 GPa. Μια από τις σημαντικότερες διαφορές που εντοπίζεται μεταξύ του οξειδίου του γραφενίου και του γραφενίου είναι ο υδρόφιλος χαρακτήρας του πρώτου.

Η ανάπτυξη υδροφιλικότητας λόγω της παρουσίας των πολικών ομάδων οξυγόνου το καθιστά ευδιάλυτο σε κοινούς διαλύτες αλλά και βιοσυμβατό. Ως αποτέλεσμα της ανομοιομορφίας και των δομικών ατελειών που δημιουργούνται κατά την αποφολίδωση το GO παρουσιάζει υψηλές τιμές ειδικής επιφάνειας. γεγονός που ευνοεί τις διαμοριακές και μη αλληλεπιδράσεις καθώς και την δυνατότητα πρόσδεσης σε υπόστρωμα. Επιπλέον τα σωματίδια του οξειδίου του γραφενίου παρουσιάζουν ικανοποιητική αντιβακτηριακή δράση καθώς και υψηλή ικανότητα εγκλεισμού φορτίου φαρμακευτικών ουσιών προς αποδέσμευση. Τέλος με την διαδικασία επιφανειακής τροποποίησης στα φυλλίδια του GO μπορούν να προκύψει μία πληθώρα χαρακτηριστικών ομάδων αζώτου, θείου μετάλλων ή άλλων ενώσεων έτσι ώστε να πληρούνται οι προϋποθέσεις της κάθε εξειδικευμένης εφαρμογής.

1.3 Νανοσύνθετα οξειδίου του γραφενίου και πολυ(γαλακτικού οξέος)

Το PLA όπως προαναφέρθηκε ως βιοαποικοδομήσιμο και βιοσυμβατό πολυμερές αποτελεί ολοένα και περισσότερο αντικείμενο ενδιαφέροντος. Παράλληλα όμως τα χαρακτηριστικά που επιδεικνύει όπως ο μικρός ρυθμός κρυστάλλωσης και αποδόμησης καθώς και οι σχετικά μικρές μηχανικές αντοχές του καθιστούν την χρήση του περιορισμένη. Για τους λόγους αυτούς επιστρατεύεται η ενσωμάτωση πρόσθετων ή νανοσωματιδίων ως ενισχυτικά μέσα στην μάζα του πολυμερούς με σκοπό την βελτίωση των ιδιοτήτων του. Οι τελικές θερμικές, χημικές και μηχανικές ιδιότητες του

σύνθετου υλικού προκύπτουν από την μικροδομή του. Οι κυριότεροι παράγοντες που συντελούν στην μορφολογία της μικροδομής είναι ο λόγος ειδικής επιφάνειας προς τον όγκο του νανοσωματιδίου, οι αλληλεπιδράσεις που εμφανίζονται μεταξύ αυτού και της πολυμερικής μήτρας και τέλος ο βαθμός διασποράς που επιτυγχάνεται.

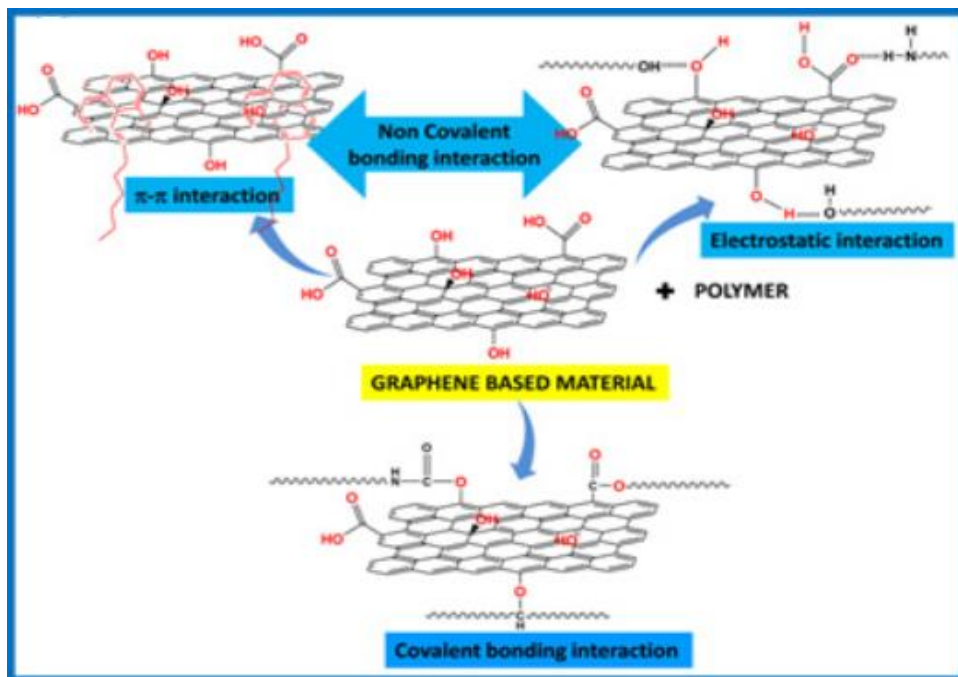
Το οξείδιο του γραφενίου έχει μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό ως πιθανό ενισχυτικό μέσο λόγω της ιδιαίτερης μονοστρωματικής/ολιγοστρωματικής δομής του και της συμβατότητας που παρουσιάζει με τα πολυμερικά υλικά. Στην περίπτωση του GO η επίδραση της ενσωμάτωσης συνδέεται άμεσα με τις επικρατούσες συνθήκες κατά την σύνθεση του καθώς και της διαδικασίας που ακολουθείται για την ανάμιξη και την εισαγωγή του στο πολυμερές.

1.3.1 Μέθοδοι ενσωμάτωσης μέσω ενίσχυσης γραφιτικής δομής σε πολυμερική μήτρα PLA

Οι μέθοδοι εισαγωγής και διασποράς ποικίλουν και μπορούν να διαχωριστούν σε δύο βασικές κατηγορίες ανάλογα με το είδος της χημικής αλληλεπίδρασης που λαμβάνει χώρα κατά την διασπορά.

1. Μέθοδοι διασποράς παρουσία ομοιοπολικών δεσμών

Η πρώτη περίπτωση χαρακτηρίζεται από την δημιουργία ενδομοριακών χημικών δεσμών μεταξύ σωματιδίων και πολυμερούς. Στην επιφάνεια του GO και μεταξύ των φύλλων του υπάρχει μία πληθώρα δραστικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο. Η παρουσία των συγκεκριμένων ομάδων καθιστά δυνατή την πρόσδεση των νανοσωματιδίων στην επιφάνεια του πολυμερούς και το αντίστροφο. Εντός διαλύματος πραγματοποιείται αντίδραση εστεροποίησης των υδρόξυ-, καρβόξυ- και επόξυ ομάδων του GO με τις αντίστοιχες δραστικές ομάδες που υπάρχουν στο πολυμερές επιτυγχάνοντας την μεταξύ τους πρόσδεση. Η συγκεκριμένη τεχνική μπορεί να απαιτεί προεργασία ενεργοποίησης των μορίων του πολυμερούς προκειμένου να προκύψουν οι απαραίτητες δραστικές ομάδες. Σημαντική επίδραση στις τελικές ιδιότητες των τελικών συνθέτων έχει η πυκνότητα των δεσμών που έχουν δημιουργηθεί μεταξύ των δύο φάσεων του υλικού. Η συγκεκριμένη τεχνική παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα με τις υπόλοιπες μεθόδους ανάμιξης και ενσωμάτωσης ως προς την ποιότητα των τελικών προϊόντων, αλλά ταυτόχρονα απαιτεί μεγάλο βαθμό εξειδίκευσης, δεν ενδείκνυται για την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων.



Εικόνα 1-13 Μορφές αλληλεπίδρασης πολυμερικής μήτρας και GO.

II. Μέθοδοι διασποράς απουσία ομοιοπολικών δεσμών.

Στον αντίποδα υπάρχουν τεχνικές στις οποίες η αλληλεπίδραση ενισχυτικού μέσου και μήτρας συνοψίζεται στην ύπαρξη διαμοριακών δεσμών. Τέτοιες τεχνικές είναι του *in situ* πολυμερισμού, της ανάμιξης διαλύματος και ανάμιξης τήγματος.

Στον *in situ* πολυμερισμό η εισαγωγή των νανοσωματιδίων λαμβάνει χώρα πριν την αντίδραση πολυμερισμού. Ως αποτέλεσμα τα μονομερή μπορούν να παρεμβληθούν μεταξύ των σωματιδίων του γραφενίου αυξάνοντας περαιτέρω τις διαστρωματικές αποστάσεις μεταξύ των φυλλιδίων με το πέρασμα της αντίδρασης πολυμερισμού οδηγώντας σε μικρότερο μέγεθος σωματιδίων και καλύτερη διασπορά.

Η τεχνική διαλύματος περιλαμβάνει την ανάμειξη κολλοειδής διασποράς του οξειδίου του γραφενίου με το πολυμερές ή διάλυμα αυτού και λήψη του τελικού συνθέτου έπειτα από κατακρήμνιση. Εναλλακτικά το τελικό προϊόν μπορεί να προκύψει από έγχυση του διαλύματος σε εκμαγείο και απομάκρυνση του διαλύτη.

Τέλος, στην τεχνική τήγματος τα υλικά προ αναμιγνύονται ενώ βρίσκονται σε μορφή ξηρής σκόνης και προστίθενται σε συσκευή ανάμιξης σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και υψηλών διατμητικών τάσεων. Λόγω των συνθηκών που επικρατούν κατά την διάρκεια της ανάμιξης είναι εφικτό το οξύ του γραφενίου να υποστεί περαιτέρω αποφολίδωση, ταυτόχρονα όμως είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί μερική αναγωγή του υλικού λόγω της μικρής θερμικής σταθερότητας του (9),(10). Από τις παραπάνω τεχνικές η ανάμειξη τήγματος είναι πιο συμβατή με τις διεργασίες παραγωγής που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία και παρουσιάζει το χαμηλότερο

κόστος, σε αντίθεση με τις υπόλοιπες η συγκεκριμένη τεχνική προϋποθέτει προεπεξεργασία των πρώτων υλών όπως χρήση υπερήχων και κονιοποίηση προκειμένου να επιτευχθεί ικανοποιητικός βαθμός διασποράς.

1.3.2 Ιδιότητες νανοσυνθέτων οξειδίου του γραφενίου και πολυ(γαλακτικού οξέος)

I. Κρυσταλλικότητα και μορφολογία νανοσυνθέτων

Τα αποφολιδωμένα πληρωτικά υλικά γραφιτικής βάσης εμφανίζουν καλή συμβατότητα και μέτρο διασποράς με τα πολυμερή, και έπειτα από την ενσωμάτωση εμφανίζονται με περισσότερο σαν φυλλίδια παρά σαν σωματίδια αναλόγως τις αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται. Η διαδικασία από την οποία παράγεται το σύνθετο επηρεάζει και αυτή την μορφολογία καθώς από τεχνικές διαλύματος ή πολυμερισμού παρουσία των σωματιδίων προκύπτουν δομές αποφολιδωμένων σωματιδίων τυχαίου προσανατολισμού, ενώ η διαδικασία ανάμειξης τήγματος ευνοεί την εμφάνιση προσανατολισμού αλλά και την στοίβαξη των σωματιδίων. Για τα ημικρυσταλλικά πολυμερή, η ενσωμάτωση νανοσωματιδίων πλήρωσης μπορεί να οδηγήσει σε μεταβολή του βαθμού κρυσταλλικότητας, του μεγέθους των κρυσταλλιτών και της δομής των σφαιρουλιτών. Παράλληλα μπορεί να προκαλέσει κρυστάλλωση πολυμερών που υπό κανονικές συνθήκες χαρακτηρίζονται ως άμορφα. Αναλόγως των χαρακτηριστικών του πολυμερούς στο οποίο γίνεται η ενσωμάτωση, έχουν καταγραφεί περιπτώσεις όπου η παρουσία των γραφιτικών νανοσωματιδίων μπορεί να επιφέρει αύξηση, μείωση ή και καμία μεταβολή στον βαθμό κρυσταλλικότητας του πολυμερούς (9). Άμεση συνέπεια της μεταβολής της κρυσταλλικότητας είναι η εμφάνιση μετατοπίσεων στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης η οποία σχετίζεται άμεσα με τις άμορφες περιοχές του πολυμερούς. Παράλληλα μπορούν να παρατηρηθούν μεταβολές τόσο στις θερμοκρασίες κρυστάλλωσης και τήξης όσο και του ρυθμού με τον οποίο πραγματοποιούνται οι δύο αυτές μεταπτώσεις.

Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης

Έχει καταγραφεί πως μικρές συγκεντρώσεις πληρωτικού υλικού προκαλούν μεταβολές στην θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης. Η συμπεριφορά αυτή προκύπτει από την μεταβολή στην κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων στην διεπιφάνεια των δύο υλικών. Σε περίπτωση μεγάλης συνάφειας μεταξύ πολυμερούς και σωματιδίων η κινητικότητα των αλυσίδων περιορίζεται λόγω της έλξης που εμφανίζεται με αποτέλεσμα την άνοδο του T_g . Σε αντίθετη περίπτωση όπου παρουσιάζονται περιοχές ελεύθερης επιφάνειας ή απωστικές δυνάμεις η κινητικότητα των αλυσίδων αυξάνεται με αποτέλεσμα μείωση του T_g .

Ενίσχυση μηχανικών ιδιοτήτων

Το μέτρο ελαστικότητας στο επίπεδο ενός φύλλου γραφενίου αντιστοιχεί σε 1.1TPa. Με την οξείδωση του γραφενίου παρουσιάζεται μείωση του μέτρου ελαστικότητας έως 208GPa ,το οποίο διατηρείται στα ίδια επίπεδα και για διαστρωματικά ή τριστρωματικά φύλλα οξειδίου του γραφενίου. Με την διασπορά τους σε πολυμερή τα γραφενικά σωματίδια αποκτούν στρεβλωμένη διαμόρφωση η οποία υποβαθμίζει περαιτέρω το μέτρο ελαστικότητας των φυλλιδίων, συνεχίζοντας όμως να δρα ενισχυτικά ως προς την βελτίωση των μηχανικών αντοχών της μήτρας. Τα παραπάνω χαρακτηριστικά σε συνδυασμό με την μεγάλη ειδική επιφάνεια που παρουσιάζουν τα σωματίδια καθιστούν το GO και τα υπόλοιπα σωματίδια γραφενικής βάσης, ιδανικά πληρωτικά μέσα για την ενίσχυση των πολυμερών. Η ύπαρξη ισχυρών διεπιφανειακών δυνάμεων συνοχής μεταξύ φυλλιδίων και πολυμερικής μήτρας αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για την αποτελεσματική ενίσχυση. Αντιθέτως, απουσία ομοιοπολικών και μη ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων οδηγεί σε κακή διασπορά και μειωμένη ικανότητα μεταφοράς μηχανικών φορτίων.

Θερμική αγωγιμότητα και θερμική σταθερότητα

Τα ικανοποιητικά θερμικά χαρακτηριστικά του GO και παρόμοιων γραφενικών υλικών αποτελούν έναν ακόμη λόγο ,που τα καθιστούν ιδανικά μέσα πλήρωσης για την ενίσχυση των πολυμερικών ιδιοτήτων. Τα σωματίδια του οξειδίου του γραφενίου χαρακτηρίζονται από υψηλή σταθερά θερμικής αγωγιμότητας διευκολύνοντας την διασπορά της θερμότητας και αυξάνοντας την σταθερότητα του συνθέτου. Παράλληλα η εμφάνιση διαμοριακών αλληλεπιδράσεων συντελεί στην μείωση των αποστάσεων μεταξύ αλυσίδων και νανοσωματιδίων μειώνοντας την αντίσταση στην μεταφορά θερμότητας εντός της μάζας του συνθέτου. Επιπλέον ο σχηματισμός δαιδαλώδους διαδρομής από τα σωματίδια αναστέλλει την διάχυση των αέριων προϊόντων της αποδόμησης συνεισφέροντας στον μηχανισμό θερμικής σταθεροποίησης.

Επίδραση σε άλλες ιδιότητες

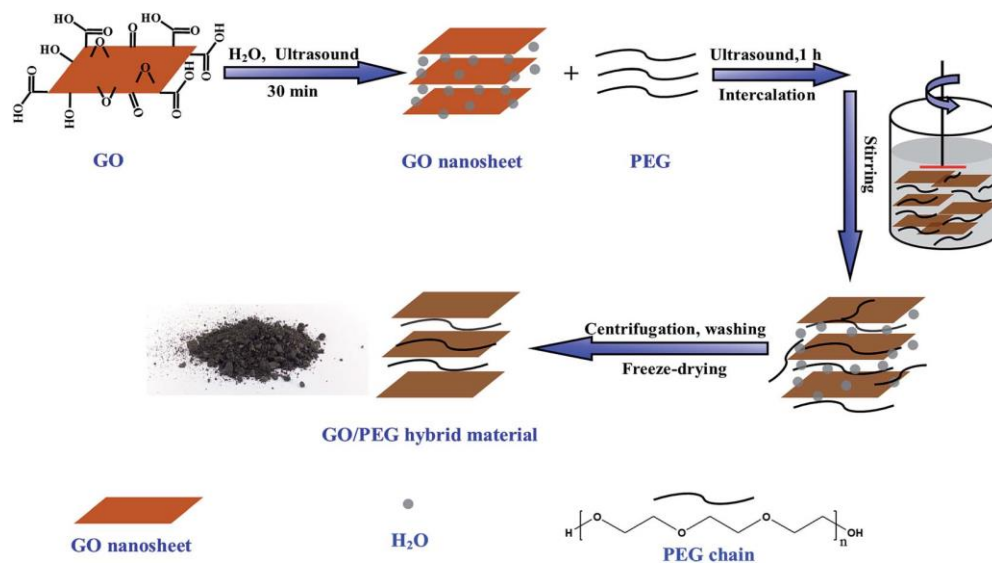
Παράλληλα η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων οξειδίου του γραφενίου στο PLLA έχει επίδραση και σε χαρακτηριστικά όπως η οπτική διαπερατότητα ,η διαπερατότητα από αέρια, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και ο αντιβακτηριακός χαρακτήρας. Ειδικότερα οι κρυσταλλικές περιοχές που εμφανίζεται ως αποτέλεσμα της επίδρασης του GO, μειώνουν την διαπερατότητα των αερίων και της ακτινοβολίας ενώ τα σωματίδια του GO προσδίδουν βακτηριοκτόνο δράση στην μήτρα στην οποία ενσωματώνονται χωρίς όμως να αποτελούν τοξικό παράγοντα για τα ανθρώπινα κύτταρα(11).

1.4 Μελέτη συστημάτων GO/PEG

Η ομάδα των Wang et al.(12) μελέτησε το σύνθετο σύστημα πολυ(αιθυλενογλυκόλης) και οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιώντας το GO ως σταθεροποιητικό παράγοντα της δομής της PEG λόγω των αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων και των οξειδωτικών ομάδων. Απώτερος σκοπός της έρευνας ήταν η αξιολόγηση του συνθέτου ως προς την δυνατότητα αποθήκευσης θερμότητας. Το GO κατασκευάστηκε με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers, ακολούθησε ξήρανση με λυοφίληση και η ενσωμάτωση του στην πολυμερική μήτρα έγινε με ανάμειξη διαλύματος, με κοινό διαλύτη αιθανόλη. Τα μοριακά βάρη της PEG τα οποία μελετήθηκαν ήταν 1500,6000 και 10000 g/mol και οι συγκεντρώσεις της PEG (wt) που ήταν από 40% έως 90%. Από την ανάλυση FTIR που ακολούθησε δεν διαπιστώθηκε ανάπτυξη ισχυρής διαμοριακής αλληλεπίδρασης. Τα αποτελέσματα XRD έδειξαν μείωση της κρυσταλλικότητας της PEG για αύξηση του GO ενώ παράλληλα από τον τύπο του Bragg διαπιστώθηκε πως η διαστρωματική απόσταση μεταξύ των φυλλιδίων του GO αυξήθηκε λόγω της παρένθεσης της PEG. Το μέτρο αύξησης της διαστρωματικής απόστασης βρέθηκε να είναι ανεξάρτητο του μοριακού βάρους της PEG. Από τα πειράματα DSC προέκυψε πως με αύξηση της περιεκτικότητας σε GO %wt υπήρξε πτώση στην θερμοκρασία κρυστάλλωσης, τήξης αλλά και του βαθμού κρυσταλλικότητας. Το αποτέλεσμα αυτό αποδόθηκε στον περιορισμό της κίνησης των πολυμερικών αλυσίδων λόγω της παρεμβολής τους στα στρώματα του GO καθώς και στην απουσία διαμοριακών δυνάμεων. Η θερμοβαρυτική ανάλυση των συστημάτων έδειξε πως η αποδόμηση των συνθέτων πραγματοποιήθηκε σε δύο στάδια εκ των οποίων το πρώτο αντιστοιχήθηκε στην απώλεια της υγρασίας και των οξειδωτικών ομάδων του GO στην περιοχή 160°-230° C και το δεύτερο στην αποικοδόμηση της PEG. Τα σύνθετα εμφάνισαν χαμηλότερη σταθερότητα από την καθαρή PEG γεγονός που αποδόθηκε στην υψηλή συγκέντρωση του GO που οδηγεί στην έναρξη απώλειας μάζας σε χαμηλότερες θερμοκρασίας και της απουσίας αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δύο υλικών.

Η παρένθεση της PEG στα νανοφυλλίδια του οξειδίου του γραφενίου μελετήθηκε εκτενέστερα από τους Li et al.(13). Για την κατασκευή των συνθέτων GO/PEG χρησιμοποιήθηκε εμπορική σκόνη GO και PEG με διαφορετικά μοριακά βάρη κυμαινόμενα από 400 έως 100000 g/mol ενώ οι συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν ήταν 20,40,60,80.100,300 και 500% PEG (wt) στην μάζα του GO. Η μέθοδος που ακολούθηθηκε ήταν αυτή της ανάμειξης διαλύματος. Η PEG και το GO διαλύθηκαν σε απεσταγμένο νερό και το μίγμα που προέκυψε εκτέθηκε σε υπερήχους προκειμένου

να επιτευχθεί η βέλτιστη διασπορά της PEG, ακολούθησε φυγοκέντριση για των διαχωρισμό των φάσεων και ξήρανση με λυοφίληση.



Εικόνα 1-14 Διαδικασία παρένθεσης της PEG στα στρώματα του GO.

Αρχικά σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων XRD φάνηκε πως η εισχώρηση της PEG μεταξύ των στρωμάτων του GO προκαλεί αύξηση των διαστρωματικών αποστάσεων το μέτρο της οποίας είναι ανάλογο του μοριακού βάρους της PEG διαπίστωση η οποία έρχεται σε αντίθεση με το συμπέρασμα των Wang et al.(12) ωστόσο για την περίπτωση της PEG μοριακού βάρους 100,000 g/mol η απόσταση μεταξύ των φυλλιδίων φάνηκε να χάνει την αυξητική τάση της λόγω δυσκολίας εισχώρησης των μεγάλου μεγέθους μορίων της PEG στα στρώματα του GO. Οι μεταβολές στην συγκέντρωση της PEG δεν φάνηκε να επηρεάζουν με κάποιο τρόπο την παρεμβολή των αλυσίδων στα στρώματα του GO. Από την φασματοσκοπία FTIR παρατηρήθηκαν μετατοπίσεις κορυφών που σχετίζονται με τις δονήσεις των υδροξυλίων και αποτέλεσαν ένδειξη της ύπαρξης δεσμών υδρογόνου. Ο συνδυασμός των αποτελεσμάτων DSC και XRD έδειξε πως ο βαθμός κρυσταλλικότητας της PEG μειώθηκε με την εισαγωγή του GO στην πολυμερική μήτρα ενώ παράλληλα η θερμοκρασία τήξης μετατοπίστηκε προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η θερμική αποδόμηση των συνθέτων έγινε σε δύο βήματα πως και στην περίπτωση των Wang et al. και η θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης των συνθέτων βρέθηκε να είναι στους $200^{\circ}C$ για συγκέντρωση PEG 20% (wt) ενώ η T_{onset} του καθαρού GO και της καθαρής PEG είναι και 160° και 387° αντίστοιχα. Κατά τους Li et al οι ισχυρές δυνάμεις συνοχής που αναπτύσσονται μεταξύ του GO και τις PEG, οδηγούν σε μειωμένη κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων προκαλώντας μείωση της κρυσταλλικότητας του πολυμερούς αυξάνοντας ωστόσο τις θερμικές αντοχές του οξειδίου του γραφενίου.

1.5 Μελέτη συστημάτων GO/PLLA

Οι Wang et al(14) α) μελέτησαν την συμπεριφορά κρυστάλλωσης του PLLA υπό την επίδραση της παρουσίας του οξειδίου του γραφενίου από την άμορφη κατάσταση. Αρχικά έγινε η σύνθεση του GO με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers και τα σύνθετα παρασκευάστηκαν με τεχνική διαλύματος σε κοινό διαλύτη DMF έπειτα από έκθεση σε υπερήχους και ξήρανση υπό κενό. Οι συγκεντρώσεις σε GO που μελετήθηκαν ήταν 0.5%,1% και 2% και το μοριακό βάρος του PLLA ήταν 150.000 g/mol. Για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς της ψυχρής κρυστάλλωσης, το PLLA θερμάνθηκε από τους 20° έως τους 180° C με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης από 5° έως 20° C/min ενώ παράλληλα τα δείγματα εξετάστηκαν και ως προς την διαμόρφωση της κρυσταλλικής δομής με την μέθοδο WAXD. Από τις καμπύλες του DSC διαπιστώθηκε πως η θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης παρουσίαζε μείωση για αναλογική αύξηση των συγκεντρώσεων του GO στα σύνθετα για κάθε ρυθμό θέρμανσης που εξετάστηκε οδηγώντας στο συμπέρασμα πως η παρουσία του GO ευνόησε την ανάπτυξη κρυσταλλικότητας. Παράλληλα από τις κορυφές WAXD διαπιστώθηκε πως το GO δεν επηρέασε την διαμόρφωση των κρυσταλλικών επιπέδων (2 0 0)/(1 1 0) και (2 0 3) του PLLA, καθώς οι κορυφές τους εμφανίστηκαν και στα φάσματα των συνθέτων GO/PLLA χωρίς μεταβολές ως προς την θέση και έντασή τους.

Σε άλλη μελέτη οι Wang et al(15). μελέτησαν τα σύνθετα GO/PLLA ως προς την διασπορά και την διαμόρφωση της δομής τους. Το GO προετοιμάστηκε με την μέθοδο Staudenmaier και η ημικρυσταλλική μήτρα PLA που χρησιμοποιήθηκε είχε μέσο μοριακό βάρος 153000 g/mol. Τα σύνθετα κατασκευάστηκαν με την μέθοδο διάλυσης σε κοινό διαλύτη DMF και ακολούθησε έκθεση σε υπερήχους υπό ισχυρή ανάδευση. Τα φιλμ των συνθέτων που προέκυψαν μεταφέρθηκαν σε φούρνο κενού προς ξήρανση και αργότερα ακολούθησε χαρακτηρισμός με της μεθόδους POM και WAXD. Οι περιεκτικότητες GO (wt%) που εξετάστηκαν ήταν 0.5,1 και 2%. Από τα αποτελέσματα των φασμάτων WAXD φάνηκε πως οι κορυφές που σχετίζονται με τις γωνίες περίθλασης των κρυσταλλικών επιπέδων του PLLA παρέμειναν αμετάβλητες ως προς την θέση τους επομένως δε υπήρξε επίδραση των σωματιδίων του GO στην μορφολογία των κρυστάλλων του PLLA, επίσης η κορυφή περίθλασης των επιπέδων του GO δεν παρουσιάστηκε σε κανένα φάσμα οπότε και θεωρήθηκε πως η αποφολίδωση ήταν πλήρης. Από τις εικόνες της μεθόδου POM παρατηρήθηκε πως πυκνότητα των σφαιρουλιτών αυξήθηκε με την παρουσία του GO στην πολυμερική για μικρές συγκεντρώσεις (<2%) καθώς το GO παρέχει την απαραίτητη επιφάνεια στις πολυμερικές αλυσίδες ώστε να ξεκινήσει η διαδικασία της κρυστάλλωσης. Για συγκέντρωση 2% (wt) η συσσωμάτωση των σωματιδίων του GO λόγω κακής

διασποράς μείωσε την διαθέσιμη ειδική επιφάνεια τους με αποτέλεσμα να υπάρξει μείωση της πυκνότητας των σφαιρουλιτών.

Η ομάδα των Pinto et al.(16) κατασκεύασε σύνθετα οξειδίου του γραφενίου και PLA καθώς και γραφενίου και PLA τα οποία συνέκρινε ως προς τις μηχανικές αντοχές και την διαπερατότητα τους από αέρια. Σαν πρώτες ύλες χρησιμοποιήθηκαν τα εξής: PLA 2002 D με μέσο μοριακό βάρος 120,000 g/mol, εμπορικό γραφένιο τύπου GNP (graphene nanoplatelets) ενώ το GO παρασκευάστηκε με την μέθοδο Hummers και τα σύνθετα κατασκευάστηκαν με τεχνική διαλύματος έπειτα από διάλυση σε χλωροφόρμιο. Τα διαλύματα GO/PLA και GNP/PLA εκτέθηκαν αρχικά σε υπερήχους και μετέπειτα μεταφέρθηκαν σε επιφάνεια με χρήση σπάτουλας προς ξήρανση αρχικά σε συνθήκες δωματίου και αργότερα σε κενό προκειμένου να μειωθεί το περιεχόμενο σε χλωροφόρμιο. Οι συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν ήταν μεταξύ 0.2% και 0.8% για GO και GNP (wt). Η εξέταση Raman των συνθέτων έδειξε πως το GO και τα GNP ενσωματώθηκαν επιτυχώς στην πολυμερική μήτρα καθώς οι χαρακτηριστικές ζώνες D και G που σχετίζονται με τους sp^3 και sp^2 υβριδισμένους δεσμούς των γραφιτικών σωματιδίων ήταν εμφανείς και σε όλα τα νανοσύνθετα. Ο λόγος των εντάσεων I_D/I_G των κορυφών D και G είναι ενδεικτικός των ατελειών στην δομή των γραφιτικών επιπέδων και από τον υπολογισμό και την σύγκριση του για το GO και τα GNP φάνηκε πως το οξείδιο του γραφενίου παρουσιάζει περισσότερες δομικές ατέλειες ως αποτέλεσμα της παρουσίας των οξειδωτικών ομάδων στην επιφάνεια του. Παράλληλα παρατηρήθηκε πως η κορυφή 2D των φασμάτων Raman των συνθέτων που περιείχαν GO ήταν μεγαλύτερης έντασης από τα σύνθετα του γραφενίου ως αποτέλεσμα της πολυστρωματικής δομής του GO Τα αποτελέσματα της οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας που έγιναν σε φιλμ των συνθέτων GO/PLA και GNP/PLA έδειξαν πως τα σωματίδια του GO είχαν αποφολιδωθεί επαρκώς στην μήτρα του PLA δημιουργώντας όμως συσσωματώματα τσαλακωμένης διαμόρφωσης ενώ αντιθέτως τα φυλλίδια του γραφενίου δεν αποφολιδώθηκαν σε αντίστοιχο βαθμό παρέμειναν ωστόσο καλά διεσπαρμένα εντός της μήτρας χωρίς να παρουσιάζουν παραμορφώσεις. Από την μελέτη αντοχής σε εφελκυσμό προέκυψε πως η ενσωμάτωση των σωματιδίων γραφιτικής βάσης ενίσχυσε τα μηχανικά χαρακτηριστικά της μήτρας. Από την σύγκριση της επίδρασης του GO και GNP φάνηκε πως τα βέλτιστα αποτελέσματα προέκυψαν για συγκεντρώσεις 0,4% (wt) και για τα δύο συστήματα , καθώς και ότι τα GNP ενίσχυσαν σε μεγαλύτερο βαθμό τις αντοχές της μήτρας. Συγκριτικά με το καθαρό PLA η μέγιστη αύξηση του μέτρου ελαστικότητας και αντοχής στην θραύση λόγω επίδρασης των GNP ήταν 156% και 129% αντίστοιχα, ενώ για την περίπτωση του οξειδίου του γραφενίου η αύξηση που παρατηρήθηκε ήταν 115% για το μέτρο ελαστικότητας και 95% για αντοχή στην θραύση. Κατά τους

Pinto et al. αναμενόταν πως το GO θα παρουσίαζε υψηλότερη συμβολή στις μηχανικές αντοχές του συνθέτου λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του PLA και των οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνεια του, κάτι το οποίο επαληθεύτηκε πιθανώς λόγω της παραμορφωμένης διαμόρφωση που απέκτησαν τα σωματίδια του οξειδίου του γραφενίου κατά την διασπορά τους στο PLA. Από την μελέτη DSC φάνηκε πως με αύξηση της περιεκτικότητας (wt) από 0.2% έως 0.6% των νανοσωματιδίων GO και GNP, υπήρξε αναλογική αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης των συνθέτων ως επακόλουθο της επαφής των νανοσωματιδίων και των πολυμερικών αλυσίδων που προκάλεσε μείωση της κινητικότητας των δεύτερων. Τέλος και τα δύο ενισχυτικά μέσα βρέθηκαν να μειώνουν τον ρυθμό διαπερατότητας από οξυγόνο και άζωτο στον ίδιο βαθμό. Παράλληλα σημειώνεται πως το καθαρό γραφένιο αποτελεί δυνητικά καλύτερο μέσο ενίσχυσης ως προς την αδιαπερατότητα από αέρια σε περίπτωση που το σύνθετο είχε υποστεί διαξονικό προσανατολισμό, λόγω της επίπεδης μορφολογίας του.

Η επίδραση του οξειδίου του γραφενίου στην διαπερατότητα των συνθέτων GO/PLA από αέρια μελετήθηκε και από τους Dong et al(17). Για την κατασκευή των συνθέτων συγκεντρώσεων 0.17 %,0.35% 0.69% και 1.37% περιεκτικότητας GO (wt%) έγινε χρήση PLA 4032 D μοριακού βάρους 223,000 g/mol, για την παραγωγή του GO επιστρατεύτηκε η μέθοδος Hummers με μερικές τροποποιήσεις, ενώ σαν κοινός διαλύτης για την τεχνική διάλυσης χρησιμοποιήθηκε DMF. Αρχικά έγινε η διάλυση του GO και του PLLA στο DMF υπό σθεναρή ανάδευση παρουσία υπερήχων, και αργότερα με προσθήκη του διαλύματος σε νερό ακολούθησε κατακρήμνιση και διήθηση του πήγματος σωματιδίων-πολυμερούς. Τα σύνθετα συστήματα αφέθηκαν να προς ξήρανση στους 60° C σε φούρνο κενού και τέλος μορφοποιήθηκαν σε πρέσα στους 200° C και υπό πίεση 10MPa. Η ανάλυση της δομής των συνθέτων έγινε με τις μεθόδους SEM και WAXD ενώ ο χαρακτηρισμός των θερμικών ιδιοτήτων έγινε με DSC και TGA. Από την παρατήρηση της θραυσμένης επιφάνειας με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο φάνηκε πως σε αντίθεση με την λεία μορφολογία της επιφάνειας του καθαρού PLA τα σύνθετα χαρακτηρίζονταν από τραχεία υφή ως επακόλουθο της ισχυρής συγκράτησης των νανοσωματιδίων από την πολυμερική μήτρα. Από τις κορυφές WAXD δεν προέκυψε κορυφή που να αποδίδεται στα κρυσταλλικά επίπεδα του GO οπότε και θεωρήθηκε πως η αποφολίδωση των φυλλιδίων ήταν πλήρης.

Η συμπεριφορά των συνθέτων κατά την διαδικασία κρυστάλλωσης καθώς και κατά την θερμική αποδήμηση μελετήθηκε από τους Chen et al(18). Το GO προετοιμάστηκε με την μέθοδο Hummer και ενσωματώθηκε στην πολυμερική μήτρα PLA (2002D) με διάλυση σε κοινό διαλύτη DMF υπό ανάδευση και θέρμανση προς παρασκευή

μητρικού μίγματος (masterbatch). Ακολούθησε ξήρανση του μίγματος και τροφοδότηση σε εκβολέα παράλληλα με καθαρό PLA και οι συγκεντρώσεις των συστημάτων που παράχθηκαν ήταν από 0.1 έως 2% (wt). Ο χαρακτηρισμός των συνθέτων έγινε με τις μεθόδους SEM, TGA, FTIR και DSC. Αρχικά εξετάστηκε η διασπορά των φυλλιδίων του GO στην πολυμερική μάζα. Όπως φάνηκε από τις εικόνες SEM τα φύλλα του GO διατήρησαν την πολυστρωματική δομή τους χωρίς όμως να δημιουργούν συσσωματώσεις λόγω του ότι δεν πραγματοποιήθηκε αποφολίδωση του GO κατά την διαδικασία παρασκευής του γεγονός που συνέβαλλε και στην εξασθένιση των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του οξειδίου του γραφενίου και του PLLA. Από τις εικόνες SEM παρατηρήθηκε επίσης πως η δομή των επιπέδων του PLLA παρουσίασε πολλά ελαττώματα όπως κενά και κοιλότητες. Το φαινόμενο αυτό αποδόθηκε στην αποδόμηση του GO κατά την εκβολή λόγω των έντονων θερμοκρασιακών και διατμητικών συνθηκών εντός του εκβολέα που είχε ως αποτέλεσμα την έναρξη της διαδικασίας θερμικής αποδόμησης και των παράπλευρων πολυμερικών αλυσίδων. Προκειμένου να επιβεβαιωθεί η παραπάνω υπόθεση το καθαρό PLLA και τα σύνθετα GO/PLLA εξετάστηκαν ως προς το μοριακό τους βάρος με την μέθοδο GPC από όπου φάνηκε πως η διαδικασία της εκβολής του PLLA παρουσία του GO είχε επίπτωση στο μοριακό βάρος του πολυμερούς και το φαινόμενο βρέθηκε να είναι εντονότερο για αυξανόμενες συγκεντρώσεις GO. Η διαπίστωση αυτή υποστηρίχθηκε περαιτέρω από τους Chen et al. με το επιχείρημα πως από τις καμπύλες TGA η T_{onset} του GO εντοπίζεται στους $\sim 150^{\circ}\text{C}$ ως αποτέλεσμα της απώλειας των δραστικών ειδών από την επιφάνεια του GO οπότε και εξάχθηκε το συμπέρασμα πως η επιδείνωση της θερμικής σταθερότητας της πολυμερικής μήτρας οφειλόταν σε μεγάλο βαθμό στην πρόωμη αποδόμηση του GO κατά την εκβολή. Παράλληλα η μείωση της έντασης των κορυφών των φασμάτων FTIR που σχετίζονται με τις δονήσεις των ομάδων $\text{C}=\text{O}$, CH_3 και $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ των πολυμερικών αλυσίδων συγκριτικά με το καθαρό PLLA επιβεβαίωσε τις επιπτώσεις της αποδόμησης του GO κατά την εκβολή στην δομική ακεραιότητα του πολυμερούς. Από τα αποτελέσματα DSC καταγράφηκε μετατόπιση των κορυφών κρυστάλλωσης και τήξης των συνθέτων προς μεγαλύτερες θερμοκρασίες και της θερμοκρασίας ψυχρής κρυστάλλωσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ως επακόλουθο του σχηματισμού κρυστάλλων καλύτερης ποιότητας. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά αποδόθηκε στην συνδυαστική επίδραση τόσο των σωματιδίων του GO που λειτουργούν σαν πυρήνες κρυστάλλωσης, όσο και στο μειωμένο μοριακό βάρος της μήτρας ως αποτέλεσμα της εκβολής παρουσία του GO που συνέβαλλε στην αύξηση της κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων και ευνόησε την διάταξη τους σε κρυσταλλικές δομές.

Οι Παπαγεωργίου et al (19) αξιολόγησαν τον μηχανισμό αλληλεπίδρασης μεταξύ του PLLA και του οξειδίου του γραφενίου, ενώ παράλληλα μελέτησαν την επίδραση των νανοσωματιδίων στις θερμομηχανικές ιδιότητες των συστημάτων GO/PLLA. Η σύνθεση του GO πραγματοποιήθηκε με την τροποποιημένη μέθοδο Staudenmaier και ενσωματώθηκε στην μήτρα PLLA ($M_n=700,000$ Da) με τεχνική διαλύματος. Αρχικά έγινε διασπορά του GO σε DMF ενώ το PLLA διαλύθηκε πλήρως σε χλωροφόρμιο. Ακολούθησε ανάμιξη των διαλυμάτων και χρήση υπερήχων προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αποφολίδωση του GO, έπειτα έγινε εξάτμιση του διαλύτη και το προϊόν καθίζησης αφέθηκε προς ξήρανση. Ακολούθησε ανάλυση των δειγμάτων με τις μεθόδους WAXD, AFM/TEM, , DSC και δοκιμή εφελκυσμού. Τα αποτελέσματα εφελκυσμού έδειξαν πως η πολυμερική μήτρα παρουσίασε ενισχυμένες τιμές αντοχής σε εφελκυσμού, μέτρου ελαστικότητας αλλά και επιμήκυνσης στην θραύση για περιεκτικότητες σε GO έως 2.5% καθώς για μεγαλύτερες τιμές παρατηρήθηκε σχηματισμός συσσωματώσεων των σωματιδίων του GO που είχε επίπτωση στις παραπάνω ιδιότητες. Τα φάσματα WAXD δεν παρουσίασαν κάποια κορυφή που να σχετίζεται με το GO οπότε και θεωρήθηκε πλήρης η αποφολίδωση του ενώ οι εικόνες που ελήφθησαν με την μέθοδο TEM έδειξαν πως είχε επιτευχθεί πολύ καλή διασπορά των σωματιδίων για συγκεντρώσεις έως και 2.5 wt.% σε GO. Από την ανάλυση DSC προέκυψε πως το GO επιδρώντας ως πυρήνας ετερογενούς κρυστάλλωσης οδήγησε στην εμφάνιση κρυστάλλωσης κατά τον κύκλο ψύξης για του PLLA ενώ κατά την μελέτη του κύκλου θέρμανσης από την άμορφη κατάσταση το GO πέρα από το ότι ενίσχυσε τον μηχανισμό ψυχρής κρυστάλλωσης μειώνοντας την T_{cc} αύξησε και το ποσοστό κρυσταλλικότητας της μήτρας.

Οι Zhao et al.(20) σε εργασία τους μελέτησαν την μορφολογία της δομής των συνθέτων που προκύπτουν από την εισαγωγή οξειδίου του γραφενίου σε πολυμερική μήτρα PLLA. Για την προετοιμασία των συνθέτων ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: αρχικά έγινε διασπορά του GO σε μέσο THF με χρήση υπερήχων και μετέπειτα σκόνη PLLA προστέθηκε στο διάλυμα ακολούθησε εξάτμιση του διαλύτη και τα δείγματα μορφοποιήθηκαν καταλλήλως προκειμένου να εξεταστούν. Αρχικά εξετάστηκε το καθαρό GO με την μέθοδο WAXD και τα φάσματα του συγκρίθηκαν με τον καθαρό γραφίτη από όπου και επιβεβαιώθηκε πως η οξείδωση προκάλεσε αύξηση των διαστρωματικών αποστάσεων. Με την μέθοδο AFM το μέσο πάχος των σωματιδίων υπολογίστηκε στο 1nm γεγονός που σημαίνει πως η αποφολίδωση κατάφερε να αποδώσει σε κάποιο βαθμό μονοστρωματικά φυλλάδια GO. Η επίδραση του GO στον μηχανισμό κρυστάλλωσης του PLLA μελετήθηκε με τη μέθοδο POM αφού το καθαρό πολυμερές και τα σύνθετα αφέθηκαν να κρυσταλλωθούν σε ισοθερμοκρασιακές συνθήκες. Από τις εικόνες της μεθόδου φάνηκε πως τα σύνθετα παρουσίαζαν πολύ

μεγαλύτερο αριθμό σφαιρουλιτών μικρότερου μεγέθους συγκριτικά με το καθαρό PLLA ως αποτέλεσμα της δράσης του GO σαν πυρήνας κρυστάλλωσης. Μετέπειτα εξετάστηκε η επιρροή του ρυθμού ξήρανσης του διαλύτη στην μορφολογία της δομής των συνθέτων μέσω της μεθόδου SEM. Αρχικά φάνηκε πως η ενσωμάτωση του GO προκάλεσε τον σχηματισμό πολύ μικρών σφαιριδίων στα κατώτερα στρώματα του φιλμ που αρχικά συσχετίστηκε με την αύξηση της κρυσταλλικότητας επιβεβαιώνοντας πως η παρουσία του μπορεί να μεταβάλει την μορφολογία της μήτρας. Παράλληλα φάνηκε πως για φιλμ πολύ μικρού πάχους ~300μm υψηλοί ρυθμοί εξάτμισης οδήγησαν στην εμφάνιση πορώδους στην δομή του συνθέτου ως αποτέλεσμα της γρήγορης διαφυγής του διαλύτη ενώ σε χαμηλότερες τιμές η δομή ήταν συνεκτικότερη. Για φιλμ μεγαλύτερου πάχους διακρίθηκαν δυο περιοχές, μια ανώτερη και μία κατώτερη, όπου λόγω διαφοράς που εμφάνιζαν στην ταχύτητα εξάτμισης η πρώτη παρουσιαζόταν ως συμπαγής ενώ η δεύτερη χαρακτηριζόταν από κενά και πιο χαλαρή σύνδεση. Οι Zhao et al.(20) παρατήρησαν πτώση της του ποσοστού κρυσταλλικότητας της πολυμερικής μήτρας κατά 14% κατά τον κύκλο θέρμανσης αποτέλεσμα που έρχεται σε αντιπαράθεση με τα συμπεράσματα άλλων παρεμφερών εργασιών όπου το GO φαίνεται να αυξάνει το ποσοστό κρυσταλλικότητας του PLLA. Από τα φάσματα FTIR καταγράφηκαν μικρές μετατοπίσεις των ομάδων C=O του PLLA προς χαμηλότερους κυματαριθμούς οι οποίες αποδόθηκαν στον σχηματισμό ασθενών δεσμών υδρογόνου μεταξύ του PLLA και του GO. Η μειωμένη κρυσταλλικότητα των συνθέτων κατά τους Zhao et al.(20) μπορεί να είναι αποτέλεσμα της μειωμένης κινητικότητας των πολυμερικών αλυσίδων λόγω της αλληλεπίδρασης με τα σωματίδια του GO.

Πειραματικό Μέρος

Κεφάλαιο 2^ο Πειραματική διαδικασία

2.1 Παρασκευή σύνθετων συστημάτων οξειδίου του γραφενίου και πολυ(L-γαλακτικό οξύ).

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής επιλέχθηκαν τρία υβριδικά συστήματα προς παραγωγή και χαρακτηρισμό. Τα σύνθετα αποτελούνται από μία βιοαποικοδομήσιμη πολυμερική μήτρα και περιέχουν ως πληρωτικό υλικό σωματίδια γραφιτικής βάσης. Σκοπός των πειραμάτων είναι η αξιολόγηση της επίδρασης των πληρωτικών μέσων, αλλά και των παραμέτρων της διαδικασίας παρασκευής, στα τελικά σύνθετα υλικά. Τα συστήματα που μελετήθηκαν είναι το σύνθετο, GO/PLLA και το υβριδικό σύστημα GO/PEG/PLLA.

Η αλληλεπίδραση μήτρας και πληρωτικού μέσου κατέχει καθοριστικό ρόλο στην διαμόρφωση της συμπεριφοράς του υβριδικού υλικού. Η συμβατότητα και η βέλτιστη διασπορά του μέσου ενίσχυσης αποτελούν κρίσιμες παραμέτρους στην συμπεριφορά της υβριδικής δομής. Περιπτώσεις ανομοιογένειας και συσσωμάτωσης του πληρωτικού μέσου εντός της μάζας του σύνθετου υλικού οδηγούν σε υποβαθμισμένες ιδιότητες. Σημαντικό ρόλο παίζει και το μέγεθος των σωματιδίων του πληρωτικού υλικού καθώς ορισμένες ιδιότητες εκδηλώνεται μόνο σε πολύ μικρές τάξεις μεγέθους και πιο συγκεκριμένα στην κλίμακα των νανόμετρων. Συνεπώς, είναι απαραίτητο κατά την σύνθεση του νανοσύνθετου να επιστρατεύονται τεχνικές παρασκευής που καλύπτουν τις παραπάνω προϋποθέσεις.

Στην περίπτωση συνδυασμού δύο στερεών υλικών όπως το οξείδιο του γραφενίου και του πολυ(L-γαλακτικό οξύ), μπορεί να χρησιμοποιηθεί ανάμειξη υπό την μορφή διαλύματος για την επίτευξη της καλύτερης διασποράς του GO στην μάζα του πολυμερούς. Το οξείδιο του γραφενίου είναι υδρόφιλο και συνεπώς διαλυτό στο νερό, ενώ το PLLA όπως προαναφέρθηκε αποτελεί έναν υδρόφοβο και υδρολύσιμο πολυεστέρα ,γεγονός που αποκλείει αμέσως το νερό από διαλύτη. Βιβλιογραφικά, αναφέρονται διάφοροι διαλύτες όπως DMF, THF, ακετόνη και χλωροφόρμιο που χρησιμοποιούνται για την τεχνική διαλύματος. Παρά το γεγονός ότι οι διαλύτες επιτυγχάνουν καλύτερο βαθμό ανάμειξης, υστερούν στο γεγονός ότι δεν είναι δυνατή η πλήρης απομάκρυνσή τους από τα τελικά προϊόντα. Πιθανή παρουσία διαλυτών στην μάζα συνθέτων υλικών περιορίζει τις εφαρμογές τους όπως στην περίπτωση βιοϋλικών και υλικών συσκευασίας. Η επιμόλυνση των υλικών μπορεί να επιφέρει τοξικότητα και άλλες παρενέργειες ενώ μπορούν ενώ είναι δυνατό να παρατηρηθεί

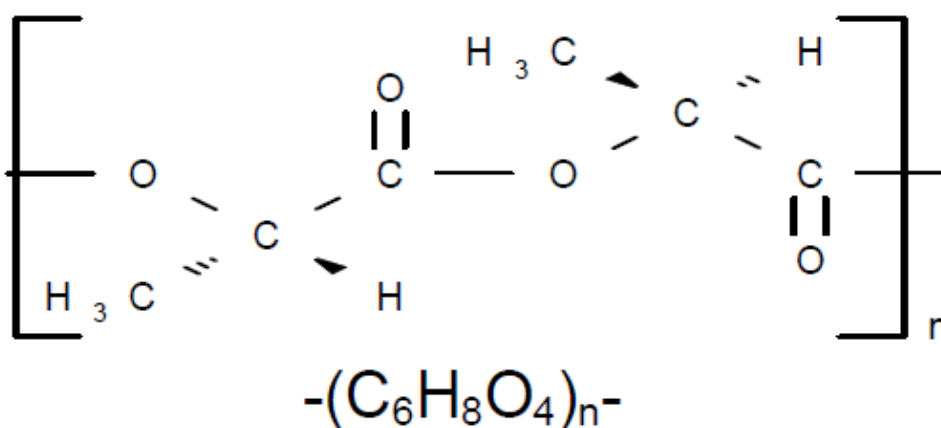
υποβάθμιση των χαρακτηριστικών της μήτρας στην οποία γίνεται η ενσωμάτωση. Για τους παραπάνω λόγους επιλέχθηκε η τεχνική της ανάμιξης τήγματος για την παρασκευή των συνθέτων

Στα πλαίσια σύγκρισης και βελτιστοποίησης της διαδικασίας ενσωμάτωσης των νανοσωματιδίων στην πολυμερική μήτρα κατασκευάστηκαν τα δείγματα GO/PEG. Η PEG αποτελεί έναν βιοσυμβατό υδατοδιαλυτό πλαστικοποιητή που συνδυάζεται συχνά με το PLLA λόγω καλής συμβατότητας. Η υψηλή διαλυτότητα της την καθιστά εύκολα αναμίξιμη με το οξύ του γραφενίου σε υδατικό διάλυμα προς παρασκευή συνθέτων GO/PEG. Το GO/PEG μπορεί να ενσωματωθεί στην πολυμερική μήτρα του PLLA με ξηρή προ ανάμιξη και εισαγωγή στον δικόχλιο εκβολέα. Στην περίπτωση του GO/PLLA έγινε απευθείας ξηρή προ ανάμιξη των υλικών και εισαγωγή στον εκβολέα. Στο πρώιμο στάδιο διεξαγωγής της διπλωματικής εργασίας κατασκευάστηκαν και τα σύνθετα EG/PLLA με ανάμιξη τήγματος τα οποία και χαρακτηρίστηκαν εν μέρει.

2.2 Πρώτες ύλες

2.2.1 Πολυ-L-γαλακτικό οξύ (Poly-L-lactide, PLLA)

Το πολυ(γαλακτικό οξύ) που χρησιμοποιήθηκε ήταν της εταιρείας NatureWorks® (τύπος Ingeo™ 4032D Poly-L-lactide). Η χημική δομή και οι ιδιότητές του παρουσιάζονται παρακάτω.



Σχήμα 2-1 Χημική δομή του PLLA.

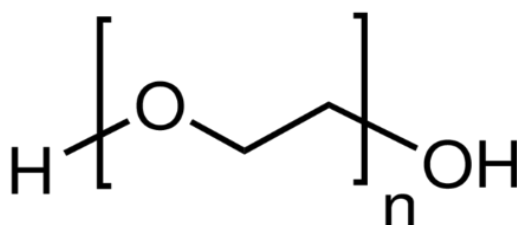
Πίνακας 2-1 Ιδιότητες χρησιμοποιούμενου PLLA.

Περιγραφή	Λευκοί κόκκοι
Οσμή	Σχεδόν άοσμο
Εσωτερικό ιξώδες	4 dl/g (0.2% σε χλωροφόρμιο, 30οC)
Υπολείμματα μονομερούς	Μέχρι 0.1%
Υπολείμματα διαλύτη	μέχρι 0.1% σε ακετόνη μέχρι 890 ppm τολουολίου μέχρι 0.1% συνολικά
Νερό	μέχρι 0.5%
Κασσίτερος	μέχρι 60 ppm
Βαρέα μέταλλα	μέχρι 10 ppm
Θεϊκή τέφρα	μέχρι 0.1%

Πριν την επεξεργασία του, το πολυ(L-γαλακτικό οξύ) ξηραίνεται σε φούρνο κενού στους 80°C για 4 ώρες και πίεση 600mmHg και στη συνέχεια φυλάσσεται σε ξηραντήρες.

2.2.2 Πολυαιθυλενογλυκόλη (Polyethylene glycol, PEG)

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε πολυαιθυλενογλυκόλη (polyethylene glycol, PEG) με μοριακό βάρος $M_w=10,000$ g/mol της εταιρίας Alfa Aesar ως υδρόφιλο πρόσθετο στη μήτρα PLLA. Η πολυαιθυλενογλυκόλη ανήκει στην κατηγορία των πολυμερών αιθέρων και είναι λευκή, στερεή ουσία υπό μορφή νιφάδων και λεπτόκοκκης σκόνης αντίστοιχα. Οι πολυαιθυλενογλυκόλες αποτελούν υδρόφιλα γραμμικά πολυμερή με γενικό χημικό τύπο $H-(OCH_2CH_2)_n-OH$ και μοριακό τύπο που φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Η διαλυτότητα της PEG στο νερό είναι 500 g/l (20°C) και η πυκνότητά της είναι 1.20g/cm³ (20 °C). Το σημείο τήξης κυμαίνεται από 58 – 63 °C.



Εικόνα 2-1 Το μόριο της PEG.

2.2.3 Διογκωμένος γραφίτης

Ο διογκωμένος προετοιμάστηκε με θερμική αποφλοίωση στα πλαίσια άλλης διπλωματικής εργασίας και για την παρασκευή του χρησιμοποιήθηκαν acid washed graphite flakes της εταιρείας ASBURY Graphite Mills Inc.

2.2.4 Σκόνη γραφίτη

Για την παρασκευή οξειδίου του γραφενίου χρησιμοποιήθηκε εμπορική σκόνη γραφίτη τύπου Graphite powder (natural, 100 mesh, 99.9995%), Alfa-Aesar, UCP-1 grade.

2.3 Εξοπλισμός

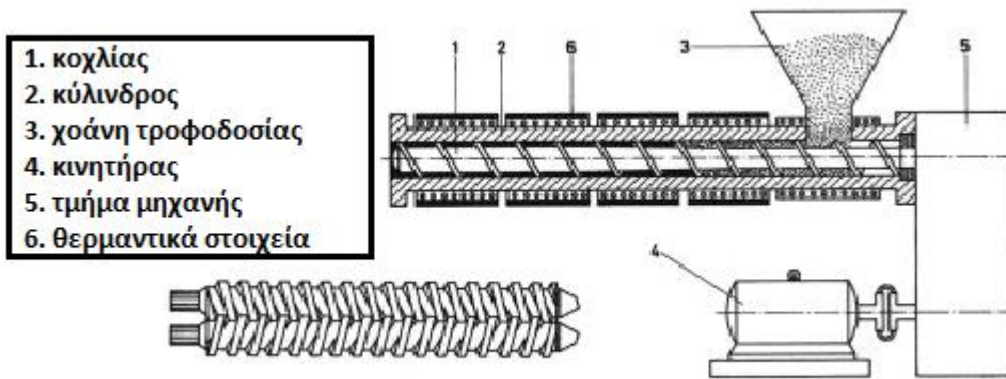
2.3.1 Εκβολέας

Ο εκβολέας είναι μια διάταξη τήξης, ανάμειξης και προώθησης του πολυμερούς μέσω μιας μήτρας μορφοποίησης, χρησιμοποιώντας ένα ή δυο περιστρεφόμενους κοχλίες μέσα σε ένα θερμαινόμενο κύλινδρο. Η λειτουργία ενός εκβολέα συνίστανται στην μετατροπή των στερεών κόκκων του πολυμερούς τροφοδοσίας σε ομογενές τήγμα το οποίο στη συνέχεια προωθείται με ομοιόμορφο ρυθμό στη μήτρα. Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε ο δικόχλιος εκβολέας μοντέλου Haake PTW 16 (twin screw extruder), όπου οι δύο παράλληλοι κοχλίες περιστρέφονται μέσα σε κατάλληλα σχεδιασμένο κύλινδρο. Ακόμη, οι κοχλίες είναι ομόστροφοι, δηλαδή περιστρέφονται κατά την ίδια φορά, και έτσι το υλικό μεταφέρεται από τον έναν κοχλία στον άλλο. Επιπλέον, οι κοχλίες είναι τμηματικοί και συμπλεκόμενοι, δηλαδή οι σπείρες του ενός κοχλία εισχωρούν στην εκγλυφή του άλλου κοχλία. Στην Εικόνα 3-2 παρουσιάζεται ο εκβολέας που χρησιμοποιήθηκε.



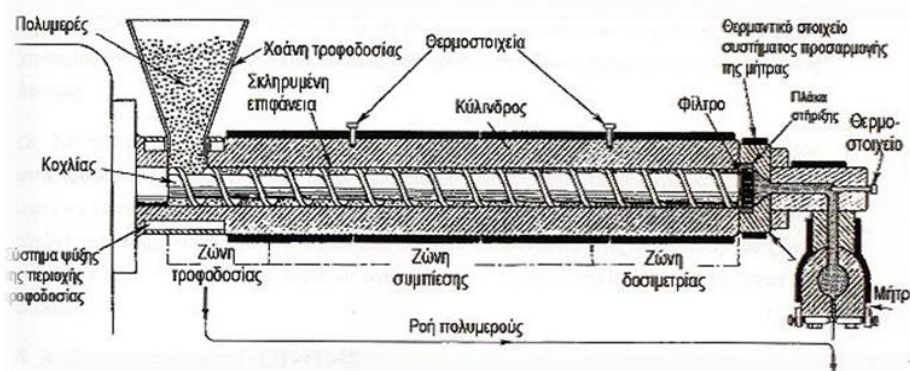
Εικόνα 2-2: Δικόχλιο σύστημα εκβολής Haake PTW 16.

Τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των κοχλίων του εκβολέα είναι: μήκος $L=400\text{mm}$, διάμετρος $D=16\text{mm}$ και ο λόγος μήκος/διάμετρο είναι $L/D=25$. Οι στροφές ανά λεπτό που περιστρέφονται οι κοχλίες ποικίλουν ανάλογα με την εφαρμογή. Εδώ, η ταχύτητα περιστροφής των κοχλίων τέθηκε ίση με 40 στροφές/λεπτό (rpm). Η μήτρα στο τέλος της διάταξης έχει κυκλικό άνοιγμα διαμέτρου 2mm.



Εικόνα 2-3: Σχηματική απεικόνιση ενός δικόχλιου συστήματος εκβολής.

Στο παραπάνω εικόνα παρουσιάζονται οι τρεις ζώνες ενός συστήματος εκβολής. Σε κάθε εκβολέα διακρίνονται τρεις ζώνες: 1) η ζώνη τροφοδοσίας, που συνίσταται στην προθέρμανση του πολυμερικού μίγματος και στη μεταφορά του στην επόμενη ζώνη, 2) η ζώνη συμπίεσης, όπου πραγματοποιείται η τήξη του πολυμερικού μίγματος λόγω της θέρμανσης από τα θερμαντικά στοιχεία αλλά και λόγω της διάτμησης που προκαλεί η κίνηση του κοχλίας (ιξώδης θερμότητα) και, τέλος, 3) η ζώνη δοσιμετρίας, όπου το πολυμερικό τήγμα ομογενοποιείται έτσι ώστε με ομοιόμορφη σύσταση, θερμοκρασία και πίεση να οδηγείται με σταθερή παροχή προς τη μήτρα εκβολής(21).



Εικόνα 2-4 Τρεις ζώνες ενός συστήματος εκβολής.

Όπως προκύπτει και από την παραπάνω εικόνα, ο εκβολέας χωρίζεται σε έξι θερμοκρασιακές ζώνες, όπου κάθε μία μπορεί να οριστεί ξεχωριστά η θερμοκρασία της στο λογισμικό με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή. Ανάλογα με τη σύνθεση και την περιεκτικότητα των υλικών στο μίγμα που πραγματοποιείται η εκβολή, γίνεται και η επιλογή της κατάλληλης θερμοκρασιακής κατανομής στις ζώνες του εκβολέα, στην ταχύτητα περιστροφής των κοχλίων και στην ταχύτητα περιστροφής του τροφοδότη(21). Οι τελικές θερμοκρασίες που χρησιμοποιήθηκαν προήλθαν από πειραματικά δεδομένα και ανάλογες δοκιμές.

2.3.2 Συσκευή τεμαχισμού

Αφού το πολυμερικό μίγμα περάσει από το δικόχλιο εκβολέα, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, θα βγει με τη μορφή μακαρονιού. Αυτή η μορφή δεν είναι εύχρηστη για την περαιτέρω μορφοποίηση και επεξεργασία του υλικού γι' αυτό και έγινε χρήση του ειδικού εργαστηριακού κοκκοποιητή της εταιρίας Brabender Co. για τον υποβιβασμό του μεγέθους του επεξεργασμένου υλικού. Ο συγκεκριμένος κοκκοποιητής είναι ειδικά σχεδιασμένος για τη μετατροπή μορφοποιημένων πλαστικών τμημάτων σε κόκκους μικρού μεγέθους, οι οποίοι στην συνέχεια μπορούν να τροφοδοτηθούν σε μονάδα μορφοποίησης. Είναι εφοδιασμένος με ένα γρανάζι που φέρει αιχμηρά εξογκώματα, το οποίο λόγω της περιστροφής του προκαλεί το θρυμματισμό του υλικού, καθώς και από έναν ισχυρό κινητήρα, που περιστρέφει το γρανάζι αυτό με μέγιστη ταχύτητα 15 m/min. Μετά την κοκκοποίηση, και μέχρι να πραγματοποιηθεί η τελική μορφοποίηση, τα δείγματα φυλάσσονται σε ξηραντήρες για την απομάκρυνση της υγρασίας.



Εικόνα 2-5 Συσκευή τεμαχισμού εκβαλλόμενου προϊόντος(αριστερά) Υδραυλική πρέσα (δεξιά).

2.3.3 Υδραυλική πρέσα

Στη συνέχεια, και για την τελική μορφοποίηση των δειγμάτων που θα χρησιμοποιηθούν σε δοκιμή εφελκυσμού, χρησιμοποιείται υδραυλική πρέσα. Η μορφοποίηση γίνεται υπό πίεση και θερμοκρασία. Η συσκευή αποτελείται από δύο θερμαινόμενες πλάκες, όπου η άνω πλάκα κινείται με τη βοήθεια υδραυλικού συστήματος. Ο έλεγχος της πρέσας είναι χειροκίνητος και η θέρμανση των πλακών

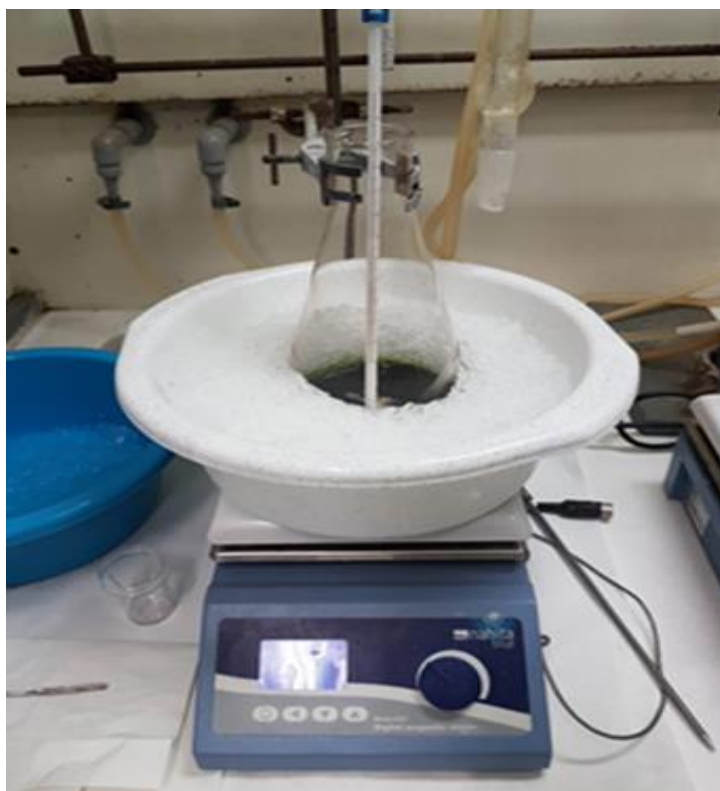
γίνεται μέσω ηλεκτρικών αντιστάσεων και είναι ανεξάρτητη για κάθε πλάκα. Τέλος, η ψύξη των πλακών γίνεται μέσω κυκλώματος νερού.

Για τη δημιουργία φιλμ, ορισμένη ποσότητα από το κάθε σύνθετο μορφοποιήθηκε στην πρέσα. Η θερμοκρασία των πλακών είναι στους 200°C. Το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα σε δυο αντικολλητικά φύλλα από τεφλόν. Το υλικό μαζί με τα φύλλα τοποθετείται ανάμεσα στις θερμαινόμενες πλάκες, όπου και παραμένει για 3 λεπτά, ώστε να γίνει τήγμα ο όγκος του υλικού. Στη συνέχεια μετακινούνται οι πλάκες και συμπιέζουν το τήγμα του νανοσυνθέτου ανάμεσα στα φύλλα του τεφλόν για ακόμη 1 λεπτό. Τέλος, ακολουθεί ψύξη μέχρι τη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

2.4 Πειραματική διαδικασία

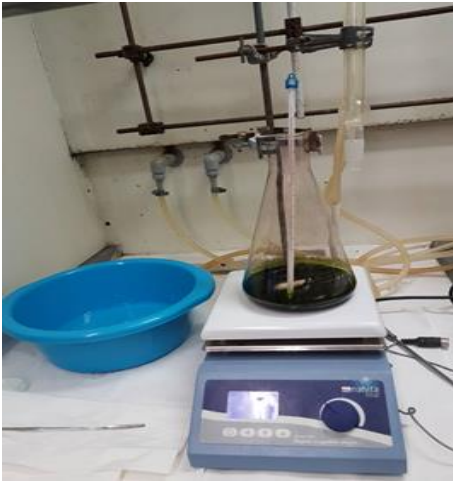
2.4.1 Παρασκευή οξειδίου του γραφενίου(GO)

Για την μελέτη των νανοσυνθέτων οξειδίου του γραφενίου αρχικά παρασκευάστηκε μία ποσότητα GO. Η σύνθεση του GO έγινε σύμφωνα με την τροποποιημένη μέθοδο Hummers. Αρχικά ζυγίστηκαν 2g σκόνης γραφίτη(100 mesh, Alfa Aesar) και προστέθηκαν με 1g NaNO_3 (Sigma–Aldrich) σε 80ml H_2SO_4 (95-97%) (Riedel de Haen) σε λουτρό πάγου ώστε η θερμοκρασία να μην ξεπεράσει τους 10 C° λόγω του εξώθερμου της αντίδρασης. Ακολουθεί ανάδευση και προσθήκη 6g KMnO_4 με πολύ αργό ρυθμό.



Εικόνα 2-6 Ανάμιξη σε λουτρό πάγου γραφίτη 100mesh, NaNO_3 , H_2SO_4 , KMnO_4 (οξειδωτικό).

Το διάλυμα αφαιρείται από το λουτρό πάγου και παραμένει σε συνθήκες ήπιας θέρμανσης και ισχυρής ανάμειξης για μία ώρα και 30 λεπτά σε θερμοκρασία 35° C. Ποσότητα απεσταγμένου νερού 98ml προστίθενται στάγδην και το διάλυμα θερμαίνεται στους 95 °C και διατηρείται σε αυτή την θερμοκρασία για μία ώρα περίπου.



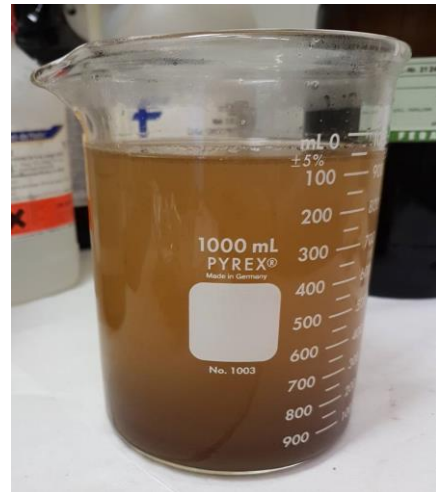
Εικόνα 2-7 Ανάδευση διαλύματος στους 35 °C για 1.5 ώρα.



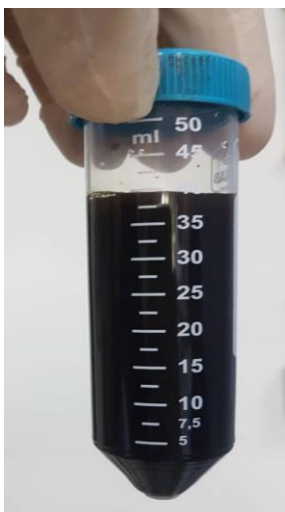
Εικόνα 2-8 Προσθήκη νερού και ανάδευση διαλύματος στους 95 °C για μία ώρα.



Εικόνα 2-9 Διάλυμα έπειτα από την προσθήκη των αντιδραστηρίων.



Εικόνα 2-10 Τελικό διάλυμα που αφέθηκε προς καθίζηση.



Εικόνα 2-12 Προϊόν καθίζησης πριν από τη φυγοκέντρωση.



Εικόνα 2-11 Προϊόν καθίζησης έπειτα από επαναλαμβανόμενες φυγοκεντρίσεις.

Στο τελευταίο στάδιο προστίθενται 300ml χλιαρού νερού και 90ml διαλύματος 3% H₂O₂ (Sigma–Aldrich). Το τελικό διάλυμα αραιώθηκε περαιτέρω με απεσταγμένο νερό και αφέθηκε να καθιζάνει σε ογκομετρική φιάλη για 24 ώρες. Η παραπάνω διαδικασία έγινε με πολύ προσεκτικούς χειρισμούς σε ελεγχόμενο περιβάλλον προκειμένου να αποφευχθεί ο βίαιος βρασμός του διαλύματος από την εκλυόμενη ενέργεια της αντίδρασης, αλλά και η εισπνοή των βλαβερών ατμών του οξειδωαναγωγικού διαλύματος.

Με το πέρας της καθίζησης του ιζήματος έγιναν επαναλαμβανόμενες εκπλύσεις με απεσταγμένο νερό και φυγοκέντριση έτσι ώστε να απομακρυνθεί όσο το δυνατόν καλύτερα η όξινη υδατική φάση. Η φυγοκέντριση έγινε στα 3000rpm και για 10 λεπτά ,και το δείγμα που λήφθηκε από την διαδικασία είχε μορφή γέλης με καφέ και κίτρινη απόχρωση. Το δείγμα αφέθηκε προς ξήρανση σε φούρνο κενού στους 60 °C για ένα βράδυ και μετέπειτα απλώθηκε σε μεγάλη γυάλινη πλάκα για περαιτέρω ξήρανση σε συνθήκες περιβάλλοντος. Το τελικό προϊόν παραλήφθηκε με απόξεση από την γυάλινη επιφάνεια.



Εικόνα 2-13 Μορφή τελικού προϊόντος που παραλήφθηκε έπειτα από ξήρανση.

1.1.1 Παρασκευή συστήματος GO/PEG

Αποσκοπώντας στην βέλτιστη διασπορά των σωματιδίων του GO στην πολυμερική μήτρα του PLLA αλλά και στην μελέτη της επίδρασης του οξειδίου του γραφενίου στα χαρακτηριστικά του υβριδικού συστήματος GO/PEG/PLLA κατασκευάστηκαν τα μητρικά μίγματα (masterbatch) GO/PEG σε τρεις αναλογίες GO wt% 0,5% ,1% και 2%. Αρχικά ζυγίστηκαν οι απαραίτητες ποσότητες GO και PLLA ώστε να προκύψουν οι παραπάνω περιεκτικότητες. Η PEG διαλύθηκε σε απεσταγμένο νερό με αναλογία 1.1 g PEG/1 mL H₂O (25 °C) και τοποθετήθηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα χωρίς θέρμανση για 20 λεπτά. Για την παρασκευή της διασποράς του οξειδίου του γραφενίου το GO

τεμαχίστηκε με ψαλίδι προκειμένου να είναι ευκολότερη η διασπορά στο σε υδατικό διάλυμα. Με την προσθήκη του στο νερό σε αναλογία 1 mg GO/1 mL H₂O (25 °C) το διάλυμα αφέθηκε σε μαγνητικό αναδευτήρα για 20 λεπτά.



Εικόνα 2-14 Τεμαχισμός φύλλων του οξειδίου του γραφενίου.



Εικόνα 2-15 Ομογενοποιητής υπερήχων Hielscher.

Με το πέρας των 20 λεπτών το διάλυμα τοποθετήθηκε αρχικά σε ομογενοποιητή υπερήχων Hielscher εντός λουτρού πάγου και μετέπειτα σε λουτρό υπερήχων (Sonorex) υπό ήπια θέρμανση. Σκοπός της διαδικασίας ήταν τόσο η καλύτερη διασπορά των σωματιδίων του οξειδίου του γραφενίου στο νερό αλλά και αποφολίδωση (exfoliation) των στρωμάτων του γραφίτη ώστε να προκύψουν σωματίδια GO με λιγότερα γραφιτικά στρώματα.

Το διάλυμα του GO αφέθηκε στο λουτρό υπερήχων για 2 ώρες. Μετά την ομογενοποίηση του, το υδατικό διάλυμα του GO προστέθηκε σταδιακά σε αυτό της PEG υπό συνεχή ανάμειξη. Το τελικό διάλυμα αφέθηκε για 24 ώρες στο λουτρό υπερήχων υπό ήπια θέρμανση για να επιτευχθεί η βέλτιστη ομογενοποίηση και η ταυτόχρονη απομάκρυνση ενός μέρους του νερού. Το τελικό προϊόν παραλήφθηκε μετά από πλήρη ξήρανση του διαλύματος αρχικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια υπό κενό (600 mmHg) στους 40 °C μέχρι σταθερού βάρους.



Εικόνα 2-16 Υδατικό διάλυμα GO/PEG σε λουτρό υπερήχων.

2.4.2 Παρασκευή συστήματος GO/PLLA

Για την μελέτη της επίδρασης του οξειδίου του γραφενίου στις ιδιότητες του πολυ(L-γαλακτικό οξύος) κατασκευάστηκαν τα σύνθετα GO/PLLA σε τέσσερις διαφορετικές περιεκτικότητες οξειδίου του γραφενίου. Οι περιεκτικότητες που επιλέχθηκαν ήταν 0.1%, 0.2%, 0.4% και 0.8%.

Αρχικά παρασκευάστηκε το οξείδιο του γραφενίου με την μέθοδο Hummers σύμφωνα με την διαδικασία που προαναφέρθηκε. Το ληφθέν GO που βρισκόταν σε μορφή φιλμ και κόπηκε σε μικρά τεμάχια τα οποία λειοτριβήθηκαν σε γουδί προς περαιτέρω ελάττωση μεγέθους. Η μέγιστη ελάττωση του μεγέθους του GO ήταν απαραίτητη καθώς θα επιτυγχανόταν η βέλτιστη διασπορά του στην μάζα του πολυμερούς. Παράλληλα οι κόκκοι του PLLA κονιορτοποιήθηκαν με χρήση pulverizer (FRITSCH, pulverisette 14) ώστε να προκύψει κατανομή μεγέθους από 0.05 έως 0.6 mm. Το

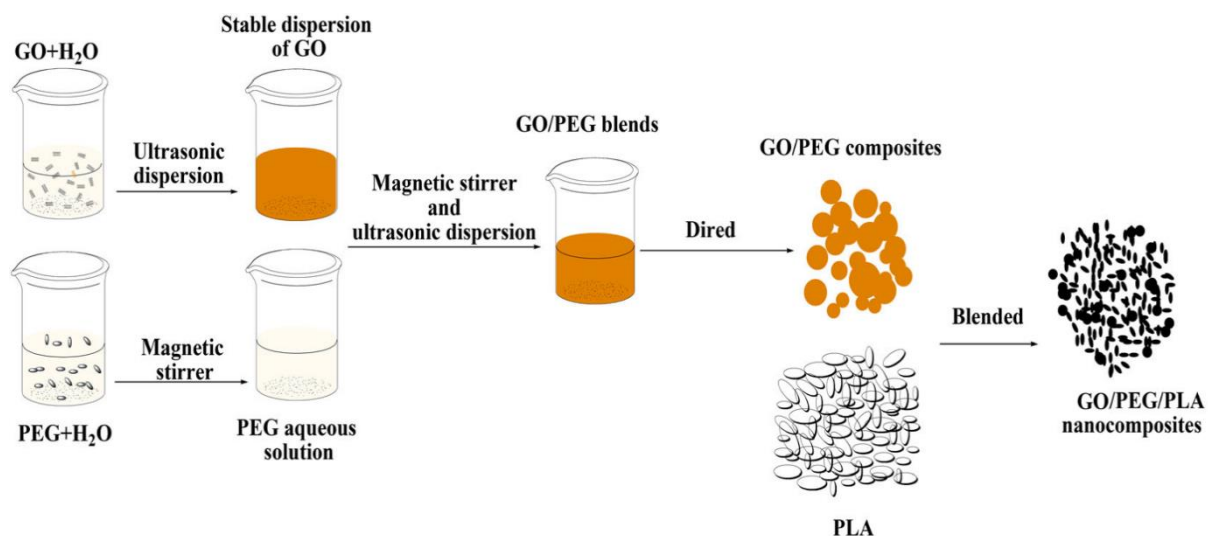
λειτουργημένο GO και η σκόνη του PLLA που επρόκειτο να χρησιμοποιηθούν αφέθηκαν σε φούρνο κενού στους 80°C για 4 ώρες και μεταφέρθηκαν σε ξηραντήρα ώστε να ελαττωθεί η περιεχόμενη υγρασία. Η αφαίρεση της υγρασίας τόσο από το οξείδιο του γραφενίου όσο και από το πολυ(L-γαλακτικό οξύ) αποτελούν καθοριστικό παράγοντα για την συμπεριφορά των συνθέτων. Το PLLA ως πολυεστέρας είναι εύκολα υδρολύσιμο και παρουσία νερού στο εσωτερικό της πολυμερικής μήτρας επιφέρει υποβάθμιση των ιδιοτήτων αυτής και των συνθέτων, για αυτό και είναι σημαντικό να απομακρύνεται.

Με το πέρας της ξήρανσης ζυγίστηκαν οι απαραίτητες ποσότητες ώστε να παραχθούν τα συστήματα GO/PLLA σε αναλογίες 0.1%,0.2%,0.4%,0.8% GO wt%.Ακολούθησε ξηρή ανάμειξη των κόνεων του PLLA και του GO.Τα μείγματα των τεσσάρων αναλογιών τροφοδοτήθηκαν στον δικόχλιο εκβολέα (Haake PolyLab System, Haake Rheomex PTW16, Thermo Electron Corporation) σε με τις εξής παραμέτρους θερμοκρασίας 185-185-190-190-190-190 °C και 30 rpm. Προσοχή δόθηκε στη ρύθμιση των θερμοκρασιακών ζωνών καθώς το πολυ(L-γαλακτικό οξύ) είναι θερμοευαίσθητο και αποδομείται σε θερμοκρασίες άνω των 200°C.

2.4.3 Παρασκευή συστήματος GO/PEG/PLLA

Αρχικά κατασκευάστηκε για λόγους σύγκρισης το μίγμα 20/80 PEG/PLLA. Η PEG υπέστη ξήρανση στους 40 °C και αναμίχθηκε με την σκόνη του PLLA που προέκυψε από την κονιορτοποίηση. Ακολούθησε εκβολή και το προφίλ θερμοκρασιών των ζωνών του εκβολέα που εφαρμόστηκε ήταν το εξής: 150-150-155-155-160-165 °C στα 30 rpm. Τα υβριδικά συστήματα παρασκευάστηκαν στις συγκεντρώσεις .01, 0.2 και 0.4 % GO wt. Το μίγμα GO/PEG έπειτα από λειοτρίβηση τοποθετήθηκε σε φούρνο κενού παράλληλα με την σκόνη του PLLA προς ξήρανση. Έπειτα από ξηρή ανάμειξη το ακολούθησε εκβολή του μίγματος με τις θερμοκρασίες των ζωνών να είναι 185-185-185-180-170-160 °C και η ταχύτητα των κοχλίων στα 30rpm.

Η οπή από την οποία εξέρχεται το τήγμα του εκβολέα ήταν 2mm και το προϊόν εκβολής αφέθηκε να ψυχθεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ακολούθησε τεμαχισμός σε κοκκοποιητή (Brabender) ώστε το υλικό να αποκτήσει μορφή κόκκων. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για το σύστημα GO/PLLA.



Εικόνα 2-17 Σύνοψη της διαδικασίας παρασκευής των υβριδικών συστημάτων GO/PEG/PLLA.

2.5 Μέθοδοι χαρακτηρισμού

2.5.1 Περίθλαση ακτίνων Χ (X-Ray Diffraction, XRD)

Αρχή της μεθόδου

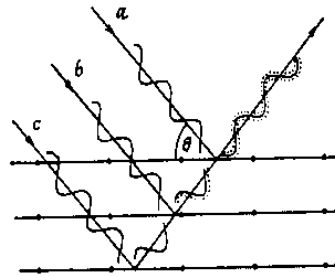
Στην οπτική περιοχή, η μελέτη του φάσματος και της κατανομής της ενέργειας στα διάφορα μήκη κύματος επιτυγχάνεται κυρίως με δύο μεθόδους:

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 ακτινών Χ 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 ακτινών Χ είναι περίπου ίσα με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων μέσα στον κρύσταλλο.

Ο William L. Bragg έδειξε ότι οι ακτίνες Χ συμπεριφέρονται ως 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. Ωστόσο, οι όροι περίθλαση και ανάκλαση μπορούν να χρησιμοποιηθούν αδιακρίτως και οι δύο. Έτσι, αν ακτίνες Χ πέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης θ , οι ακτίνες θα διαπεράσουν τα στρώματα των ατόμων και θα δώσουν την απεικόνισή τους. Αυτό διαφαίνεται και στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 2-18 Ανάκλαση ακτίνων Χ από παράλληλα επίπεδα.

Από την παραπάνω εικόνα φαίνεται ότι η *a* ακτίνα ανακλάται από το πρώτο επίπεδο, η *b* από το δεύτερο και η *c* από το τρίτο κλπ. Αυτές οι ακτίνες όμως βρίσκονται σε φάση. Οι περιθλώμενες ακτίνες που βρίσκονται σε φάση πρέπει να ικανοποιούν το νόμο του Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (6)$$

όπου:

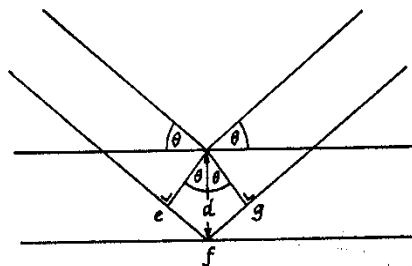
n ακέραιος αριθμός,

λ το μήκος κύματος των ακτινών Χ,

d η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων και

θ η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης(22).

Αυτό φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 2-19 Ανάκλαση ακτίνων Χ.

Οι παράμετροι λοιπόν που βρίσκονται στη διάθεση ενός πειραματικού ερευνητή είναι το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας και η γωνία θ . 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 διατηρείται σταθερό το θ και μεταβάλλεται το λ (Μέθοδος Laue), είτε διατηρείται σταθερό το λ και μεταβάλλεται η γωνία θ (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 (23)

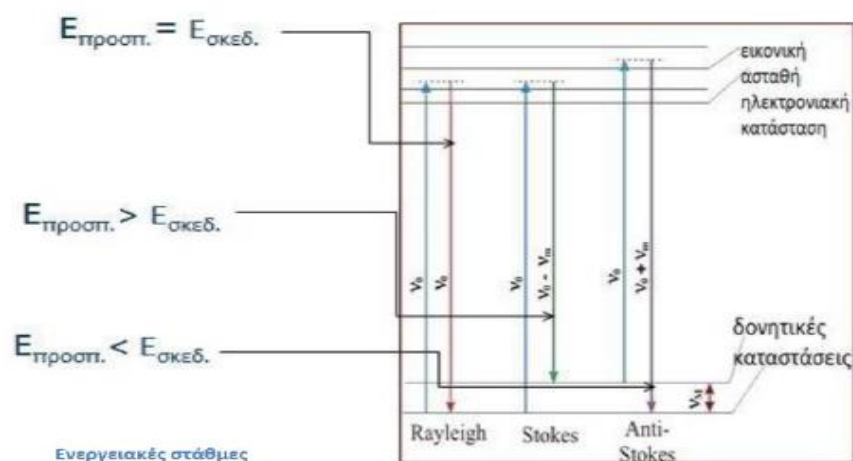
Συνθήκες διεξαγωγής:

Η ανάλυση XRD των δειγμάτων PEG, PLLA, PEG/PLLA, GO/PEG, GO/PLLA, και GO/PEG/PLLA έγινε σε διαθλασίμετρο BRUKER D8-ADVANCE (twin/twin) diffractometer (40 kV, 40 mA), με σωλήνα ακτίνων X Cu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Η ταχύτητα καταγραφής ήταν $0.02^\circ/\text{sec}$ στο φάσμα γωνιών $2\theta = (5^\circ - 45^\circ)$ ενώ τα δείγματα ήταν σε μορφή φιλμ και είχαν μορφοποιηθεί σε πρέσα υπό μορφή τήγματος.

2.5.2 Φασματοσκοπία Raman

Περιγραφή μεθόδου

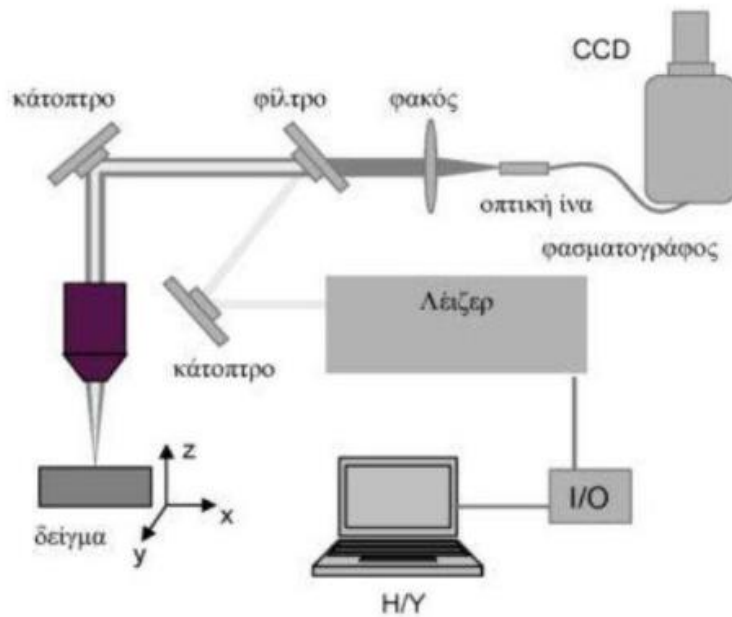
Η φασματοσκοπία Raman είναι μια μέθοδος που ερευνά την ανελαστική σκέδαση του ορατού φωτός, η οποία προκαλείται από τα μόρια της ύλης. Η διεργασία αυτή είναι γνωστή ως φαινόμενο Raman. Όταν ένα φωτόνιο ορατού φωτός, με ενέργεια αρκετά χαμηλή ώστε να διεγείρει ηλεκτρονική μετάπτωση, αλληλεπιδρά με ένα 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. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται το ενεργειακό διάγραμμα αυτών των ειδών σκέδασης καθώς και της ελαστικής σκέδασης Rayleigh(24).



Εικόνα 2-20 Ενεργειακό διάγραμμα για την κατανόηση της σκέδασης.

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. Μια τυπική πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για τις αναλύσεις με την τεχνική Raman φαίνεται στην Εικόνα 6.10.



Εικόνα 2-21 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 (φακούς 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 (25).

Συνθήκες διεξαγωγής

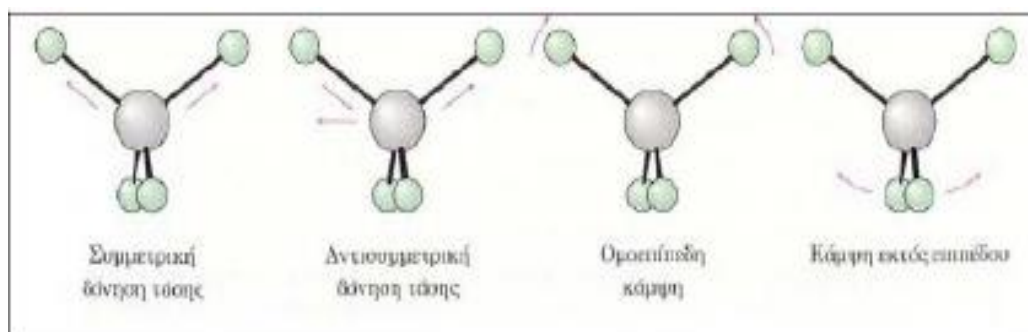
Τα φάσματα των προς εξέταση δειγμάτων ελήφθησαν με χρήση του φασματόμετρου Raman Renishaw εξοπλισμένο με μικροσκόπιο inVia. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε

στο εύρος κυματαριθμών 400-4000 raman shift/cm⁻¹ με το laser ρυθμισμένο στα 532 nm και η ένταση του στο 5%. Ο τύπος σάρωσης τέθηκε στην διευρυμένη ρύθμιση και τα δεδομένα προέκυψαν από τον συνδυασμό των αποτελεσμάτων τριών δειγμάτων για το κάθε σύστημα. Ο χρόνος έκθεσης ήταν 10 sec ενώ η μεγέθυνση των φακών ήταν x5 προκειμένου να αποφευχθεί ο φθορισμός. Η ανάλυση έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και τα δείγματα που εξετάστηκαν ήταν σε μορφή pellets χωρίς να έχει προηγηθεί ιδιαίτερη προετοιμασία

2.5.3 Φασματοσκοπία FTIR

Αρχή της μεθόδου

Η φασματοφωτομετρία υπέρυθρου βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Ενεργά υπέρυθρες ενώσεις είναι αυτές στις οποίες οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μια διαρκή διπολική ροπή, όπως για παράδειγμα στα μόρια που αποτελούνται από ετεροάτομα ή στα μόρια που αλλάζει η διπολική ροπή κατά τη διάρκεια της περιστροφικής και δονητικής διαδικασίας. Η περιοδική αλλαγή της διπολικής ροπής λόγω περιστροφής ή δόνησης επιτυγχάνεται μόνο με ορισμένες συχνότητες. Απορρόφηση συμβαίνει όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του διπόλου. Όλα τα μόρια διαθέτουν κάποια συγκεκριμένη ποσότητα ενέργειας κατανεμημένη σε όλη τη δομή τους, που προκαλεί στους δεσμούς δονήσεις (επιμηκύνσεις) και κάμψεις. Ταυτόχρονα, εξαιτίας της, τα άτομα πάλλονται και περιστρέφονται, ενώ παρατηρούνται και διάφορες άλλες μοριακές δονήσεις. Μερικές επιτρεπτές μορφές δονήσεων και κάμψεων παρουσιάζονται παρακάτω:



Εικόνα 2-22 Μερικές επιτρεπτές μορφές δονήσεων και κάμψεων.

Η ποσότητα ενέργειας που περιλαμβάνει ένα μόριο δε μεταβάλλεται κατά συνεχή τρόπο, αλλά είναι κβαντισμένη, δηλαδή ένα μόριο μπορεί να επιμηκύνεται, να

κάμπτεται ή να πάλλεται, σε συγκεκριμένες συχνότητες που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα ενεργειακά επίπεδα. Αν και συνήθως η αναφορά στα μήκη δεσμών είναι σαν να ήταν σταθερά, οι αριθμοί που αναφέρονται αποτελούν μέσους όρους. Στην πραγματικότητα, οι δεσμοί συνεχώς δονούνται και κάμπτονται, με συνέπεια το μήκος τους να αυξάνεται και να μειώνεται. Έτσι, ένας τυπικός δεσμός C-H, με μέσο μήκος $1,10\text{\AA}$, στην πραγματικότητα πάλλεται με ορισμένη συχνότητα και διαδοχικά εκτείνεται και συμπιέζεται, σαν να συνδέει τα δύο άτομα ένα ελατήριο. Όταν το μόριο δέχεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, απορροφάται ενέργεια όταν η ενέργεια της ακτινοβολίας είναι ίδια με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο δονητικών συχνοτήτων. Αυτός είναι και ο λόγος που ένα οργανικό μόριο απορροφά κάποια μήκη κύματος της ακτινοβολίας IR και άλλα όχι. Όταν ένα μόριο απορροφά ακτινοβολία IR, η μοριακή δόνηση που έχει συχνότητα ίση με εκείνη της ακτινοβολίας αυξάνει το πλάτος της. Με άλλα λόγια, το “ελατήριο” που συνδέει τα δύο άτομα διαδοχικά εκτείνεται και συμπιέζεται λίγο περισσότερο. Εφόσον κάθε συχνότητα που απορροφάται από ένα μόριο αντιστοιχεί σε μια προκαθορισμένη μοριακή κίνηση, μπορούν να διαπιστωθούν οι κινήσεις του μορίου, μελετώντας το φάσμα IR. Από την ερμηνεία αυτών των κινήσεων μπορούν να βρεθούν τι είδους δεσμοί (λειτουργικές ομάδες) υπάρχουν στο μόριο(26).

Ερμηνεία φασμάτων IR

Συνήθως στα φάσματα απορρόφησης ο οριζόντιος άξονας καταγράφει το μήκος κύματος και ο κατακόρυφος την ένταση των διαφόρων απορροφήσεων ενέργειας ως εκατοστιαία διαπερατότητα (transmittance). Η γραμμή βάσης, που αντιστοιχεί σε απορρόφηση 0% (ή διαπερατότητα 100%), βρίσκεται στην άνω πλευρά του γραφήματος. Έτσι, η δημιουργία μιας κορυφής προς τα κάτω σημαίνει ότι σ' αυτό το μήκος κύματος έλαβε χώρα απορρόφηση ενέργειας. Η πλήρης ερμηνεία ενός φάσματος IR είναι δύσκολη, επειδή τα περισσότερα οργανικά μόρια είναι τόσο μεγάλα, ώστε εμφανίζουν δεκάδες μορφές επιμήκυνσης και κάμψης. Έτσι ένα φάσμα IR περιλαμβάνει δεκάδες περιοχές απορρόφησης.

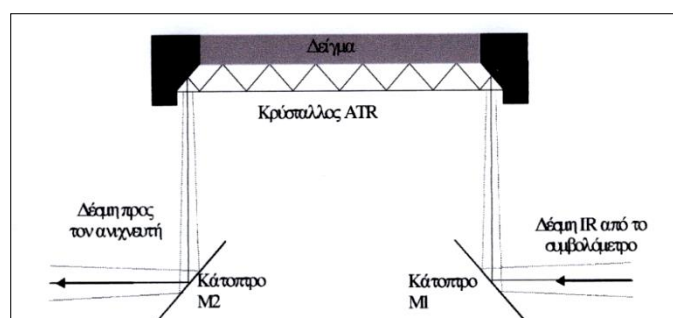
Αυτή η περιπλοκότητα είναι εξαιρετικά χρήσιμη, επειδή ένα φάσμα IR μπορεί να λειτουργήσει σαν ένα είδος δακτυλικού αποτυπώματος για μία συγκεκριμένη ένωση. Για το λόγο αυτό, η περιοχή του φάσματος IR μεταξύ 1500 cm^{-1} και 400 cm^{-1} περίπου αποκαλείται περιοχή δακτυλικού αποτυπώματος. Εάν δύο ενώσεις έχουν πανομοιότυπα φάσματα IR, τότε είναι σχεδόν βέβαιο ότι είναι όμοιες. Δεν είναι απαραίτητο να ερμηνευτεί πλήρως ένα φάσμα IR, προκειμένου να ληφθούν χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή του μορίου. Οι περισσότερες λειτουργικές ομάδες

διαθέτουν συγκεκριμένες περιοχές απορρόφησης, που δεν διαφέρουν από ένωση σε ένωση. Μαθαίνοντας που εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές απορροφήσεις των διαφόρων λειτουργικών ομάδων, μπορούν να αποκτηθούν δομικές πληροφορίες από τα φάσματα IR (26).

Λήψη φάσματος FT-IR με την τεχνική της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης, (ATR)

Η φασματοσκοπία εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR) χρησιμοποιείται για συλλογή φασμάτων από ρευστά υλικά και δειγμάτων σε μορφή φιλμ, όπως πολυμερή, ελαστικά, υφάσματα κτλ. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τη χρήση ενός εξαρτήματος που ονομάζεται ATR. Η υπέρυθη ακτινοβολία μέσω του κατόπτρου M_1 ανακλάται εσωτερικά στον κρύσταλλο από ZnSe με μια γωνία 45° . Η ακτινοβολία στον κρύσταλλο παράγει πρόσκαιρο κύμα και από τις δύο πλευρές του κρυστάλλου. Έτσι, είναι δυνατή η λήψη φασμάτων ουσιών σε υδατικά μειώνοντας έντονα την απορρόφηση του διαλύτη. Όταν το δείγμα τοποθετείται στην επιφάνεια του κρυστάλλου απορροφά ακτινοβολία. Η εναπομένουσα ακτινοβολία ανιχνεύεται απευθείας από τον ανιχνευτή μέσω του κατόπτρου M_2 .

Η φασματοσκοπία εξασθενημένης ανάκλασης αποτελεί μέθοδο εξέτασης της επιφάνειας του δείγματος που σημαίνει ότι το εσωτερικό της μάζας του δείγματος μπορεί να έχει διαφορετική σύσταση. Η λήψη των φασμάτων με το εξάρτημα ATR είναι σχετικά εύκολη διαδικασία. Αρχικά, λαμβάνεται το φάσμα του διαλύτη (φάσμα αναφοράς) και στη συνέχεια το φάσμα του δείγματος. Ο υποδοχέας του δείγματος πρέπει να καθαρίζεται επιμελώς γιατί υπολείμματα στην κρυσταλλική επιφάνεια επηρεάζουν την ποιότητα των φασμάτων που λαμβάνονται. Όταν στο λογισμικό του οργάνου ενεργοποιείται η διόρθωση για τη χρήση του ATR, το φάσμα που λαμβάνεται διορθώνεται αυτόματα ως προς τον κυματαριθμό λαμβάνοντας υπόψη το βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας στο δείγμα (26)



Εικόνα 2-23

Συνθήκες διεξαγωγής:

Η φασματομετρία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier διεξήχθη με την μέθοδο εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR) προς ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων και των αλληλεπιδράσεων που μπορεί να προκύψουν. Η ανάλυση έγινε με φασματόμετρο Nicolet 6700 FTIR με ARK accessory μεταξύ των κυματαριθμών 650-4000 cm^{-1} . Ο ρυθμός σάρωσης ήταν 100 επαναλήψεις ανά δευτερόλεπτο και η ανάλυση ήταν 4 cm^{-1} . Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ενώ τα δείγματα είχαν μορφοποιηθεί με χρήση θερμοπρέσας ώστε να προκύψουν δοκίμια σε μορφή φιλμ με εξαίρεση το οξείδιο του γραφενίου. Το GO εγκλείστηκε σε ταμπλέτα KBr ώστε να ενισχυθεί η το ασθενές φάσμα απορρόφησης του.

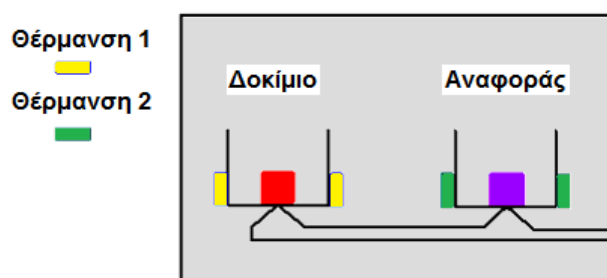
2.5.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Αρχή λειτουργίας

Τα σύνθετα που παρασκευάστηκαν, αναλύθηκαν 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 αυτόν 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°C 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 2-24 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. Έτσι, λαμβάνεται ένα διάγραμμα της ροής θερμότητας q/t ως προς τη 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. Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης είναι μια τεχνική που προσδιορίζει τις θερμικές ιδιότητες των υλικών που μελετώνται.

Παρακάτω, παρατίθεται ένα παράδειγμα ενός τυπικού διαγράμματος της μεθόδου DSC για το πολυ(γαλακτικό οξύ). Οι μεταβάσεις που διακρίνονται είναι οι ακόλουθες:

Κύκλοι θέρμανσης:

Αρχικά συναντάται η υαλώδης μετάπτωση, που είναι μία ενδόθερμη διαδικασία, κατά την οποία το υλικό μεταβαίνει στην ελαστοειδή κατάσταση. Η ανύψωση της καμπύλης αντιστοιχεί στη μεταβολή της θερμοχωρητικότητας του υλικού (ΔC_p) και είναι ένα ενδόθερμο γεγονός.

Ακολουθεί το φαινόμενο της ψυχρής κρυστάλλωσης, που είναι μια εξώθερμη διαδικασία κατά την οποία οι αλυσίδες καθώς θερμαίνονται αποκτούν την απαραίτητη ενέργεια για να αναπτύξουν κινητικότητα και να διαταχθούν σε κρυσταλλικές περιοχές.

Τέλος, συναντάται η τήξη, που είναι ενδόθερμη διαδικασία και κατά τη διάρκεια της οποίας το κρυσταλλικό υλικό τήκεται (λιώνει). Πολλές φορές, δίπλα στην κύρια κορυφή τήξης υπάρχει και μία άλλη, μικρότερη, που καταγράφει την τήξη της λιγότερο οργανωμένης κρυσταλλικής δομής.

Κύκλος ψύξης:

Αρχικά, γίνεται η κρυστάλλωση, που είναι μια εξώθερμη διαδικασία, αντίστροφη της τήξης, που παρατηρείται μόνο στα ημικρυσταλλικά ή κρυσταλλικά πολυμερή. Στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης το υλικό μεταβαίνει στην κρυσταλλική του κατάσταση, στην οποία είναι ακόμα αρκετά μαλακό. Η κρυστάλλωση στον κύκλο ψύξης δεν είναι ιδιαίτερα έντονη για το PLA καθώς οι αλυσίδες δεν προλαβαίνουν να αναπτύξουν κρυσταλλικότητα με ρυθμό $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

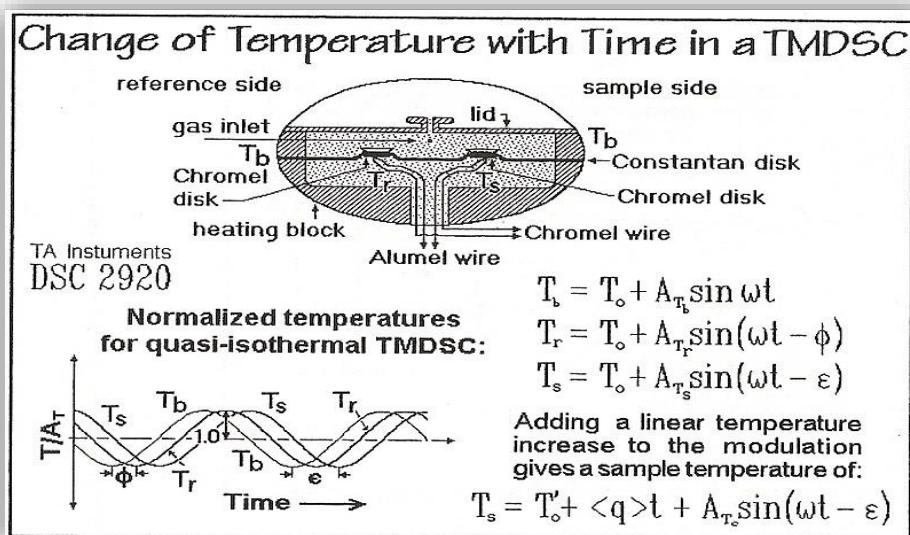
Τέλος, γίνεται η υαλώδης μετάβαση, που είναι μια ενδόθερμη διαδικασία, κατά την οποία το PLA γίνεται σκληρότερο, δηλαδή μεταβαίνει στην υαλώδη κατάσταση και διατηρεί την κρυσταλλικότητά του.

Συνθήκες διεξαγωγής:

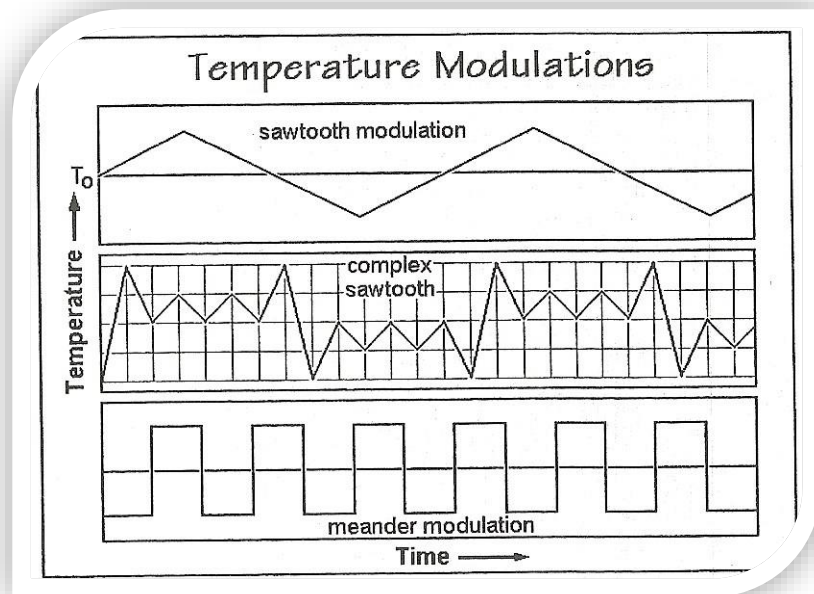
Για τον χαρακτηρισμό των συνθέτων με DSC και TGA ζυγίστηκαν τρία δείγματα από κάθε αναλογία και κάθε σύστημα με βάρος από 9 έως και 11 mg. Οι μετρήσεις DSC πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή Mettler Toledo model DSC 1 differential scanning calorimeter με δείγμα αναφοράς καθαρό Ίνδιο. Τα δείγματα θερμάνθηκαν από τους 25° έως τους 90° C και παρέμειναν σε αυτήν την θερμοκρασία ώστε να διαγραφεί πλήρως η θερμομηχανικής τους ιστορία. Ακολούθησε κύκλος ψύξης έως τους -40° C με ρυθμό 10°C/min και παρέμειναν σε αυτήν την θερμοκρασία για 3 min. Τέλος τα δείγματα θερμάνθηκαν έως τους 190°C με ρυθμό 10 °Cmin⁻¹.

2.5.5 Temperature-modulated DSC (TMDSC)

Ένα πολύ σημαντικό πλεονέκτημα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC) αποτελεί η δυνατότητα μεταβολής του ρυθμού ροής θερμότητας με τον επιθυμητό τρόπο. Η τεχνική TMDSC 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 TMDSC από αυτά που έχουν αποδειχθεί θερμοδυναμικά αντιστρεπτά. Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται οι πιθανοί τρόποι μεταβολής της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου σε ένα τυπικό TMDSC:

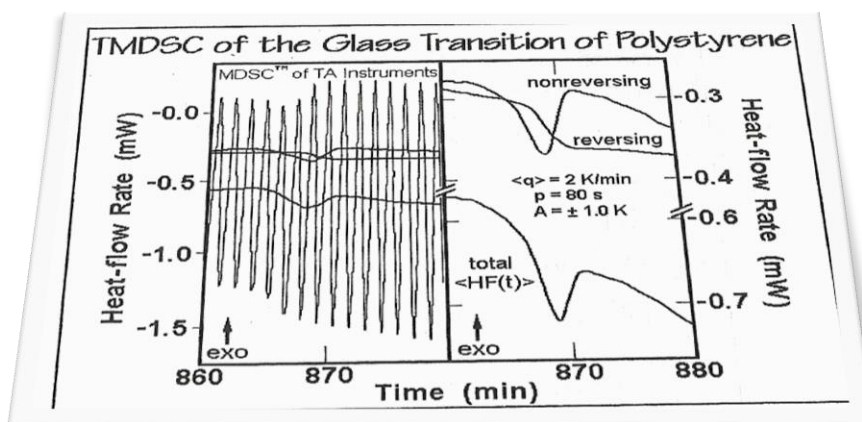


Εικόνα 2-25



Εικόνα 2-26

Στην εικόνα που ακολουθεί απεικονίζεται μία ανάλυση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης του πολυστυρενίου με την τεχνική TMDSC. Στο αριστερό σκέλος της εικόνας παρουσιάζονται, εκτός από το μεταβαλλόμενο ρυθμό ροής θερμότητας $\Delta T(t)$, και οι τρεις καμπύλες του TMDSC (ο μη αντιστρεπτός, ο αντιστρεπτός και ο συνολικός ρυθμός ροής θερμότητας). Στο δεξί σκέλος απεικονίζεται το γράφημα του αριστερού σκέλους σε μεγέθυνση, αλλά χωρίς τις στιγμιαίες τιμές του $\Delta T(t)$.



Εικόνα 2-27

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 TMDSC 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)

Συνθήκες διεξαγωγής:

Η συμπεριφορά της PEG κατά την τήξη στην θερμοκρασιακή περιοχή της υαλώδους μετάπτωσης του PLLA διερευνήθηκε περαιτέρω με την μέθοδο Alternating Differential Scanning Calorimetry (ADSC). Τα δείγματα θερμάνθηκαν με εναλλασσόμενο ροή θερμότητας από τους 25 έως τους 90°C με ρυθμό 1 °C/min ενώ το πλάτος που επιβλήθηκε 0.5°C με βήμα 0.8 rad και περίοδο 48 sec.

2.5.6 Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)

Αρχή της μεθόδου

Η θερμοβαρυμετρική ανάλυση (thermogravimetric analysis) είναι μια τεχνική μέτρησης με την οποία προσδιορίζονται τα θερμοδυναμικά χαρακτηριστικά οξείδωσης και αποδόμησης των δειγμάτων που εξετάζονται. Κατά την εξέταση των δειγμάτων με την τεχνική TGA το δείγμα θερμαίνεται και παράλληλα μετράται το βάρος του κατά τη διάρκεια της θέρμανσής του. Η θέρμανση του δοκιμίου γίνεται κυρίως υπό σταθερό ρυθμό θέρμανσης και το δείγμα βρίσκεται σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (οξειδωτική, αναγωγική ή αδρανή).

Η συσκευή αποτελείται από ένα φούρνο, μέσα στον οποίο υπάρχει ένας ζυγός ακριβείας. Τα δείγματα μπαίνουν μέσα σε πυρίμαχα κεραμικά δοχεία, τα οποία στη συνέχεια τοποθετούνται μέσα στο ζυγό του φούρνου. Έπειτα ξεκινάει η θέρμανση του φούρνου και η συνεχής μέτρηση του βάρους του δοκιμίου. Το αποτέλεσμα αυτής της μέτρησης είναι μία καμπύλη της εκατοστιαίας απώλειας βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του δείγματος. Η μέτρηση TGA είναι ευρέως εφαρμόσιμη σε δείγματα πολυμερών για τον προσδιορισμό του βαθμού αποικοδόμησής τους συναρτήσει της θερμοκρασίας που εφαρμόζεται σε (27).

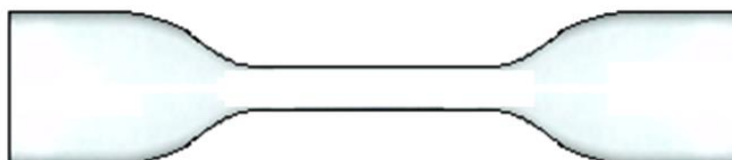
Συνθήκες διεξαγωγής:

Για την θερμοβαρυτική ανάλυση (TGA) ζυγίστηκαν τρία δείγματα από κάθε αναλογία και κάθε σύστημα με βάρος από 9 έως και 11 mg. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε συσκευή Mettler Toledo (TGA-DTA model) thermal gravimetric analyzer. Τα όρια θερμοκρασίας που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 25-600°C με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min σε ατμόσφαιρα αζώτου

2.5.7 Δοκιμή σε Εφελκυσμό

Γενικές αρχές

Η δοκιμή του εφελκυσμού είναι μια διαδικασία προσδιορισμού των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών. Ο εφελκυσμός είναι η διαδικασία με την οποία το δοκίμιο που εξετάζεται τανύζεται και παράλληλα μετρώνται κάποιες μηχανικές του ιδιότητες. Μερικές από αυτές είναι το μέτρο ελαστικότητας (Young's Modulus), η τάση θραύσης, το όριο διαρροής, η μέγιστη παραμόρφωση κ.ά. Τα δοκίμια του εφελκυσμού πρέπει να έχουν συγκεκριμένη γεωμετρία, η οποία ακολουθεί το πρότυπο ASTM D638-03 και λαμβάνεται υπόψη στους υπολογισμούς των διαφόρων ιδιοτήτων του υλικού μετά τη μέτρησή του. Η πιο συνηθισμένη γεωμετρία είναι αυτή της Εικόνα 2-28. Οι διαστάσεις του δοκιμίου ποικίλουν και καθορίζονται από το πρότυπο το οποίο ακολουθείται κατά την μέτρηση(28).



Εικόνα 2-28 Τυπικό δοκίμιο εφελκυσμού, κατά τις προδιαγραφές του ASTM D638-03.

Συνθήκες διεξαγωγής:

Οι δοκιμή σε εφελκυσμό έγινε με χρήση του οργάνου Instron tensometer (4466 model) εξοπλισμένου με κελί μέγιστου εφαρμοζόμενου φορτίου 10 kN. Τα δοκίμια σε μορφή dog-bone μορφοποιήθηκαν σε θερμοπρέσα βάση του προτύπου ASTM D638 standard. Ο ρυθμός παραμόρφωσης που εφαρμόστηκε ήταν 10 mm/min και οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασίας δωματίου. Πραγματοποιήθηκαν έξι επαναλήψεις για κάθε αναλογία συστήματος ώστε τα αποτελέσματα να θεωρηθούν στατιστικά αξιόπιστα. Οι διαστάσεις μεταξύ των αρπάγων που τοποθετήθηκαν τα δοκίμια ήταν μήκους 64 mm, ενώ το πάχος και το πλάτος των δοκιμίων ήταν 2.1 mm και 5.5 mm αντίστοιχα.

Κεφάλαιο 3^ο Σχολιασμός αποτελεσμάτων φασματοσκοπικών αναλύσεων XRD/Raman/FTIR-ATR

3.1 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας XRD

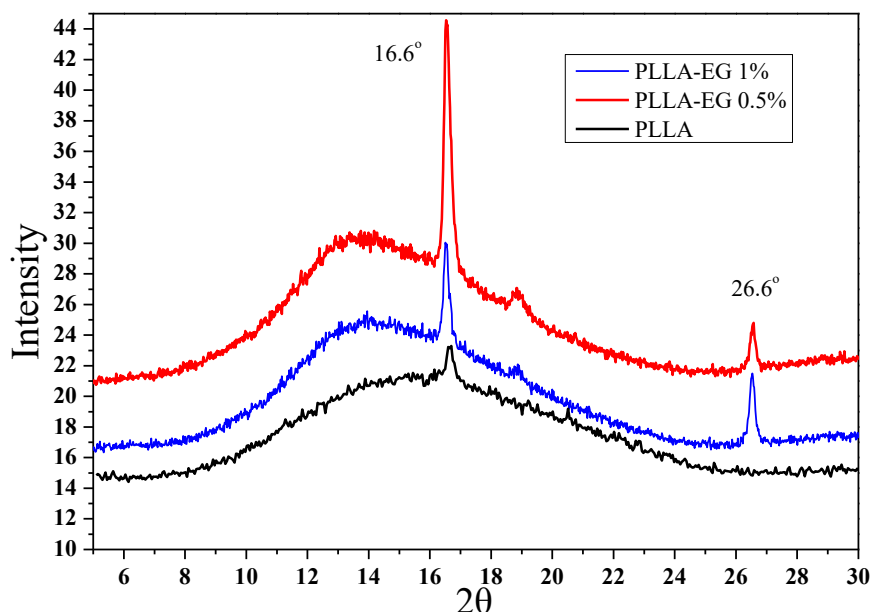
Τα υβριδικά συστήματα πολυμερούς και οξειδίου του γραφενίου και διογκωμένου γραφίτη μελετήθηκαν αρχικά ως προς τη δομή τους με φασματοσκοπικές τεχνικές. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: περίθλαση ακτίνων Χ, φασματοσκοπία Raman και φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier. Σκοπός της ανάλυσης ήταν η ταυτοποίηση της σύστασης, η προσέγγιση των μεταβολών στη μορφολογία της δομής των συστατικών των συνθέτων καθώς καταγραφή και τυχόν αλληλεπιδράσεων μήτρας και ενισχυτικού μέσου.

Από τα φάσματα XRD ταυτοποιήθηκαν οι κύριες κορυφές των συστατικών των δειγμάτων, οι γωνίες και η ένταση των οποίων συνδέονται με τη συγκέντρωση των συστατικών που παρουσιάζουν οργανωμένη κρυσταλλική δομή, τη μορφολογία των κρυσταλλικών δομών και τις αποστάσεις μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων.

Οι φασματοσκοπία Raman και FTIR αποτελούν συμπληρωματικές μεθόδους και χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να γίνει ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών χημικών δεσμών των ενώσεων των συστατικών των συνθέτων, καθώς και των φυσικών ή χημικών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ του GO και της πολυμερικής μήτρας. Ειδικότερα τα φάσματα Raman δίνουν πληροφορίες για το μέτρο κανονικότητας και συμμετρίας των χημικών δομών που εξετάζονται.

3.1.1 Φάσματα XRD συστήματος EG-PLLA

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται τα φάσματα XRD του καθαρού PLLA και των συνθέτων EG/PLLA στην περιοχή γωνιών 2θ από 5° έως 30° ενώ στον ακόλουθο πίνακα καταγράφονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των δειγμάτων με τις αντίστοιχες εντάσεις.



Σχήμα 3-1 Φάσματα XRD του PLLA και των συνθέτων EG/PLLA.

Πίνακας 3-1 Αποτελέσματα χαρακτηριστικών κορυφών των PLLA και EG/PLLA.

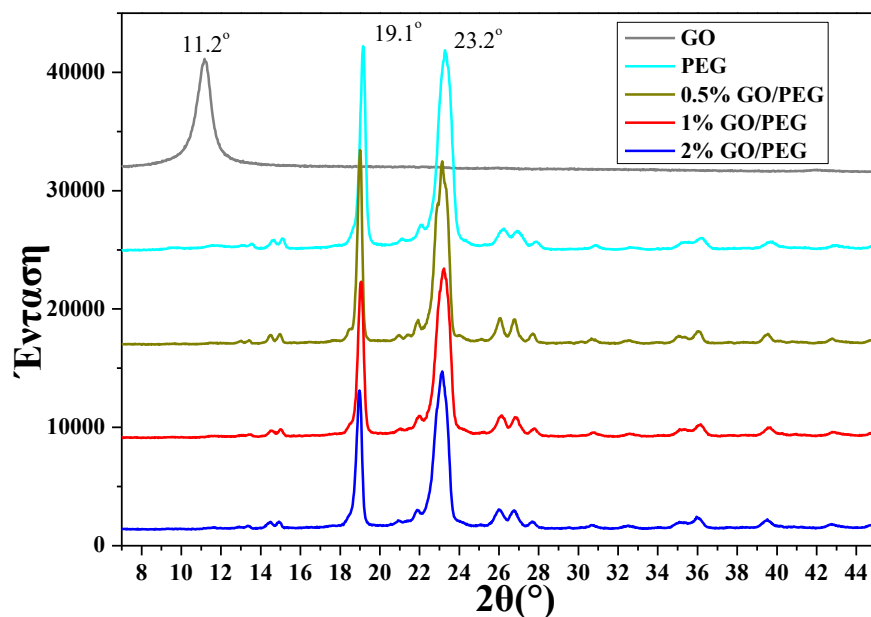
wt% EG/PLLA	2θ°	Ένταση
PLLA	16.6	11.69
0.5%	16.6	17.26
>>	26.6	8.89
1%	16.6	26.745
>>	26.6	7.34

Το φάσμα του καθαρού PLLA χαρακτηρίζεται από μία ευρεία κορυφή στην περιοχή 10°-24°. Η περιοχή αυτή είναι χαρακτηριστική της υπάρξης λιγότερο οργανωμένων κρυσταλλικών περιοχών και ατελών κρυστάλλων στον ημικρυσταλλικό αυτό πολυεστέρα. Το κέντρο της περιοχής αυτής εντοπίζεται στις ~16.6 ° ως μία στενή κορυφή. Η κορυφή 16.6° αντιστοιχεί στην περίθλαση των ακτίνων από την α-κρυσταλλική φάση του PLLA. Με την ενσωμάτωση του διογκωμένου γραφίτη στην πολυμερική μήτρα φαίνεται πως η κορυφή της α-κρυσταλλικής διαμόρφωσης του PLLA αυξάνει σε ένταση ως αποτέλεσμα της αύξησης του βαθμού κρυσταλλικότητας που προκαλούν τα σωματίδια του EG. Παράλληλα παρατηρείται πως στα σύνθετα EG/PLLA παρουσιάζεται μία νέα κορυφή για 2θ=26.6°. Η συγκεκριμένη κορυφή αντιστοιχεί στην περίθλαση των ακτίνων X από τα κρυσταλλικά επίπεδα του φυσικού γραφίτη. Η παρουσία της κορυφής αυτής στα φάσματα των δύο εξεταζόμενων συνθέτων είναι επακόλουθο της ανεπιτυχούς αποφολίδωσης του EG κατά την εκβολή

και υποδηλώνει πως οι πολυμερικές αλυσίδες δεν κατάφεραν να εισχωρήσουν μεταξύ των γραφιτικών επιπέδων και να αυξήσουν τις διαστρωματικές αποστάσεις.

3.1.2 Φάσματα XRD συστήματος GO/PEG

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται τα φάσματα XRD του οξειδίου του γραφενίου (GO), της πολυ αιθυλενογλυκόλης και των μιγμάτων τους σε διαφορετικές συγκεντρώσεις wt% GO. Όλα τα δείγμα ήταν σε μορφή σκόνης. Στο διάγραμμα και τον πίνακα αποτελεσμάτων σημειώνονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος του κάθε εξεταζόμενου δείγματος.



Σχήμα 3-2 Φάσματα XRD των GO, PEG και των νανοσυνθέτων GO/PEG.

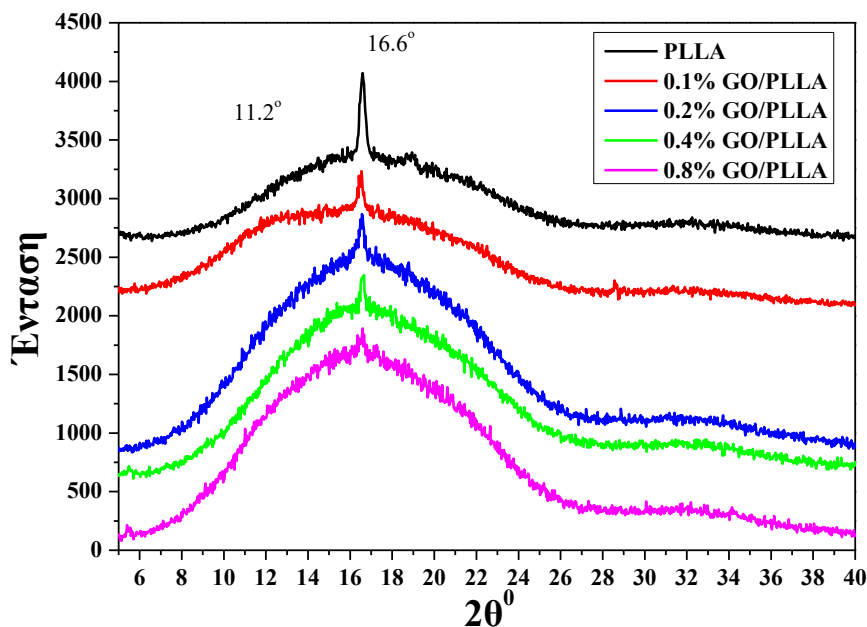
Πίνακας 3-2 Αποτελέσματα χαρακτηριστικών κορυφών των GO, PEG και των νανοσυνθέτων GO/PEG.

wt% GO/PEG	2θ°	Ένταση
GO	11.1	9683
PEG	19.1	17335
	23.2	16983
0.5%	19	16484
	23.1	15533
1%	19	13219
	23.2	14342
2%	18.9	11817
	23.1	13426

Το GO παρουσιάζει μία χαρακτηριστική κορυφή για $2\theta=11.16$. Η συγκεκριμένη κορυφή είναι χαρακτηριστική του οξειδίου του γραφενίου και συγκρινόμενη με την γωνία 26.6° της κορυφής του καθαρού γραφίτη συμπεραίνεται πως η διαστρωματική απόσταση μεταξύ των φύλλων του γραφενίου έχει αυξηθεί. Η καθαρή PEG παρουσιάζει δύο στενές κορυφές στην περιοχή των 19° και 23.2° οι οποίες αποδίδονται στην κρυσταλλική φάση του πολυμερούς. Τα νανοσύνθετα παρουσιάζουν ανάλογα φάσματα με αυτό της καθαρής PEG. Πιο συγκεκριμένα παρατηρούνται οι ίδιες κορυφές στις γωνίες 19° και 23.2° όμως με ένταση κορυφής που μειώνεται με τρόπο αντιστρόφως ανάλογο της συγκέντρωσης του οξειδίου του γραφενίου (Πίνακας 3-2). Η χαρακτηριστική κορυφή του GO είναι απύσασ από όλα τα φάσματα των νανοσυνθέτων λόγω της χαμηλής του συγκέντρωσης στο νανοσύνθετο.

3.1.3 Φάσματα XRD συστήματος GO-PLLA

Στη συνέχεια, στο ακόλουθο σχήμα, παρατίθενται τα φάσματα XRD του καθαρού πολυ(L-γαλακτικό οξέως) και των συνθέτων του παρουσία GO. Τα δείγματα μορφοποιήθηκαν σε φιλμ με χρήση υδραυλικής θερμοπρέσας και έπειτα εξετάστηκαν με περίθλαση ακτίνων Χ. Στο διάγραμμα και τον πίνακα που ακολουθεί, φαίνονται οι χαρακτηριστικές γωνίες περίθλασης του πολυμερούς και των νανοσυνθέτων του.



Σχήμα 3-3 Φάσματα XRD του PLLA και των νανοσυνθέτων GO/PLLA.

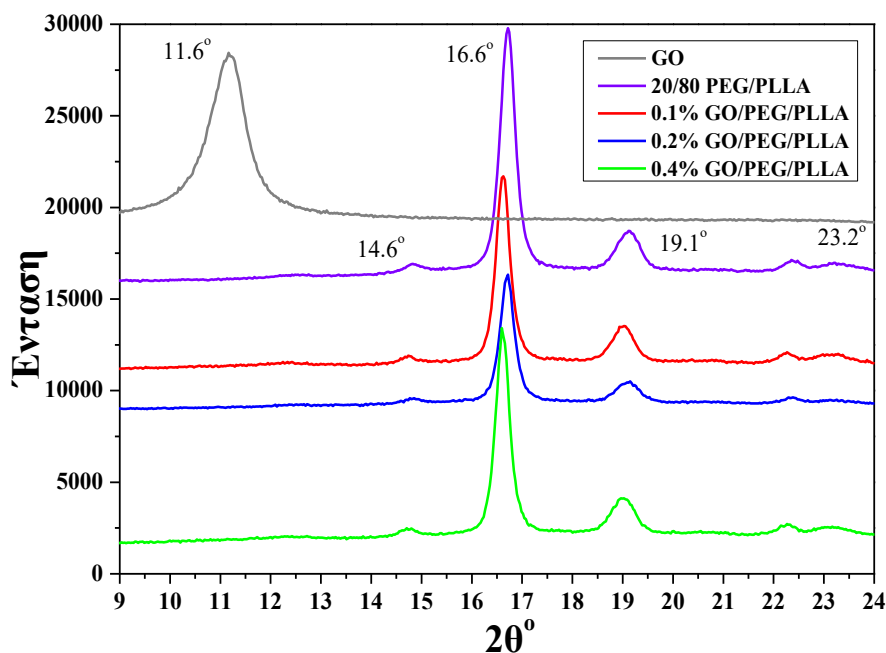
Πίνακας 3-3 Αποτελέσματα χαρακτηριστικών κορυφών των PLLA και των νανοσυνθέτων GO/PLLA.

wt % GO/PLLA	2θ°	Ένταση
PLLA	16.6	1584
0.1% GO/PLLA	16.5	1312
0.2% GO/PLLA	16.6	2283
0.4% GO/PLLA	16.6	1909
0.8%	16.6	2055

Το καθαρό πολυ(L-γαλακτικό οξύ) παρουσιάζει μία ευρεία κορυφή στην περιοχή 10°-24°. Η περιοχή αυτή είναι χαρακτηριστική της υπάρξης λιγότερο οργανωμένων κρυσταλλικών περιοχών και ατελών κρυστάλλων στον ημικρυσταλλικό αυτό πολυεστέρα. Το κέντρο της περιοχής αυτής εντοπίζεται στις ~16.6 ° ως μία στενή κορυφή. Η κορυφή 16.6° αντιστοιχεί στην περίθλαση των ακτίνων από την α-κρυσταλλική φάση του PLLA. Από τα φάσματα και τον πίνακα αποτελεσμάτων φαίνεται πως για τις συγκεντρώσεις 0.2, 0.4 και 0.8 wt% η ένταση της στενής κορυφής της κρυσταλλικής φάσης αυξάνεται παρουσιάζοντας μέγιστες τιμές για περιεκτικότητα σε GO 0.8 wt% (Πίνακας 3-3). Η χαρακτηριστική κορυφή του GO για 2θ=11.2° δεν είναι παρούσα σε κανένα από τα υβριδικά λόγω της μικρής συγκέντρωσης του οξειδίου του γραφενίου.

3.1.4 Φάσματα XRD συστήματος GO/PEG/PLLA

Τα παρακάτω φάσματα (Σχήμα 3-4) ελήφθησαν από ανάλυση XRD του μίγματος 20/80 w/w PEG/PLLA και των νανοσυνθέτων του με προσθήκη οξειδίου του γραφενίου. Τα δείγματα που μελετήθηκαν βρίσκονταν σε μορφή φιλμ έπειτα από μορφοποίηση σε θερμόπρεσα. Από την επεξεργασία των φασμάτων προκύπτουν οι τιμές θέσης και έντασης των αντίστοιχων κορυφών οι οποίες παρουσιάζονται στον πίνακα 3-4, ώστε να μελετηθεί η επίδραση του GO και της συγκέντρωσής του στη δομή της πολυμερικής μήτρας.



Σχήμα 3-4 Φάσματα XRD των GO, PEG/PLLA και των νανοσυνθέτων GO/PEG/PLLA.

Πίνακας 3-4 Αποτελέσματα εντάσεων χαρακτηριστικών κορυφών των GO, PEG/PLLA και των νανοσυνθέτων GO/PEG/PLLA.

Εντάσεις κορυφών					
2θ°	GO	20/80 PEG/PLLA	0.1% GO/PEG/PLLA	0.2% GO/PEG/PLLA	0.4% GO/PEG/PLLA
11.1	9683	-	-	-	-
16.7	-	14032	10946	7567	12180
19.1	-	2961	2780	1737	2895
14.8	-	1152	1122	800	1183
22.5	-	1258	1283	848	1444
23.3	-	1171	1079	685	1266

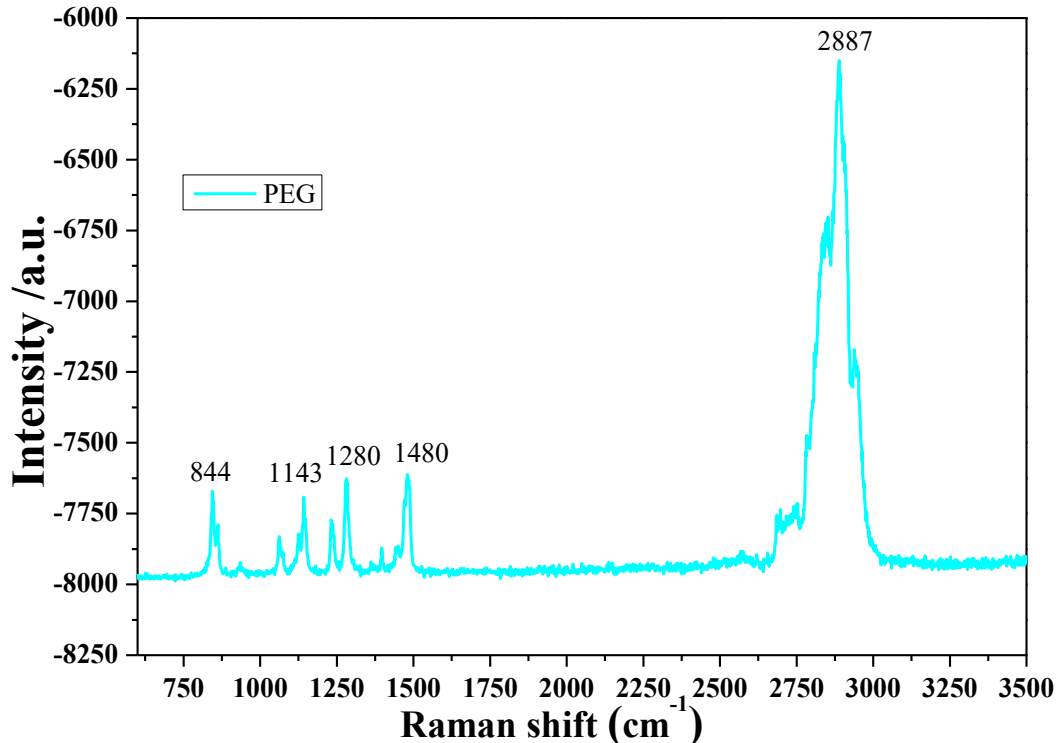
Στο Σχήμα 3-4 παρατηρείται πως το οξείδιο του γραφενίου παρουσιάζει μία στενή κορυφή που αντιστοιχεί σε γωνία $2\theta^\circ = 11.16^\circ$. Η κορυφή των 11.16° δεν είναι εμφανής σε κανένα από τα υβριδικά συστήματα γεγονός το οποίο στην χαμηλή συγκέντρωση του GO. Μετά την εισαγωγή της πολυ(αιθυλενογλυκόλης) στη μήτρα πολυ(γαλακτικού οξέος), διακρίνονται κορυφές περίθλασης στις γωνίες $2\theta = 14.63, 16.59, 19.03, 22.25$ και 23.17° . Οι κορυφές στις 14.63 και 16.59° αποδίδονται στις

λιγότερο οργανωμένες κρυσταλλικές δομές και στους κρυστάλλους α μορφής αντίστοιχα του πολυ(γαλακτικού οξέως) ενώ οι γωνίες 19.03, 22.25 και 23.17 ° προέρχονται από την πολυαιθυλενογλυκόλη. Όλες οι παραπάνω κορυφές είναι παρούσες και στο φάσμα των υβριδικών νανοσυνθέτων GO/PEG/PLLA και δε διαφοροποιούνται σημαντικά από την περιεκτικότητά τους σε GO. Οι εντάσεις που ελήφθησαν παρατίθενται στον Πίνακα 3-4.

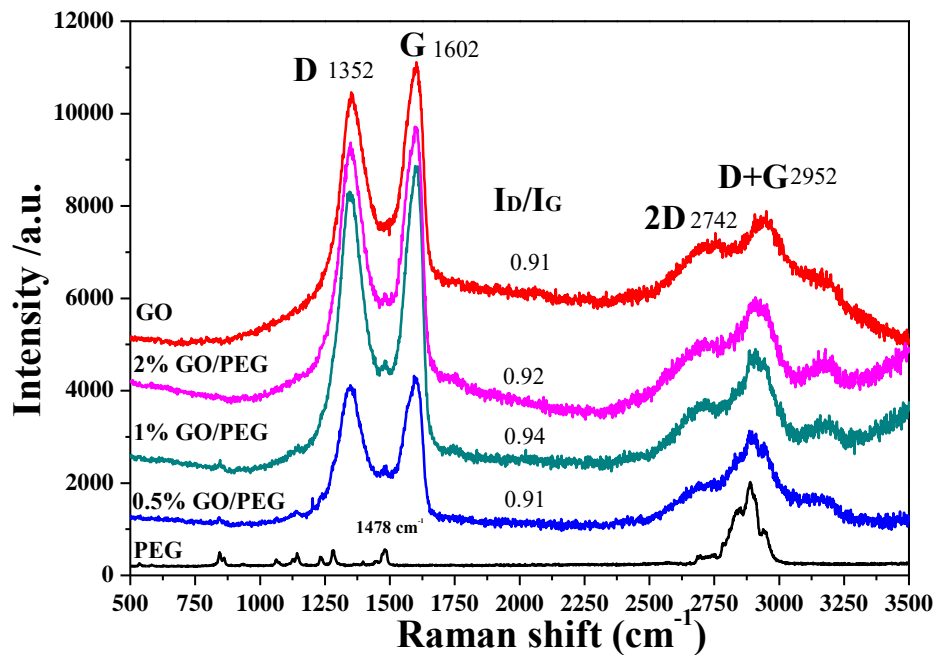
3.2 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας Raman

3.2.1 Φάσματα Raman συστήματος GO/PEG

Στα παρακάτω Σχήματα 3-5 και 3-6 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman της καθαρής PEG, του GO και των νανοσυνθέτων GO/PEG. Στους Πίνακες 3-5 και 3-6 που ακολουθούν παρατίθενται οι κορυφές της καθαρής PEG και οι λόγοι των εντάσεων των ζωνών D/G και 2D/G αντίστοιχα, για το καθαρό οξείδιο του γραφενίου και το οξείδιο του γραφενίου που έχει ενσωματωθεί στην PEG.



Σχήμα 3-5 Φάσμα Raman της καθαρής PEG.



Σχήμα 3-6 Φάσματα Raman GO και νανοσυνθέτων GO/PEG.

Πίνακας 3-5 Χαρακτηριστικές κορυφές φάσματος Raman της PEG.

Wavenumber (cm ⁻¹)	Χαρακτηριστική ομάδα
844	C-O-C
1143	C-O-C
1280	C-C αλυσίδα
1480	CH ₂
2887	CH ₂

Πίνακας 3-6 Λόγοι εντάσεων D/G και 2D/G στα φάσματα Raman.

GO/PEG	I _D /I _G	I _{2D} /I _G
GO	0.91	0.36
0.5% GO/PEG	0.94	0.21
1% GO/PEG	0.91	0.17
2% GO/PEG	0.92	0.14

Από το φάσμα της PEG διακρίνονται πέντε οξείες στενές κορυφές. Οι πρώτες δύο κορυφές στα 844 και 1143 cm⁻¹ είναι αποτέλεσμα των δονήσεων της επαναλαμβανόμενης μονάδας C-O-C του πολυαιθέρα ενώ οι υπόλοιπες τρεις στα

1280 cm^{-1} , 1480 cm^{-1} και 2887 cm^{-1} αποδίδονται στους άνθρακες της στην κεντρική αλυσίδα του πολυμερούς.

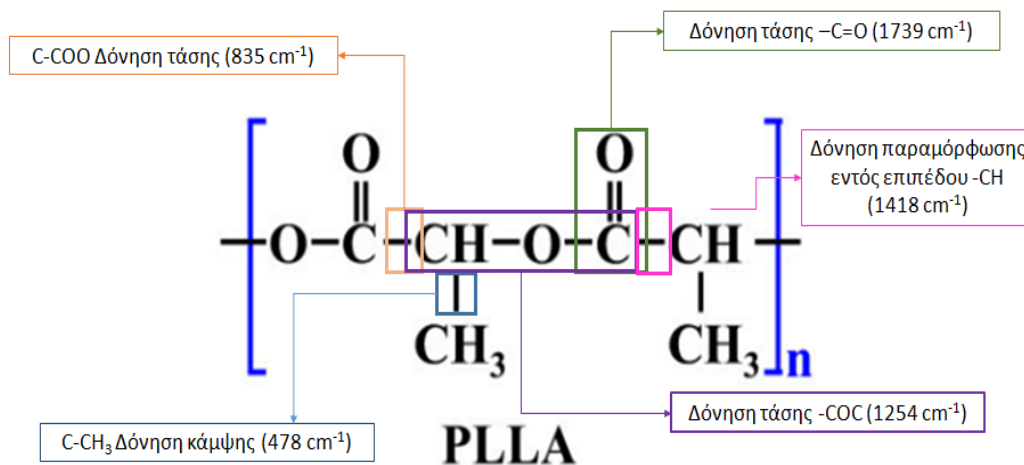
Στα φάσματα του καθαρού οξειδίου του γραφενίου και των συνθέτων GO/PEG παρατηρούνται οι τέσσερις χαρακτηριστικές ζώνες του ενισχυτικού μέσου, οι οποίες είναι οι D, G, 2D και D+G. Η ζώνη G που εντοπίζεται στη θέση $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ οφείλεται στη δόνηση στο επίπεδο των sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα (C=C). Η ζώνη D που εντοπίζεται στη θέση $\sim 1353 \text{ cm}^{-1}$ αποδίδεται στις δονήσεις των sp^3 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα και αντικατοπτρίζει τις δομικές ατέλειες του φύλλου γραφίτη. Ένα ιδανικό φύλλο γραφενίου αποτελείται μόνο από τριγωνικούς sp^2 δεσμούς ατόμων άνθρακα σε τέλεια επίπεδα εκτός μικροσκοπικών κυματισμών. Τα υποκατεστημένα με οξυγόνα φύλλα GO αποτελούνται εν μέρει από sp^3 δεσμών ατόμων άνθρακα, τα οποία είναι μετατοπισμένα ελαφρώς επάνω ή κάτω από το επίπεδο του γραφενίου. Ο λόγος 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. Η αυξημένη τιμή που λαμβάνει αυτός ο λόγος για το οξείδιο του γραφενίου σε σύγκριση με το γραφίτη αποδίδεται στη διαδικασία οξείδωσης που λαμβάνει χώρα. Το οξείδιο του γραφενίου δεν είναι ένα καθαρά sp^2 υβριδισμένο σύστημα αλλά αρκετά ανοργάνωτο με σημαντικό sp^3 περιεχόμενο. Έτσι, σε αντίθεση με τα τυπικά sp^2 υλικά η μείωση των ελαττωμάτων στο GO οδηγεί σε αύξηση του λόγου εντάσεων D/G. Οι ομοιοπολικοί δεσμοί του στρώματος άνθρακα με τις οξυγονούχες ομάδες προκάλεσαν ένα μεγάλο βαθμό ατελειών, αταξίας και διακυμάνσεων στα στρώματα γραφενίου. Η αύξηση που παρατηρείται στο λόγο I_D/I_G των νανοσυνθέτων GO/PEG συγκριτικά με του σκέτου GO υποδηλώνει ότι το GO στα νανοσύνθετα εμφανίζει μεγαλύτερο αριθμό δομικών ατελειών. Δεδομένου ότι τα νανοσύνθετα GO/PEG υπόκεινται σε περαιτέρω διαδικασία ομογενοποίησης σε λουτρό υπερήχων δικαιολογείται αυτή η τάση αύξησης του λόγου I_D/I_G .

Η ευρεία κορυφή στα 2692 cm^{-1} , δηλαδή η ζώνη 2D που παρουσιάζεται στο καθαρό GO και τα νανοσύνθετα GO/PEG, συσχετίζεται με τον τρόπο στοίβαξης των φύλλων του γραφενίου. Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι για μονοστρωματικά φύλλα γραφενίου οι φύλλα γραφενίου ζώνες G και 2 D εμφανίζονται στα 1585 και 2679 cm^{-1} αντίστοιχα. Επιπλέον, η ένταση του λόγου 2D/G για τα μονοστρωματικά και διστρωματικά φύλλα GO έχει βρεθεί στο εύρος 1.53 - 1.68 και 0.82-0.89 αντίστοιχα (29). Πειραματικά από την ομάδα των Tifeng et al.(30) έχει αποδειχθεί πως για την περίπτωση τρι- και πολυ-(>4) στρωματικών φύλλων γραφενίου η τιμή των λόγων 2D/G

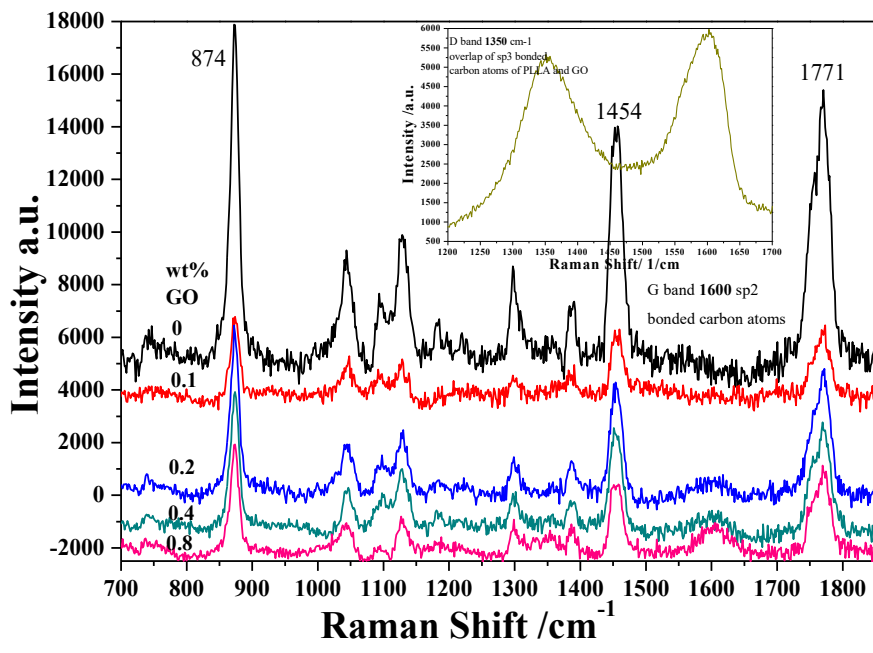
κυμαίνεται μεταξύ 0.30 και 0.07 αντίστοιχα. Σύμφωνα με τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα οι λόγοι 2D/G των φυλλιδίων GO και των τριών συνθέτων του με την PEG που παρασκευάστηκαν στην παρούσα μελέτη έχουν τιμές μεταξύ 0.36 και 0.14 υποδηλώνοντας την πολυστρωματική φύση τους.

3.2.2 Φάσματα Raman συστήματος GO/PLLA

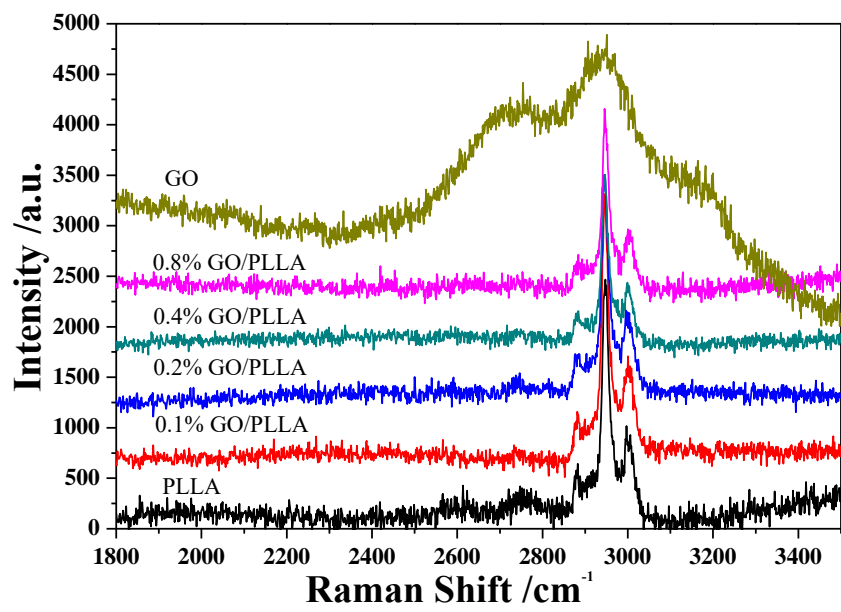
Στην Εικόνα 3-1 φαίνεται η δομή του PLLA με τις χαρακτηριστικές του ομάδες. Στο Σχήμα 4-7 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman των δειγμάτων GO, PLLA και GO/PLLA στο εύρος συχνοτήτων 700 έως 1800 cm^{-1} , ενώ στην δεύτερη από 1800 έως 3500 cm^{-1} . Ακολουθεί ο πίνακας με τις χαρακτηριστικές κορυφές του πολυ(L-γαλακτικό οξέως).



Εικόνα 3-1 Χαρακτηριστικές ομάδες PLLA.



Σχήμα 3-7 Φάσματα Raman των GO, PLLA και των συνθέτων τους στο εύρος κυματαριθμών 700-1800 cm^{-1} .



Σχήμα 3-8 Φάσματα Raman των GO, PLLA και των συνθέτων τους στο εύρος κυματαριθμών 1800-3400 cm^{-1} .

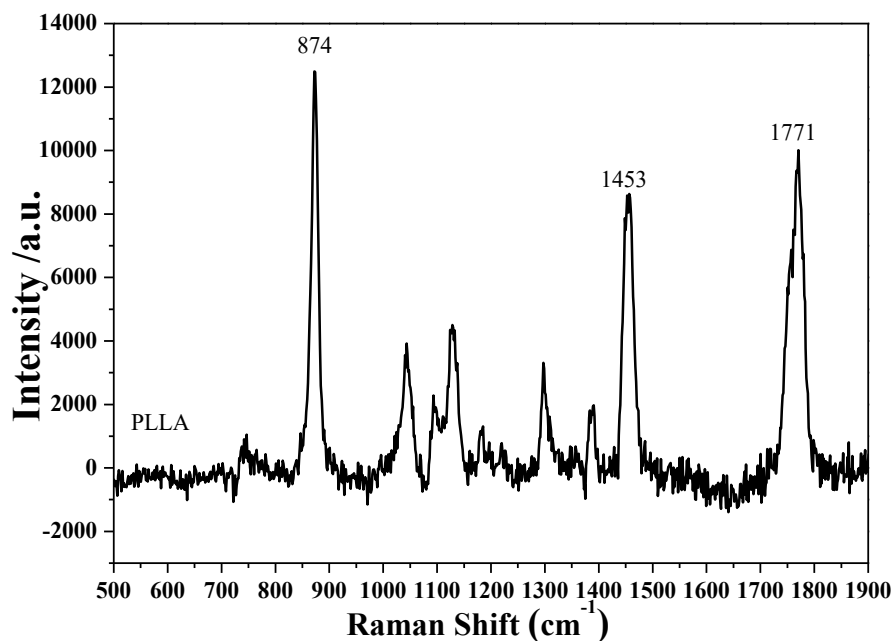
Πίνακας 3-7 Αποτελέσματα έντασης κορυφών του καθαρού PLLA μεταξύ 700-1800 cm^{-1} .

Wavenumber (cm^{-1})	Χαρακτηριστική ομάδα
874	C-OO-C
1043-1128	C-OO-C
1454	CH ₃
1771	C=O
2880-3050	C-H/CH ₃

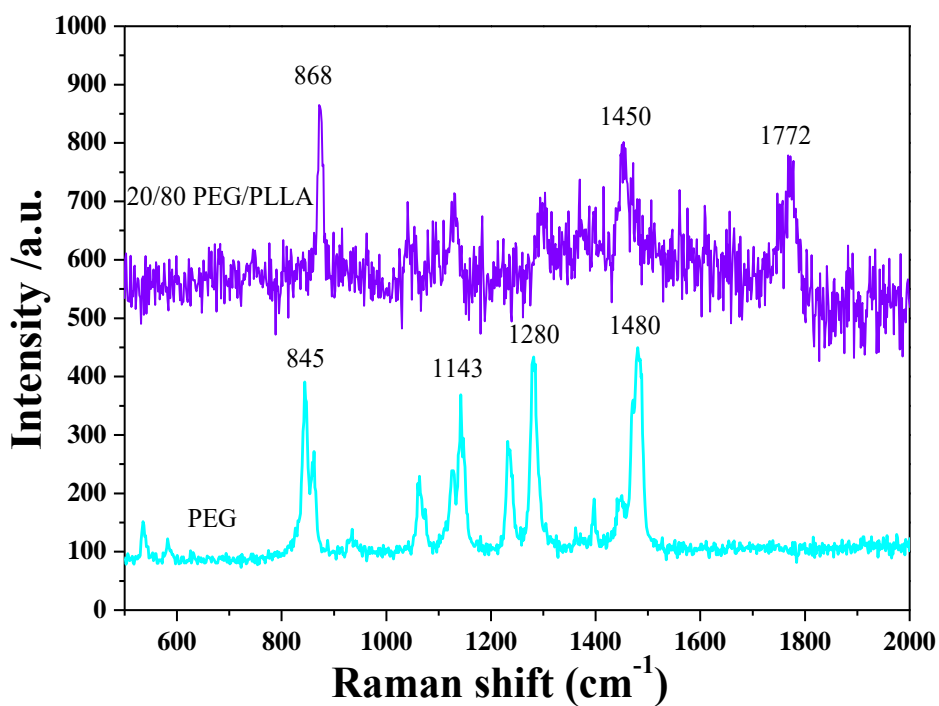
Στον παραπάνω Πίνακα 3-7 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές του PLLA. Οι κορυφές στα 874 cm^{-1} και στην περιοχή κυματαριθμών 1043-1128 cm^{-1} οφείλονται στην χαρακτηριστική εστερική ομάδα που βρίσκεται στην κεντρική αλυσίδα του PLLA. Οι κορυφές στα 1454 και 1771 cm^{-1} αποδίδονται στο μεθύλιο και το C=O αντίστοιχα. Παράλληλα, το καθαρό PLLA και όλα τα σύνθετα παρουσία GO χαρακτηρίζονται από μία οξεία κορυφή στα 2950 cm^{-1} και δύο μικρότερες στα 2880 και 3000 cm^{-1} , που είναι αποτέλεσμα της δόνησης του δεσμού C-H. Στα νανοσύνθετα με συγκέντρωση σε GO υψηλότερη από 0.1 % (wt). εμφανίστηκε η κορυφή της ζώνης G του οξειδίου του γραφενίου στα 1600 cm^{-1} . Η κορυφή G είναι αποτέλεσμα της δόνησης των sp^2 υβριδισμένων δεσμών του οξειδίου του γραφενίου. Διαπιστώνεται ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση σε GO τόσο αυξάνεται και η ένταση της συγκεκριμένης κορυφής. Στα νανοσύνθετα εμφανίστηκαν όλες οι χαρακτηριστικές κορυφές του PLLA η ένταση των οποίων μειώθηκε μετά την ενσωμάτωση του GO. Στο εύρος των ζωνών D, 2D και D+G δεν παρατηρήθηκε κάποια κορυφή στα νανοσύνθετα πιθανών λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης του GO στο PLLA.

3.2.3 Φάσματα Raman του συστήματος GO/PEG/PLLA

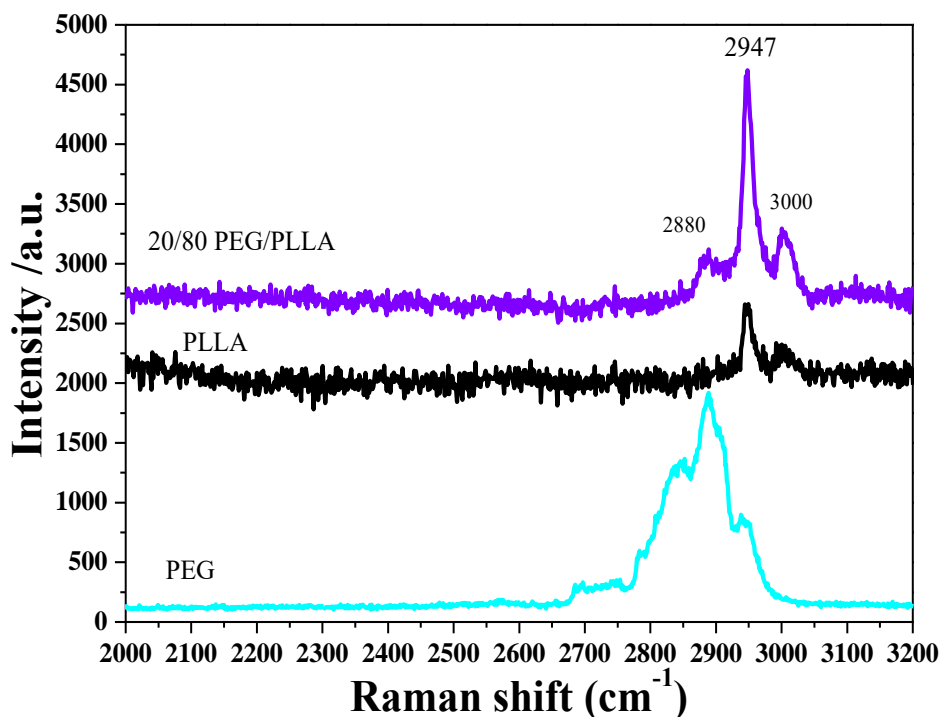
Στα Σχήματα 3-9 έως 3-11 που ακολουθούν παρουσιάζονται τα φάσματα του καθαρού PLLA, της καθαρής PEG και του μίγματός τους με σύσταση 20/80 w/w PEG/PLLA. Στα δύο πρώτα φάσματα καταγράφονται οι κορυφές των καθαρών πολυμερών και του πολυμερικού μίγματος στο εύρος κυματαριθμών από 500 cm^{-1} έως 2000 cm^{-1} ενώ στο τρίτο σχήμα οι αντίστοιχες κορυφές στο εύρος 2000-3200 cm^{-1} . Ακολουθεί ο Πίνακας 3-8 με τις χαρακτηριστικές κορυφές των πολυμερών και του πολυμερικού μίγματος και τις αντίστοιχες χαρακτηριστικές ομάδες στις οποίες αποδίδονται οι κορυφές.



Σχήμα 3-9 Φάσμα Raman του καθαρού PLLA από 500 έως 2000 cm⁻¹.



Σχήμα 3-10 Φάσματα Raman της καθαρής PEG και του μίγματος PEG/PLLA από 500 έως 2000 cm⁻¹.



Σχήμα 3-11 Φάσματα Raman των PEG, PLLA και 20/80 PEG/PLLA από 2000 έως 3200cm⁻¹.

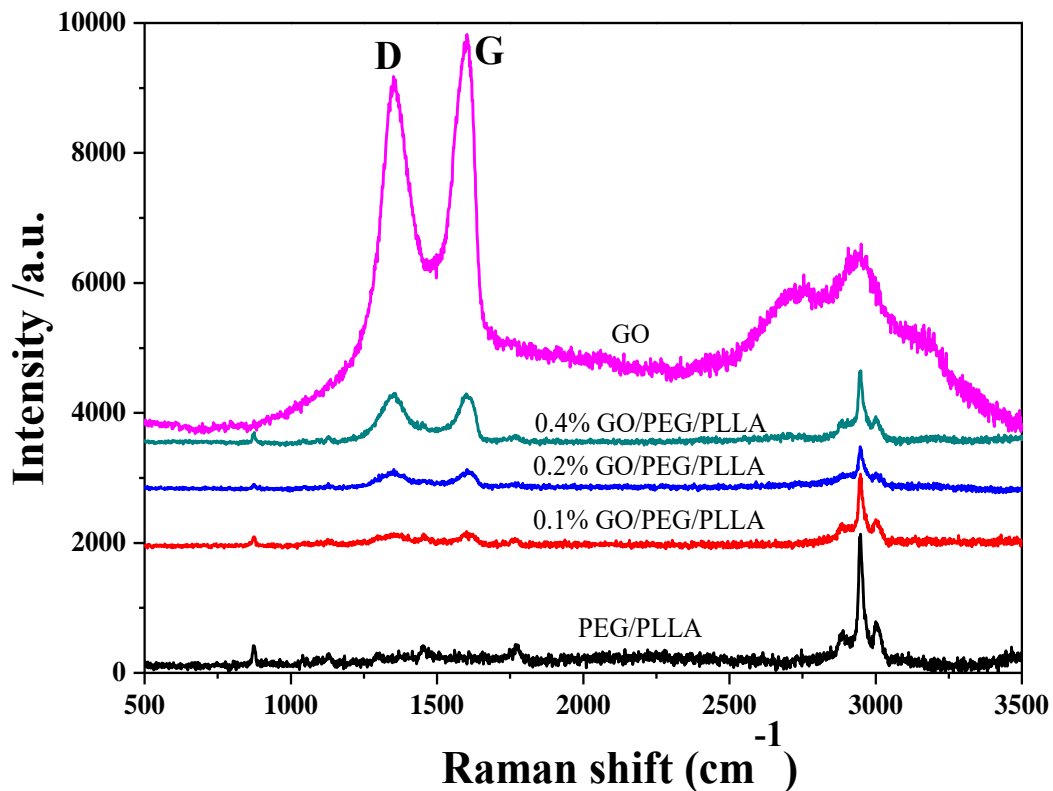
Πίνακας 3-8 Κορυφές Raman των χαρακτηριστικών ομάδων του πολυμερικού μίγματος 20/80 w/w PEG/PLLA .

Κυματάριθος (cm ⁻¹)	Χαρακτηριστικές ομάδες 20/80 PEG PLLA
868	C-OO-C
1453	CH ₂ , CH ₃
1772	C=O
2880-3000	CH, CH ₂

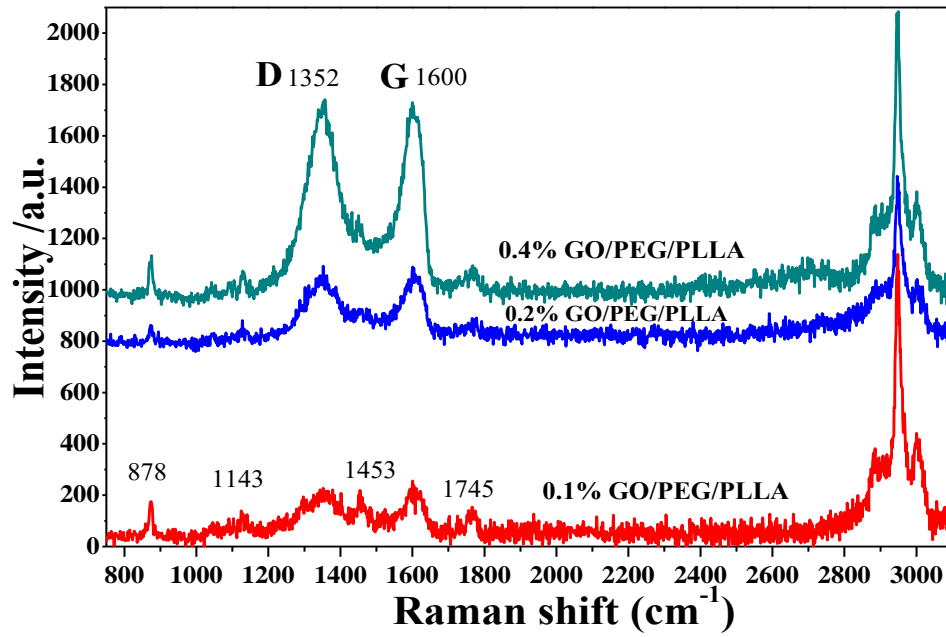
Στο φάσμα Raman του πολυμερικού μίγματος παρουσιάζονται έξι χαρακτηριστικές κορυφές υψηλής έντασης. Οι πρώτες τρεις κορυφές του φάσματος στα 868, 1454 και 1772 cm⁻¹ αναλογούν στις χαρακτηριστικές ομάδες C-OO-C, CH₂/CH₃ και C=O αντίστοιχα. Οι κορυφές των ανθράκων της κύριας αλυσίδας και των μεθυλίων είναι αποτέλεσμα της ύπαρξης των συγκεκριμένων ομάδων στην χημική δομή και των δύο πολυμερών ενώ η κορυφή του καρβονυλίου και της εστερομάδας προέρχεται αποκλειστικά από το πολυ(L-γαλακτικό οξύ). Οι τρεις εναπομένουσες κορυφές με εντονότερη αυτή των 2947 cm⁻¹ είναι αποτέλεσμα των δονήσεων των ανθράκων CH₂ της PEG και των CH της κεντρικής αλυσίδας του PLLA. Το φάσμα του μίγματος

PEG/PLLA αποτελεί συνδυασμό των επιμέρους φασμάτων της πολυαιθυλενογλυκόλης και του PLLA με κάποιες κορυφές της PEG να μην είναι διακριτές πιθανώς λόγω χαμηλότερης συγκέντρωσης.

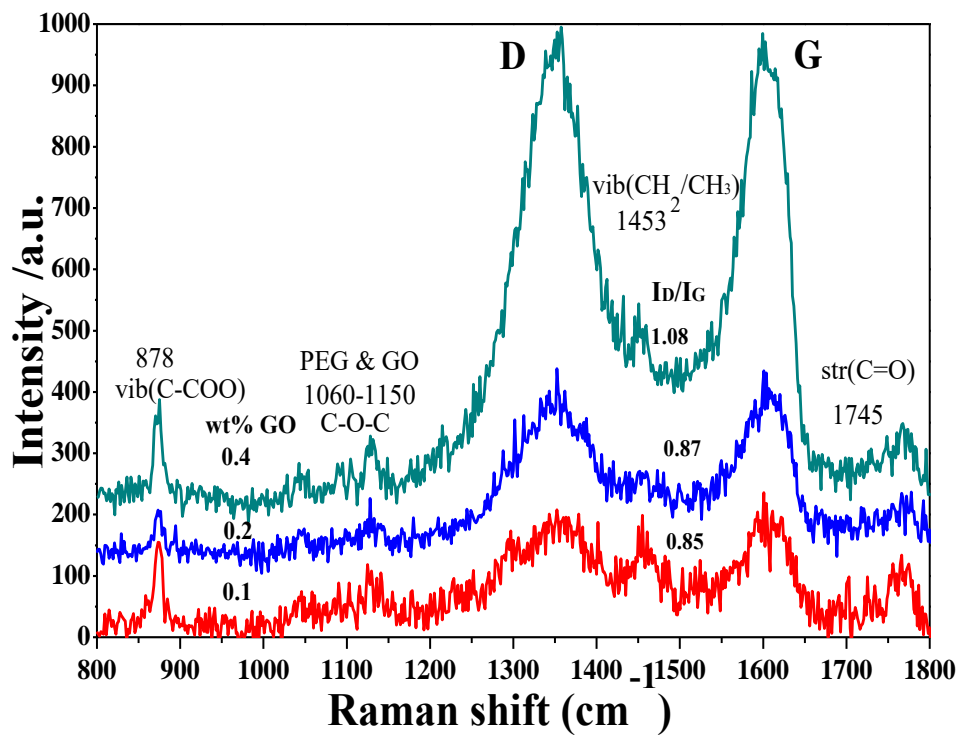
Στη συνέχεια, παρατίθενται τα φάσματα των συνθέτων GO/PEG/PLLA για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις του GO wt % εντός της πολυμερικής μήτρας 20/80 PEG/PLLA. Στην πρώτη Εικόνα παρουσιάζονται οι κορυφές των εξεταζόμενων δειγμάτων συγκριτικά με το οξείδιο του γραφενίου. Στις επόμενες Εικόνες παρουσιάζονται οι κορυφές των υβριδικών συστημάτων που μελετήθηκαν σε όλο το φάσμα των κυματαριθμών, καθώς και στις επιμέρους περιοχές που εμφανίζονται οι χαρακτηριστικές ζώνες D, G του οξειδίου του γραφενίου και οι κορυφές των πολυμερών. Ακολουθεί ο Πίνακας 3-9 με τους λόγους I_D/I_G των παραπάνω νανοσυνθέτων.



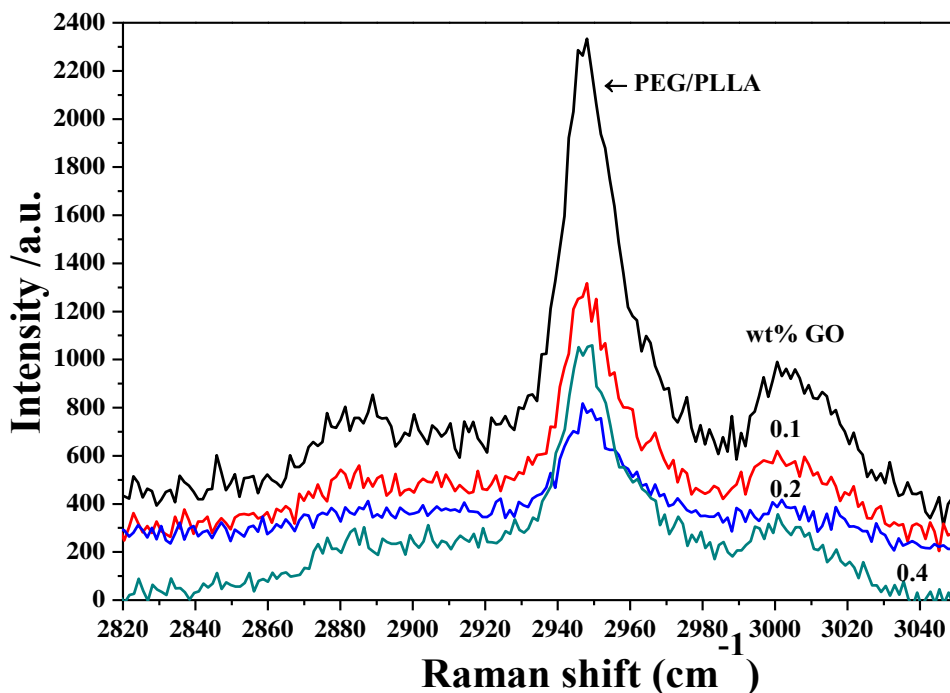
Σχήμα 3-12 Φάσματα Raman του καθαρού GO και των νανοσυνθέτων GO/PEG/PLLA σε διαφορετικές περιεκτικότητες GO wt%.



Σχήμα 3-13 Φάσματα Raman των νανοσυνθέτων GO/PEG/PLLA σε διαφορετικές περιεκτικότητες GO wt%.



Σχήμα 3-14 Φάσματα Raman των νανοσυνθέτων GO/PEG/PLLA στην περιοχή των ζωνών D και G.



Σχήμα 3-15 Φάσματα Raman των νανοσυνθέτων GO/PEG/PLLA στην περιοχή κυματαριθμών από 2800 cm^{-1} έως 3050 cm^{-1} .

Πίνακας 3-9 Λόγοι εντάσεων των κορυφών D και G των νανοσυνθέτων GO/PEG/PLLA.

wt% GO/PLLA	I_D/I_G
PLLA	-
GO	0.91
0.1	0.85
0.2	0.87
0.4	1.08

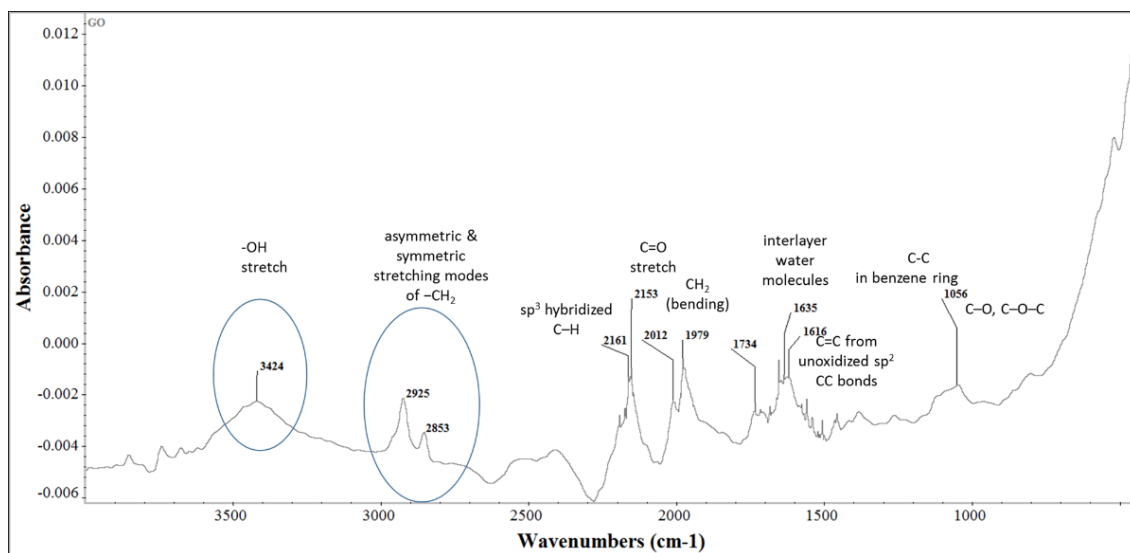
Όπως φαίνεται από τα παραπάνω φάσματα το οξείδιο του γραφενίου παρουσιάζει δύο χαρακτηριστικές κορυφές στα 1353 cm^{-1} (D) και 1600 cm^{-1} (G) που, όπως προαναφέρθηκε, αντιστοιχούν στην δόνηση των sp^3 δεσμών εκτός του επιπέδου η πρώτη και στην δόνηση των sp^2 δεσμών εντός του επιπέδου του γραφενίου η δεύτερη. Η ένταση της κορυφής D είναι ενδεικτική του βαθμού ανομοιογένειας στην δομή του γραφενίου καθώς οι δεσμοί sp^3 προκύπτουν από την οξείδωση που έχουν υποστεί τα φύλλα του γραφενίου. Η αναλογία εντάσεων I_D/I_G του καθαρού οξειδίου του γραφενίου υπολογίστηκε ίση με 0.91. Οι τυπικές κορυφές D και G του GO είναι παρούσες και στα υβριδικά συστήματα GO/PEG/PLLA. Τα σύνθετα παρουσιάζουν μειωμένες εντάσεις κορυφών D και G λόγω χαμηλής περιεκτικότητας σε GO % (wt) Επιπλέον μείωση σε σχέση με το καθαρό GO παρατηρείται και στον λόγο I_D/I_G των

συνθέτων 0.1 και 0.2 GO % (wt). με τιμές 0.85 και 0.87 αντίστοιχα. Αντίθετα, για το σύστημα 0.4 % GO/PEG/PLLA η αναλογία I_D/I_G είναι ίση με 1.08, τιμή που αντιστοιχεί σε αύξηση 16% της τιμής του καθαρού GO. Βιβλιογραφικά, το μέτρο της αναλογίας I_D/I_G συσχετίζεται με το μέγεθος της αταξίας στην δομή του γραφενίου καθώς συνδέεται με την ύπαρξη υποκατεστημένων ανθράκων. Ο λόγος των εντάσεων που παρατηρείται παρουσιάζει αύξηση ανάλογης της περιεκτικότητας σε GO. Με την εισαγωγή του GO στο πολυμερικό μίγμα PEG/PLLA σε συγκέντρωση 0.4 % (wt). παρατηρήθηκε μία μικρή μετατόπιση της κορυφής D προς υψηλότερους κυματάριθμους. Οι χαρακτηριστικές κορυφές του PLLA και της PEG είναι παρούσες σε όλα τα φάσματα των υβριδικών συστημάτων. Πιο συγκεκριμένα οι κορυφές της ασύμμετρης παραμόρφωσης της αιθερομάδας C-O-C της PEG αν και πολύ χαμηλής έντασης μπορούσαν ακόμα να παρατηρηθούν στα εξεταζόμενα νανοσύνθετα στις περιοχές 878 και 1143 cm^{-1} . Ομοίως διακριτές είναι και κορυφές των ανθράκων της κύριας αλυσίδας των πολυμερών στα 1453 cm^{-1} , καθώς και η δόνηση του καρβονυλίου C=O στο PLLA στα 1745 cm^{-1} . Οι κορυφές στα 2996 cm^{-1} και 2945 cm^{-1} αντιστοιχούν στην έκταση του δεσμού C-H στην κύρια αλυσίδα των πολυμερών αλλά και των μεθυλομάδων του πολυ(γαλακτικού οξέως).

3.3 Αποτελέσματα φασματοσκοπίας FTIR/ATR

3.3.1 Φάσμα FTIR/ATR οξειδίου του γραφενίου

Στο Σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται το φάσμα απορρόφησης FTI/ATR του καθαρού GO καθώς και οι χαρακτηριστικές ομάδες στις οποίες αποδίδονται οι ληφθείσες κορυφές απορρόφησης. Με αυτόν τον τρόπο ήταν δυνατή η ταυτοποίηση των οξυγονούχων ομάδων που δημιουργήθηκαν μετά τη διαδικασία οξείδωσης του γραφενίου. Στον Πίνακα 3-10 φαίνονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση του φάσματος.



Σχήμα 3-16 Φάσμα FTIR/ATR του οξειδίου του γραφενίου.

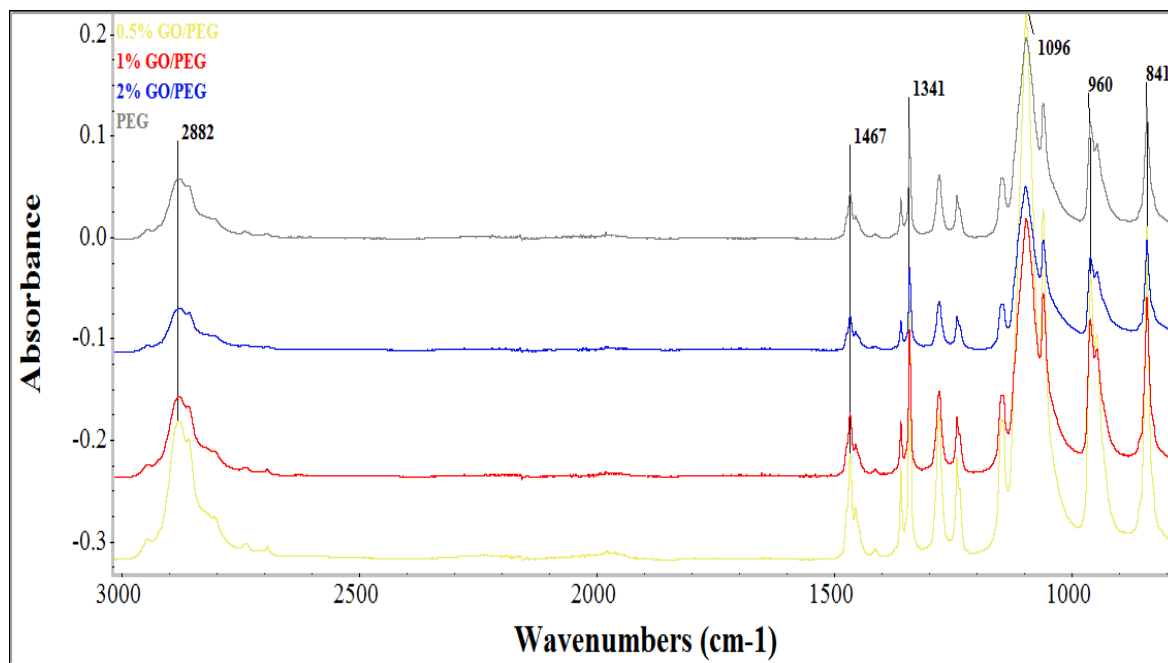
Πίνακας 3-10 Χαρακτηριστικές κορυφές του φάσματος FTIR/ATR του οξειδίου του γραφενίου.

Κυματάριθος (cm ⁻¹)	Χαρακτηριστική ομάδα
3424	Δόνηση τάσης C-OH της υδροξυλομάδας
2925,2853	Δόνηση τάσης (ασυμ) -CH ₂ , C-H
2161,2153, 1734	Δόνηση τάσης C=O
2012, 1979	Κάμψη CH ₂
1635, 1616	C=C από μη οξειδωμένους sp ² δεσμούς CC (αρωματικά)/Παρεμβαλόμενα μόρια νερού
1064, 1056	Δόνηση τάσης C-O, C-O-C

Το οξείδιο του γραφενίου με το πέρας της διαδικασίας της οξείδωσης του φυσικού γραφίτη παρουσιάζει όπως ήταν αναμενόμενο ένα μεγάλο πλήθος κορυφών στο φάσμα FTIR σε όλο το εύρος των κυματαριθμών λόγω των οξυγονούχων χαρακτηριστικών ομάδων που έχουν προκύψει. Η περιοχή που κυματαριθμών που καταλαμβάνει κάθε κορυφή είναι συνάρτηση της πολυπλοκότητας του μορίου που μελετάται. Η παρουσία μεγάλου πλήθους χημικών ειδών οδηγεί σε περισσότερες ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις αυξάνοντας το πλάτος της κάθε κορυφής, ενώ αντιθέτως μικρός αριθμός χημικών ειδών οδηγεί σε πιο στενές κορυφές. Μέσω της οξείδωσης οι sp^2 υβριδισμένοι άνθρακες των δακτυλίων του γραφίτη έχουν πλέον υποκατασταθεί με *epoxy*, *hydroxy* και *carboxy* ομάδες καθώς και με υδρογόνα ενώ οι διαστρωματική απόσταση μεταξύ των φύλλων του γραφενίου έχει αυξηθεί λόγω της παρεμβολής των συγκεκριμένων ομάδων. Από το φάσμα του GO μεταξύ των κυματαριθμών 500 cm^{-1} και 2500 cm^{-1} είναι εμφανείς έξι κορυφές. Πιο συγκεκριμένα η κορυφές στα 1056 cm^{-1} , 2012 cm^{-1} , 2153 cm^{-1} και 2161 cm^{-1} είναι αποτέλεσμα δόνησεων των υποκαταστατών C-O/C-O-C, C=O και του C-H των αναθράκων της κύριας αλυσίδας αντίστοιχα και προήλθαν από την οξείδωση του γραφίτη. Οι δύο κορυφές στα 1116 cm^{-1} και 1616 cm^{-1} αποδίδονται στους άνθρακες των δακτυλίων που απαρτίζουν τα στρώματα του οξειδωμένου γραφενίου. Από τα 2500 cm^{-1} έως και τα 4000 cm^{-1} διακρίνονται τρεις ακόμα κορυφές. Οι δύο πρώτες στα 2853 cm^{-1} και 2925 cm^{-1} είναι αποτέλεσμα της δόνησης των δεσμών άνθρακα υδρογόνου ενώ η ευρεία περιοχή με κέντρο τα 3424 cm^{-1} προκύπτει από την δόνηση των υδροξυλίων.

3.3.2 Φάσματα FTIR/ATR συστήματος GO/PEG

Ακολουθούν τα φάσματα FTIR/ATR της καθαρής PEG και των συστημάτων GO/PEG. Στον Πίνακα 3-11 καταγράφονται οι χαρακτηριστικές κορυφές των συνθέτων παράλληλα με τις αντίστοιχες εντάσεις.



Σχήμα 3-17 Φάσματα FTIR/ATR της καθαρής PEG και των συνθέτων GO/PEG για διαφορετικές συγκεντρώσεις σε wt% GO.

Πίνακας 3-11 Χαρακτηριστικές κορυφές FTIR/ATR της καθαρής PEG και των συνθέτων GO/PEG για διαφορετικές συγκεντρώσεις wt% GO.

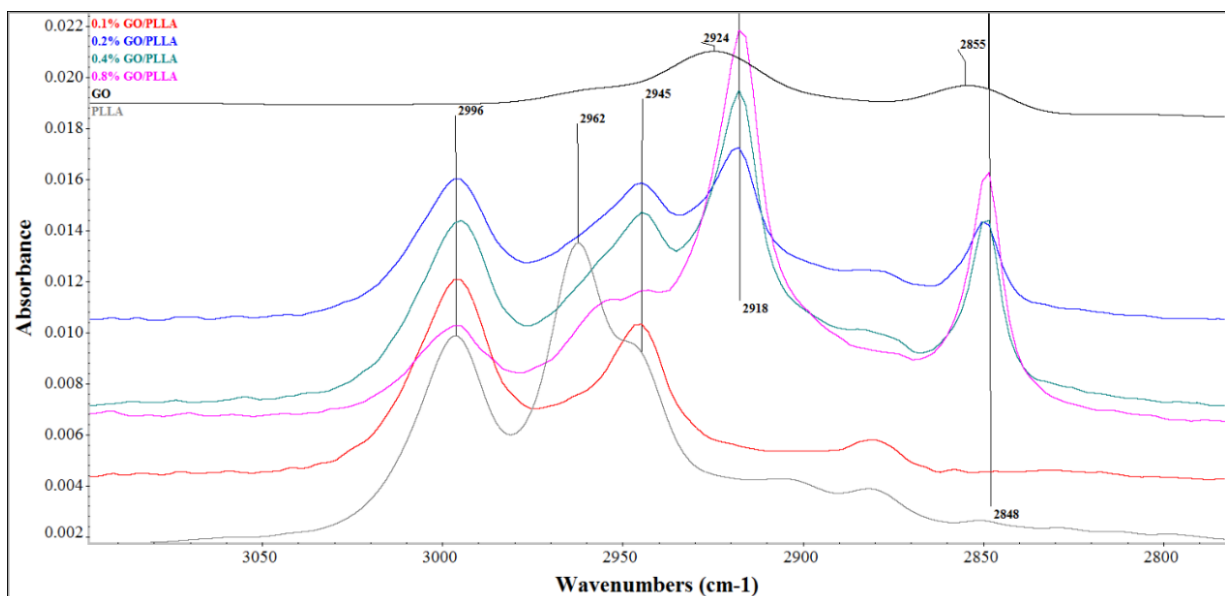
Κυματάριθμος (cm ⁻¹)	Χαρακτηριστική ομάδα
2882	Δόνηση τάσης (συμ) –CH
1467	Συμμετρική δόνηση –CH ₂
1341	Δόνηση παραμόρφωσης CH
1096-841	Δόνηση C-O-C

Από το παραπάνω σχήμα παρατηρείται πως η PEG χαρακτηρίζεται από ένα πλήθος κορυφών που συγκεντρώνονται στην περιοχή κυματαριθμών από 500 cm⁻¹ και 1500 cm⁻¹. Οι πρώτες τρεις κορυφές στην συγκεκριμένη περιοχή, που αντιστοιχούν στα 841 cm⁻¹, 960 cm⁻¹, και 1096 cm⁻¹ οφείλονται στις δονήσεις της χαρακτηριστικής ομάδας C-O-C της επαναλαμβανόμενης μονάδας στην κεντρική αλυσίδα του πολυμερούς. Οι

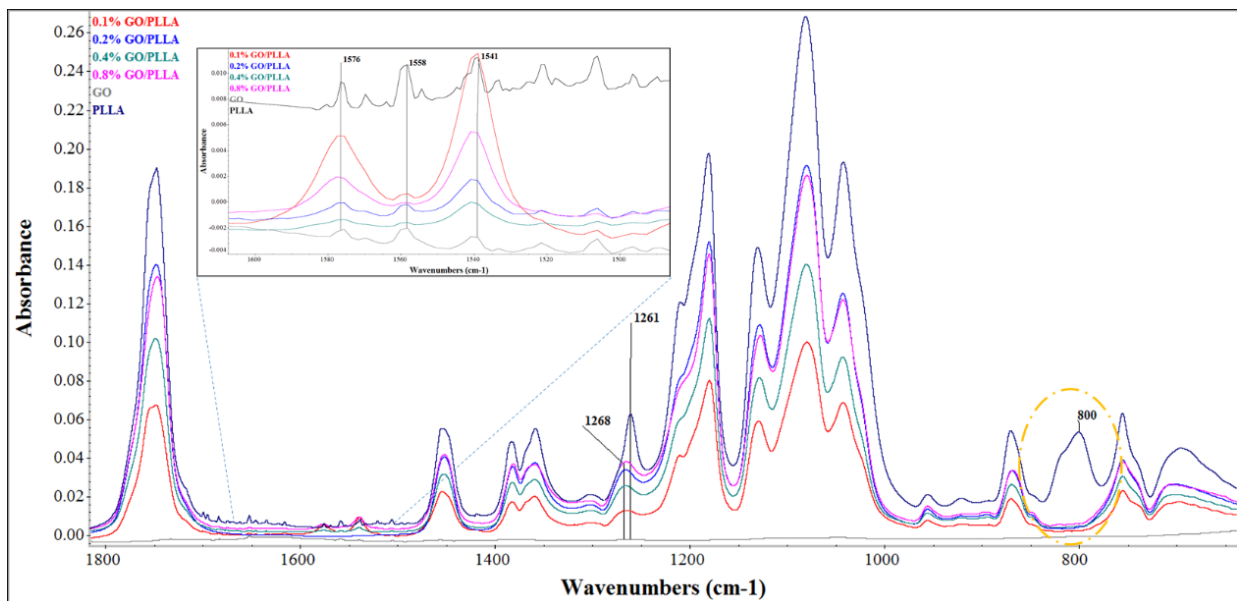
υπόλοιπες κορυφές είναι αποτέλεσμα των συμμετρικών δονήσεων, και δονήσεων παραμόρφωσης των ανθράκων της κεντρικής αλυσίδας της PEG. Η τελευταία κορυφή που παρατηρήθηκε στα 2882 cm^{-1} αποδίδεται και αυτή στην ομάδα CH_2 και πιο συγκεκριμένα στην συμμετρική δόνηση τάσης αυτής. Οι παραπάνω κορυφές είναι εμφανείς και στα φάσματα των συνθέτων GO/PEG. Από την σύγκριση των φασμάτων της καθαρής PEG και των συνθέτων δεν προκύπτει καμία διαφορά που να σχετίζεται με την μετατόπιση, εμφάνιση ή απουσία κορυφών ώστε να εξαχθούν κάποια συμπεράσματα για τον τρόπο και το μέτρο αλληλεπίδρασης του πολυμερούς και του οξειδίου του γραφενίου. Η μόνη διαφοροποίηση που εμφανίζεται μεταξύ των φασμάτων εντοπίζεται στην μείωση της έντασης των κορυφών της PEG στα σύνθετα με την αύξηση της συγκέντρωσης σε GO. Οι κορυφές που αντιστοιχούν στο οξείδιο του γραφενίου δεν εμφανίζονται στα φάσματα των συνθέτων πιθανώς λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης του οξειδίου στην μάζα του πολυμερούς.

3.3.3 Φάσματα FTIR συστήματος GO/PLLA

Στη συνέχεια παρατίθενται τα φάσματα FTIR/ATR του καθαρού PLLA, του GO και των συνθέτων τους. Στα Σχήματα 3-18 και 3-19 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικές κορυφές που ελήφθησαν στις περιοχές απορρόφησης 2800 cm^{-1} έως 3100 cm^{-1} και 700 cm^{-1} έως 1800 cm^{-1} , αντίστοιχα.



Σχήμα 3-18 Φάσματα FTIR/ATR του GO, του καθαρού PLLA και των συνθέτων GO/PLLA για διαφορετικές συγκεντρώσεις wt/% GO από 2800 cm^{-1} έως 3100 cm^{-1} .



Σχήμα 3-19 Φάσματα FTIR/ATR του GO, του καθαρού PLLA και των συνθέτων GO/PLLA για διαφορετικές συγκεντρώσεις wt% GO από 700 cm^{-1} έως 1800 cm^{-1} .

Πίνακας 3-12 Κυματάρια χαρακτηριστικών ομάδων στα φάσματα του PLLA.

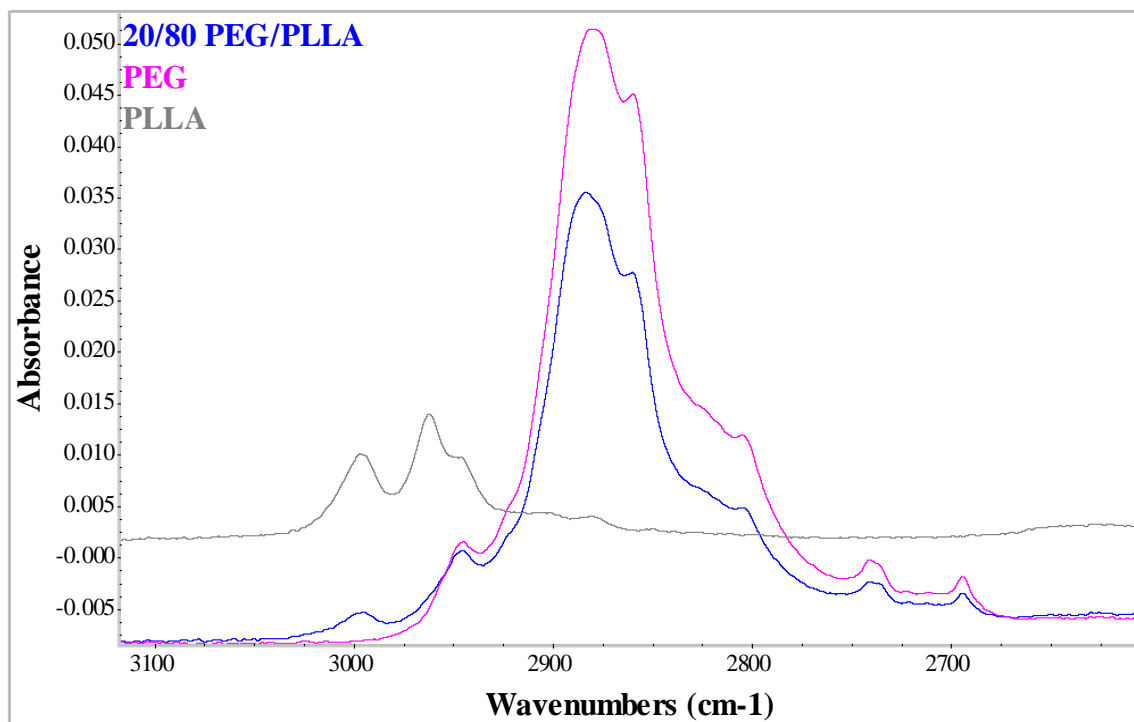
Κυματάρια (cm^{-1})	Χαρακτηριστική ομάδα
2996 cm^{-1}	Δόνηση CH_3
2962→2945	Ασύμμετρη δόνηση CH_3
2924→2918	Συμμετρική δόνηση τάσης C-H
2855→2848	Ασύμμετρη δόνηση τάσης C-H
1268→1261	Δόνηση παραμόρφωσης C-OO-C και CH
800	Δόνηση C-O

Από τα παραπάνω φάσματα FTIR/ATR, διαπιστώνεται η επίδραση της ενσωμάτωσης του GO στην πολυμερική μήτρα. Το καθαρό PLLA και τα υβριδικά συστήματα GO/PLLA λόγω της χημικής τους δομής και των ενδομοριακών αλληλεπιδράσεων χαρακτηρίζονται από αρκετά σύνθετα φάσματα. Συγκρίνοντας τις κορυφές που παρουσιάζονται στα φάσματα του καθαρού PLLA και του GO με αυτές των συνθέτων, παρατηρούνται κάποιες διαφοροποιήσεις ως αποτέλεσμα της ενσωμάτωσης του GO στην πολυμερική μήτρα. Αρχικά, η κορυφή στα 2962 cm^{-1} του PLLA δεν εμφανίζεται στα σύνθετα, όμως φαίνεται να έχει μετατοπιστεί στα 2945 cm^{-1} . Η συγκεκριμένη κορυφή οφείλεται στις δονήσεις του δεσμού άνθρακα υδρογόνου (-C-H) που εντοπίζονται τόσο στην κύρια αλυσίδα όσο και στα μεθύλια στις θέσεις των υποκαταστατών του PLLA. Παράλληλα, συγκριτικά με το φάσμα απορρόφησης του

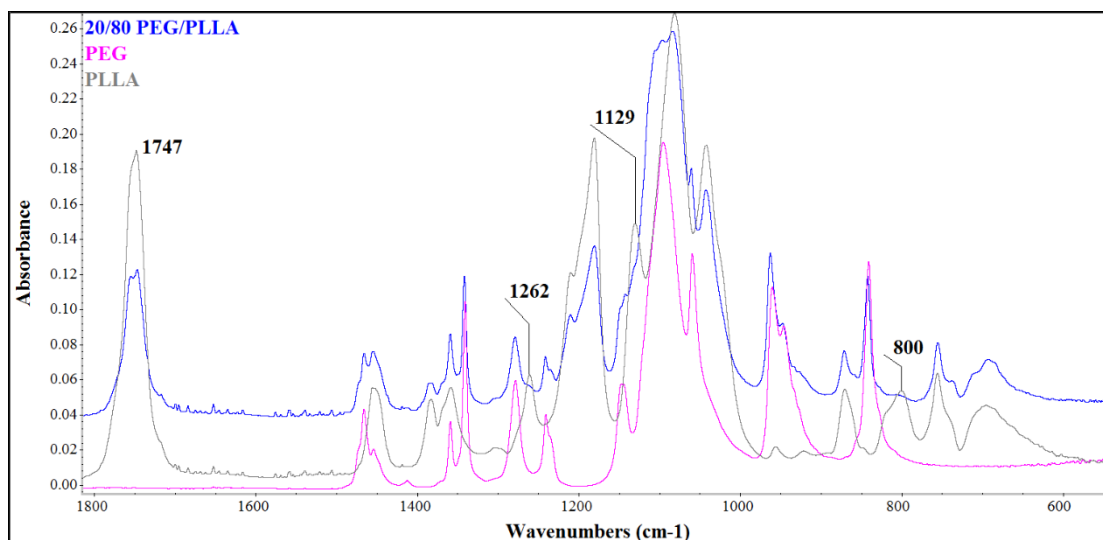
καθαρού GO, διαπιστώθηκε μία μετατόπιση των συμμετρικών και ασύμμετρων δονήσεων τάσεως των ομάδων -CH από 2924 σε 2918 cm^{-1} και από 2855 σε 2848 cm^{-1} , αντίστοιχα, στα φάσματα των συνθέτων. Οι παραπάνω μετατοπίσεις κορυφών που καταγράφονται από το σχήμα για τα συστήματα αυτά δηλώνουν την ύπαρξη διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του PLLA και του GO. Στα πλαίσια της αλληλεπίδρασης του PLLA με το GO είναι πιθανό να έχουν δημιουργηθεί δεσμοί υδρογόνου ανάμεσα στα υδρογόνα του PLLA και τις υδροξυλομάδες, που υπάρχουν άφθονες στο μόριο του GO. Ως αποτέλεσμα της προσθήκης του GO σε περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 0.2 % (wt). στη μήτρα πολυ(γαλακτικού οξέος) οι χαρακτηριστικές κορυφές του στις θέσεις 1576, 1558 και 1541 cm^{-1} οι οποίες σχετίζονται με τις δονήσεις του δεσμού C=O, εμφανίζονται ενισχυμένες στα αντίστοιχα φάσματα των συνθέτων. Η διεύρυνση αυτή προκύπτει από την αλληλοεπικάλυψη των κορυφών με τις κορυφές των sp^2 υβριδισμένων ανθράκων των δακτυλίων του οξειδίου του γραφενίου και των καρβονυλίων που βρίσκονται στην επιφάνεια του. Η χαρακτηριστική κορυφή του PLLA στην θέση 1261 cm^{-1} εμφανίζεται μετατοπισμένη κατά $\sim 7 \text{ cm}^{-1}$ προς υψηλότερους κυματάριθμους και με διαφοροποιημένο σχήμα, παραμένοντας όμως στο ίδιο εύρος. Η αλλαγή στη μορφολογία της κορυφής συντελείται από τον συνδυασμό της ταλάντωσης των ανθράκων της αλειφατικής πολυμερικής αλυσίδας και των ανθράκων του βενζοϊκού δακτυλίου του GO των οποίων η κορυφή δόνησης εντοπίζεται στην ίδια περιοχή. Τέλος, η κορυφή του PLLA στα 800 cm^{-1} που σχετίζεται με την δόνηση της χαρακτηριστικής ομάδας C-O απουσιάζει από τα σύνθετα με το GO. Πιθανή ερμηνεία του φαινομένου είναι ο ιονισμός της συγκεκριμένης χαρακτηριστικής ομάδας του PLLA. Παρουσία του GO η ιονισμένη ομάδα C-O μπορεί να αλληλεπιδράσει με τις αντίστοιχες δραστικές ομάδες που βρίσκονται στην επιφάνεια του οξειδίου του γραφενίου, με αποτέλεσμα την αλλαγή της πολικότητας του δεσμού. Μία αλλαγή στην πολικότητα είναι ικανή να απενεργοποιεί τον δεσμό στο φάσμα του IR δικαιολογώντας την απουσία της κορυφής από τα φάσματα των συνθέτων GO/PLLA. Οι λοιπές κορυφές των φασμάτων των συνθέτων GO/PLLA προέρχονται από το πολυ(L-γαλακτικό οξύ) και παραμένουν αμετάβλητες σε σχέση με αυτές του καθαρού PLLA μετά την ενσωμάτωση του οξειδίου του γραφενίου.

3.3.4 Φάσματα FTIR συστήματος GO/PEG/PLLA

Στην περιοχή κυματαριθμών από 2500 cm^{-1} μέχρι 3100 cm^{-1} ανήκουν οι δονήσεις των δεσμών άνθρακα υδρογόνου. Από το πρώτο Σχήμα στο συγκεκριμένο εύρος παρατηρείται πως το φάσμα του μίγματος 20/80 PEG/PLLA αποτελεί συνδυασμό των επιμέρους φασμάτων των δύο πολυμερών. Στο Σχήμα 3-21 διαπιστώνεται ότι η κορυφή στα 800 cm^{-1} που ανήκει στο PLLA και προκύπτει από την δόνηση των C-O δεν εμφανίζεται στο φάσμα του μίγματος. Τα οξυγόνα της συγκεκριμένης ομάδας του PLLA μπορούν να ιοντιστούν και να αλληλεπιδράσουν με παρακείμενες ομάδες που περιέχουν υδρογόνα σχηματίζοντας δεσμούς υδρογόνου με αποτέλεσμα να μην είναι εμφανής η κορυφή στα φάσματα. Η κορυφή του καθαρού PLLA που εντοπίζεται στη θέση 1130 cm^{-1} και αποδίδεται στην έκταση C-H, εμφανίζεται στο εξεταζόμενο μίγμα ως μία ευρεία κορυφή μετατοπισμένη στη θέση 1106 cm^{-1} . Η περιοχή 1200 έως 1275 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης του δεσμού C-O. Στην περίπτωση του καθαρού PLLA η κορυφή αυτή εμφανίζεται στα 1262 cm^{-1} ενώ στην περίπτωση της PEG και του μίγματος PEG/PLLA στις θέσεις 1241 και 1279 cm^{-1} .



Σχήμα 3-20 Χαρακτηριστικές κορυφές φασμάτων FTIR των PEG, PLLA και PEG/PLLA από 2500 cm^{-1} έως 3100 cm^{-1} .

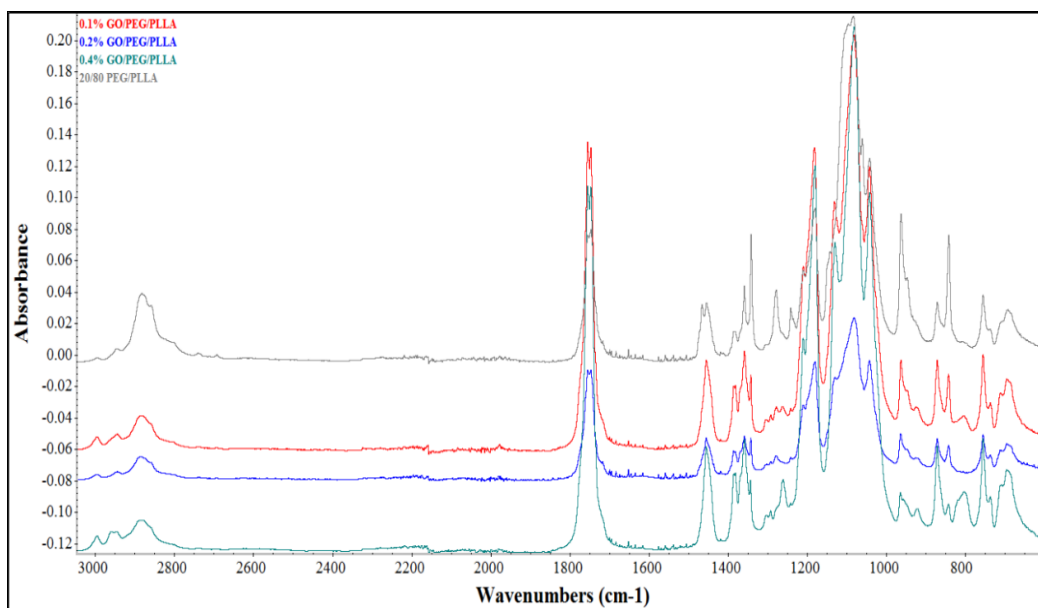


Σχήμα 3-21 Χαρακτηριστικές κορυφές φασμάτων FTIR των PEG, PLLA και PEG/PLLA από 600 cm^{-1} έως 1800 cm^{-1} .

Πίνακας 3-13 Χαρακτηριστικές ομάδες των PEG, PLLA και PEG/PLLA.

Κυματάρια (cm ⁻¹)	Χαρακτηριστικές ομάδες
800	Δόνηση C-O
1129 → 1106	Έκταση C-H
1200-1270	C-O

Στην περιοχή κυματαριθμών από 2500 cm^{-1} μέχρι 3100 cm^{-1} ανήκουν οι δονήσεις των δεσμών άνθρακα υδρογόνου. Από το πρώτο Σχήμα στο συγκεκριμένο εύρος παρατηρείται πως το φάσμα του μίγματος 20/80 PEG/PLLA αποτελεί συνδυασμό των επιμέρους φασμάτων των δύο πολυμερών. Στο Σχήμα 3-21 διαπιστώνεται ότι η κορυφή στα 800 cm^{-1} που ανήκει στο PLLA και προκύπτει από την δόνηση των C-O δεν εμφανίζεται στο φάσμα του μίγματος. Τα οξυγόνα της συγκεκριμένης ομάδας του PLLA μπορούν να ιοντιστούν και να αλληλεπιδράσουν με παρακείμενες ομάδες που περιέχουν υδρογόνα σχηματίζοντας δεσμούς υδρογόνου με αποτέλεσμα να μην είναι εμφανής η κορυφή στα φάσματα. Η κορυφή του καθαρού PLLA που εντοπίζεται στη θέση 1130 cm^{-1} και αποδίδεται στην έκταση C-H, εμφανίζεται στο εξεταζόμενο μίγμα ως μία ευρεία κορυφή μετατοπισμένη στη θέση 1106 cm^{-1} . Η περιοχή 1200 έως 1275 cm^{-1} αποδίδεται στις δονήσεις έκτασης του δεσμού C-O. Στην περίπτωση του καθαρού PLLA η κορυφή αυτή εμφανίζεται στα 1262 cm^{-1} ενώ στην περίπτωση της PEG και του μίγματος PEG/PLLA στις θέσεις 1241 και 1279 cm^{-1} .



Σχήμα 3-22 Φάσματα FTIR των PEG/PLLA και των συνθέτων GO/PEG/PLLA.

Πίνακας 3-14 Χαρακτηριστικές ομάδες που παρουσιάζονται στα φάσματα FTIR των PEG/PLLA και GO/PEG/PLLA.

Κυματριθμοί (cm^{-1})	Χαρακτηριστική ομάδα
800	C-O
842	C-O-C
921	C-C (από κρυσταλλική φάση του PLLA)

Συγκρίνοντας τα φάσματα των συνθέτων με αυτά του μίγματος PEG/PLLA, διαπιστώνεται πως στην πρώτη περίπτωση εμφανίζεται μια κορυφή στα $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ η οποία απουσιάζει από το αντίστοιχο φάσμα του μίγματος. Η συγκεκριμένη κορυφή αποδίδεται στην δόνηση του δεσμού C-O του καρβοξυλίου/υδροξυλίου και είναι χαρακτηριστική του PLLA, ενώ δεν εμφανίζεται στην PEG. Η απουσία της κορυφής μπορεί να αποδοθεί στην αλληλεπίδραση του οξυγόνου του PLLA, έπειτα από ιοντισμό, με τα υδρογόνα της PEG προς σχηματισμό δεσμών υδρογόνου. Η αντίστοιχη χαρακτηριστική ομάδα καρβοξυλίου/υδροξυλίου υπάρχει και στην επιφάνεια του GO, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα πως η επανεμφάνιση της κορυφής στα σύνθετα προέρχεται πιθανώς από τις αδέσμευτες ομάδες του οξειδίου του γραφενίου. Παράλληλα, φαίνεται πως η κορυφή στα ~ 842 που αναλογεί στη δόνηση της αιθερομάδας C-O-C παρουσιάζει ένταση που μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του GO στα σύνθετα. Τέλος, στα υβριδικά συστήματα GO/PEG/PLLA εμφανίζεται κορυφή στα 921 cm^{-1} , η οποία δεν παρουσιάζεται στο μίγμα PEG/PLLA

και από τα προηγούμενα φάσματα φαίνεται πως δεν ανήκει ούτε στο GO. Σύμφωνα με τους Krikorian et al. (31), η συγκεκριμένη κορυφή αποδίδεται στην έκταση του δεσμού C-C της κύριας αλυσίδας του PLLA όταν οι πολυμερικές αλυσίδες έχουν διαταχθεί σε κρυσταλλική δομή α-μορφής με διαστρεβλωμένη διαμόρφωση έλικας 10_3 και αποτελεί ένδειξη ανάπτυξης κρυσταλλικότητας.

Κεφάλαιο 4^ο

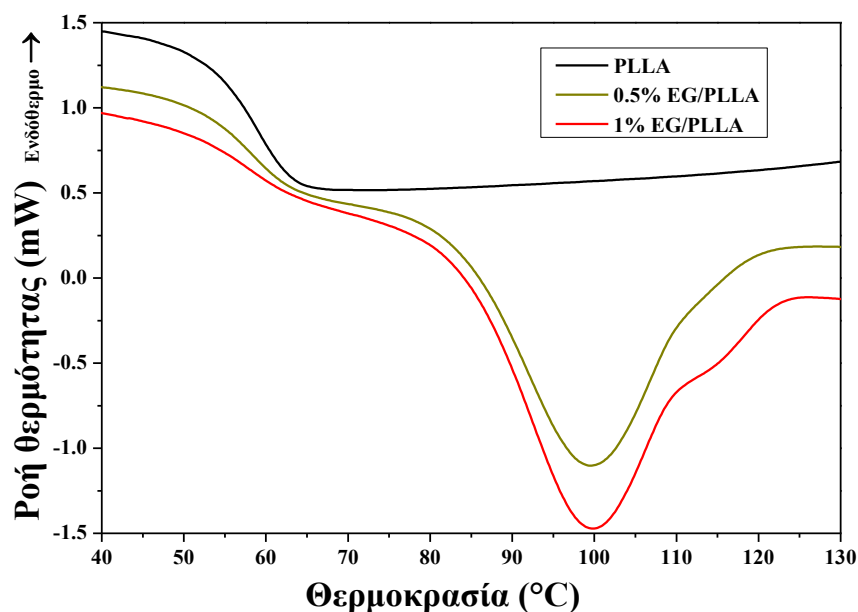
4.1 Χαρακτηρισμός θερμομηχανικών ιδιοτήτων

Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα και τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των νανοσυνθέτων του PLLA, που παρασκευάστηκαν με ανάμειξη σε δικόχλιο εκβολέα, με τις μεθόδους DSC και TGA. Από τις καμπύλες των κύκλων ψύξης και θέρμανσης της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για τις θερμικές μεταπτώσεις που υφίσταται κάθε υλικό. Κατά τον κύκλο ψύξης και θέρμανσης μπορούν να εντοπιστούν οι θερμοκρασιακές περιοχές που σχετίζονται με εξώθερμες (κρυστάλλωση) ή ενδόθερμες (τήξη) μεταπτώσεις και να προσδιοριστούν συγκεκριμένες τιμές ενθαλπίας και θερμοκρασιών που συνδέονται με τις συγκεκριμένες μεταβολές. Παράλληλα μπορεί να υπολογιστεί το ποσοστό κρυσταλλικότητας και να προκύψουν συμπεράσματα για την μορφή των κρυστάλλων και την διαδικασία κρυστάλλωσης. Από την θερμοβαρυτική ανάλυση προκύπτουν μετρήσεις που σχετίζονται με την θερμική σταθερότητα του δείγματος. Πιο συγκεκριμένα υπολογίζονται οι θερμοκρασίες έναρξης θερμικής αποδόμησης, μεγίστου ρυθμού αποδόμησης καθώς και ο ρυθμός αποδόμησης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Τέλος παρουσιάζεται οι καμπύλες των δοκιμών που προέκυψαν από τη δοκιμή σε εφελκυσμό. Κατά τον χαρακτηρισμό της συμπεριφοράς σε εφελκυσμό μετράται η μέγιστη τάση που μπορεί να ασκηθεί στο κάθε δείγμα χωρίς να υπάρξει αστοχία, ενώ υπολογίζεται η παραμόρφωση στην θραύση και το μέτρο ελαστικότητας του κάθε υλικού. Η γνώση των παραπάνω στοιχείων είναι σημαντική τόσο για τις παραμέτρους επεξεργασίας που θα χρησιμοποιηθούν κατά το στάδιο μορφοποίησης των συγκεκριμένων υλικών, όσο και για τις προϋποθέσεις που πρέπει να ικανοποιούνται σε επίπεδο χρήσης.

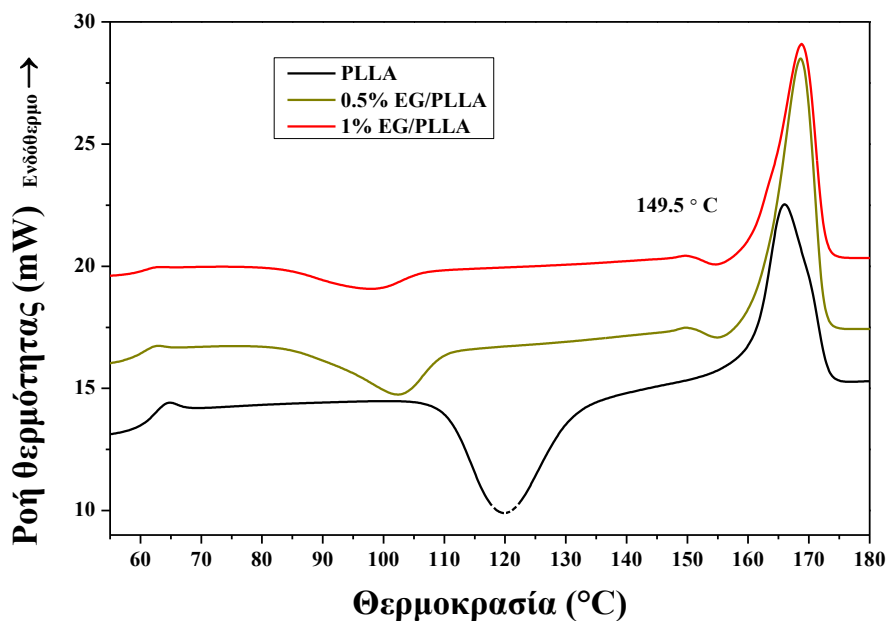
4.2 Αποτελέσματα διαφορικής θερμιδομετρίας DSC

4.2.1 Αποτελέσματα DSC συστήματος EG-PLLA

Ακολουθούν οι καμπύλες και τις δοκιμές DSC για το σύνθετο EG/PLLA που προέκυψε από ξηρή προ ανάμειξη και εκβολή του διογκωμένου γραφίτη (EG) και του πολυ(L-γαλακτικό οξέως), για περιεκτικότητες σε EG 0.5 και 1% wt%.



Σχήμα 4-1 Καμπύλες DSC κατά τον κύκλο ψύξης των δειγμάτων PLLA και EG/PLLA .



Σχήμα 4-2 Καμπύλες DSC κατά τον κύκλο θέρμανσης των δειγμάτων PLLA και EG/PLLA.

Πίνακας 4-1 Αποτελέσματα θερμοκρασιών κρυστάλλωσης, υαλώδους μετάπτωσης, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης κατά κύκλο ψύξης και θέρμανσης.

EG/PLLA wt%	T _c (°C)	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _m (°C)
PLLA	-	60.8±0.1	120.2±0.3	165.6±0.3
0.5%	99.5±0.0	59.3±0.2	102.2±0.0	168.0±0.0
1%	100.3±1.0	60.1±1.0	97.2±0.6	168.3±0.2

Πίνακας 4-2 Αποτελέσματα ενθαλπιών κρυστάλλωσης, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης των δειγμάτων PLLA και EG/PLLA.

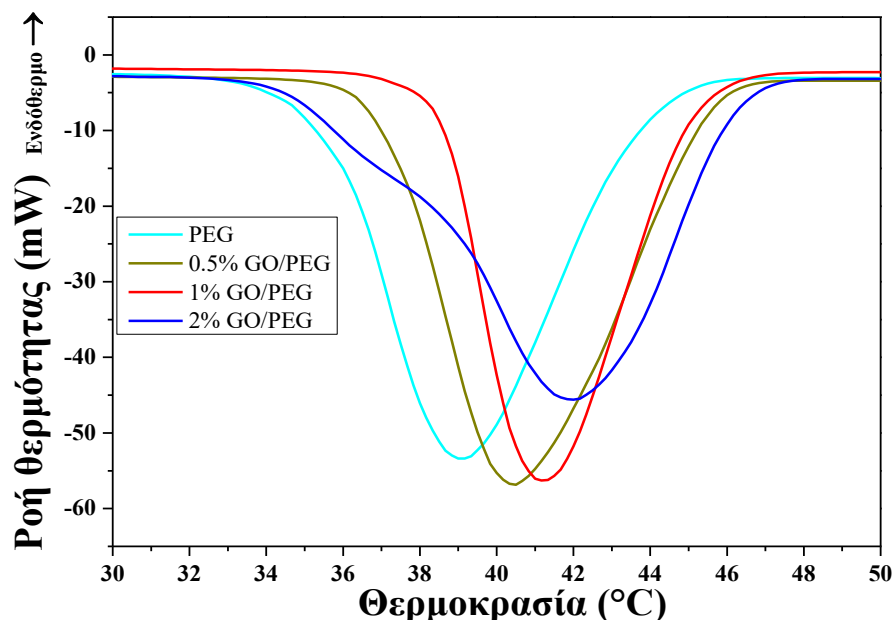
EG/PLLA wt%	ΔH _{c, PLLA} (J/g)	ΔH _{cc PLLA} (J/g)	ΔH _{m PLLA} (J/g)
PLLA	-	-35.70±0.73	35.64±0.65
0.5%	-17.15±0.01	-18.48±0.34	49.5±0.10
1%	-25.88±0.71	-7.48±2.93	48.06±1.28

Με την προσθήκη διογκωμένου γραφίτη στο PLLA παρατηρείται μεταβολή της συμπεριφοράς του πολυμερούς κατά την ψύξη του. Τα συστήματα του EG/PLLA και για τις δύο συγκεντρώσεις, σε αντίθεση με το καθαρό PLLA, παρουσιάζουν κρυστάλλωση κατά την ψύξη του τήγματος. Ο βαθμός της κρυστάλλωσης φαίνεται να εξαρτάται άμεσα από την συγκέντρωση του EG που ενσωματώνεται στο PLLA. Κατά το κύκλο θέρμανσης, η υαλώδης μετάπτωση είναι σαφώς πιο εμφανής στο καθαρό PLLA. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι στις πειραματικές συνθήκες DSC που ακολουθήθηκαν, η κρυσταλλικότητα στο PLLA αναπτύσσεται κυρίως κατά το στάδιο της θέρμανσης (ψυχρή κρυστάλλωση), και το πολυμερές βρίσκεται κυρίως στην άμορφη φάση που συνδέεται με την υαλώδη μετάπτωση. Παράλληλα η θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης μειώνεται με την εισαγωγή του EG εντός της πολυμερικής μήτρας. Ποιο συγκεκριμένα η θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης μειώνεται κατά 5°C με την αύξηση της συγκέντρωσης του διογκωμένου γραφίτη. Τα σύνθετα υλικά χαρακτηρίζονται από συμμετρικές και μικρότερου εύρους κορυφές τήξης, καθώς και από μεγαλύτερες θερμοκρασίες τήξης. Η μείωση του βαθμού ψυχρής κρυστάλλωσης κατά τη θέρμανση αποδίδεται στο ότι ένα μέρος των αλυσίδων έχει ήδη κρυσταλλωθεί κατά τη φάση της ψύξης. Από τα δεδομένα των ενθαλπιών είναι φανερό ότι η εισαγωγή του διογκωμένου γραφίτη επέφερε αύξηση του βαθμού κρυστάλλωσης κατά 37%. Το αποτέλεσμα αυτό αποδίδεται πιθανώς στην ιδιότητα του EG να λειτουργεί ως πυρήνας κρυστάλλωσης. Η παρουσία του EG εντός του πολυ(L-γαλακτικό οξέως) φαίνεται να διευκολύνει την ανάπτυξη της κρυσταλλικής δομής

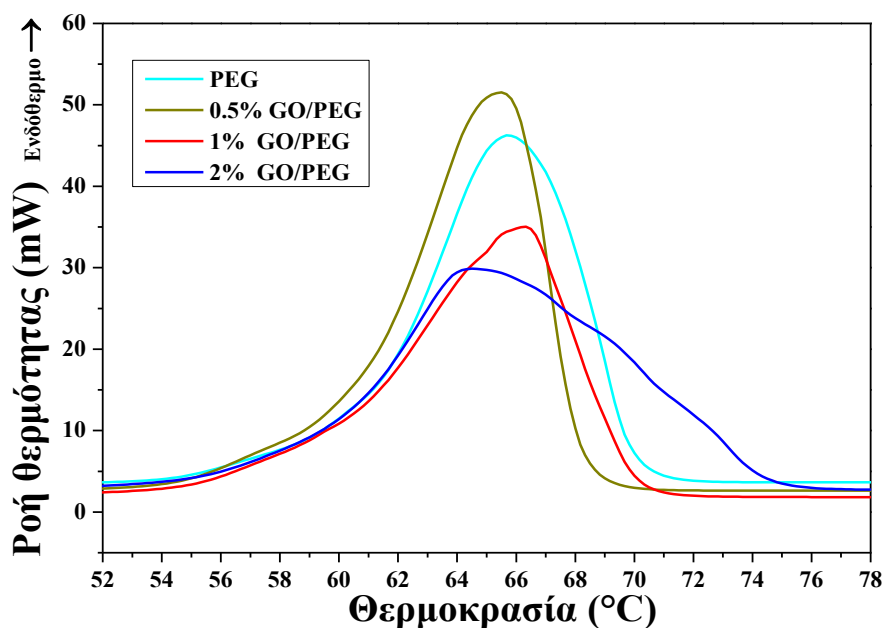
ακόμα και κατά τον κύκλο ψύξης. Βιβλιογραφικά (32) παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί αναφορικά με την κρυστάλλωση κατά την ψύξη και την αύξηση του ποσοστού κρυσταλλικότητας. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε μία αύξηση της κρυσταλλικότητας του συνθέτου EG/PLLA ανάλογη της συγκέντρωσης του διογκωμένου γραφίτη. Για συγκεντρώσεις EG που ξεπερνούσαν όμως μία βέλτιστη τιμή παρατηρήθηκε η αντίθετη συμπεριφορά, δηλαδή μείωση των κρυσταλλικών περιοχών. Το φαινόμενο αυτό αποδόθηκε στην κακή διασπορά και συσσωμάτωση των σωματιδίων του γραφίτη η οποία πιθανώς παρεμπόδιζε την διάταξη των αλυσίδων σε οργανωμένη δομή(32).

4.2.2 Αποτελέσματα DSC συστήματος GO/PEG

Παρακάτω παρουσιάζονται οι καμπύλες DSC κατά τον κύκλο ψύξης και θέρμανσης της καθαρής PEG και του συστήματος GO/PEG. Το συγκεκριμένο σύνθετο προέκυψε από ανάμειξη υδατικών διαλυμάτων οξειδίου του γραφενίου και πολυαιθυλενογλυκόλης, ομογενοποίηση σε λουτρό υπερήχων και ξήρανση σε φούρνο κενού. Τα δείγματα που χαρακτηρίστηκαν ήταν σε περιεκτικότητες 0.5, 1 και 2 wt% GO και συγκρίθηκαν με την καθαρή πολυαιθυλενογλυκόλη.



Σχήμα 4-3 Καμπύλες DSC κατά τον κύκλο ψύξης των δειγμάτων PEG και GO/PEG.



Σχήμα 4-4 Καμπύλες DSC κατά τον 2ο κύκλο θέρμανσης των δειγμάτων PEG και GO/PEG.

Πίνακας 4-3 Αποτελέσματα θερμοκρασιών και ενθαλιπών κρυστάλλωσης και τήξης των δειγμάτων PEG και GO/PEG για διαφορετικές περιεκτικότητες κατά βάρος.

wt% GO/PEG	$T_{c,PEG}$ (°C)	$T_{m,PEG}$ (°C)	ΔH_c (J/g)	$\Delta H_{c,PEG}$ (J/g)	ΔH_m (J/g)	$\Delta H_{m,PEG}$ (J/g)	X_c (%)*
PEG	41.8±0.1	64.8±0.2	-149.00±5.30	-149.00±5.30	162.33±1.68	162.33±1.68	82.5
0.5%	42.4±0.5	64.0±0.1	-165.74±1.18	-166.57±1.18	166.38±1.68	167.21±0.84	84.9
1%	44.1±1.9	65.8±0.8	-168.0±4.10	-169.73±4.10	168.60±2.50	170.32±2.50	86.5
2%	43.4±0.2	63.6±0.0	-159.0±2.85	-162.57±2.85	160.00±4.67	163.20±4.67	83.0

* Η ενθαλπία τήξης της ολοκρυσταλλικής PEG ελήφθη 196.8 J/g (14)

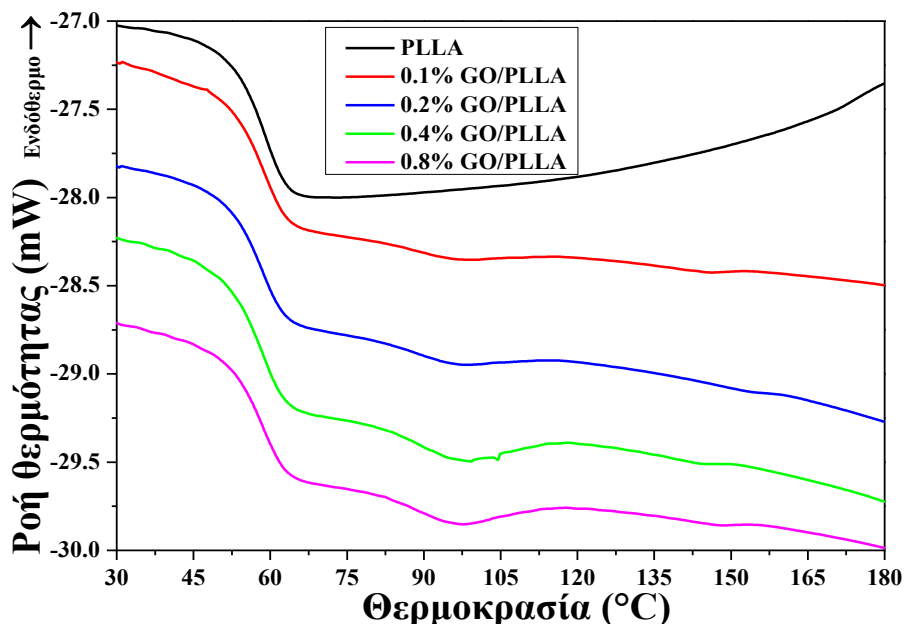
Κατά τον κύκλο ψύξης των νανοσυνθέτων GO/PEG παρατηρείται μια μετατόπιση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης προς υψηλότερες τιμές, σε σύγκριση με αυτή της μη ενισχυμένης PEG. Παράλληλα, τα σύνθετα GO/PEG παρουσιάζουν μια τάση αύξησης στην ενθαλπία κρυστάλλωσης, γεγονός που υποδηλώνει μεγαλύτερο ποσοστό κρυσταλλικότητας (Πίνακας 4-3). Συμπεραίνεται ότι η παρουσία GO ευνοεί την κρυστάλλωση των πολυμερικών αλυσίδων της PEG.

Στα νανοσύνθετα GO/PEG δεν διαπιστώνεται σημαντική διαφοροποίηση στη θερμοκρασία τήξης της PEG. Για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις GO η ενθαλπία που απορροφάται κατά την τήξη είναι της ίδιας τάξεως μεγέθους με την ενθαλπία κρυστάλλωσης. Η ταύτιση των ενθαλιπών κρυστάλλωσης και τήξης της PEG στα νανοσύνθετα GO/PEG επιβεβαιώνει ότι η κρυστάλλωσή της λαμβάνει χώρα στο

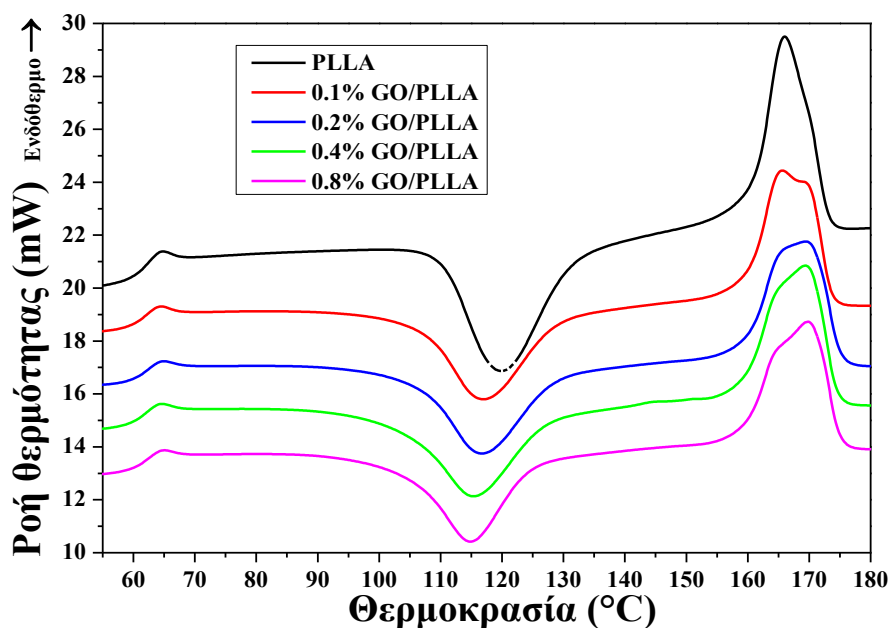
μεγαλύτερο μέρος της κατά το στάδιο της ψύξης. Από τις καμπύλες τήξης των νανοσυνθέτων (Σχήμα) παρατηρείται ότι στην περίπτωση των συνθέτων με 1 και 2 wt% GO οι κορυφές τήξης είναι ασύμμετρες και μετατοπισμένες προς υψηλότερες θερμοκρασίες σε σχέση με αυτές της καθαρής PEG και του 0.5 wt% GO/PEG. Το γεγονός αυτό πιθανώς οφείλεται στην ύπαρξη μεγαλύτερου εύρους κατανομής μεγεθών κρυστάλλων εντός του πολυμερούς και συγκεκριμένα κρυσταλλινών μεγαλύτερης τελειότητας, που τήκονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Το μέτρο ασυμμετρίας και το θερμοκρασιακό εύρος που καταλαμβάνουν οι καμπύλες τήξης των συστημάτων 1 wt% GO/PEG και 2 wt% GO/PEG φαίνεται να είναι ανάλογο της συγκέντρωσής τους σε οξειδίο του γραφενίου.

4.2.3 Αποτελέσματα DSC συστήματος GO/PLLA

Στη συνέχεια ακολουθούν τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού DSC νανοσυνθέτων GO/PLLA. Τα συστήματα παρασκευάστηκαν μετά από ξηρή ανάμειξη του οξειδίου του γραφενίου και του κωνιοποιημένου PLLA και στη συνέχεια εκβολή τους σε δικόχλιο εκβολέα. Οι αναλογίες που παρήχθησαν ήταν 0.1, 0.2, 0.4 και 0.8 wt% GO σε μήτρα πολυ(γαλακτικού οξέος) και τα αποτελέσματά τους συγκρίθηκαν με αυτά του καθαρού PLLA.



Σχήμα 4-5 Καμπύλες DSC κατά των κύκλο ψύξης των δειγμάτων PLLA και GO/PLLA.



Σχήμα 4-6 Καμπύλες DSC κατά τον κύκλο θέρμανσης των δειγμάτων PLLA και GO/PLLA.

Πίνακας 4-4 Αποτελέσματα θερμοκρασιών, υαλώδους μετάπτωσης, κρυστάλλωσης, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης των δειγμάτων PEG και GO/PEG.

wt% GO/PLLA	T_g (°C)	T_c (°C)	T_{cc} (°C)	T_m (°C)
PLLA	60.8 ±0.0	-	120.2 ±0.0	165.6 ±0.3
0.1	60.5±0.1	-	117.0±0.0	165.7±0.5
0.2	60.4±0.8	-	116.9±0.3	169.2±0.0
0.4	61.1±0.9	99.3±0.3	115.2±0.2	169.3±0.3
0.8	60.9±0.2	97.5±0.5	115.0±0.2	169.5±0.3

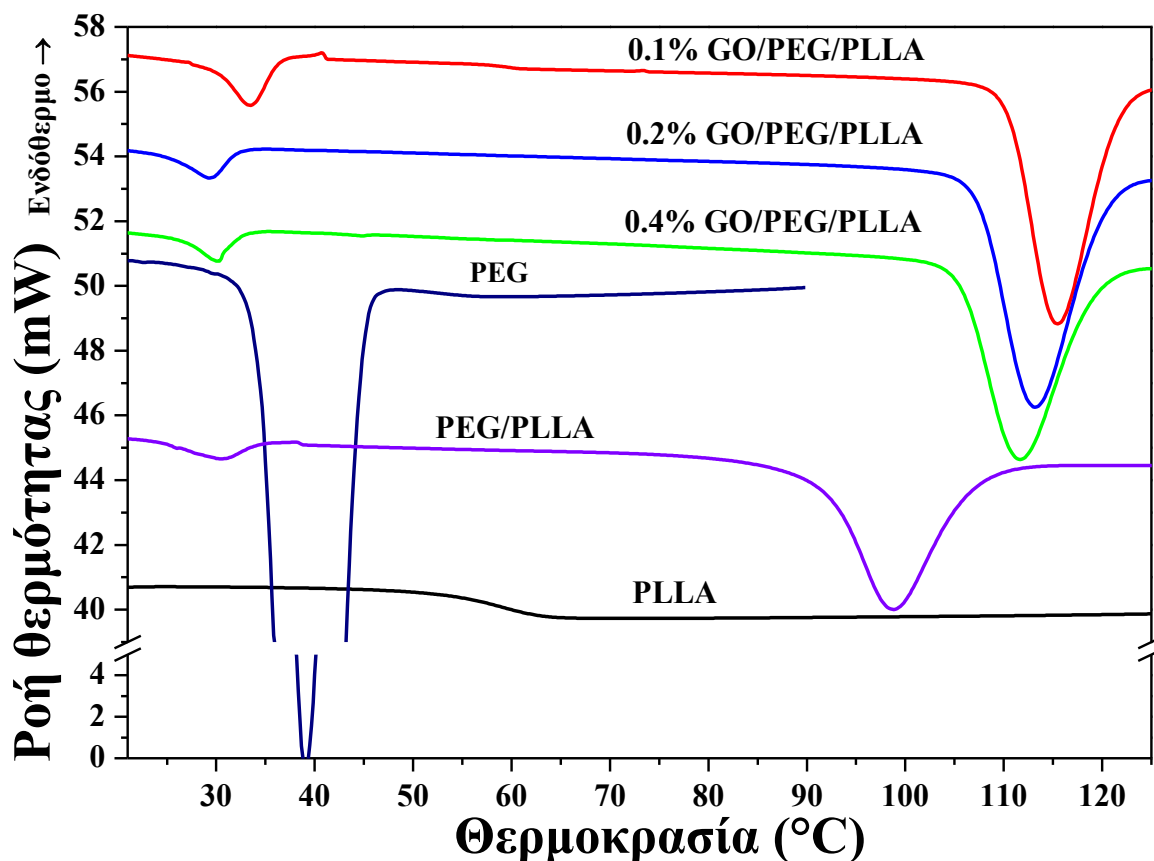
Πίνακας 4-5 Αποτελέσματα ενθαλπίας, κρυστάλλωσης, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης των δειγμάτων PEG και GO/PEG.

wt% GO/PLLA	ΔH_c (J/g)	$\Delta H_{c, PLLA}$ (J/g)	ΔH_{cc} (J/g)	$\Delta H_{cc PLLA}$ (J/g)	ΔH_m (J/g)	$\Delta H_{m PLLA}$ (J/g)	X_c (%)
PLLA	-	-	-35.69±0.73	-35.69±0.73	35.64±0.65	35.64 ±0.65	-
0.1	-	-	-35.06±0.38	-35.10±0.38	36.52±0.53	36.56±0.53	-
0.2	-	-	-35.02±0.64	-35.03±0.64	35.84±0.45	35.91±0.45	-
0.4	-3.30±2.54	-3.30±2.54	-32.91±2.07	-33.04±2.07	36.46±0.5	36.60±0.50	3.83
0.8	-2.57±1.1	-2.59±1.10	-33.19±1.06	-33.46±1.99	35.19±0.61	35.47±0.61	2.16

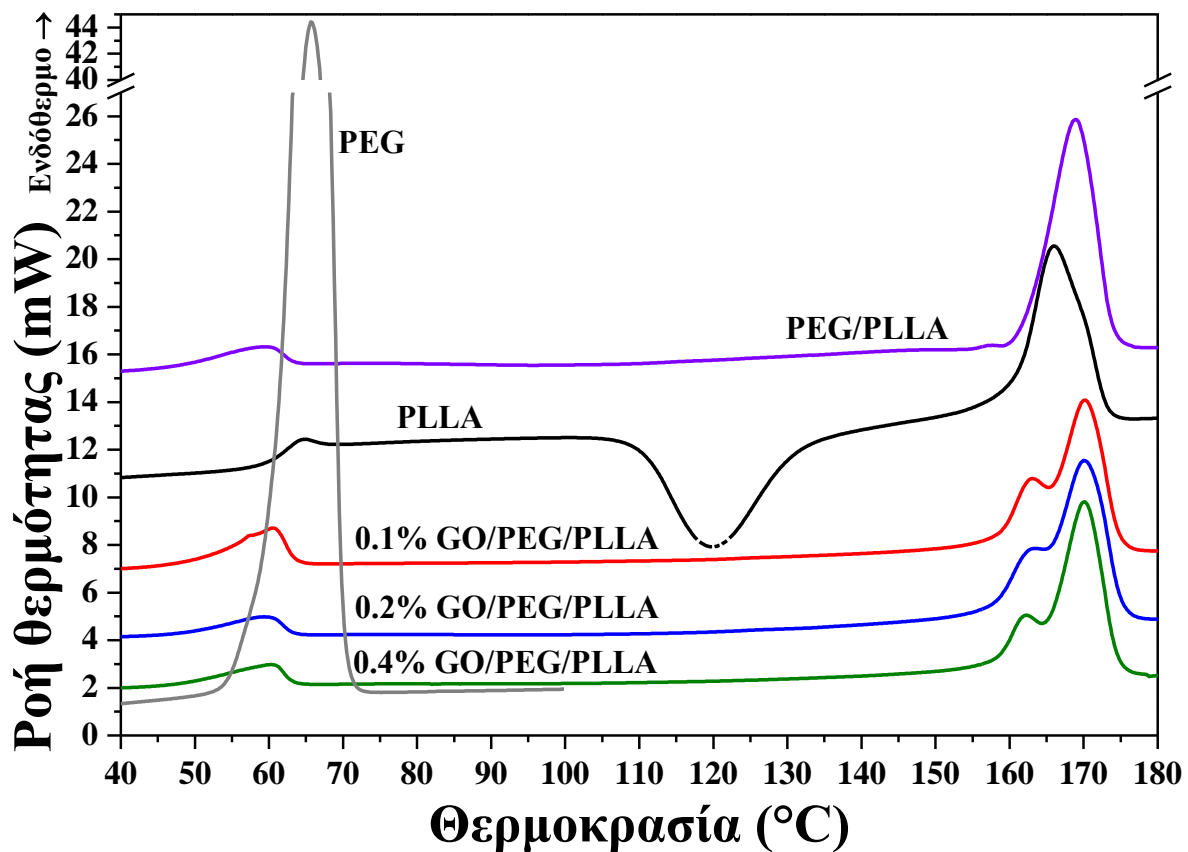
Από την εξέταση των καμπυλών κατά τον κύκλο ψύξης (Σχήμα 4-5) παρατηρείται μόνο η υαλώδης μετάπτωση που παρουσιάζουν το καθαρό PLLA και τα σύνθετά του με 0.1 και 0.2 wt% GO. Στις συγκεντρώσεις 0.4 και 0.8 wt% GO εμφανίζεται εξώθερμη κορυφή κρυστάλλωσης πριν την υαλώδη μετάπτωση. Κατά τον κύκλο θέρμανσης (Σχήμα 4-6) δεν παρατηρείται διαφοροποίηση στην υαλώδη μετάπτωση μεταξύ του καθαρού PLLA και των συνθέτων του. Ωστόσο, η θερμοκρασία του εξώθερμου φαινομένου που λαμβάνει χώρα και αποδίδεται στην ψυχρή κρυστάλλωση των αλυσίδων της πολυμερικής μήτρας, μετατοπίζεται προς χαμηλότερες θερμοκρασίες στα σύνθετα σε σύγκριση με το καθαρό PLLA. Η μείωση της T_{cc} (Πίνακας 4-4) είναι ανάλογη της ποσότητας του GO που έχει ενσωματωθεί στο πολυμερές. Πιο συγκεκριμένα, η θερμοκρασία ψυχρής κρυστάλλωσης ελαττώνεται κατά ~ 5 °C για την μέγιστη συγκέντρωση σε GO σε σχέση με το καθαρό πολυμερές. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι η παρουσία του GO ευνοεί τη διαμόρφωση κρυσταλλικής δομής στο PLLA, η οποία ξεκινά πιο γρήγορα κατά τον κύκλο θέρμανσης. Ακολουθούν οι κορυφές τήξης των συνθέτων GO/PLLA, οι οποίες στην περίπτωση των νανοσυνθέτων είναι λιγότερο συμμετρικές και με μεγαλύτερο εύρος, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία κρυστάλλων με διαφοροποιημένη μορφολογία. Η θερμοκρασία τήξης του PLLA στα νανοσύνθετα είναι κατά ~ 4 °C αυξημένη σε σχέση με του καθαρού PLLA και η αύξηση αυτή δεν φαίνεται να εξαρτάται άμεσα από την συγκέντρωση του μέσου ενίσχυσης εντός της πολυμερικής μήτρας. Παρατηρείται επίσης ότι η ενθαλπία τήξης του PLLA δεν επηρεάζεται από την ενσωμάτωση του οξειδίου του γραφενίου στο πολυμερές. Παρόμοια συμπεριφορά, στις καμπύλες κρυστάλλωσης και τήξης του PLLA, έχει παρατηρηθεί και από την ομάδα των Chen et al, (18),(33) που επιβεβαίωσαν το ρόλο του GO στη βελτίωση της ικανότητας κρυστάλλωσης της μήτρας πολυ(γαλακτικού οξέος). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα η ενθαλπία τήξης των νανοσυνθέτων με περιεκτικότητα σε GO 0.2 και 0.4 % κ. β. καταγράφηκε υψηλότερη από την ενθαλπία ψυχρής κρυστάλλωσης, γεγονός που συνδέεται με την ανάπτυξη κρυσταλλικότητας και κατά την ψύξη του πολυμερούς. Πράγματι, η διαφοροποίηση αυτή ισούται με το εξώθερμο που καταγράφηκε κατά τον κύκλο ψύξης.

4.2.4 Αποτελέσματα DSC συστήματος GO/PEG/PLLA

Στη συνέχεια παρατίθενται οι καμπύλες DSC (Σχήμα 4-7,4-8) του συστήματος GO/PEG/PLLA και τα αποτελέσματα θερμοκρασιών και ενθαλπιών (Πίνακας 4-6) που προέκυψαν σε σύγκριση με το καθαρό πολυ(L-γαλακτικό οξύ) και το πλαστικοποιημένο PLLA . Το μίγμα PEG/PLLA παρασκευάστηκε με συνεκβολή των δύο πολυμερών. Το υβριδικό σύστημα GO/PEG/PLLA προέκυψε από ανάμειξη υδατικών διαλυμάτων GO και PEG, ξήρανση και εκβολή του συνθέτου GO/PEG μαζί με το PLLA. Τα δείγματα GO/PEG/PLLA κατασκευάστηκαν σε τρεις διαφορετικές αναλογίες 0.1 % ,0.2 % και 0.4 % GO (wt). Η αναλογία της πολυαιθυλενογλυκόλης προς το PLLA στο μίγμα PEG/PLLA είναι 20/80 w/w και διατηρήθηκε σταθερή σε όλα τα εξεταζόμενα νανοσύνθετά του.



Σχήμα 4-7 Καμπύλες DSC κατά τον κύκλο ψύξης του PLLA, του μίγματος PEG/PLLA και των νανοσυνθέτων του με GO.



Σχήμα 4-8 Καμπύλες DSC κατά τον κύκλο θέρμανσης του PLLA, του μίγματος PEG/PLLA και των νανοσυνθέτων του με GO.

Πίνακας 4-6 Αποτελέσματα θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης, κρυστάλλωσης, ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης του PLLA, του μίγματος PEG/PLLA και των νανοσυνθέτων του με GO.

wt% GO/PEG/PLLA	$T_{c, PLLA}$ (°C)	$T_{c, PEG}$ (°C)	$T_g PLLA$ (°C)	$T_{m, PEG}$	T_{cc} (°C)	$T_{m1, PLLA}$ (°C)	$T_{m2, PLLA}$ (°C)
PLLA	-	-	60.8 ±0.0	-	120.2±0.3	-	165.6 ±0.3
PEG	-	41.8±0.1	-	64.8±0.2	-	-	-
20/80 PEG/PLLA	99.2±0.1	30.6±0.0	-	59.3±0.3	-	-	168.2 ±0.0
0.1	115.5±0.6	33.1±0.7	-	60.4±0.0	-	162.8±0.1	169.8±0.0
0.2	113.8±0.1	29.5±0.1	-	59.0±0.4	-	162.2±0.7	169.4±0.3
0.4	112.0±0.0	30.3±0.1	-	59.9±0.3	-	162.0±0.0	169.7±0.1

Πίνακας 4-7 Αποτελέσματα ενθαλπιών κρυστάλλωσης του PLLA, της PEG, των νανοσυνθέτων τους.

wt% GO/PEG/PLLA	ΔH_c (J/g)	$\Delta H_{c, PLLA}$ (J/g)	ΔH_c (J/g)	$\Delta H_{c, PEG}$ (J/g)	ΔH_m (J/g)	$\Delta H_{m, PEG}$ (J/g)
PLLA	-	-	-	-	-	-
PEG	-	-	-149.00±5.03	-149.00±5.30	162.30±1.68	162.33±1.68
20/80 PEG/PLLA	-23.48±0.81	-29.35±0.81	-1.72±0.19	-8.60±0.19	3.17±0.36	15.87±0.36
0.1	-30.72±0.30	-38.40±0.30	-4.37±0.80	-21.85±0.80	6.80±1.42	33.98±1.42
0.2	-32.20±0.40	-40.20±0.40	-2.20±0.10	-10.80±0.50	3.90±0.00	19.55±0.0
0.4	-30.10±0.17	-37.70±0.17	-2.60±0.09	-12.92±0.09	4.53±0.08	22.65±0.08

Πίνακας 4-8 Αποτελέσματα ενθαλπιών ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης και ποσοστά κρυστάλλωσης του PLLA, της PEG, και των πολυμερικών φάσεων του μίγματος PEG/PLLA και των νανοσυνθέτων του με GO.

wt% GO/PEG/PLLA	ΔH_{cc} (J/g)	$\Delta H_{cc, PLLA}$ (J/g)	ΔH_m (J/g)	$\Delta H_{m, PLLA}$ (J/g)	X_c PEG (%)	X_c , PLLA (%)
PLLA	35.69±0.73	-35.69 ±0.73	35.69±0.65	35.64 ±0.65	-	-
PEG	-	-	-	-	82.5%	-
20/80 PEG/PLLA	-	-	30.08±2.32	37.60±2.32	8.1%	40.4%
0.1	-	-	36.36±1.30	45.44±1.30	17.3%	48.8%
0.2	-	-	33.90±0.60	42.40±0.60	9.9%	45.5%
0.4	-	-	34.20±0.13	42.77±0.13	11.5%	45.9%

Κατά τον κύκλο ψύξης με ρυθμό 10 °C/min, διαπιστώνεται ότι το μη ενισχυμένο PLLA δεν εμφανίζει κορυφή κρυστάλλωσης. Με την ενσωμάτωση PEG σε ποσοστό 20 wt% στην πολυμερική μήτρα εμφανίζεται κορυφή κρυστάλλωσης στους ~99 °C. Με την εισαγωγή του GO στο παραπάνω μίγμα, η κρυστάλλωση της πολυμερικής μήτρας ξεκινάει σε υψηλότερη θερμοκρασία κατά ~15 °C, γεγονός που σημαίνει ότι η παρουσία του GO διευκολύνει περαιτέρω την κρυστάλλωση του PLLA. Αυξανόμενη της περιεκτικότητας σε GO βέβαια, η θερμοκρασία κρυστάλλωσης εμφανίζει τάση μείωσης. Το σύστημα GO/PEG/PLLA παρουσιάζει τη μέγιστη θερμοκρασία και ενθαλπία κρυστάλλωσης για συγκέντρωση GO 0.1 wt%.

Η καθαρή PEG εμφανίζει κορυφή κρυστάλλωσης τήγματος στους ~42 °C ενώ στο μίγμα PEG/PLLA εμφανίζει κορυφή κρυστάλλωσης στους ~31 °C. Στην ίδια θερμοκρασιακή

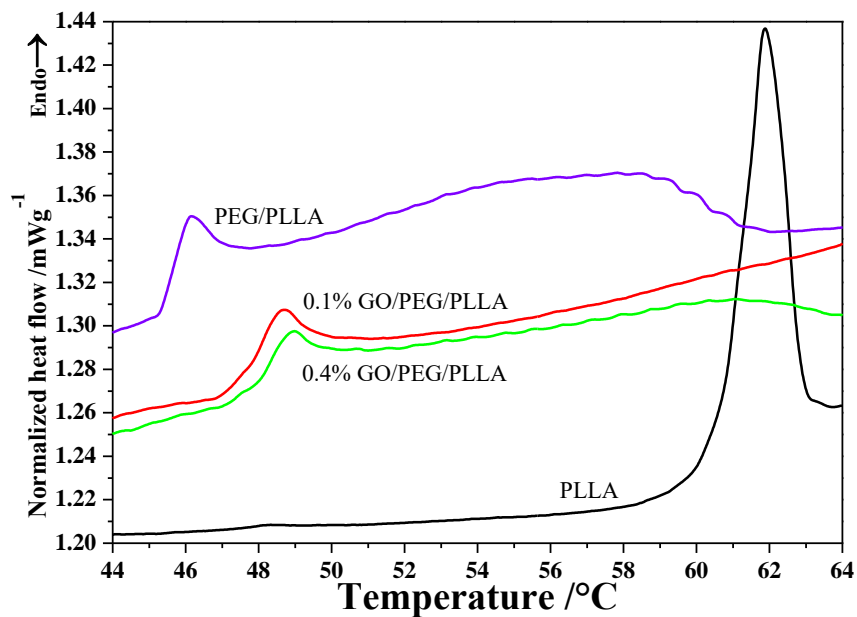
περιοχή εμφανίζει κρυστάλλωση και η φάση της PEG στα υβριδικά συστήματα GO/PEG/PLLA, όπου ακολουθείται τάση μείωσης αυξανόμενης της περιεκτικότητας του σε GO. Η κρυστάλλωση της PEG σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όταν συνδυάζεται με το PLLA πιθανώς αποδίδεται στην μειωμένη κινητικότητα των αλυσίδων της καθώς η μήτρα του PLLA έχει αποκτήσει ήδη κρυσταλλική δομή δυσχεραίνοντας έτσι την διαδικασία κρυστάλλωσης των μορίων της πολυαιθυλενογλυκόλης.

Κατά τον κύκλο θέρμανσης, στους ~ 61 °C λαμβάνει χώρα η υαλώδης μετάπτωση του καθαρού PLLA. Στο θερμοκρασιακό εύρος 60-65 °C στα υβριδικά συστήματα GO/PEG/PLLA, λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα η υαλώδης μετάπτωση του PLLA και η τήξη της φάσης της PEG. Και σε αυτό το στάδιο, η φάση της PEG στο νανοσύνθετο με 0.1 wt% GO στο μίγμα PEG/PLLA (20/80), εμφανίζει ελαφρώς υψηλότερη ενθαλπία τήξης. Επίσης, παρατηρείται ότι μόνο το καθαρό PLLA εμφανίζει ψυχρή κρυστάλλωση, συμπεραίνεται συνεπώς πως η προσθήκη της PEG αλλά και του μίγματος PEG/GO επιδρούν με τέτοιο τρόπο ώστε η ανάπτυξη της κρυσταλλικής δομής στο PLLA να λαμβάνει χώρα εξ' ολοκλήρου κατά την ψύξη. Η τήξη του καθαρού PLLA γίνεται στους ~ 166 °C και αποδίδεται με μία συμμετρική κορυφή τήξης. Στο μίγμα PEG/PLLA η θερμοκρασία τήξης αυξάνεται κατά ~ 2 °C αλλά η κορυφή παραμένει συμμετρική. Η προσθήκη GO οδηγεί σε μικρή αύξηση της θερμοκρασίας τήξης της φάσης του PLLA και η αρχικά συμμετρική κορυφή διαφοροποιείται, αποκτώντας μία μικρότερη κορυφή στην πλευρά των χαμηλότερων θερμοκρασιών. Παρόλα αυτά, η κορυφή εξακολουθεί να βρίσκεται στο εύρος θερμοκρασίας τήξης των κρυστάλλων του καθαρού PLLA με μεγαλύτερο όμως ποσοστό να τήκεται σε υψηλότερη θερμοκρασία. Τέλος, από τα δεδομένα του Πίνακα 4-8 είναι φανερό η αύξηση ενθαλπίας τήξης του PLLA μετά την εισαγωγή του μίγματος GO/PEG. Επίσης, φαίνεται ότι η μέγιστη κρυσταλλικότητα παρουσιάζεται στο νανοσύνθετο για συγκέντρωση GO 0.1 wt%. Η συγκεκριμένη συγκέντρωση GO φαίνεται να είναι η βέλτιστη όσον αφορά στην κρυστάλλωση καθώς σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες είναι πιθανή η συσσωμάτωση του οξειδίου του γραφενίου με αποτέλεσμα να μειώνεται η αποτελεσματικότητα του ως πυρήνας κρυστάλλωσης (34).

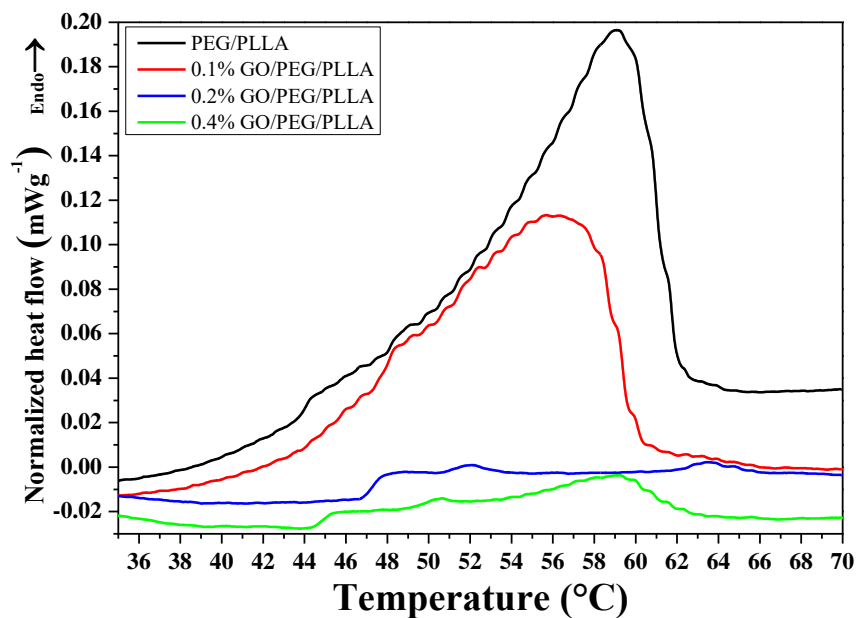
Συμπληρωματικά αποτελέσματα ADSC

Η τήξη της φάσης της PEG και η υαλώδης μετάπτωση της φάσης του PLLA του μίγματος PEG/PLLA και των υβριδικών συστημάτων GO/PEG/PLLA λαμβάνουν χώρα στην ίδια θερμοκρασιακή περιοχή. Με την τεχνική ADSC και με τη χρήση συγκεκριμένων παραμέτρων, διαχωρίζονται οι δύο αυτές μεταπτώσεις στο μη αντιστρεπτό και το αντιστρεπτό σήμα ροής θερμότητας του ADSC, αντίστοιχα (33) Στη συνέχεια,

παρατίθενται αντιπροσωπευτικές καμπύλες ροής θερμότητας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (Σχήματα 4-9 και 4-10).



Σχήμα 4-9 Αντιστρεπτές καμπύλες ροής θερμότητας του θερμογραφήματος ADSC του καθαρού PLLA, του μίγματος 20/80 w/w PEG/PLLA και των συνθέτων του με 0.1 και 0.4 % (wt). GO.



Σχήμα 4-10 Μη αντιστρεπτές καμπύλες ροής θερμότητας του θερμογραφήματος ADSC του μίγματος 20/80 w/w PEG/PLLA και των συνθέτων του με 0.1, 0.2 και 0.4 % (wt). GO.

Πίνακας 4-9 Αποτελέσματα θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης του PLLA, στο υβριδικό σύστημα GO/PEG/PLLA από την ανάλυση ADSC.

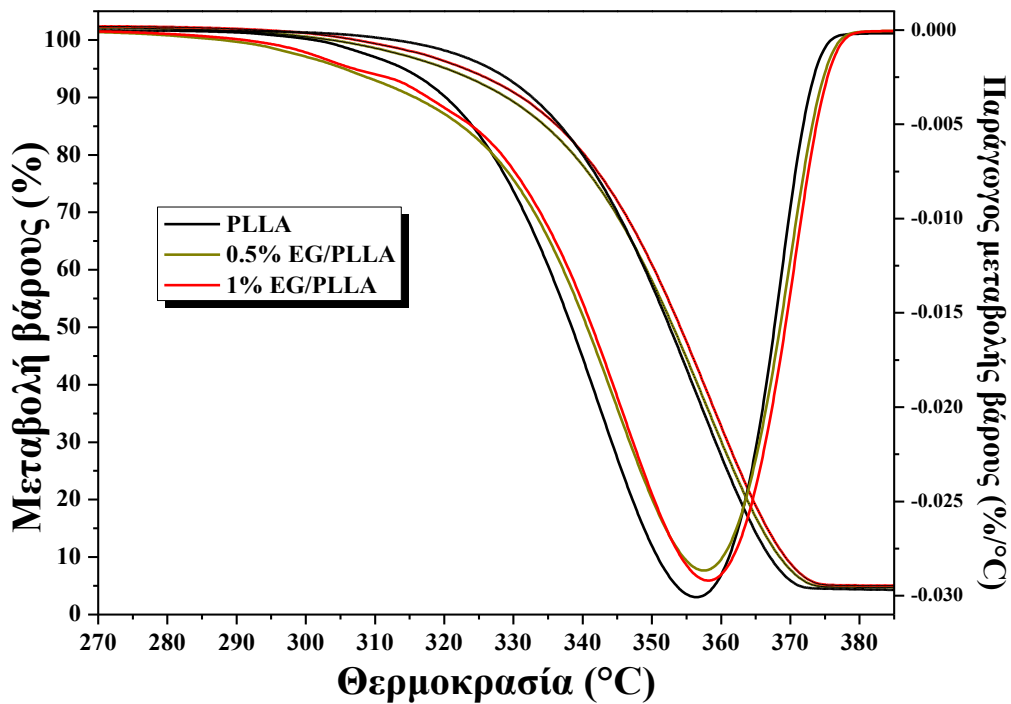
wt% GO/PEG/PLLA	T _g (°C)
PLLA	60.8±0.0
PEG	-
20/80 PEG/PLLA	45.4
0.1	47.7
0.2	-
0.4	47.9

Στις μη αντιστρεπτές καμπύλες ροής θερμότητας για τα υβριδικά συστήματα με 0.2 και 0.4% GO/PEG/PLLA εμφανίστηκαν δύο κορυφές τήξης της φάσης της PEG ως αποτέλεσμα της επίδρασης του GO στον μηχανισμό κρυστάλλωσης της PEG. Κάποιοι κρύσταλλοι της PEG έχουν ατελείς κρυσταλλικές δομές και λιώνουν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Τα τμήματα των αλυσίδων της PEG που έχουν περαιτέρω κρυσταλλωθεί κι έχουν σχηματίσει κρυσταλλικές δομές με πιο παχιά κρυσταλλικά φυλλίδια τήκονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

4.3 Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης TGA

4.3.1 Αποτελέσματα TGA συστήματος EG/PLLA

Το σύνθετο EG/PLLA που παρασκευάστηκε με εκβολή του πολυμερούς και του διογκωμένου γραφίτη μελετήθηκε ως προς τη θερμική σταθερότητα και συγκρίθηκε με το καθαρό πολυμερές ώστε να προκύψουν συμπεράσματα για την επίδραση της ενσωμάτωσης EG στην πολυμερική μήτρα. Παρακάτω (Σχήμα 4-11) παρατίθενται οι καμπύλες απώλειας βάρους και πρώτης παραγώγου απώλειας βάρους του PLLA και των υβριδικών συστημάτων που προέκυψαν για τις διάφορες συγκεντρώσεις EG (wt). σε κοινό διάγραμμα καθώς και τα αποτελέσματα που προέκυψαν (Πίνακας 4-10).



Σχήμα 4-11 Καμπύλες μεταβολής βάρους και πρώτης παραγώγου μεταβολής βάρους για τα δείγματα PLLA και EG/PLLA.

Πίνακας 4-10 Αποτελέσματα πειραμάτων TGA για τα δείγματα PLLA και EG/PLLA.

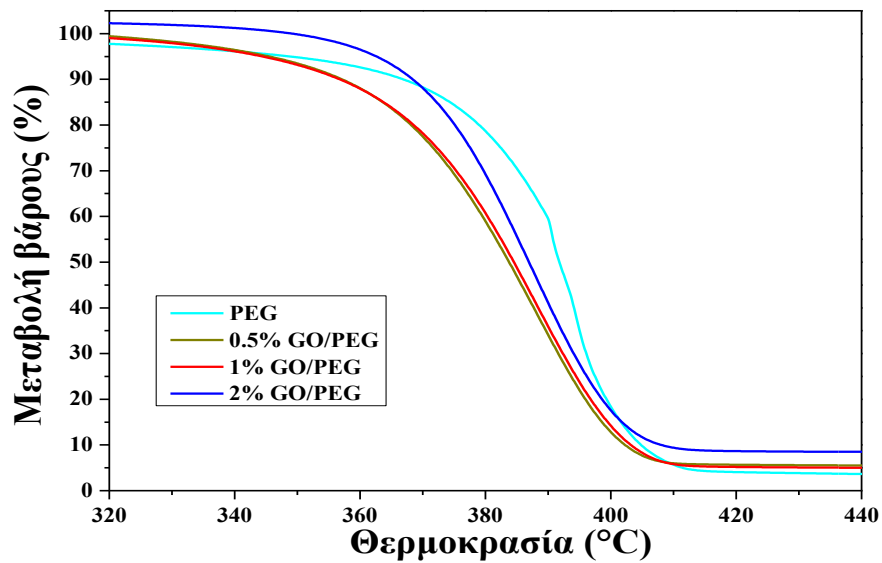
wt% EG/PLLA	T _{onset} (°C)	T _{peak} (°C)	Residue (%)
PLLA	332.2±0.4	365.8±0.1	3.7±0.0
0.5%	328.9±0.5	363.9±0.5	4.4±0.4
1%	333.0±0.3	363.7±0.3	5.4±0.5

Η εισαγωγή EG στη μάζα του πολυμερούς δεν φαίνεται να δρα ενισχυτικά ως προς την θερμική σταθερότητα του πολυμερικού συστήματος. Από τις καμπύλες TGA και τα δεδομένα του Πίνακα 4-10 δεν παρατηρείται κάποια σαφής τάση σε σχέση με την επίδραση της συγκέντρωσης του EG. Ταυτόχρονα, φαίνεται πως η εισαγωγή του διογκωμένου γραφίτη στο πολυ(γαλακτικό οξύ) επιφέρει μερική υποβάθμιση της θερμικής του σταθερότητας. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας έναρξης θερμικής αποδόμησης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης στην περίπτωση των συνθέτων. Αντίθετα, το υπόλειμμα που παραμένει στο τέλος της διεργασίας είναι κατά 0.7% και 1.7% μεγαλύτερο για τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις 0.5% και 1% GO (wt). σε σχέση με το καθαρό πολυ(L-γαλακτικό οξύ). Βάσει βιβλιογραφίας σε παρόμοιο πείραμα η ομάδα των Hassouna et. al (35). έγινε απόπειρα ανάλυσης του τρόπου επίδρασης του EG στην θερμική σταθερότητα του PLLA με μεταβλητή το μέτρο διάτμησης που υπόκεινται τα δείγματα εντός του εκβολέα. Από τα δεδομένα που προέκυψαν με χρήση ενός προσεγγιστικού μοντέλου κινητικής αποδόμησης φάνηκε ότι το EG διεκπεραιώνει ταυτόχρονα δύο ανταγωνιστικούς ρόλους. Η ενσωμάτωση του διογκωμένου γραφίτη επίφερε μείωση στην ενέργεια ενεργοποίησης της αποδόμησης γεγονός που αποδόθηκε σε καταλυτική επίδραση του EG στον σχηματισμό των εκπεμπόμενων αερίων. Παράλληλα, το EG επιδρά και ως παράγοντας σταθεροποίησης καθώς διευκολύνει τη διάχυση της θερμότητας εντός της μάζας του συνθέτου αυξάνοντας τη θερμική σταθερότητά του. Το ποιος από τους δύο τρόπους επίδρασης είναι επικρατέστερος σε κάθε περίπτωση φαίνεται να εξαρτάται άμεσα από το είδος της διασποράς του EG στην πολυμερική μήτρα.

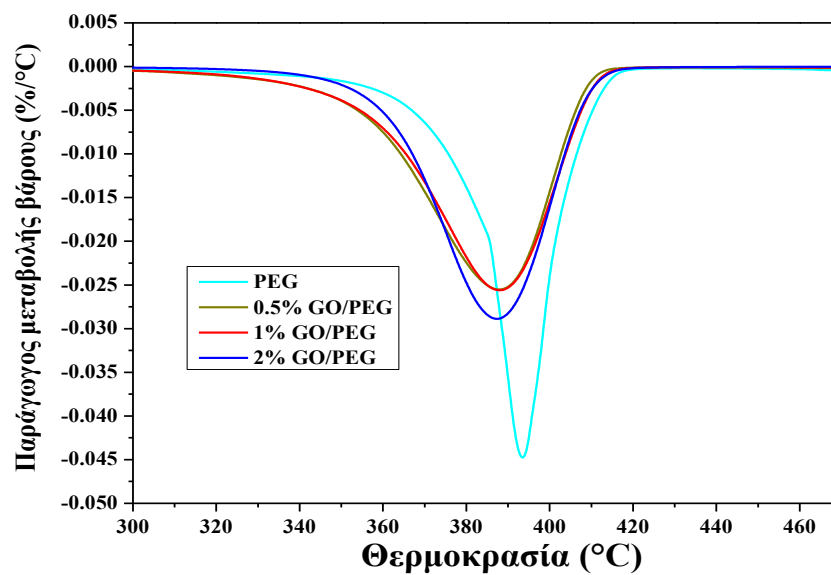
4.3.2 Αποτελέσματα TGA συστήματος GO/PEG

Παρακάτω, εξετάζεται το σύστημα GO/PEG που προέκυψε από ανάμειξη υδατικών διαλυμάτων των δύο υλικών και ξήρανση, ως προς την θερμική σταθερότητά του. Στα σχήματα 4-12 & 4-13 και τον Πίνακα 4-11, που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν για το σύστημα GO/PEG σε συγκεντρώσεις 0.5%, 1%

και 2% (wt). τα οποία συγκρίνονται με την καθαρή PEG προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδραση του οξειδίου του γραφενίου στην θερμική σταθερότητά της.



Σχήμα 4-12 Καμπύλες μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα PEG και GO/PEG.



Σχήμα 4-13 Καμπύλες πρώτης παραγώγου μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα PEG και GO/PEG.

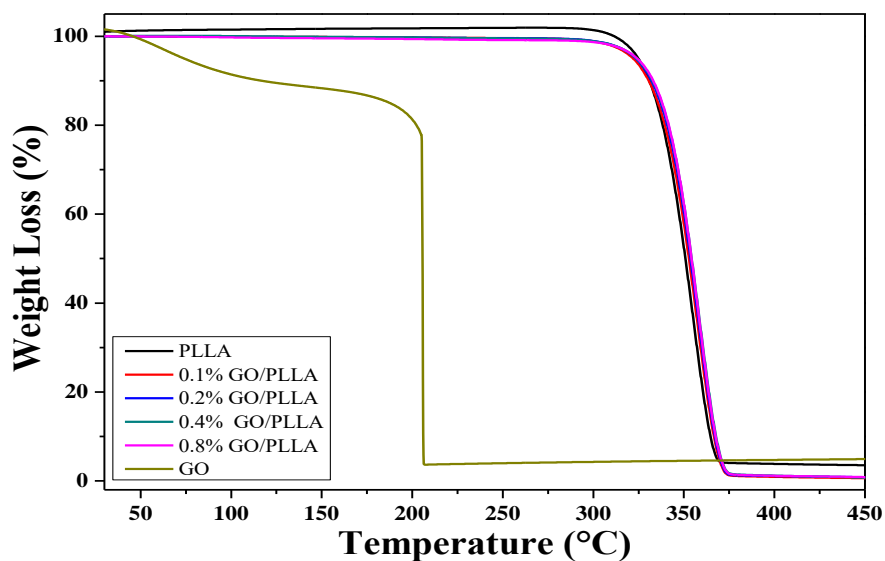
Πίνακας 4-11 Αποτελέσματα πειραμάτων TGA για τα δείγματα PEG και GO/PEG .

wt% GO/PEG	T _{onset} (°C)	T _{peak} (°C)	Residue (%)
PEG	387.6±0.1	404.3±0.0	1.6±0.7
0.5%	359.8±0.1	396.6±0.4	3.67±0.6
1%	366.1±1.0	399.3±1.7	4.9±0.2
2%	367.2±0.6	395.2±1.1	8.42±0.0

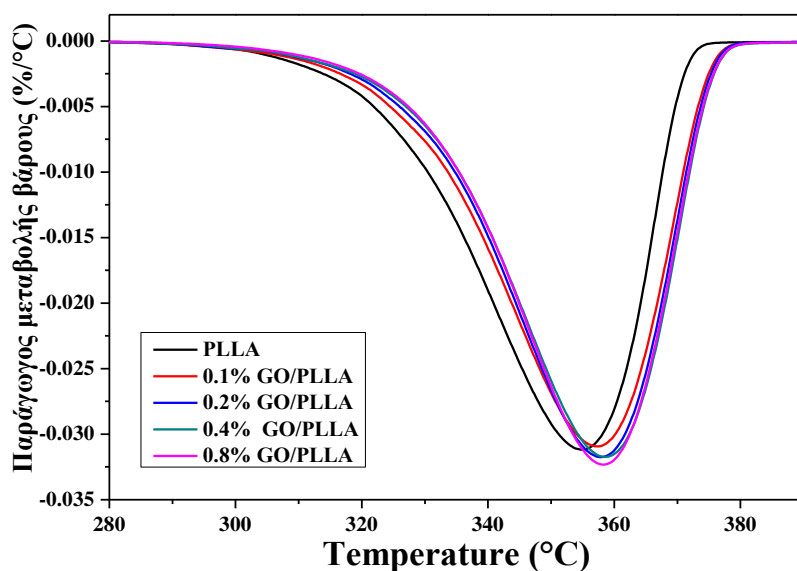
Από τις καμπύλες του TGA και τα αποτελέσματα του Πίνακα 4-11 για τις θερμοκρασίες έναρξης αποδόμησης και μέγιστου ρυθμού αποδόμησης φαίνεται ότι η παρουσία του GO εντός της PEG οδηγεί στην υποβάθμιση της θερμικής σταθερότητας του νανοσυνθέτου. Συγκεκριμένα, παρατηρείται μεγάλη μείωση της T_{onset} καθώς και της T_{peak} της τάξης των 20°C και 7°C κατά μέσο όρο, αντίστοιχα. Για την περίπτωση των υβριδικών συστημάτων αύξηση της περιεκτικότητας κατά βάρος του GO στην πολυμερική μήτρα φαίνεται να αυξάνει την θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης. Το υπόλειμμα σαφώς αυξάνεται με την προσθήκη GO με τρόπο ανάλογο της συγκέντρωσής του.

4.3.3 Αποτελέσματα TGA συστήματος GO/PLLA

Ακολούθως, εξετάζεται η θερμική σταθερότητα του PLLA με ενσωματωμένα σωματίδια οξειδίου του γραφενίου στην μάζα του. Τα συστήματα παρασκευάστηκαν με εκβολή σε τέσσερις περιεκτικότητες %GO (wt). Τα αποτελέσματα των χαρακτηριστικών θερμοκρασιών (Πίνακας 4-13) και καμπυλών (Σχήμα 4-14) των νανοσυνθέτων συγκρίνονται με αυτά του καθαρού PLLA.



Σχήμα 4-14 Καμπύλες μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα PLLA και GO/PLLA .



Σχήμα 4-15 Καμπύλες μεταβολής πρώτης παραγώγου του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα PLLA και GO/PLLA .

Πίνακας 4-12 Αποτελέσματα πειραμάτων TGA για τα δείγματα PLLA και GO/PLLA .

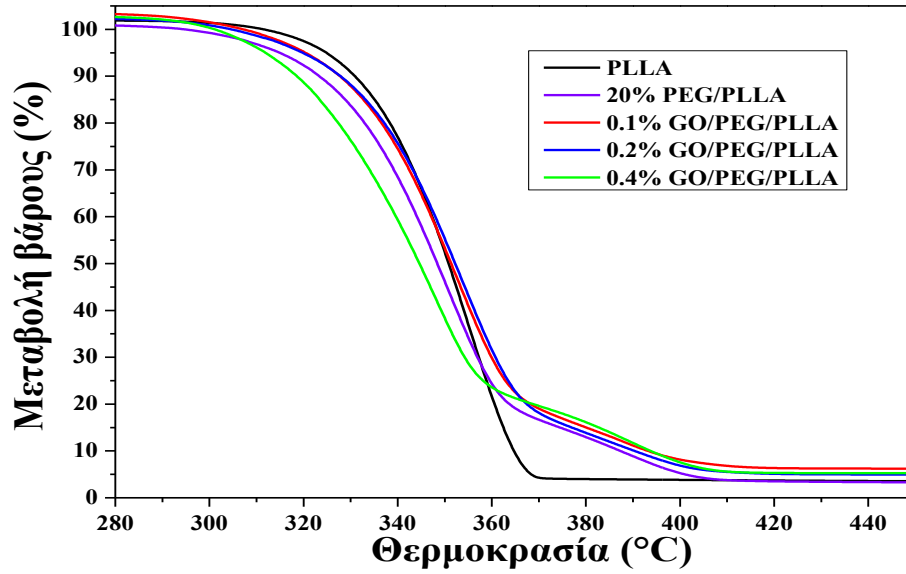
wt% GO/PLLA	T _{onset} (°C)	T _{peak} (°C)	Residue (%)
GO	210.5±0.2	211.5±0.5	4.0±0.7
PLLA	332.2±0.4	365.8±0.1	3.7±0.2
0.1%	331.4±0.5	364.1±0.3	0.7±0.1
0.2%	334.3±0.4	364.2±0.3	0.9±0.0
0.4%	334.9±0.3	364.3±0.3	1.1±0.2
0.8%	345.8±0.5	363.9±0.4	1.3±0.1

Η εισαγωγή του GO ως μέσου τροποποίησης του PLLA φαίνεται να ενισχύει την αντοχή του στην θερμική αποδόμηση. Από τις καμπύλες μεταβολής βάρους σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία είναι φανερό πως τα νανοσύνθετα παρουσιάζουν μετατόπιση της θερμικής τους αποδόμησης σε υψηλότερες θερμοκρασίες, σε σχέση με το καθαρό PLLA. Παρόμοια συμπεριφορά υπάρχει και στις καμπύλες της πρώτης παραγώγου μεταβολής του βάρους. Βάσει των αποτελεσμάτων του Πίνακα 4-12 η παρουσία του GO επιφέρει σχετική αύξηση στη θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης. Το μέτρο της αύξησης αυτής συνδέεται άμεσα με την αύξηση της περιεκτικότητας σε GO. Μη αναμενόμενη είναι η μείωση του υπολείμματος των υβριδικών συστημάτων σε σχέση με το καθαρό PLLA. Αν και το ποσοστό της μάζας των νανοσυνθέτων που δεν αποδομείται αυξάνεται, για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του GO δεν παύει να είναι χαμηλότερο του καθαρού PLLA.

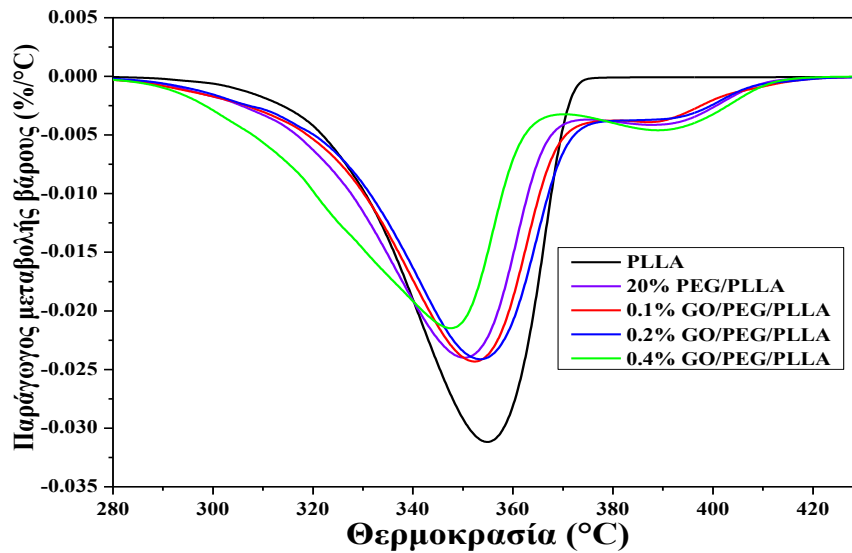
Ο μηχανισμός καταστολής της θερμικής αποδόμησης του PLLA από το οξείδιο του γραφενίου έχει αποδοθεί βιβλιογραφικά με δύο τρόπους. Ο πρώτος μηχανισμός που προτείνεται είναι ο τρόπος αλληλεπίδρασης των πολυμερικών αλυσίδων με νανοσωματίδια γραφιτικής βάσης (17),(36). Οι δεσμοί υδρογόνου που μπορούν να αναπτυχθούν μεταξύ των δραστικών ομάδων μήτρας και ενισχυτικού μέσου, δυσκολεύει την κινητικότητα των αλυσίδων του PLLA οδηγώντας σε ένα θερμικά σταθερό σύνθετο. Ο δεύτερος πιθανός μηχανισμός οφείλεται στην αύξηση της θερμοχωρητικότητας του υλικού που προκύπτει από την καλή διασπορά των νανοσωματιδίων στην μάζα του πολυμερούς. Στη δεύτερη περίπτωση, τα σωματίδια του GO δρουν προστατευτικά ως προς τα μόρια του πολυμερούς απορροφώντας μέρος της θερμότητας και επιβραδύνοντας την διαδικασία της αποδόμησης και παρεμποδίζοντας της διαφυγή των αέριων προϊόντων (37).

4.3.4 Αποτελέσματα TGA συστήματος GO/PEG/PLLA

Το νανοσύνθετο GO/PEG/PLLA παρασκευάστηκε με εκβολή του μίγματος GO/PEG και καθαρού PLLA και εξετάστηκε ως προς την θερμική σταθερότητά του. Ακολουθούν οι καμπύλες TGA (Σχήμα 4-16) και οι θερμοκρασίες έναρξης θερμικής αποδόμησης και μεγίστου ρυθμού αποδόμησης (Πίνακας 4-13) των νανοσυνθέτων συγκριτικά με αυτές του καθαρού PLLA. Οι συγκεντρώσεις των νανοσυνθέτων αναφέρονται σε περιεκτικότητα GO (wt). εντός της πολυμερικής μάζας PEG/PLLA. Η αναλογία PEG/PLLA είναι 20/80 και έχει διατηρηθεί σταθερή σε όλα τα εξεταζόμενα συστήματα.



Σχήμα 4-16 Καμπύλες μεταβολής βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα PLLA και PEG/PLLA και GO/PEG/PLLA.



Σχήμα 4-17 Καμπύλες μεταβολής της πρώτης παραγώγου του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας για τα δείγματα PLLA και PEG/PLLA και GO/PEG/PLLA .

Πίνακας 4-13 Αποτελέσματα πειραμάτων TGA για τα δείγματα PLLA,PEG,PEG/PLLA και GO/PEG/PLLA για διαφορετικές περιεκτικότητες GO.

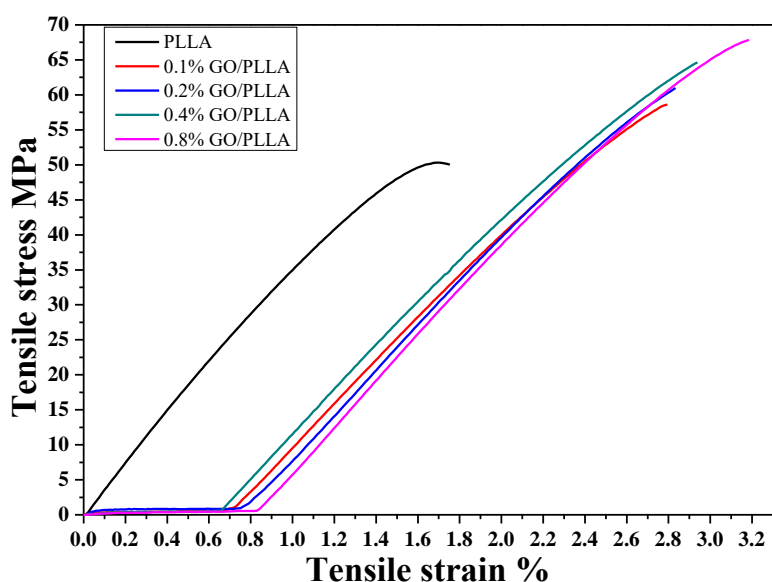
wt% GO/PEG/PLLA	T _{onset} (°C)	T _{peak,PLLA} (°C)	T _{peak,PEG} (°C)	Υπόλειμμα (%)
PLLA	332.2±0.4	365.8±0.1	-	3.7±0.0
PEG	387.6±0.1	-	404.3±0.0	1.6±0.7
20/80PEG/PLLA	321.2±2.2	362.5±1.3	405.0±0.1	3.3±0.0
0.1%	323.7±1.4	358.0±0.4	395.2±0.2	6.4±0.28
0.2%	323.9±0.5	360.1±1.5	398.8±0.6	4.9±0.4
0.4%	306.9±0.1	353.2±0.3	397.4±0.1	5.3±0.03

Με την εισαγωγή της PEG στην μάζα του PLLA παρατηρείται μία μικρή μείωση στη θερμική σταθερότητα του δεύτερου. Από τον παραπάνω Πίνακα 4-13 θερμοκρασιών διαπιστώνεται πολύ μικρή αύξηση της θερμοκρασίας έναρξης αποδόμησης κατά ~2°C για συγκέντρωση σε GO 0.1% σε σύγκριση με το καθαρό πολυμερικό μίγμα ενώ με αύξηση της συγκέντρωσης στο 0.8% wt παρατηρείται πτώση της T_{onset} κατά ~17°C Παράλληλα διαπιστώνεται μείωση και στις θερμοκρασίες μέγιστου ρυθμού αποδόμησης χωρίς σαφή τάση συσχέτισης με την συγκεντρωση σε GO. Το υπόλειμμα στην περίπτωση των υβριδικών αυτών συστημάτων είναι αυξημένο σε σχέση με αυτό του συστήματος PEG/PLLA αλλά και του καθαρού PLLA.

4.4 Δοκιμή εφελκυσμού

4.4.1 Δοκιμή σε εφελκυσμό νανοσυνθέτων GO/PLLA

Παρακάτω μελετάται η συμπεριφορά του καθαρού PLLA και των νανοσυνθέτων του παρουσία GO σε τέσσερις διαφορετικές περιεκτικότητες. Τα δείγματα προέκυψαν από εκβολή των δύο υλικών και μορφοποίηση σε υδραυλική πρέσα. Ακολουθούν το διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης και ο Πίνακας 4-14 αποτελεσμάτων όπου συγκρίνονται τα μεγέθη της αντοχής σε εφελκυσμό, του μέτρου ελαστικότητας και της επιμήκυνσης στην θραύση.



Σχήμα 4-18 Αντιπροσωπευτικές καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης PLLA και των νανοσυνθέτων GO/PLLA.

Πίνακας 4-14 Αποτελέσματα δοκιμής σε εφελκυσμό PLLA και των νανοσυνθέτων GO/PLLA.

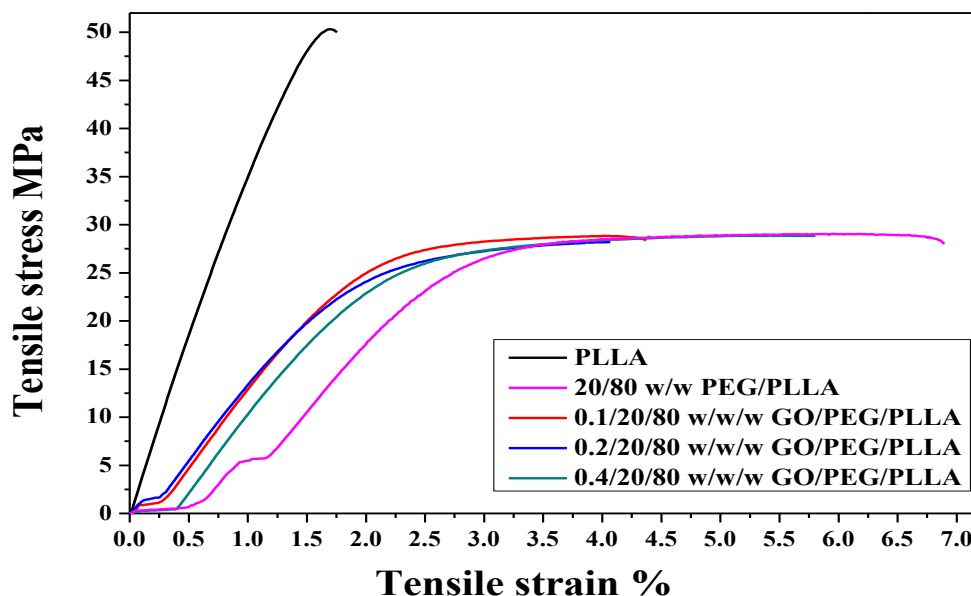
wt% GO/PLLA	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	Παραμόρφωση στη θραύση (%)
PLLA	53.22±0.69	3058±30	2.78±0.06
0.1%	58.62±0.32	3143±16	2.07±0.62
0.2%	60.98±1.85	3175±21	2.83±0.01
0.4%	64.64±0.15	3192±33	2.94±0.22
0.8%	66.94±1.30	3305±63	3.11±0.08

Με την εισαγωγή του GO στο PLLA σε βελτιώνεται η αντοχή του σε εφελκυσμό. Στις υψηλότερες εξεταζόμενες συγκεντρώσεις, 0.4 και 0.8 wt% διαπιστώνεται σημαντική αύξηση της τάξης του 26%. Επίσης, αύξηση παρατηρείται και στην επιμήκυνση του δοκιμίου στο σημείο θραύσης αυξανόμενη της περιεκτικότητας των νανοσυνθέτων σε GO υποδεικνύοντας αύξηση της σκληρότητας-ανθεκτικότητας (toughness) του PLLA.

Το μέτρο ελαστικότητας εμφάνισε βελτίωση συγκριτικά με της μη ενισχυμένης πολυμερικής μήτρας, η οποία παρουσίασε μικρή αύξηση εξαρτώμενη αναλογικά από το ποσοστό GO που προστέθηκε σε αυτή. Η διεπιφανειακή αλληλεπίδραση μεταξύ GO-PLLA λόγω της διασποράς των φύλλων του οξειδίου του γραφενίου στην πολυμερική μήτρα κατά την εκβολή σε συνδυασμό με την ελαφρώς αυξημένη κρυσταλλικότητα που καταγράφηκε κατά τα πειράματα DSC συνέβαλε στη μετατόπιση του φορτίου στη διεπιφάνεια GO-PLLA και οδήγησε στην εμφάνιση της μεγαλύτερης αντοχής σε εφελκυσμό των νανοσυνθέτων GO/PLLA για τις εξεταζόμενες περιεκτικότητες σε GO. Σε παρόμοιες εργασίες όπου μελετήθηκε η επίδραση της ενσωμάτωσης γραφιτικών νανοσωματιδίων σε PLLA βρέθηκε πως υπήρξε ενίσχυση των μηχανικών αντοχών του πολυμερούς. Ο μηχανισμός που έχει προταθεί για την δικαιολόγηση της αυξημένης αντοχής είναι η αλληλεπίδραση των υδρόφιλων ομάδων του PLLA με τις αντίστοιχες οξυγονούχες ομάδες του οξειδίου του γραφενίου, γεγονός που μπορεί να διευκολύνει την διολίσθηση των πολυμερικών αλυσίδων στην επιφάνεια του γραφενίου με συνέπεια την βελτιωμένη ελαστικότητα (16), (38).

4.4.2 Δοκιμή εφελκυσμού νανοσυνθέτων GO/PEG/PLLA

Παρακάτω μελετάται η συμπεριφορά των πλαστικοποιημένων νανοσυνθέτων GO/PEG/PLLA σε δοκιμή εφελκυσμού. Τα δοκίμια κατασκευάστηκαν με εκβολή του μίγματος GO/PEG και PLLA έπειτα από ξήρανση και μορφοποιήθηκαν σε υδραυλική πρέσα υπό θέρμανση. Οι συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν είναι 0.1% , 0.2% και 0.4%, των οποίων τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με το καθαρό και το πλαστικοποιημένο πολυ(L-γαλακτικό οξύ). Η αναλογία πολυαιθυλενογλυκόλης προς PLLA είναι 20/80 (w/w) και διατηρήθηκε σταθερή σε όλα τα συστήματα.



Σχήμα 4-19 Αντιπροσωπευτικές καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης PLLA, PEG/PLLA και των νανοσυνθέτων GO/PLLA.

Πίνακας 4-15 Αποτελέσματα δοκιμής σε εφελκυσμό PLLA , PEG/PLLA και των νανοσυνθέτων GO/PEG/PLLA.

wt% GO/PEG/PLLA	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	Παραμόρφωση στη θραύση (%)
PLLA	53.22±0.69	3058±30	2.78±0.06
20/80 PEG/PLLA	27.96±0.87	1840±28	5.44±1.40
0.1%	27.79±0.87	1647±37	3.60±1.10
0.2%	27.05±1.62	1642±54	4.38±0.21
0.4%	27.39±1.33	1659±10	4.44±1.19

Το PLLA εμφανίζει ~60 MPa αντοχή στο σημείο θραύσης και μικρή επιμήκυνση λόγω του ψαθυρού του χαρακτήρα. Το πλαστικοποιημένο PLLA εμφανίζει μικρότερη αντοχή στη θραύση, ~28 MPa και μεγάλη επιμήκυνση στη θραύση λόγω της επίδρασης της PEG ως πλαστικοποιητή. Η προσθήκη του GO έχει μεγάλη επίδραση στην επιμήκυνση στη θραύση του μίγματος PEG/PLLA, καθώς φαίνεται πως τα νανοσύνθετα παρουσιάζουν μικρότερη ποσοστιαία παραμόρφωση στο σημείο θραύσης σε σχέση με το πλαστικοποιημένο PLLA. Παράλληλα η εισαγωγή του οξειδίου του γραφενίου δεν φαίνεται να βελτιώνει το μέτρο αντοχής στο σημείο θραύσης το οποίο παραμένει σταθερό στα 27-28MPa.

Κεφάλαιο 5^ο Μελέτη αντιβακτηριακής δράσης συνθέτων GO/PLLA σε καλλιέργειες E. Coli

5.1 Θεωρητικό υπόβαθρο

Η μηχανική ιστών αποτελεί τον επιστημονικό τομέα που αποσκοπεί στην κατανόηση των σχέσεων δομής και λειτουργίας των οργανικών ιστών, επιστρατεύοντας γνώσεις και αρχές μηχανικής και ιατρικής. Η έρευνα στα πλαίσια της μηχανικής ιστών περιλαμβάνει την ανάπτυξη βιοσυμβατών υποκατάστατων τα οποία σκοπεύουν στην αποκατάσταση, την συντήρηση ή και βελτίωση των βιολογικών λειτουργιών. Οι τεχνικές που επιστρατεύονται περιέχουν πέρα από άλλες την ανάπτυξη κυττάρων στην επιφάνεια ικρωμάτων, την δημιουργία συνθετικών οργάνων, και τον ελεγχόμενο σχηματισμό νέου ιστού από κύτταρα. Προσφάτως τα αντιμικροβιακά υλικά έχουν προσελκύσει ιδιαίτερα το επιστημονικό ενδιαφέρον λόγω του μεγάλου εύρους εφαρμογών που κατέχουν στην μηχανική ιστών. Οι βακτηριακές μολύνσεις αποτελούν την κυριότερη περίπτωση επιπλοκής που εμφανίζεται στα ιατρικά εμφυτεύματα, και μπορούν να προκαλέσουν αποδόμηση του βιολογικού ιστού, πρώιμη βλάβη στα εμφυτεύματα και διάδοση της μόλυνσης σε άλλες περιοχές. Για αυτούς τους λόγους έχει δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στην ανάπτυξη σύνθετων βιοϋλικών τα οποία θα χαρακτηρίζονται από αντιμικροβιακή δράση.

Σε πολλές αν όχι όλες τις εφαρμογές αντιμικροβιακών βιοδιασπώμενων υλικών οι καλές μηχανικές ιδιότητες είναι πολύ σημαντικές. Επομένως, απαιτείται βιοδιασπώμενη πολυμερική μήτρα με καλές μηχανικές ιδιότητες. Η μήτρα PLLA πληρεί αυτές τις προϋποθέσεις. Η ενσωμάτωση του αντιμικροβιακού παράγοντα άμεσα με φυσική ανάμιξη μέσα στο βιοδιασπώμενο υλικό με τις καλές μηχανικές ιδιότητες είναι μία από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους. Ο αντιμικροβιακός παράγοντας μπορεί να ενσωματωθεί στην πολυμερική μήτρα με θερμική επεξεργασία όπως είναι η εκβολή ή η έγχυση. Για θερμοευαίσθητα αντιμικροβιακά όπως είναι τα ένζυμα και τα εύφλεκτα συστατικά, ενδείκνυται η τεχνική ανάμιξης διαλύματος.

Παρά την ευρεία χρήση του πολυ(γαλακτικού οξέος) στα βιοϋλικά υπάρχουν ακόμα κάποιοι περιορισμοί που πρέπει να ξεπεραστούν και αφορούν κυρίως στις μηχανικές του ιδιότητες και την απουσία εγγενούς βιοδραστικότητας. Επιπλέον, λόγω της απουσίας αντιβακτηριακής συμπεριφοράς, προβλέπεται να είναι ευάλωτο στις μολύνσεις, όπως και κάθε άλλο βιοϋλικό. Έχουν βρεθεί διάφοροι τρόποι για να ξεπεραστούν αυτά τα θέματα με κύριο, την προσθήκη σωματιδίων στο πολυ(γαλακτικό οξύ). Έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα είδη σωματιδίων όπως είναι οι ίνες, τα μικρο και νανο σωματίδια. Βάσει ερευνών τα σωματίδια γραφίτικής βάσης και κυρίως το γραφένιο και τα παράγωγα γραφενίου όπως είναι οι νανοπλάκες γραφενίου, ο διογκωμένος γραφίτης, το οξείδιο του γραφενίου και το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου έχουν επιδείξει σημαντική ικανότητα στην αναστολή της μικροβιακής ανάπτυξης ιδιότητα που τα καθιστά ιδανικά μέσα ενίσχυσης βιοϋλικών(39). Τα παράγωγα γραφενίου δεν εμφανίζουν μόνο αντιμικροβιακή δράση αλλά σύμφωνα με μελέτες και η τοξικότητά τους είναι σχετικά χαμηλή κι εξαρτάται από το είδος, την πυκνότητα των λειτουργικών ομάδων, το χρόνο έκθεσης, τη μέθοδο παραγωγής και τη συγκέντρωση των σωματιδίων(40). Τα υλικά που έχουν μικρότερο βέβαια μέγεθος χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη κυτταροτοξικότητα από αυτά με μεγαλύτερο μέγεθος(41).

Αναφορικά με την αντιμικροβιακή συμπεριφορά των συστημάτων πολυμερούς/παραγώγων γραφενίου έχουν εξεταστεί λίγα πολυμερή. Αυτά περιλαμβάνουν την πολυ-Nβινυλοκαρβαζόλη (PVK), την πολυ(βινυλαλκοόλη), το πολυ(γαλακτικό οξύ), κ.λ.π.. Αναφορικά με προηγούμενες μελέτες, έχει βρεθεί ότι τα φιλμ GO/PLLA δεν απελευθερώνουν τοξικά παράγωγα ή ιόντα βαρέων μετάλλων υποδεικνύοντας υψηλή βιο-ασφάλεια (42). Με την ενσωμάτωση GO σε πολυ(γαλακτικό οξύ) βρέθηκε ότι βελτιώθηκε η βιοσυμβατότητά του ως προς τα νευρικά, τα οστεογενικά κύτταρα και τους ινοβλάστες (42).

5.1.1 Χαρακτηριστικά GO στις αντιμικροβιακές εφαρμογές

Από τα παράγωγα του γραφενίου, που αναφέρθηκαν, το οξείδιο του γραφενίου ερευνάται ευρέως για *in vitro* και *in vivo* μεταφορά φαρμάκων και απεικόνιση, λόγω της υψηλής διαλυτότητας και σταθερότητάς του στα φυσικά διαλύματα, του χαμηλού κόστους, της προσαρμόσιμης κλίμακας παραγωγής και των εύκολων βιολογικών/χημικών τροποποιήσεων της λειτουργικότητάς του(43).

Μάλιστα, είναι πολυάριθμες οι περιπτώσεις όπου το οξείδιο του γραφενίου έχει αναφερθεί να έχει 100 % αντιβακτηριακής δράσης σε περιεκτικότητες που ποικίλουν από 0.215 μέχρι 516 wt % (44).

5.1.2 Μηχανισμός αντιβακτηριακής δράσης GO

Έχει αποδειχθεί ότι το GO έχοντας τη μορφή των εξαιρετικά λεπτών φύλλων, με αιχμηρά άκρα στην επιφάνεια, μπορεί να αλληλοεπιδρά με τα βακτήρια επηρεάζοντας τα βιολογικά συστήματα (45). Από την άμεση επαφή των κυττάρων με τις οξείες ακμές των νανοφυλλιδίων του GO προκαλείται φυσική καταστροφή της μηχανικής ακεραιότητας των κυτταρικών μεμβρανών, που οδηγεί στη διαρροή του RNA τους(44). Η ομάδα των Liu et al. (41) παρατήρησε την συμπεριφορά των βακτηρίων E.Coli τα οποία ήρθαν σε επαφή με σωματίδια του GO μέσω της τεχνικής SEM. Από τις εικόνες διαπιστώθηκε πως τα βακτήρια είχαν αποκτήσει πεπλατυσμένη διαμόρφωση ως αποτέλεσμα της διαφυγής του ενδοκυτταρικού υλικού. Οι αιχμές στην επιφάνεια του GO είναι δυνατό να προκαλέσουν από διαταραχές έως και πλήρη διάρρηξη της κυτταρικής μεμβράνης αναστέλλοντας τον ρυθμό μικροβιακής ανάπτυξης και προκαλώντας τον θάνατο των μικροβίων. Η αποτελεσματικότητα της αντιμικροβιακής δράσης του GO είναι άμεσα συνδεδεμένα με την συγκέντρωση του GO αλλά κυρίως με το μέγεθος των σωματιδίων. Η επίτευξη μικρού μεγέθους σωματιδίων σε συνδυασμό με την μεγάλη ειδική επιφάνεια που χαρακτηρίζει τα σωματίδια του GO λόγω της οξειδωσης και αποφολίδωσης που έχουν υποστεί, ευνοεί σε μεγάλο βαθμό την επαφή και αλληλεπίδραση με τους μικροοργανισμούς αυξάνοντας την αποτελεσματικότητα της δράσης τους.

Πολλοί ερευνητές έχουν δείξει ότι η θανάτωση των μικροοργανισμών μπορεί να προκληθεί κι από την παγίδευση των βακτηρίων ανάμεσα στα συσσωματωμένα νανοφυλλίδια γραφενίου(45). Η συμπεριφορά των μικροοργανισμών, ειδικά όταν βρίσκονται εγκλωβισμένοι στη διεπιφάνεια διεσπαρμένων νανοφυλλιδίων GO επηρεάζεται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του. Λόγω της περιπλοκότητας κάθε βακτηριακού στελέχους ξεχωριστά και της κατάστασης της επιφάνειας του GO, διεξάγεται συνεχώς έρευνα προς αυτήν την κατεύθυνση. Για παράδειγμα, είναι μείζονος σημασίας να προσδιοριστεί η ελάχιστη βακτηριοστατική συγκέντρωση (MIC) και η ελάχιστη βακτηριοκτόνος συγκέντρωση (MBC) των νανοφυλλιδίων GO και να διαλευκανθούν οι μηχανισμοί αντιβακτηριακής δράσης.

Εκτός από τη φυσική αλληλεπίδραση, ο μηχανισμός της αντιβακτηριακής δράσης του GO περιλαμβάνει και το οξειδωτικό στρες, που συχνά είναι ο κύριος αντιβακτηριακός μηχανισμός και άλλων νανοϋλικών άνθρακα. Η παραγωγή μεγάλου αριθμού αντιδρώντων οξειγονούχων ειδών (ROS) από το GO έχει ως αποτέλεσμα την αναστολή της δράσης των ενζύμων αναπνοής ενός κυττάρου, την παραγωγή ATP και ως αποτέλεσμα τη διαταραχή της ακεραιότητας της μεμβράνης και των διαδικασιών

ανταλλαγής συστατικών στο βιολογικό σύστημα που τελικά οδηγούν στο θάνατο των βακτηριακών κυττάρων (44). Εν γένει το οξειδωτικό στρες μπορεί να είναι αποτέλεσμα δραστικών οξειδωτικών ομάδων (ROS) που προκύπτουν από το GO ή απλής χημικής παρεμβολής ή και οξείδωσης ζωτικών δομών του κυττάρου χωρίς την παραγωγή ROS (41).

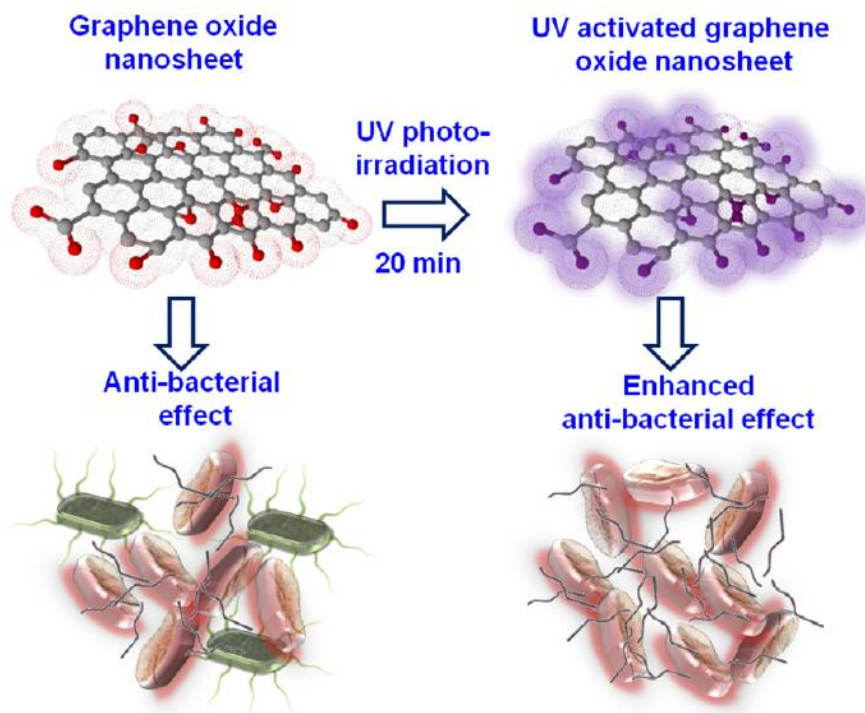
Συμπερασματικά, η αντιβακτηριακή δράση υλικών βασισμένων στον άνθρακα είναι συνέργεια τους στρες της μεμβράνης και του οξειδωτικού στρες και ο βαθμός της εξαρτάται από τη διασπορά, το μέγεθος και την οξειδωτική τους ικανότητα.

Σύμφωνα με τις έρευνες των Liu et al. (41) ακόμα κι αν δύο υλικά της οικογένειας του άνθρακα έχουν τις ίδιες χημικές λειτουργικές ομάδες, όπως για παράδειγμα το οξείδιο του γραφενίου (GO) και το οξείδιο του γραφίτη (GtO), η αντιμικροβιακή τους δράση μπορεί να είναι διαφοροποιημένη. Τα συσσωματώματα νανοφυλλιδίων γραφενίου παίζουν σημαντικό ρόλο στον αντιβακτηριακό μηχανισμό. Έτσι, τα μεμονωμένα νανοφυλλίδια του GO μπορούν να σκοτώσουν περισσότερα τμήματα του E. Coli σε σύγκριση με το GtO που αποτελείται από συσσωματωμένες στοίβες νανοφυλλιδίων GO, καθώς αλληλοεπιδρούν με τα βακτήρια και εναποτίθενται σε αυτά σε μεγαλύτερο βαθμό.

Η αντιβακτηριακή δράση συνδέεται επίσης και με την οξειδωτική ικανότητα των υλικών. Βέβαια, σύμφωνα με τους Liu et al. (41) ακόμα κι αν ένα υλικό έχει μεγάλη οξειδωτική ικανότητα, όπως για παράδειγμα το ανηγμένο GO (rGO), το μικρότερου μεγέθους GO θα έχει μεγαλύτερη αντιβακτηριακή δράση.

5.1.3 Φωτοενεργά υλικά άνθρακα ως αντιμικροβιακοί παράγοντες

Πλέον διεξάγεται εντατικά έρευνα για την φωτοκαταλυτική αντιμικροβιακή δράση φωτοενεργών νανოსυνθέτων γραφενίου η οποία προκαλείται από μία απλή φωτοαντίδραση και μπορεί να τροποποιήσει τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των νανοϋλικών. Νανοσύνθετα που περιέχουν οξείδιο του γραφενίου (GO), που περιέχει καλά διεσπαρμένα νανοςωματίδια μαγνητικού οξειδίου του σιδήρου (M-GO) και τον ημιαγωγό οξειδίου του μετάλλου TiO_2 , παράγουν υλικά με επαρκή αντιβακτηριακή δράση όταν μεσολαβεί το φως, οδηγώντας σε εξάλειψη μέχρι και 99% βακτηρίων E. Coli με ακτινοβόληση(46). Η ομάδα των Chang et al.(46) μελέτησε τις αντιβακτηριακές ιδιότητες των φιλμ συνθέτου GO/ TiO_2 ενάντια στα E. Coli. Η έκθεση των κυττάρων σε ποικίλες περιοχές της επιφάνειας των φιλμ οδήγησε στην εμφάνιση βακτηριοκτόνου δράσης χωρίς να επιζήσουν βακτήρια μετά την ακτινοβόληση με ηλιακό φως, με τρόπο που εξαρτιόταν από το χρόνο.



Εικόνα 5-1 Απόδοση της βακτηριοκτόνου δράσης του φωτοενεργοποιημένου νανοφύλλου GO (47).

Σύμφωνα με τους Veerapandian et al. (47) η ακτινοβολία με υπεριώδη ακτινοβολία νανοφύλλων GO, υπό συγκεκριμένες προϋποθέσεις, έχει ως αποτέλεσμα μία φωτοχημική αντίδραση κατά την οποία παράγονται περισσότερες ενεργές ρίζες στην επιφάνεια του GO, οι οποίες μπορούν να αλληλοεπιδράσουν με τη βακτηριακή μεμβράνη και να έχουν αντιμικροβιακή δράση. Αν ελεγχθεί η διάρκεια της έκθεσης στις συνθήκες αυτές, δύναται να διατηρηθούν ενεργές και οι οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες του GO. Η ομάδα των Veerapandian et al. (Εικόνα 5-1) έκθεσε νανοφυλλίδια GO σε υπεριώδη ακτινοβολία με μήκος κύματος 254 nm για 20 λεπτά αναμένοντας τη διαδικασία της ενεργής φωτοχημικής αντίδρασης. Εφόσον η έκθεση για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα της επιφάνειας του GO στη UV ακτινοβολία μπορεί να οδηγήσει σε αναγωγή του με την αφαίρεση λειτουργικών ομάδων οξυγόνου, χρησιμοποιήθηκε μικρός χρόνος έκθεσης. Η εφαρμογή μικρότερου χρόνου έκθεσης επαρκεί για τη δημιουργία πιο δραστικών ριζών στην επιφάνεια του οξυγόνου οι οποίες αναμένεται να έχουν άμεση αλληλεπίδραση με τη βακτηριακή μεμβράνη οδηγώντας στην εμφάνιση αντιβακτηριακής δράσης. Συγκεκριμένα, σε αυτή τη μελέτη, η ερευνητική ομάδα έχει αξιολογήσει συγκριτικά την αντιβακτηριακή δραστηριότητα των νανοφυλλιδίων GO (πριν (N-GO) και μετά από 20 λεπτά σε υπεριώδη ακτινοβολία UV, 254 nm (UV-GO)). Ο λόγος για τη σύγκριση της αντιβακτηριακής επίδρασης του UV-GO οφείλεται στη σημαντική οπτική του

απορρόφηση και το φάσμα εκπομπών στην περιοχή UV και κοντά στην περιοχή UV, αντίστοιχα. Αναφορικά με τις δομικές αλλαγές που έλαβαν χώρα στο GO μετά από τα 20 λεπτά ακτινοβολήσης, διαπιστώθηκε με πειράματα Raman ότι η ένταση της κορυφής D, που συνδέεται με το βαθμό τάξης/αταξίας, καταγράφηκε ενισχυμένη στο UV-GO σε σύγκριση με το N-GO. Επίσης, ο λόγος των εντάσεων της ζώνης D ως προς τη G αυξήθηκε από 0.9634 σε 1.1214. Από την ανάλυση XPS βρέθηκε ότι με τη UV ακτινοβολήση, οι οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες ενεργοποιήθηκαν ελαφρώς. Είναι γνωστό από πολλές ερευνητικές ομάδες ότι η φωτοακτινοβολήση ή φωτοαντίδραση είναι η κύρια μέθοδος για την παραγωγή ανηγμένου GO. Εκτός από τη UV ακτινοβολία μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ηλιακό φως ή λέιζερ διεγερμένου KrF.

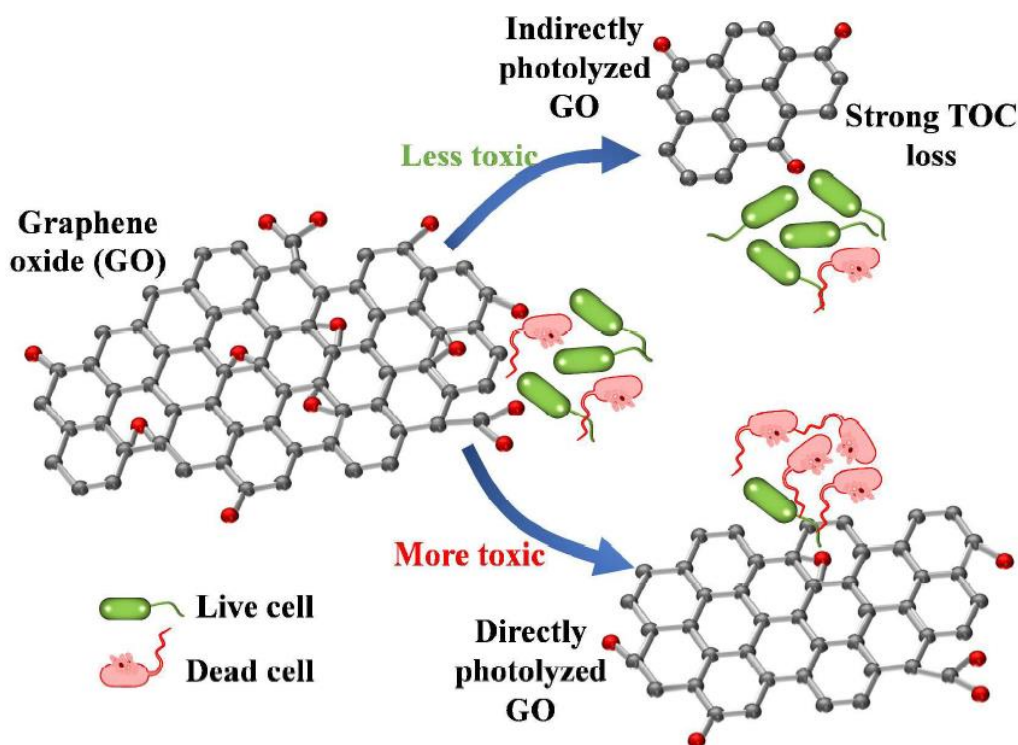
Ο θεμελιώδης μηχανισμός πίσω από τη UV ακτινοβολήση είναι η αφαίρεση οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων από το επίπεδο της βάσης και τις ακμές του GO που οδηγεί στην αναγωγή του. Όμως, στη μελέτη των Veerapandian et. al. (47) τα 20 λεπτά έκθεσης στη UV ακτινοβολία έχουν σαφώς ενεργοποιήσει τον ατομικό λόγο των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του GO. Αυτό το αποτέλεσμα έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας (48), (49) (50). Από την ανάλυση XPS φαίνεται ότι η τροποποίηση των οξυγονούχων λειτουργικών ομάδων του GO εξαρτάται από παραμέτρους όπως είναι η διάρκεια της έκθεσης, ο κυματάριθμος και η ένταση της πηγής και η απόσταση ανάμεσα στο δείγμα και την πηγή. Στη συγκεκριμένη πειραματική τους διαδικασία, η μικρή χρονική διάρκεια ακτινοβολήσης είναι ο λόγος για τον οποίο άλλαξε η λειτουργικότητα των οξυγονούχων ριζών στην επιφάνεια του GO και δεν έγινε ολική αναγωγή του. Στις βιβλιογραφικές πηγές η αναγωγή υδατικού GO σε ανηγμένο GO λαμβάνει χώρα μόνο μετά από παρατεταμένα χρονικά διαστήματα έκθεσης σε UV ακτινοβολία (2-10 h).

Η ομάδα των Koizuma et al. (51) έδειξε ότι ακόμα και το περιβάλλον στο οποίο γίνεται η φωτοαναγωγή του GO παίζει ρόλο καθώς σε περιβάλλον N₂ το περιεχόμενο σε οξυγόνο μειωνόταν αμέσως ενώ σε περιβάλλον O₂ άρχισε να αλλάζει ελάχιστα μετά από τα 30 πρώτα λεπτά έκθεσης στη UV ακτινοβολία.

Η ομάδα των Hou et al. (52) αξιολόγησαν την αντιβακτηριακή δράση οξειδίου του γραφενίου πριν και μετά από τροποποίηση σε συνθήκες άμεσης και έμμεσης φωτόλυσης. Αναφέρουν ότι η αντιβακτηριακή δράση λόγω διάρρηξης της μεμβράνης και οξειδωτικού στρες αλλά και η τοξικότητα προς τα βακτήρια του GO αυξήθηκαν με την άμεση φωτόλυση, η οποία πραγματοποιήθηκε με προσομοίωση ηλιακού φωτός σε συσκευή Atlas Suntest CPS⁺ με αεροψυχούμενη λάμπα Xenon (1500 W) κι ένταση 765 W/m², προσομοιάζοντας τις συνθήκες μεσημέρι καλοκαιριού με ηλιοφάνεια στην Ταϊνάν (23°0'0.44" N, 120°13'18.1" E). Το οξειδωτικό στρες συνδέεται με την εγγενή

οξειδωτική ικανότητα του άμεσα φωτολυμένου GO δεδομένου ότι η άμεση φωτόλυση λαμβάνει χώρα ταχέως στην επιφάνεια που εκτίθεται στην ηλιακή ακτινοβολία και η αντιβακτηριακή δράση που προκύπτει από τη φωτοτροποποίηση του GO κυριαρχεί στο αρχικό στάδιο. Η μικροβιακή τοξικότητα μειώνεται με τη μακροπρόθεσμη φωτόλυση καθώς το GO αποσυντίθεται από τη φωτοαντίδραση με τις $\cdot\text{OH}$. Το οξειδωτικό στρες μπορεί να λάβει χώρα είτε με τρόπο εξαρτώμενο από τις αντιδρώσες οξυγονούχες ρίζες (ROS) είτε με τρόπο ανεξάρτητο. Σύμφωνα λοιπόν με τα αποτελέσματα της ομάδας των Hou et al.(52) οι ρίζες $\text{O}_2^{\cdot-}$ δε διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην αντιβακτηριακή δράση των υλικών του GO. Σύμφωνα και με προηγούμενη μελέτη των Liu et al.(41), δεν ανιχνεύεται παραγωγή ROS επαγόμενη από το ανιόν του υπεροξειδίου $\text{O}_2^{\cdot-}$.

Με την έμμεση φωτόλυση, η οποία περιλάμβανε ρίζες υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) μειώθηκε η μικροβιακή τοξικότητα και συνδέεται με το μεγάλο βαθμό απώλειας του συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC) (Εικόνα 5-2).



Εικόνα 5-2 Ο φωτομετασχηματισμός με UV ακτινοβολία τροποποιεί τις αντιβακτηριακές ιδιότητες του (52).

Σύμφωνα με μελέτη των Liu et al.(41), η μηχανική διάρρηξη της μεμβράνης των βακτηρίων λόγω της φυσικής παρουσίας του GO είναι ο βασικός μηχανισμός της αντιβακτηριακής δράσης στα αρχικά στάδια μίας αντιβακτηριακής μελέτης, ενώ όταν

τα βακτήρια καλύπτονται σε μεγαλύτερη επιφάνεια από τα νανοφυλλίδια του GO η αντιβακτηριακή δράση αποδίδεται στο οξειδωτικό στρες.

Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω, η περαιτέρω μελέτη των αντιβακτηριακών ιδιοτήτων φωτο-ενεργοποιημένων νανοφυλλιδίων GO αποτελεί μία ρηξικέλευθη προσέγγιση των εξελιγμένων χαρακτηριστικών του GO για βελτιστοποιημένες εφαρμογές. Στο πλαίσιο αυτό κινείται η παρούσα διπλωματική εργασία όπου πραγματοποιήθηκε έκθεση των συνθέτων GO/PLLA σε περιβάλλον φωτός, παρουσία O₂, σε θερμοκρασία δωματίου.

5.1.4 Βιβλιογραφική ανασκόπηση συνθέτων GO/PLLA

Η ομάδα των Arriagada et al. (53) χρησιμοποίησε άμορφο PLA με λόγο L:D 96:4 και οξείδιο του γραφενίου παρασκευασμένο με τη μέθοδο Hummer's για την παρασκευή συνθέτων με 0-5 wt% GO σε εσωτερικό αναμικτήρα (Brabender) στους 190 °C για 14 λεπτά και στη συνέχεια φιλμ τους με μορφοποίηση σε θερμόπρεσα στους 190 °C για 2 λεπτά. Η αντιβακτηριακή τους συμπεριφορά μελετήθηκε βάσει του πειραματικού πρωτοκόλλου ISO 22196:2007(E) στο στέλεχος ATCC 25922 του βακτηρίου E. Coli. Τα φιλμ εκτέθηκαν σε UV ακτινοβολία για 30 λεπτά. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν στην επιφάνειά τους 0.4 mL διαλύματος με συγκέντρωση σε βακτήρια 2×10^6 CFU/mL και αφέθηκαν για 24 ώρες στο σκοτάδι. Σύμφωνα με τα αποτελέσματά τους, η καθαρή μήτρα PLA δεν παρουσίασε αντιμικροβιακή δράση αλλά η παρουσία του GO της προσέδωσε βακτηριοκτόνο συμπεριφορά. Συγκεκριμένα, τα σύνθετα με 5 % (wt). GO κατάφεραν να σκοτώσουν όλα τα βακτήρια σε αυτές τις 24 ώρες ενώ με 3 % (wt). επέφεραν μείωση στον πληθυσμό τους κατά 3.1%.

Η ίδια συμπεριφορά διαπιστώθηκε κι από την ομάδα των An et al.(39) οι οποίοι παρασκεύασαν φιλμ συνθέτων PLA/PU/GO με 3 και 5 % (wt). GO με την τεχνική διαλύματος (DMF και DCM). Χωρίς προηγούμενη έκθεση των συνθέτων σε UV ακτινοβολία, η ενσωμάτωση 5% (wt). GO στο μίγμα PLA/PU με αναλογία μαζών 4/1, μείωσε την ανάπτυξη των E. Coli (ATCC 25922) κατά 91% στις 4 πρώτες ώρες και κατά 100% στις 24 ώρες ενώ η ενσωμάτωση 3% (wt) GO κατά 54 και 99%, αντίστοιχα. Η πρότυπη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η ISO 22196 : 2007(E) και η αρχική συγκέντρωση των βακτηρίων 2×10^5 CFU/mL.

Η ομάδα των Arfat et al.(54) χρησιμοποίησε PLA τύπου 4043D, PEG με μοριακό βάρος $M_w=1,500$ g/mol, αιθέριο έλαιο γαρύφαλλου (CLO) και νανοφύλλα οξειδίου του γραφενίου (GO) για να παρασκευάσει φιλμ συνθέτων PLA/PEG/CLO and PLA/PEG/GO/CLO με βάση το πολυμερικό μίγμα PLA/PEG 80/20 με τεχνική διαλύματος με διαλύτη το διχλωρομεθάνιο (DCM). Μελέτησε τις αντιβακτηριακές τους ιδιότητες σε 0.1 mL Gram-negative βακτήρια Escherichia Coli στελέχους ATCC 25922 συγκέντρωσης $\sim 10^8$ CFU/mL στους 25 °C για 1-7 ημέρες. Σύμφωνα με τα αποτελέσματά τους, τα φιλμ PLA/PEG και PLA/PEG/1%GO δεν εμφάνισαν αντιβακτηριακή δράση.

5.2 Προετοιμασία δειγμάτων και πειραματική διαδικασία μελέτης αντιμικροβιακής δράσης

Η αντιμικροβιακή δράση των συνθέτων ενάντια στα βακτήρια *E. Coli* (στέλεχος: Dh5α) αξιολογήθηκε με την μέθοδο καταμέτρησης των επιζώντων βακτηρίων όπως περιγράφεται στη συνέχεια. Για λόγους σύγκρισης και προκειμένου να διερευνηθεί η συνεισφορά της καθαρής πολυμερικής μήτρας στις αντιμικροβιακές ιδιότητες του συνθέτου GO/PLLA, εξετάστηκε το καθαρό PLLA παράλληλα με το σύνθετο. Οι αναλογίες του συνθέτου GO/PLLA που μελετήθηκαν ήταν 0.4 και 0.8 wt% GO. Ταυτόχρονα, παρασκευάστηκε το δείγμα αναφοράς το οποίο περιείχε την καλλιέργεια των βακτηρίων *E. Coli* απουσία στερεών υλικών και η οποία υπεβλήθη στα ίδια πειράματα, υπό τις ίδιες συνθήκες με τα δείγματα του καθαρού PLLA και των συνθέτων GO/PLLA. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν για κάθε ομάδα δεδομένων ώστε να πιστοποιηθεί η αναπαραγωγιμοποίητά τους. Το περιβάλλον στο οποίο πραγματοποιήθηκαν τα αντιμικροβιακά πειράματα ήταν αποστειρωμένο. Η αρχική βακτηριακή πυκνότητα ρυθμίστηκε 2×10^6 CFU/ml, και εκτιμήθηκε βάσει του προτύπου βαθμονόμησης μέσω της οπτικής πυκνότητας των διαλυμάτων σε ακτινοβολία μήκους κύματος 540 nm με την υπόθεση πως η απορρόφηση ποσοστού ακτινοβολίας ίσου με 0.001% αντιστοιχεί σε συγκέντρωση περίπου 10^6 CFU/mL. Με το πέρας του εμβολιασμού των βακτηρίων στα φιλμ των εξεταζόμενων συστημάτων, οι επιφάνειές τους καλύφθηκαν με φιλμ πολυαιθυλενίου ώστε η διασπορά των βακτηρίων να καταλάβει όλη την διαθέσιμη επιφάνεια των φιλμ των πολυμερικών συστημάτων που εξετάζονταν χωρίς όμως να υπάρξει υπερχειλίση. Τα φιλμ που προετοιμάστηκαν είχαν διαστάσεις $30 \times 30 \text{ mm}^2 \times 0.4 \text{ mm}$.

Προκειμένου να αξιολογηθεί η αντιμικροβιακή δράση των συστημάτων, τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν:

(α) στο σκοτάδι για 4 και 24 ώρες (εξεταζόμενα δείγματα: *E. Coli*, PLLA, 0.4 και 0.8% GO/PLLA)

(β) στο σκοτάδι για 4 και 24 ώρες μετά από έκθεση σκέτων των πολυμερικών φιλμ σε UV ακτινοβολία (350 nm) έντασης 7 W/m^2 για 1 ώρα (εξεταζόμενα δείγματα: *E. Coli*, PLLA, 0.4 και 0.8% GO/PLLA)

(γ) σε περιβάλλον συνεχούς έκθεσης σε UV ακτινοβολία (350 nm) έντασης 0.01 mWcm^{-2} για 4 και 24 ώρες (εξεταζόμενα δείγματα: *E. Coli*, 0.4 και 0.8% GO/PLLA)

(δ) στο σκοτάδι για 4 και 24 ώρες μετά από έκθεση σκέτων των πολυμερικών φιλμ σε UV ακτινοβολία (350 nm) έντασης 7 W/m² για 10, 30 ή 50 λεπτά (εξεταζόμενα δείγματα: E. Coli και 0.8% GO/PLLA)

Με το πέρασ κάθε χρονικής περιόδου οι βακτηριακές διασπορές λαμβάνονταν από τα φιλμ των δειγμάτων και με χρήση αλατούχου διαλύματος πραγματοποιήθηκε αραιώση της συγκέντρωσης των βακτηρίων x10. Από κάθε αραιωμένο διαλύματα που προέκυψε ελήφθησαν 100 μl τα οποία μεταγγίστηκαν σε αποστειρωμένους δίσκους Petri παρουσία θρεπτικού υλικού άγρα. Όλοι οι δίσκοι αναποδογυρίστηκαν και αφέθηκαν προς επώαση στους 37 °C για 16-24 h. Τέλος, οι δίσκοι ελέγχθηκαν με την μέθοδο καταμέτρησης επιζώντων αποικιών για βακτηριακή ανάπτυξη και καταγράφηκαν τα αποτελέσματα. Ο ρυθμός βακτηριακής ανάπτυξης βρέθηκε από τον σχεδιασμό των καμπυλών συγκέντρωσης προς τον χρόνο βάση τις τιμές των μέσων όρων για κάθε δείγμα των τριών ανεξάρτητων πειραμάτων. Παράλληλα, ελήφθησαν εικόνες από όλους τους δίσκους Petri.

5.3 Αποτελέσματα αντιβακτηριακής δράσης

Στη συνέχεια, παρατίθενται τα αποτελέσματα της αντιβακτηριακής μελέτης στο δείγμα αναφοράς (E. Coli), το καθαρό PLLA και τα σύνθετα 0.4 και 0.8% GO/PLLA που έχουν μορφοποιηθεί σε φιλμ. Για λόγους σύγκρισης εξετάστηκε η επίδραση των συνθηκών έκθεσης της επιφάνειας των συνθέτων και σε φιλμ καθαρού PLLA. Παράλληλα, εξετάστηκε και δείγμα ελέγχου με βακτήρια E. Coli που αναπτύχθηκαν υπό τις ίδιες συνθήκες πάνω σε γυάλινη αντικειμενοφόρο πλάκα.

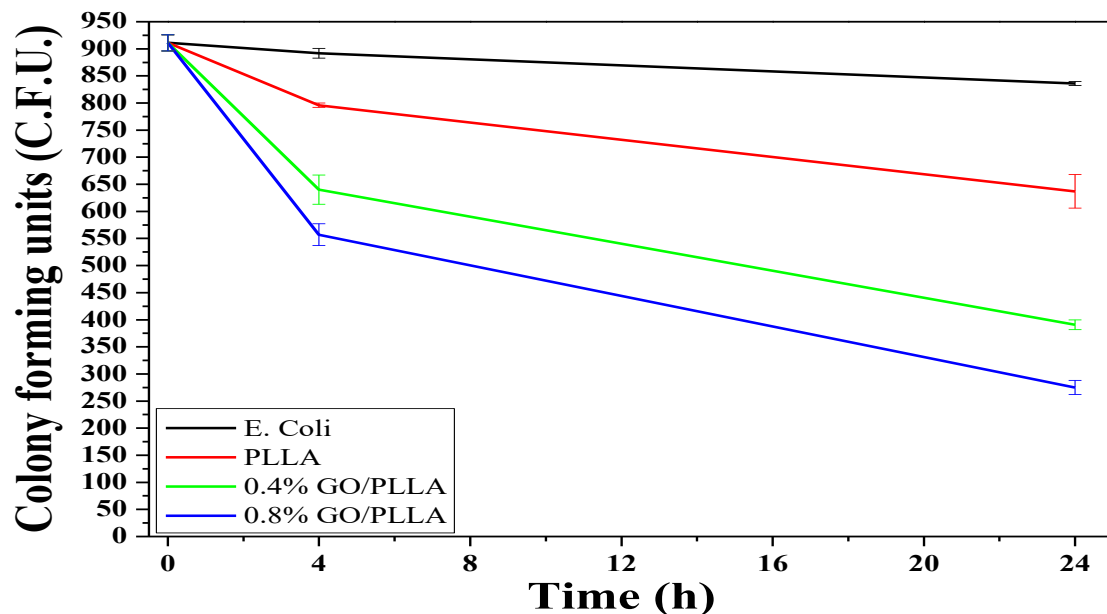
Για την καλύτερη ανάδειξη της απόδοσης της αντιβακτηριακής δράσης έγινε χρήση του παρακάτω τύπου(55)

$$R(\%) = \frac{B - C}{B} \times 100$$

Όπου: R ο βαθμός αντιβακτηριακής δράσης, B ο μέσος αριθμός αποικιών E. Coli που ανακτήθηκαν από τα εκάστοτε δείγματα αναφοράς και C ο αριθμός αποικιών που ανακτήθηκαν από τα εξεταζόμενα δείγματα που περιείχαν τον αντιβακτηριακό παράγοντα.

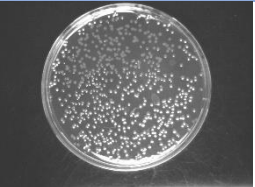
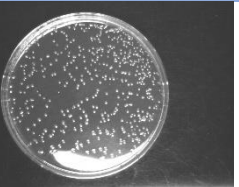
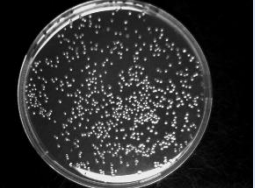
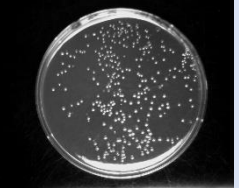
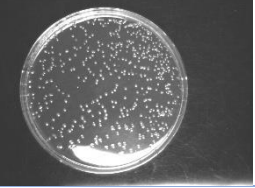
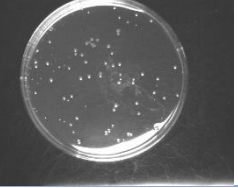
5.3.1 Στο σκοτάδι

Στο παρακάτω Σχήμα 5-1 και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από αυτό και παρατίθενται στον Πίνακα 5-1 φαίνεται η επίδραση της συγκέντρωσης του GO στα σύνθετα καθώς και του χρόνου έκθεσης στο σκοτάδι.



Σχήμα 5-1 Αριθμός αποικιών *E. Coli* σε σχέση με το χρόνο παραμονής στο σκοτάδι της αρχικής καλλιέργειας στην επιφάνεια των φιλμ συνθέτων.

Πίνακας 5-1 Εικόνες των αποικιών *E. Coli* και βαθμός αντιβακτηριακής δράσης στο σκοτάδι των συνθέτων GO/PLLA.

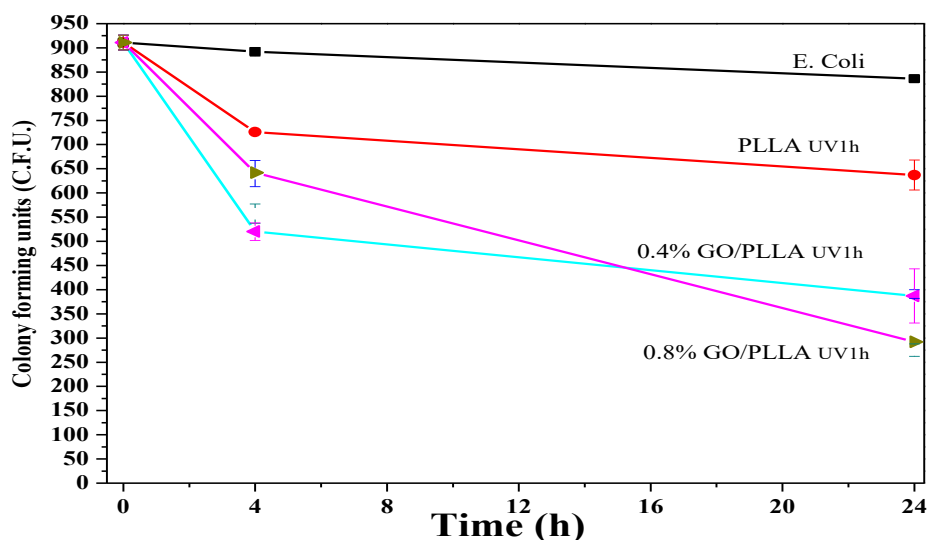
Δείγματα χωρίς προκατεργασία	4h στο σκοτάδι		24h στο σκοτάδι	
	Εικόνες αποικιών <i>E. Coli</i>	Αντιβακτηριακή δράση, R%	Εικόνες αποικιών <i>E. Coli</i>	Αντιβακτηριακή δράση, R%
PLLA		-		-
0.4% GO/PLLA		11.8±4.5		38.7±1.4
0.8% GO/PLLA		23.3±9.1		56.8±2.1

Στα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα, το δείγμα αναφοράς είναι το φιλμ PLLA. Ο παρατηρούμενος αριθμός αποικιών στην επιφάνεια του καθαρού PLLA (Πίνακας 5-1) είναι μεγαλύτερος συγκρινόμενος με αυτούς των συνθέτων για τις 4 και 24 ώρες. Με την ενσωμάτωση του GO σε συγκέντρωση 0.4 wt% οι αποικίες των βακτηρίων μειώθηκαν κατά 11.8 % στις 4 ώρες και 38.7 % στις 24 ώρες σε σχέση με το καθαρό PLLA. Με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του GO σε 0.8 wt% η μείωση ήταν 23.3 και 56.8 % για τις 4 και 24 ώρες, αντίστοιχα. Φαίνεται λοιπόν πως ακόμη και οι χαμηλές εξεταζόμενες συγκεντρώσεις του GO στη μήτρα πολυγαλακτικού οξέος επαρκούν για να της προσδώσουν σε ένα βαθμό αντιβακτηριακή δράση στο σκοτάδι.

Με αυτά τα αποτελέσματα διαπιστώθηκε η αντιβακτηριακή δράση του GO λόγω της φυσικής του παρουσίας αλλά και της άμεσης αλληλεπίδρασής του με τους μικροοργανισμούς. Η δράση αυτή προκύπτει είτε από το οξειδωτικό στρες που προκαλείται λόγω των δραστικών οξυγονούχων ομάδων στην επιφάνειά του είτε από τη φυσική διάρρηξη της κυτταρικής μεμβράνης των μικροοργανισμών που έρχονται σε επαφή με αυτό και οδηγούν στη λύση τους. Σημαντικό ρόλο στους μηχανισμούς αυτούς παίζει και η μεγάλη ειδική επιφάνεια που χαρακτηρίζει την εξαγωνική δομή άνθρακα του GO. Σύμφωνα με τους Arriagada et al. η τραχύτητα των συνθέτων πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν στην αντιμικροβιακή τους συμπεριφορά καθώς η βακτηριακή προσκόλληση είναι ευαίσθητη στη συγκεκριμένη παράμετρο και μπορεί να εξηγήσει την απουσία αντιβακτηριακής δράσης στα σύνθετα με χαμηλή συγκέντρωση GO (56).

5.3.2 Στο σκοτάδι μετά από έκθεση σε UV ακτινοβολία έντασης 7 W/m² για 1 ώρα,

Στο παρακάτω Σχήμα 5-2 και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από αυτό και παρατίθενται στον Πίνακα 5-2 φαίνεται η επίδραση της συγκέντρωσης του GO στα σύνθετα, της έκθεσης τους σε UV ακτινοβολία για 1h καθώς και του χρόνου έκθεσης στη συνέχεια στο σκοτάδι.



Σχήμα 5-2 Αριθμός αποικιών *E. Coli* σε σχέση με το χρόνο παραμονής στο σκοτάδι της αρχικής καλλιέργειας στην επιφάνεια των φιλμ συνθέτων που έχουν προηγουμένως εκτεθεί σε UV ακτινοβολία για 1h.

Πίνακας 5-2 Εικόνες των αποικιών *E. Coli* και βαθμός αντιβακτηριακής δράσης στο σκοτάδι των συνθέτων GO/PLLA που έχουν προηγουμένως εκτεθεί σε UV ακτινοβολία για 1h.

Δείγματα μετά από 1h σε UV (7W/m ²)	4h στο σκοτάδι		24h στο σκοτάδι	
	Εικόνες αποικιών <i>E. Coli</i>	Αντιβακτηριακή δράση, R%	Εικόνες αποικιών <i>E. Coli</i>	Αντιβακτηριακή δράση, R%
PLLA		-		-
0.4% GO/PLLA		28.4±2.5		39.3±8.8
0.8% GO/PLLA		11.6±3.0		54.1±3.9

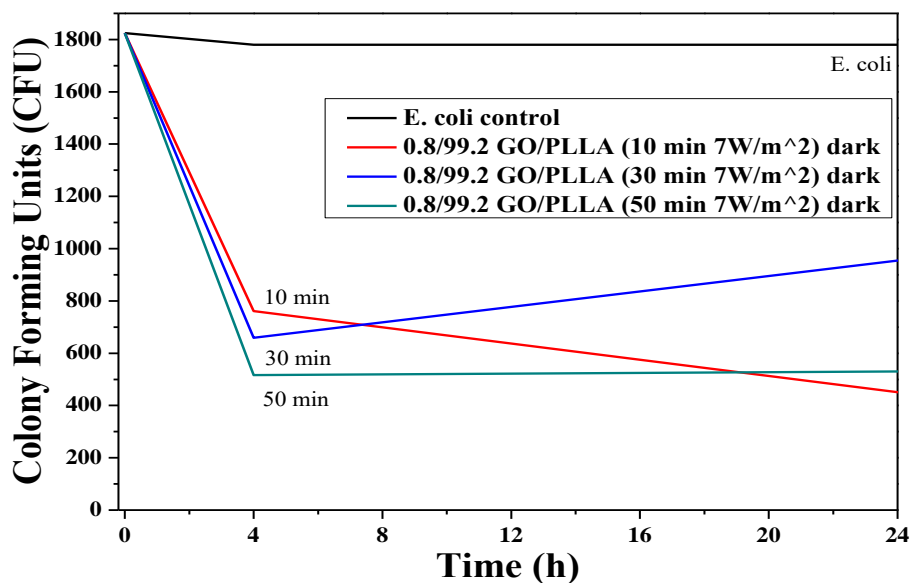
Από την εξέταση των δειγμάτων τα οποία ακτινοβολήθηκαν για 1 ώρα με υπεριώδη ακτινοβολία εντάσεως 7 W/m² δεν παρατηρήθηκε περαιτέρω βελτίωση της

αντιμικροβιακής δράσης των συνθέτων GO/PLLA σε σύγκριση με αυτά που δεν είχαν ακτινοβοληθεί. Η κατεργασία της επιφάνειας του GO με ακτινοβολία UV δεν επέδρασε ανασταλτικά ως προς τον ρυθμό της μικροβιακής ανάπτυξης καθώς από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται πως ο αντιμικροβιακός ρυθμός κυμαίνεται στο ίδιο εύρος τιμών με αυτές του GO που δεν υπέστη ακτινοβολία. Το αποτέλεσμα αυτό οφείλεται στις παραμέτρους έντασης της ακτινοβολίας και του χρόνου έκθεσης των συνθέτων σε αυτή. Οι παράμετροι αυτές είναι κρίσιμες για να διατηρηθεί η ενεργότητα των ριζών που έχουν προκύψει από το μετασχηματισμό του GO υπό ακτινοβολία UV. Μεγάλες τιμές χρόνου και έντασης μπορούν να οδηγήσουν ακόμα και σε καταστροφή των οξυγονούχων ομάδων του GO αδρανοποιώντας την αντιμικροβιακή του δράση ενώ για χαμηλές τιμές των παραμέτρων η ακτινοβολία δεν επηρεάζει με κάποιο τρόπο τη δραστηριότητα του GO.

Όπως φαίνεται στα παραπάνω σχήματα, η βακτηριακή συγκέντρωση στο φιλμ καθαρού PLLA είναι χαμηλότερη από το δείγμα ελέγχου E. Coli πιθανόν λόγω της υδρόφοβης φύσης του PLA(53) που δεν επιτρέπει την προσκόλληση των κυττάρων στην επιφάνειά της. Σύμφωνα με τους Pinto et al.(42), η ύπαρξη λειτουργικών ομάδων, όπως είναι οι καρβοξυλομάδες, οι υδροξυλομάδες, οι επόξυ ομάδες, στα νανοφυλλίδια του GO δημιουργεί μία επιφάνεια αναχαίτησης για το βακτηριακό πολλαπλασιασμό η οποία ενισχύεται από την αμφιφιλική συμπεριφορά της επιφάνειας (υδρόφοβο PLLA, υδρόφιλες λειτουργικές ομάδες).

5.3.3 Στο σκοτάδι για 4 και 24 ώρες μετά από έκθεση σε UV ακτινοβολία έντασης 7 W/m² για 10, 30 και 50 λεπτά

Στα πλαίσια συμπληρωματικής εργασίας σύνθετα GO/PLLA με περιεκτικότητα σε GO 0.8 % (wt). εκτέθηκαν σε περιβάλλον ακτινοβολίας UV εντάσεως 7 W/m² για 10, 30 και 50 λεπτά. Στη συνέχεια, μεταφέρθηκαν στο σκοτάδι και προστέθηκε στην επιφάνειά τους η βακτηριακή καλλιέργεια για 4 και 24 ώρες. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στο παρακάτω Σχήμα 5-3 και τον αντίστοιχο Πίνακα 5-3. Στην περίπτωση αυτή το δείγμα ελέγχου είναι η καλλιέργεια E.Coli σε γυάλινο δειγματοφορέα αφού μελετήθηκε η επίδραση της χρονικής διάρκειας έκθεσης της επιφάνειας των φιλμ 0.8% GO/PLLA σε UV ακτινοβολία.



Σχήμα 5-3 Αριθμός αποικιών σε συνθήκες σκοταδιού έπειτα από έκθεση της επιφάνειας των φιλμ 0.8% GO/PLLA σε περιβάλλον UV (7 W/m²) για 10, 30 και 50 λεπτά.

Πίνακας 5-3 Βαθμός αντιβακτηριακής δράσης στο σκοτάδι των συνθέτων 0.8 %GO/PLLA που έχουν προηγουμένως εκτεθεί σε UV ακτινοβολία για 10, 30 και 50 min.

0.8% GO/PLLA μετά από έκθεση σε UV (7W/m ²) για:	4h στο σκοτάδι Αντιβακτηριακή δράση, R%	24h στο σκοτάδι Αντιβακτηριακή δράση, R%
	-(E. Coli)	-(E. Coli)
10min	58.3±	75.3
30min	63.9±	47.7
50min	71.7±	70.9

Όπως είναι αναμενόμενο, το δείγμα ελέγχου με το πέρας του χρόνου παρουσιάζει τη φυσιολογική συμπεριφορά της καλλιέργειας E. Coli στο σκοτάδι. Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, η αρχικά υψηλή συγκέντρωση της βακτηριακής καλλιέργειας (~1,800 CFU/ φιλμ) μειώνεται σε βαθμό 58.3, 63.9 και 71.7% μετά από 4 ώρες στην επιφάνεια των φιλμ 0.8% GO/PLLA όταν έχει προηγηθεί ακτινοβόληση για 10, 30 και 50 λεπτά, αντίστοιχα. Με το πέρας του χρόνου έως τις 24 ώρες η συμπεριφορά αυτή δεν ακολούθησε κάποια σταθερή τάση αλλά ο αριθμός των αποικιών διατηρήθηκε στα χαμηλά επίπεδα που είχαν επιτευχθεί.

Με αύξηση του χρόνου έκθεσης στην ακτινοβολία UV παρατηρήθηκε πως το σύνθετο GO/PLLA συγκέντρωσης GO 0.8 wt% παρουσίασε μικρή βελτίωση της αντιμικροβιακής

του δράσης η οποία όμως ήταν προσωρινή και δεν παρατηρήθηκε σε κάθε εξεταζόμενο χρόνο έκθεσης.

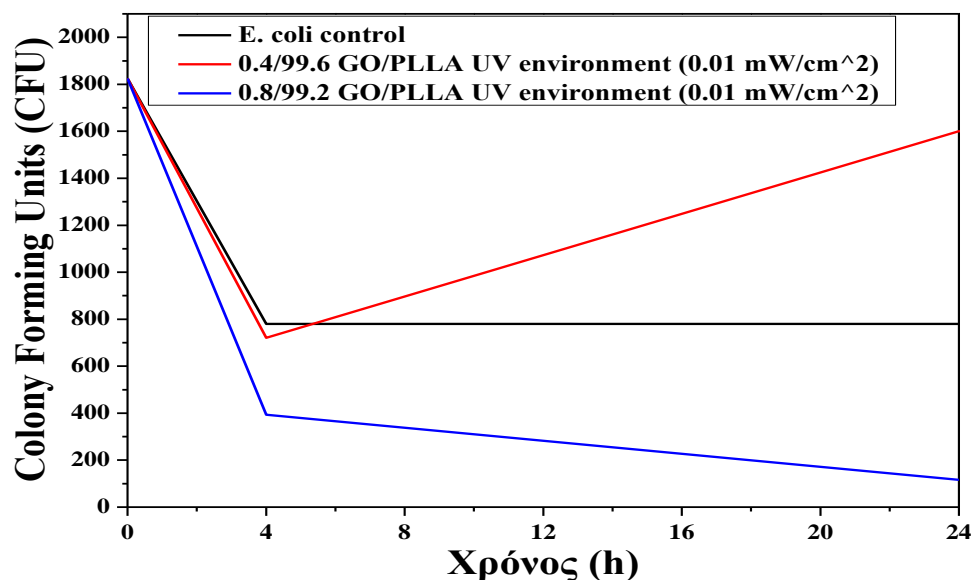
Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 5-3 η έκθεση της επιφάνειας των συνθέτων 0.8% GO/PLLA για 1 ώρα οδήγησε σε χαμηλότερη αντιμικροβιακή δράση στις 4 πρώτες ώρες. Παρόλα αυτά, η αντιμικροβιακή δράση διατηρήθηκε κι ενισχύθηκε με το πέρασ του χρόνου μέχρι τις 24 ώρες.

5.3.4 Σε περιβάλλον συνεχούς έκθεσης σε UV ακτινοβολία έντασης 0.01 mWcm⁻²

Στη συνέχεια, μελετήθηκε η αντιβακτηριακή δράση της καθαρής πολυμερικής μήτρας και των συνθέτων της με 0.4 και 0.8% GO σε συνθήκες συνεχούς έκθεσης σε UV ακτινοβολία έντασης 0.01 mWcm⁻².

Από προηγούμενη μελέτη αντιβακτηριακής δράσης υλικών βρέθηκε ότι η έκθεση φιλμ PLLA για 4 και 24 ώρες σε περιβάλλον UV ακτινοβολίας της συγκεκριμένης έντασης (0.01 mWcm⁻²) δεν επέφερε διαφοροποίηση του βακτηριακού πληθυσμού σε σύγκριση με τη βακτηριακή καλλιέργεια που αναπτυσσόταν σε αντικειμενοφόρο πλάκα.

Ως δείγμα ελέγχου το καθαρό PLLA δεν επέδειξε την ικανότητα να αναστέλλει τη βακτηριακή ανάπτυξη.

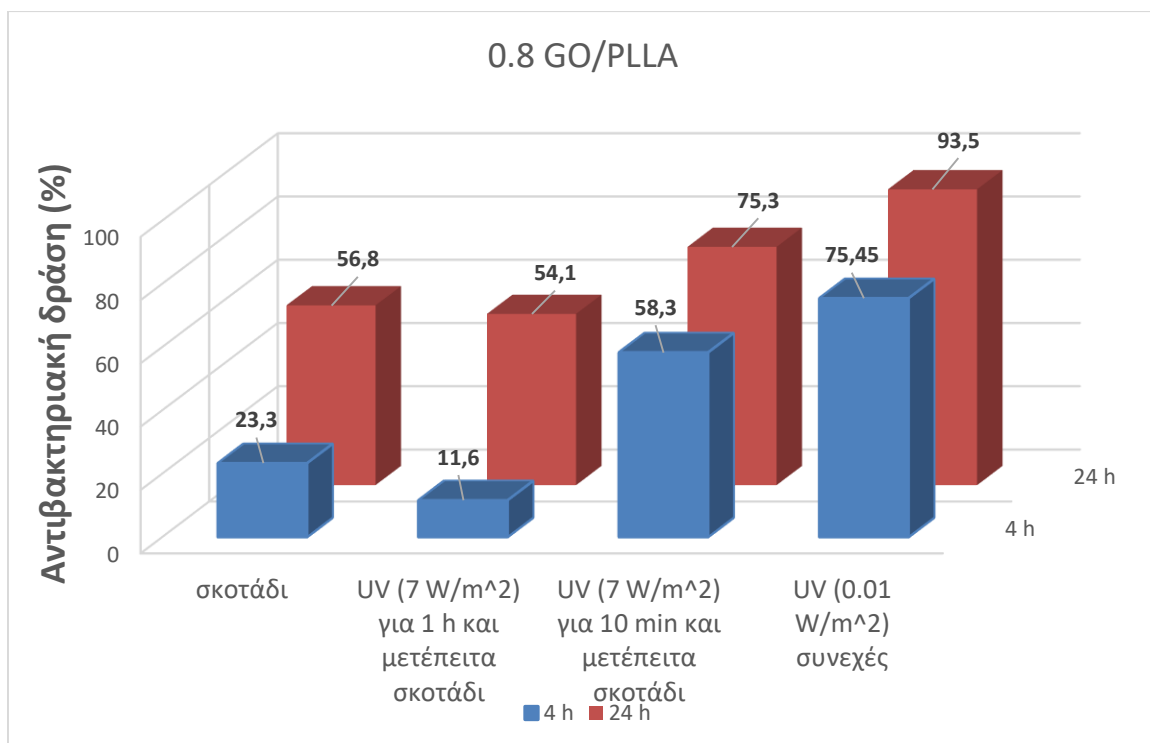


Σχήμα 5-4 Αριθμός αποικιών *E. Coli* σε σχέση με το χρόνο παραμονής σε UV ακτινοβολία έντασης 0.01 mWcm⁻² στην επιφάνεια των φιλμ συνθέτων 0.4 και 0.8% GO/PLLA.

Πίνακας 5-4 Βαθμός αντιβακτηριακής δράσης σε σχέση με το χρόνο παραμονής σε UV ακτινοβολία.

Δείγματα χωρίς προκατεργασία	4h σε UV 0.01 mWcm ⁻²	24h σε UV 0.01 mWcm ⁻²
	Αντιμικροβιακή δράση, R%	Αντιμικροβιακή δράση, R%
PLLA *	-	-
0.4% GO/PLLA	53.2	10.4
0.8% GO/PLLA	74.5	93.5

Το δείγμα PLLA με 0.8% GO έδειξε να αντιδρά στη συνεχή έκθεσή του στο περιβάλλον UV (Σχήμα 5-4) και να μειώνεται η βακτηριακός πληθυσμός στην επιφάνειά του σε υψηλά ποσοστά (Πίνακας 5-4). Το δείγμα με 0.4% GO δεν εμφάνισε κάποια σαφή τάση σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς (E. Coli). Αξίζει να σημειωθεί ότι μετά το πέρας των τεσσάρων ωρών, ο αριθμός των βακτηριακών αποικιών που καταγράφεται εξαρτάται από παράγοντες που δε μπορούν να ελεγχθούν με τα χρησιμοποιούμενα μέσα. Κάποιοι από αυτούς τους παράγοντες είναι ότι τα νεκρά βακτήρια χρησιμοποιούνται ως τροφή από τα ζωντανά, τα νεκρά κύτταρα εμποδίζουν τη δράση των αντιβακτηριακών παραγόντων του οξειδίου του γραφενίου καθώς και ότι κάποια μεταβολικά προϊόντα είναι δυνατό να δηλητηριάζουν τα υπόλοιπα βακτήρια.



Σχήμα 5-5 Συγκριτικά αποτελέσματα βέλτιστης αντιμικροβιακής δράσης των συνθέτων συγκέντρωσης 0.8% σε GO, υπό τις διάφορες εξεταζόμενες συνθήκες.

Κεφάλαιο 6^ο Συζήτηση αποτελεσμάτων

-Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η επίδραση της ενσωμάτωσης οξειδίου του γραφενίου (GO) στη δομή και στις θερμομηχανικές ιδιότητες μήτρας ημικρυσταλλικού πολυ(γαλακτικού οξέος) (PLLA) και πολυαιθυλενογλυκόλης (PEG), με στόχο τη μελέτη κρίσιμων ιδιοτήτων των συστημάτων αυτών για χρήση σε βιοϊατρικές εφαρμογές. Για την παρασκευή των συνθέτων GO/PEG εφαρμόστηκε η τεχνική διάλυσης σε κοινό διαλύτη (νερό). Μετά από ξήρανση και κονιοποίηση, το αρχικό αυτό μητρικό μίγμα (masterbatch) GO/PEG, προστέθηκε στη μήτρα PLLA και ακολούθησε ανάμιξη του συστήματος GO/PEG/PLLA σε δικόχλιο εκβολέα. Επίσης με τεχνική τήγματος παρασκευάσθηκαν, σε διάφορες αναλογίες, σύνθετα GO/PLLA.

1. Επίδραση της ενσωμάτωσης του οξειδίου του γραφενίου στην πολυμερική μήτρα πολυ(αιθυλενογλυκόλης)

Από το χαρακτηρισμό των συνθέτων GO/PEG διαπιστώθηκε ότι η μέθοδος παρασκευής που εφαρμόστηκε συντέλεσε στην αποτελεσματική ενσωμάτωση των σωματιδίων στην πολυμερική μήτρα ενώ η παρουσία του GO οδήγησε σε αύξηση της κρυσταλλικότητας της PEG, επηρεάζοντας το μηχανισμό κρυστάλλωσής της.

Με τη χρήση της φασματοσκοπίας RAMAN υπολογίστηκαν οι λόγοι των εντάσεων (I) των κορυφών που αποδίδονται στη ζώνη G (IG) ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$), η οποία προκύπτει από τις δονήσεις στο επίπεδο των sp^2 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα και στη ζώνη D (ID) ($\sim 1353 \text{ cm}^{-1}$), η οποία οφείλεται σε δονήσεις των sp^3 υβριδισμένων ατόμων άνθρακα και συνδέεται με την ύπαρξη δομικών ελαττωμάτων. Διαπιστώθηκε αύξηση του λόγου ID/IG για αυξανόμενη περιεκτικότητα του GO στην PEG υποδηλώνοντας αύξηση των ατελειών στη δομή του οξειδίου του γραφενίου. Οι λόγοι ID/IG των συνθέτων GO/PEG όπως φαίνεται και από τον αντίστοιχο πίνακα στο Κεφ. 4, είναι υψηλότεροι από τον αντίστοιχο του καθαρού GO που δεν έχει υποστεί ομογενοποίηση με υπερήχους. Η υψηλότερη τιμή του λόγου στα μίγματα είναι αποτέλεσμα της αποφολίδωσης που επέρχεται με την κατεργασία με υπερήχους του GO, με

αποτέλεσμα την εισχώρηση της PEG στα στρώματά του και την αύξηση των δομικών ελαττωμάτων του.

Το οξειδίο του γραφενίου φαίνεται να ευνοεί την ανάπτυξη κρυσταλλικής δομής στην PEG δρώντας ως παράγοντας πυρήνωσης, όπως διαπιστώνεται από τα ποσοστά κρυσταλλικότητας των αποτελεσμάτων DSC όπου παρατηρείται αύξηση του ποσοστού από 82.5 % της καθαρής PEG έως και 86.5% για συγκέντρωση 1% ,καθώς και από την μικρή αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης κατά τον κύκλο ψύξης. Παράλληλα, παρατηρείται ότι στα σύνθετα GO/PEG οι καμπύλες τήξης της PEG λαμβάνουν μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος, με την αύξηση της συγκέντρωσης του GO, από αυτές της καθαρής PEG, γεγονός το οποίο συνδέεται με τη δημιουργία κρυστάλλων με μεγαλύτερο εύρος κατανομής ποιότητας και μεγέθους. Τα φάσματα XRD που ελήφθησαν, επιβεβαιώνουν την ύπαρξη κρυσταλλικής φάσης εντός της PEG. Από τα αποτελέσματα της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης παρατηρείται ότι η παρουσία του GO επιφέρει υποβάθμιση της θερμικής σταθερότητας στην PEG. Πιο συγκεκριμένα η T_{onset} του μίγματος μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του GO, παραμένοντας χαμηλότερα από τα επίπεδα της καθαρής PEG για κάθε εξεταζόμενη συγκέντρωση GO. Τα σύνθετα GO/PEG αποδομούνται σε θερμοκρασίες μικρότερες έως και κατά ~ 30 °C από την καθαρή PEG. Η θερμική καταπόνηση που υφίσταται η PEG κατά τα στάδια προετοιμασίας των συνθέτων της με το GO, τόσο κατά τη διασπορά με χρήση υπερήχων όσο και κατά την ξήρανση, μειώνει το μοριακό βάρος του πολυμερούς, γεγονός που επιφέρει αντίστοιχη υποβάθμιση σε ιδιότητες που συνδέονται με αυτό. Παράλληλα, η χαμηλή θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης του καθαρού GO συμβάλλει στην πτώση της T_{onset} των συνθέτων του. Συγκεκριμένα, από την καμπύλη TGA του καθαρού οξειδίου του γραφενίου παρατηρείται πως ο μηχανισμός αποδόμησης γίνεται σε δυο διακριτά στάδια. Αρχικά, καταγράφεται μία ομαλή μεταβολή βάρους στην περιοχή των 70-180°C όπου εξατμίζεται και το δεσμευμένο νερό μεταξύ των νανοφυλλιδίων του, ενώ αργότερα στην θερμοκρασία των 210°C παρατηρείται μια απότομη απώλεια μάζας, ως αποτέλεσμα της αποδόμησης των χαρακτηριστικών ομάδων που υπάρχουν στην επιφάνειά του.

2. Επίδραση της ενσωμάτωσης του οξειδίου του γραφενίου στην πολυμερική μήτρα πολυ(-L- γαλακτικού οξέος)

Στα φάσματα XRD των συνθέτων GO/PLLA φαίνεται πως η κορυφή που αντιστοιχεί στη χαρακτηριστική γωνία $2\theta = 16.6^\circ$ και αποδίδεται στην α - διαμόρφωση των κρυστάλλων του PLLA, αυξάνεται σε ένταση με την αύξηση της συγκέντρωσης του GO υποδεικνύοντας πως τα σωματίδια του GO ευνόησαν την αύξηση του ποσοστού κρυσταλλικότητας. Από τα φάσματα FTIR των συνθέτων GO/PLLA οι μετατοπισμένες κορυφές των μεθυλίων προς χαμηλότερους κυματαριθμούς υποδηλώνουν την ύπαρξη διαμοριακών δυνάμεων και πιο συγκεκριμένα δεσμών υδρογόνου μεταξύ των υδρογόνων του πολυμερούς και των οξυγόνων των δραστικών ομάδων του GO. Ειδικότερα, παρατηρήθηκε η μετατόπιση των κορυφών της ασύμμετρης (as) και συμμετρικής (sym) δόνησης τάσης του δεσμού C-H από τα 2962(as), 2924(as), και 2855(sym) cm^{-1} στα 2945(as), 2918(as), και 2848(sym) cm^{-1} , αντίστοιχα με την εισαγωγή του GO στη μάζα του PLLA. Παράλληλα, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η συμπεριφορά της κορυφής του PLLA στα 800 cm^{-1} ως αποτέλεσμα της δόνησης του δεσμού C-O, η οποία δεν εμφανίζεται στην περίπτωση των συνθέτων GO/PLLA και είναι πιθανό να αποτελεί συμπληρωματική ένδειξη ύπαρξης αλληλεπίδρασης μεταξύ μήτρας και ενισχυτικού μέσου.

Από τα αποτελέσματα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης στα σύνθετα GO/PLLA διαπιστώθηκε ότι σε αντίθεση με το καθαρό PLLA, με την ενσωμάτωση του GO στη μήτρα PLLA, σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0.2 %(wt)., μεταβλήθηκε ο μηχανισμός κρυστάλλωσής της και καταγράφηκε κρυστάλλωση όχι μόνο κατά τη θέρμανση (ψυχρή κρυστάλλωση) αλλά και κατά τον κύκλο ψύξης. Κατά τους κύκλους θέρμανσης παρατηρήθηκε πως η αύξηση της περιεκτικότητας του GO προκάλεσε μείωση της θερμοκρασίας ψυχρής κρυστάλλωσης (T_{cc}) και μικρή άνοδο της θερμοκρασίας τήξης (T_m) του PLLA, φαινόμενο το οποίο συνδέεται με το σχηματισμό κρυσταλλικής δομής με λιγότερες ατέλειες. Ο συνδυασμός των αποτελεσμάτων DSC και XRD επιβεβαιώνουν ότι η παρουσία του GO ευνοεί την ανάπτυξη κρυσταλλικής δομής στο PLLA καθώς και αυξάνει το ποσοστό κρυσταλλικότητας της μήτρας παρέχοντας στις πολυμερικές αλυσίδες την απαραίτητη επιφάνεια που απαιτείται προκειμένου να διαταχθούν σε οργανωμένη δομή.

Παρά το γεγονός ότι η θερμοκρασία έναρξης θερμικής αποδόμησης του καθαρού GO βρίσκεται στην περιοχή 200 – 210 $^\circ\text{C}$ και είναι χαμηλότερη του PLLA, το σύνθετο

GO/PLLA εμφάνισε αυξημένη θερμική σταθερότητα. Ο μηχανισμός αποδόμησης των συνθέτων πραγματοποιείται σε ένα στάδιο και σε αντίθεση με το μίγμα GO/PEG, η εισαγωγή του GO στη μήτρα του πολυ(-L-γαλακτικού οξέος) προκάλεσε αύξηση της T_{onset} από τους 332 °C στους 346 °C για το σύνθετο με αναλογία 0.8%. Οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις που μπορεί να έχουν αναπτυχθεί μεταξύ της μήτρας και των σωματιδίων του GO συμβάλλουν στη μείωση του ρυθμού αποδόμησης, ενώ παράλληλα η μεγάλη ειδική επιφάνεια που χαρακτηρίζει το GO λειτουργεί σαν θερμομονωτικός φραγμός ως προς τα μόρια του PLLA συμβάλλοντας στην αύξηση της T_{onset} [26].

Η αύξηση των κρυσταλλικών περιοχών στη μάζα του πολυ(-L-γαλακτικού οξέος) που διαπιστώθηκε μπορεί να αποδοθεί τόσο στο ρόλο του GO ως πυρήνα κρυστάλλωσης, όπως έχει ήδη αναφερθεί στη βιβλιογραφία [26], [27], [53], όσο και σε πιθανή ανάπτυξη διαμοριακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ μήτρας και ενισχυτικού μέσου, η οποία δύναται να ευνοεί την ανάπτυξη κρυσταλλικότητας σταθεροποιώντας τη διάταξη των πολυμερικών αλυσίδων σε οργανωμένες κρυσταλλικές δομές.

Η αυξημένη κρυσταλλικότητα παράλληλα με την ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου μεταξύ των συστατικών του συνθέτου συντελεί και στην εμφάνιση υψηλότερων μηχανικών αντοχών, όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα της δοκιμής σε εφελκυσμό. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό, και του μέτρου ελαστικότητας με αύξηση της (wt%) συγκέντρωσης του GO. Ειδικότερα η αντοχή σε εφελκυσμό και το μέτρο ελαστικότητας αυξήθηκαν κατά 21% και 4.5% για συγκέντρωση 0.8 GO wt%. Δεδομένης της ισχυρής διεπιφανειακής συνάφειας μεταξύ των δύο φάσεων του συνθέτου αναμένεται αποτελεσματική μεταφορά τάσεων κατά τη φόρτιση των μορφοποιημένων δοκιμών του.

3. Μελέτη αντιμικροβιακής συμπεριφοράς του συνθέτου οξειδίου του γραφενίου και πολυ(-L-γαλακτικού οξέος)

Η αντιβακτηριακή μελέτη έγινε με σκοπό να συνδεθούν οι φυσικοχημικές ιδιότητες του GO που προέκυψε με τη συγκεκριμένη μέθοδο παρασκευής, με τη συμπεριφορά του σε πιθανές βιοϊατρικές εφαρμογές και να μειωθεί το ρίσκο που τις συνοδεύει.

Παρατηρήθηκε ότι τα φιλμ καθαρού PLLA χωρίς GO δεν έδειξαν ιδιαίτερη αντιβακτηριακή δράση και ο μικρός βαθμός αντιμικροβιακής δράσης που καταγράφηκε είναι πιθανώς αποτέλεσμα της υδροφοβικότητας που παρουσιάζει το PLLA αποτρέποντας την προσκόλληση των βακτηρίων στην επιφάνεια του. Η ενσωμάτωση οξειδίου του γραφενίου στη μήτρα PLLA σε ποσοστά 0.4 και 0.8 % της

προσέδωσε σε ένα βαθμό βακτηριοκτόνο συμπεριφορά η οποία θα μπορεί να είναι ωφέλιμη σε μελλοντικές βιοεφαρμογές.

Πιο συγκεκριμένα:

Η αντιβακτηριακή δράση των συνθέτων GO/PLLA διαπιστώθηκε ότι εξαρτάται τόσο από το χρόνο όσο και από τη συγκέντρωση τους σε GO. Η εισαγωγή του GO σε συγκεντρώσεις 0.4 και 0.8 % (wt). μείωσε σε ένα βαθμό την πιθανότητα βακτήρια E. Coli να δημιουργήσουν αποικίες στην επιφάνεια εμφυτευμάτων σε συνθήκες απουσίας φωτός αναστέλλοντας το βακτηριακό πολλαπλασιασμό. Η τάση αυτή αυξήθηκε με την αύξηση της συγκέντρωσης του GO κι εκδηλώθηκε από τις 4 πρώτες ώρες ενώ διατηρήθηκε και με το πέρασ 24 ωρών επιτυγχάνοντας απόδοση αντιμικροβιακής δράσης 38.7% και 56.8% για συγκεντρώσεις 0.4 και 0.8% σε σύγκριση με το καθαρό PLLA στο πέρασ των 24h. Η συμπεριφορά αυτή διατηρήθηκε στην περίπτωση όπου είχε προηγηθεί φωτομετασχηματισμού του GO με έκθεσή του σε UV περιβάλλον έντασης 7 W/m^2 για 1 ώρα. Στην περίπτωση των συνθέτων με GO στο σκοτάδι που είχαν προηγουμένως εκτεθεί σε συνθήκες φωτομετασχηματισμού για διάφορα χρονικά διαστήματα, η μείωση των αποικιών E.Coli αυξήθηκε με αύξηση του χρόνου έκθεσης. Η τάση αυτή δεν διατηρήθηκε μετά τα 50 πρώτα λεπτά. Στην περίπτωση μελέτης της αντιμικροβιακής υπό συνεχή έκθεση σε ακτινοβολία UV το σύνθετο συγκέντρωσης 0.8 GO wt% παρουσίασε την ανώτερη απόδοση αντιμικροβιακής δράσης συγκριτικά με κάθε άλλη εξεταζόμενη περίπτωση που ήταν ίση με 93.5% για το χρονικό διάστημα των 24h επισημαίνοντας την συμβολή των παραγόμενων δραστικών ριζών στην βακτηριοστατική δράση του συνθέτου . Η επίδραση που παρατηρείται στο βακτηριακό πληθυσμό της επιφάνειας των συνθέτων GO/PLLA αποτελεί επιβεβαίωση ότι κατά τη διαδικασία παρασκευής των συνθέτων δεν υπήρξε αδρανοποίηση ή και καταστροφή των δραστικών οξυγονούχων ομάδων του οξειδίου του γραφενίου. Συμπερασματικά, φαίνεται πως το GO κατάφερε να αναστείλει το ρυθμό ανάπτυξης των αποικιών οδηγώντας σε σημαντική βελτίωση των αντιβακτηριακών ιδιοτήτων του συνθέτου σε σύγκριση με το καθαρό PLLA σε οποιαδήποτε εξεταζόμενη συνθήκη.

4. Επίδραση της ενσωμάτωσης του οξειδίου του γραφενίου στην πολυμερική μήτρα μίγματος πολυ(αιθυλενογλυκόλης) / πολυ(-L-γαλακτικού οξέος)

Από τον υπολογισμό των εντάσεων των ζωνών D και G στα φάσματα Raman των υβριδικών συστημάτων GO/PEG/PLLA και τον υπολογισμό του λόγου ID/IG διαπιστώθηκε τάση αύξησης του λόγου με αύξηση της περιεκτικότητας σε GO. Με τη χρήση φασματοσκοπίας υπερύθρου FTIR διαπιστώθηκε κορυφή στα 921 cm^{-1} μετά την εισαγωγή του GO στο μίγμα PEG/PLLA που βιβλιογραφικά συνδέεται με την έκταση του δεσμού C-C των πολυμερικών αλυσίδων του PLLA σε α-μορφή κρυστάλλων και διαστρέβλωση έλικας (31),[55] και υποδηλώνει την ανάπτυξη κρυσταλλικότητας στην μήτρα. Η παρατήρηση αυτή συνδέεται με τα αποτελέσματα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης, όπου παρατηρήθηκε ότι η ενσωμάτωση του GO στο πολυμερικό μίγμα PEG/PLLA αύξησε το βαθμό κρυσταλλικότητας τόσο της φάσης της PEG όσο και της φάσης του PLLA. Τη μεγαλύτερη αύξηση του ποσοστού κρυσταλλικότητας την έδωσε το σύνθετο με 0.1 % (wt) GO, και ήταν ίση με 6% συγκριτικά με το μη ενισχυμένο πολυμερικό μίγμα ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρουσιάζεται τάση μείωσης με την τιμή να παραμένει υψηλότερη της μη ενισχυμένης μήτσο;. Η μικρότερη αυτή αναλογία ενδεχομένως ευνοεί την καλύτερη διασπορά των σωματιδίων GO στην πολυμερική μήτρα, τα οποία δρουν αποτελεσματικότερα ως πυρήνες κρυστάλλωσης.

Οι θερμοκρασίες κρυστάλλωσης της φάσης της PEG μετατοπίστηκαν σε χαμηλότερες τιμές, ενώ το αντίθετο παρατηρήθηκε για την κρυστάλλωση της φάσης του PLLA. Η διαφορά αυτή συνδέεται με το γεγονός ότι το PLLA, που έχει ήδη κρυσταλλωθεί σε υψηλότερη θερμοκρασία, δρα παρεμποδιστικά στην κρυστάλλωση της PEG, που ακολουθεί κατά την ψύξη του μίγματος. Η παρουσία του GO οδήγησε στη δημιουργία δύο διακριτών κρυσταλλικών δομών στη φάση του PLLA, μικρότερης και μεγαλύτερης τάξης, και ως αποτέλεσμα η καμπύλη τήξης του εμφάνισε δύο κορυφές. Επίσης, η κύρια κορυφή τήξης μετατοπίστηκε σε υψηλότερες θερμοκρασίες, γεγονός που συνδέεται και με την υψηλότερη θερμοκρασία κρυστάλλωσης που εμφάνισε το PLLA κατά την ψύξη και η οποία οδηγεί στη δημιουργία σφαιρουλιτών μεγαλύτερου μεγέθους. Ταυτόχρονα παρατηρήθηκε ως αποτέλεσμα παρουσίας της PEG πως το PLLA ξεκίνησε και ολοκλήρωσε την κρυστάλλωση του κατά τον κύκλο ψύξης με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται το φαινόμενο της ψυχρής κρυστάλλωσης.

Από τα πειράματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης διαπιστώθηκε ότι η παρεμβαλλόμενη PEG ως πλαστικοποιητής ανάμεσα στις αλυσίδες του PLLA, τόσο του

μίγματος PEG/PLLA όσο και των υβριδικών συστημάτων GO/PEG/PLLA, οδήγησε στην καταγραφή μικρότερης θερμικής σταθερότητας από αυτή του καθαρού PLLA. Η εισαγωγή του GO στις χαμηλές εξεταζόμενες συγκεντρώσεις (0.1 & 0.2%) διατήρησε περίπου τα ίδια θερμικά χαρακτηριστικά του μη ενισχυμένου μίγματος PEG/PLLA. Για συγκέντρωση 0.4 % GO καταγράφηκε εντονότερη υποβάθμιση της θερμικής σταθερότητας, ειδικά της φάσης του PLLA.

Παρά την καταγεγραμμένη αυξημένη κρυσταλλικότητα του συστήματος η αντοχή της μήτρας PEG/PLLA διατηρήθηκε σταθερή για κάθε εξεταζόμενη συγκέντρωση GO, ενώ το μέτρο ελαστικότητας και η παραμόρφωση στην θραύση παρουσιάζουν μείωση κατά 10% και 2% αντίστοιχα σε σύγκριση με το μη ενισχυμένο πολυμερικό μίγμα. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται σε πιθανή μείωση του μοριακού βάρους της PEG από τις εντατικές συνθήκες που επικρατούν κατά την εκβολή του συστήματος.

5. Γενικά συμπεράσματα

Ως γενικό συμπέρασμα αναφέρεται ότι, οι εξεταζόμενες συγκεντρώσεις οξειδίου του γραφενίου στα σύνθετά του με πολυ(L-γαλακτικό οξύ), που κατασκευάστηκαν με τεχνική ανάμειξης τήγματος, βελτίωσαν στην πλειοψηφία τους τα χαρακτηριστικά της πολυμερικής μήτρας. Αποτέλεσμα της φυσικής αλληλεπίδρασης των φυλλιδίων του οξειδίου του γραφενίου με τη μήτρα πολυ(L-γαλακτικού οξέος) και της συνάφειας των δύο υλικών, ήταν η αύξηση της ικανότητας κρυστάλλωσης και της θερμικής σταθερότητα του πολυμερούς καθώς και η βελτίωση της συμπεριφοράς του σε μηχανική καταπόνηση με εφελκυσμό, με τρόπο ανάλογο της περιεκτικότητάς τους σε GO. Τα χαρακτηριστικά αυτά σε συνδυασμό με τη συμπεριφορά των συνθέτων σε πειράματα αντιβακτηριακής δράσης, τα καθιστούν κατάλληλα για χρήση σε βιοϊατρικές εφαρμογές.

Το σύστημα GO/PEG/PLLA παρασκευάστηκε και μελετήθηκε προκειμένου να διαπιστωθεί αν η διαδικασία προ ανάμειξης των υδατικών διαλυμάτων PEG και GO ήταν η αποτελεσματική στο να προάγει την καλή διασπορά και την αλληλεπίδραση μεταξύ του GO και του PLLA, δεδομένης της υψηλής συμβατότητας και αναμιξιμότητας που τα χαρακτηρίζει. Η ενσωμάτωση του οξειδίου του γραφενίου στο μίγμα των δύο πολυμερών διαφοροποίησε το μηχανισμό κρυστάλλωσης και των δύο αυξάνοντας την ικανότητα κρυστάλλωσής τους σε σύγκριση με τα καθαρά πολυμερή. Η χρήση υπερήχων κατά την τεχνική διάλυσης σε κοινό διαλύτη της PEG και του GO, αλλά και η θερμομηχανική καταπόνηση που υφίσταται κατά την ανάμειξη τήγματος

του συνθέτου που προκύπτει με το PLLA, μειώνουν το μοριακό της βάρος PEG και αντίστοιχα τις μηχανικές ιδιότητες του συνθέτου GO/PEG/PLLA. Εντούτοις, το σύστημα αυτό, λόγω του βελτιωμένου υδρόφιλου χαρακτήρα που προσδίδει η PEG καθώς και της επίδρασης στο ρυθμό αποικοδόμησης του PLLA, το καθιστούν κατάλληλο για να αξιοποιηθεί ως βιοϋλικό σε βιοϊατρικές εφαρμογές όπου δεν απαιτούνται ιδιαίτερα υψηλές μηχανικές αντοχές.

Βιβλιογραφία

1. Xiao L, Wang B, Yang G, Gauthier M. Poly (Lactic Acid) -Based Biomaterials : Synthesis , Modification and Applications. 2006;
2. Jamshidian M, Tehrany EA, Imran M, Jacquot M, Desobry S. Poly-Lactic Acid: Production, applications, nanocomposites, and release studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2010;9(5):552–71.
3. Soldano C, Mahmood A, Dujardin E. Production, properties and potential of graphene. *Carbon*. 2010;48(8):2127–50.
4. Krane N. Preparation of Graphene Selected Topics in Physics : Physics of Nanoscale Carbon. Growth Lakeland. 1993;4(4):1–5.
5. Nagase M. Observation of graphene on SiC using various types of microscopy. *Scientific Instrument News*. 2016;7(0001):8–16.
6. Zhu Y, Murali S, Cai W, Li X, Suk JW, Potts JR, Ruoff RS. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*. 2010;22(35):3906–24.
7. Inagaki M, Kang F. Graphene derivatives: Graphane, fluorographene, graphene oxide, graphyne and graphdiyne. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2(33):13193–206.
8. Gao W. Graphene Oxide [Internet]. 2015.
9. Potts JR, Dreyer DR, Bielawski CW, Ruoff RS. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*. 2011;52(1):5–25.
10. Jeong HK, Lee YP, Jin MH, Kim ES, Bae JJ, Lee YH. Thermal stability of graphite oxide. *Chemical Physics Letters*. 2009;470(4–6):255–8.
11. Maji PK. Graphene-Based Polymer Nanocomposites: Materials for Future Revolution. *MOJ Polymer Science*. 2017;1(3):1–4.
12. Wang C, Feng L, Yang H, Xin G, Li W, Zheng J, Tian W, Li X. Graphene oxide stabilized polyethylene glycol for heat storage. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2012;14(38):13233.
13. Li C, Xiang M, Ye L. Intercalation behavior and orientation structure of graphene oxide/polyethylene glycol hybrid material. *RSC Adv*. 2016;6(76):72193–200.
14. Wang H, Qiu Z. Crystallization behaviors of biodegradable poly(l-lactic acid)/graphene oxide nanocomposites from the amorphous state. *Thermochimica Acta*. 2011;526(1–2):229–36.
15. Wang H, Qiu Z. Crystallization kinetics and morphology of biodegradable poly(l-lactic acid)/graphene oxide nanocomposites: Influences of graphene oxide loading and crystallization temperature. *Thermochimica Acta*. 2012;527:40–6.
16. Pinto AM, Cabral J, Tanaka DAP, Mendes AM, Magalhães FD. Effect of incorporation of graphene oxide and graphene nanoplatelets on mechanical and gas permeability properties of poly(lactic acid) films. *Polymer International*. 2013;62(1):33–40.

17. Huang HD, Ren PG, Xu JZ, Xu L, Zhong GJ, Hsiao BS, Li ZM. Improved barrier properties of poly(lactic acid) with randomly dispersed graphene oxide nanosheets. *Journal of Membrane Science*. 2014;464:110–8.
18. Chen H, Du X, Yang A, Yang J, Huang T, Zhang N, Yang W, Wang Y, Zhang C. Effect of graphene oxides on thermal degradation and crystallization behavior of poly(-l-lactide). *RSC Adv*. 2014;4(7):3443–56.
19. Papageorgiou GZ, Terzopoulou Z, Bikiaris D, Triantafyllidis KS, Diamanti E, Gournis D, Klonos P, Giannoulidis E, Pissis P. Evaluation of the formed interface in biodegradable poly(l-lactic acid)/graphene oxide nanocomposites and the effect of nanofillers on mechanical and thermal properties. *Thermochimica Acta*. 2014;597:48–57.
20. Zhao L, Liu X, Zhang R, He H, Jin T, Zhang J. Unique morphology in polylactide/graphene oxide nanocomposites. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. 2015;54(1):45–57.
21. Ταραντίλη ΠΑ. Σημειώσεις του μαθήματος “Μηχανική Πολυμερών.” Αθήνα; 2006.
22. Όξενκιουν-Πετροπούλου Μ. Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης-Φασματομετρικές Μέθοδοι. Αθήνα; 2006.
23. Στεργιούδης Γ. Ακτίνες Χ (XRD). ΑΠΘ;
24. Παυλάτου ΕΑ. Σκέδαση Φωτός από Αλογονίδια Ψευδαργύρου στην Υγρή και Υαλώδη Κατάσταση, Διδακτορική Διατριβή. Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών; 1994.
25. Κούσουλας, Ν.; Τζούτζης Ε-Α. Φασματοσκοπία Raman και εφαρμογές. Λαμία: Τμήμα Ηλεκτρονικής, Τ.Ε.Ι. Λαμίας; 2013.
26. Ταραντίλης ΠΑ. Σύγχρονες Μέθοδοι Ενόργανης Χημικής Ανάλυσης, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις. Αθήνα; 2006.
27. Παππά Α. Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης: Χρωματογραφικές, Θερμικές, Ηλεκτρομετρικές, Φασματομετρία Μάζας. Αθήνα; 2004.
28. Καμπούρης Μ. ΠΚ. Τεχνολογία Πολυμερών, δομή και ιδιότητες. Αθήνα; 1998.
29. Akhavan O, Ghaderi E. Graphene nanomesh promises extremely efficient in vivo photothermal therapy. *Small*. 2013;9(21):3593–601.
30. Jiao T, Liu Y, Wu Y, Zhang Q, Yan X, Gao F, Bauer AJP, Liu J, Zeng T, Li B. Facile and Scalable Preparation of Graphene Oxide-Based Magnetic Hybrids for Fast and Highly Efficient Removal of Organic Dyes. *Scientific Reports*. 2015;5(February):1–10.
31. Krikorian V, Pochan DJ. Crystallization Behavior of Poly (L -lactic acid) Nanocomposites : Nucleation and Growth Probed by Infrared Spectroscopy. 2005;6520–7.
32. Murariu M, Dechief AL, Bonnaud L, Paint Y, Gallos A, Fontaine G, Bourbigot S, Dubois P. The production and properties of polylactide composites filled with expanded graphite. *Polymer Degradation and Stability*. 2010;95(5):889–900.
33. Chen HM, Zhang W Bin, Du XC, Yang JH, Zhang N, Huang T, Wang Y. Crystallization kinetics and melting behaviors of poly(l-lactide)/graphene oxides composites.

- Thermochimica Acta. 2013;566:57–70.
34. Liu C, Ye S, Feng J. Promoting the dispersion of graphene and crystallization of poly (lactic acid) with a freezing-dried graphene/PEG masterbatch. *Composites Science and Technology*. 2017;144:215–22.
 35. Hassouna F, Laachachi A, Chapron D, El Mouedden Y, Toniazzo V, Ruch D. Development of new approach based on Raman spectroscopy to study the dispersion of expanded graphite in poly(lactide). *Polymer Degradation and Stability*. 2011;96(12):2040–7.
 36. Manafi P, Ghasemi I, Karrabi M, Azizi H, Manafi MR, Ehsaninamin P. Thermal stability and thermal degradation kinetics (model-free kinetics) of nanocomposites based on poly (lactic acid)/graphene: the influence of functionalization. *Polymer Bulletin*. 2015;72(5):1095–112.
 37. Valapa RB, Pugazhenthii G, Katiyar V. Effect of graphene content on the properties of poly(lactic acid) nanocomposites. *RSC Adv*. 2015;5(36):28410–23.
 38. Yang Z, Sun C, Wang L, Chen H, He J, Chen Y. Novel Poly(L-lactide)/graphene oxide films with improved mechanical flexibility and antibacterial activity. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017;507:344–52.
 39. An X, Ma H, Liu B, Wang J. Graphene oxide reinforced polylactic acid/polyurethane antibacterial composites. *Journal of Nanomaterials*. 2013;2013.
 40. Syama S, Mohanan P V. Safety and biocompatibility of graphene: A new generation nanomaterial for biomedical application. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2016;86:546–55.
 41. Liu S, Zeng T, Hofmann M, Burcombe E. Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: membrane and oxidative stress. *ACS ...* 2011;(9):6971–80.
 42. Pinto AM, Moreira S, Gonçalves IC, Gama FM, Mendes AM, Magalhães FD. Biocompatibility of poly(lactic acid) with incorporated graphene-based materials. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2013;104:229–38.
 43. Nanocomposites B, Scaffaro R, Botta L, Maio A, Mistretta MC, Paolo F, Mantia L. Effect of Graphene Nanoplatelets on the Physical and Antimicrobial Properties of. 2016;
 44. Tegou E, Magana M, Katsogridaki AE, Ioannidis A, Raptis V, Jordan S, Chatzipanagiotou S, Chatzandroulis S, Ornelas C, Tegos GP. Terms of endearment: Bacteria meet graphene nanosurfaces. *Biomaterials*. 2016;89(2016):38–55.
 45. Akhavan O, Ghaderi E. Toxicity of graphene and graphene oxide nanowalls against bacteria. *ACS Nano*. 2010;4(10):5731–6.
 46. Chang YN, Ou XM, Zeng GM, Gong JL, Deng CH, Jiang Y, Liang J, Yuan GQ, Liu HY, He X. Synthesis of magnetic graphene oxide-TiO₂ and their antibacterial properties under solar irradiation. *Applied Surface Science*. 2015;343:1–10.
 47. Veerapandian M, Zhang L, Krishnamoorthy K, Yun K. Surface activation of

- graphene oxide nanosheets by ultraviolet irradiation for highly efficient antibacterials. *Nanotechnology*. 2013;24(39).
48. Wu T, Liu S, Li H, Wang L, Sun X. Production of Reduced Graphene Oxide by UV Irradiation. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2011;11(11):10078–81.
 49. Ding YH, Zhang P, Zhuo Q, Ren HM, Yang ZM, Jiang Y. A green approach to the synthesis of reduced graphene oxide nanosheets under UV irradiation. *Nanotechnology*. 2011;22(21).
 50. KUMAR P, SUBRAHMANYAM KS, RAO CNR. Graphene Produced By Radiation-Induced Reduction of Graphene Oxide. *International Journal of Nanoscience*. 2011;10(04n05):559–66.
 51. Koinuma M, Ogata C, Kamei Y, Hatakeyama K, Tateishi H, Watanabe Y, Taniguchi T, Gezuhara K, Hayami S, Funatsu A, Sakata M, Kuwahara Y, Kurihara S, Matsumoto Y. Photochemical engineering of graphene oxide nanosheets. *Journal of Physical Chemistry C*. 2012;116(37):19822–7.
 52. Hou W-C, Lee P-L, Chou Y-C, Wang Y-S. Antibacterial property of graphene oxide: the role of phototransformation. *Environmental Science: Nano*. 2017;4(3):647–57.
 53. Arriagada P, Palza H, Palma P, Flores M, Caviedes P, Matemáticas F. Poly (lactic acid) composites based on graphene oxide particles with antibacterial behavior enhanced by electrical stimulus and biocompatibility Laboratorio de polímeros . Depto . de Ingeniería Química y Biotecnología , Facultad de Ciencias Depto . Pato. *Journal of Biomedical Materials Research: Part A*. 2015;90(9):1677–1684.
 54. Arfat YA, Ahmed J, Ejaz M, Mullah M. Polylactide/graphene oxide nanosheets/clove essential oil composite films for potential food packaging applications. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018;107(PartA):194–203.
 55. Huang Y, Wang T, Zhao X, Wang X, Zhou L, Yang Y, Liao F, Ju Y. Poly(lactic acid)/graphene oxide-ZnO nanocomposite films with good mechanical, dynamic mechanical, anti-UV and antibacterial properties. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2015;90(9):1677–84.
 56. Hegab HM, Elmekawy A, Zou L, Mulcahy D, Saint CP, Ginic-Markovic M. The controversial antibacterial activity of graphene-based materials. *Carbon*. 2016;105:362–76.