



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
ΤΟΜΕΑΣ IV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

---

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ**

**Διπλωματική Εργασία**

---

**Παρασκευή με τεχνική διαλύματος και  
χαρακτηρισμός συνθέτων πολυδιμεθυλοσιλοξάνης  
με νανοσωλήνες άνθρακα**

---

**Αχιλλέας Σύρμος**

Επίβλεψη: Π. Α. Ταραντίλη  
Καθηγήτρια ΕΜΠ

Αθήνα 2021

# Πρόλογος

---

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

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. Πετρούλα Ταραντίλη για διαρκή της καθοδήγηση, τις υποδείξεις, την παροχή των επιστημονικών της γνώσεων.

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

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων DSC και TGA, την τεχνολογική και τεχνική του υποστήριξη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ΕΔΙΠ της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Δρ. Δημήτριο Κορρέ.

Για τις μετρήσεις μέτρου αντίστασης θέλω να ευχαριστήσω τον Ερευνητή Α', Δρ. Χρήστο Τράπαλη από το Εργαστήριο Νανοσυνθέτων και Νανολειτουργικών Υλικών του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων ATR-FTIR θέλω να ευχαριστήσω την Αν. Καθηγήτρια ΕΜΠ, κ Σταματίνα Βουγιούκα και τον *PhD(c)* Χρήστο Ζωτιάδη.

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων SEM θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ΕΔΙΠ της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Δρ. Πέτρο Σχοινά.

Για την πραγματοποίηση των πειραμάτων μέτρησης γωνίας επαφής θέλω να ευχαριστήσω τον Αν. Καθηγητή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ κ Αθανάσιο Παπαθανασίου και τον *PhD(c)* Ιωάννη Μαρκοδημητράκη.

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

Για τα πειράματα RAMAN θέλω να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια ΕΜΠ Ευαγγελία Παυλάτου και την *PhD(c)* Μαριάννα Γάτου από τον τομέα Χημικών Επιστημών της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τα μέλη του εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών Αγγελική, Κωνσταντίνα, Χριστίνα, Χρήστο, Θάνο.

Τέλος θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, για τη στήριξη και την συμπαράσταση τους στη διάρκεια των σπουδών μου.

## Περίληψη

Ο σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός νανοσυνθέτων νανοσωλήνων άνθρακα – πολυσιλοξάνης καθώς και η μελέτη της επίδρασης των νανοσωλήνων άνθρακα στην αντίδραση βουλκανισμού της πολυσιλοξάνης.

Η πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (PDMS) είναι η πιο διαδεδομένη σιλικόνη στη βιομηχανία. Χρησιμοποιείται σε πλήθος εφαρμογών όπως είναι τα σφραγιστικά, είδη προσωπικής φροντίδας, αντιαφριστικά αλλά και σε ιατρικές και αεροναυπηγικές εφαρμογές. Οι ιδιότητες της πολυσιλοξάνης μπορούν να βελτιωθούν σημαντικά με την επιλογή κατάλληλου ενισχυτικού μέσου. Οι πολυστρωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs) είναι σε θέση να βελτιώσουν τις μηχανικές, θερμικές, ηλεκτρικές και άλλες ιδιότητες. Τα νανοςύνθετα MWCNTs/PDMS είναι ένα υλικό που παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των εξαιρετικών του ιδιοτήτων και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε πλήθος εφαρμογών όπως εύκαμπτους αισθητήρες, μεμβράνες διαχωρισμού αερίων και επικαλύψεις.

Αρκετές μέθοδοι παρασκευής νανοσυνθέτων MWCNTs/PDMS έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία με τις κυριότερες να είναι η μηχανική ανάδευση, η χρήση κυλινδρόμυλου και η τεχνική διαλύματος. Η μέθοδος που επιλέχθηκε στην εργασία αυτή ήταν η τεχνική διαλύματος με χρήση υπερήχων. Οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν έντονη τάση για σχηματισμό συσσωματωμάτων τα οποία υποβαθμίζουν τις ιδιότητες του συνθέτου. Με τη χρήση υπερήχων επιτυγχάνεται η διάσπαση τους ενώ παράλληλα το τετραϋδροφουράνιο εξασφαλίζει την, όσο γίνεται, ομοιογενή διασπορά τους στην ελαστομερική μήτρα.

Η επίδραση των νανοσωλήνων άνθρακα στην αντίδραση του βουλκανισμού της πολυσιλοξάνης μελετήθηκε μέσω της ιξωδομετρίας Brookfield και με πειράματα DSC εφαρμόζοντας ημιτονοειδή ρυθμό θέρμανσης. Από τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας Brookfield παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας MWCNTs στο σύνθετο οδήγησε σε αύξηση του αρχικού ιξώδους καθώς και του ρυθμού αύξησής του με την πρόοδο της αντίδρασης βουλκανισμού. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στις φυσικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των MWCNTs και της PDMS. Τα πειράματα DSC, μέσω της καταγραφής των μεταβολών που παρουσιάζει η ενθαλπία της κορυφής «ψυχρής» κρυστάλλωσης της πολυσιλοξάνης κατά την πορεία του βουλκανισμού, μπορούν επίσης να δώσουν στοιχεία για την εξέλιξη της αντίδρασης. Παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη MWCNTs οδηγεί σε επιβράδυνση της αντίδρασης στα πρώτα

στάδια, η οποία γίνεται ακόμα πιο έντονη καθώς εξελίσσεται ο βουλκανισμός. Από την παραπάνω μελέτη εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα μειώνουν το ρυθμό της αντίδρασης βουλκανισμού της εξεταζόμενης πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης.

Ακολούθησε ο χαρακτηρισμός των νανοςυνθέτων MWCNTs/PDMS. Από τα φάσματα που ελήφθησαν με την τεχνική ATR-FTIR δεν εντοπίστηκαν νέες κορυφές ενώ επιβεβαιώθηκαν οι κορυφές που αποδίδονται στην πολυσιλοξάνη. Οι ατέλειες της δομής των MWCNTs εξετάστηκαν με την φασματοσκοπία RAMAN υπολογίζοντας τον λόγο  $I_D/I_G$  των κορυφών στα  $1350$  και  $1580\text{ cm}^{-1}$  αντίστοιχα, για τα νανοςύνθετα και για τους νανοσωλήνες άνθρακα. Η χρήση υπερήχων θα μπορούσε να καταπονήσει και να οδηγήσει στο σχηματισμό νέων ατελειών στη δομή των MWCNTs, γεγονός το οποίο δε διαπιστώθηκε με την παραπάνω τεχνική.

Οι θερμικές μεταπτώσεις των συνθέτων εξετάστηκαν με τη μέθοδο DSC. Για την ενθαλπία τήξης παρατηρήθηκε πτωτική τάση στις περιεκτικότητες  $0.05 - 0.5\text{ phr}$  ενώ οι θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και τήξης δεν παρουσίασαν σημαντικές μεταβολές. Η θερμική αποδόμηση διερευνήθηκε μέσω πειραμάτων TGA σε αδρανές περιβάλλον αζώτου. Παρατηρήθηκε τάση μείωσης της θερμοκρασίας έναρξης της θερμικής αποδόμησης ( $T_{\text{onset}}$ ) με ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας ολοκλήρωσης του φαινομένου ( $T_{\text{endset}}$ ) ενώ δεν εντοπίστηκαν διαφοροποιήσεις στη θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού αποδόμησης ( $T_{\text{peak}}$ ) και στο υπόλειμμα της καύσης των συνθέτων.

Οι μηχανικές ιδιότητες των νανοςυνθέτων MWCNTs/PDMS μελετήθηκαν με δοκιμές εφελκυσμού. Διαπιστώθηκε ότι η αντοχή σε εφελκυσμό, το μέτρο ελαστικότητας και η παραμόρφωση στη θραύση εμφανίζουν αυξητική τάση με την αύξηση της συγκέντρωσης του εγκλείσματος στο σύνθετο.

Ο προσδιορισμός της πυκνότητας του πλέγματος του βουλκανισμένου ελαστομερούς πραγματοποιήθηκε με τη μελέτη της διόγκωσης δοκιμίων μετά από εμβάπτισή τους σε τολουένιο. Παρατηρήθηκε ότι το ποσοστό διόγκωσης παρουσιάζει φθίνουσα τάση με την αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωλήνων άνθρακα στο σύνθετο. Μέσω της εξίσωσης Flory – Rehner υπολογίστηκε το μέσο μοριακό βάρος μεταξύ διαδοχικών σταυροδεσμών ( $M_c$ ) στο πλέγμα του ελαστομερούς, το οποίο επίσης παρουσιάζει φθίνουσα τάση με την αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωλήνων άνθρακα στο σύνθετο. Τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με αυτά που

προέκυψαν από τον υπολογισμό του μοριακού βάρους  $M_c$  από το μέτρο ελαστικότητας σε εφελκυσμό.

Από τις μετρήσεις της διαπερατότητας σε οξυγόνο των συνθέτων MWCNTs/PDMS διαπιστώθηκε ότι μεμβράνες με συγκεντρώσεις 0.5 phr και 1 phr σε CNTs έχουν μεγαλύτερη διαπερατότητα από αυτές των 0.1 phr και 0.2 phr. Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται με την αποτελεσματικότερη διασπορά σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις των νανοσωλήνων άνθρακα που οδηγεί σε μεγαλύτερη αντίσταση στη μεταφορά του αερίου μέσα από τη μάζα του ελαστομερούς. Όλα τα νανοςύνθετα έχουν μικρότερη διαπερατότητα από την πολυσιλοξάνη. Στα αποτελέσματα έγινε προσαρμογή των θεωρητικών μοντέλων Nielsen και Cussler και παρατηρήθηκε καλύτερη προσέγγιση με το μοντέλο Cussler το οποίο χρησιμοποιείται για εγκλείσματα σε μορφή νιφάδων.

Από τις μετρήσεις της γωνίας επαφής σταγόνων νερού, παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη των νανοσωλήνων άνθρακα αυξάνει τον υδρόφοβο χαρακτήρα της επιφάνειας των αντίστοιχων νανοσυνθέτων τους με PDMS, σε σύγκριση με το μη-ενισχυμένο ελαστομερές.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των νανοσυνθέτων MWCNTs/PDMS προσδιορίστηκε μέσω πειραμάτων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας χαλάρωσης (DRS) και παρατηρήθηκε ότι γίνονται αγωγά σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις εγκλείσματος, με κατώφλι αγωγιμότητας για 0.02 - 0.05 phr σε CNTs.

Συνοψίζοντας, οι νανοσωλήνες άνθρακα επιβραδύνουν την αντίδραση του βουλκανισμού και η παρασκευή νανοσυνθέτων MWCNTs/PDMS με την τεχνική διαλύματος σε συνδυασμό με τη χρήση υπερήχων, επιτυγχάνει την κατασκευή συνθέτων με βελτιωμένες μηχανικές, θερμικές, ηλεκτρικές και φυσικές ιδιότητες λόγω της διάσπασης των συσσωματωμάτων που σχηματίζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα και της ομοιόμορφης διασποράς τους στο ελαστομερές. Προτείνεται η περαιτέρω διερεύνηση των συνθέτων MWCNTs/PDMS ιδιαίτερα σε ιδιότητες που είναι χρήσιμες για πιθανές εφαρμογές ως βιοαισθητήρες, όπως η μελέτη της σχετικής αντίστασης των συνθέτων με την ταυτόχρονη επιβολή εφελκυστικής φόρτισης καθώς και η βιοσυμβατότητά τους.

Λέξεις κλειδιά: πολυδιμεθυλοσιλοξάνη, νανοσωλήνες άνθρακα, θερμομηχανικές ιδιότητες, βουλκανισμός, διηλεκτρικές ιδιότητες

## Abstract

The goal of this thesis was the preparation and characterization of polydimethylsiloxane (PDMS) / multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) nanocomposites as well as the study of the effect of the incorporation of MWCNTs on the vulcanization of PDMS matrix.

Polydimethylsiloxane is the most widely used industrial silicone. PDMS finds various applications including sealants, cosmetics, defoaming, medical and aeronautics. The properties polydimethylsiloxane can be considerably enhanced with the incorporation of MWCNTs as carbon nanotubes can improve the mechanical, thermal, electrical and other properties. MWCNTs/PDMS nanocomposites are very promising materials due to their great properties and could be used in many applications such as flexible sensors, gas separation membranes and coatings.

Several preparation methods of MWCNTs/PDMS nanocomposites have been reported in literature, most importantly mechanical stirring, roll milling and solution blending. Solution blending combined with sonication was chosen in the present study. Carbon nanotubes tend to agglomerate and this greatly degrades the properties of the nanocomposite. The use of sonication encounters successfully this challenge while the solvent ensures the homogenous dispersion of the MWCNTs in the matrix.

The effect of incorporation of MWCNTs on the curing reaction of polydimethylsiloxane was studied by Brookfield viscometry and DSC experiments. From the viscosimetry results, it was observed that increasing MWCNTs concentration resulted in increment of the initial viscosity and the rate at which viscosity increased during vulcanization. This can be attributed to the physical interactions between MWCNTs and PDMS. From the DSC experiments the degree of vulcanization can be correlated with the change of enthalpy of cold crystallization during the reaction. The incorporation of greater MWCNTs concentrations leads to the deceleration of the reaction at the early stages and as the vulcanization proceeds, this deceleration increases. Combining all the above information we can draw the conclusion that MWCNTs affect the curing reaction of the investigated PDMS, by reducing the reaction rate.

The study continued with the characterization of MWCNTs/PDMS nanocomposites. Spectra of the samples were obtained with the ATR-FTIR technique. The peaks of PDMS were confirmed on all the nanocomposites and no new peaks were detected. Structural defects of

MWCNTs were examined with RAMAN spectroscopy by calculating the  $I_D/I_G$  ratio for the nanocomposites and the MWCNTs. Sonication could potentially damage the nanotubes however it was experimentally confirmed that this was not the case.

The thermal transitions of nanocomposites were examined with the DSC method. Melting enthalpy was found to have a decreasing trend for concentrations between 0.05 – 0.5 phr while the glass transition temperature and melting temperature remained essentially stable. The thermal degradation was studied through TGA experiments in nitrogen atmosphere. The starting temperature of degradation ( $T_{\text{onset}}$ ) exhibited a decreasing trend while the ending temperature of thermal degradation ( $T_{\text{endset}}$ ) had an increasing trend. The temperature of maximum thermal degradation ( $T_{\text{peak}}$ ) and the residue remained stable.

The mechanical properties of MWCNTs/PDMS nanocomposites were studied with tensile experiments. It was noted that the tensile strength, Young modulus and elongation at break had an increasing trend with the addition of more MWCNTs to the nanocomposites.

A swelling study was carried out to define the network density of the vulcanized elastomer, using samples of the nanocomposites immersed in toluene. The swelling percentage showed decreasing trend with the increase of MWCNTs concentration on the nanocomposites. Flory – Rehner equation was utilized to calculate the molecular weight between two adjacent crosslinks of the network of PDMS. The molecular weight was calculated from Young modulus results as well. In both cases, it was found to exhibit a decreasing trend with the increase of MWCNTs concentration.

The permeability of oxygen was measured by using MWCNTs/PDMS membranes. It was shown that nanocomposites with filler concentrations 0.5 phr and 1 phr had increased permeability compared to the nanocomposites with concentrations 0.1 phr and 0.2 phr. This behavior is associated with the efficient dispersion of lower filler concentrations, which leads to improved resistance against gas transfer through the polymer matrix. All nanocomposites have reduced permeability compared to pure polydimethylsiloxane. Experimental results were fitted in theoretical models Nielsen and Cussler. The results were closer to the Cussler model which is used for flake shaped reinforcements.

The results of contact angle of water drops showed that the incorporation of MWCNTs increases hydrophobicity of the MWCNTs/PDMS nanocomposite's interface compared to the pure polymer.

The conductivity of MWCNTs/PDMS nanocomposites was measured by dielectric relaxation spectroscopy. It was observed that the nanocomposites become conductive at low filler concentrations and the percolation threshold is located in the region of 0.02-0.05 phr CNTs.

Summing up, MWCNTs reduce the rate of curing reaction while via solution blending combined with sonication it is possible to prepare MWCNTs/PDMS nanocomposites with improved mechanical, thermal, electrical and physical properties owing to the breakdown of the carbon nanotube agglomerates and the homogenous dispersion in the elastomer. Further study of the MWCNTs/PDMS nanocomposites is required to explore their potential for advanced applications, such as biosensors, by studying the relative resistivity under tension in relation with their biocompatibility.

keywords: polydimethylsiloxane, carbon nanotubes, thermomechanical properties, vulcanization, dielectric properties



## Πίνακας περιεχομένων

1	Ελαστομερή πολυσιλοξάνης .....	18
1.1	Εισαγωγή .....	18
1.2	Σύνθεση.....	19
1.3	Βουλκανισμός πολυσιλοξάνης.....	21
1.3.1	Σιλικόνες βουλκανισμού σε θερμοκρασία δωματίου (Room temperature Vulcanized , RTV).....	25
1.3.2	Επίδραση της πυκνότητας πλέγματος στις ιδιότητες του ελαστομερούς .....	26
2	Νανοσωλήνες άνθρακα .....	27
2.1	Δομή νανοσωλήνων άνθρακα .....	27
2.2	Μέθοδοι παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα.....	28
2.2.1	Χημική εναπόθεση ατμών .....	28
2.2.2	Εκκένωση τόξου .....	29
2.2.3	Αποκόλληση με λέιζερ .....	30
2.3	Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα.....	31
2.3.1	Μηχανικές Ιδιότητες.....	31
2.3.2	Ηλεκτρικές ιδιότητες .....	33
2.3.3	Τροποποίηση της επιφάνειας.....	33
2.3.4	Θερμικές ιδιότητες.....	34
2.3.5	Οπτικές Ιδιότητες .....	35
2.4	Εφαρμογές .....	37
2.4.1	Βιοαισθητήρες .....	37
2.4.2	Αισθητήρες αερίων .....	37
2.4.3	Καθαρισμός νερού.....	38

2.4.4	Μπαταρίες .....	38
3	Σύνθετα νανοσωλήνων άνθρακα/πολυσιλοξάνης .....	39
3.1	Μέθοδοι παρασκευής συνθέτων νανοσωλήνων άνθρακα/πολυσιλοξάνης.....	39
3.1.1	Μηχανική Ανάδευση .....	39
3.1.2	Ανάμιξη με χρήση διαλύτη.....	39
3.1.3	Ανάμιξη με κυλινδρόμυλο.....	40
3.1.4	Υγροθερμική μέθοδος .....	41
3.2	Ιδιότητες συνθέτων νανοσωλήνων άνθρακα/πολυσιλοξάνης.....	42
3.2.1	Μηχανικές ιδιότητες.....	42
3.2.2	Ηλεκτρικές Ιδιότητες.....	45
3.2.3	Θερμικές Ιδιότητες .....	47
3.3	Εφαρμογές συνθέτων νανοσωλήνων άνθρακα/πολυσιλοξάνης.....	49
3.3.1	Μεμβράνες.....	49
3.3.2	Αισθητήρες .....	50
3.3.3	Ιατρικές εφαρμογές.....	51
3.3.4	Άλλες εφαρμογές.....	55
4	Πειραματική διαδικασία.....	57
4.1	Πρώτες ύλες.....	57
4.1.1	Πολυ(διμεθυλοσιλοξάνη) (PDMS) συμπύκνωσης .....	57
4.1.2	Μέσο διασταύρωσης: τετραπροπόξυσιλάνιο (TPOS).....	57
4.1.3	Καταλύτης: διβουτυλικό-διλαυρικό άλας κασσιτέρου.....	58
4.1.4	Διαλύτης τετραϋδροφουράνιο (THF).....	58
4.1.5	Πολυφλουοϊκόιανανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs).....	58
4.1.6	Διαλύτης Τολουένιο .....	59
4.2	Παρασκευή δοκιμίων .....	59

4.3	Εξοπλισμός και μέθοδοι χαρακτηρισμού .....	61
4.3.1	Ιξωδομετρία Brookfield.....	61
4.3.2	Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με ημιτονοειδή ρυθμό θέρμανσης( ADSC) 63	
4.3.3	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	64
4.3.4	Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier - (Fourier Transform Infrared Spectrometry, FT-IR) .....	66
4.3.5	FT-IR με την τεχνική της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης, (ATR).....	67
4.3.6	Φασματοσκοπία Raman .....	69
4.3.7	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) .....	71
4.3.8	Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA).....	73
4.3.9	Δοκιμή σε εφελκυσμό.....	74
4.3.10	Μελέτη πυκνότητας πλέγματος με πειράματα διόγκωσης σε τολουένιο .....	77
4.3.11	Μέτρηση γωνίας επαφής .....	79
4.3.12	Διαπερατότητα σε O <sub>2</sub> .....	81
4.3.13	Φασματοσκοπία διηλεκτρικής χαλάρωσης (Dielectric Relaxation Spectroscopy – DRS) 83	
5	Αποτελέσματα μελέτης βουλκανισμού συνθέτων MWCNTs/PDMS .....	85
5.1	Αποτελέσματα ιξωδομετρίας Brookfield.....	85
5.2	Αποτελέσματα ADSC .....	88
6	Αποτελέσματα .....	97
6.1	SEM .....	97
6.2	ATR-FTIR.....	102
6.3	Φασματοσκοπία RAMAN .....	104
6.4	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης .....	106
6.5	Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση .....	109

6.6	Δοκιμή Εφελκυσμού.....	113
6.7	Δοκιμή Διόγκωσης.....	115
6.8	Γωνία Επαφής.....	119
6.9	Διαπερατότητα .....	122
6.9.1	Θεωρητικά μοντέλα διαπερατότητας .....	123
6.10	Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Χαλάρωσης .....	125
7	Συμπεράσματα - Προτάσεις.....	129

## Κατάλογος εικόνων

<b>Εικόνα 1.1:</b> Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη.....	18
<b>Εικόνα 1.2:</b> Βασικά στάδια παραγωγής πολυδιμεθυλοσιλοξάνης.....	20
<b>Εικόνα 2.1:</b> Σχηματικό διάγραμμα του τυλίγματος του φύλλου γραφίτη για το σχηματισμό νανοσωλήνα άνθρακα [12]. ....	27
<b>Εικόνα 2.2:</b> Διάγραμμα συσκευής εκκένωσης τόξου [12]. ....	29
<b>Εικόνα 2.3:</b> Διάγραμμα της μεθόδου αποκόλλησης με λέιζερ [12]. ....	31
<b>Εικόνα 2.4:</b> Οπτικό φάσμα απορρόφησης SWNTs [11].....	36
<b>Εικόνα 3.1:</b> Γάντι με αισθητήρα από MWCNTs/PDMS για την καταγραφή δονήσεων [47]. .....	53
<b>Εικόνα 3.2:</b> Ηλεκτρόδια για ηλεκτροκαρδιογράφημα από MWCNTs/PDMS [51] .....	54
<b>Εικόνα 4.1:</b> Διάταξη συσκευής υπερήχων ((Vibra Cell VCX 400).....	60
<b>Εικόνα 4.2:</b> Ιξωδόμετρο Brookfield. ....	62
<b>Εικόνα 4.3:</b> Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.....	65
<b>Εικόνα 4.4:</b> Πειραματική διάταξη SEM. ....	66
<b>Εικόνα 4.5:</b> Φασματόμετρο Bruker Alpha II. ....	68
<b>Εικόνα 4.6:</b> Τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman. ....	70
<b>Εικόνα 4.7:</b> Φασματόμετρο Raman. ....	71
<b>Εικόνα 4.8:</b> Το δείγμα αναφοράς και το υπό εξέταση δοκίμιο θερμαίνονται σε δύο διαφορετικά θερμαντικά στοιχεία.....	72
<b>Εικόνα 4.9</b> Διάταξη DSC. ....	73
<b>Εικόνα 4.10:</b> Όργανο TGA. ....	74
<b>Εικόνα 4.11:</b> Μηχάνημα κοπής δοκιμίων.....	76
<b>Εικόνα 4.12:</b> Διάταξη δοκιμής σε εφελκυσμό.....	76
<b>Εικόνα 4.13:</b> Δοκίμια εφελκυσμού PDMS και συνθέτων MWCNTs/PDMS. ....	77
<b>Εικόνα 4.14:</b> Σχέση γωνίας επαφής και διαβροχής του υλικού.....	80
<b>Εικόνα 4.15:</b> Πειραματική διάταξη μετρήσεων γωνίας επαφής (Rame-hartmodel 590). ....	81
<b>Εικόνα 4.16:</b> Διάταξη για μέτρηση διαπερατότητας μεμβρανών σε O <sub>2</sub> . ....	82
<b>Εικόνα 6.1:</b> Τομές μη ενισχυμένης σιλικόνης α) 600x, β) 3000x και γ) 10000x .....	97

**Εικόνα 6.2:** Τομές ενισχυμένης σιλικόνης, δείγματος 0.5 phr MWCNTs/PDMS. [α]-[β] 1000x, [γ]-[δ] 4000x και [ε]-[στ] 8000x..... 99

**Εικόνα 6.3:** Τομές ενισχυμένης σιλικόνης, δείγματος 1 phr MWCNTs/PDMS. [α]-[δ] 1000x, [ε] 2000x, [στ]-[ζ] 4000x και [η]-[θ] 8000x. .... 102

**Εικόνα 6.4:** Φωτογραφίες γωνίας επαφής σταγονιδίων απιονισμένου νερού, πάνω σε επιφάνειες συνθέτων PDMS: [α] 0 phr MWCNTs/PDMS, [β] 0.02 phr MWCNTs/PDMS, [γ] 0.05 phr MWCNTs/PDMS, [δ] 0.1 phr MWCNTs/PDMS, [ε] 0.2 phr MWCNTs/PDMS, [στ] 0.5 phr MWCNTs/PDMS και [ζ] 1 phr MWCNTs/PDMS..... 121

## Κατάλογος διαγραμμάτων

<b>Διάγραμμα 1.1:</b> Τυπική καμπύλη βουλκανισμού ελαστομερούς.....	22
<b>Διάγραμμα 5.1:</b> Μεταβολή του ιξώδους κατά το βουλκανισμό της PDMS και των συνθέτων MWCNTs/PDMS.....	85
<b>Διάγραμμα 5.2:</b> Εξέλιξη της αντίδρασης του βουλκανισμού της PDMS μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.....	89
<b>Διάγραμμα 5.3:</b> Εξέλιξη της αντίδρασης του βουλκανισμού των συνθέτων 0.05 phr MWCNTs/PDMS μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.....	90
<b>Διάγραμμα 5.4:</b> Εξέλιξη της αντίδρασης του βουλκανισμού των συνθέτων 0.1 phr MWCNTs/PDMS μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.....	90
<b>Διάγραμμα 5.5:</b> Εξέλιξη της αντίδρασης του βουλκανισμού των συνθέτων 0.2 phr MWCNTs/PDMS μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.....	91
<b>Διάγραμμα 5.6:</b> Εξέλιξη της αντίδρασης του βουλκανισμού των συνθέτων 0.5 phr MWCNTs/PDMS μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.....	91
<b>Διάγραμμα 5.7:</b> Εξέλιξη της αντίδρασης του βουλκανισμού της PDMS και των συνθέτων MWCNTs/PDMS μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.....	92
<b>Διάγραμμα 6.1:</b> Φάσμα FTIR της PDMS και των συνθέτων MWCNTs/PDMS.....	103
<b>Διάγραμμα 6.2:</b> Φάσματα Raman νανοσωλήνων άνθρακα & συνθέτων MWCNTs/PDMS.....	105
<b>Διάγραμμα 6.3:</b> Καμπύλες DSC (περιοχή κρυστάλλωσης) της καθαρής PDMS και των συνθέτων MWCNTs/ PDMS, κατά την ψύξη.....	107
<b>Διάγραμμα 6.4:</b> Καμπύλες DSC (περιοχή υαλώδους μετάβασης) της καθαρής PDMS και των συνθέτων MWCNTs/PDMS, κατά τη θέρμανση.....	107
<b>Διάγραμμα 6.5:</b> Καμπύλες DSC (περιοχή τήξης) της καθαρής PDMS και των συνθέτων MWCNTs/PDMS κατά τη θέρμανση.....	108
<b>Διάγραμμα 6.6:</b> Μεταβολή μάζας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία της PDMS και των συνθέτων MWCNTs/PDMS, κατά τη δοκιμή TGA.....	110
<b>Διάγραμμα 6.7:</b> Η παράγωγος της μεταβολής μάζας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία της PDMS και των συνθέτων MWCNTs/PDMS, κατά τη δοκιμή TGA.....	111

<b>Διάγραμμα 6.8:</b> Ποσοστό διάγκωσης δοκιμίων PDMS και συνθέτων MWCNTs/PDMS κατά την εμφάνιση σε τολουένιο συναρτήσει του χρόνου. ....	116
<b>Διάγραμμα 6.9:</b> Μεταβολή γωνίας επαφής συναρτήσει συγκέντρωσης MWCNTs. ....	119
<b>Διάγραμμα 6.10:</b> Ιστόγραμμα διαπερατότητας των συνθέτων MWCNTs/PDMS.....	122
<b>Διάγραμμα 6.11:</b> Προσαρμογή πειραματικών αποτελεσμάτων διαπερατότητας στα θεωρητικά μοντέλα. ....	124
<b>Διάγραμμα 6.12:</b> Φάσματα DRS για καθαρή PDMS και σύνθετα MWCNTs/PDMS.....	126
<b>Διάγραμμα 6.13:</b> Αγωγιμότητα για καθαρή PDMS και σύνθετα MWCNTs/PDMS σε συχνότητα 100 mHz.....	126



## Κατάλογος πινάκων

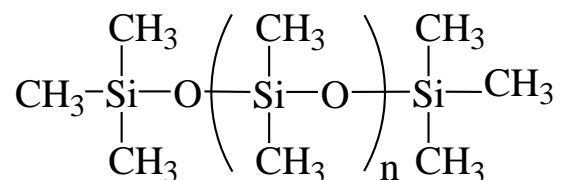
<b>Πίνακας 4.1:</b> Ιδιότητες της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) συμπύκνωσης.....	57
<b>Πίνακας 4.2:</b> Ιδιότητες του μέσου διασταύρωσης, TPOS.....	57
<b>Πίνακας 4.3:</b> Ιδιότητες του διβουτυλικού άλατος κασσιτέρου.....	58
<b>Πίνακας 4.4:</b> Ιδιότητες του τετραϋδροφουρανίου.....	58
<b>Πίνακας 4.5:</b> Ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα.....	59
<b>Πίνακας 4.6:</b> Ιδιότητες του τολουενίου.....	59
<b>Πίνακας 4.7:</b> Διαστάσεις δοκιμίου τύπου IV (ASTM D638), Πηγή: Πρότυπο ASTM D638. .....	76
<b>Πίνακας 5.1:</b> Τιμές εκθέτη n από την προσαρμογή της εξίσωσης στην αντίδραση βουλκανισμού.....	87
<b>Πίνακας 5.2:</b> Εξέλιξη του ποσοστού κρυσταλλικότητας κατά το βουλκανισμό της PDMS. .....	93
<b>Πίνακας 5.3:</b> Εξέλιξη του ποσοστού κρυσταλλικότητας κατά το βουλκανισμό του συνθέτου 0.05 phr MWCNTs/PDMS.....	93
<b>Πίνακας 5.4:</b> Εξέλιξη του ποσοστού κρυσταλλικότητας κατά το βουλκανισμό του συνθέτου 0.1 phr MWCNTs/PDMS.....	94
<b>Πίνακας 5.5:</b> Εξέλιξη του ποσοστού κρυσταλλικότητας κατά το βουλκανισμό του συνθέτου 0.2 phr MWCNTs/PDMS.....	94
<b>Πίνακας 5.6:</b> Εξέλιξη του ποσοστού κρυσταλλικότητας κατά το βουλκανισμό του συνθέτου 0.5 phr MWCNTs/PDMS.....	94
<b>Πίνακας 6.1:</b> Λόγος $I_D/I_G$ των αντίστοιχων ζωνών των νανοσωλήνων άνθρακα και των συνθέτων MWCNTs/PDMS.....	106
<b>Πίνακας 6.2:</b> Αποτελέσματα DSC για καθαρή PDMS και σύνθετα MWCNTs/PDMS. ...	109
<b>Πίνακας 6.3:</b> Αποτελέσματα TGA για καθαρή PDMS και σύνθετα MWCNTs/PDMS....	112
<b>Πίνακας 6.4:</b> Αποτελέσματα δοκιμών εφελκυσμού της PDMS και σύνθετα MWCNTs/PDMS.....	114
<b>Πίνακας 6.5:</b> Αποτελέσματα διάγκωσης σε καθαρή PDMS και σύνθετα MWCNTs/PDMS. .....	118
<b>Πίνακας 6.6:</b> Γωνία επαφής της PDMS και των συνθέτων MWCNTs/PDMS.....	120

<b>Πίνακας 6.7:</b> Αποτελέσματα μετρήσεων διαπερατότητας σε μεμβράνες PDMS και MWCNTs/PDMS.....	123
<b>Πίνακας 6.8:</b> Αποτελέσματα αγωγιμότητας οργάνου Loresta GX (MCP-T700).....	128

# 1 Ελαστομερή πολυσιλοξάνης

## 1.1 Εισαγωγή

Ως σιλικόνες για την βιομηχανική χημεία, σύμφωνα με την εγκυκλοπαίδεια του Ullmann, ορίζονται οι χημικές ενώσεις όπου άτομα πυριτίου ενώνονται μέσω ατόμων οξυγόνου με κάθε άτομο πυριτίου να φέρει δεσμό με μία ή περισσότερες οργανικές ομάδες με τις πιο συχνές να είναι τα μεθύλια και τα φαινύλια[1]. Μία από τις σιλικόνες που ξεχωρίζουν είναι η πολυδιμεθυλοσιλοξάνη. Η πολυδιμεθυλοσιλοξάνη λόγω των ιδιοτήτων της και της ευχέρειας που παρουσιάζει στην επεξεργασία της είναι η πιο διαδεδομένη σιλικόνη στη βιομηχανία και χρησιμοποιείται σε πλήθος εφαρμογών. Η κατηγοριοποίηση των πολυσιλοξανών γίνεται σύμφωνα με τη μέθοδο βουλκανισμού (πολυσιλοξάνη προσθήκης και συμπύκνωσης) και το ιξώδες (πολυσιλοξάνη χαμηλού, μέσου και υψηλού μοριακού βάρους).



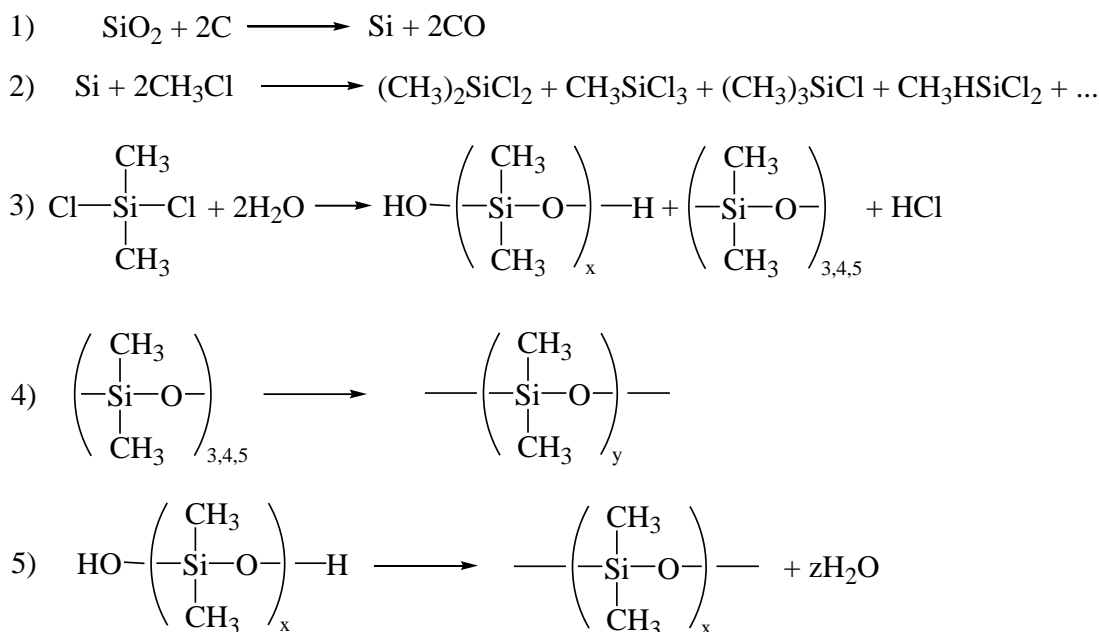
**Εικόνα 1.1:** Πολυδιμεθυλοσιλοξάνη.

Οι πρώτες ενώσεις με δεσμούς άνθρακα -πυριτίου ήταν αποτέλεσμα της έρευνας των Friedel και Crafts το 1863. Αργότερα ο Landerburg μαζί με τον Fridel συνέχισαν την παραπάνω έρευνα και παρατήρησε ότι «αυτές οι ανόργανες πυριτικές ενώσεις μπορούν να συνθέτουν χημικές ενώσεις που είναι ανάλογες με τις αυτές του άνθρακα». Οι πρώτες σιλικόνες παρασκευάστηκαν από τον Kipping, ο οποίος μελέτησε τις ενώσεις αυτές από το 1899 μέχρι το 1944. Για την παρασκευή τους χρησιμοποίησε αντιδραστήρια Grignard και την υδρόλυση χλωροσιλανών [2]. Ο όρος σιλικόνες αποδόθηκε στις ενώσεις αυτές από τον ίδιο. Τη δεκαετία του 1940 παρατηρήθηκε εμπορικό ενδιαφέρον για τις ενώσεις αυτές. Η πρώτη εμπορική παραγωγή σιλικονών ήταν αποτέλεσμα έρευνας Αμερικανών χημικών. Συγκεκριμένα τη δεκαετία του 1930 ο Hyde έκανε έρευνα για την Corning Glass Works με στόχο την παραγωγή σιλικονούχων επικαλύψεων όπως επίσης έρευνα στις ενώσεις αυτές πραγματοποίησαν οι Rochow και Patnode για την General

Electric Company. Παράλληλα η Corning Glass Works καθώς ειδικευόταν στην παρασκευή γυαλιού προσέγγισε την εταιρία Dow Chemical Company από τον κατασκευαστικό τομέα με στόχο την παρασκευή σιλικονών. Οι δύο εταιρίες συγχωνεύτηκαν υπό την επωνυμία Dow Corning Corporation. Το 1946 η General Electric Company ξεκίνησε τη μαζική παραγωγή σιλικονών και το ίδιο έγινε το 1954 στη Μεγάλη Βρετανία με βάση το δίπλωμα ευρεσιτεχνίας της Dow Chemical Company. Τα πρώτα στεγανωτικά σιλικόνης παρασκευάστηκαν στο τέλος της δεκαετίας του 1950 και αποτελούνταν από δύο συστατικά. Λίγα χρόνια μετά παρασκευάστηκαν και στεγανωτικά σιλικόνης αποτελούμενα από ένα συστατικό. Η ετήσια παραγωγή της σιλικόνης στο τέλος της δεκαετίας του 1960 έφτασε του 25000 με 30000 τόνους. Το 2019, η παγκόσμια παραγωγή ανέρχεται στα 4 δις \$ με το μεγαλύτερο μέρος να σχετίζεται με ιατρικές εφαρμογές.

## 1.2 Σύνθεση

Η σύνθεση των πολυμερών σιλικόνης αποτελείται από πέντε βασικά στάδια. Αρχικά παράγεται καθαρό πυρίτιο από διοξείδιο του πυριτίου. Στη συνέχεια κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (250-300°C και 1-4 atm) γίνεται η σύνθεση των χλωροσιλανών. Οι διμεθυλοχλωροσιλάνες που παράχθηκαν υδρολύονται για να προκύψουν γραμμικά και κυκλικά oligομερή. Ο πολυμερισμός γίνεται με την συμπύκνωση των γραμμικών μορίων και το άνοιγμα και πολυμερισμό των κυκλικών μορίων.



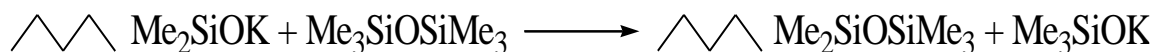
**Εικόνα 1.2:** Βασικά στάδια παραγωγής πολυδιμεθυλοσιλοξάνης


Η αναλογία των κυκλικών και γραμμικών μορίων είναι εξαρτώμενη από τους υποκατάστατες της αλυσίδας Si-O, τη θερμοκρασία και την παρουσία διαλύτη. Όταν προστεθούν τα τελικά άκρα επέρχεται η λήξη του πολυμερισμού. Το σημείο αυτό και κατά επέκταση το μέγεθος των μακρομορίων εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ουσιών που δύνανται να δώσουν τελικά άκρα. Τα πολυμερές που προκύπτει είναι σταθερό και οι αλυσίδες του έχουν άκρα από υδροξύλια. Στην περίπτωση όπου πολυμερίζεται το κυκλικό τετραμερές οκταμεθυλοκυκλοτετρασιλοξάνη  $(\text{Me}_2\text{SiO})_4$  με καταλύτη KOH, η συγκέντρωση του KOH στο μίγμα είναι αυτή που προσδιορίζει το μέσο μήκος των τελικών πολυμερικών αλυσίδων [3].



Κατά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού απαιτείται η απομάκρυνση τόσο των κυκλικών oligομερών που δεν έχουν αντιδράσει αλλά και των καταλυτών. Οι καταλύτες πρέπει να μην παραμένουν στο τελικό προϊόν καθώς πολλοί από αυτούς καταλύουν και την αντίστροφη αντίδραση οδηγώντας στον αποπολυμερισμό της σιλικόνης.

Εναλλακτικά η αντίδραση του πολυμερισμού είναι δυνατόν να γίνει και με την  $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$  με καταλύτη  $\text{Me}_4\text{NOH}$  [3].

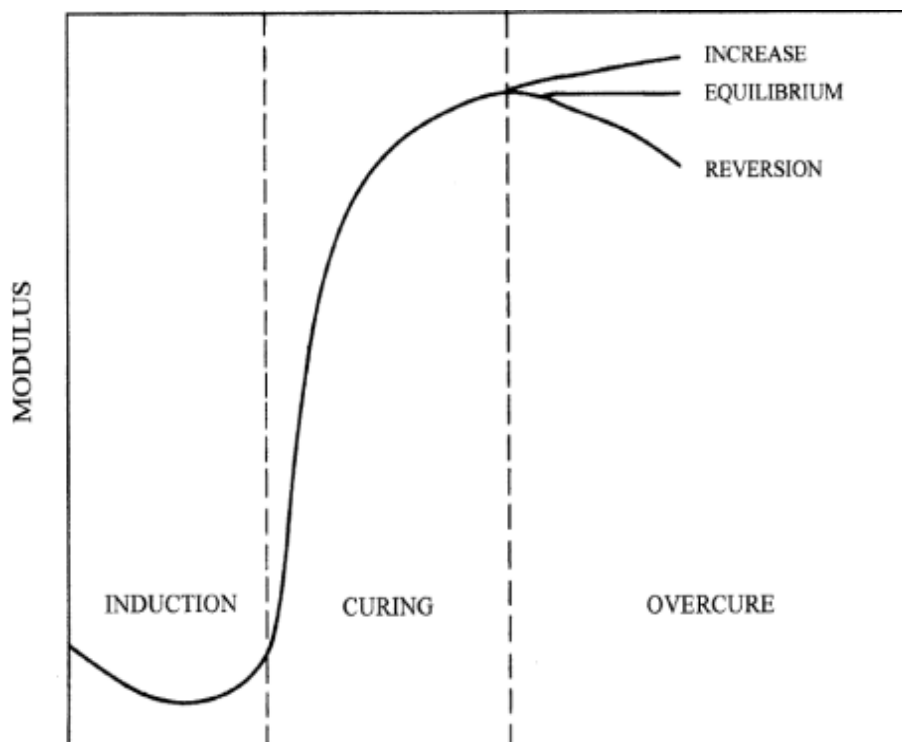


όπου το σύμβολο  αναπαριστά την κύρια αλυσίδα.

Κατά την αντίδραση αυτή γίνεται πολυμερισμός των κυκλικών oligομερών σε μεγάλες αλυσίδες. Το μήκος των αλυσίδων αυτών ελαττώνεται από τον σχηματισμό των τελικών άκρων. Στα γραμμικά oligομερή γίνεται συνδυασμός καταλυόμενος από βάσεις ή οξέα. Τα άκρα σιλανόλης συμπτωνώνονται ώστε να δημιουργηθούν πολυμερικές αλυσίδες. Υπάρχει και η δυνατότητα για τα γραμμικά oligομερή του σχηματισμού πολυδιμεθυλ-μεθυλ-υδρογονοσιλοξάνης μέσω της επαναφοράς σε κατάσταση ισορροπίας. Σε αυτή την περίπτωση είναι δυνατή η προσάρτηση πλευρικών ομάδων στις αλυσίδες μέσω αντίδρασης προσθήκης.

### 1.3 Βουλκανισμός πολυσιλοξάνης

Βουλκανισμός είναι η χημική αντίδραση όπου γίνεται η διασταύρωση των πολυμερικών αλυσίδων σχηματίζοντας ένα δίκτυο στο χώρο. Προϋπόθεση για να επιτευχθεί η αντίδραση είναι η παρουσία θείου μέσω θειούχων ενώσεων ή ελευθέρων ριζών [4]. Ο βουλκανισμός απαρτίζεται από πολύπλοκες αντιδράσεις πολλών σταδίων. Η συνολική αντίδραση είναι εξώθερμη και μη αντιστρεπτή. Οι ιδιότητες του ελαστομερούς που προκύπτει ως προϊόν αναβαθμίζονται σε σύγκριση με το αρχικό πολυμερές και εξαρτώνται άμεσα από τη διαδικασία του βουλκανισμού.

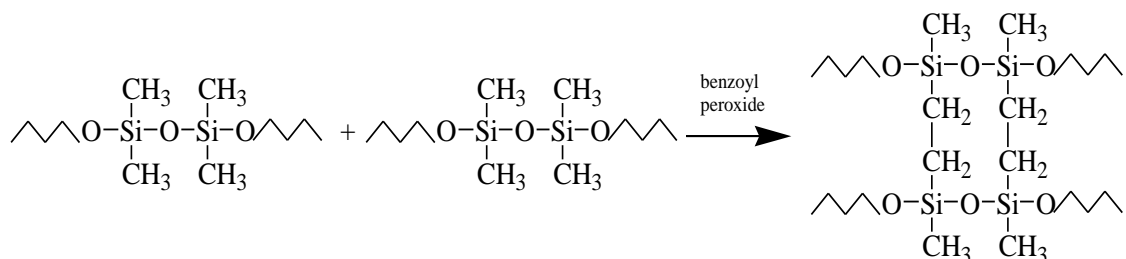


**Διάγραμμα 1.1:** Τυπική καμπύλη βουλκανισμού ελαστομερούς.

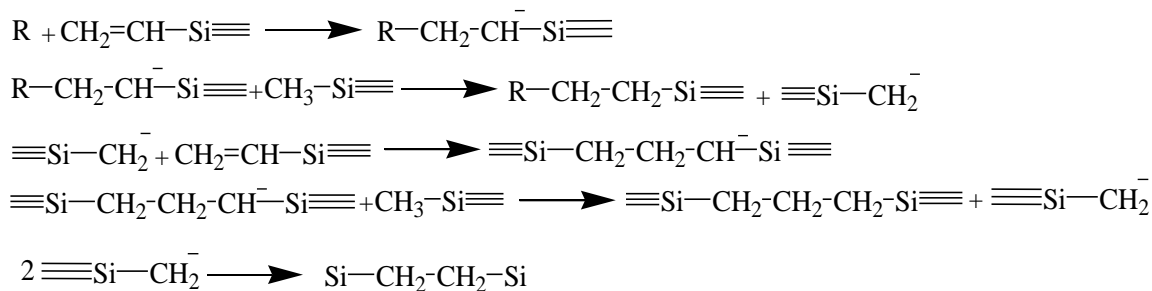
Η πορεία του βουλκανισμού μπορεί να διακριθεί σε τρεις φάσεις. Αρχικά γίνεται η έναρξη του βουλκανισμού όπου λαμβάνουν χώρα οι περισσότερες αντιδράσεις επιτάχυνσης [5]. Έπειτα ακολουθεί η αντίδραση του βουλκανισμού. Σε αυτή την χρονική περίοδο γίνεται ο σχηματισμός των σταυροδεσμών στους οποίους οφείλεται το ελαστομερικό πλέγμα [5, 6]. Στη τελευταία φάση επέρχεται η λήξη του βουλκανισμού. Εδώ πλέγμα το πλέγμα ισορροπεί και αποκτά την τελική του μορφή [7]. Υπάρχει όμως η πιθανότητα για περαιτέρω σχηματισμό σταυροδεσμών αλλά με βραδύτερο ρυθμό σε σύγκριση με την κύρια αντίδραση του βουλκανισμού (υπερβουλκανισμός) ή αντιστρόφως για μερική αποδόμηση του δικτύου που έχει σχηματιστεί [8].

Συνδέσεις διασταύρωσης καλούνται οι χημικοί δεσμοί που σχηματίζονται μεταξύ των γειτονικών πολυμερικών αλυσίδων κατά την αντίδραση του βουλκανισμού. Από το πλήθος των δεσμών αυτών προκύπτει η πυκνότητα του ελαστομερικού πλέγματος. Ο σχηματισμός των συνδέσεων διασταυρώσεως μπορεί να γίνει μέσω του μηχανισμού ελευθέρων ριζών, του μηχανισμού συμπύκνωσης ή του μηχανισμού προσθήκης.

**Μηχανισμός διασταύρωσης μέσω ελευθέρων ριζών με χρήση υπεροξειδίων σε γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες με μη δραστικά τελικά άκρα, σε υψηλές θερμοκρασίες**



Ο μηχανισμός αυτός ξεκινά με το άνοιγμα του διπλού δεσμού της δραστικής ομάδας του πολυμερούς. Το υπεροξείδιο φέρει την ελεύθερη ρίζα του οξυγόνου στην θέση αυτή ώστε να αντιδράσει με τη δραστική ομάδα. Η ελεύθερη ρίζα της πολυμερικής αλυσίδας αντιδρά με μία επίσης ελεύθερη ρίζα γειτονικής αλυσίδας ώστε να σχηματιστεί ο σταυροδεσμός. Κατά τον τρόπο αυτό μεταξύ των αλυσίδων δημιουργούνται αιθυλενικές γέφυρες [6]. Σε περίπτωση παρουσίας βινυλικών ομάδων είναι δυνατή η δημιουργία δεσμών σε συνθήκες χαμηλότερης θερμοκρασίας ή παρουσίας λιγότερων υπεροξειδίων [3, 9]. Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η πορεία του μηχανισμού:



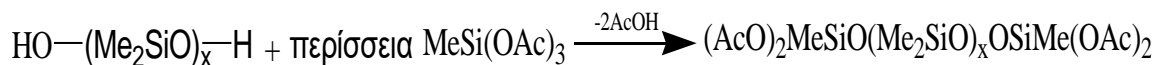
όπου το  $\equiv$  αναπαριστά δύο μεθυλικές ομάδες και την υπόλοιπη πολυμερική αλυσίδα.

Υπάρχει η δυνατότητα χρήσης δύο διαφορετικών καταλυτών. Ο καταλύτης αρόυλ-υπεροξείδιο επιλέγεται όταν ο βουλκανισμός πραγματοποιείται χωρίς αύξηση της πίεσης και οδηγεί σε υψηλούς ρυθμούς αντίδρασης. Όταν η αντίδραση του βουλκανισμού γίνεται σε συνθήκες υψηλής πίεσης επιλέγεται ο καταλύτης αλκυλοϋπεροξείδιο. Σχετικά με την προσθήκη του υπεροξειδίου, αυτή γίνεται πριν την κατεργασία. Ενώ ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται στην



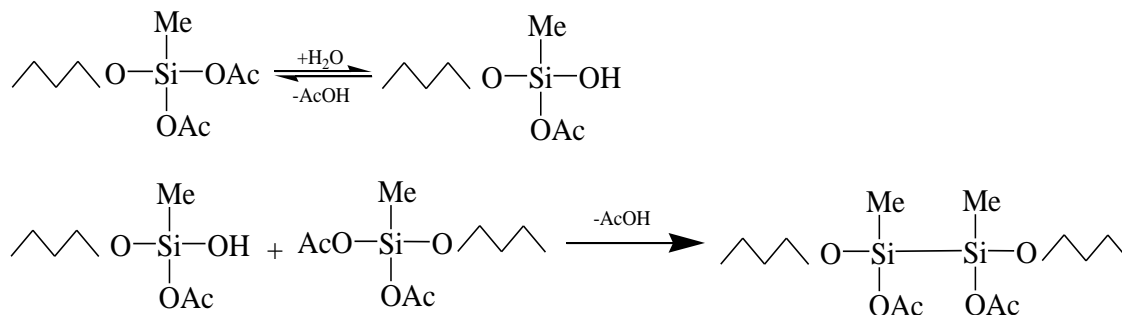
απομάκρυνση των πτητικών κατάλοιπων του υπεροξειδίου καθώς υπό προϋποθέσεις μπορούν να καταλύσουν την αντίστροφη αντίδραση του πολυμερισμού [3].

**Μηχανισμός διασταύρωσης με συμπύκνωση σε γραμμικές ή ελαφρώς διακλαδωμένες πολυμερικές αλυσίδες με δραστικές ακραίες ομάδες, όπως οι σιλανόλες [3].**



όπου Ac: -C=O.

Κατά τη διασταύρωση με συμπύκνωση μία πολυδιμεθυλοσιλοξάνη η οποία έχει ως ακραίες ομάδες υδροξύλια αντιδρά με μεθυλ-τριακετοξυλοσιλανη σε περίσσεια. Τα τελικά άκρα των αλυσίδων είναι δύο ακετόξυ λειτουργικές ομάδες. Η συμπύκνωση είναι εφικτή λόγω της υδρόλυσης των ακετοξυομάδων οπότε και οι αλυσίδες διασταυρώνονται. Για την υδρόλυση είναι απαραίτητη η υγρασία η οποία διαχέεται εντός του πολυμερούς.

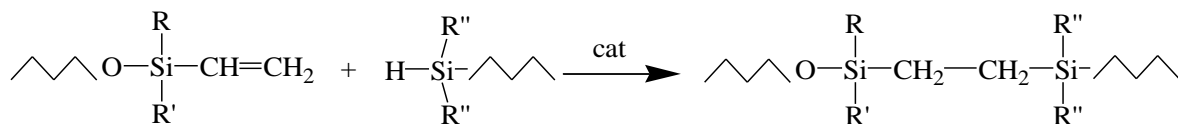


Η αντίδραση καταλύεται παρουσία οργανομεταλλικού κασσίτερου. Το τελικό προϊόν είναι υγρό ενώ υπάρχουν και παραπροϊόντα όπως οξικό οξύ. Για την αποφυγή της παραγωγής οξικού οξέος κατά τη διαδικασία της διασταύρωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί οξυμοσιλάνη ή ακοξυσιλάνη αντί για ακετοξυσιλάνη [3].

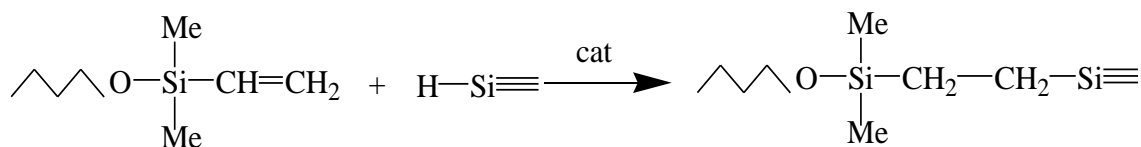
**Μηχανισμός διασταύρωσης πολυμερών τα οποία έχουν διαφορετικές δραστικές ομάδες, οι οποίες αντιδρούν η μία με την άλλη με ελεγχόμενο ρυθμό.**

Όταν γίνεται διασταύρωση με το μηχανισμό αυτό επιλέγεται για την κατάλυση της αντίδρασης λευκόχρυσος. Υπάρχει αλληλεπίδραση του λευκόχρυσου με το διπλό δεσμό της δραστικής ομάδας της πολυμερικής αλυσίδας με αποτέλεσμα την ενεργοποίηση του δεσμού και

τη μετατροπή του σε απλό δεσμό μεταξύ της πολυμερικής αλυσίδας και του μέσου διασταύρωσης [3],



Αν οι υποκαταστάτες R, R', R'' είναι μεθύλια, η παραπάνω αντίδραση γίνεται:



Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασία δωματίου ώστε να γίνεται ελεγχόμενα καθώς η υψηλή θερμοκρασία αυξάνει σε πολύ μεγάλο βαθμό την ταχύτητα της αντίδρασης. Δεν παρατηρείται η παραγωγή παραπροϊόντων [6].

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

#### 1.3.1.1 Σιλικόνες βουλκανισμού με μηχανισμό συμπύκνωσης

Ο βουλκανισμός των RTV σιλικονών γίνεται με υδρόλυση και συμπύκνωση. Για να γίνει αυτό οι σιλικόνες πρέπει να εκτεθούν στον ατμοσφαιρικό αέρα. Οι συνθήκες το περιβάλλοντος (θερμοκρασία και υγρασία) επηρεάζουν άμεσα την αντίδραση. Σε περίπτωση που η υγρασία του περιβάλλοντος δεν είναι επαρκής τότε η αντίδραση του βουλκανισμού επιβραδύνεται σημαντικά. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με εξωτερική θέρμανση ή την επιλογή χρήσης συστήματος δύο συστατικών με το ένα να είναι νερό. Σε κάθε περίπτωση όμως, ο βουλκανισμός των RTV σιλικονών σε θερμοκρασία δωματίου είναι προτιμότερος όταν αυτό είναι εφικτό καθώς επιτυγχάνονται βελτιωμένες ιδιότητες για το τελικό ελαστομερές. Η αντίδραση του βουλκανισμού συμπύκνωσης είναι ισοθερμοκρασιακή. Σχηματίζονται πηκτικά παραπροϊόντα τα οποία αφού εξατμιστούν οδηγούν σε μείωση της μάζας και κατά επέκταση το βουλκανισμένο ελαστομερές συρρικνώνεται. Τέλος αν ο βουλκανισμός δεν ολοκληρωθεί, η θερμοκρασία του συστήματος μπορεί να αυξηθεί σημαντικά [9].

### 1.3.1.2 Σιλκόνες βουλκανισμού με μηχανισμό προσθήκης

Ο βουλκανισμός προσθήκης γίνεται σε θερμοκρασία δωματίου χωρίς υγρασία. Το σύστημα που βουλκανίζεται είναι δύο συστατικών τα οποία πρέπει να παραμένουν διαχωρισμένα καθώς μετά την ανάμιξη η αντίδραση ξεκινάει άμεσα και γίνεται πολύ γρήγορα. Οι πιο συχνές αναλογίες που παρατηρούνται στο εμπόριο για τα συστήματα αυτά είναι 1:1, 9:1, 100:1. Σε αντίθεση με τον βουλκανισμό συμπύκνωσης, ο βουλκανισμός προσθήκης δεν παρουσιάζει το φαινόμενο της συρρίκνωσης καθώς δεν παράγονται παραπροϊόντα. Το γεγονός αυτό τον καθιστά δημοφιλή στη βιομηχανία όπου απαιτείται ακρίβεια στις διαστάσεις των παραγόμενων υλικών. Παράλληλα όμως παρατηρείται το φαινόμενο της απενεργοποίησης του καταλύτη λόγω της δέσμευσής του από δραστικές ομάδες το οποίο είναι δυνατόν να οδηγήσει στην αναστολή του βουλκανισμού.

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

Οι ιδιότητες του ελαστομερούς είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με την σύνθεση του πλέγματος. Για παράδειγμα οι μηχανικές ιδιότητες ανάλογα με το βαθμό της πυκνότητας του πλέγματος ελέγχονται από διαφορετικούς μηχανισμούς [7]. Συγκεκριμένα για αραιά και μετρίως πυκνά πλέγματα η μηχανική συμπεριφορά του πολυμερούς είναι σύμφωνη με τους νόμους της ελαστικότητας ελαστομερούς. Όταν όμως η πυκνότητα των διασταυρώσεων αυξάνεται σημαντικά, πλέον το υλικό συμπεριφέρεται σύμφωνα με το νόμο της ελαστικής συμπεριφοράς κατά Hooke ενώ παράλληλα μειώνεται η επιμήκυνση κατά τη θραύση.

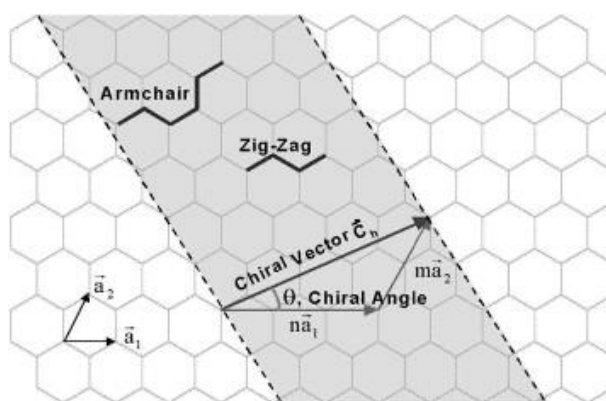
Οι φυσικές και οι θερμικές ιδιότητες του ελαστομερούς επηρεάζονται και αυτές από την πυκνότητα του πλέγματος. Με την αύξηση της πυκνότητας των συνδέσεων διασταύρωσης η ελαστικότητα και η διόγκωση του υλικού μειώνονται και η δυσκαμψία μεγαλώνει. Παράλληλα εξαιτίας του μηχανισμού με τον οποίο γίνεται η μεταφορά θερμότητα στα ελαστομερή η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης και η θερμική αγωγιμότητα αυξάνουν ελάχιστα για πυκνότερα πλέγματα [10].

## 2 Νανοσωλήνες άνθρακα

### 2.1 Δομή νανοσωλήνων άνθρακα

Για να γίνει κατανοητή η δομή των νανοσωλήνων άνθρακα, πρώτα θα πρέπει να επεξηγηθεί ο τρόπος με τον οποίο δομείται ο γραφίτης. Ο γραφίτης είναι δυνατόν να αναπαρασταθεί ως φύλλα δύο διαστάσεων αποτελούμενα από άτομα άνθρακα. Τα άτομα άνθρακα έχουν εξαγωνική διάταξη και γύρω από κάθε άτομο βρίσκονται τρία άτομα στην ελάχιστη απόσταση. Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να θεωρηθούν ως οι σωλήνες που προκύπτουν αν τα φύλλα του γραφίτη «τυλίχθούν» σε κυλίνδρους [11]. Οι ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα εξαρτώνται από την ατομική διάταξη, τη μορφολογία, τη διάμετρο και το μήκος των νανοσωλήνων.

Με στόχο την περιγραφή της ατομικής δομής των νανοσωλήνων άνθρακα χρησιμοποιείται η έννοια της χειρομορφίας, η οποία αποτυπώνει τον τρόπο με τον οποίο «τυλίγονται» τα φύλλα του γραφίτη για να σχηματίσουν τους νανοσωλήνες (Εικόνα 2.1). Η χειρομορφία έχει σημαντική επιρροή στις ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα και ιδιαίτερα στις ηλεκτρικές. Ο γραφίτης είναι ημιμεταλλικό υλικό. Αναλόγως όμως με τη χειρομορφία που παρουσιάζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα, μπορούν να είναι είτε αγωγοί είτε ημιαγωγοί. Παράλληλα υπάρχουν αναφορές ότι η χειρομορφία επηρεάζει και τις μηχανικές ιδιότητες των νανοσωλήνων [12].



**Εικόνα 2.1:** Σχηματικό διάγραμμα του τυλίγματος του φύλλου γραφίτη για το σχηματισμό νανοσωλήνα άνθρακα [12].

Ένα ακόμα ουσιώδες κομμάτι της δομής των νανοσωλήνων άνθρακα είναι η ύπαρξη ατελειών. Το είδος ατελειών που εξετάζεται εδώ είναι αυτό που προκύπτει από τη μετατροπή Stone-Wales. Κατά τη μετατροπή αυτή, δύο γειτονικά εξάγωνα της διάταξης του γραφίτη, μετατρέπονται σε ένα πεντάγωνο και ένα επτάγωνο. Η παρουσία των επταγώνων ευθύνεται για την δημιουργία κοιλοτήτων και το τελική μορφή των νανοσωλήνων στο χώρο η οποία είναι μη ευθείς κύλινδροι. Το παραπάνω φαινόμενο ελέγχει σε υψηλό βαθμό την πλαστική παραμόρφωση των νανοσωλήνων άνθρακα υπό την επίδραση τάσης.

Διάκριση των νανοσωλήνων άνθρακα γίνεται από τον αριθμό των διαφορετικών στρωμάτων γραφίτη που τους αποτελούν. Υπάρχουν οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος και οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος. Νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος σχηματίζονται από το «τύλιγμα» ενός φύλλου γραφίτη σε κύλινδρο. Οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος είναι ομόκεντροι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος με διαφορετική χειρομορφία. Οι δυνάμεις που συγκρατούν τους ομόκεντρους νανοσωλήνες είναι δυνάμεις Van Der Waals. Η παρασκευή νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος είναι πιο δύσκολη αλλά οι συγκεκριμένοι νανοσωλήνες είναι οι πιο επιθυμητοί για την μελέτη της σχέσης δομής-ιδιοτήτων των νανοσωλήνων, λόγω της απουσίας των επιπλέον αλληλεπιδράσεων που εμφανίζονται μεταξύ των ομόκεντρων νανοσωλήνων στην περίπτωση αυτών πολλαπλού τοιχώματος.

## **2.2 Μέθοδοι παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα**

### **2.2.1 Χημική εναπόθεση ατμών**

Η τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών είχε αναπτυχθεί αρκετές δεκαετίες πριν την εμφάνιση των νανοσωλήνων άνθρακα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την σύνθεση τους. Η απλότητα και το χαμηλό της κόστος την καθιστούν την πιο διαδεδομένη μέθοδο παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα [12].

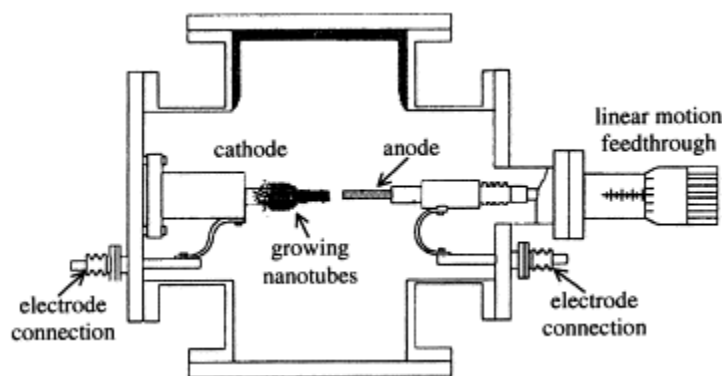
Όταν χρησιμοποιείται η μέθοδος της χημικής εναπόθεσης ατμών, απαιτείται μία αέρια μορφή άνθρακα. Συνήθως αξιοποιούνται το μεθάνιο, το αιθυλένιο, το ακετυλένιο, το μονοξείδιο του άνθρακα ή μίγματα των παραπάνω ενώσεων. Με τη χρήση πλάσματος ή ηλεκτρικών αντιστάσεων

παρουσία κάποιου μεταλλικού καταλύτη, μεταφέρεται ενέργεια στο αέριο υπό τη μορφή θερμότητας. Η αέρια ένωση αντιδρά στην επιφάνεια του καταλύτη, όπου τα μόρια της διασπώνται και λαμβάνονται άτομα άνθρακα. Τα άτομα άνθρακα που προκύπτουν, σχηματίζουν τους νανοσωλήνες άνθρακα πάνω στα σωματίδια του καταλύτη. Η χημική εναπόθεση ατμών μπορεί να εφαρμοστεί και με διαφοροποιήσεις, όπως για παράδειγμα με την βοήθεια νερού ή οξυγόνου καθώς και με τη χρήση ραδιοσυχνοτήτων.

Η χημική εναπόθεση ατμών παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα όταν επιλέγεται για τη σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα. Όπως αναφέρθηκε, είναι αρκετά οικονομική και απλή ενώ συγχρόνως είναι εφικτή η κλιμάκωση της μεθόδου με στόχο την μαζική παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα. Μπορεί να προσαρμοστεί κατάλληλα για να παράξει νανοσωλήνες άνθρακα με προσθήκη ξένων ατόμων, όπως άζωτο ή βόριο. Υπάρχει η δυνατότητα το τελικό προϊόν να έχει επιθυμητή μορφή όπως σκόνης ή φιλμ. Με τον κατάλληλο έλεγχο των παραμέτρων της διαδικασίας οι νανοσωλήνες που προκύπτουν μπορεί να είναι προσανατολισμένοι ή όχι, όπως επίσης περιπλεγμένοι, ευθείς ή σπειροειδείς. Μπορούν να παραχθούν τόσο νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος όπως επίσης και μονού τοιχώματος αλλά μειωμένης ποιότητας.

## 2.2.2 Εκκένωση τόξου

Μια εξίσου διαδεδομένη και εύχρηστη τεχνική για την σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα είναι η εκκένωση τόξου. Η πρωτότυπη εφαρμογή της ήταν για την παραγωγή φουλερενίων και ήταν η μέθοδος με την οποία παράχθηκαν οι πρώτοι νανοσωλήνες άνθρακα το 1991 από τον Iijima [11].



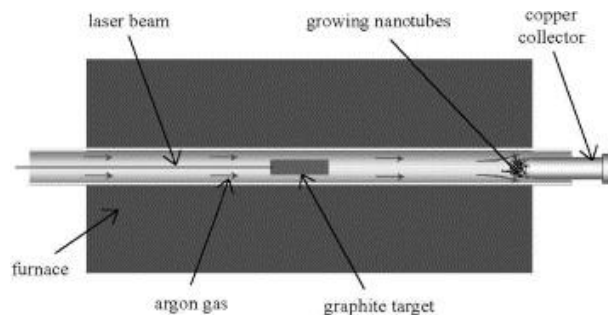
**Εικόνα 2.2:** Διάγραμμα συσκευής εκκένωσης τόξου [12].

Στην τεχνική αυτή σε ένα θάλαμο τοποθετούνται δύο ηλεκτρόδια, ένα ανόδου και ένα καθόδου (Εικόνα 2.2). Στο ηλεκτρόδιο της ανόδου τοποθετείται η ένωση που παρέχει τον άνθρακα μαζί με μεταλλικό καταλύτη, ενώ η κάθοδος είναι συνήθως από γραφίτη. Στη συνέχεια εισέρχεται αδρανές αέριο, κατά κανόνα αργό ή ήλιο στο θάλαμο σε χαμηλή πίεση και ενεργοποιείται η τροφοδοσία του ηλεκτρικού ρεύματος. Μεταξύ των ηλεκτροδίων σχηματίζεται ένα τόξο ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο παράγει πλάσμα πολύ υψηλής θερμοκρασίας. Ως αποτέλεσμα ο άνθρακας της ανόδου εξαχνώνεται και μεταφέρεται στην αέρια φάση. Τα σωματίδια του αερίου άνθρακα σχηματίζουν συσσωματώματα τα οποία εξαιτίας της διαφοράς θερμοκρασίας ψύχονται και εναποτίθενται στην κάθοδο, σχηματίζοντας νανοσωλήνες άνθρακα.

Στη μέθοδο εκκένωσης τόξου, συμμετέχουν μεγάλο πλήθος μεταβλητών οι οποίες επηρεάζουν σε διαφορετικό βαθμό η κάθε μία το τελικό προϊόν. Η βασικότερη παράμετρος είναι το τόξο του ηλεκτρικού ρεύματος, ενώ αρκετά σημαντικές είναι και η πίεση στο θάλαμο, το είδος του αδρανούς αερίου που επιλέγεται και η γεωμετρία των ηλεκτροδίων. Η θερμοκρασία, το είδος της πηγής ηλεκτρικού ρεύματος και η πηγή άνθρακα δεν είναι ακόμα γνωστό σε τι βαθμό και με ποιο τρόπο ελέγχουν την διεργασία όμως εικάζεται ότι διαδραματίζουν αξιοσημείωτο ρόλο. Με διαφοροποίηση των παραπάνω μεταβλητών, μπορούν ληφθούν νανοσωλήνες άνθρακα διαφορετικής διαμέτρου.

### **2.2.3 Αποκόλληση με λέιζερ**

Η τεχνική αυτή εφαρμόστηκε για πρώτη φορά το 1995 από τους Smalley et al. Το πρότυπο είναι παρόμοιο με αυτό της μεθόδου εκκένωσης τόξου. Η διαφορά έγκειται στη χρήση λέιζερ ως πηγή ενέργειας. Το λέιζερ ενδέχεται να είναι είτε παλμικό είτε συνεχές. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται παλμικό λέιζερ απαιτείται σημαντικά μεγαλύτερη ένταση φωτός.



**Εικόνα 2.3:** Διάγραμμα της μεθόδου αποκόλλησης με λέιζερ [12].

Κατά την ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα με την συγκεκριμένη μέθοδο, λέιζερ προσπίπτει σε γραφίτη που περιέχει καταλύτη (Εικόνα 2.3). Ο καταλύτης είναι κατά βάση κοβάλτιο ή νικέλιο. Το όλο σύστημα βρίσκεται μέσα σε φούρνο στους 1200 °C και πίεση 500 Torr. Στον φούρνο υπάρχει κάποιο αδρανές αέριο, το οποίο είναι συνήθως ήλιο ή αργό. Σχηματίζεται μία στήλη καπνού η οποία αρχικά διογκώνεται και τελικά ψύχεται. Το ψυγμένο υλικό κατακάθεται στην επιφάνεια του μεταλλικού καταλύτη δημιουργώντας νανοσωλήνες άνθρακα [11].

Οι ιδιότητες των παραγόμενων νανοσωλήνων άνθρακα είναι αλληλένδετες με τις βασικές παραμέτρους της διαδικασίας. Η ρύθμιση της έντασης, της μέγιστης δύναμης και το είδος του λέιζερ και η χημική σύσταση του γραφίτη που επιλέγεται είναι κρίσιμα σημεία της μεθόδου. Αντίστοιχα, το τελικό αποτέλεσμα εξαρτάται και από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, τη ροή και την πίεση του αδρανούς αερίου και την πίεση του φούρνου. Με την τεχνική αποκόλλησης με λέιζερ μπορούν να παραχθούν νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος υψηλής ποιότητας και καθαρότητας.

## 2.3 Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα

### 2.3.1 Μηχανικές Ιδιότητες

Από τη στιγμή που συντέθηκαν για πρώτη φορά νανοσωλήνες άνθρακα, υπήρχε η αίσθηση ότι το υλικό αυτό θα διαθέτει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες. Η πεποίθηση αυτή ήταν βασισμένη



στο γεγονός ότι ήταν ήδη γνωστές οι μηχανικές ιδιότητες του γραφίτη, ο οποίος παρουσιάζει υψηλό μέτρο Young. Καθώς οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να θεωρηθούν ως φύλλα γραφίτη που έχουν «τυλιχθεί» σε κυλίνδρους, αναμένεται να έχουν παρόμοιες μηχανικές ιδιότητες.

Η μέτρηση όμως των μηχανικών ιδιοτήτων των νανοσωλήνων άνθρακα, παρουσιάζει σοβαρά εμπόδια λόγω του πολύ μικρού μεγέθους τους. Για να ξεπεραστεί το πρόβλημα αυτό έγιναν αρχικά προσπάθειες να υπολογιστούν θεωρητικά τα ζητούμενα μεγέθη. Αρκετές διαφορετικές επιστημονικές ομάδες κατασκεύασαν μοντέλα για να το πετύχουν. Η επιλογή του μοντέλου ενδέχεται να επηρεάζει τα αποτελέσματα που προκύπτουν. Σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις όμως, λαμβάνεται ότι οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα ελέγχονται και από τη διάμετρο και την χειρομορφία. Ενδεικτικά οι Lier et al. υπολόγισαν θεωρητικά το μέτρο Young των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος κοντά στο 1 TPa για νανοσωλήνες περίπου ίδιας διαμέτρου. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σύμφωνο με τις περισσότερες θεωρητικές προσεγγίσεις [13].

Σε επόμενο στάδιο έγιναν απόπειρες να μετρηθούν και πειραματικά τα ζητούμενα μεγέθη. Εξαιτίας της δυσχέρειας να παραχθούν νανοσωλήνες μονού τοιχώματος, οι πρώτες μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος. Οι Yu et al. κατέγραψαν το μέτρο Young 0.27-0.95 TPa για μία σειρά νανοσωλήνων άνθρακα με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Βρήκαν επίσης ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα είχαν μέγιστη εφελκυστική αντοχή 11-65 GPa και παρουσίασαν τον μηχανισμό με τον οποίο αποτύγχαναν τα δοκίμια, τον οποίο ονόμασαν «sword in shear». Σύμφωνα με τον μηχανισμό αυτό, στους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος, πρώτα κατακερματίζεται και απομακρύνεται ο εξωτερικός κύλινδρος ενώ οι εσωτερικοί παραμένουν συνδεδεμένοι εξαιτίας των δυνάμεων Van der Waals.

Είναι εμφανές από τα παραπάνω ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες. Η υψηλή μηχανική αντοχή και ακαμψία εμφανίζεται κατά μήκος της διάστασης του άξονα τους, καθώς πρόκειται για ένα ανισότροπο υλικό. Στην εγκάρσια διάσταση όμως είναι συμπίεσιμοι και παραμορφώσιμοι.

### 2.3.2 Ηλεκτρικές ιδιότητες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν τόσο μεταλλικές ιδιότητες όσο και ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Η συμπεριφορά αυτή εξαρτάται από τη χειρομορφία που έχουν οι νανοσωλήνες και εξηγείται από τις διαφορές της δομής σε μοριακό επίπεδο που επηρεάζουν την δομή ηλεκτρικής ζώνης. Οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος όταν έχουν μεταλλικές ιδιότητες εμφανίζουν ομοιόμορφη κατανομή στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος και υψηλή αγωγιμότητα. Οι Dressehaous et al. μέτρησαν την αντίσταση νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος τάξης  $10^{-4}$   $\Omega$  cm. Η αντίσταση αυτή ελέγχεται από κβαντικής μηχανικής φύσης φαινόμενα και θεωρείται ανεξάρτητη του μήκους των νανοσωλήνων άνθρακα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος παρουσιάζουν πιο σύνθετη κατανομή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας η οποία δεν είναι ομοιόμορφη και οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των τοιχωμάτων [11, 14].

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον καθώς μεμονωμένοι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος μπορούν πιθανώς να χρησιμοποιηθούν ως κβαντικά καλώδια αγωγής του ηλεκτρικού ρεύματος σε νανοκλίμακα. Μια εναλλακτική περίπτωση είναι η χρήση δέσμης νανοσωλήνων άνθρακα που μπορούν να λειτουργήσουν ως τρανζίστορ.

### 2.3.3 Τροποποίηση της επιφάνειας

Οι νανοσωλήνες άνθρακα διαθέτουν υψηλή χημική σταθερότητα εξαιτίας της αρωματικής φύσης της χημικής τους δομής. Λόγω αυτού του παράγοντα, όταν οι νανοσωλήνες άνθρακα επιλέγονται ως μέσα ενίσχυσης σε σύνθετα υλικά, η αλληλεπίδραση μεταξύ αυτών και της μήτρας οφείλεται κυρίως σε δυνάμεις Van der Waals. Όμως η διεπιφανειακή αλληλεπίδραση είναι κρίσιμη στην μεταφορά των φορτίων τάσης από τη μήτρα στο έγκλεισμα και εν προκειμένω κρίνεται μη ικανοποιητική. Με στόχο τη βελτίωση αυτής της παραμέτρου, γίνεται η προσπάθεια για αύξηση της χημικής συνάφειας των νανοσωλήνων άνθρακα με τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως μήτρες μέσω της τροποποίησης τους.

Η τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα είναι ο σχηματισμός νέων χημικών δεσμών μεταξύ τμημάτων του σωλήνα και έτερων ομάδων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί στα άκρα των

νανοσωλήνων με απομάκρυνση και αντικατάστασή τους. Εναλλακτικά μπορεί να γίνει στα τοιχώματα των νανοσωλήνων. Η τροποποίηση της επιφάνειας των νανοσωλήνων άνθρακα διακρίνεται σε χημική και φυσική.

Στην πρώτη περίπτωση βασίζεται στο σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των νανοσωλήνων άνθρακα και των έτερων ομάδων. Επιλέγονται ενεργά άτομα και μόρια όπως το φθόριο, οι αμινομάδες, οι αλκυλομάδες και οι υδροξυλομάδες οι οποίες προσαρτώνται στους νανοσωλήνες με ομοιοπολικό δεσμό. Η διαδικασία αυτή είναι αναστρέψιμη. Με τη μέθοδο αυτή οι νανοσωλήνες άνθρακα αποκτούν αυξημένη επιφανειακή δραστηριότητα. Παράλληλα όμως είναι πιθανό να δημιουργηθούν ατέλειες στα τοιχώματα των νανοσωλήνων οι οποίες επηρεάζουν αρνητικά τις μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες τους. Επίσης η διαδικασία θεωρείται επιβλαβής προς το περιβάλλον λόγω της χρήσης ισχυρών οξέων.

Μία διαφορετική μέθοδος είναι η φυσική τροποποίηση. Φυσική τροποποίηση επιτυγχάνεται με την επικάλυψη των νανοσωλήνων από κάποιο πολυμερές ή κάποια επιφανειοδραστική ουσία. Η αποδοτικότητα της μεθόδου εξαρτάται κυρίως από τη ουσία που χρησιμοποιείται. Οι νανοσωλήνες άνθρακα που επεξεργάζονται με την τεχνική αυτή έχουν αυξημένη διασπορά σε διαλύματα και μειωμένη τάση να σχηματίζουν συσσωματώματα. Σχετικά με την πρόοδο στο κομμάτι της λειτουργικοποίησης γίνονται προσομοιώσεις για την σύνθεση επιφανειακά τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα που έχουν την δυνατότητα να σχηματίζουν σταυροδεσμούς. Ένα τέτοιο σύστημα ως ενισχυτικό σε νανοςύνθετα θα μπορούσε να παρέχει ακόμα πιο βελτιωμένη μεταφορά φορτίων τάσης και συνεπώς καλύτερες μηχανικές ιδιότητες.

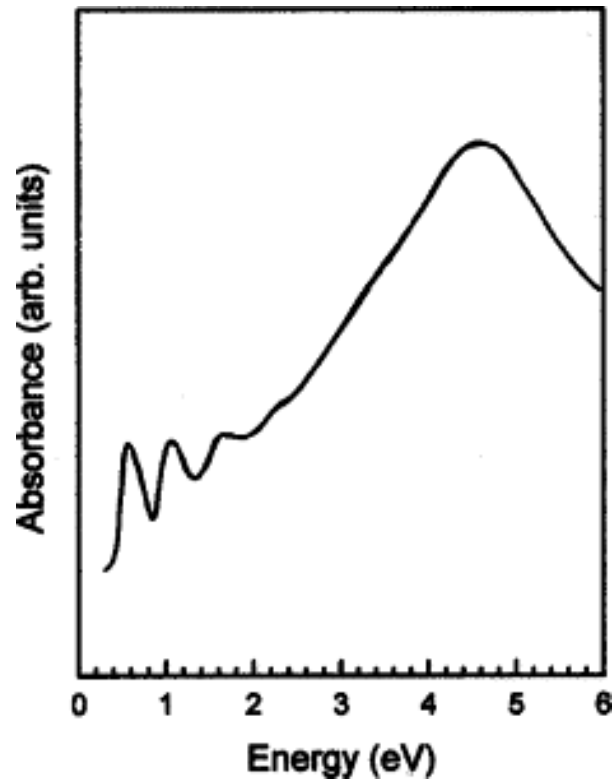
#### **2.3.4 Θερμικές ιδιότητες**

Λόγω της δομής που παρουσιάζουν, οι θερμικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα αναμένονται να είναι παρόμοιες με αυτές του γραφίτη. Πράγματι οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν θερμικές ιδιότητες που εμφανίζουν μεγαλύτερη συνάφεια με τον γραφίτη σε επίπεδο κάθετο με τον άξονα αναφοράς του όπως επίσης και με το διαμάντι, σε σύγκριση με άλλες μορφές του άνθρακα που είναι λιγότερο ταξινομημένες.

Βασισμένοι στην δομή των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος θα αναμένονταν για αυτούς χαμηλότερη θερμική αγωγιμότητα ακτινικά από ότι αξονικά. Ωστόσο και οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος όσο και οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος, εμφανίζουν ισότροπη αγωγή της θερμότητας η οποία εξαρτάται από το δίκτυο ομοιοπολικών δεσμών των ανθράκων. Για τους νανοσωλήνες άνθρακα έχει μετρηθεί η θερμική αγωγιμότητα για φύλλα προσανατολισμένων νανοσωλήνων και η εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία. Βρέθηκε ότι στα φύλλα προσανατολισμένων νανοσωλήνων άνθρακα η θερμική αγωγιμότητα είναι 200 W/mK και ο συντελεστής Seebeck, που εκφράζει το μέγεθος μιας επαγόμενης θερμοηλεκτρικής τάσης σε απόκριση σε μια διαφορά θερμοκρασίας σε ένα υλικό, ήταν ανεξάρτητος της κατεύθυνσης. Στην διερεύνηση της σχέσης μεταξύ θερμικής αγωγιμότητας και θερμοκρασίας παρατηρήθηκε ότι σε θερμοκρασία 100 K, οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν θερμική αγωγιμότητα 37,000 W/mK και σε θερμοκρασία δωματίου 6600 W/mK [11].

### **2.3.5 Οπτικές Ιδιότητες**

Μεγάλο ενδιαφέρον συγκεντρώνουν και οι οπτικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα. Σε αντίθεση με άλλες ιδιότητες, στα οπτικά χαρακτηριστικά παρουσιάζουν διαφοροποιημένη συμπεριφορά οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος από τους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος. Οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος εμφανίζουν εξάρτηση των οπτικών τους ιδιοτήτων από τη χειρομορφία [15]. Συγκεκριμένα οι μεταλλικοί και χειρόμορφοι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος επιδεικνύουν υπερπολωσιμότητα δεύτερης τάξης, όμοια με αυτή των πολυμερών. Αντίστοιχα, οι προσανατολισμένοι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος προσομοιάζουν τον γραφίτη καθώς τα οπτικά τους χαρακτηριστικά είναι ανεξάρτητα της χειρομορφίας τους.



**Εικόνα 2.4:** Οπτικό φάσμα απορρόφησης SWNTs [11].

Το οπτικό φάσμα απορρόφησης των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος έχει μετρηθεί πειραματικά. Το διάγραμμα απορρόφησης (Εικόνα 2.4) που λαμβάνεται παρουσιάζει τρεις διαφορετικές κορυφές [15]. Οι δύο πρώτες κορυφές οφείλονται σε οπτικές μεταβολές ημιαγωγικών νανοσωλήνων στο εξεταζόμενο δείγμα ενώ η τρίτη εξαρτάται από τους μεταλλικούς νανοσωλήνες του δείγματος. Η τρίτη κορυφή στο διάγραμμα απορρόφησης επηρεάζεται επίσης από την διάμετρο των νανοσωλήνων και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να ληφθεί η κατανομή της διαμέτρου τους. Επιπλέον από την αναλογία των κορυφών λαμβάνεται η πληροφορία για την αναλογία αγώγιμων και ημιαγωγικών νανοσωλήνων στο δείγμα.

## **2.4 Εφαρμογές**

### **2.4.1 Βιοαισθητήρες**

Ένα από τα πιο ενδιαφέροντα πεδία εφαρμογών αποτελεί η κατασκευή βιοαισθητήρων από νανοσωλήνες άνθρακα [16]. Καθώς διαθέτουν εξαιρετικές ηλεκτροχημικές ιδιότητες και βρίσκονται στη νανοκλίμακα, οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να οδηγήσουν σε πρωτοποριακές εφαρμογές στον συγκεκριμένο τομέα. Τα ηλεκτρόδια από νανοσωλήνες άνθρακα είναι ανώτερα από αυτά των συμβατικών υλικών και παράλληλα λόγω του υψηλού λόγου διαστάσεων που έχουν, δύνανται να προσκολλώνται σε μακρομόρια όπως οι πρωτεΐνες.

Με την κατασκευή βιοαισθητήρων από νανοσωλήνες άνθρακα, είναι εφικτό να προσδιοριστούν πλήθος ενώσεων όπως αλκοόλες, γλυκόζη και οργανοφωσφορικά σωματίδια ακόμα και σε χαμηλά δυναμικά, μειώνοντας κατά αυτόν τον τρόπο πιθανές παρεμποδίσεις. Ταυτόχρονα, βιοαισθητήρες από νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος παρουσιάζουν μεγάλες μεταβολές στις οπτικές τους ιδιότητες και στην ηλεκτρική εμπέδηση. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι βιοαισθητήρες από νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν εξαιρετικά χαμηλά όρια ανίχνευσης και αρκετά υψηλή επιλεκτικότητα. Απαιτείται όμως η τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα ώστε να αυξηθεί η επιφανειακή τους δραστηριότητα.

### **2.4.2 Αισθητήρες αερίων**

Στο πεδίο των αισθητήρων, εκτός από την κατασκευή βιοαισθητήρων οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι από τα πιο ενδιαφέροντα υλικά και για την παραγωγή αισθητήρων αερίων [17]. Τα χαρακτηριστικά τους που τους καθιστούν αρκετά υποσχόμενους για ανάλογες εφαρμογές είναι οι εξαιρετικές ηλεκτρικές τους ιδιότητες και ο υψηλός λόγος επιφάνειας προς όγκο. Είναι δυνατή η παραγωγή αισθητήρων από νανοσωλήνες άνθρακα που να ανιχνεύουν αέρια όπως το διοξείδιο και το μονοξείδιου του άνθρακα, το διοξείδιο του αζώτου, την αμμωνία, το υδρογόνο, το βενζόλιο, το τολουόλιο και άλλα. Σημαντική και εδώ είναι η τροποποίηση των νανοσωλήνων άνθρακα με στόχο την αύξηση της ευαισθησίας των αισθητήρων.

### 2.4.3 Καθαρισμός νερού

Μία ακόμα πολλά υποσχόμενη εφαρμογή των νανοσωλήνων άνθρακα είναι η χρήση τους για τον καθαρισμό νερού. Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρέχουν τη δυνατότητα κατασκευής μεμβρανών για τον καθαρισμό του νερού με πολύ υψηλό πορώδες. Ταυτόχρονα, είναι υδρόφοβοι και διαθέτουν υψηλό λόγο επιφάνειας προς όγκο, χαρακτηριστικά τα οποία είναι σημαντικά για τις αντίστοιχες εφαρμογές [18].

Πιο συγκεκριμένα, οι μεμβράνες από νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν αυξημένη αποδοτικότητα έως και τρεις φορές μεγαλύτερη σε σύγκριση με μεμβράνες που έχουν ως πρώτες ύλες συμβατικά υλικά όπως τα πολυμερή. Αυτό οφείλεται στη δυνατότητα των νανοσωλήνων να σχηματίζουν ηλεκτροχημικά και μηχανικά ανθεκτικά δίκτυα από «κουβάρια» στα οποία δύναται το πορώδες να μεταβληθεί κατ' επιλογή. Εναλλακτικά, είναι δυνατή η κατασκευή μεμβρανών από νανοσωλήνες άνθρακα όπου το νερό διέρχεται μέσα από το εσωτερικό του νανοσωλήνα μέσω αντίστροφης ώσμωσης. Το νερό που διέρχεται από τις παραπάνω μεμβράνες καθαρίζεται από βακτήρια και ιούς ενώ επίσης οι νανοσωλήνες άνθρακα εξουδετερώνουν και τα ιόντα που υπάρχουν εντός του. Μεμβράνες καθαρισμού νερού από νανοσωλήνες άνθρακα ήδη διατίθενται στην αγορά, τίθεται όμως το σοβαρό ζήτημα της τοξικότητας σε βάθος χρόνου το οποίο απαιτεί περαιτέρω έρευνα.

### 2.4.4 Μπαταρίες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα βρίσκουν εφαρμογή και στον τομέα της αποθήκευσης ενέργειας [11, 18]. Διάφορες μορφές άνθρακα όπως γραφίτης και αιθάλη προστίθενται σε μπαταρίες λιθίου καθώς συμβάλουν στον σχηματισμό δικτύου ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Σε σύγκριση με αυτά τα υλικά οι νανοσωλήνες άνθρακα, απαιτούν την προσθήκη μικρότερης ποσότητας καθώς μπορούν να επιτύχουν το κατώφλι ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε μικρότερες συγκεντρώσεις. Προσφέρουν συγχρόνως τη δυνατότητα κατασκευής ηλεκτροδίων χωρίς την απαίτηση στήριξης. Σήμερα υπάρχουν διαθέσιμες μπαταρίες λιθίου που εμπεριέχουν νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος, κατάλληλες για υπολογιστές και κινητά τηλέφωνα. Η ποσότητα των νανοσωλήνων που χρησιμοποιείται είναι της τάξης του 1 wt% και συμβάλει στην αύξηση της αντίστροφης χωρητικότητας των ηλεκτροδίων και στην απόδοση της μπαταρίας.

### **3 Σύνθετα νανοσωλήνων άνθρακα/πολυσιλοξάνης**

#### **3.1 Μέθοδοι παρασκευής συνθέτων νανοσωλήνων άνθρακα/πολυσιλοξάνης**

##### **3.1.1 Μηχανική Ανάδευση**

Η μέθοδος μηχανικής ανάδευσης είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος παρασκευής συμβατικών συνθέτων ελαστομερικής μήτρας. Η δημοφιλία της οφείλεται στην απλότητα και στο χαμηλό κόστος. Στο πλαίσιο όμως της κατασκευής νανοσυνθέτων η επιλογή αυτής της μεθόδου παρουσιάζει σοβαρά μειονεκτήματα. Λόγω της φύσης των νανοσωματιδίων, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα, δημιουργούνται συσσωματώματα τα οποία δεν είναι εύκολο να διασπαστούν με απλή μηχανική ανάδευση. Ως αποτέλεσμα το τελικό σύνθετο εμφανίζει ανομοιομορφία στην κατανομή του εγκλείσματος και υψηλό κατώφλι αγωγιμότητας. Στην περίπτωση δε που η μηχανική ανάμειξη γίνεται χειρωνακτικά, η τεχνική είναι και αρκετά χρονοβόρα [20].

Παρόλα αυτά η κατανομή των νανοσωλήνων στο τελικό σύνθετο εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους, όπως είναι η ταχύτητα και ο χρόνος ανάμειξης. Επηρεάζοντας αυτές τις παραμέτρους είναι πιθανό να προκύψουν σημαντικά βελτιωμένα αποτελέσματα. Σε μία αντίστοιχη προσπάθεια οι Liu et al. επέλεξαν να κατασκευάσουν σύνθετα νανοσωλήνων άνθρακα με μήτρα από φθοριούχο πολυβινυλιδένιο με τη μέθοδο της μηχανικής ανάδευσης. Οι ερευνητές χρησιμοποίησαν υψηλή ταχύτητα ανάδευσης ώστε να διασπάσουν τα συσσωματώματα των νανοσωλήνων άνθρακα και να επιτύχουν ομογενή κατανομή. Τα τελικά σύνθετα παρουσίασαν κατώφλι αγωγιμότητας 0.078 wt το οποίο είναι εξαιρετικά χαμηλό [20]. Οι ερευνητές θεωρούν ότι η τεχνική αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για την παραγωγή συνθέτων νανοσωλήνων άνθρακα με διαφορετική πολυμερική μήτρα.

##### **3.1.2 Ανάμιξη με χρήση διαλύτη**

Κατά την παραγωγή συνθέτων μήτρας ελαστομερούς με νανοσωλήνες άνθρακα, η επαρκής ανάμιξη των νανοσωλήνων στη μήτρα αποτελεί σπουδαία πρόκληση λόγω της μεγάλης τάσης που εμφανίζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα να σχηματίζουν συσσωματώματα. Με τη συνδυαστική



χρήση διαλύτη και υπερήχων μπορούν να επιτευχθούν ικανοποιητικά αποτελέσματα διασποράς. Οι νανοσωλήνες άνθρακα αναμιγνύονται με κατάλληλο διαλύτη και στο μίγμα εφαρμόζονται υπερήχοι. Με τους υπερήχους επιτυγχάνεται η διάσπαση των συσσωματωμάτων που δημιουργούν οι νανοσωλήνες με αποτέλεσμα την καλύτερη κατανομή τους στο τελικό νανოსύνθετο. Μετά από επαρκή χρόνο εφαρμογής των υπερήχων προστίθεται στο μίγμα το πολυμερές και ακολουθεί ξανά εφαρμογή υπερήχων. Κατόπιν το μίγμα υποβάλλεται σε μηχανική ανάδευση μέχρι να απομακρυνθεί το μεγαλύτερο μέρος του διαλύτη οποίος είναι κατά κανόνα πτητικός. Εναλλακτικά τοποθετείται σε φούρνο κενού για ταχύτερη απομάκρυνση του διαλύτη.

Οι διαλύτες που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι το τετραϋδροφουράνιο [21] και το τολουόλιο [22] ενώ έχει χρησιμοποιηθεί και μεθανόλη [23], ακετόνη [23], NMP [23] και χλωροφόρμιο [23, 24]. Καθώς κάποιοι από τους διαλύτες αυτούς είναι τοξικοί και απαιτείται προσοχή κατά τη χρήση τους. Ο χρόνος εφαρμογής των υπερήχων αποτελεί βασική παράμετρο της διαδικασίας και επηρεάζει τις ιδιότητες του νανοσυνθέτου. Μεγάλη έκθεση των νανοσωλήνων σε υπερήχους ενδέχεται να τους καταπονήσει και να επηρεάσει την δομή τους, ενώ μικρής διάρκειας εφαρμογή των υπερήχων δεν είναι επαρκής για να επιτευχθεί ικανοποιητική διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα στην πολυμερική μήτρα. Οι Tamore et al. αναφέρουν ότι εφάρμοσαν υπερήχους για 30 λεπτά στο μίγμα [25] ενώ οι Kim et al. ακολούθησαν διαφορετική προσέγγιση ασκώντας υπερήχους για 10 λεπτά [26]. Προσοχή επίσης απαιτεί η θερμοκρασία, η οποία μπορεί να αυξηθεί σημαντικά ειδικά όταν στο μίγμα διαλύτη-νανοσωλήνων άνθρακα έχει προστεθεί και το πολυμερές.

Παρόλα τα σημεία που χρίζουν προσοχής, η τεχνική της ανάμιξης με διαλύτη αποτελεί μία διαδεδομένη τεχνική για την παραγωγή συνθέτων με νανοσωλήνες άνθρακα. Είναι εύκολη στην υλοποίηση της και η διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα που επιτυγχάνεται είναι πολύ καλή, ενώ παράλληλα επιλύει το πρόβλημα της συσσωμάτωσης των νανοσωλήνων.

### **3.1.3 Ανάμιξη με κυλινδρόμυλο**

Η τεχνική της ανάμιξης με κυλινδρόμυλο προϋποθέτει τη δημιουργία μίας πάστας αναμιγνύοντας το πολυμερές με τους νανοσωλήνες άνθρακα. Η πάστα αυτή διέρχεται από τους κυλινδρόμυλους ώστε οι νανοσωλήνες άνθρακα να αφομοιωθούν από την μήτρα πολυσιλοξάνης

και να γίνει διάσπαση στα συσσωματώματα που δημιουργούνται. Οι κυλινδρόμυλοι κινούνται αντίθετα και με διαφορετικές ταχύτητες και σταδιακά, η απόσταση μεταξύ των μύλων μειώνεται. Ο αριθμός των κυλινδρόμυλων που χρησιμοποιούνται είναι συνήθως δύο ή τρεις. Με τη χρήση της τεχνικής αυτής είναι πιθανό να υπάρξει προσανατολισμός των νανοσωλήνων άνθρακα στο σύνθετο, η οποία επιδρά στις ιδιότητες του. Εφόσον ο προσανατολισμός των νανοσωλήνων άνθρακα στο σύνθετο δεν είναι επιθυμητή, μπορεί να πραγματοποιηθεί περεταίρω μηχανική ανάμιξη για να αποφευχθεί [27].

Με τη χρήση κυλινδρόμυλου για την ανάμιξη, αποφεύγεται η χρήση διαλυτών κατά την ενσωμάτωση των νανοσωλήνων άνθρακα στο πολυμερές. Οι διαλύτες είναι πιθανό να υποβαθμίσουν τις ιδιότητες των νανοσωλήνων και κατά επέκταση την σύνδεση μεταξύ των νανοσωλήνων και του πολυμερούς. Η μέθοδος αυτή επιτυγχάνει καλό διαχωρισμό και διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα στην ελαστομερική μήτρα. Επίσης η ανάμιξη με κυλινδρόμυλο πλεονεκτεί σε σύγκριση με άλλες μεθόδους όταν στόχος είναι η κατασκευή συνθέτων με πολύ καλές ηλεκτρικές ιδιότητες [27]. Ενδεικτικά οι Theilmann et al. ανέφεραν ότι σε νανοςύνθετα που κατασκευάστηκαν με χρήση κυλινδρόμυλων παρατηρήθηκε χαμηλό κατώφλι ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Επίσης η ομάδα των Omelan et al. χρησιμοποιώντας αυτή την τεχνική, κατάφερε να επιτύχει αυξημένη αγωγιμότητα στο σύνθετο και πολύ καλή διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα [28].

Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι σύμφωνα με τους Theilmann et al., ο χρόνος παραμονής του μίγματος πολυμερούς και νανοσωλήνων άνθρακα στους κυλινδρόμυλους, επηρεάζει τις τελικές ιδιότητες του συνθέτου [27]. Συγκεκριμένα, μικρός χρόνος ανάμιξης οδηγεί στην παραγωγή νανοςυνθέτων με χαμηλή διασπορά των νανοσωλήνων και συνεπώς μικρή αγωγιμότητα. Αντιθέτως, όταν το μίγμα πολυμερούς και νανοσωλήνων άνθρακα αναμιχθεί για μεγάλους χρόνους τότε υπάρχει καλή διασπορά των νανοσωλήνων όμως και υψηλή καταπόνηση των νανοσωλήνων και του πολυμερούς.

### **3.1.4 Υγροθερμική μέθοδος**

Η υγροθερμική μέθοδος παραγωγής νανοςυνθέτων απαιτεί τη χρήση κατάλληλου πλέγματος από χαλκό, το οποίο τοποθετείται μαζί με νανοσωλήνες άνθρακα σε διάλυμα με νερό. Το μίγμα

εισάγεται σε φούρνο μέχρι να απομακρυνθεί το νερό και να μείνουν μόνο οι νανοσωλήνες πάνω στο χάλκινο πλέγμα. Κατόπιν προστίθεται το πολυμερές. Για την απομάκρυνση του χαλκού από το σύστημα, το υλικό αφήνεται σε διάλυμα υδροχλωρίου με χλωριούχο σίδηρο μέχρι να οξειδωθεί ο χαλκός. Μετά από επαρκή χρόνο, μπορεί να ληφθεί το τελικό σύνθετο, το οποίο αποτελείται μόνο από νανοσωλήνες άνθρακα και πολυμερές [29].

Η υγροθερμική μέθοδος είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή εύκαμπτων αισθητήρων από νανοσωλήνες άνθρακα. Σε αυτή την περίπτωση, κατά την παραγωγή του το σύνθετο πρέπει να χωριστεί σε δύο διακριτές περιοχές. Η μία περιοχή λειτουργεί ως μονωτής για να προστατεύει τον αισθητήρα από εξωτερικές παρεμβολές ενώ η άλλη περιοχή χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο οπότε δεν καλύπτεται από πολυμερές.

## **3.2 Ιδιότητες συνθέτων νανοσωλήνων άνθρακα/πολυσιλοξάνης**

### **3.2.1 Μηχανικές ιδιότητες**

Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και μεγάλο μέτρο ελαστικότητας. Είναι κατάλληλοι συνεπώς για την ενίσχυση πολυμερών με σκοπό να κατασκευασθούν νανοςύνθετα με υψηλή μηχανική αντοχή και μεγάλο μέτρο ελαστικότητας. Για να προβλεφθούν οι τελικές ιδιότητες του συνθέτου μπορεί να χρησιμοποιηθούν μοντέλα που χρησιμοποιούνται και στα σύνθετα με μακροσκοπική ενίσχυση καθώς προκύπτουν αποτελέσματα που είναι αρκετά κοντά στα πραγματικά.

Η συγκέντρωση των νανοσωλήνων άνθρακα είναι άμεσα συνδεδεμένη με τις μηχανικές ιδιότητες του συνθέτου. Υψηλότερες συγκεντρώσεις οδηγούν σε σύνθετα με καλύτερες ιδιότητες. Υφίσταται όμως ένα όριο συγκέντρωσης, στο οποίο επιτυγχάνονται οι βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες και όταν αυτό ξεπεραστεί, αρχίζουν να μειώνονται. Μάλιστα υπάρχουν αναφορές ότι οι μηχανικές ιδιότητες όταν ξεπεραστεί αυτό το όριο μπορούν σε κάποιες περιπτώσεις να είναι χειρότερες και από αυτές της πολυμερικής μήτρας. Πιθανώς αυτό να οφείλεται σε κακή διασπορά των νανοσωλήνων στην μήτρα και σε παρεμπόδιση της αντίδρασης του πολυμερισμού λόγω της υψηλής συγκέντρωσης νανοσωλήνων άνθρακα [30]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης

των Panda et al. οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης ενισχύονται σημαντικά μέχρι συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα 4%. Συγκεκριμένα παρουσιάζονται βελτιώσεις στην αντοχή σε εφελκυσμό, στο μέτρο ελαστικότητας και στην σκληρότητα και ταυτόχρονα παρατηρείται μείωση της επιμήκυνσης στη θραύση εξαιτίας της αυξημένης ακαμψίας. Όταν όμως προστίθεται μεγαλύτερη συγκέντρωση νανοσωλήνων, τα δοκίμια παρουσιάζουν χειρότερα αποτελέσματα στις παραπάνω ιδιότητες. Η εξήγηση που δίνεται για την συμπεριφορά αυτή είναι ότι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα είναι δυσχερέστερο να διασπαρθούν ικανοποιητικά και σχηματίζουν συσσωματώματα ενώ παράλληλα αυξάνονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωλήνων άνθρακα και μειώνονται αυτές μεταξύ των νανοσωλήνων και τους πολυμερούς.

Οι μηχανικές ιδιότητες του νανοσυνθέτου εξαρτώνται από ένα πλήθος παραγόντων. Βασικότερος όλων είναι η διασπορά των νανοσωλήνων στο πολυμερές. Η επαρκής διασπορά εξασφαλίζει την ύπαρξη μεγάλης επιφάνειας επαφής για σύνδεση μεταξύ νανοσωλήνων και πολυμερούς και την διάσπαση των συσσωματωμάτων που σχηματίζουν οι νανοσωλήνες και τα οποία επιδρούν αρνητικά στις μηχανικές ιδιότητες. Η τεχνική παραγωγής του συνθέτου είναι για τον ίδιο λόγο σημαντική καθώς επηρεάζει τη διασπορά. Σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα και τα χαρακτηριστικά τους. Για παράδειγμα η διάμετρος έχει αντίκτυπο στις τελικές μηχανικές ιδιότητες. Οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (MWCNTs) διαθέτουν μεγαλύτερη διάμετρο από τους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNTs). Συνεπώς έχουν μικρότερη επιφάνεια, άρα παράγουν νανοςύνθετα με υποδεέστερες μηχανικές ιδιότητες, όμως δεν έχουν μεγάλη τάση για να σχηματίζουν συσσωματώματα ενώ το αντίστροφο ισχύει για τους νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος. Αντίστοιχα για το μήκος των νανοσωλήνων άνθρακα, το οποίο είναι και αυτός σημαντικός παράγοντας, υπάρχει κρίσιμο μήκος κάτω από το οποίο δεν υφίσταται συνεισφορά στις μηχανικές ιδιότητες στο σύνθετο. Σαφώς, τίθεται ξανά το πρόβλημα της συσσωμάτωσης για τους σωλήνες πολύ μεγάλου μήκους εξαιτίας της μεγάλης τους επιφάνειας.

Στην διαμόρφωση των τελικών ιδιοτήτων συμμετέχουν οι αλληλεπιδράσεις στην διεπιφάνεια μεταξύ πολυμερούς και νανοσωλήνων, καθώς επηρεάζουν την μεταφορά του μηχανικού φορτίου από την μήτρα πολυσιλοξάνης στους νανοσωλήνες. Οι αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται για τους κοινούς νανοσωλήνες άνθρακα είναι ασθενείς δυνάμεις Van Der Waals, γίνονται όμως

προσπάθειες για την παραγωγή νανοσωλήνων με αυξημένη επιφανειακή λειτουργικότητα με σκοπό τη βελτίωση της χημικής συνάφειας μήτρας με έγκλεισμα [31]. Οι Shang et al. παρουσίασαν τα ευρήματα μίας τέτοιας μελέτης όπου οι νανοσωλήνες άνθρακα είχαν υποστεί επεξεργαστεί με άλας χιτοζάνης. Κατά αυτόν τον τρόπο μειώνονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωλήνων άνθρακα οι οποίες οφείλονται σε δυνάμεις Van der Waals και δημιουργούνται ισχυροί δεσμοί υδρογόνου ανάμεσα στους νανοσωλήνες άνθρακα και τη μήτρα σιλικόνης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα μετά από την παραπάνω επεξεργασία διασπείρονται στο πολυμερές επιτυχώς σε συγκεντρώσεις 6-11%. Τα δοκίμια με συγκέντρωση νανοσωλήνων άνθρακα 4-8% είχαν αυξημένη αντοχή στον εφελκυσμό, υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας και μεγαλύτερη επιμήκυνση στη θραύση. Τα σύνθετα με συγκέντρωση 11% είχαν επίσης βελτιωμένη αντοχή στον εφελκυσμό και μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας όμως παρουσίαζαν μικρότερη επιμήκυνση στη θραύση σε σύγκριση με τα άλλα νανοσύνθετα. Είναι συνεπώς πιο ψαθυρά αλλά σκληρότερα. Αξιοσημείωτο είναι το ποσοστό επιμήκυνσης που επιτεύχθηκε. Τα σύνθετα με συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα 6-11% εμφάνισαν επιμήκυνση κατά τη θραύση τουλάχιστον 200% του αρχικού μήκους, με αποκορύφωμα τα δοκίμια με συγκέντρωση 8% τα οποία επιμηκύνθηκαν κατά 440% πριν σπάσουν.

Οι νανοσωλήνες έχουν επίσης τη δυνατότητα προσανατολισμού μέσα στην μήτρα με στόχο την ενίσχυση του συνθέτου κατά τη φορά που έχουν προσανατολιστεί οι νανοσωλήνες. Διάφορες τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί για αυτό το σκοπό, όπως η άσκηση μηχανικής τάσης, εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου και εφαρμογή μαγνητικού πεδίου [31]. Πρέπει βέβαια να σημειωθεί ότι ο προσανατολισμός των νανοσωλήνων δεν είναι πάντα επιθυμητός καθώς οι μηχανικές ιδιότητες του συνθέτου είναι κατώτερες στις υπόλοιπες κατευθύνσεις που δεν υπάρχει.

Συγκεκριμένα οι Wu et al. έδειξαν ότι για νανοσύνθετο με μήτρα ελαστομερούς πολυδιμεθυλοσιλοξάνης και ενισχυτικό μέσο νανοσωλήνες άνθρακα, το μέτρο ελαστικότητας αυξήθηκε εμφανώς για συγκέντρωση νανοσωλήνων άνθρακα 2.0 % [32]. Σε σύγκριση με άλλα μέσα ενίσχυσης όπως είναι το γραφένιο, τα νανοσύνθετα νανοσωλήνων άνθρακα με πολυμερική μήτρα παρουσιάζουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες όταν υπάρχει προσανατολισμός του μέσου ενίσχυσης. Υπάρχουν όμως δυσκολίες να επιτευχθεί προσανατολισμός των νανοσωλήνων άνθρακα και στην περίπτωση που αυτή δεν υφίσταται, τα σύνθετα του γραφενίου υπερτερούν. Αντίστοιχα, τα σύνθετα με μήτρα σιλικόνης και έγκλεισμα νανοσωλήνες άνθρακα έχουν ανώτερες

μηχανικές ιδιότητες από αυτά που έχουν ως έγκλεισμα αιθάλη. Η βελτίωση αυτή αποδίδεται στην ανισομετρία των διαστάσεων τους που τους επιτρέπει να σχηματίζουν δίκτυα μεταφοράς των μηχανικών φορτίων σε μικρότερες συγκεντρώσεις.

Διαφοροποίηση στις τελικές μηχανικές ιδιότητες του συνθέτου παρατηρείται και ανάλογα με τον τύπο της σιλικόνης που επιλέγεται. Ανάμεσα σε δύο σιλικόνες, μία υψηλού και μία χαμηλού ιξώδους, η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων είναι αυξημένη όταν χρησιμοποιείται στο νανοσύνθετο σιλικόνη ψηλού ιξώδους. Τα σύνθετα εμφανίζουν αυξημένο μέτρο ελαστικότητας, αντοχή στην θλίψη και στον εφελκυσμό και μεγαλύτερη ακαμψία. Η διαφορές αυτές οφείλονται στην μεγαλύτερη συνάφεια στην διεπιφάνεια της μήτρας και του εγκλείσματος καθώς και στην αυξημένη σκληρότητα της υψηλού ιξώδους σιλικόνης.

### **3.2.2 Ηλεκτρικές Ιδιότητες**

Στα σύνθετα νανοσωλήνων άνθρακα - πολυδιμεθυλοσιλοξάνης, η μήτρα πολυδιμεθυλοσιλοξάνης είναι μονωτής και το ενισχυτικό μέσο αγωγίμο. Για την περιγραφή των ηλεκτρικών ιδιοτήτων τέτοιων υλικών, χρησιμοποιείται η θεωρία για το κατώφλι ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή θεωρείται ότι υπάρχει μια οριακή συγκέντρωση εγκλείσματος στην οποία σχηματίζεται ένα αγωγίμο δίκτυο εντός της μήτρας από τους νανοσωλήνες άνθρακα με αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας του νανοσυνθέτου αρκετές τάξεις μεγέθους. Όταν η συγκέντρωση των νανοσωλήνων άνθρακα είναι κάτω από αυτό το όριο, οι ηλεκτρικές ιδιότητες του συνθέτου ελέγχονται κυρίως από το πολυμερές. Καθώς αυξάνεται η παρουσία των νανοσωλήνων, αυξάνεται και η ηλεκτρική αγωγιμότητα του συνθέτου. Αν η συγκέντρωση των νανοσωλήνων άνθρακα ξεπεράσει κατά πολύ το κατώφλι ηλεκτρικής αγωγιμότητας παρατηρείται ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα παύει να αυξάνεται και σταθεροποιείται.

Από τις πειραματικές μελέτες που έχουν γίνει πάνω σε σύνθετα πολυσιλοξάνης νανοσωλήνων άνθρακα είναι σαφές ότι με αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωλήνων παρατηρείται αύξηση της αγωγιμότητας του συνθέτου. Οι μελέτες των ηλεκτρικών ιδιοτήτων δε σταματούν εδώ όμως. Έχει διερευνηθεί ο τρόπος που μεταβάλλεται η σύνθετη ηλεκτρική αντίσταση. Το πραγματικό μέρος της σύνθετης αντίστασης παρουσιάζει μία διαρκή μείωση με αύξηση της συχνότητας και

είναι ανεξάρτητο στο μεγαλύτερο μέρος του από τις συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα. Σε χαμηλές όμως συχνότητες παρατηρείται μείωση του πραγματικού μέρους με αύξηση της συγκέντρωσης το οποίο υποδηλώνει πιθανή αύξηση της αγωγιμότητας. Ενώ για το φάσμα του φανταστικού μέρους της σύνθετης αντίστασης υπάρχει ταυτόχρονη μείωση του ύψους και μετατόπιση προς μεγαλύτερες συχνότητες της παρατηρούμενης κορυφής, για αυξανόμενες συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνει την βελτίωση της χωρητικότητας και την μείωση της ηλεκτρικής αντίστασης,

Υπάρχει μία σειρά από συντελεστές που επηρεάζουν το κατώφλι ηλεκτρικής αγωγιμότητας και κατά επέκταση τις ηλεκτρικές ιδιότητες του νανοσυνθέτου. Τη δημιουργία του αγωγίμου δικτύου στο σύνθετο, ελέγχει κυρίως η διασπορά των νανοσωλήνων. Η επαρκής κατανομή τους στη μήτρα, εξασφαλίζει ότι θα επιτευχθεί το όριο αγωγιμότητας σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Συνεπώς είναι σημαντική και η τεχνική που θα επιλεγεί για την παραγωγή του νανοσυνθέτου και ο τρόπος ανάμιξης των νανοσωλήνων άνθρακα με το πολυμερές. Όπως είναι επίσης φυσικό η παρουσία συσσωματωμάτων και «κόμπων» στους νανοσωλήνες άνθρακα, οδηγεί σε υποδεέστερες ηλεκτρικές ιδιότητες. Η επιλογή νανοσωλήνων μονού τοιχώματος (SWCNTs) ή πολλαπλού τοιχώματος (MWCNTs) είναι δυνατό να επηρεάσει τις ηλεκτρικές ιδιότητες του συνθέτου διότι διαθέτουν διαφορετικά μεγέθη επιφάνειας [30]. Οι Saji et al. κατασκεύασαν νανοςύνθετα από μήτρα σιλικόνης με ενίσχυση από νανοσωλήνες άνθρακα τα οποία παρουσίασαν κατώφλι ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα 4 phr. Υπάρχουν όμως και αναφορές για ακόμα χαμηλότερα όρια συγκέντρωσης όπως από τους Theilmann et al. οι οποίοι αναφέρουν ότι τα νανοςύνθετα που παρήγαγαν εμφάνισαν κατώφλι ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα 0.06 phr [27].

Καθοριστική είναι επίσης η αύξηση της τροποποίησης της επιφάνειας των νανοσωλήνων. Με την διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται η αύξηση της επιφανειακής συνάφειας των νανοσωλήνων άνθρακα με την ελαστομερική μήτρα [30]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της διασποράς των νανοσωλήνων και την επίτευξη κατωφλιού ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Απαιτείται προσοχή όμως καθώς αύξηση της λειτουργικότητας των νανοσωλήνων σε πολύ υψηλά επίπεδα είναι πιθανό να αλλοιώσει τις ηλεκτρικές ιδιότητες τους. Έχει ήδη μελετηθεί η επιρροή διαφορετικών μεθόδων τροποποίησης των νανοσωλήνων άνθρακα στην αγωγιμότητα των νανοσυνθέτων. Σύνθετα που είχαν νανοσωλήνες άνθρακα επεξεργασμένους με διφαινιλοκαρβινόλη και σύνθετα που είχαν σιλανιομένους νανοσωλήνες

άνθρακα, παρουσίασαν βελτιωμένη διασπορά αλλά μειωμένη ηλεκτρική αγωγιμότητα η οποία οφείλεται στο μη-αγώγιμο στρώμα που περιβάλλει τους επεξεργασμένους νανοσωλήνες. Αντίστοιχα, όταν νανοσωλήνες άνθρακα επεξεργάστηκαν με αλάτι χιτοζάνης, τα νανوسύνθετα εμφάνισαν κατώφλι αγωγιμότητας σε συγκεντρώσεις 4%, ενώ για συγκεντρώσεις 8-11% δεν παρατηρήθηκε μεταβολή στην αγωγιμότητα. Ενδιαφέρον είναι επίσης ότι τα παραπάνω δοκίμια υπέστησαν επανειλημμένη εφαρμογή εφελκυστικής τάσης και επαναφορά στο αρχικό τους μήκος χωρίς να παρουσιάσουν μείωση της αγωγιμότητάς τους. Το γεγονός αυτό τα καθιστά πολλά υποσχόμενα για εφαρμογές σε αισθητήρες.

Σε σύγκριση με τα συμβατικά μέσα ενίσχυσης, οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν κατώφλι ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Αυτή η ιδιότητα είναι εξαιρετικής σημασίας διότι οι υψηλές συγκεντρώσεις που απαιτούνται για την βελτίωση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων στα σύνθετα με συμβατικά μέσα ενίσχυσης τελικά επιδεινώνουν τις υπόλοιπες ιδιότητες του συνθέτου. Σε σύγκριση με πολυμερικά νανوسύνθετα αιθάλης, τα πολυμερικά σύνθετα νανοσωλήνων άνθρακα εμφανίζουν χαμηλότερη ηλεκτρική αντίσταση όταν χρησιμοποιούνται ίσες συγκεντρώσεις εγκλείσματος. Η διαφοροποίηση αποδίδεται στην αποδοτική διασύνδεση των νανοσωλήνων και τον μεγάλο αριθμό επαφών. Όμοια αποτελέσματα προέκυψαν μεταξύ των νανοσωλήνων άνθρακα και της αιθάλης και για σύνθετα με νανοσωλήνες άνθρακα οι οποίοι επεξεργάστηκαν με αλάτι χιτοζάνης.

Όπως στις μηχανικές ιδιότητες έτσι και στις ηλεκτρικές, η επιλογή του είδους της σιλικόνης μπορεί να επηρεάσει τις τελικές ιδιότητες του συνθέτου. Προκύπτει ότι νανوسύνθετα με μήτρα σιλικόνης χαμηλού ιξώδους, παρουσιάζουν αυξημένη μετατόπιση σε σύγκριση με νανوسύνθετα με μήτρα σιλικόνης υψηλού ιξώδους. Σε κάθε περίπτωση παρατηρείται ότι αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωλήνων άνθρακα οδηγεί σε μεγαλύτερο εκτοπισμό. Η ιδιότητα αυτή μπορεί να καταστεί εξαιρετικά χρήσιμη σε εφαρμογές που σχετίζονται με ενεργοποιητές.

### **3.2.3 Θερμικές Ιδιότητες**

Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν υψηλή θερμική σταθερότητα και εξαιρετική θερμική αγωγιμότητα. Στόχος είναι η ενσωμάτωσή τους στη μήτρα πολυσιλοξάνης, ώστε το σύνθετο υλικό να αποκτήσει βελτιωμένες θερμικές ιδιότητες σε σχέση με το πολυμερές. Συγκεκριμένα γίνεται



προσπάθεια να αυξηθούν η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, η θερμοκρασία τήξης και η θερμοκρασία αποδόμησης του πολυμερούς όπως επίσης να αναβαθμιστεί η θερμική αγωγιμότητα και να μειωθεί η ευφλεκτότητα.

Η θερμική αγωγιμότητα της μήτρας των συνθέτων νανοσωλήνων άνθρακα/πολυδιμεθυλοσιλοξάνης οφείλεται στις δονήσεις των ατόμων ενώ η συνεισφορά των ηλεκτρονίων θεωρείται αμελητέα. Για τη βελτίωση της θερμικής αγωγιμότητας, πρέπει να σχηματιστεί ένα δίκτυο από τους νανοσωλήνες άνθρακα που να επιτρέπει τη μεταφορά θερμότητας όπως και στην περίπτωση της αγωγής του ηλεκτρισμού. Υφίσταται και σε αυτή την περίπτωση μία οριακή συγκέντρωση νανοσωλήνων άνθρακα στην οποία σχηματίζεται το δίκτυο και η θερμική αγωγιμότητα αυξάνεται σημαντικά. Λόγω όμως των διαφορετικών μηχανισμών που ακολουθούν αυτά τα δύο φαινόμενα, το όριο συγκέντρωσης για να επιτευχθεί κατώφλι ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι χαμηλότερο από αυτό της θερμικής αγωγιμότητας και συνεπώς είναι πιο εύκολο να επιτευχθούν καλύτερες ηλεκτρικές ιδιότητες από ότι θερμικές [30]. Οι παράγοντες που ελέγχουν την θερμική αγωγιμότητα του συνθέτου είναι η συγκέντρωση των νανοσωλήνων άνθρακα, η κατανομή τους στο σύνθετο, ο λόγος μήκους προς διάμετρο και η χημική συνάφεια σε σχέση με το πολυμερές. Είναι επιπλέον πιθανό ότι και ο προσανατολισμός των νανοσωλήνων μπορεί να επιφέρει βελτίωση στις θερμικές ιδιότητες.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να αυξήσουν σημαντικά και τη θερμική σταθερότητα. Οι Sankar et al. κατασκεύασαν νανوسύνθετα με νανοσωλήνες άνθρακα οι οποίοι εμφάνισαν υψηλότερη θερμική σταθερότητα. Για συγκέντρωση νανοσωλήνων άνθρακα 4.28 phr η αποσύνθεση του συνθέτου έγινε στους 273 °C ενώ για συγκέντρωση 6 phr στους 322 °C. Είναι επίσης ρεαλιστικό να μειωθεί η ευφλεκτότητα καθώς τα ανθρακικά εγκλείσματα έχουν την ικανότητα να σχηματίζουν στρώσεις από εξανθρακώματα κατά την καύση, τα οποία προστατεύουν το πολυμερές. Με τη χρήση νανοσωλήνων άνθρακα με αυξημένη επιφανειακή λειτουργικότητα αναμένεται να υπάρξει περαιτέρω βελτίωση τόσο της ευφλεκτότητας όσο και της θερμικής σταθερότητας [19].

### 3.3 Εφαρμογές συνθέτων νανοσωλήνων άνθρακα/πολυσιλοξάνης

#### 3.3.1 Μεμβράνες

Οι συνθετικές μεμβράνες χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό υγρών και αέριων μιγμάτων. Παρουσιάζουν όμως το πρόβλημα να μην μπορούν να συνδυάσουν ταυτόχρονα υψηλή διαπερατότητα με υψηλή επιλεκτικότητα [33]. Την απάντηση στο πρόβλημα αυτό φαίνεται ότι μπορούν να δώσουν μεμβράνες από σύνθετο πολυσιλοξάνης με ενίσχυση νανοσωλήνων άνθρακα καθώς σύμφωνα με τους Scholl et al. «μεμβράνες οι οποίες ενσωματώνουν νανοσωλήνες άνθρακα είναι υποσχόμενες για υψηλή επιλεκτικότητα» [34].

Αρχικά έχουν γίνει έρευνες που μελετούν την συμπεριφορά διαφορετικών αερίων σε μεμβράνες που περιέχουν πολυσιλοξάνη και νανοσωλήνες άνθρακα [35]. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι συντελεστές διάχυσης και κατά επέκταση η διαπερατότητα σε οξυγόνο, άζωτο και μεθάνιο αυξήθηκαν όταν χρησιμοποιήθηκαν νανοσωλήνες άνθρακα με ανοικτά άκρα. Ο προτεινόμενος μηχανισμός μεταφοράς μάζας υποδεικνύει ότι τα αέρια διαχέονται διαμέσου της μεμβράνης μέσω σηράγγων των CNTs που έχουν μεγάλο βαθμό διάχυσης.

Οι μεμβράνες από νανοςύνθετα MWCNTs/PDMS φαίνεται ότι μπορούν να είναι χρήσιμες για το διαχωρισμό μιγμάτων αερίων. Οι Nour et al. κατασκεύασαν μεμβράνες με μήτρα πολυσιλοξάνης και έγκλεισμα νανοσωλήνες άνθρακα για να διερευνήσουν τον διαχωρισμό αέριου μίγματος υδρογόνου-μεθανίου. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, τα σύνθετα με περισσότερο από 1 wt% νανοσωλήνες άνθρακα εμφάνισαν μειωμένη διαπερατότητα σε μεθάνιο και η επιλεκτικότητα σε υδρογόνο αυξήθηκε κατά 94,8%. Παράλληλα, με αύξηση της συγκέντρωσης νανοσωλήνων άνθρακα στο σύνθετο πάνω από 5 wt%, η διαπερατότητα της μεμβράνης σε μεθάνιο έφτασε κοντά σε μηδενικά επίπεδα [36].

Οι μεμβράνες από σύνθετο πολυσιλοξάνης – νανοσωλήνων άνθρακα είναι επίσης χρήσιμες για την ανάκτηση βιοκαυσίμων. Η βιο-βουτανόλη συγκεντρώνει σημαντικό ενδιαφέρον για να αξιοποιηθεί ως βιοκαύσιμο. Η ανάκτηση της όμως από το μίγμα που προκύπτει από τη ζύμωση αποτελεί πρόκληση λόγω της χαμηλής της συγκέντρωσης. Με στόχο την αντιμετώπιση του παραπάνω προβλήματος οι Xu et al. παρασκεύασαν μεμβράνες από σύνθετο πολυσιλοξάνης –

νανοσωλήνων άνθρακα με εξαιρετικά βελτιωμένη διαπερατότητα και επιλεκτικότητα [37]. Στο ίδιο μοτίβο έχουν κατασκευασθεί και άλλες μεμβράνες για το διαχωρισμό της βουτανόλης από τα άλλα προϊόντα της ζύμωσης από MWCNTs/PDMS με επίσης εξαιρετικά αποτελέσματα [38]. Με τις μεμβράνες αυτές επιτυγχάνεται μεγαλύτερη αποδοτικότητα και μειωμένη χρήση ενέργειας κατά τη διαδικασία. Οι επιτυχία των μεμβρανών οφείλεται στην υδροφοβικότητα των CNTs και στο σχηματισμό νέων μονοπατιών μεταφοράς μάζας που είναι παράλληλα με τους νανοσωλήνες άνθρακα. Ακριβώς το ίδιο πρόβλημα ανάκτησης της βιοβουτανόλης συναντάται και με την βιο-αλκοόλη. Ξανά οι μεμβράνες από MWCNTs/PDMS φαίνεται ότι μπορούν να δώσουν τη λύση [33, 39]. Τα αποτελέσματα του διαχωρισμού της βιο-αλκοόλης από το μίγμα της ζύμωσης είναι πολύ θετικά όπως και στην περίπτωση της βιο-βουτανόλης. Ο μηχανισμός μεταφοράς μάζας που ακολουθείται είναι επίσης όμοιος. Φαίνεται συνεπώς ότι οι μεμβράνες από MWCNTs/PDMS μπορούν να αποτελέσουν χρήσιμο εργαλείο για την επεξεργασία των βιοκαυσίμων στο μέλλον.

Στον τομέα διαχωρισμού υγρών μιγμάτων έχει προταθεί η κατασκευή σπόγγων από νανοςύνθετα MWCNTs/PDMS με στόχο το διαχωρισμό αναμίξιμων μιγμάτων νερού - λαδιού αλλά και γαλακτωμάτων νερού – λαδιού [40]. Το πρόβλημα του διαχωρισμού τέτοιων μιγμάτων παρουσιάζεται στις πετρελαιοκηλίδες και τις χημικές διαρροές της βιομηχανίας με σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Μεταξύ των μεθόδων αντιμετώπισης που έχουν αναφερθεί είναι και η φυσική απορρόφηση από κατάλληλα υλικά όπως είναι και η πολυσιλοξάνη, λόγω της υδροφοβικότητας και του υψηλού πορώδους που παρουσιάζει. Οι ιδιότητες αυτές φαίνεται ότι μπορούν να ενισχυθούν περαιτέρω με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων νανοσωλήνων άνθρακα. Το νανοςύνθετα σπόγγοι που προκύπτουν έχουν εξαιρετική απορροφητικότητα σε πολλά είδη λαδιών και μπορούν με κατάλληλη επεξεργασία να επαναχρησιμοποιηθούν.

### **3.3.2 Αισθητήρες**

Οι αισθητήρες παραμόρφωσης αποτελούν ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον πεδίο έρευνας, ειδικά τα τελευταία χρόνια. Η χρησιμότητα τους έγκειται στην δυνατότητα που έχουν να μετατρέπουν την μηχανική παραμόρφωση σε ηλεκτρικό σήμα [41]. Η ιδιότητα αυτή είναι ιδιαίτερα ωφέλιμη για την παρακολούθηση των λειτουργιών του ανθρώπινου σώματος. Ενδεικτικά, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ανιχνευτές κίνησης ή για τη διάγνωση της υγείας. Επίσης μπορούν να τοποθετηθούν είτε ως εμφυτεύματα είτε ως ένδυτα [41, 42].

Παρόλη την εξαιρετική δυναμική που παρουσιάζουν, η υλοποίηση των αισθητήρων αυτών αποτελεί πρόκληση. Η αδυναμία των συμβατικών αγωγίμων υλικών όπως τα μέταλλα για υψηλή επιμήκυνση εξαιτίας της χαμηλής τους ελαστικότητας, δεν επιτρέπει την ανίχνευση παραμορφώσεων όπως είναι αυτές που συμβαίνουν κατά την φυσιολογική κίνηση του ανθρώπινου σώματος. Τη λύση στο πρόβλημα αυτό δίνουν τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με ενίσχυση από αγωγίμα υλικά. Τα πολυμερή όπως η πολυσιλοξάνη λόγω της μεγάλης τους ελαστικότητας καλύπτουν πολύ μεγαλύτερο φάσμα παραμορφώσεων ενώ νανοϋλικά όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα προσδίδουν τις απαραίτητες ηλεκτρικές ιδιότητες ενώ παράλληλα έχουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες. Απαραίτητη είναι και η βιοσυμβατότητα του πολυμερούς, προϋπόθεση που καλύπτει η πολυσιλοξάνη η οποία αποτελεί μη τοξικό υλικό [42].

Ήδη έχουν γίνει επιτυχείς προσπάθειες για την παραγωγή αισθητήρων ανίχνευσης της παραμόρφωσης από σύνθετο πολυσιλοξάνης/ νανοσωλήνων άνθρακα. Οι Zheng et al. κατασκεύασαν τέτοιους αισθητήρες με χαμηλό κατώφλι αγωγιμότητας (0.13 phr) και τους προσάρτησαν σε γάντια για να υποβληθούν σε δοκιμές [42]. Τα αποτελέσματα ήταν αρκετά ενθαρρυντικά καθώς έδειξαν ότι οι αισθητήρες μπορούν να ανιχνεύσουν με ακρίβεια την κάμψη των δαχτύλων ενώ και η αναπαραγωγιμότητα των αποτελεσμάτων ήταν ικανοποιητική. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και από την προσπάθεια των Tas et al. όπου και εδώ οι ερευνητές κατασκεύασαν αισθητήρες από MWCNTs/PDMS για την μέτρηση της καταπόνησης, με την ιδιαιτερότητα ότι οι νανοσωλήνες ήταν ευθυγραμμισμένοι στην μήτρα πολυσιλοξάνης επιτρέποντας στους αισθητήρες τον προσδιορισμό της κατεύθυνσης της καταπόνησης [43].

### **3.3.3 Ιατρικές εφαρμογές**

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, τα νανοςύνθετα MWCNTs/PDMS παρέχουν τη δυνατότητα για την κατασκευή ελαστικών και βιοσυμβατών αισθητήρων οι οποίοι μπορούν να αποτελέσουν εργαλεία υψηλής αξίας για την ιατρική επιστήμη. Οι πιθανές ιατρικές εφαρμογές ανήκουν σε μία εξαιρετικά ευρεία γκάμα, από αισθητήρες ενσωματωμένους στο σώμα του ασθενή για συλλογή και αξιολόγηση δεδομένων σε πραγματικό χρόνο ανά πάσα στιγμή, μέχρι ηλεκτρόδια για συσκευές για ηλεκτροκαρδιογράφημα. Παρακάτω αναφέρονται μερικές από αυτές τις εφαρμογές.

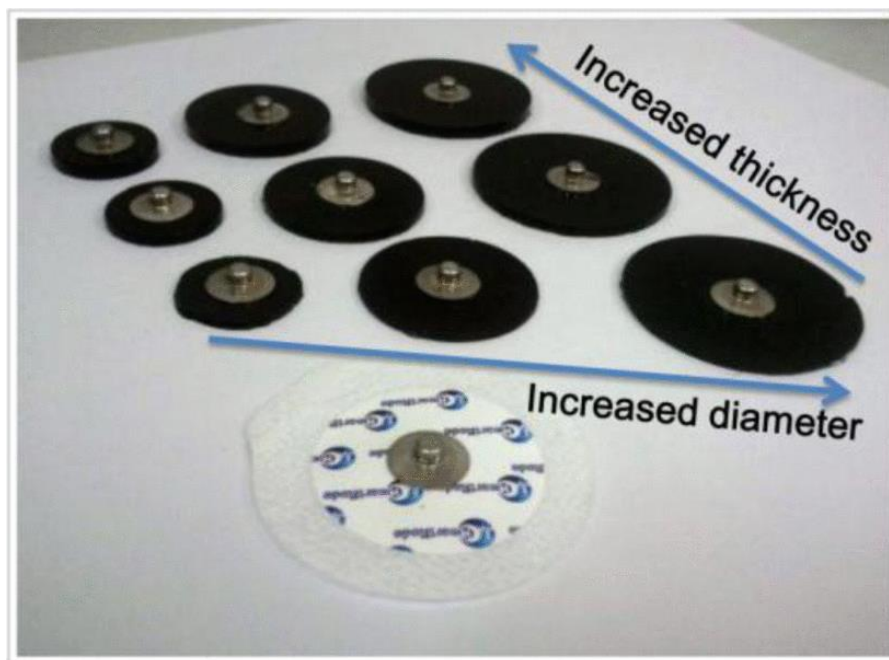
Πιθανώς οι σπουδαιότερες ιατρικές εφαρμογές είναι αυτές που σχετίζονται με τους ενδυντούς (wearable) αισθητήρες, καθώς με τα νανοσύνθετα MWCNTs/PDMS παρέχεται η δυνατότητα κατασκευής αισθητήρων που θα βρίσκονται εντός του ασθενή. Συγκεκριμένα η χρήση εύκαμπτων αισθητήρων που μιμούνται το ανθρώπινο δέρμα ώστε να μπορούν να ανιχνεύουν μικρές ανθρώπινες κινήσεις με υψηλή ευαισθησία [44, 45] καθώς και σε μεγαλύτερο επίπεδο τις κινήσεις των αρθρώσεων [46]. Για παράδειγμα οι Kantarak et al. παρασκεύασαν νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης (Εικόνα 3.1) με έγκλεισμα νανοσωλήνες άνθρακα και γραφένιο με στόχο την καταγραφή των δονήσεων των χεριών ασθενών που πάσχουν από τη νόσο του Parkinson [47]. Κατά την ιατρική παρακολούθηση των ασθενών είναι απαραίτητη η καταγραφή των σταδίων και της πορείας της νόσου με στόχο την καλύτερη αποτίμηση της κατάστασης του ασθενούς. Συγκριτικά με τις παραδοσιακές τεχνικές καταγραφής ο αισθητήρας που κατασκευάστηκε τοποθετείται στον δείκτη του ασθενούς και ανιχνεύει με υψηλή ευαισθησία τις κινήσεις του δαχτύλου παρέχοντας μεγαλύτερη αξιοπιστία και ακρίβεια στις μετρήσεις. Αν και όπως προαναφέρθηκε τα βασικότερα χαρακτηριστικά που επιζητούνται από τους ενδυντούς αισθητήρες είναι η ευκαμψία και η ευαισθησία, υπάρχουν και άλλες επιθυμητές ιδιότητες που μπορούν να επιτευχθούν. Οι Wang et al. επιδίωξαν την κατασκευή υπερυδρόφοβων και ανοξειδωτών αισθητήρων από PDMS, TPU και CNTs [48]. Σύμφωνα με τους ερευνητές τα σύνθετα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αισθητήρες για την εντόπιση ανθρώπινων κινήσεων ακόμα και υπό δυσχερείς συνθήκες όπως είναι η υγρασία και το αλκαλικό και όξινο περιβάλλον. Οι δυνατότητες των αισθητήρων από νανοσύνθετα CNTs/PDMS δεν περιορίζονται μόνο στον εντοπισμό κινήσεων καθώς υπάρχει η προοπτική για τον εντοπισμό και χημικών ενώσεων. Σε μία έρευνα οι Lee et al. πέτυχαν την κατασκευή αισθητήρων που μπορούν να ανιχνεύσουν την ντοπαμίνη [49]. Η σύνθεση των μοτίβων των ηλεκτροδίων νανοσωλήνων άνθρακα έγινε με εκτύπωση. Οι αισθητήρες αυτοί συνδυάζουν την ευκαμψία της πολυσιλοξάνης με την ηλεκτρική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων άνθρακα πετυχαίνοντας να ανιχνεύσουν ηλεκτροχημικά τη ντοπαμίνη η οποία είναι ένας σημαντικός νευροδιαβιβαστής και ο προσδιορισμός της συγκέντρωσής της στο ανθρώπινο σώμα παρέχει χρήσιμες πληροφορίες.



**Εικόνα 3.1:** Γάντι με αισθητήρα από MWCNTs/PDMS για την καταγραφή δονήσεων [47].

Υπάρχουν φυσικά και άλλες ιατρικές εφαρμογές σε τομείς πέρα από αυτούς που αναφέρθηκαν. Καταγράφονται στη βιβλιογραφία αρκετές περιπτώσεις όπου τα νανοσύνθετα νανοσωλήνων άνθρακα με μήτρα πολυσιλοξάνης αξιοποιούνται ως ηλεκτρόδια για ηλεκτροκαρδιογράφημα (Εικόνα 3.2) με καλύτερη απόδοση σε σύγκριση με τα συμβατικά ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται παραδοσιακά [50, 51]. Τα ηλεκτρόδια αυτά έχουν τη δυνατότητα σύνδεσης με εμπορικές μηχανές ηλεκτροκαρδιογραφήματος ακόμα και σε ασθενοφόρα. Λόγω της βιοσυμβατότητας του νανοσυνθέτου τα ηλεκτρόδια μπορούν να παραμείνουν στον ασθενή για ικανό χρονικό διάστημα χωρίς αρνητικές επιπτώσεις ενώ είναι σε θέση να λειτουργούν και σε συνθήκες κίνησης ή εφίδρωσης του ασθενή. Μια άλλη ενδιαφέρουσα ιατρική εφαρμογή είναι η κατασκευή ακουστικών από τους Lee et al. που καταγράφουν την ανθρώπινη δραστηριότητα [52]. Τα ακουστικά έχουν πλαστικό περίβλημα που προέρχεται από τρισδιάστατο εκτυπωτή και στο εσωτερικό τους υπάρχει ένας αισθητήρας από CNTs/PDMS. Ο αισθητήρας καταγράφει ηλεκτροφυσιολογικά σήματα από τον εγκέφαλο, δίνοντας πληροφορίες όπως για παράδειγμα αν ο χειριστής βρίσκεται σε κατάσταση ύπνου ή όχι. Τα ακουστικά

συνδέονται με κινητά τηλέφωνα ώστε να παρουσιάζουν τα δεδομένα ενώ έχουν και τη δυνατότητα ενώ καταγράφουν πληροφορίες να χρησιμοποιούνται ως συμβατικά ακουστικά για μουσική.



**Εικόνα 3.2:** Ηλεκτρόδια για ηλεκτροκαρδιογράφημα από MWCNTs/PDMS [51]

Είναι σαφές ότι αν και υπάρχει μεγάλη ποικιλία ιατρικών εφαρμογών που αξιοποιούν τα νανοςύνθετα CNTs/PDMS, σε όλες τις περιπτώσεις τα σύνθετα λειτουργούν ως αισθητήρες. Αυτό είναι βέβαιο αναμενόμενο μιας και η ιδιαιτερότητα των συνθέτων αυτών συγκριτικά με άλλα υλικά βασίζεται στο συνδυασμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με την ευκαμψία και τη βιοσυμβατότητα. Μία διαφορετική περίπτωση εφαρμογής είναι αυτή που πρότειναν οι Gomes et al. Σε αυτή τη μελέτη οι ερευνητές βασίστηκαν στις ιδιότητες των νανωσωλήνων άνθρακα ενάντια στα μικρόβια για να κατασκευάσουν μία επίστρωση για συσκευές του ουροποιητικού συστήματος [53]. Στις συσκευές αυτές είναι σύνηθες φαινόμενο ο σχηματισμός βιοφίλμ από μικροοργανισμούς με αποτέλεσμα να υπάρχει κίνδυνος λοιμώξεων του ουροποιητικού συστήματος. Τα σύνθετα δοκιμάστηκαν σε παρόμοιες συνθήκες και παρουσίασαν σημαντικά μεγαλύτερη αντίσταση στον σχηματισμό βιοφίλμ σε σύγκριση με την καθαρή πολυσιλοξάνη.

### 3.3.4 Άλλες εφαρμογές

Πέρα από τους τομείς εφαρμογών των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης – νανοσωλήνων άνθρακα που αναφέρθηκαν, υπάρχουν και μία σειρά από εφαρμογές σε διάφορα πεδία ενδιαφέροντος που δεν είναι εύκολο να κατηγοριοποιηθούν, φανερώνοντας κατά αυτόν τον τρόπο την πολυπλευρικότητα των συνθέτων αυτών στο πρακτικό σκέλος. Αυτό βέβαια είναι μάλλον αναμενόμενο αν ληφθούν υπόψη οι γενικότερες πολύ καλές ιδιότητες –θερμικές, ηλεκτρικές, μηχανικές –των συνθέτων MWCNTs/PDMS.

Στον περιβαλλοντικό τομέα έχουν γίνει προσπάθειες κατασκευής ηλιακών εξατμιστήρων από σύνθετα νανοσωλήνων άνθρακα –πολυσιλοξάνης με στόχο την παραγωγή πόσιμου νερού από θαλασσινό [54]. Στους εξατμιστήρες για αφαλάτωση όταν είναι κατασκευασμένοι από συμβατικά υλικά παρουσιάζεται το πρόβλημα της εναπόθεσης αλάτων και της αστάθειας κατά τη μακρά λειτουργία. Τα σύνθετα που κατασκεύασαν οι Li et al. φαίνεται ότι τα αντιμετωπίζουν επιτυχώς ενώ παράλληλα επιτυγχάνουν καλές αποδόσεις αφαλάτωσης ένεκα των πολύ καλών ιδιοτήτων τους –υδροφοβικότητα και θερμική αγωγιμότητα –ενώ σε συνδυασμό με την απλή και φθηνή κατασκευή τους, σύμφωνα πάντα με τους ερευνητές, θα μπορούσαν να βρουν και πρακτική εφαρμογή.

Μία ακόμα πρακτική εφαρμογή για τα νανοςύνθετα MWCNTs/PDMS είναι το κομμάτι που αφορά τις επικαλύψεις. Εδώ η επιζητούμενη ιδιότητα είναι η υδροφοβικότητα η οποία είναι ήδη σχετικά υψηλή στην καθαρή πολυσιλοξάνη αλλά φαίνεται ότι μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά με την προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα. Για παράδειγμα οι Li et al. παρασκεύασαν για την επικάλυψη αισθητήρων υδρογόνου ένα μίγμα από νανοσωλήνες άνθρακα με παλλάδιο, πολυσιλοξάνη και POTS [55]. Οι αισθητήρες υδρογόνου είναι εξαιρετικά χρήσιμοι σε ένα πλήθος εφαρμογών όμως η απόδοση τους και η βιωσιμότητα τους απειλούνται από την υγρασία, το νερό και τη σκόνη. Η παραπάνω επικάλυψη πέτυχε να προστατέψει τους αισθητήρες και ένας από τους λόγους ήταν η υδροφοβικότητα των συνθέτων νανοσωλήνων άνθρακα –πολυσιλοξάνης. Σε μία άλλη μελέτη, οι Bucheng et al. δημιούργησαν και αυτοί επικαλύψεις από MWCNTs/PDMS [22]. Οι επικαλύψεις που κατασκευάστηκαν ήταν υπερυδρόφοβες ενώ είχαν και ικανότητες αυτοϊασης.



Τα σύνθετα MWCNTs/PDMS βρίσκουν εφαρμογή και στον τομέα της βιομηχανικής. Είναι εφικτή η κατασκευή ανθεκτικών μεμβρανών μικρού βάρους από πολυσιλοξάνη, ενισχυμένες από νανοσωλήνες άνθρακα που μπορούν να αναπαραστήσουν τα φτερά της λιβελούλας και του τζιτζικιού [56, 57]. Η πολυσιλοξάνη λειτουργεί ως το κύριο κομμάτι του φτερού ενώ οι νανοσωλήνες άνθρακα με την υψηλή μηχανική αντοχή αντιστοιχούν στον σκελετό. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να μελετηθεί το πολύπλοκο πέταγμα και τον χτύπημα των φτερών κάποιον ζώων δίνοντας χρήσιμες πληροφορίες οι οποίες μπορούν αξιοποιηθούν σε αεροναυπηγικές και στρατιωτικές εφαρμογές.

## 4 Πειραματική διαδικασία

### 4.1 Πρώτες ύλες

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

Η πολυσιλοξάνη που χρησιμοποιήθηκε φέρει ομάδες -OH στο άκρο κάθε αλυσίδας και ο βουλκανισμός της πραγματοποιείται με το μηχανισμό συμπύκνωσης. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε πολυσιλοξάνη χαμηλού βάρους:

**Πίνακας 4.1:** Ιδιότητες της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) συμπύκνωσης.

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

#### 4.1.2 Μέσο διασταύρωσης: τετραπροπόξυσιλάνιο (TPOS)

Ως μέσο διασταύρωσης (crosslinker) χρησιμοποιήθηκε το τετραπροπόξυ-σιλάνιο (TPOS). Η δομή του και οι ιδιότητες του παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

**Πίνακας 4.2:** Ιδιότητες του μέσου διασταύρωσης, TPOS.

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

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

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

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

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

#### 4.1.4 Διαλύτης τετραϋδροφουράνιο (THF)

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

**Πίνακας 4.4.** Ιδιότητες του τετραϋδροφουρανίου.

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

#### 4.1.5 Πολυφλουϊκοί νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs)

Οι νανοσωλήνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν παράγονται από την εταιρία Nanocyl. Ο τύπος του προϊόντος είναι το NC7000. Η καθαρότητα των νανοσωλήνων είναι 100% και σύμφωνα με την εταιρεία διαθέτουν καλές ιδιότητες αντοχής στην υπεριώδη ακτινοβολία, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, διατηρούν τις μηχανικές τους ιδιότητες και είναι φιλικό προς ανακύκλωση.

**Πίνακας 4.5:** Ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα

<b>MWCNTs</b>	
Μέση διάμετρος	9.5 nm
Μέσο μήκος	1.5 $\mu\text{m}$
Καθαρότητα άνθρακα	90%
Μεταβατικά μεταλλικά οξείδια	<1%
Άμορφος άνθρακας	-
Επιφάνεια	250-300 $\text{m}^2/\text{g}$
Ογκομετρική αγωγιμότητα	$10^{-4}$ $\Omega\cdot\text{cm}$

#### 4.1.6 Διαλύτης Τολουένιο

Ο έλεγχος των ιδιοτήτων του πλέγματος της μη ενισχυμένης σιλκόνης και των συνθέτων έγινε με τη μέθοδο της διόγκωσης με διαλύτη τολουένιο (SIGMA-ALDRICH). Ο χημικός τύπος και οι βασικές ιδιότητες του τολουενίου παρουσιάζονται στο ακόλουθο πίνακα:

**Πίνακας 4.6:** Ιδιότητες του τολουενίου

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

## 4.2 Παρασκευή δοκιμίων

Για την παρασκευή των νανοςυνθέτων MWCNTs/PDMS επιλέχθηκε η τεχνική διαλύματος, για να αντιμετωπιστεί η τάση των νανοσωλήνων άνθρακα να σχηματίζουν συσσωματώματα. Ο διαλύτης τετραϋδροφουράνιο (THF) που χρησιμοποιήθηκε επιτρέπει τη διάλυση της πολυσιλοξάνης και παράλληλα είναι αρκετά πτητικός οπότε μπορεί να απομακρυνθεί από το μίγμα σε θερμοκρασία δωματίου. Σε ζυγό ακριβείας ζυγίζεται κατάλληλη ποσότητα νανοσωλήνων άνθρακα σύμφωνα με την επιθυμητή συγκέντρωση που απαιτείται από το τελικό σύνθετο. Ογκομετρούνται 60 ml THF σε ογκομετρικό κύλινδρο των 100 ml τα οποία μεταφέρονται σε ποτήρι ζέσεως των 150 ml και προστίθεται η προζυγισμένη ποσότητα νανοσωλήνων άνθρακα.

Στο μίγμα γίνεται εφαρμογή 10 κύκλων υπερήχων για 70 sec ανά κύκλο και ενδιάμεση παύση 5 min. Παράλληλα ζυγίζονται 70 g PDMS τα οποία προστίθενται στο μίγμα αφού ολοκληρωθούν οι κύκλοι υπερήχων. Στη συνέχεια γίνεται εκ νέου εφαρμογή 10 κύκλων υπερήχων για 70 sec ανά κύκλο και ενδιάμεση παύση 5 min. Σε όλες τις περιπτώσεις όπου εφαρμόζονται υπέρηχοι, το μίγμα ψύχεται με παγόλουτρο. Το τελικό μίγμα τοποθετείται σε αλουμινένιο σκεύος και αναδεύεται με μαγνητικό αναδευτήρα για 48 h για να εξατμιστεί ο διαλύτης. Κατόπιν ζυγίζονται 60 g του μίγματος και μεταφέρονται σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml. Προστίθενται 0.4g διβουτυλικού-διλαουρικού άλατος κασσιτέρου, το οποίο δρα ως καταλύτης για την αντίδραση βουλκανισμού και 9 g τετραπροπόξυσιλανίου, το οποίο έχει το ρόλο του μέσου διασταύρωσης. Το μίγμα αναδεύεται μηχανικά για 5 min και τελικά τοποθετείται σε σκεύη αλουμινίου. Μετά από δύο ημέρες ο βουλκανισμός έχει πρακτικά ολοκληρωθεί και τα δοκίμια είναι έτοιμα.



**Εικόνα 4.1:** Διάταξη συσκευής υπερήχων ((Vibra Cell VCX 400)

### 4.3 Εξοπλισμός και μέθοδοι χαρακτηρισμού

#### 4.3.1 Ιξωδομετρία Brookfield

##### 4.3.1.1 Αρχή της μεθόδου

Το ιξωδόμετρο Brookfield είναι ένα όργανο που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του ιξώδους στα ρευστά. Ένας άξονας περιστρέφεται με καθορισμένη, σταθερή ταχύτητα, ενώ είναι βυθισμένος στο δείγμα επιτρέποντας στο όργανο να μετρά τη διατμητική τάση. Η τιμή του ιξώδους προσδιορίζεται από την καθυστέρηση της περιστροφής του στελέχους με υπολογιστή. Ο συσχετισμός αυτός οφείλεται στο γεγονός ότι η ροπή στρέψης είναι ανάλογη με το ιξώδες [58]. Τα ιξωδόμετρα Brookfield έχουν αρκετά πλεονεκτήματα. Συγκεκριμένα έχουν τη δυνατότητα να:

- αναλύονται ρευστά που το ιξώδες τους μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου καταπόνησης, καθώς η συνεχής περιστροφή του στελέχους επιτρέπει να γίνονται μετρήσεις συναρτήσει του χρόνου,
- χρησιμοποιηθούν τόσο νευτωνικά, όσο και μη νευτωνικά ρευστά επειδή ο ρυθμός διάτμησης είναι σταθερός,
- αναλυθούν ρευστά των οποίων η τιμή του ιξώδους εξαρτάται από το ρυθμό διάτμησης λόγω της περιστροφής του άξονα σε διαφορετικές ταχύτητες.

Το ιξωδόμετρο Brookfield χρησιμοποιείται συχνά στη βιομηχανία για τον καθορισμό του απόλυτου ιξώδους όλων των τύπων υγρών, επειδή μπορεί να δώσει αποτελέσματα σε πολύ υψηλές τιμές ιξώδους. Διακρίνονται διαφορετικοί τύποι ιξωδομέτρων Brookfield, αναλόγως με την εφαρμογή:

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

#### 4.3.1.2 Πειραματική διαδικασία

Στα πλαίσια της εργασίας αυτής, το ιξωδόμετρο Brookfield DV-II+ Pro της εταιρείας Brookfield (Εικόνα 4.2) χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της εξέλιξης του ιξώδους κατά την πορεία του βουλκανισμού. Σε ποτήρι ζέσεως υψηλού τύπου ζυγίστηκαν 40 g PDMS. Σε ζυγό ακριβείας ζυγίστηκε κατάλληλη ποσότητα νανοσωλήνων άνθρακα, προκειμένου να παρασκευαστούν νανოსύνθετα περιεκτικότητας 0, 0.05, 0.1, 0.2 και 0.5 phr. Μετρήθηκε σε ογκομετρικό κύλινδρο 60 ml τετραϋδροφουρανίου (THF). Οι νανοσωλήνες άνθρακα προστέθηκαν στο THF και στο μίγμα ακολούθησε εφαρμογή υπερήχων σε 10 επαναλαμβανόμενους κύκλους διάρκειας 70sec ανά κύκλο με ενδιάμεση παύση 5 min. Στο μίγμα, προστίθεται η προζυγισμένη ποσότητα PDMS και επαναλαμβάνεται η διαδικασία εφαρμογής υπερήχων για τη διασπορά των νανοσωλήνων στη σιλικόνη. Κατόπιν και αφού το δοκίμιο βρισκόταν σε θερμοκρασία δωματίου, προστέθηκαν 0.267 g καταλύτη και 6 g μέσου διασταύρωσης. Μετά από ανάμειξη για 5 min το στέλεχος του ιξωδομέτρου εμβαπτίστηκε στο δείγμα και άρχισε η καταγραφή.



**Εικόνα 4.2:** Ιξωδόμετρο Brookfield.

### 4.3.2 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης με ημιτονοειδή ρυθμό θέρμανσης( ADSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωση (DSC) έχει τη δυνατότητα της μεταβολής του ρυθμού ροής θερμότητας με τον επιθυμητό τρόπο. Στη μέθοδο ADSC εφαρμόζεται ημιτονοειδής ρυθμός θέρμανσης που περιλαμβάνει την ανάλυση 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 (non reversing part). Χρησιμοποιείται ο όρος αντιστρεπτό για το διαχωρισμό των δεδομένων ADSC από αυτά που έχουν αποδειχθεί θερμοδυναμικά αντιστρεπτά.

#### 4.3.2.1 Αρχή της μεθόδου

Ο αντιστρεπτός ρυθμός ροής θερμότητας είναι ανάλογος της θερμοχωρητικότητας. Ο μη αντιστρεπτός (συνολικός ρυθμός ροής θερμότητας μείον τον αντιστρεπτό ρυθμό) παρουσιάζει την ύπαρξη υστέρησης, δηλαδή μιας μη αντιστρεπτής, αργής ολίσθησης του δείγματος από την κατάσταση ισορροπίας, προκαλούμενη από τη θερμική του προϊστορία. Μέσω της μεθόδου ADSC είναι εφικτό να διαχωριστούν τα δύο φαινόμενα, διότι η τεχνική αυτή διαθέτει τη δυνατότητα για χαρακτηρισμό της υαλώδους μετάπτωσης παράλληλα με το χαρακτηρισμό της θερμικής προϊστορίας του υλικού, κάτι το οποίο δεν είναι δυνατό με την απλή διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

#### 4.3.2.2 Πειραματική διαδικασία

Η εξέλιξη της αντίδρασης του βουλκανισμού για τα σύνθετα MWCNTs/PDMS με περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες 0 phr, 0.05 phr, 0.1 phr, 0.2 phr και 0.5 phr. διερευνήθηκε με την μέθοδο Alternating Differential Scanning Calorimetry (ADSC). Πραγματοποιήθηκαν μη ισοθερμοκρασιακά πειράματα, με στόχο την καταγραφή της πορείας της αντίδρασης σε σύστημα στο οποίο είχαν προστεθεί κατάλληλες ποσότητες καταλύτη και μέσου διασταύρωσης, και λαμβανόταν δείγμα για μέτρηση σε διαφορετικές χρονικές στιγμές. Πιο συγκεκριμένα, 15-35 mg από το σύστημα τοποθετήθηκαν σε ειδικά καψίδια των 100 μl και στη συνέχεια τοποθετούνται ένα-ένα στο φούρνο και υπόκεινται σε κύκλους με εναλλασσόμενη ροή θερμότητας από τους -150 έως τους -20 °C, ρυθμό 5 °C/min. Το πλάτος που επιβλήθηκε ήταν 0.4 °C με βήμα 4 rad και



περίοδο 48 sec. Πραγματοποιήθηκαν την πρώτη μέρα ανά μία ώρα 7-8 μετρήσεις, τη δεύτερη μέρα 2 μετρήσεις και 1 μέτρηση την τρίτη μέρα οπότε και θεωρείται ότι έχει ολοκληρωθεί η αντίδραση του βουλκανισμού.

### 4.3.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

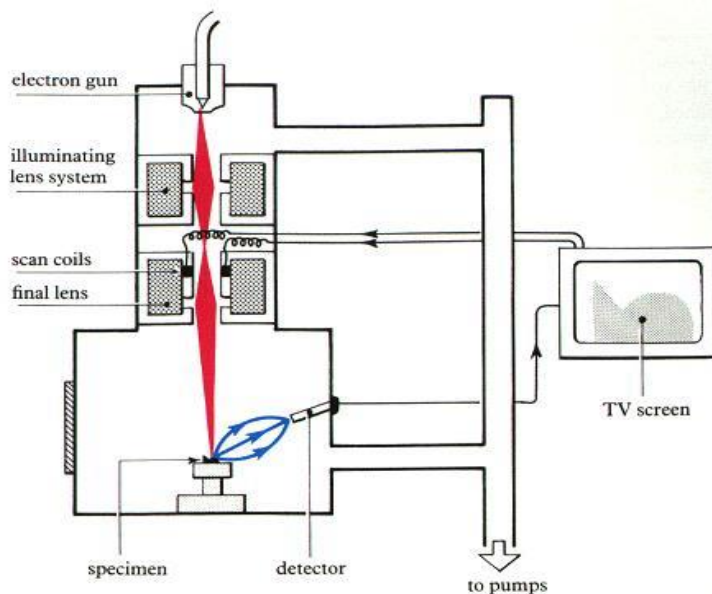
#### 4.3.3.1 Αρχή της μεθόδου

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

Η στήλη παραγωγής και εστίασης της δέσμης ηλεκτρονίων, λαμβάνει χώρα σε κενό ( $<10^{-3}$  Pa). Η πηγή ηλεκτρονίων λειτουργεί σε μία περιοχή τάσεων από 0 έως 30 kV και παράγει μια δέσμη ηλεκτρονίων (πρωτογενή ηλεκτρόνια), η οποία διέρχεται μέσα από μαγνητικούς φακούς, επιταχύνεται, συγκεντρώνεται και τελικά εστιάζεται πάνω στην επιφάνεια του δοκιμίου. Το υπό εξέταση δοκίμιο σαρώνεται από την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων και τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια από την επιφάνεια του δοκιμίου συλλέγονται και ενισχύονται, με στόχο να δημιουργήσουν ένα οπτικό σήμα.

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

- A) Ηλεκτρόνια Auger
- B) Δευτερογενή ηλεκτρόνια
- Γ) Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια
- Δ) Ακτίνες - X



**Εικόνα 4.3:** Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

#### 4.3.3.2 Πειραματική διαδικασία

Για τη μελέτη της δομής των υλικών και ειδικότερα της διασποράς του μέσου ενίσχυσης στην μάζα του ελαστομερούς, λήφθηκαν τομές των δοκιμίων μετά από κρυογενή θραύση σε υγρό άζωτο. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στη συσκευή Quanta 200 (Εικόνα 4.4).

Προκειμένου να ληφθεί εικόνα, απαιτείται επικάλυψη με χρυσό λόγω της μονωτικής ιδιότητας των σιλικονών. Η επικάλυψη των δοκιμίων έγινε με ιοντοβολή σε μηχανήμα Polaron 5100. Για να γίνει επαρκής επικάλυψη με χρυσό, 5 έως 10 nm, χρειάζεται η παραμονή τους στο θάλαμο από 90 έως 150 sec. Στο χρονικό σημείο όπου το κενό στο θάλαμο φτάσει στα 0.08 Torr, η τάση αυξάνεται στα 2.5 kV. Τότε αρχίζει η επικάλυψη των δοκιμίων με χρυσό, που πρέπει να γίνεται με ρεύμα 20 έως 25 mA.



**Εικόνα 4.4:** Πειραματική διάταξη SEM.

#### **4.3.4 Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier - (Fourier Transform Infrared Spectrometry, FT-IR)**

##### **4.3.4.1 Αρχή της μεθόδου**

Η μέθοδος της φασματοφωτομετρίας υπερύθρου στηρίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Οι ενεργά υπέρυθρες ενώσεις είναι οι ενώσεις όπου οι δονήσεις και οι περιστροφές των ατόμων τους έχουν μια διαρκή διπολική ροπή (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 δονητικής διαδικασίας είναι εφικτή μόνο με συγκεκριμένες συχνότητες. Η απορρόφηση λαμβάνει χώρα όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του διπλού.

Σε όλα τα μόρια υπάρχει συγκεκριμένη ποσότητα ενέργειας κατανομημένη σε όλη τους τη δομή η οποία προκαλεί στους δεσμούς δονήσεις (επιμηκύνσεις) και κάμψεις. Παράλληλα τα άτομα πάλλονται και περιστρέφονται λόγω της ενέργειας αυτής, ενώ μπορούν να παρατηρηθούν και άλλες μοριακές δονήσεις.

Η ποσότητα ενέργειας που περιλαμβάνει ένα μόριο είναι κβαντισμένη συνεπώς ένα μόριο έχει τη δυνατότητα να επιμηκύνεται, να κάμπτεται ή να πάλλεται, σε ορισμένες συχνότητες που

αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα ενεργειακά επίπεδα. Οι αριθμοί που αναφέρονται στα μήκη δεσμών αποτελούν μέσους όρους. Σε αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι δεσμοί δονούνται και κάμπτονται διαρκώς οπότε το μήκος τους αυξομειώνεται.

Κατά την απορρόφηση ακτινοβολίας IR από ένα μόριο η μοριακή δόνηση που έχει συχνότητα ίση με εκείνη της ακτινοβολίας αυξάνει το πλάτος της. Με βάση τις συχνότητες που απορροφούνται από ένα μόριο οι οποίες αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες μοριακές κινήσεις, είναι δυνατόν να βρεθούν οι κινήσεις του μορίου, από το φάσμα IR. Κατά επέκταση από την ερμηνεία αυτών των κινήσεων μπορούν να βρεθεί το είδος των δεσμών που υπάρχουν στο μόριο.

Στα φάσματα απορρόφησης συνήθως ο οριζόντιος άξονας αντιστοιχεί στο μήκος κύματος και ο κατακόρυφος στην ένταση της απορρόφησης ενέργειας ως εκατοστιαία διαπερατότητα (transmittance). Η γραμμή βάσης αντιστοιχεί σε απορρόφηση 0% και βρίσκεται στην πάνω πλευρά του γραφήματος. Συνεπώς η ύπαρξη κορυφής προς τα κάτω σημαίνει ότι σ' αυτό το μήκος κύματος συνέβη απορρόφηση ενέργειας. Ένα φάσμα IR περιλαμβάνει δεκάδες περιοχές απορρόφησης και μπορεί να λειτουργήσει ως δακτυλικό αποτύπωμα για μία συγκεκριμένη ένωση. Εφόσον δύο ενώσεις έχουν πανομοιότυπα φάσματα IR, τότε πιθανότατα είναι όμοιες [59].

#### **4.3.5 FT-IR με την τεχνική της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης, (ATR)**

Η μέθοδος της φασματοσκοπίας εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR) επιλέγεται για συλλογή φασμάτων από ρευστά υλικά και δειγμάτων σε μορφή φιλμ και περιλαμβάνει τη χρήση ενός εξαρτήματος που ονομάζεται ATR. Η υπέρυθρη ακτινοβολία μέσω του κατόπτρου M1 ανακλάται εσωτερικά στον κρύσταλλο από ZnSe με μια γωνία 45°. Η ακτινοβολία στον κρύσταλλο παράγει πρόσκαιρο κύμα και από τις δύο πλευρές του κρυστάλλου. Κατά αυτό τον τρόπο είναι δυνατή η λήψη φασμάτων ουσιών σε υδατικά διαλύματα μειώνοντας έντονα την απορρόφηση του διαλύτη. Το δείγμα τοποθετείται στην επιφάνεια του κρυστάλλου και απορροφά ακτινοβολία. Η ακτινοβολία που απομένει ανιχνεύεται απευθείας από τον ανιχνευτή μέσω του κατόπτρου M2.

Η φασματοσκοπία εξασθενημένης ανάκλασης είναι μέθοδος εξέτασης της επιφάνειας του δείγματος οπότε η σύσταση του εσωτερικού της μάζας του δείγματος μπορεί να διαφέρει. Για τη λήψη του φάσματος λαμβάνεται αρχικά το φάσμα του διαλύτη (φάσμα αναφοράς) και κατόπιν το

φάσμα του δείγματος. Το φάσμα που λαμβάνεται διορθώνεται ως προς τον κυματαριθμό μέσω του ATR.

#### 4.3.5.1 Πειραματική διαδικασία

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη νανοσυνθέτων MWCNTs/PDMS με συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα 0 phr, 0.02 phr, 0.05 phr, 0.1 phr, 0.2 phr, 0.5 phr και 1 phr είναι η Bruker Alpha II (Εικόνα 4.5). Η φασματομετρία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier πραγματοποιήθηκε για να επιτευχθεί η ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών ομάδων και η διερεύνηση πιθανών αλληλεπιδράσεων που μπορεί να προκύψουν μεταξύ των συστατικών των συνθέτων. Έγινε ανάλυση με το φασματόμετρο Bruker FTIR μεταξύ των κυματαριθμών  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ . Ο ρυθμός σάρωσης ήταν 128 επαναλήψεις ανά δευτερόλεπτο ενώ η ανάλυση ήταν  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



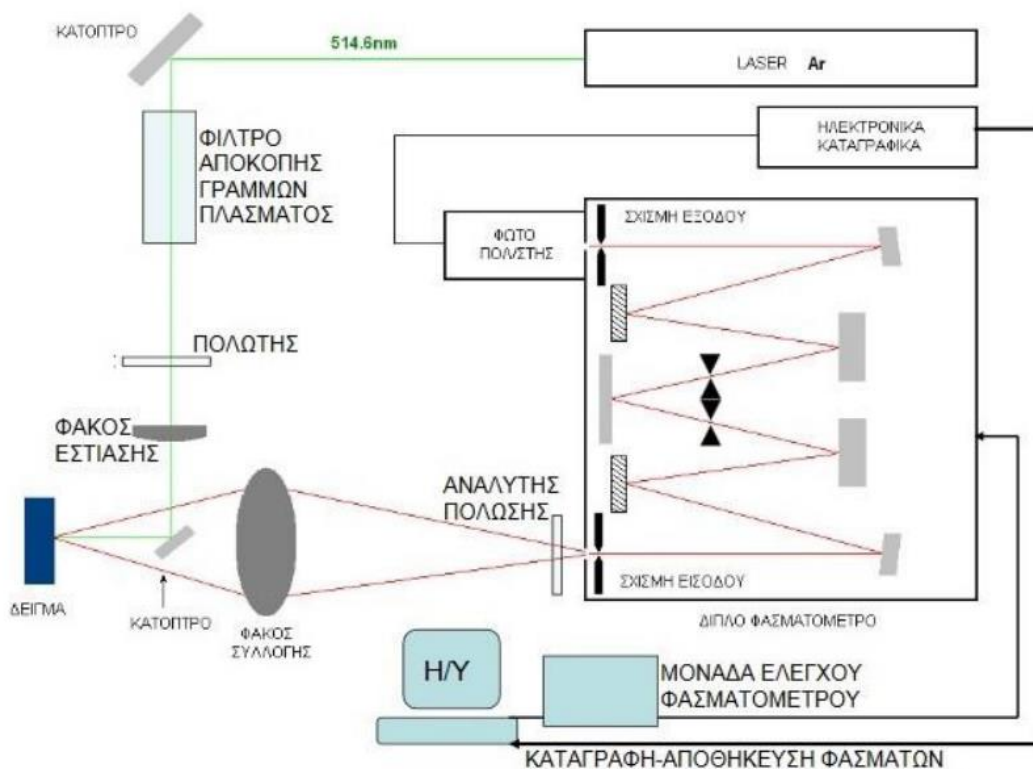
**Εικόνα 4.5:** Φασματόμετρο Bruker Alpha II.

### 4.3.6 Φασματοσκοπία Raman

#### 4.3.6.1 Αρχή της μεθόδου

Το φαινόμενο Raman παρατηρείται όταν κάποιο υλικό σύστημα (αέριο, υγρό, στερεό, άμορφο ή κρυσταλλικό) ακτινοβολείται με μονοχρωματική ακτινοβολία (συνήθως, από την περιοχή του ορατού φάσματος). Τότε η διάχυτη ακτινοβολία που σκεδάζεται (σε διευθύνσεις γενικά διαφορετικές από τη διεύθυνση πρόσπτωσης, διέλευσης ή ανάκλασης, αλλά όχι κατά ανάγκη) περιέχει νέες φασματικές περιοχές, συχνότητες οι οποίες είναι διαφορετικές από εκείνη της προσπίπτουσας-διεγείρουσας ακτινοβολίας. Η φασματοσκοπία Raman βασίζεται στο φαινόμενο αυτό και είναι μια μέθοδος μη ελαστικής σκέδασης φωτός που ερευνά την ανελαστική σκέδαση του ορατού φωτός. Οι πλευρικές ζώνες σκέδασης των φασμάτων Raman ερμηνεύονται ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της εισερχόμενης μονοχρωματικής ακτινοβολίας με τις διεγέρσεις του υλικού συστήματος.

Μία κρίσιμη παράμετρος σε ένα πείραμα σκέδασης Raman είναι ο συνδυασμός των πολώσεων διεγείρουσας και σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Η πόλωση των δύο δεσμών (διεγείρουσα, σκεδαζόμενη) ελέγχεται μέσω δύο πολωτών οι οποίοι λειτουργούν ως Πολωτής και Αναλυτής αντίστοιχα. Οι ιδιότητες πόλωσης αντιμετωπίζονται με διαφορετικό τρόπο ανάλογα με την κατάσταση στην οποία βρίσκεται το υλικό σύστημα που μελετάται με φασματοσκοπία Raman. Στα αέρια και υγρά δείγματα, τα μοριακά συγκροτήματα υπό μελέτη μεταβάλλουν χρονικά τον προσανατολισμό τους με τρόπο τυχαίο, ως προς τους σταθερούς προσανατολισμούς πρόσπτωσης-σκέδασης και τις αντίστοιχες πολώσεις. Θεωρείται ότι ο παραπάνω ισχυρισμός ισχύει και για τα άμορφα στερεά συστήματα, όπου η τυχειότητα συμβαίνει στο χώρο (μέσα στον όγκο σκέδασης) και όχι στο χρόνο. Συνεπώς, σε αυτές τις τρεις περιπτώσεις το πειραματικό αποτέλεσμα ερμηνεύεται ως ένας κατάλληλος μέσος όρος. Αντιθέτως, στα κρυσταλλικά στερεά, οι σχετικοί προσανατολισμοί πρόσπτωσης-σκέδασης και πολώσεων και κρυσταλλικών αξόνων διατηρούνται στο χώρο και στο χρόνο. Μια τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman φαίνεται στην Εικόνα 4.6:



**Εικόνα 4.6:** Τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman.

#### 4.3.6.2 Πειραματική διαδικασία

Για το χαρακτηρισμό με φασματοσκοπία Raman των συνθέτων MWCNTs/PDMS χρησιμοποιήθηκε η συσκευή της εταιρείας Renishaw και συγκεκριμένα το μοντέλο inVia (Εικόνα 4.7). Στα δείγματα εφαρμόστηκε ανάλυση σε εύρος φάσματος από 1200 έως 1700  $\text{cm}^{-1}$  και εστιακό μήκος φασματόμετρου 532 nm. Τα φάσματα ελήφθησαν σε θερμοκρασία δωματίου και ο χρόνος έκθεσης τους ήταν 10 s. Χρησιμοποιήθηκαν δύο πηγές διέγερσης λέιζερ, αυτή του  $\text{Ar}^+$  ( $\lambda = 514.5$  nm, 2.41 eV) και λέιζερ εγγύς υπέρυθρης ακτινοβολίας NIR ( $\lambda = 785$  nm, 1.58 eV) με μέγιστη ισχύ 1 W. Στην διεξαγωγή της μέτρησης η ακτίνα του λέιζερ εστιάζει σε ένα σημείο στην επιφάνεια των δειγμάτων μέσω ενός 100x φακού με ένταση στο 5% και τελική ισχύ λέιζερ κάτω των 0.3 mW, για να μην αναπτυχθούν θερμάνσεις τοπικά καθώς και μεταπτώσεις φάσης.



**Εικόνα 4.7:** Φασματοόμετρο Raman.

### **4.3.7 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)**

#### **4.3.7.1 Αρχή λειτουργίας**

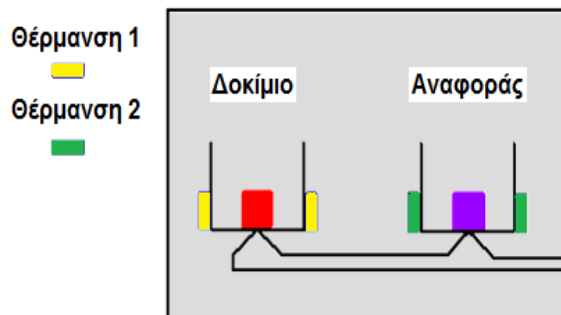
Για την παρατήρηση και τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων τα δείγματα αναλύθηκαν με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).

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

Η διάταξη DSC σαρώνει μια θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά τοποθετούνται δύο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου στο ένα περιέχεται το δείγμα ενώ το άλλο, το καψίδιο αναφοράς, είναι κενό. Στο περιβάλλον των υποδοχέων δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα μέσω της ροής αζώτου και ο θερμικός ελεγκτής ξεκινάει την θέρμανση των υποδοχέων με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης, 10 °C/min. Η θερμοκρασία στους δύο υποδοχείς μετράται μέσω υπερευαίσθητων θερμοζυγών με μεγάλη ακρίβεια. Στόχος 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



περιεχομένων τους και συνεπώς το καψίδιο με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του ακριβώς ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς.



**Εικόνα 4.8:** 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 συγκριτικά με τον υποδοχέα αναφοράς. Από την διάταξη DSC παραλαμβάνεται ένα διάγραμμα της ροής θερμότητας  $q/t$  ως προς την θερμοκρασία. Κατόπιν, γίνεται αυτόματος υπολογισμός του ποσού θερμότητας, που απορροφάται από το δείγμα, αφού πρώτα οριστεί η εξεταζόμενη περιοχή. Η περιοχή αυτή βρίσκεται μεταξύ των θερμοκρασιών, στις οποίες η καμπύλη παρουσιάζει απότομη μεταβολή της ροής θερμότητας.

#### 4.3.7.2 Πειραματική διαδικασία

Από τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν ζυγίστηκαν 10-20 mg και τοποθετήθηκαν σε ειδικά καψίδια αλουμινίου. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στο φούρνο του οργάνου, τοποθετώντας και ένα κενό καψίδιο στην θέση αναφοράς. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε περιελάμβανε ψύξη από τους 30 °C στους -140 °C με ρυθμό 10 °C/min, διατήρηση στους -140 °C για 10 min και θέρμανση από τους -140 °C στους 30 °C με ρυθμό 10 °C/min με ταυτόχρονη διαβίβαση αζώτου.



**Εικόνα 4.9** Διάταξη DSC.

### **4.3.8 Θερμοβαρουμετρική Ανάλυση (TGA)**

#### **4.3.8.1 Αρχή της μεθόδου**

Για την παρακολούθηση της θερμικής αποδόμησης από τη μεταβολή βάρους κατά τη θέρμανση των δοκιμίων χρησιμοποιείται η μέθοδος της θερμοβαρουμετρικής ανάλυσης, TGA (Thermogravimetric Analysis).

Στην επιστήμη των πολυμερών επιλέγεται για μελέτες θερμικής γήρανσης πολυμερών, τροποποίησης και σταθεροποίησης πολυμερών για την ταυτοποίηση πολυμερών και τον προσδιορισμό προσμίξεων τους.

Κατά τη θερμοβαρουμετρική ανάλυση καταγράφεται συνεχώς η μάζα ενός δείγματος σε σχέση με τη θερμοκρασιακή μεταβολή της. Το δείγμα είναι σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (οξειδωτική, αναγωγική ή αδρανής) με τη βοήθεια φέροντος αερίου, το οποίο μπορεί να απομακρύνει τα παραγόμενα προϊόντα. Το γράφημα βάρους – θερμοκρασίας είναι το αποτέλεσμα μιας ανάλυσης TGA και παρουσιάζει τη μάζα του δείγματος ή την επί τοις % απώλεια της μάζας του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Η καμπύλη αυτή ονομάζεται TGA – θερμογράφημα ή καμπύλη θερμικής διάσπασης [60].

#### **4.3.8.2 Πειραματική διαδικασία**

Από τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν (με 60 g σιλικόνης) ζυγίστηκαν 10-20 mg του εκάστοτε νανοσυνθέτου και τοποθετήθηκαν σε ειδικά κεραμικά καψίδια. Οι μετρήσεις

πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 25–700 °C, με ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας 10 °C/min με διαβίβαση αζώτου, σε όργανο της εταιρείας Mettler – Toledo (μοντέλο TGA – DTA). Σε κάθε νανοσύνθετο έγιναν μετρήσεις σε τρία δείγματα, ώστε να επιβεβαιωθεί η επαναληψιμότητα των μετρήσεων.



**Εικόνα 4.10:** Όργανο TGA.

### **4.3.9 Δοκιμή σε εφελκυσμό**

#### **4.3.9.1 Γενικές αρχές**

Η δοκιμή στον εφελκυσμό είναι μια από τις πιο συνηθισμένες μηχανικές δοκιμές για το χαρακτηρισμό των υλικών. Από τη μέθοδο αυτή παραλαμβάνονται πληροφορίες οι οποίες είναι εξαιρετικά σημαντικές για τη μηχανική συμπεριφορά των υλικών. Κατά κανόνα ένα δοκίμιο παραμορφώνεται μέχρι την θραύση του, αυξάνοντας σταδιακά το εφελκυστικό φορτίο που εφαρμόζεται μονοαξονικά κατά μήκος του μεγάλου άξονα του δοκιμίου. Οι διατάξεις δοκιμής εφελκυσμού σχεδιάζονται, με στόχο να επιμηκύνουν τα δοκίμια με σταθερό ρυθμό, και παράλληλα να μετρούν διαρκώς και παράλληλα το ακαριαία εφαρμοζόμενο φορτίο και την προκύπτουσα επιμήκυνση. Μια τυπική δοκιμή τάσης-παραμόρφωσης διαρκεί για αρκετά λεπτά της ώρας και είναι καταστρεπτική, καθώς το δοκίμιο υπόκειται σε μόνιμη παραμόρφωση ή επέρχεται θραύση του.

Τα δεδομένα μιας δοκιμής εφελκυσμού καταγράφονται σε διάγραμμα του φορτίου ή της δύναμης συναρτήσεως της επιμήκυνσης. Η σχέση δύναμης - επιμήκυνσης είναι εξαρτημένη από τις διαστάσεις του δοκιμίου. Η επίδραση των γεωμετρικών παραγόντων ελαχιστοποιείται μέσω

κανονικοποίησης της δύναμης και της επιμήκυνσης στις αντίστοιχες παραμέτρους της μηχανικής τάσης και της μηχανικής παραμόρφωσης.

Σε όλα τα διαγράμματα τάσης – παραμόρφωσης στην περιοχή των μικρών παραμορφώσεων οι τάσεις είναι ανάλογες των παραμορφώσεων. Η περιοχή στην οποία συμβαίνει αυτό ονομάζεται ελαστική περιοχή και σε αυτή η σχέση μεταξύ τάσης και παραμόρφωσης, ελέγχεται από το νομό του Hooke, και είναι γραμμική και ανεξάρτητη από το χρόνο. Η ονομασία της σταθεράς αναλογίας είναι μέτρο ελαστικότητας ή μέτρο του Young. Στην περίπτωση μονοαξονικής φόρτισης, δηλαδή στην περίπτωση του εφελκυσμού ή θλίψης, ισχύει:

$$\sigma = E \varepsilon, \text{ όπου } E \text{ το μέτρο ελαστικότητας.} \quad (\text{εξ.1})$$

Το μέτρο ελαστικότητας εκφράζει από φυσική άποψη τη δυσκαμψία του υλικού δηλαδή την αντίσταση που παρουσιάζει το υλικό κατά την παραμόρφωση. Ο υπολογισμός του μέτρου ελαστικότητας γίνεται γραφικά στην περιοχή Hooke της καμπύλης  $\sigma - \varepsilon$ . Το σημείο A είναι το σημείο πέρα από το οποίο παύει η ισχύς του νομού του Hooke και μετά την αποφόρτιση, το υλικό δεν επανακτά τις αρχικές τους διαστάσεις, άλλα παρατηρείται μια παραμένουσα παραμόρφωση. Η παρατηρούμενη τάση στο ανώτερο σημείο της καμπύλης είναι η αντοχή σε εφελκυσμό δηλαδή η μέγιστη τάση που είναι δυνατόν να αντέξει το υλικό σε εφελκυσμό χωρίς να σπάσει.

Η τάση που αντιστοιχεί στο τελευταίο σημείο της καμπύλης αποτελεί την τάση θραύσης και στο σημείο αυτό επέρχεται καταστροφή λόγω θραύσης του υλικού.

#### 4.3.9.2 Πειραματική διαδικασία

Από τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν κόπηκαν με ειδικό κοπτικό μηχάνημα της εταιρίας Zwick (τύπος 7103) (Εικόνα 4.12) το οποίο φέρει κοπτική κεφαλή, τέτοια ώστε οι διαστάσεις των δοκιμίων εφελκυσμού να είναι σύμφωνες με το ASTM D638, δοκίμια τετραγωνικής διατομής. Κάθε πλακίδιο μορφοποιημένου υλικού προδίδει 4 δοκίμια εφελκυσμού.



**Εικόνα 4.11:** Μηχάνημα κοπής δοκιμίων.

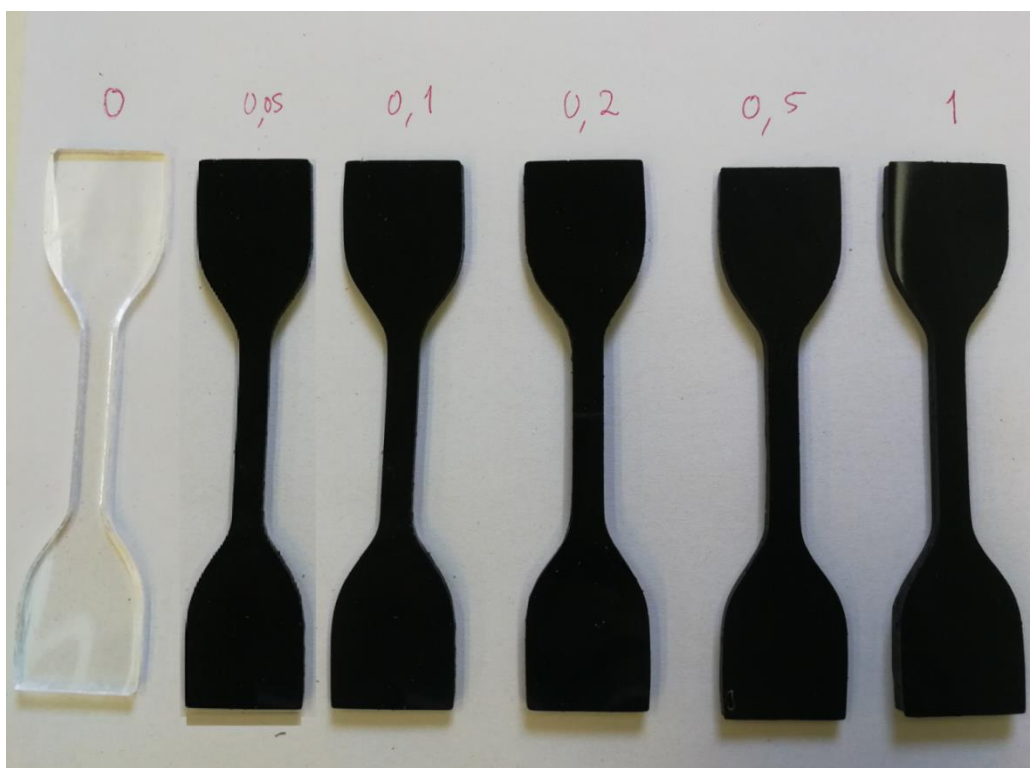


**Εικόνα 4.12:** Διάταξη δοκιμής σε εφελκυσμό.

**Πίνακας 4.7:** Διαστάσεις δοκιμίου τύπου IV (ASTM D638), Πηγή: Πρότυπο ASTM D638.

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

Για να γίνει μια μέτρηση ρυθμίζεται η αρχική απόσταση των αρπαγών. Κατόπιν ακολουθεί μέτρηση των διαστάσεων του «λαιμού» του δοκιμίου με παχύμετρο και το δοκίμιο εφελκυσμού στερεώνεται στις δύο αρπάγες συμμετρικά. Απαιτείται μεγάλη προσοχή έτσι ώστε το δοκίμιο να είναι ευθυγραμμισμένο με τον άξονα του εφελκυσμού και να μην καταπονηθεί κατά το σφίξιμο των αρπαγών. Με τη βοήθεια υπολογιστή εισάγονται οι διαστάσεις του δοκιμίου και δίδεται εντολή για τη διεξαγωγή της μέτρησης. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για όλη τη σειρά των δοκιμίων που προέρχονται από το ίδιο υλικό. Από τον υπολογιστή παραλαμβάνονται τελικώς οι καμπύλες τάσης – παραμόρφωσης και μέσες τιμές για τα μηχανικά χαρακτηριστικά της δοκιμής.



**Εικόνα 4.13:** Δοκίμια εφελκυσμού PDMS και συνθέτων MWCNTs/PDMS.

#### **4.3.10 Μελέτη πυκνότητας πλέγματος με πειράματα διόγκωσης σε τολουένιο**

##### **4.3.10.1 Αρχή της μεθόδου**

Ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων του πλέγματος ελαστομερούς, όπως η πυκνότητά του, μπορεί να πραγματοποιεί μέσω της διόγκωσης από την εμφύσηση δοκιμίων του σε κατάλληλο διαλύτη.

Εφόσον ένα μη διασταυρωμένο ελαστομερές διαλύεται σε έναν διαλύτη, τότε το διασταυρωμένο θα διογκωθεί παρουσία του συγκεκριμένου καταλύτη.

Τα πλέγματα είναι αδιάλυτα στους διαλύτες που δεν επιτυγχάνουν τη διάσπασή τους. Η επιρροή ενός διαλύτη σε ένα ελαστομερές είτε μπορεί να είναι αμελητέα είτε να οδηγεί στη διόγκωσή του. Στη διάρκεια της διόγκωσης παρατηρείται η αύξηση του όγκου του πλέγματος, λόγω της διείσδυσης των μορίων του διαλύτη στη μάζα του πολυμερούς. Εξαιτίας της αύξησης του όγκου, αναγκάζονται τα τμήματα της αλυσίδας μεταξύ των σταυροδεσμών να παραμορφωθούν και να λάβουν σχηματισμούς που έχουν αυξημένο μήκος. Με την πρόοδο της διείσδυσης του διαλύτη μεγαλώνει η παραμόρφωση των τμημάτων της αλυσίδας, συνεπώς και η τάση για επαναφορά στον αρχικό σχηματισμό. Τελικά το σύστημα οδηγείται σε μία κατάσταση ισορροπίας ανάμεσα στην τάση για διείσδυση του διαλύτη και την τάση για επαναφορά. Με την επίτευξη της ισορροπίας η διόγκωση σταθεροποιείται σε ένα μέγιστο μέγεθος, όταν οι ωσμωτικές δυνάμεις που ωθούν τη διόγκωση εξισορροπηθούν από τις ελαστικές δυνάμεις επαναφοράς των παραμορφωμένων τμημάτων της αλυσίδας.

Ο μηχανισμός της διόγκωσης μπορεί να περιγραφεί ακολούθως: Στην αρχή της διόγκωσης μετατοπίζεται ένα τμήμα του μορίου του πολυμερούς, με αποτέλεσμα τη δημιουργία «κενού» χώρου που καταλαμβάνεται αμέσως από τα ευκίνητα μόρια του διαλύτη. Το πολυμερές διογκώνεται και παίρνει τη μορφή ογκώδους πηγματος. Συνήθως ο όγκος του διογκωμένου πλέγματος είναι πολύ αυξημένος συγκριτικά με το αρχικό πλέγμα. Η έκταση της διόγκωσης είναι ανάλογη της πυκνότητας του πλέγματος για συγκεκριμένο διαλύτη και δεδομένες συνθήκες διόγκωσης. Μεγαλύτερη διόγκωση συνεπάγεται μικρότερη πυκνότητα πλέγματος.

Μέσω της πειραματικής διαδικασίας της διόγκωσης προσδιορίζεται ο αριθμός των συνδέσεων διασταύρωσης ανά μονάδα όγκου ή βάρους του πολυμερικού πλέγματος. Με τη διόγκωση μελετάται η αντίσταση του πλέγματος στο διαλύτη και η πυκνότητα του πλέγματος, η οποία έχει άμεση επίδραση και στις μηχανικές ιδιότητες. Παράλληλα προσδιορίζεται το μέσου αριθμού μοριακό βάρος των τμημάτων της αλυσίδας μεταξύ των σημείων διασταύρωσης,  $M_c$ , το οποίο αποτελεί βασική παράμετρο χαρακτηρισμού των πλεγμάτων και η κυριότερη μέθοδος προσδιορισμού του είναι η διόγκωση [61].

#### 4.3.10.2 *Πειραματική διαδικασία*

Από τα δοκίμια που παρασκευάστηκαν παραλήφθηκαν τρία μικρά δισκία από τα σύνθετα MWCNTs/PDMS με περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες 0phr, 0.1 phr, 0.2 phr, 0.5 phr και 1 phr. Τα δισκία ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων. Ακολούθως, εμβαπτίστηκαν σε 100 mL τολουενίου σε ποτήρια ζέσεως, στον πυθμένα των οποίων είχε τοποθετηθεί κομμάτι μεταλλικού πλέγματος, για να είναι δυνατή η προσρόφηση και από τις δύο πλευρές του δισκίου.

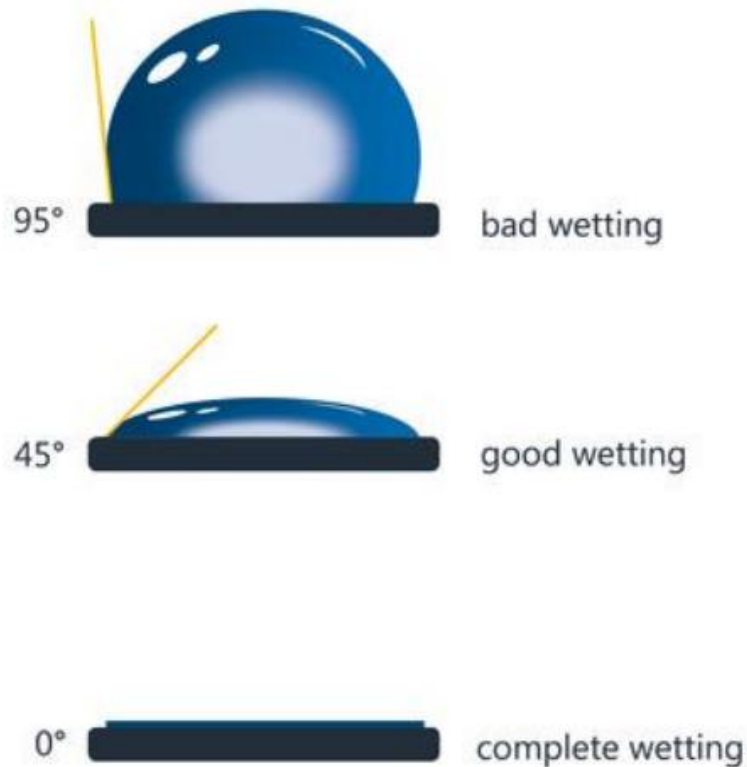
Η πρώτη μέτρηση λαμβάνεται 15 λεπτά μετά την εμβάπτιση των δοκιμίων στο τολουένιο. Το δείγμα απομακρύνεται από το ποτήρι ζέσεως, σκουπίζεται ελαφρά, προκειμένου να απομακρυνθεί ο διαλύτης που δεν έχει ροφηθεί και ζυγίζεται. Για τις πρώτες 2.5 h τα δείγματα μετρώνται ανά 15 min, από τις 2.5 h μέχρι τις 4.5 h ανά 30 min και από τις 4.5 h μέχρι τις 6.5 h ανά 1 h. Για τις επόμενες μέρες τα δισκία ζυγίζονται σε πιο αραιά διαστήματα μέχρι τη σταθεροποίηση του βάρους τους.

#### 4.3.11 **Μέτρηση γωνίας επαφής**

##### 4.3.11.1 *Αρχή της μεθόδου*

Γωνία επαφής ονομάζεται η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ της εφαπτομένης της διεπιφάνειας υγρού-ατμού και της στερεής επιφάνειας (Εικόνα 4.14). Αποτελεί το μέτρο διαβροχής μιας στερεάς επιφάνειας από ένα υγρό και από το μέγεθος της γωνίας επαφής χαρακτηρίζεται η διαβροχή της επιφάνειας. Μικρότερη γωνία επαφής συνεπάγεται μεγαλύτερη διαβροχή και αντίστροφα.





**Εικόνα 4.14:** Σχέση γωνίας επαφής και διαβροχής του υλικού.

Το υλικό θεωρείται ότι διαβρέχεται όταν η γωνία επαφής σε ένα υλικό είναι μικρότερη από  $90^\circ$ . Αντίστροφα αν η γωνία είναι μεγαλύτερη από  $90^\circ$  τότε η διαβροχή θεωρείται μη ικανοποιητική. Σε περίπτωση που η γωνία επαφής μεταξύ υγρής και στερεάς φάσης είναι μηδέν, το υλικό χαρακτηρίζεται πλήρως διαβρεγμένο. Όταν η γωνία επαφής είναι μεγαλύτερη από  $150^\circ$  η επιφάνεια είναι υπερυδρόφοβη και υποδηλώνει την τάση για πλήρη απουσία επαφής μεταξύ της υγρής και στερεάς φάσης η οποία ονομάζεται και επίδραση λωτού.

#### 4.3.11.2 Πειραματική διαδικασία

Η μελέτη της γωνίας επαφής των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε με την πειραματική διάταξη που απεικονίζεται στην Εικόνα 4.15.



**Εικόνα 4.15:** Πειραματική διάταξη μετρήσεων γωνίας επαφής (Rame-hartmodel 590).

Τα δείγματα τοποθετούνται σε σταθερό επίπεδο υπόβαθρο στη διάταξη σχεδιασμένο για τις ανάγκες των μετρήσεων. Ακολούθως εναποτίθεται μια σταγόνα απιονισμένου νερού σε κάθε δείγμα. Το σχήμα της σταγόνας παρατηρείται με εργαστηριακή διάταξη (Εικόνα 4.15) με ψηφιακή κάμερα συνδεδεμένη με υπολογιστή. Μέσω της συσκευής λαμβάνονται μεμονωμένες φωτογραφίες ανάλυσης 720 x 540 στοιχείων (pixels) και επεξεργάζονται από κατάλληλο λογισμικό σε πραγματικό χρόνο για τον προσδιορισμό της γωνίας επαφής. Για τις μετρήσεις υστέρησης το υπόβαθρο ρυθμίζεται σε κατάλληλη γωνία για τη λήψη φωτογραφιών.

#### **4.3.12 Διαπερατότητα σε O<sub>2</sub>**

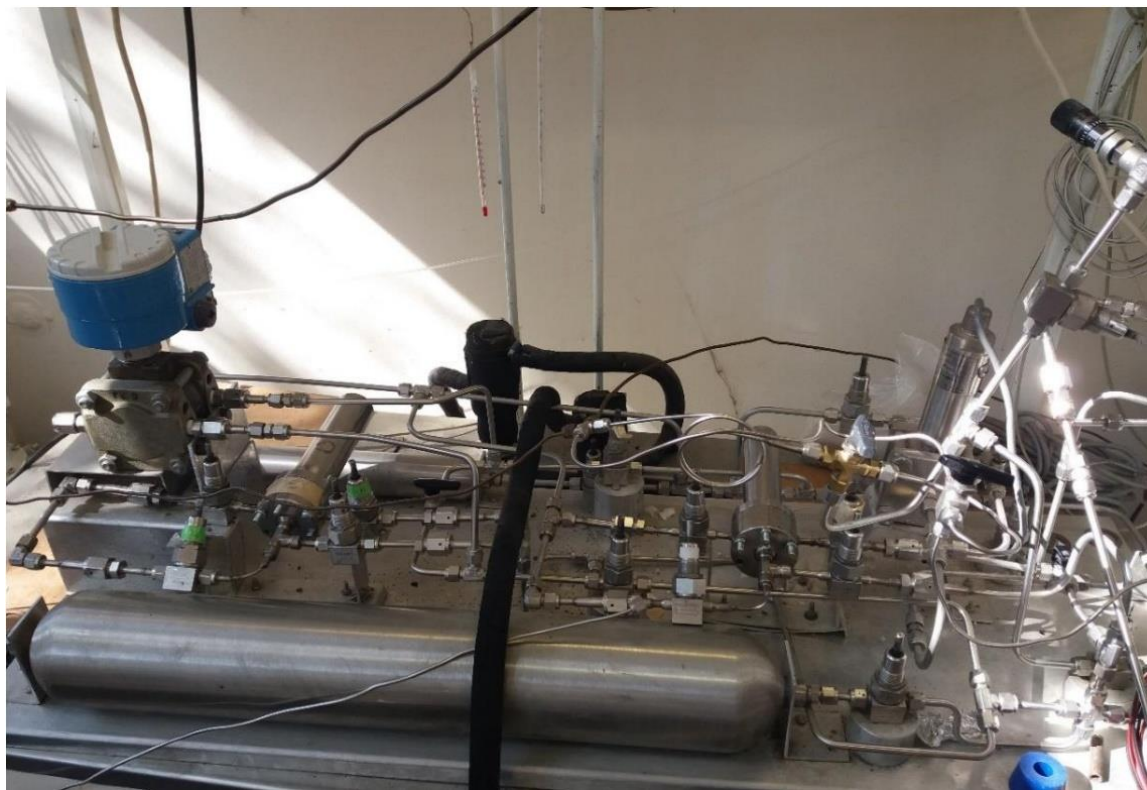
##### **4.3.12.1 Αρχή της μεθόδου**

Τα μόρια των αερίων μπορούν να διαπεράσουν τη δομή των πολυμερών. Στη μελέτη της διαπερατότητας διερευνάται η διαπερατότητα μεμβρανών πολυδιμεθυλοσιλοξάνης, καθώς και οι ιδιότητες φραγμού των νανοσωλήνων άνθρακα που προστίθεται ως έγκλεισμα σε μεμβράνες πολυδιμεθυλοσιλοξάνης. Μέσω της μεθόδου της αυξανόμενης πίεσης μπορεί να μετρηθεί ο συντελεστής διαπερατότητας των. Η μεμβράνη τοποθετείται στην διάταξη ανάμεσα στην πλευρά «υψηλής πίεσης» και στην πλευρά «χαμηλής πίεσης» στο κελί διαπερατότητας και στους δύο

χώρους εφαρμόζεται κενό. Στο χρόνο μηδέν του πειράματος, στην πλευρά υψηλής πίεσης διοχετεύεται το καθαρό αέριο που βρίσκεται υπό μελέτη σε υψηλή και σταθερή πίεση  $p_H$ , ενώ μετράται συναρτήσει του χρόνου η πίεση  $p_L$  στην πλευρά της χαμηλής πίεσης. Καθώς το αέριο είναι καθαρό και υπάρχει κενό, οι μερικές πιέσεις του αερίου που ερευνάται και στους δύο χώρους  $p_H$  και  $p_L$  ισούνται με τις αντίστοιχες ολικές πιέσεις. Οι μετρήσεις λαμβάνονται για το διάστημα όπου το  $p_H$  παραμένει πολύ πιο μεγάλο από το  $p_L$ , οπότε και η διαφορά  $p_H - p_L$  είναι ουσιαστικά σταθερή και περίπου ίση με  $p_H$ . Όταν η διαπέραση γίνεται πλέον σε μόνιμη κατάσταση, ο ρυθμός διαπέρασης του αερίου είναι σταθερός.

#### 4.3.12.2 Πειραματική διαδικασία

Μελετήθηκε η διαπερατότητα σε οξυγόνο ( $O_2$ ) νανοσυνθέτων μεμβρανών πολυδιμεθυλοσιλοξάνης και νανοσωλήνων άνθρακα μέσω φραγμού σε ειδική διάταξη.



**Εικόνα 4.16:** Διάταξη για μέτρηση διαπερατότητας μεμβρανών σε  $O_2$ .

Η περιεκτικότητα των μεμβρανών σε νανοσωλήνες άνθρακα ήταν 0.1 phr, 0.2 phr, 0.5 phr και 1 phr. Σε πρώτη φάση οι μεμβράνες απαερώνονται σε φούρνο στους  $50\text{ }^\circ\text{C}$  υπό κενό για 48 ώρες. Στη συνέχεια επικολώνται σε ειδικούς φορείς, οι οποίοι έχουν κεραμικό υπόστρωμα,

διαπερατό σε αέρια, για να διασφαλίζεται ότι η ροή του αερίου θα γίνεται μόνο από τη μία επιφάνεια της μεμβράνης. Στη συνέχεια προετοιμάστηκε η διάταξη. Η διάταξη (Εικόνα 4.16) διαθέτει έναν κινητήρα, μια αντλία κενού, δύο φιάλες παροχής αερίου, ένα διαφορικό πιεσόμετρο, ένα μανόμετρο και δύο θέσεις στις οποίες μπορούν να τοποθετηθούν τα δοκίμια προς μέτρηση. Οι μεμβράνες τοποθετήθηκαν στις δύο θέσεις για να ξεκινήσουν οι δοκιμές. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 25 °C. Αρχικά απαερώθηκε η διάταξη, ώστε να μην υπάρχει κάποιο αέριο εκτός του οξυγόνου. Ακολούθως η διάταξη τροφοδοτήθηκε με οξυγόνο και η πίεση ρυθμίστηκε στα 0.5 bar. Καθώς τα δύο δείγματα επικοινωνούν μεταξύ τους, η διάταξη ρυθμίστηκε ώστε να περνάει αέριο μόνο στο ένα από τα δύο δείγματα κάθε φορά. Συνεπώς στο δείγμα που μετρήθηκε η πίεση πριν τη μεμβράνη είναι 0.5 bar ενώ μετά υπάρχει κενό, οπότε προκύπτει απόλυτη πίεση 0.5 bar. Με το πέρας της μέτρησης των δύο μεμβρανών στη συγκεκριμένη πίεση, η διαδικασία επαναλήφθηκε για πιέσεις 1 bar και 2 bar.

#### **4.3.13 Φασματοσκοπία διηλεκτρικής χαλάρωσης (Dielectric Relaxation Spectroscopy – DRS)**

Η τεχνική της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας χρησιμοποιείται για την κατανόηση της αλληλεπίδρασης μεταξύ της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και των υλικών. Πραγματοποιείται σε συχνότητες από  $10^{-6}$  ως και  $10^{11}$  Hz. Τα μεγέθη που μετρούνται είναι μεταξύ άλλων η ηλεκτρική αγωγιμότητα ( $\sigma$ ), το ηλεκτρικό μέτρο ( $M$ ), η ηλεκτρική επιδεκτικότητα ( $\epsilon$ ), η επιτρεπτότητα και άλλα. Μέσω της μεθόδου της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας μπορεί να γίνει καταγραφή των μεταβολών στη μιγαδική ηλεκτρική διαπερατότητα  $\epsilon^*(\omega)$ , η οποία περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i \epsilon''(\omega) \quad (\text{εξ.2})$$

Οι παραπάνω μεταβολές της διαπερατότητας οφείλονται στις διεργασίες μοριακής χαλάρωσης και στα φαινόμενα μεταφοράς σε ένα υλικό. Συνεπώς παρέχουν τη δυνατότητα μελέτης της μοριακής δυναμικής πολυμερών, των μηχανισμών μεταφοράς φορτίου σε σύνθετα υλικά, της παρακολούθησης διεργασιών πολυμερισμού καθώς και της μελέτης δομικών μεταβολών στα υλικά όπως οι αλλαγές φάσεων και της κρυστάλλωσης. Η διάταξη αποτελείται από έναν πυκνωτή (διηλεκτρικό κελί) μέσα στον οποίο τοποθετείται το δοκίμιο, μία συσκευή που

επιτρέπει τη μέτρηση της αντίστασης για μεγάλο εύρος συχνοτήτων, ένα όργανο για την επιβολή φυσικών παραμέτρων στο κελί και το δείγμα (θερμοκρασία, πίεση, τάση πόλωσης) καθώς και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή για τον έλεγχο της ροής των μετρήσεων και την επεξεργασία των δεδομένων.

Για τον υπολογισμό της ειδικής AC αγωγιμότητας χρησιμοποιείται η σχέση:

$$\sigma_{ac} = \epsilon_0 \omega \epsilon'' \quad (\text{εξ.3})$$

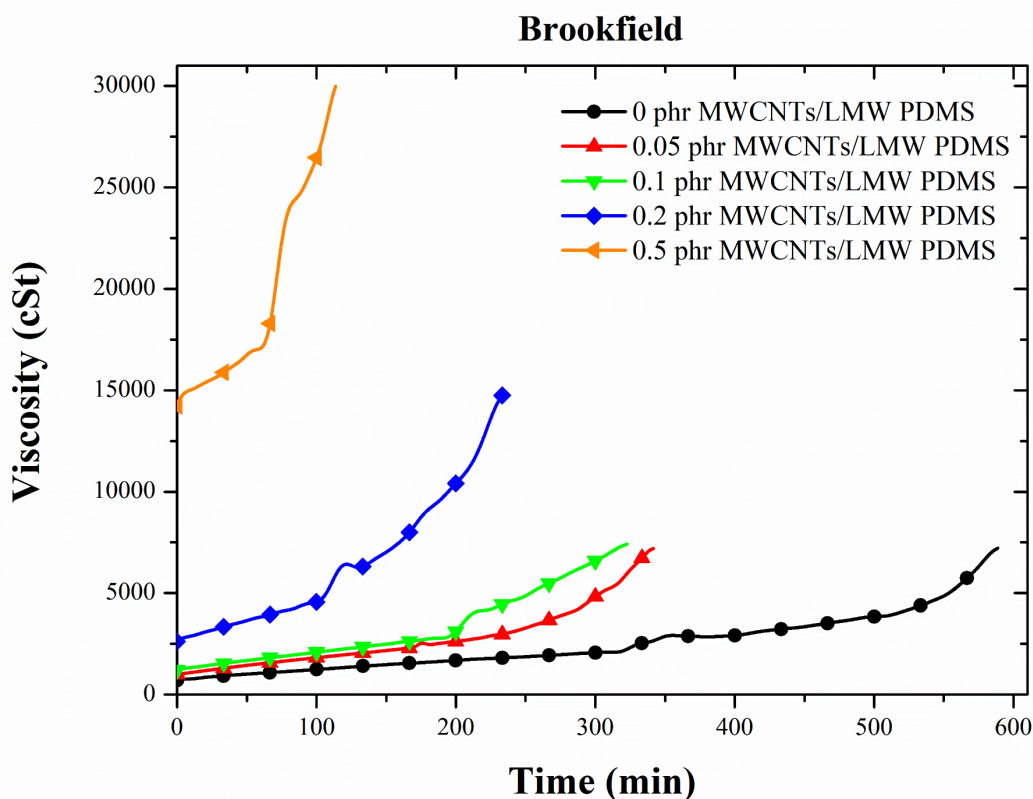
Όπου  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ , η διαπερατότητα του κενού και  $\omega = 2\pi f$ , η κυκλική συχνότητα.

Στα πολυμερή υπάρχει έντονη διασπορά της AC αγωγιμότητας. Η διασπορά είναι σχεδόν σταθερή στις χαμηλές συχνότητες όμως στις υψηλότερες συχνότητες εξαρτάται έντονα από τη συχνότητα και μεταβάλλεται εκθετικά ως προς αυτή.

## 5 Αποτελέσματα μελέτης βουλκανισμού συνθέτων MWCNTs/PDMS

### 5.1 Αποτελέσματα ιξωδομετρίας Brookfield

Η μελέτη της πορείας του βουλκανισμού των νανοσυνθέτων MWCNTs/PDMS μελετήθηκε με τη βοήθεια της ιξωδομετρίας Brookfield. Οι σταυροδεσμοί που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια του βουλκανισμού οδηγούν στην αύξηση του ιξώδους του συνθέτου καθώς προχωράει η αντίδραση. Είναι, όποτε, δυνατόν μελετώντας τον ρυθμό αύξησης του ιξώδους του νανοςύνθετου να διερευνηθεί έμμεσα η εξέλιξη της αντίδρασης του βουλκανισμού της PDMS.



**Διάγραμμα 5.1:** Μεταβολή του ιξώδους κατά το βουλκανισμό της PDMS και των συνθέτων MWCNTs/PDMS.

Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σε ένα διάστημα τιμών ιξώδους στο οποίο θεωρείται ότι έχει προχωρήσει σε σημαντικό βαθμό η αντίδραση. Η τιμή ιξώδους του συστήματος MWCNTs/PDMS είναι υψηλότερη, σε σχέση με την μη-ενισχυμένη PDMS, πριν προστεθούν σε αυτό ο καταλύτης και το μέσο διασταύρωσης από εκεί και έπειτα όμως αρχίζει να αυξάνεται. Για

τον λόγο αυτό λαμβάνεται μία αρχική τιμή ιξώδους του συστήματος MWCNTs/PDMS ώστε να προσδιοριστεί το διάστημα στο οποίο θα γίνει η μέτρηση. Η μέτρηση τερματίζεται όταν το ιξώδες του νανοςύνθετου αγγίζει το μέγιστη τιμή η οποία ορίζεται από την άτρακτο που επιλέγεται για τη διεξαγωγή του πειράματος. Αξίζει να σημειωθεί σε αυτό το σημείο ότι συναντώνται κάποιες πειραματικές δυσκολίες. Είναι συχνό φαινόμενο ο βουλκανισμός να μην γίνεται ομοιόμορφα σε όλο τον όγκο του εξεταζόμενου νανοςύνθετου. Σε αυτές τις περιπτώσεις είναι πιθανό να υπάρξουν κατά τόπους έντονες αυξήσεις του ιξώδους οι οποίες μπορούν να τερματίσουν πρόωρα το πείραμα. Επίσης όταν επιλέγονται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα, τότε το αρχικό ιξώδες του μίγματος είναι εξαιρετικά υψηλό και η διαχείριση του δείγματος κατά την πορεία του πειράματος γίνεται δυσχερέστερη.

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

$$y = y_0 + A \cdot \exp(n \cdot t) \quad (\text{εξ.4})$$

Όπου:

y: η τιμή του ιξώδους σε χρόνο t

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

t: ο χρόνος (min)

n: η τάξη της αντίδρασης βουλκανισμού

**Πίνακας 5.1:** Τιμές εκθέτη  $n$  από την προσαρμογή της εξίσωσης στην αντίδραση βουλκανισμού.

Sample	Initial Viscosity (cSt)	$n$	$y_0$	A	$R^2$
0phr	1075	0.0048	752	312	0.96723
0.05 phr	1838	0.01055	1249	154	0.9861
0.1 phr	2535	0.00776	763	572	0.99049
0.2 phr	5104	0.01027	1681	1153	0.99468
0.5 phr	23590	0.01927	11915	2139	0.96474

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων είναι εμφανής η αναλογική αύξηση στις τιμές του αρχικού ιξώδους των συστημάτων πολυσιλοξάνης – νανοσωλήνων άνθρακα με την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας νανοσωλήνων. Ο ρυθμός αύξησης του ιξώδους είναι ανάλογος της συγκέντρωσης των νανοσωλήνων άνθρακα. Αυτό αποτυπώνεται στην τάξη της αντίδρασης ( $n$ ) η οποία αυξάνεται με την προσθήκη περισσότερων CNTs. Οι αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ μέσου ενίσχυσης και πολυμερικής μήτρας είναι φυσικές και οφείλονται στον περιορισμό της κίνησης των αλυσίδων του ελαστομερούς από την παρουσία των νανοσωλήνων άνθρακα που οδηγούν στην αύξηση του ιξώδους. Άλλωστε τα νανοσωματίδια που χρησιμοποιούνται εν προκειμένω ως έγκλεισμα δεν διαθέτουν δραστικές ομάδες οι οποίες θα δικαιολογούσαν την ύπαρξη χημικών αλληλεπιδράσεων. Το παραπάνω γίνεται εμφανές και στον τρόπο με τον οποίο γίνεται η αύξηση του ιξώδους του συστήματος. Για τα μίγματα με χαμηλές συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα (0.05 - 0.2 phr) τιμή του εκθέτη  $n$  είναι παρόμοια και σαφώς μεγαλύτερη από αυτή του καθαρού πολυμερούς. Όταν πλέον η συγκέντρωση αυξηθεί σημαντικά και φτάσει τα 0.5 phr, τότε ο εκθέτης διπλασιάζεται. Είναι λοιπόν μάλλον ασφαλής η υπόθεση ότι η αύξηση του ιξώδους οφείλεται μόνο στην προσθήκη των σωματιδίων νανοσωλήνων άνθρακα στο ρευστό πολυμερές και δεν υπάρχει επίδραση στον ρυθμό με τον οποίο γίνεται η αντίδραση.

Συγκρίνοντας την επίδραση των νανοσωλήνων άνθρακα με βάση τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας, με ευρήματα έρευνας νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης με έγκλεισμα οξείδιο του

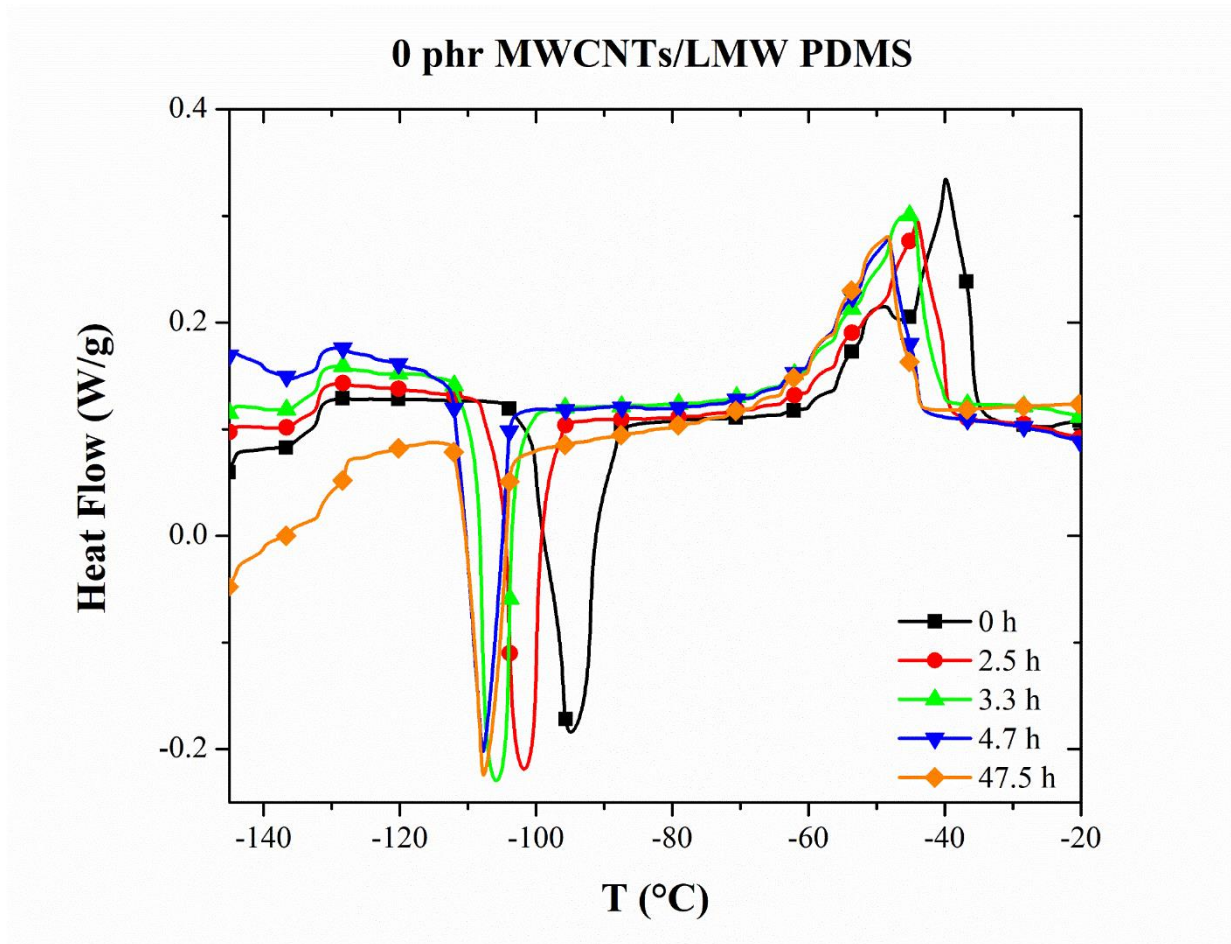


γραφενίου είναι εμφανές ότι τα δύο εγκλείσματα επιδρούν αρκετά διαφορετικά στην αντίδραση βουλκανισμού. Αρχικά, το γραφένιο αυξάνει και αυτό το ιξώδες του αρχικού μίγματος αλλά σε μικρότερο βαθμό. Κυρίως όμως επιταχύνει σημαντικά την αύξηση του ρυθμού ιξώδους και οπότε θεωρείται πως συμμετέχει στην πραγματοποίηση της αντίδρασης βουλκανισμού. Η εξήγηση που αποδίδεται είναι ότι η παρουσία δραστικών ομάδων (π.χ. καρβοξυλικών, καρβονυλικών, εποξειδικών κ.λπ.) στην επιφάνεια του γραφενίου πιθανώς αλληλεπιδρά με τις ακραίες υδροξυλικές ομάδες της πολυσιλοξάνης και συμμετέχουν στην αντίδραση σχηματισμού σταυροδεσμών στο ελαστομερές, μαζί με το μέσο διασταύρωσης. Θεωρητικά είναι εφικτό να επιτευχθούν αντίστοιχα αποτελέσματα και με τους νανοσωλήνες άνθρακα, αν αυτοί υποστούν χημική τροποποίηση με στόχο να εισαχθούν στην επιφάνειάς τους δραστικές ομάδες.

## **5.2 Αποτελέσματα ADSC**

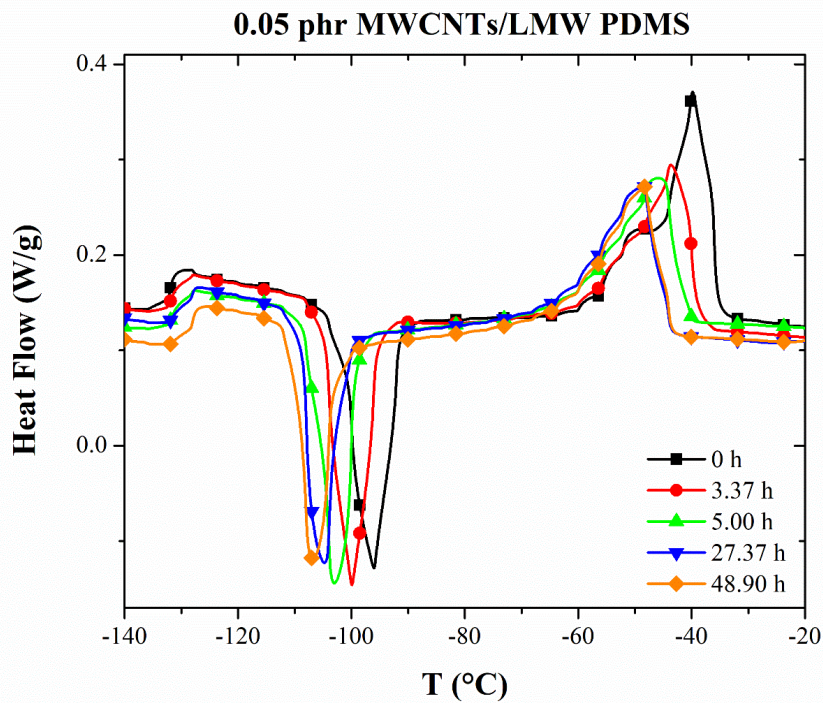
Με στόχο τον προσδιορισμό της επίδρασης των νανοσωλήνων άνθρακα στην αντίδραση βουλκανισμού, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε νανოსύνθετα MWCNTs/PDMS με τη μέθοδο διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης με ημιτονοειδή ρυθμό θέρμανσης.

Κατά την διάρκεια της αντίδρασης του βουλκανισμού η κινητικότητα των πολυμερικών αλυσίδων ελαττώνεται εξαιτίας της δημιουργίας διασταυρώσεων πλέγματος με αντιδράσεις συμπύκνωσης μεταξύ του τετραδραστικού μέσου και των ελεύθερων ακραίων υδροξυλομάδων του ελαστομερούς. Ως αποτέλεσμα μειώνεται ο βαθμός κρυστάλλωσης του βουλκανισμένου ελαστομερούς καθώς περιορίζεται η κινητικότητα και η δυνατότητα των αλυσίδων να αποκτήσουν οργανωμένη διαμόρφωση και τάξη στο χώρο. Το μέγεθος που περιγράφει την μεταβολή στην ικανότητα κρυστάλλωσης του πολυμερούς είναι η ενθαλπία κατά την «ψυχρή» κρυστάλλωση.

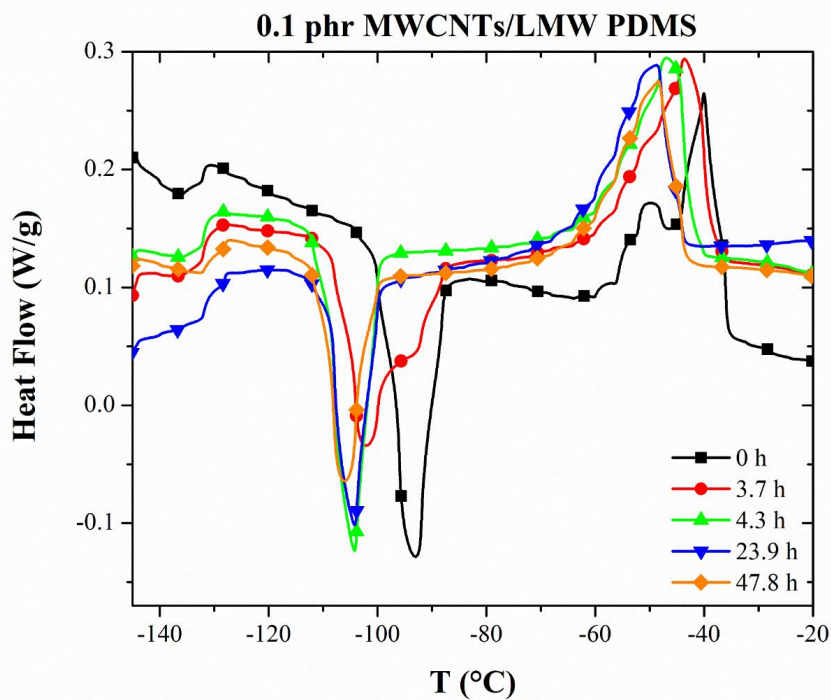


**Διάγραμμα 5.2:** Εξέλιξη της αντίδρασης του βουλκανισμού της PDMS μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.

Στο Διάγραμμα 5.1 που αποτυπώνει τα αποτελέσματα των πειραμάτων που έγιναν για την καθαρή πολυσιλοξάνη φαίνεται ότι καθώς προχωράει ο βουλκανισμός το εμβαδόν της «ψυχρής» κρυστάλλωσης μειώνεται και παράλληλα η κορυφή της μεταφέρεται σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα η κορυφή μετατοπίζεται από τους  $-92.14\text{ }^{\circ}\text{C}$  στους  $-107.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Καταγράφοντας τις μεταβολές του εμβαδού της κορυφής που αντιστοιχεί στην ενθαλπία της «ψυχρής» κρυστάλλωσης και θεωρώντας ότι εντός του χρονικού πλαισίου που γίνονται τα πειράματα η αντίδραση του βουλκανισμού έχει πρακτικά ολοκληρωθεί, είναι δυνατόν να υπολογιστεί το ποσοστό ολοκλήρωσης της αντίδρασης στα χρονικά σημεία που λαμβάνονται μετρήσεις. Ο σχεδιασμός αυτός είναι βασισμένος στην εργασία των Tang & Tsiang, οι οποίοι μελέτησαν την αντίδραση βουλκανισμού της πολυσιλοξάνης εκμεταλλευόμενοι το φαινόμενο αυτό που συσχετίζει την πορεία του βουλκανισμού με την ψυχρή κρυστάλλωση [62].

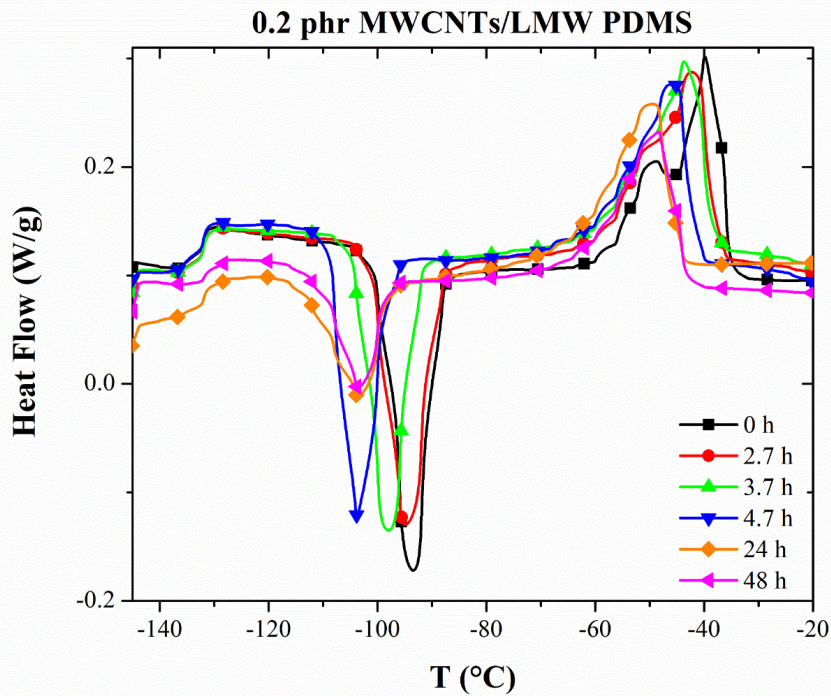


**Διάγραμμα 5.3:** Εξέλιξη της αντίδρασης του βουλκανισμού των συνθέτων 0.05 phr MWCNTs/PDMS μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.

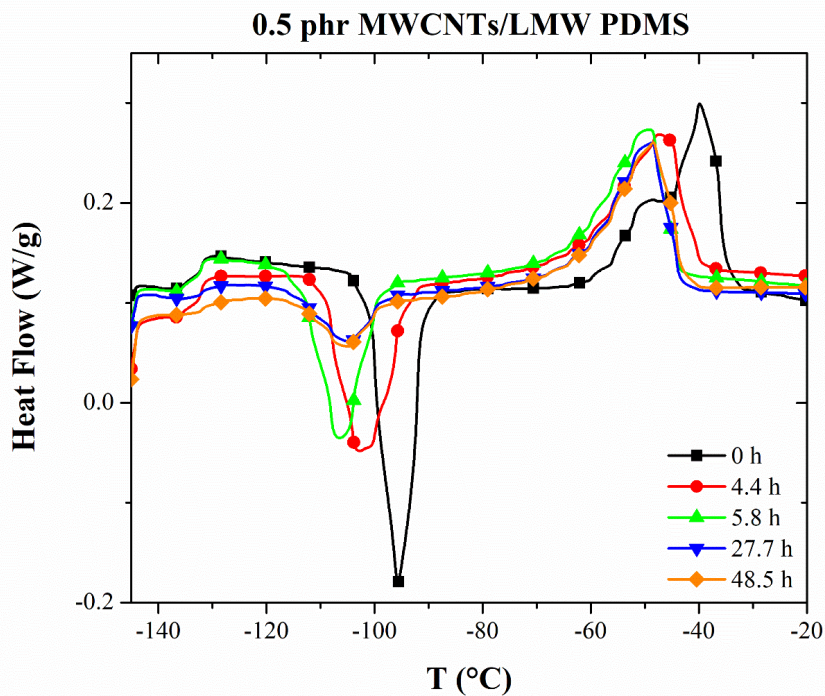


**Διάγραμμα 5.4:** Εξέλιξη της αντίδρασης του βουλκανισμού των συνθέτων 0.1 phr MWCNTs/PDMS μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.

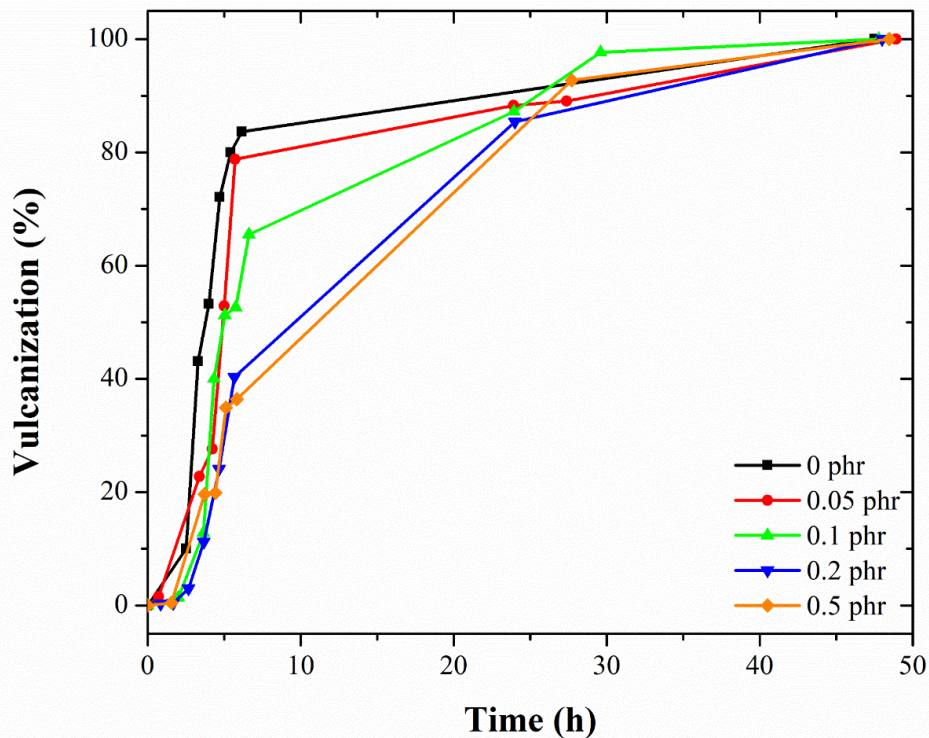




**Διάγραμμα 5.5:** Εξέλιξη της αντίδρασης του βουλκανισμού των συνθέτων 0.2 phr MWCNTs/PDMS μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.



**Διάγραμμα 5.6:** Εξέλιξη της αντίδρασης του βουλκανισμού των συνθέτων 0.5 phr MWCNTs/PDMS μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.



**Διάγραμμα 5.7:** Εξέλιξη της αντίδρασης του βουλκανισμού της PDMS και των συνθέτων MWCNTs/PDMS μέσω της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.

Η τεχνική που περιεγράφηκε νωρίτερα για την ποσοτικοποίηση της πορείας του βουλκανισμού της καθαρής πολυσιλοξάνης ακολουθήθηκε και για τα νανοσύνθετα πολυσιλοξάνης με νανοσωλήνες άνθρακα. Η μετατόπιση της κορυφής της ψυχρής κρυστάλλωσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και η ελάττωση της ενθαλπίας της ψυχρής κρυστάλλωσης συναντάται και στα νανοσύνθετα. Η μετάπτωση της ψυχρής κρυστάλλωσης λαμβάνει χώρα στη θερμοκρασιακή περιοχή  $-90\text{C}^{\circ}$  με  $-110\text{C}^{\circ}$ . Από το συγκριτικό διάγραμμα που απεικονίζεται η πορεία της αντίδρασης του βουλκανισμού για κάθε νανοσύνθετο και για την καθαρή PDMS, μπορούν να ληφθούν χρήσιμες πληροφορίες για την επίδραση των CNTs στο βουλκανισμό του ελαστομερούς. Στα αρχικά στάδια της αντίδρασης η προσθήκη των CNTs φαίνεται να οδηγεί σε επιβράδυνση του βουλκανισμού, όμως δεν διαπιστώνονται σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των νανοσυνθέτων με διαφορετικές συγκεντρώσεις σε νανοσωλήνες άνθρακα. Καθώς όμως η αντίδραση εξελίσσεται μετά το διάστημα των πρώτων τεσσάρων ωρών, παρατηρείται μία πιο έντονη επιβράδυνση του βουλκανισμού η οποία είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των CNTs στο

νανοσύνθετο. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι σε χρονικό διάστημα μεταξύ 5 h και 6h ο βουλκανισμός της καθαρής πολυσιλοξάνης έχει προχωρήσει κατά 80.02%, στο νανοσύνθετο με συγκέντρωση 0.1 phr 52.64% και στο νανοσύνθετο με συγκέντρωση 0.5 phr 36.42%. Είναι συνεπώς εμφανής η επιρροή των νανοσωλήνων άνθρακα στο υπό μελέτη φαινόμενο, καθώς η αντίδραση από τον αυξημένο ρυθμό που παρουσιάζει αρχικά στη συνέχεια επιβραδύνεται.

**Πίνακας 5.2:** Εξέλιξη του ποσοστού κρυσταλλικότητας κατά το βουλκανισμό της PDMS.

Χρόνος (h)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> (Jg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	H (W/g)	ΔH (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	Ολοκλήρωση Βουλκανισμού (%) ΔH
	-127.5	0.57	0.35	24.38	-92.1	
0.00	-132.2	0.55	0.3	25.76	-94.8	0.00%
2.50	-132.1	0.49	0.34	24.83	-101.8	10.04%
3.28	-132.1	0.48	0.37	21.77	-105.8	43.09%
4.00	-132.1	0.49	0.36	20.83	-107.7	53.24%
4.72	-132.1	0.49	0.34	19.08	-107.8	72.14%
5.43	-132.0	0.47	0.32	18.35	-107.9	80.02%
6.15	-132.2	0.71	0.31	18.01	-107.3	83.69%
47.50	-128.7	0.61	0.31	16.5	-107.7	100.00%

**Πίνακας 5.3:** Εξέλιξη του ποσοστού κρυσταλλικότητας κατά το βουλκανισμό του συνθέτου 0.05 phr MWCNTs/PDMS.

Χρόνος (h)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> (Jg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	H (W/g)	ΔH (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	Ολοκλήρωση Βουλκανισμού (%) ΔH
	-127.5	0.5	0.37	21.31	-94.2	
0.00	-131.9	0.55	0.27	23.44	-96.0	0.00%
0.72	-132.0	0.64	0.33	23.32	-93.4	1.58%
3.37	-131.0	0.48	0.29	21.71	-99.9	22.76%
4.22	-131.4	0.51	0.29	21.34	-102.5	27.63%
5.00	-130.8	0.50	0.28	19.42	-103.1	52.89%
5.72	-131.0	0.45	0.24	17.45	-103.3	78.82%
23.90	-129.3	0.40	0.23	16.73	-103.8	88.29%
27.37	-129.7	0.48	0.25	16.67	-104.7	89.08%
48.90	-128.2	0.51	0.24	15.84	-106.7	100.00%



**Πίνακας 5.4:** Εξέλιξη του ποσοστού κρυσταλλικότητας κατά το βουλκανισμό του συνθέτου 0.1 phr MWCNTs/PDMS.

Χρόνος (h)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> (Jg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	H (W/g)	ΔH (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	Ολοκλήρωση Βουλκανισμού (%) ΔH
	-127.3	0.54	0.37	24.21	-94.8	
0.00	-132.4	0.427	0.26	24.45	-93.0	0.00%
2.00	-132.2	0.49	0.26	24.31	-92.2	1.37%
3.65	-131.9	0.59	0.17	23.14	102.1	12.79%
4.33	-131.9	0.53	0.26	20.35	-104.2	40.04%
5.05	-131.9	0.46	0.23	19.2	-104.7	51.27%
5.75	-131.9	0.54	0.25	19.06	-104.5	52.64%
6.63	-131.7	0.45	0.25	17.74	-104.7	65.53%
23.93	-130.7	0.4	0.21	15.52	-104.2	87.21%
29.60	-130.7	0.41	0.19	14.45	-103.8	97.66%
47.77	-130.2	0.39	0.18	14.21	-106.0	100.00%

**Πίνακας 5.5:** Εξέλιξη του ποσοστού κρυσταλλικότητας κατά το βουλκανισμό του συνθέτου 0.2 phr MWCNTs/PDMS.

Χρόνος (h)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> (Jg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	H (W/g)	ΔH (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	Ολοκλήρωση Βουλκανισμού (%) ΔH
	-127.6	0.58	0.38	25.01	-94.9	
0	-132.3	0.48	0.29	24.89	-93.4	0.00%
0.8	-132.2	0.51	0.3	24.85	-94.3	0.27%
1.7	-132.4	0.54	0.28	24.83	-93.4	0.40%
2.7	-132.1	0.5	0.25	24.44	-94.8	3.02%
3.7	-132.6	0.52	0.26	23.22	-97.9	11.22%
4.7	-132.3	0.54	0.25	21.3	-103.8	24.11%
5.7	-132.0	0.47	0.23	18.89	-104.1	40.30%
24	-131.8	0.34	0.11	12.17	-103.5	85.43%
48	-131.2	0.28	0.1	10	-103.5	100.00%

**Πίνακας 5.6:** Εξέλιξη του ποσοστού κρυσταλλικότητας κατά το βουλκανισμό του συνθέτου 0.5 phr MWCNTs/PDMS.

Χρόνος (h)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub> (Jg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	H (W/g)	ΔH (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	Ολοκλήρωση Βουλκανισμού (%) ΔH
	-126.9	0.56	0.26	22.87	-99.5	
0.00	-132.7	0.44	0.31	24.48	-95.7	0.00%
1.55	-132.5	0.48	0.26	24.39	-95.7	0.48%
3.72	-132.8	0.4	0.17	20.76	-103.9	19.66%
4.42	-132.1	0.43	0.17	20.72	-102.8	19.87%
5.12	-132.4	0.42	0.15	17.88	-102.9	34.88%
5.83	-132.7	0.41	0.16	17.59	-106.4	36.42%
27.70	-132.1	0.17	0.05	6.93	-104.4	92.76%
48.47	-131.3	0.15	0.05	5.56	-105.0	100.00%

Η επίδραση των νανοεγκλεισμάτων γραφιτικής βάσης στον βουλκανισμό νανοσυνθέτων με μήτρα πολυσιλοξάνης, είναι ένα πεδίο μελέτης το οποίο δεν έχει διερευνηθεί σε μεγάλο βαθμό. Σε μία από τις λίγες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί, από τους Xu et al. [63] εξετάστηκε η επιρροή των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος στον βουλκανισμό της πολυσιλοξάνης. Οι ερευνητές επέλεξαν τη μέθοδο της δυναμικής διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης για την παρακολούθηση της αντίδρασης. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι η προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος καθυστερούν την αντίδραση βουλκανισμού της πολυσιλοξάνης. Μάλιστα η ποιότητα των νανοσωλήνων φαίνεται να διαδραματίζει αξιοσημείωτο ρόλο διότι καθώς αυτή βελτιώνεται, η αντίδραση γίνεται με ακόμα αργότερο ρυθμό. Η καθυστέρηση που παρατηρείται στην αντίδραση του βουλκανισμού αποδόθηκε από τους ερευνητές σε φυσικές αλληλεπιδράσεις και συγκεκριμένα στην προσρόφηση των πολυμερικών αλυσίδων στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα.

Σε μία άλλη εργασία οι Toto et al. εξέτασαν την επίδραση που έχει το γραφένιο στην αντίδραση βουλκανισμού της πολυσιλοξάνης [64]. Χρησιμοποίησαν γραφένιο χημικά τροποποιημένο με δεοξυριβονουκλεϊκό οξύ και κατασκεύασαν σύνθετα γραφενίου – πολυσιλοξάνης με διαφορετικές συγκεντρώσεις γραφενίου. Τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε ισοθερμοκρασιακά πειράματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης. Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι προσθήκη του χημικά τροποποιημένου γραφενίου συμβάλλει θετικά στην αντίδραση βουλκανισμού. Σύμφωνα με αυτή την εργασία, η



ευνοϊκή επίδραση του γραφενίου οφείλεται στην χημική τροποποίηση του με το δεοξυριβονουκλεϊκό οξύ.

Συγκεντρώνοντας τα παραπάνω αποτελέσματα της βιβλιογραφίας για την επίδραση των νανοσωματιδίων γραφιτικής προέλευσης στον βουλκανισμό της πολυσιλοξάνης κατά της κατασκευή νανοσυνθέτων και συνδυάζοντας τα με αυτά της παρούσας εργασίας, μπορούν να διεξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

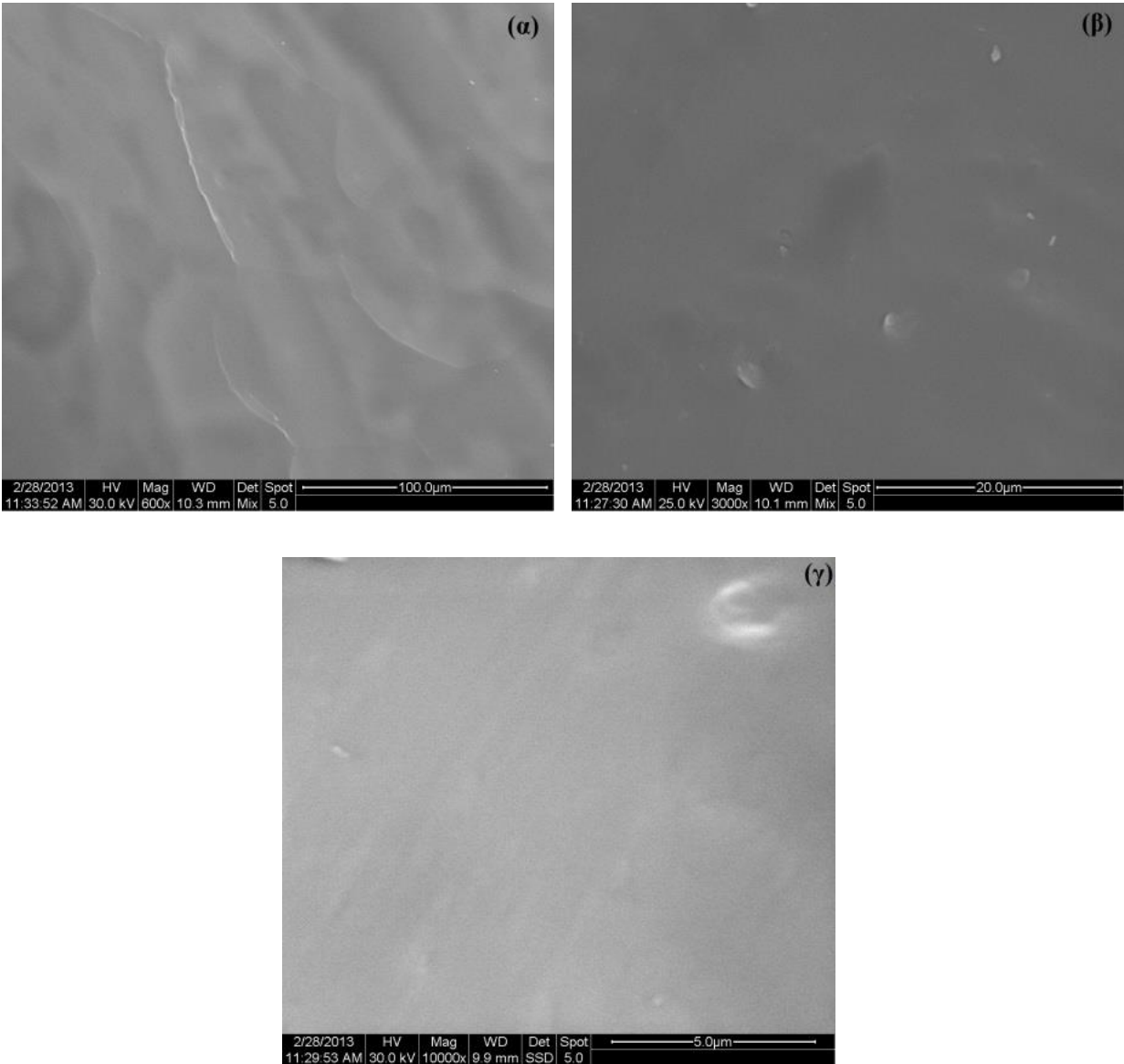
- Η προσθήκη παρθένων νανοεγκλεισμάτων, όπως είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα τόσο μονού όσο και πολλαπλού τοιχώματος όπως επίσης γραφένιο, στην πολυσιλοξάνη οδηγεί στην πραγματοποίηση του βουλκανισμού με βραδύτερο ρυθμό.

- Το οξείδιο του γραφενίου, λόγω της ύπαρξης των δραστικών ομάδων στην επιφάνεια του ικανών να αντιδράσουν με το ελαστομερές, συμβάλλει σημαντικά στην επιτάχυνση της αντίδρασης.

- Εναλλακτικά η χημική τροποποίηση της επιφάνειας των εγκλεισμάτων, ανάλογα με τα μέσα που θα χρησιμοποιηθούν, μπορεί να συμβάλει θετικά στην διαδικασία του βουλκανισμού μειώνοντας το χρόνο διεξαγωγής της αντίδρασης.

## 6 Αποτελέσματα

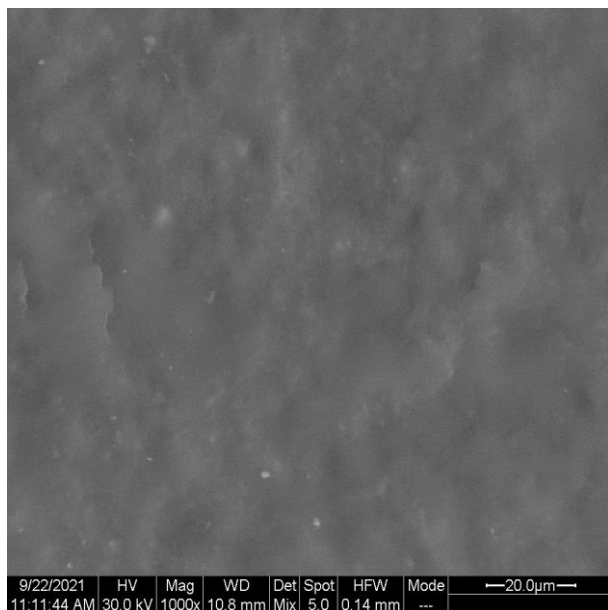
### 6.1 SEM



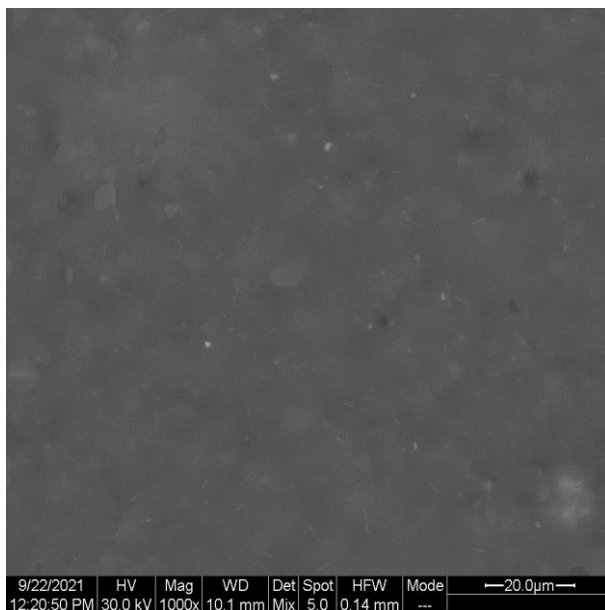
**Εικόνα 6.1:** Τομές μη ενισχυμένης σιλικόνης  
α) 600x, β) 3000x και γ) 10000x

Στην Εικόνα 6.1 παρουσιάζονται οι τομές της μη ενισχυμένης PDMS. Οι τομές δεν παρουσιάζουν κάποια έντονη μορφολογία, αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως εικόνες αναφοράς για την μετέπειτα μελέτη των ενισχυμένων δειγμάτων.

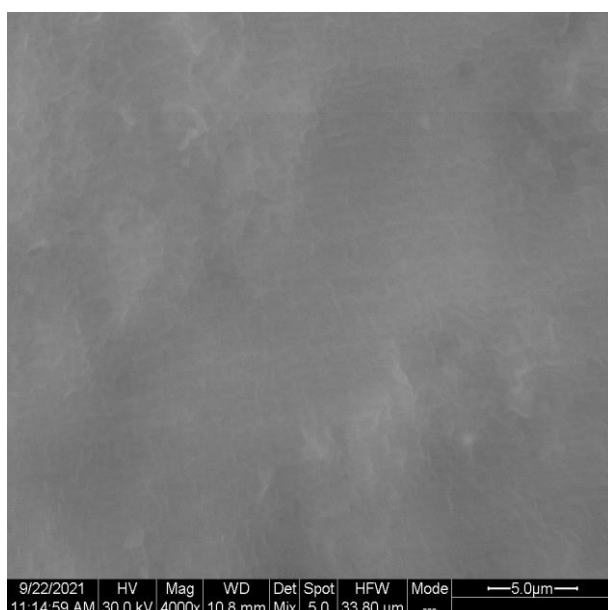
[α]



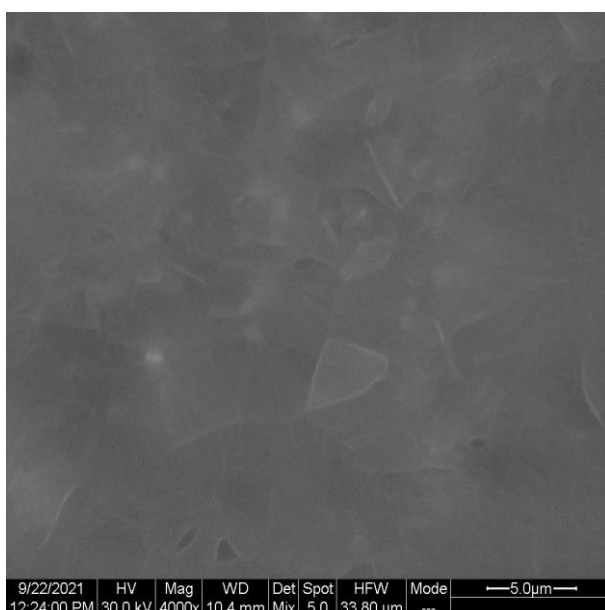
[β]



[γ]

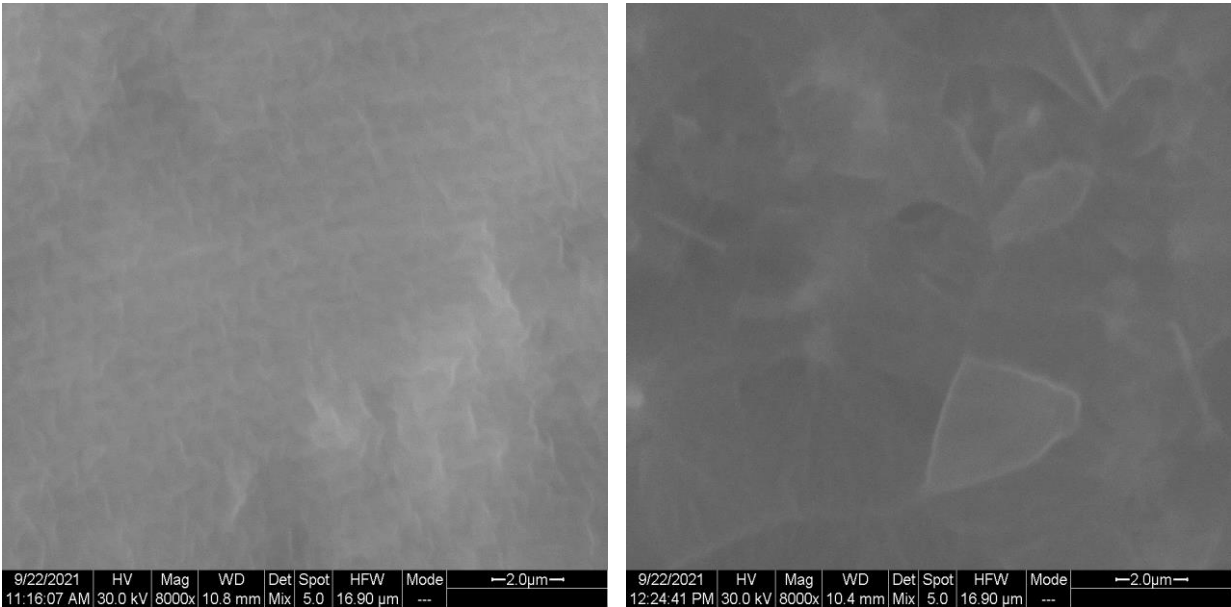


[δ]



[ε]

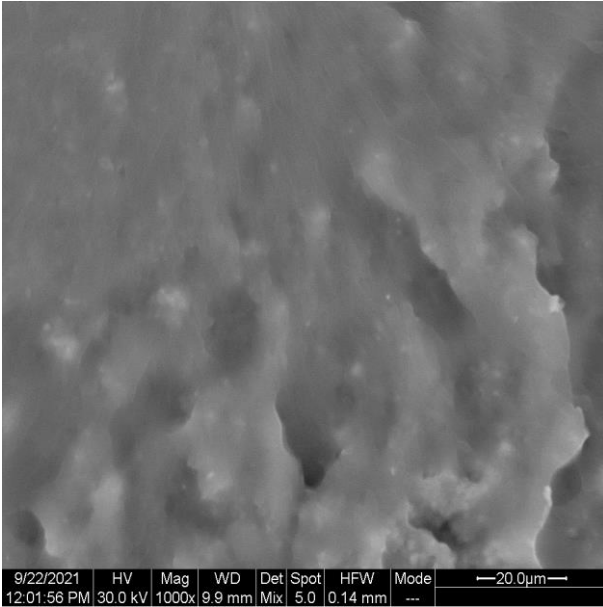
[στ]



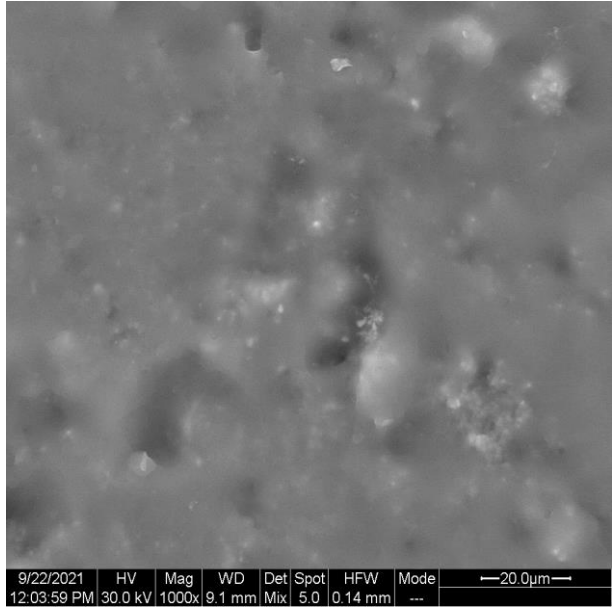
**Εικόνα 6.2:** Τομές ενισχυμένης σιλικόνης, δείγματος 0.5 phr MWCNTs/PDMS. [α]-[β] 1000x, [γ]-[δ] 4000x και [ε]-[στ] 8000x.

Στην Εικόνα 6.2 παρουσιάζονται οι τομές του δείγματος 0.5 phr MWCNTs/PDMS. Η μορφολογία του παρουσιάζει μια αισθητή διαφοροποίηση από το δείγμα της μη ενισχυμένης σιλικόνης. Τα φυλλώδη μορφώματα ενδέχεται να είναι σχηματισμοί σιλικόνης λόγω της κρυογενικής θραύσης και οι τριχοειδείς δομές νανοσωλήνες άνθρακα.

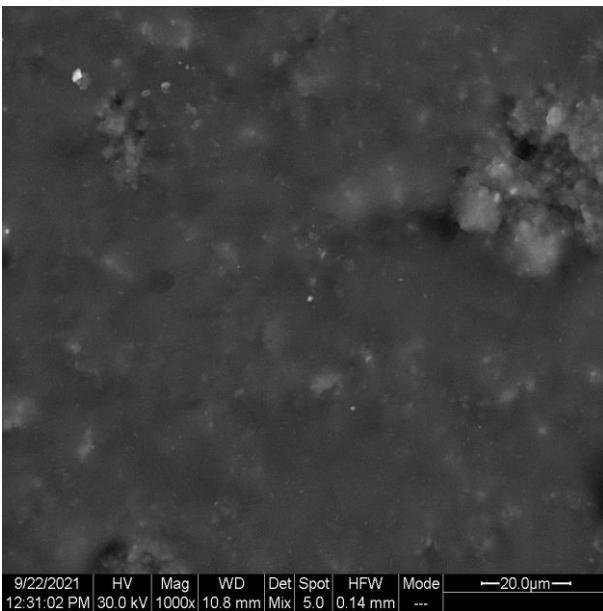
[ $\alpha$ ]



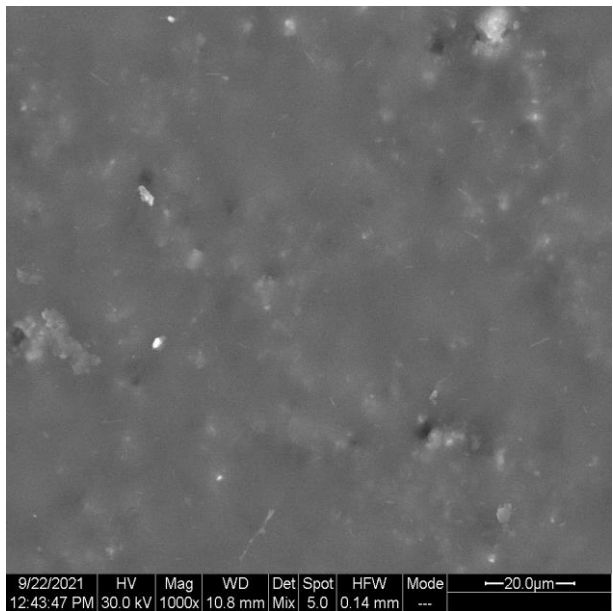
[ $\beta$ ]



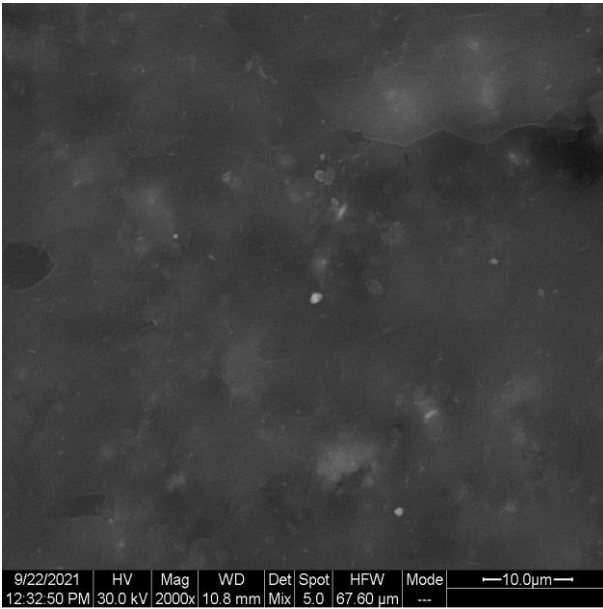
[ $\gamma$ ]



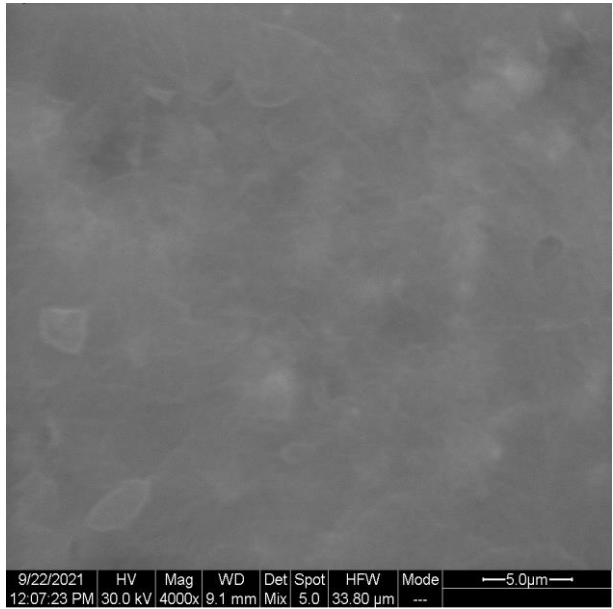
[ $\delta$ ]



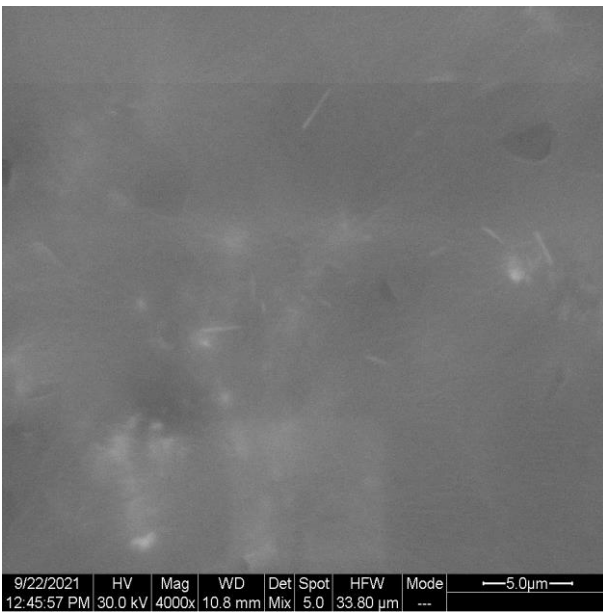
[ε]



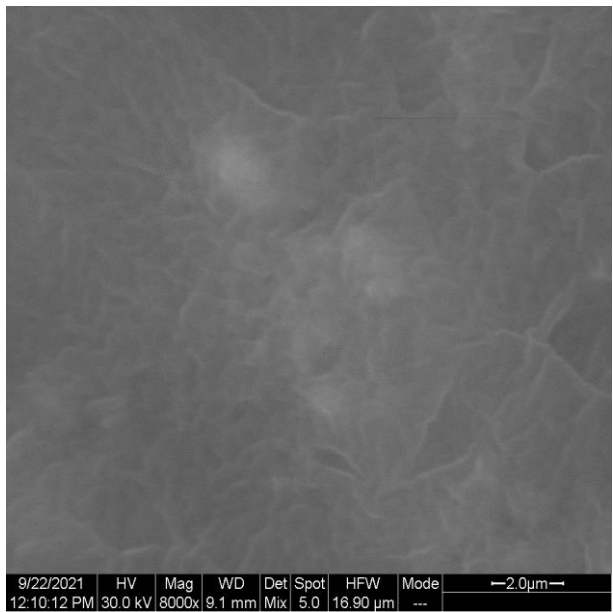
[στ]



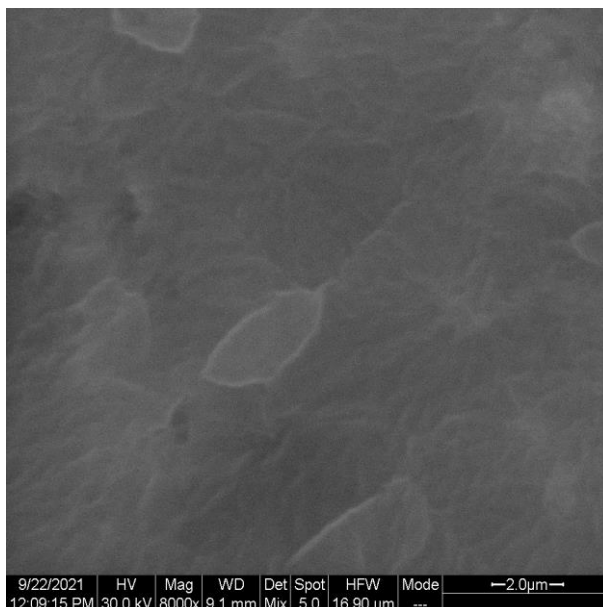
[ζ]



[η]



[θ]

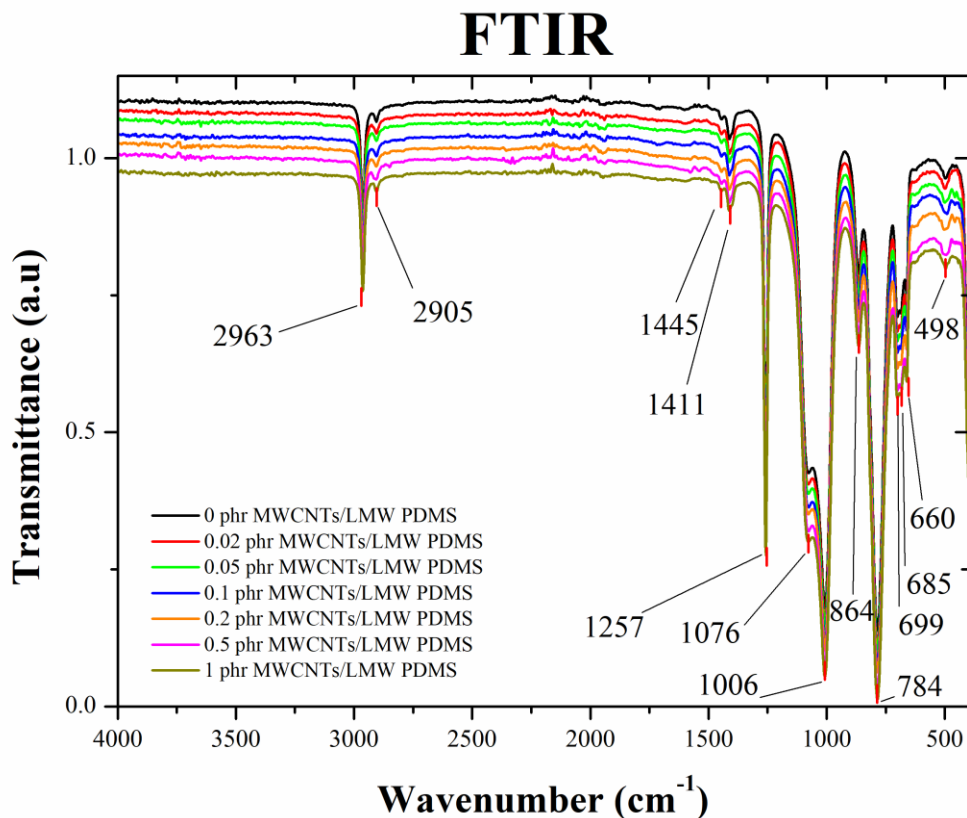


**Εικόνα 6.3:** Τομές ενισχυμένης σιλικόνης, δείγματος 1 phr MWCNTs/PDMS. [α]-[δ] 1000x, [ε] 2000x, [στ]-[ζ] 4000x και [η]-[θ] 8000x.

Στην Εικόνα 6.3 παρουσιάζονται οι τομές του δείγματος 1 phr MWCNTs/PDMS. Σε όλες τις μεγεθύνσεις παρατηρούνται ακόμα πιο έντονα τριχοειδείς δομές οι οποίες επιβεβαιώνουν την ύπαρξη νανοσωλήνων άνθρακα και την ικανοποιητική διασπορά τους μέσα στη μήτρα, ενώ παρατηρούνται και μορφώματα με συσσωματώματα των νανοσωλήνων (Εικόνα 6.3 [β], [γ], [δ]).

## 6.2 ATR-FTIR

Για τη διερεύνηση της χημικής δομής των συνθέτων MWCNTs/PDMS επιλέχθηκε η τεχνική της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και συγκεκριμένα η τεχνική της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR). Πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε δοκίμια νανοσυνθέτων και σε δοκίμια καθαρής πολυσιλοξάνης.



**Διάγραμμα 6.1:** Φάσμα FTIR της PDMS και των συνθέτων MWCNTs/PDMS.

Από το Διάγραμμα 6.1 λαμβάνονται πληροφορίες για τις δονήσεις που προέρχονται από χαρακτηριστικές ομάδες που συμμετέχουν στη χημική δομή των νανοσυνθέτων. Οι κορυφές στα  $2963\text{ cm}^{-1}$  και στα  $1257\text{ cm}^{-1}$  αντιστοιχούν στην ασύμμετρη και στη συμμετρική παραμόρφωση του  $-\text{CH}_3$  αντίστοιχα. Η κορυφή της ασύμμετρης δόνησης τάσης του  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  σε  $[-(\text{CH}_2)_2\text{-Si-O-}]_x$  είναι μετατοπισμένη από αυτό που αναμένεται θεωρητικά ( $1055\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$ ) στα  $1006\text{ cm}^{-1}$ . Στα  $1076\text{ cm}^{-1}$  συναντάται η κορυφή ασταθών δονήσεων της  $-(\text{CH}_2)-$  σε  $\equiv\text{Si}-(\text{CH}_2)_2\text{-Si}\equiv$  και  $\equiv\text{Si-CH}_2\text{-Si}\equiv$  ενώ εμφανής είναι και η κορυφή της δόνησης τάσης του  $\equiv\text{Si-O}$  σε  $\equiv\text{Si-OH}$  στα  $864\text{ cm}^{-1}$ . Τέλος υπάρχει και η έντονη κορυφή στα  $784\text{ cm}^{-1}$  η οποία αντιστοιχεί στη δόνηση στρέψης της  $-\text{CH}_3$  και στη δόνηση τάσης του  $\equiv\text{Si-C}\equiv$  σε  $\equiv\text{Si-CH}_3\equiv$ .

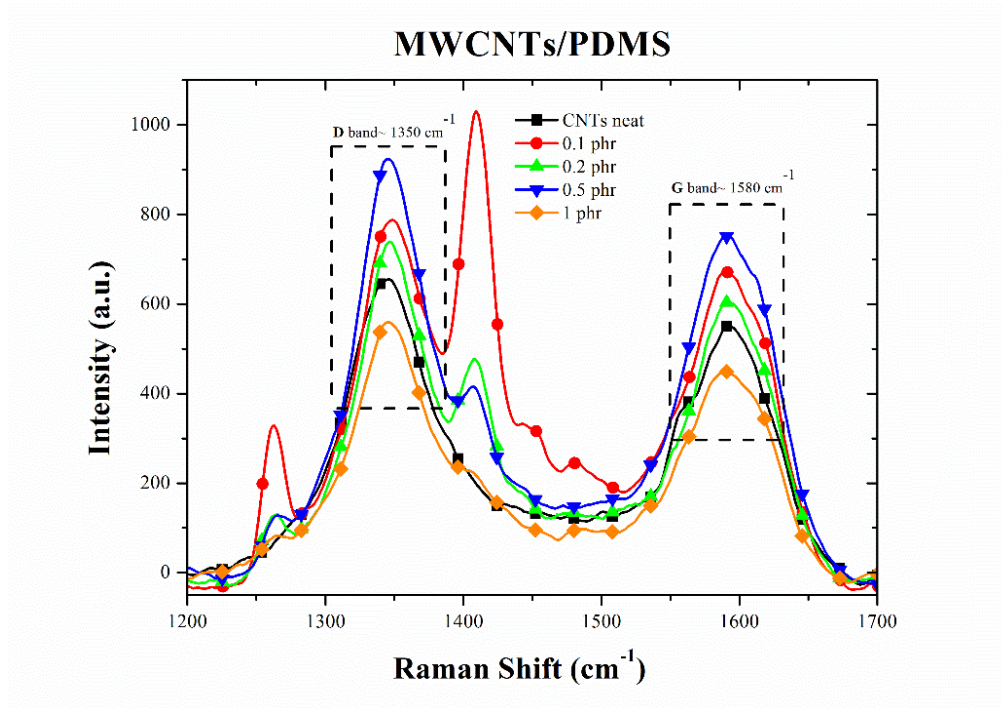
Είναι ξεκάθαρη στο διάγραμμα η πλήρης ταύτιση των κορυφών των νανοσυνθέτων με αυτές της καθαρής πολυσιλοξάνης. Επομένως με τη χρήση της τεχνικής ATR-FTIR, δεν διαπιστώθηκε



κάποια μετατόπιση στις κορυφές αλλά ούτε και σημαντική αλλαγή στο ύψος των κορυφών. Πιθανώς αυτό να οφείλεται στο γεγονός ότι έχουν επιλεχθεί σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα για την κατασκευή των δοκιμίων με μεγαλύτερη από όλες το 1 phr. Σε μελέτες που πραγματοποιήθηκαν με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα της τάξεως έως και 3 phr παρατηρήθηκαν μεταβολές. Συγκεκριμένα οι Shahzad et al. είδαν ότι οι κορυφές της καθαρής PDMS στα  $930\text{ cm}^{-1}$  μετατοπίστηκαν στα  $900\text{ cm}^{-1}$  όταν προστέθηκαν 3 phr νανοσωλήνων άνθρακα ενώ παράλληλα μειώθηκε ελάχιστα και η ένταση των κορυφών αυτών [65]. Αντίστοιχες διαφοροποιήσεις ή και νέες κορυφές σε σύγκριση με την καθαρή πολυσιλοξάνη μπορούν να παρατηρηθούν όταν χρησιμοποιούνται χημικά τροποποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα [25] [22].

### 6.3 Φασματοσκοπία RAMAN

Η φασματοσκοπία RAMAN είναι μία μη καταστρεπτική τεχνική η οποία χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της δομής υλικών που βασίζονται στον άνθρακα. Είναι εξαιρετικά ευέλικτη καθώς μπορεί να παρέχει πληροφορίες για την παρουσία προσμίξεων και ατελειών στο ανθρακικό πλέγμα, τη διάμετρο και τη χειρομορφία των νανοσωλήνων άνθρακα, τον αριθμό των φύλλων γραφενίου και άλλες [66]. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιείται για την εύρεση των χαρακτηριστικών κορυφών των συνθέτων MWCNTs/PDMS, οι οποίες οφείλονται στους νανοσωλήνες άνθρακα. Το φάσμα των νανοσωλήνων άνθρακα εμφανίζει δύο χαρακτηριστικές κορυφές: την D (Disorder) ζώνη και την G (Graphite) ζώνη. Η ζώνη D αντιπροσωπεύει τα άτακτα άτομα που εντοπίζονται εκτός ανθρακικού πλέγματος και είναι στην περιοχή των  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Η ζώνη G βρίσκεται στα  $1580\text{ cm}^{-1}$  και αντιστοιχεί στους άνθρακες με υβριδισμό  $sp^2$ , δηλαδή το γραφιτικό κρυσταλλικό πλέγμα [67]. Ο λόγος της έντασης αυτών των δύο κορυφών ( $I_D/I_G$ ) αποτελεί μέτρο του βαθμού ατελειών των νανοσωλήνων άνθρακα.



**Διάγραμμα 6.2:** Φάσματα Raman νανοσωλήνων άνθρακα & συνθέτων MWCNTs/PDMS.

Αρχικά διαπιστώνεται ότι στα νανοςύνθετα με συγκεντρώσεις CNTs μικρότερες από 0.1 phr οι κορυφές δεν εμφανίζονται στα φάσματα επειδή επικαλύπτονται από τις κορυφές της πολυσιλοξάνης. Συγκρίνοντας το λόγο  $I_D/I_G$  των καθαρών νανοσωλήνων άνθρακα με αυτούς των συνθέτων MWCNTs/PDMS δεν εμφανίζεται σημαντική διαφορά. Ομοίως και μεταξύ των συνθέτων MWCNTs/PDMS δεν υφίσταται διαφορά στο λόγο των εντάσεων των κορυφών για διαφορετικές συγκεντρώσεις. Άρα, η επιλογή της μεθόδου των υπερήχων δεν οδηγεί σε σημαντικό βαθμό στο σχηματισμό νέων ατελειών στο πλέγμα των νανοσωλήνων άνθρακα, παρότι αυτό αναμενόταν θεωρητικά. Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι οι καθαροί νανοσωλήνες έχουν λόγο  $I_D/I_G$  μεγαλύτερο της μονάδας, συνεπώς έχουν ήδη πολλές ατέλειες στη δομή τους.

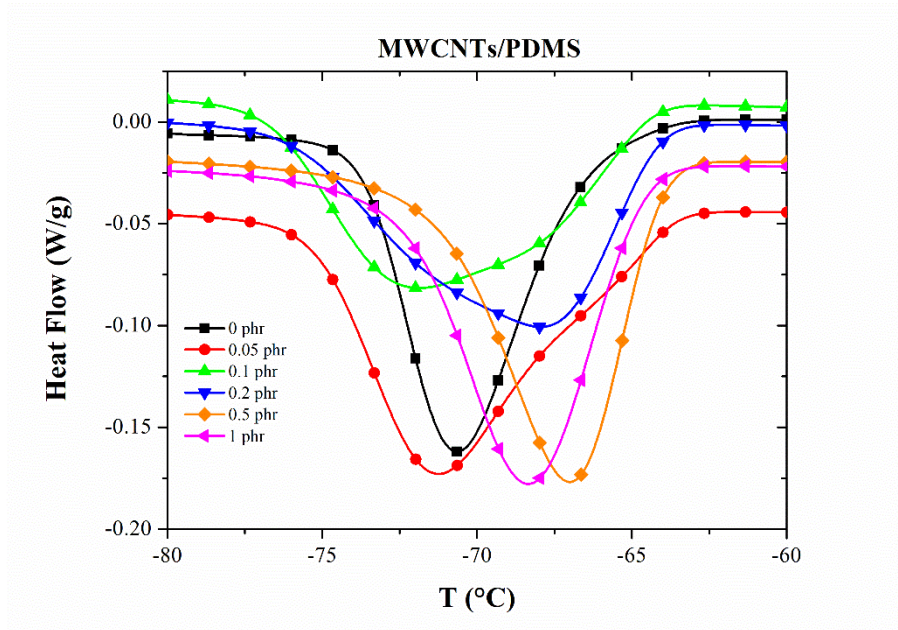
**Πίνακας 6.1:** Λόγος  $I_D/I_G$  των αντίστοιχων ζωνών των νανοσωλήνων άνθρακα και των συνθέτων MWCNTs/PDMS.

Sample	$I_D/I_G$
neat CNTs	1.17±0.05
0.02 phr	-
0.05 phr	-
0.1 phr	1.15±0.02
0.2 phr	1.25±0.03
0.5 phr	1.24±0.02
1 phr	1.24±0.02

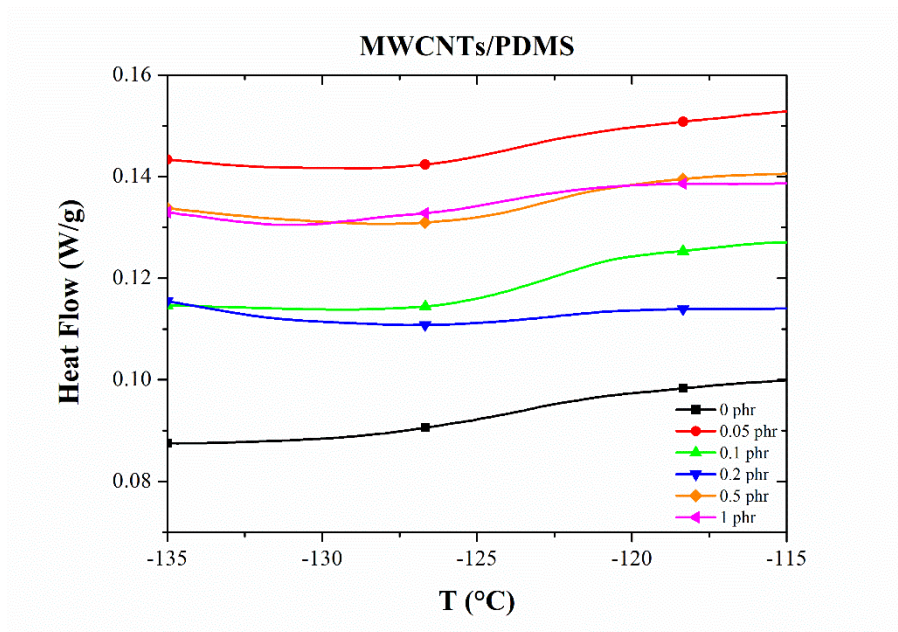
Οι Tamore et al. – κατασκεύασαν σύνθετα MWCNTs/PDMS με τη μέθοδο των υπερήχων – και παρατήρησαν μέσω της φασματοσκοπίας RAMAN μία αύξηση στον αριθμό των ατελειών των νανοσωλήνων την οποία όμως απέδωσαν στην επεξεργασία που πραγματοποίησαν για να εισάγουν λειτουργικές ομάδες στους CNTs. Παράλληλα η φασματοσκοπία RAMAN χρησιμοποιείται και για τη μελέτη μεταφοράς ηλεκτρικού φορτίου στα σύνθετα. Μετατόπιση της ζώνης G προς τα δεξιά συνεπάγεται απώλεια ηλεκτρικού φορτίου από τους νανοσωλήνες άνθρακα ενώ μετατόπιση της ζώνης G προς τα αριστερά σημαίνει μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου από το πολυμερές στους νανοσωλήνες [68]. Στην βιβλιογραφία δεν υπάρχει συγκεκριμένη τάση ως προς τα αποτελέσματα αυτά [69, 70]. Στον πίνακα με τα φάσματα RAMAN δεν εμφανίζεται μετατόπιση σε κανένα από τα σύνθετα προς κάποια κατεύθυνση άρα δεν αναμένεται να υφίσταται ανταλλαγή φορτίων μεταξύ της μήτρας και του εγκλείσματος.

#### 6.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

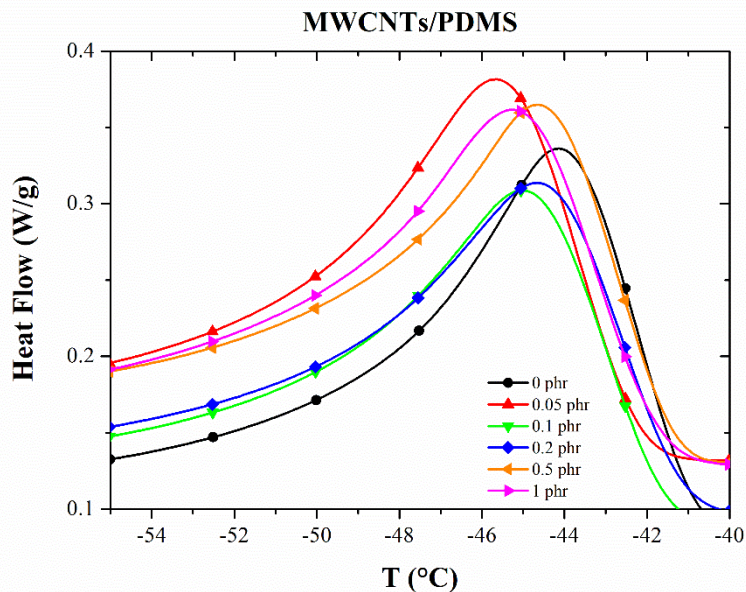
Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης αξιοποιείται για τον προσδιορισμό των θερμοκρασιών και ενθαλπιών των θερμικών μεταπτώσεων των συνθέτων MWCNTs/PDMS. Συγκεκριμένα προσδιορίζονται η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ), η θερμοκρασία κρυστάλλωσης ( $T_c$ ), η θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ ), η ενθαλπία κρυστάλλωσης ( $\Delta H_{c,PDMS}$ ), η ενθαλπία τήξης ( $\Delta H_{m,PDMS}$ ) και η θερμοχωρητικότητα ( $\Delta C_p$ ).



**Διάγραμμα 6.3:** Καμπύλες DSC (περιοχή κρυστάλλωσης) της καθαρής PDMS και των συνθέτων MWCNTs/ PDMS, κατά την ψύξη.



**Διάγραμμα 6.4:** Καμπύλες DSC (περιοχή υαλώδους μετάβασης) της καθαρής PDMS και των συνθέτων MWCNTs/PDMS, κατά τη θέρμανση.



**Διάγραμμα 6.5:** Καμπύλες DSC (περιοχή τήξης) της καθαρής PDMS και των συνθέτων MWCNTs/PDMS κατά τη θέρμανση.

Από τα αποτελέσματα που λαμβάνονται δεν διαπιστώνεται κάποια διαφοροποίηση στις θερμοκρασίες ναλώδους μετάπτωσης και τήξης τόσο μεταξύ των συνθέτων όσο και μεταξύ αυτών και της καθαρής PDMS. Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και για τη θερμοχωρητικότητα. Αντιθέτως η θερμοκρασία κρυστάλλωσης των συνθέτων MWCNTs/PDMS με χαμηλές συγκεντρώσεις – 0.05 phr και 0.1 phr - εμφανίζουν ελάχιστη μετατόπιση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε σύγκριση με το καθαρό πολυμερές και τα σύνθετα με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Σχετικά με τις ενθαλπίες παρατηρείται μικρή ελάττωση της ενθαλπίας κρυστάλλωσης για συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα 0.1-0.5 phr και μικρή μείωση της ενθαλπίας τήξης για συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα 0.05-0.5 phr. Για το σύνθετο με 1 phr CNTs η τιμή της  $\Delta H_m$  επανέρχεται σε αυτή της μη-ενισχυμένης PDMS. Η συμπεριφορά αυτή θα μπορούσε να συνδεθεί με την πιο αποτελεσματική διασπορά του μέσου ενίσχυσης σε χαμηλότερες περιεκτικότητες των συνθέτων. Στην περίπτωση αυτή οι CNTs ευνοούν το μηχανισμό της ετερογενούς πυρήνωσης κατά την κρυστάλλωση της PDMS, ενώ με την αύξηση της περιεκτικότητας η δημιουργία συσσωματωμάτων δεν ευνοεί τη διαδικασία αυτή. Αξίζει να

αναφερθεί ότι αν και υπάρχουν μεταβολές σε αρκετά από τα μεγέθη που μελετώνται, δεν υπάρχει κάποια σαφής τάση.

**Πίνακας 6.2:** Αποτελέσματα DSC για καθαρή PDMS και σύνθετα MWCNTs/PDMS.

Sample	$T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ ( $Jg^{-1}K^{-1}$ )	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_c, PDMS$ (J/g)	$\Delta H_m, PDMS$ (J/g)
<b>0 phr</b>	-123.2±0.2	0.15±0.03	-69.8±1.2	-44.54±0.59	-24.75±0.33	24.99±2.35
<b>0.05 phr</b>	-122.2±0.7	0.18±0.03	-71.6±0.5	-45.82±0.24	-25.63±0.20	20.88±0.11
<b>0.1 phr</b>	-121.0±1.8	0.15±0.01	-71.9±0.1	-44.98±0.12	-22.99±0.24	20.51±0.30
<b>0.2 phr</b>	-122.6±0.1	0.05±0.01	-67.9±0.0	-44.61±0.06	-22.38±1.25	20.87±0.78
<b>0.5 phr</b>	-122.6±0.4	0.11±0.01	-67.0±0.0	-44.62±0.06	-23.88±0.23	21.69±1.55
<b>1 phr</b>	-123.6±1.5	0.15±0.07	-68.3±0.0	-45.24±0.00	-25.33±0.98	24.86±0.65

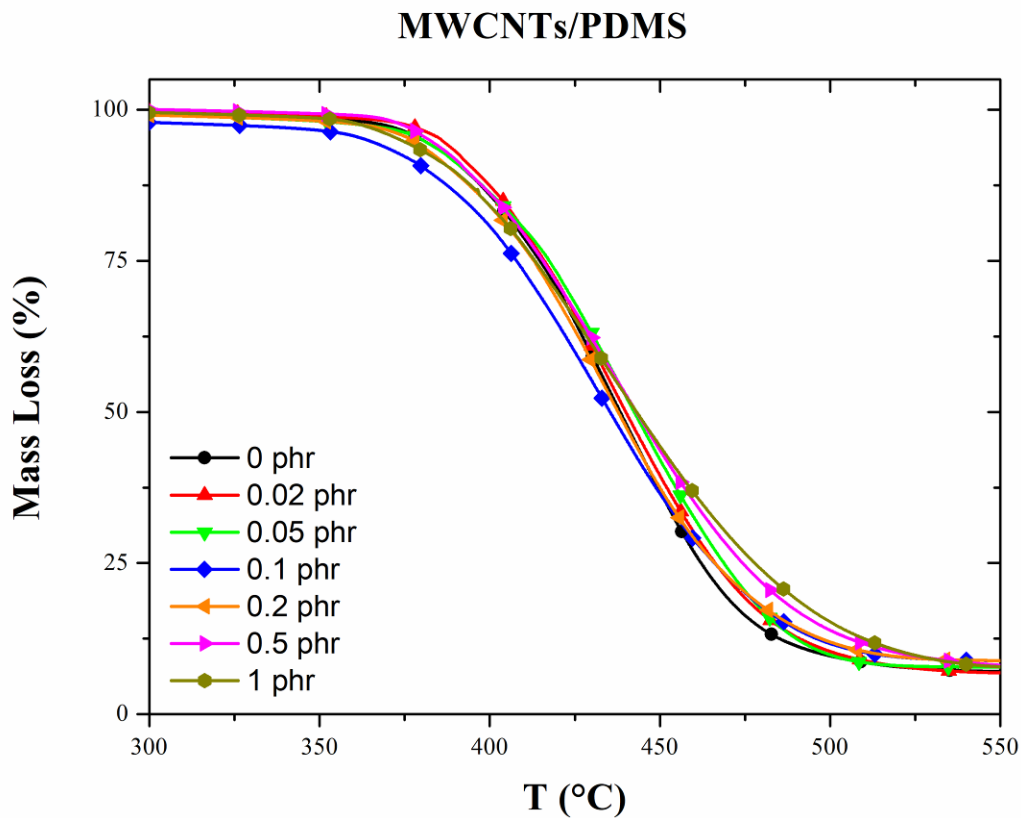
Για το βαθμό κρυστάλλωσης και συνεπώς και την ενθαλπία κρυστάλλωσης υπάρχει σύμφωνα με τη βιβλιογραφία σαφής τάση μείωσης με την αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωλήνων άνθρακα στο σύνθετο [71, 72]. Η εξήγηση που δίδεται είναι ότι καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των MWCNTs και κατ' επέκταση η παρουσία τους στο σύνθετο, παρεμποδίζεται ο μηχανισμός κρυστάλλωσης του πολυμερούς. Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι στις παραπάνω ερευνητικές εργασίες χρησιμοποιήθηκαν συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα 2-6 phr.

## 6.5 Θερμοβαρουμετρική Ανάλυση

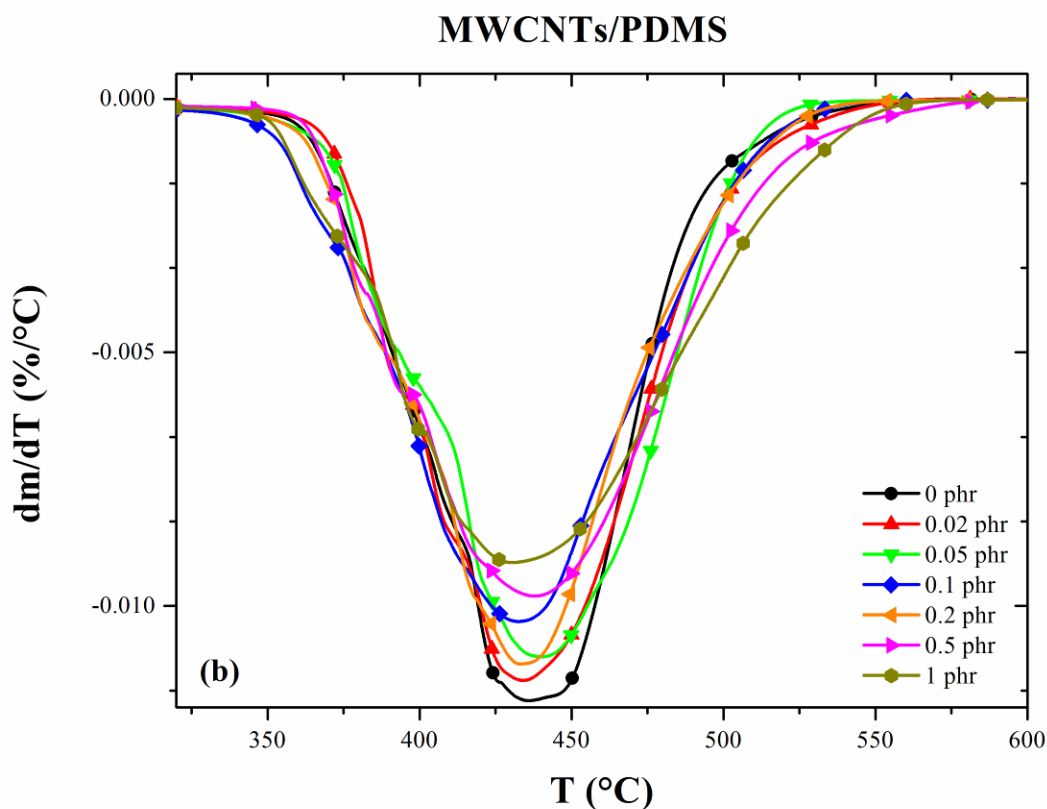
Για τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας και της θερμικής διάσπασης των συνθέτων επιλέχθηκε η τεχνική της θερμοβαρουμετρικής ανάλυσης (TGA). Καταγράφηκαν η θερμοκρασία



έναρξης ( $T_{\text{onset}}$ ) και η θερμοκρασία ολοκλήρωσης ( $T_{\text{endset}}$ ) της αποδόμησης, ο μέγιστος ρυθμός αποδόμησης ( $T_{\text{peak}}$ ), το υπόλειμμα της καύσης (Residue) και η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται απώλεια βάρους ίση με 5% ( $T_{d5\%}$ ).



**Διάγραμμα 6.6:** Μεταβολή μάζας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία της PDMS και των συνθέτων MWCNTs/PDMS, κατά τη δοκιμή TGA.



**Διάγραμμα 6.7:** Η παράγωγος της μεταβολής μάζας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία της PDMS και των συνθέτων MWCNTs/PDMS, κατά τη δοκιμή TGA.

Για την  $T_{\text{onset}}$  διαφαίνεται φθίνουσα τάση με την αύξηση του ποσοστού CNTs στο σύνθετο, ενώ αντιστρόφως εντοπίζεται σαφέστατη αυξητική τάση της  $T_{\text{endset}}$  για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις CNTs. Παράλληλα η θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης δεν παρουσιάζει ξεκάθαρη μετατόπιση όμως από το διάγραμμα φαίνεται ότι ο μέγιστος ρυθμός αποδόμησης μειώνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των νανοσωλήνων άνθρακα. Συνδυάζοντας τις παραπάνω πληροφορίες είναι δυνατόν να ειπωθεί ότι η θερμική αποδόμηση των συνθέτων MWCNTs/PDMS ξεκινά από χαμηλότερες και ολοκληρώνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να λαμβάνει χώρα σε μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος και με βραδύτερο ρυθμό, σε σύγκριση με την καθαρή PDMS, και ταυτόχρονα το φαινόμενο αυτό εντείνεται για μεγαλύτερες



συγκεντρώσεις CNTs. Η  $T_{d5\%}$  εμφανίζει μείωση για τα σύνθετα με συγκέντρωση CNTs μεγαλύτερη από 0.1 phr ενώ στο υπόλειμμα της καύσης δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά.

**Πίνακας 6.3:** Αποτελέσματα TGA για καθαρή PDMS και σύνθετα MWCNTs/PDMS.

<b>Sample</b>	<b><math>T_{onset}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{endset}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{peak}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{d5\%}</math> (°C)</b>	<b>Residue (%)</b>
<b>0 phr</b>	371.4±0.1	504.0±1.8	434.1±2.3	381.4±2.7	7.85±1.22
<b>0.02 phr</b>	369.9±0.6	506.5±2.0	438.2±2.9	384.5±2.0	6.42±0.49
<b>0.05 phr</b>	370.2±1.1	509.1±1.2	440.3±0.1	381.8±2.1	7.77±0.35
<b>0.1 phr</b>	350.3±0.3	519.1±1.4	432.4±0.2	365.3±1.9	7.96±0.96
<b>0.2 phr</b>	357.3±1.2	516.9±1.4	435.4±3.1	378.1±0.7	8.12±0.62
<b>0.5 phr</b>	351.5±0.1	525.1±0.2	436.7±1.7	372.5±0.5	7.28±0.20
<b>1 phr</b>	347.6±1.7	553.2±1.1	435.5±2.7	373.1±1.1	7.24±0.16

Τα αποτελέσματα αυτά διαφέρουν από την υπάρχουσα βιβλιογραφία. Οι Saji et al. πραγματοποίησαν δοκιμές TGA σε σύνθετα MWCNTs/PDMS με συγκεντρώσεις 2, 4 και 6 phr [72]. Η μελέτη έδειξε ότι η θερμοκρασία έναρξης αποδόμησης μετατοπίστηκε σημαντικά προς υψηλότερες θερμοκρασίες σε όλα τα σύνθετα, με τη μεγαλύτερη βελτίωση να παρουσιάζεται σε αυτά με συγκέντρωση CNTs 4 phr. Η σιλικόνη που επιλέχθηκε από τους ερευνητές εμφανίζει δύο στάδια αποσύνθεσης. Είναι ενδιαφέρον ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα, καταστéλλουν σε μεγάλο βαθμό το πρώτο στάδιο και καθυστερούν το δεύτερο στάδιο κατά 10-20 °C. Σε αντίστοιχα αποτελέσματα κατέληξαν και οι Tamore et al. αλλά κατασκευάζοντας νανοςύνθετα με μικρότερες ποσότητες CNTs – 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 και wt% [25]. Παρόλο που δεν κατέγραψαν βελτίωση στα σύνθετα 0.2 wt%, τα υπόλοιπα εμφάνισαν καλύτερη θερμική σταθερότητα καθώς σε σύγκριση με το καθαρό πολυμερές είχαν υψηλότερες  $T_{onset}$ ,  $T_{endset}$  και  $T_{peak}$ . Οι ερευνητικές ομάδες αυτές απέδωσαν την αυξημένη θερμική σταθερότητα των

συνθέτων στην καλή θερμική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων ο οποίοι λαμβάνουν την θερμότητα από το πολυμερές και την κατανέμουν ομοιόμορφα στο σύνθετο. Παρόλα αυτά οι παραπάνω έρευνες έγιναν κατά κύριο λόγο με υψηλότερες συγκεντρώσεις CNTs από αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα έρευνα ενώ ακόμα και στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις – σύνθετο 0.2 wt% των Tamore et al.- δεν εμφάνισαν αυξημένη θερμική σταθερότητα. Υπάρχει όμως και η μελέτη των Flagg et al. η οποία έγινε σε σύνθετα MWCNTs/PDMS με χαμηλές συγκεντρώσεις – 0.05, 0.1, 0.25 και 0.5 wt% [73]. Οι ερευνητές αναφέρουν αύξηση της θερμικής σταθερότητας ήδη από τα νανοςύνθετα 0.05 wt% και την μεγαλύτερη βελτίωση σε αυτά με συγκέντρωση CNTs 0.5 wt% όπου ο μέγιστος ρυθμός αποδόμησης μετατοπίστηκε από τους 446°C στους 500°C.

## **6.6 Δοκιμή Εφελκυσμού**

Οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων διερευνήθηκαν με πειράματα εφελκυσμού. Μετρήθηκαν για όλα τα σύνθετα η αντοχή σε εφελκυσμό, το μέτρο ελαστικότητας και η παραμόρφωση στη θραύση.

Η αντοχή των συνθέτων MWCNTs/PDMS σε εφελκυσμό παρουσιάζει σημαντική αύξηση με την προσθήκη μεγαλύτερων ποσοτήτων νανοσωλήνων άνθρακα. Ιδιαίτερα για τα νανοςύνθετα με συγκέντρωση 1 phr, η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνεται κατά 100% σε σύγκριση με την καθαρή PDMS. Παρόμοια αποτελέσματα εμφανίζονται και στο μέτρο ελαστικότητας όπου οι τιμές του έχουν ξεκάθαρη αυξητική τάση. Αντίστοιχα και για την παραμόρφωση στη θραύση φαίνεται ότι μεγαλύτερα ποσοστά νανοσωλήνων οδηγούν σε αυξημένα ποσοστά παραμόρφωσης. Σύμφωνα με τα παραπάνω, είναι σαφές ότι η προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα συμβάλλει σημαντικά στην βελτίωση της συμπεριφοράς των συνθέτων MWCNTs/PDMS κατά τη δοκιμή σε εφελκυσμό, συγκριτικά με την καθαρή PDMS και η βελτίωση αυτή είναι ανάλογη των συγκεντρώσεων CNTs που χρησιμοποιούνται.

**Πίνακας 6.4:** Αποτελέσματα δοκιμών εφελκυσμού της PDMS και σύνθετα MWCNTs/PDMS.

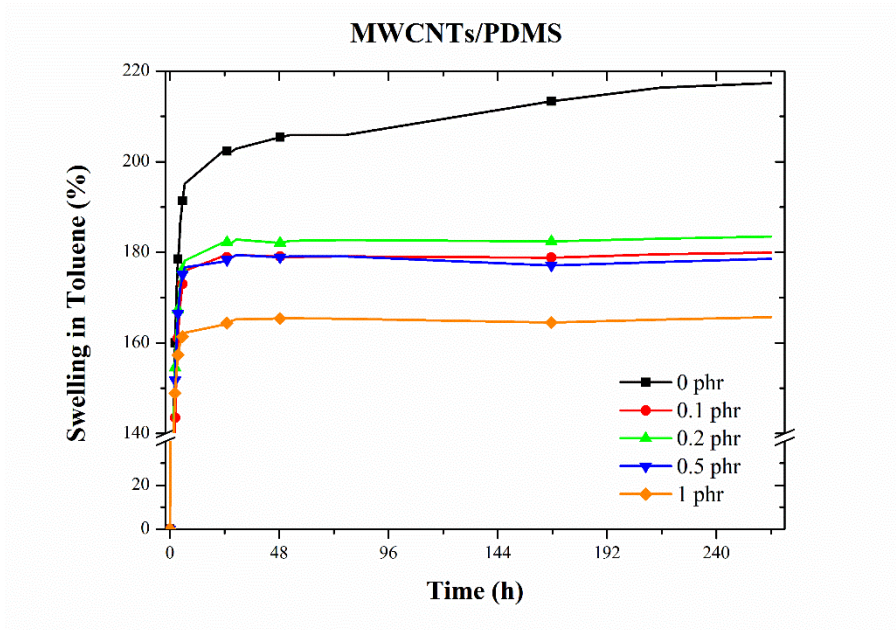
<b>Sample</b>	<b>Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)</b>	<b>Μέτρο ελαστικότητας (MPa)</b>	<b>Παραμόρφωση στη θραύση (%)</b>
<b>0 phr</b>	0.33±0.05	1.10±0.07	47.78±7.62
<b>0.02 phr</b>	0.48±0.03	1.16±0.03	59.54±3.90
<b>0.05 phr</b>	0.52±0.04	1.33±0.05	60.50±5.71
<b>0.1 phr</b>	0.52±0.04	1.28±0.03	63.35±7.11
<b>0.2 phr</b>	0.53±0.06	1.31±0.05	65.23±5.09
<b>0.5 phr</b>	0.61±0.05	1.42±0.05	71.75±5.44
<b>1 phr</b>	0.66±0.05	1.63±0.04	65.27±3.16

Οι βελτιώσεις που καταγράφηκαν στις ιδιότητες των δοκιμίων κατά τη δοκιμή σε εφελκυσμό είναι σύμφωνες με τα αποτελέσματα που αναφέρονται στην υπάρχουσα βιβλιογραφία. Πιο συγκεκριμένα οι Shang et al. πειραματίστηκαν με υψηλές συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα – 4.0, 6.0, 8.0 και 11.0 wt% - και διαπίστωσαν τάση αύξησης σε όλες τις μηχανικές ιδιότητες για τα σύνθετα με περιεκτικότητα σε CNTs μέχρι 8.0 wt% [24]. Για τα σύνθετα με περιεκτικότητα 11.0 wt% παρατήρησαν ότι είχαν μεγαλύτερη αντοχή στον εφελκυσμό αλλά έγιναν πιο ψαθυρά. Σε μία ακόμα έρευνα όπου χρησιμοποιήθηκαν μεγάλες συγκεντρώσεις CNTs για την κατασκευή νανοσυνθέτων, η συγκέντρωση όπου σταμάτησε να εμφανίζεται αναβάθμιση στις μηχανικές ιδιότητες ήταν τα 4.0 wt% [71]. Οι ερευνητές απέδωσαν το φαινόμενο αυτό στην αύξηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των νανοσωλήνων. Υπάρχουν βέβαια και μελέτες που εστιάζει σε σύνθετα με χαμηλότερες συγκεντρώσεις άνθρακα όπως στη διπλωματική αυτή εργασία. Βελτίωση και γενικότερη αυξητική τάση της αντοχής στον εφελκυσμό, του μέτρου ελαστικότητας και της παραμόρφωσης στη θραύση κατέγραψαν οι Tamore et al. για συγκεντρώσεις σε CNTs 0.2-1 wt% [25]. Αναφέρουν μάλιστα ότι το μέτρο ελαστικότητας αυξήθηκε θεαματικά από 23 MPa

στο καθαρό πολυμερές στα 36 MPa για τα νανოსύνθετα 1.0 wt%. Τέλος οι Kumar et al. παρουσίασαν και αυτοί ανάλογα αποτελέσματα προσθέτοντας ότι παρατήρησαν σημαντική αύξηση της αντοχής των δοκιμίων όταν η συγκέντρωση νανοσωλήνων ήταν τουλάχιστον 1 phr και η εξήγηση που απέδωσαν ήταν αντίστοιχη με τη θεωρία για το κατώφλι αγωγιμότητας για τις ηλεκτρικές ιδιότητες [70]. Παράλληλα επειδή έκαναν δοκιμές με δύο διαφορετικές σιλικόνες, συμπέραναν ότι η σιλικόνη με το υψηλότερο ιξώδες και τη μεγαλύτερη σκληρότητα είχε τη μεγαλύτερη βελτίωση σε μηχανικές ιδιότητες λόγω μεγαλύτερης συνάφειας μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος. Συνολικά, είναι σαφές ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα συμβάλλουν καθοριστικά στην αναβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων των συνθέτων, δεν είναι όμως ξεκάθαρο για κάθε εξεταζόμενο σύστημα μέχρι ποιες συγκεντρώσεις παρατηρείται αυτή η βελτίωση.

## **6.7 Δοκιμή Διόγκωσης**

Μελετήθηκαν οι ιδιότητες του πλέγματος των συνθέτων MWCNTs/PDMS με δοκιμή διόγκωσης, δοκιμίων που εμβαπτίσθηκαν σε τολουόλιο. Προσδιορίστηκε το ποσοστό διόγκωσης της καθαρής PDMS και των συνθέτων και καταγράφηκε η πορεία της διόγκωσης. Μετά από επεξεργασία των αποτελεσμάτων της δοκιμής διόγκωσης βρέθηκαν τα μοριακά βάρη των συνθέτων. Ακολούθησε η ίδια διαδικασία για τον προσδιορισμό των μοριακών βαρών των νανοσυνθέτων και σύμφωνα με τα αποτελέσματα των δοκιμών εφελκυσμού.



**Διάγραμμα 6.8:** Ποσοστό διόγκωσης δοκιμίων PDMS και συνθέτων MWCNTs/PDMS κατά την εμβάπτιση σε τολουένιο συναρτήσει του χρόνου.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα παρατηρείται τάση μείωσης του ποσοστού διόγκωσης με την προσθήκη μεγαλύτερης συγκέντρωσης νανοσωλήνων άνθρακα στα σύνθετα. Παράλληλα, εντοπίζεται φθίνουσα τάση του μέσου μοριακού βάρους μεταξύ διαδοχικών σταυροδεσμών ( $M_c$ ) από τα αποτελέσματα της διόγκωσης με την αύξηση του εγκλείσματος. Συγκεκριμένα το μοριακό βάρος  $M_c$  του συνθέτου με συγκέντρωση CNTs 1 phr είναι το μισό από αυτό της καθαρής PDMS. Ομοίως, είναι σαφής η μείωση του μοριακού βάρους  $M_c$  που υπολογίζεται μέσω των αποτελεσμάτων του εφελκυσμού με την προσθήκη μεγαλύτερη ποσότητας νανοσωλήνων άνθρακα. Φαίνεται συνεπώς ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα αυξάνουν το δαιδαλώδες στο μονοπάτι διάχυσης του διαλύτη και παρεμποδίζουν την είσοδό του στη μάζα του ελαστομερούς, γεγονός που οδηγεί στην μείωση του ποσοστού διόγκωσης των συνθέτων.

Για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους μεταξύ δύο σταυροδεσμών ( $M_c$ ) χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση Flory-Rehner:

$$\frac{\rho_p}{M_c} = - \frac{[\ln(1-u_2)+u_2+\chi u_2^2]}{v_1 \left( u_2^{\frac{1}{3}} - \frac{u_2}{2} \right)} \quad (\text{εξ.5})$$

Όπου:

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

$V_0$ : αρχικός όγκος του πολυμερούς πριν τη διόγκωση

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

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

$v_1$ : ο γραμμομοριακός όγκος του διαλύτη, εν προκειμένω για το τολουένιο είναι  $v_1= 0.0010577 \text{ m}^3/\text{mol}$

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

Επίσης γίνεται η παραδοχή πως πρόκειται για τέλειο πλέγμα.

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

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 u_2 \quad (\text{εξ.6})$$

Όπου:

$\chi_1=0.48$  και  $\chi_2=0.38$  για  $T=20^\circ\text{C}$

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

$$u_2 = \frac{V_0}{V} = \frac{M_p / \rho_p}{M_p / \rho_p + M_s / \rho_s} \quad (\text{εξ.7})$$

Όπου:

$M_p$ : η μάζα του πολυμερούς πριν τη διόγκωση

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

$\rho_s$ : πυκνότητα του διαλύτη, εν προκειμένω του τολουολίου, ίση με  $\rho_s=0.865 \text{ g/ml}$

$\rho_{\pi}$ : η πυκνότητα του πολυμερούς ίση με  $\rho_{\pi}=0.975 \text{ g/cm}^3$

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

$$E = \frac{3RT\rho}{M_c} \quad (\text{εξ.8})$$

Όπου:

E: το μέτρο ελαστικότητας (MPa)

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

T: η θερμοκρασία, ίση με 293K

$\rho$ : η πυκνότητα του PDMS

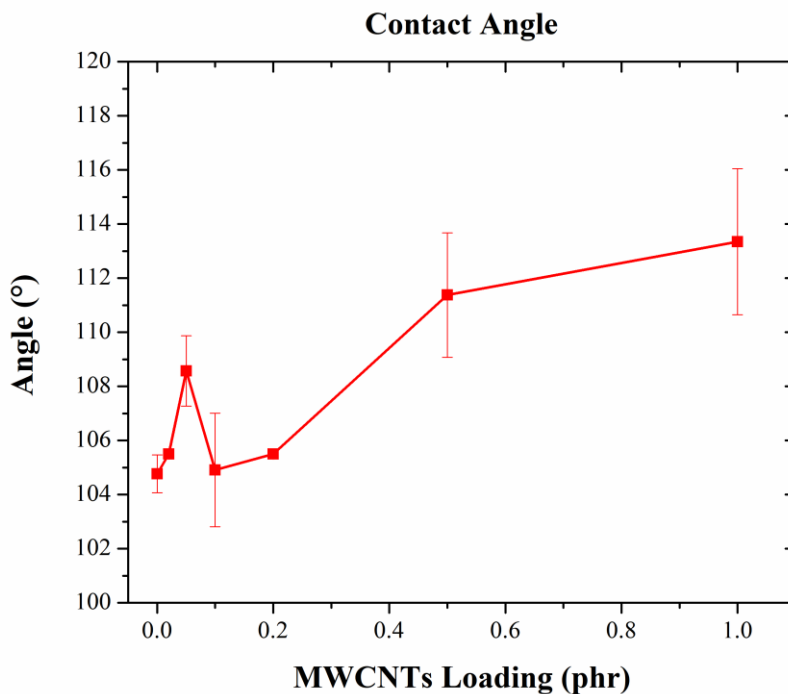
**Πίνακας 6.5:** Αποτελέσματα διόγκωσης σε καθαρή PDMS και σύνθετα MWCNTs/PDMS.

Περιεκτικότητα PDMS σε CNTs	ΔΙΟΓΚΩΣΗ (%)	$M_c$ (g/mol) [από	$M_c$ (g/mol) [από
		αποτελέσματα Διόγκωσης]	αποτελέσματα εφελκυσμού]
<b>0 phr</b>	217.34±1.95	18703±396	6528±433
<b>0.1 phr</b>	179.94±0.41	11911±66	5579±120
<b>0.2 phr</b>	183.49±0.43	12504±71	5423±194
<b>0.5 phr</b>	178.55±0.58	11753±93	5013±165
<b>1 phr</b>	165.71±1.39	9880±199	4372±95

Σε όμοια συμπεράσματα κατέληξαν και οι Kumar et. al[74]. Παρατηρήθηκε σταθερή μείωση του ποσοστού διαλύτη που απορροφήθηκε καθώς αυξανόταν η συγκέντρωση CNTs στα δοκίμια. Σύμφωνα με τους ερευνητές τα αποτελέσματα αυτά αποτελούν ένδειξη καλής συνάφειας μεταξύ του πολυμερούς και των νανοσωλήνων άνθρακα. Τα πειράματα διόγκωσης των Tamore et al. επιβεβαιώνουν την αντιστρόφως ανάλογη σχέση μεταξύ ποσοστού εγκλείσματος στο σύνθετο και ποσοστό απορροφημένου διαλύτη και αποδίδουν το φαινόμενο στην μείωση του ελεύθερου όγκου στην πολυσιλοξάνη [25].

## 6.8 Γωνία Επαφής

Η μέτρηση της γωνίας επαφής δίνει στοιχεία για τον βαθμό διαβροχής μίας επιφάνειας από το συγκεκριμένο υγρό. Για τα νανοςύνθετα MWCNTs/PDMS τα πειράματα αυτά συγκεντρώνουν αρκετό ενδιαφέρον καθώς μία από τις εξεταζόμενες εφαρμογές τους είναι η δημιουργία υδροφοβικών επικαλύψεων, επομένως εξετάζεται η διαβροχή τους από σταγόνες νερού.



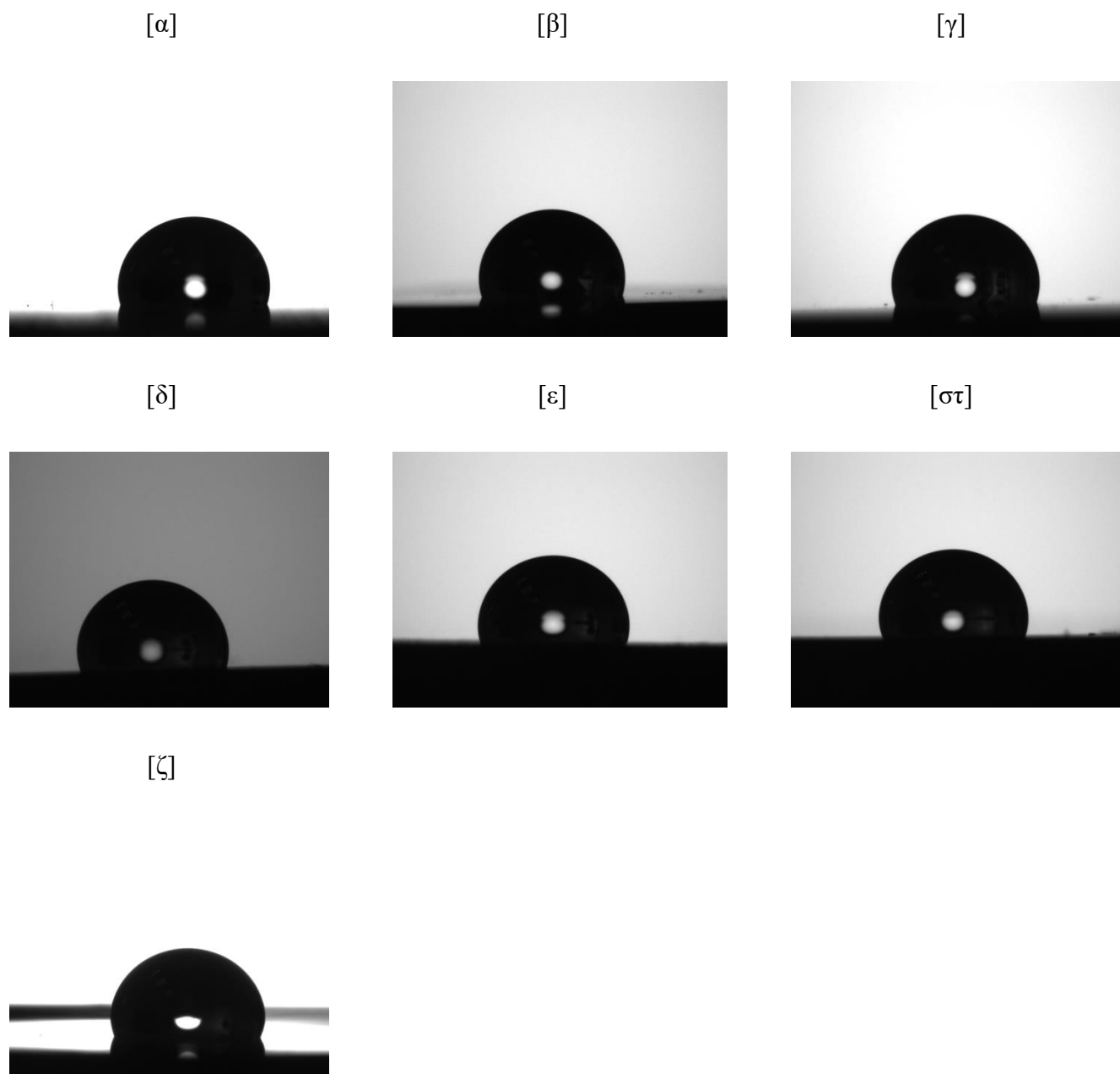
**Διάγραμμα 6.9:** Μεταβολή γωνίας επαφής συναρτήσει συγκέντρωσης MWCNTs.



Για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων πρέπει να σημειωθεί ότι όταν η γωνία επαφής σε ένα υλικό είναι μεγαλύτερη από  $90^\circ$  η διαβροχή είναι μη ικανοποιητική, ενώ όταν είναι μεγαλύτερη από  $150^\circ$  η επιφάνεια του υλικού θεωρείται υπερυδρόφοβη. Η γωνία επαφής της επιφάνεια της καθαρής πολυσιλοξάνης από σταγόνα απιονισμένου νερού βρέθηκε  $104.8^\circ$  άρα παρουσιάζει υδροφοβική συμπεριφορά. Από τις μετρήσεις που έγιναν φαίνεται πως όλα τα νανοσύνθετα εμφανίζουν μεγαλύτερες γωνίες επαφής και επομένως αυξημένη υδροφοβικότητα σε σύγκριση με την καθαρή πολυσιλοξάνη. Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται μία αυξητική τάση των τιμών της γωνίας επαφής για τις χαμηλές συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα (0.02 phr, 0.05 phr), πτώση στα δοκίμια με συγκέντρωση 0.1 phr και σημαντική αύξηση με την περαιτέρω αύξηση της παρουσίας των CNTs στο σύνθετο. Η συμπεριφορά αυτή πιθανότατα εξηγείται από την πολύ καλή διασπορά που παρουσιάζουν τα νανοσύνθετα με χαμηλές συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα σε σύγκριση με αυτά που έχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Παράλληλα τα σύνθετα με συγκέντρωση 1 phr εμφανίζουν αρκετά μεγαλύτερη γωνία επαφής συγκριτικά με την καθαρή πολυσιλοξάνη και συνεπώς έχει αυξηθεί σε μεγάλο βαθμό ο υδροφοβικός τους χαρακτήρας αν και απέχουν σημαντικά από το να χαρακτηριστούν ως υπερυδρόφοβες οι επιφάνειες τους.

**Πίνακας 6.6:** Γωνία επαφής της PDMS και των συνθέτων MWCNTs/PDMS.

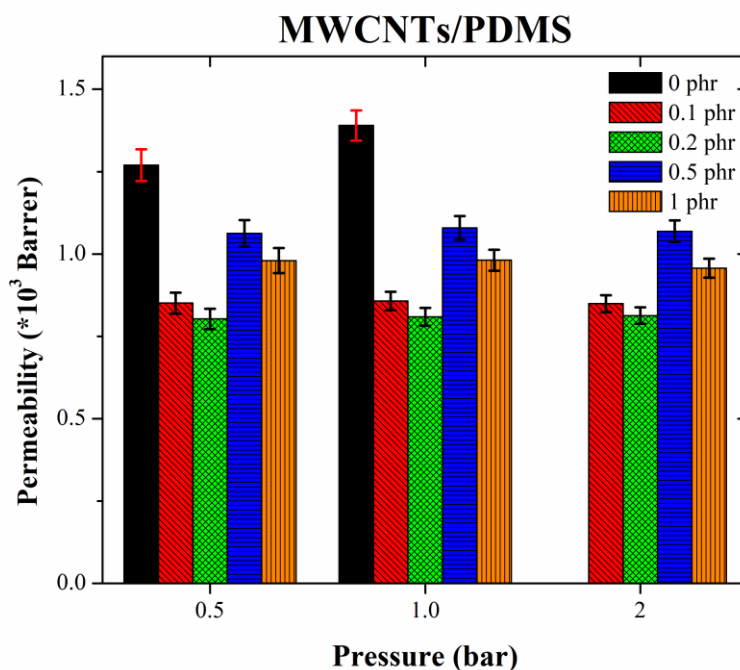
<b>Sample</b>	<b>Γωνία επαφής</b>
<b>0 phr</b>	104.8±0.7
<b>0.02 phr</b>	105.5±0.1
<b>0.05 phr</b>	108.6±1.3
<b>0.1 phr</b>	104.9±2.1
<b>0.2 phr</b>	105.5±0.1
<b>0.5 phr</b>	111.4±2.3
<b>1 phr</b>	113.3±2.7



**Εικόνα 6.4:** Φωτογραφίες γωνίας επαφής σταγονιδίων απιονισμένου νερού, πάνω σε επιφάνειες συνθέτων PDMS: [α] 0 phr MWCNTs/PDMS, [β] 0.02 phr MWCNTs/PDMS, [γ] 0.05 phr MWCNTs/PDMS, [δ] 0.1 phr MWCNTs/PDMS, [ε] 0.2 phr MWCNTs/PDMS, [στ] 0.5 phr MWCNTs/PDMS και [ζ] 1 phr MWCNTs/PDMS.

## 6.9 Διαπερατότητα

Πραγματοποιήθηκε έλεγχος της διαπερατότητας μεμβρανών των συνθέτων MWCNTs/PDMS σε οξυγόνο. Έγιναν μετρήσεις σε τρεις διαφορετικές πιέσεις για σύνθετα με διαφορετικές συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα και για καθαρή πολυσιλοξάνη.



**Διάγραμμα 6.10:** Ιστόγραμμα διαπερατότητας των συνθέτων MWCNTs/PDMS.

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι όλα τα σύνθετα έχουν χαμηλότερη διαπερατότητα από αυτή της καθαρής PDMS. Παρατηρείται ότι όλα τα νανοςύνθετα με χαμηλότερες συγκεντρώσεις (0.1 phr και 0.2 phr) έχουν χαμηλότερη διαπερατότητα από αυτά με υψηλότερες συγκεντρώσεις (0.5 phr και 1 phr). Δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά στις τιμές της διαπερατότητας στις διαφορετικές εξεταζόμενες πιέσεις για μεμβράνες συνθέτων με τα ίδια ποσοστά νανοσωλήνων άνθρακα. Η αύξηση της διαπερατότητας των νανοςυνθέτων στις υψηλές συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα θα μπορούσε να αποδοθεί στην ύπαρξη συσσωματωμάτων ή/και στην ανομοιόμορφη διασπορά των νανοσωλήνων στην πολυσιλοξάνη.

**Πίνακας 6.7:** Αποτελέσματα μετρήσεων διαπερατότητας σε μεμβράνες PDMS και MWCNTs/PDMS.

Permeability (*10 <sup>3</sup> Barrer)					
Sample	0 phr	0.1 phr	0.2 phr	0.5 phr	1 phr
<b>0.5 bar</b>	1.27±0.048	0.851±0.032	0.803±0.031	1.063±0.040	0.98±0.038
<b>1 bar</b>	1.39±0.046	0.857±0.028	0.809±0.027	1.079±0.036	0.981±0.032
<b>2 bar</b>	-	0.849±0.026	0.813±0.025	1.069±0.033	0.957±0.029

### 6.9.1 Θεωρητικά μοντέλα διαπερατότητας

Για την περαιτέρω διερεύνηση της συμπεριφοράς των μεμβρανών MWCNTs/PDMS ακολούθησε σύγκριση των παραπάνω πειραματικών δεδομένων με τα αποτελέσματα που προκύπτουν από θεωρητικά μοντέλα τα οποία προβλέπουν την σχετική διαπερατότητα για πολυμερικά νανοσύνθετα. Επιλέχθηκαν το προσαρμοσμένο μοντέλο Nielsen και το προσαρμοσμένο μοντέλο Cussler.

#### Μοντέλο Nielsen

Το μοντέλο Nielsen είναι αυτό που χρησιμοποιείται συχνότερα για τον θεωρητικό προσδιορισμό της διαπερατότητας συνθέτων πολυμερικής μήτρας προσδιορίζοντας τη μείωση της διαπερατότητας η οποία οφείλεται στο δαιδαλώδες που προκύπτει από τη διασπορά του εγκλείσματος στη μήτρα [75, 76]. Τα αποτελέσματα εξαρτώνται έντονα από τον προσανατολισμό του εγκλείσματος. Η μαθηματική περιγραφή του μοντέλου είναι η ακόλουθη:

$$\frac{P_F}{P_U} = \frac{1 - \Phi_F}{1 + \frac{L}{2H} \Phi_F \left(\frac{2}{3}\right) \left(S + \frac{1}{2}\right)} \quad (\text{εξ. 9})$$

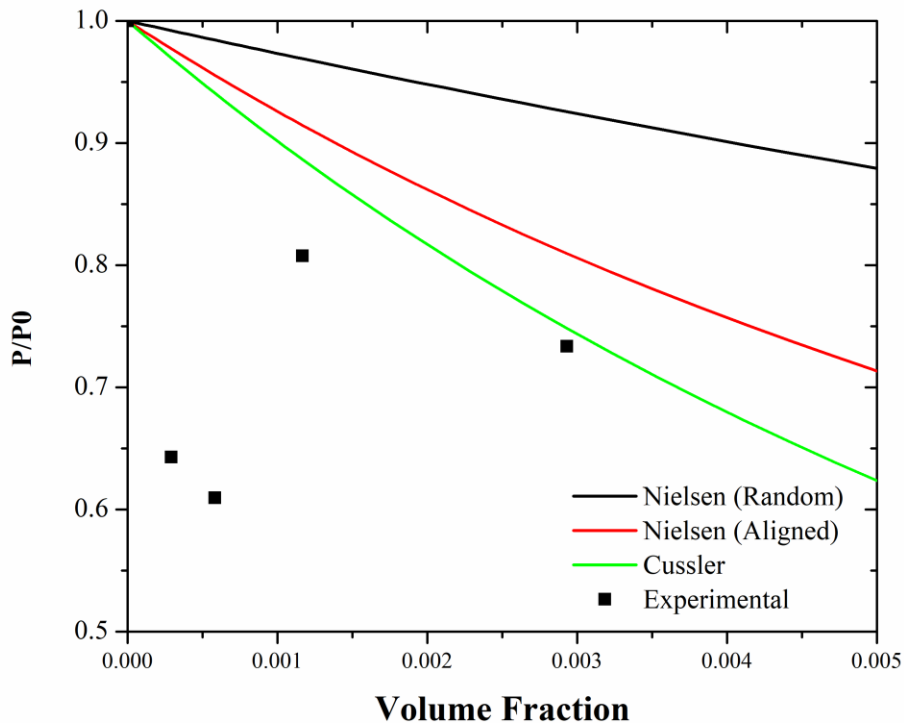
Όπου  $P_F$ : η διαπερατότητα του καθαρού πολυμερούς,  $P_U$ : η διαπερατότητα του συνθέτου,  $\Phi_F$ : η συγκέντρωση όγκου του εγκλείσματος,  $L$ : το μήκος του συνθέτου,  $H$ : το πάχος του συνθέτου και  $S$ : ο βαθμός προσανατολισμού του δείγματος.

### Μοντέλο Cussler

Για την περαιτέρω μελέτη της διαπερατότητας των νανοσυνθέτων MWCNTs/PDMS χρησιμοποιείται και το μοντέλο Cussler [75, 76]. Σε αυτή τη θεωρητική απόπειρα προσδιορισμού της διαπερατότητας γίνεται η υπόθεση ότι το έγκλεισμα διαθέτει τη μορφή νιφάδας, είναι τυχαία κατανομημένο στη μήτρα και είναι κάθετο στη ροή του αερίου. Η εξίσωση του μοντέλου είναι η εξής:

$$\frac{P_F}{P_U} = \frac{1 - \Phi_F}{\left(1 + \frac{L}{3H} \Phi_F\right)^2} \quad (\text{εξ. 10})$$

Όπου  $P_F$ : η διαπερατότητα του καθαρού πολυμερούς,  $P_U$ : η διαπερατότητα του συνθέτου,  $\Phi_F$ : η συγκέντρωση όγκου του εγκλείσματος,  $L$ : το μήκος του συνθέτου και  $H$ : το πάχος του συνθέτου.

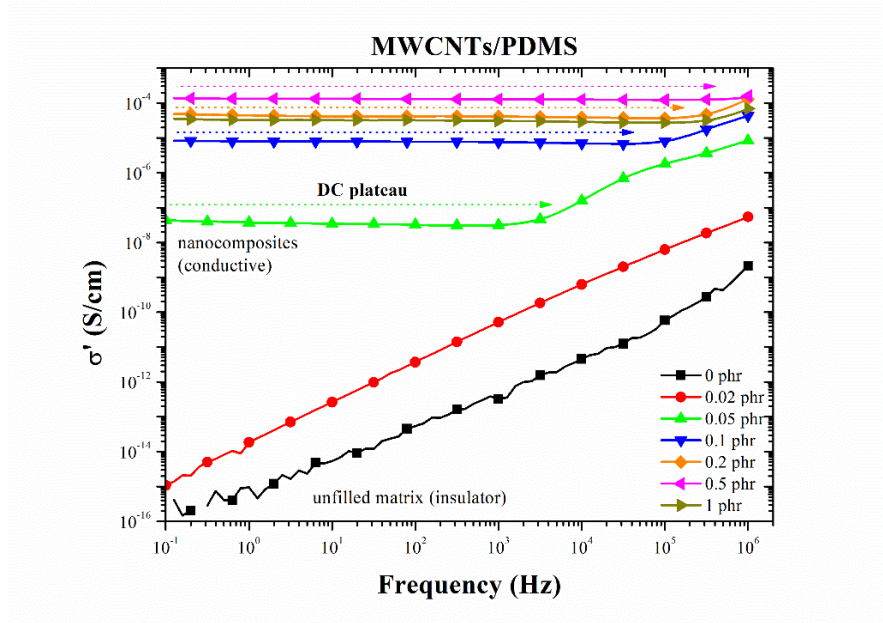


**Διάγραμμα 6.11:** Προσαρμογή πειραματικών αποτελεσμάτων διαπερατότητας στα θεωρητικά μοντέλα.

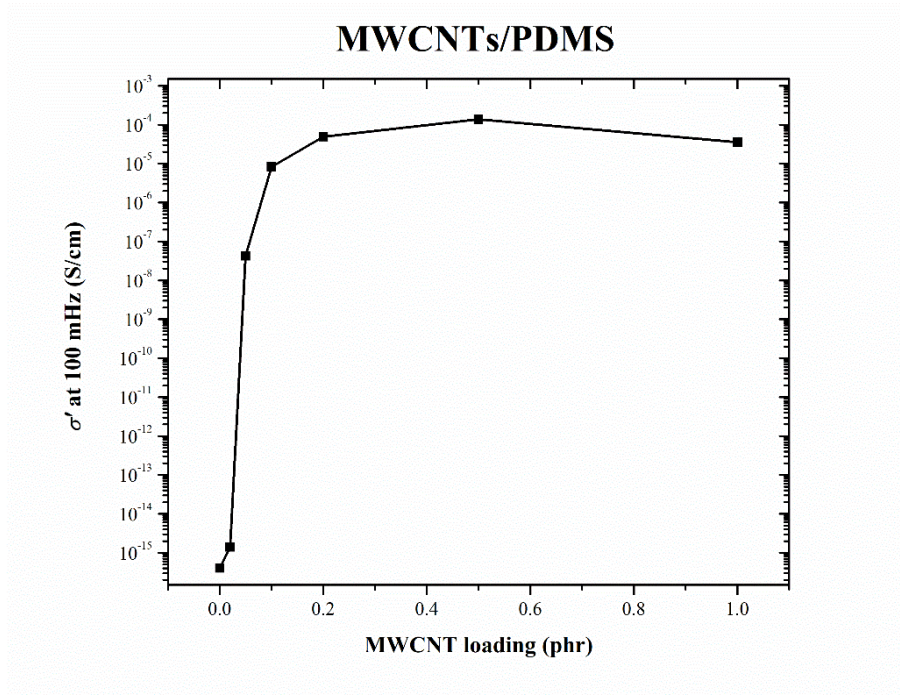
Από το Διάγραμμα 6.11 είναι εμφανές ότι για τις μικρότερες συγκεντρώσεις, κανένα από τα θεωρητικά μοντέλα δεν είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα. Για τις μεγαλύτερες όμως συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα παρατηρείται ότι το μοντέλο Cussler είναι σχετικά κοντά στα πειραματικά δεδομένα. Παράλληλα, το θεωρητικό μοντέλο που φαίνεται να συμφωνεί λιγότερο από όλα με τα πειραματικά αποτελέσματα είναι το μοντέλο Nielsen για τυχαία προσανατολισμένους νανοσωλήνες άνθρακα. Φαινομενικά τα αποτελέσματα αυτά είναι μη αναμενόμενα, καθώς οι νανοσωλήνες αναμένεται να έχουν τυχαίο προσανατολισμό στην πολυμερική μήτρα ενώ επίσης δεν διαθέτουν το σχήμα νιφάδας που έχουν άλλα είδη εγκλείσματος όπως το γραφένιο. Συνεπώς θα αναμενόταν μεγαλύτερη ταύτιση με το μοντέλο Nielsen για τυχαία προσανατολισμένο έγκλεισμα παρά με το μοντέλο Cussler. Μία πιθανή εξήγηση του φαινομένου αυτού είναι ο σχηματισμός στα νανοςύνθετα με υψηλότερες συγκεντρώσεις συσσωματωμάτων νανοσωλήνων άνθρακα με σχήμα νιφάδας τα οποία όπως προαναφέρθηκε έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της διαπερατότητας.

### **6.10 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Χαλάρωσης**

Οι διηλεκτρικές ιδιότητες των συνθέτων MWCNTs/PDMS εξετάστηκαν με τη μέθοδο της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας χαλάρωσης. Όπως προκύπτει από τα διαγράμματα τα σύνθετα με συγκεντρώσεις CNTs τουλάχιστον 0.05 phr είναι αγωγίμα. Η αγωγιμότητα φαίνεται πως είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των νανοσωλήνων άνθρακα μέχρι τα 0.5 phr οπότε και γίνεται μέγιστη και σταθεροποιείται. Ταυτόχρονα με δεδομένο ότι τα σύνθετα με συγκέντρωση 0.02 phr δεν είναι αγωγίμα, μπορεί να προσδιοριστεί το κατώφλι αγωγιμότητας στην περιοχή μεταξύ 0.02-0.05 phr. Η παραπάνω συμπεριφορά είναι σύμφωνη με τη θεωρία για το κατώφλι αγωγιμότητας. Το έγκλεισμα δημιουργεί ένα αγωγίμο δίκτυο μέσα στην πολυμερική μήτρα. Όταν η συγκέντρωση των CNTs είναι χαμηλή το δίκτυο δεν έχει διαμορφωθεί πλήρως και επομένως το σύνθετο δεν είναι αγωγίμο. Η οριακή συγκέντρωση που επιτυγχάνεται αγωγιμότητα – εν προκειμένω η περιοχή 0.02-0.05 phr - είναι το κατώφλι αγωγιμότητας. Αύξηση της συγκέντρωσης του εγκλείσματος στο σύνθετο συνεπάγεται αύξηση της αγωγιμότητας μέχρι μία συγκέντρωση όπου παρατηρείται κορεσμός.



Διάγραμμα 6.12: Φάσματα DRS για καθαρή PDMS και σύνθετα MWCNTs/PDMS.



Διάγραμμα 6.13: Αγωγιμότητα για καθαρή PDMS και σύνθετα MWCNTs/PDMS σε συχνότητα 100 mHz.

Εξαιτίας του αυξημένου ενδιαφέροντος που υπάρχει για την κατασκευή εύκαμπτων αισθητήρων, αρκετές έρευνες εστιάζουν στις ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων MWCNTs/PDMS και ως εκ τούτου είναι διαθέσιμα αρκετά αποτελέσματα ερευνών. Συγκρίνοντας τα συμπεράσματα που προέκυψαν για την αγωγιμότητα των συνθέτων με αυτά της βιβλιογραφίας, παρατηρείται μία γενική ταύτιση καθώς σε όλες τις περιπτώσεις ισχύει ότι είναι δυνατή η κατασκευή αγωγίμων συνθέτων μήτρας PDMS με έγκλεισμα CNTs και η αύξηση της ποσότητας των CNTs – μέχρι κάποιο σημείο – αυξάνει την αγωγιμότητα του νανοσυνθέτου [24, 70, 73, 77, 78]. Το κομμάτι που παρουσιάζονται αποκλίσεις συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της εργασίας αυτής με αυτά της βιβλιογραφίας - αλλά και μεταξύ των αποτελεσμάτων βιβλιογραφίας - είναι η ελάχιστη συγκέντρωση νανοσωλήνων άνθρακα στην οποία τα σύνθετα MWCNTs/PDMS είναι αγωγίμα, γνωστή και ως κατώφλι αγωγιμότητας. Διαφοροποιήσεις υφίστανται σαφώς και στις συγκεντρώσεις CNTs όπου παρουσιάζεται σταθεροποίηση της αγωγιμότητας. Ενδεικτικά, κάποιες έρευνες αναφέρουν ως κατώφλι αγωγιμότητας τα 4 phr και σταθεροποίηση της αγωγιμότητας στα 8 phr [24, 77]. Όμως οι συγκεντρώσεις αυτές είναι σημαντικά υψηλότερες σε σύγκριση με τα δικά μας αποτελέσματα αλλά και με άλλες έρευνες. Οι Flagg et al. αναφέρουν ως κατώφλι αγωγιμότητας τα 0.025 wt% για σύνθετα κατασκευασμένα με ταχεία ανάμιξη και τα 0.01 wt% για σύνθετα που παρασκευάστηκαν με την τεχνική των υπερήχων [73]. Παράλληλα οι Chua et al. πειραματίστηκαν με την τροποποίηση νανοσωλήνων άνθρακα με λειτουργικές ομάδες και παρατήρησαν ότι ενώ τα σύνθετα των απλών νανοσωλήνων άνθρακα είχαν κατώφλι αγωγιμότητας μεταξύ 0.5 και 2 vol%, για τους τροποποιημένους νανοσωλήνες το αντίστοιχο σημείο ήταν μεταξύ 0.5 και 1.5 vol% [78]. Επίσης από την μελέτη των Kumar et al. φαίνεται ότι και το είδος της σιλικόνης που επιλέγεται ως μήτρα επηρεάζει την αγωγιμότητα των νανοσυνθέτων [70]. Συνεπώς, λόγω της εξάρτησης των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των συνθέτων MWCNTs/PDMS από παράγοντες όπως η μέθοδος παρασκευής, η επεξεργασία των νανοσωλήνων αλλά και η επιλογή των υλικών, γίνεται κατανοητή η πληθώρα των διαφορετικών αποτελεσμάτων. Συγκρίνοντας το κατώφλι αγωγιμότητας που επιτεύχθηκε στην εργασία αυτή με αυτά της βιβλιογραφίας, φαίνεται ότι είναι αρκετά χαμηλό και με δεδομένο την χαμηλή καθαρότητα των νανοσωλήνων άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν, η μέθοδος κρίνεται ότι έχει προοπτικές εφαρμογής.



**Πίνακας 6.8:** Αποτελέσματα αγωγιμότητας οργάνου Loresta GX (MCP-T700).

<b>Sample</b>	<b>Resistance (<math>\Omega</math>)</b>	<b>Surface Resistivity (<math>\Omega/\text{cm}^2</math>)</b>	<b>Volume resistivity (<math>\Omega*\text{cm}</math>)</b>	<b>Conductivity (S/cm)</b>
<b>0 phr</b>	-	-	-	-
<b>0.05 phr</b>	-	-	-	-
<b>0.1 phr</b>	$2.31*10^4$	$1.98*10^5$	$2.08*10^4$	$5.45*10^{-5}$
<b>0.2 phr</b>	$6.20*10^3$	$5.40*10^4$	$4.32*10^3$	$3.09*10^{-4}$
<b>0.5 phr</b>	$4.12*10^2$	$3.61*10^3$	$2.78*10^2$	$4.08*10^{-3}$
<b>1 phr</b>	$2.32*10^2$	$2.03*10^3$	$1.59*10^2$	$6.32*10^{-3}$

Προς επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων από τις μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας χαλάρωσης, η αγωγιμότητα των δοκιμίων MWCNTs/PDMS μετρήθηκε πειραματικά και με το όργανο Loresta GX (MCP-T700). Αν και το όργανο αποτυγχάνει να μετρήσει την αγωγιμότητα των δοκιμίων με συγκέντρωση 0.05 phr λόγω χαμηλότερης ευαισθησίας, παρά ταύτα οι τιμές αγωγιμότητας των υπόλοιπων δειγμάτων είναι κοντά σε αυτές που έχουν προκύψει από τη διηλεκτρική φασματοσκοπία χαλάρωσης.

## 7 Συμπεράσματα - Προτάσεις

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα εργασία βασίζονται στη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην επίδραση των νανοσωλήνων άνθρακα στην αντίδραση βουλκανισμού καθώς και στο χαρακτηρισμό των ιδιοτήτων των νανοςυνθέτων πολυσιλοξάνης – νανοσωλήνων άνθρακα με διαφορετικές συγκεντρώσεις CNTs. Ακολούθησε η σύγκριση των ιδιοτήτων της καθαρής πολυσιλοξάνης με αυτές των νανοςυνθέτων που παρασκευάστηκαν.

Από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με το ιξωδόμετρο Brookfield παρατηρήθηκε ότι οι τιμές του αρχικού ιξώδους και ο ρυθμός αύξησής του κατά την πορεία την αντίδρασης βουλκανισμού, αυξάνονται με την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας CNTs στην ελαστομερική μήτρα. Οι φυσικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των νανοσωλήνων άνθρακα και της πολυσιλοξάνης οδηγούν στον περιορισμό της κίνησης των αλυσίδων του ελαστομερούς από την παρουσία του μέσου ενίσχυσης με αποτέλεσμα στην αύξηση του ιξώδους.

Με τη χρήση της μεθόδου DSC με ημιτονοειδή ρυθμό θέρμανσης μπορεί να γίνει μία πιο λεπτομερής καταγραφή της πορείας του βουλκανισμού μελετώντας τη διαφοροποίηση που παρουσιάζει η ενθαλπία της κορυφής «ψυχρής» κρυστάλλωσης της πολυσιλοξάνης κατά την πορεία της αντίδρασης. Στην αρχή της αντίδρασης η προσθήκη των CNTs φαίνεται να επιβραδύνει την αντίδραση του βουλκανισμού σταθερά και ανεξάρτητα της συγκέντρωσης των CNTs στο σύνθετο. Κατά την εξέλιξη της αντίδραση παρατηρείται εντονότερη επιβράδυνση του βουλκανισμού, η οποία είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των νανοσωλήνων άνθρακα. Επομένως, οι νανοσωλήνες άνθρακα επιδρούν στον βουλκανισμό της εξεταζόμενης πολυσιλοξάνης συμπύκνωσης μειώνοντας τον ρυθμό της αντίδρασης.

Από τα φάσματα που ελήφθησαν με την τεχνική ATR-FTIR σε δείγματα PDMS και των νανοςυνθέτων της, επιβεβαιώθηκαν οι κορυφές του ελαστομερούς ενώ δεν εντοπίστηκε νέες κορυφές. Η τεχνική διαλύματος που επιλέχθηκε για την παρασκευή των συνθέτων περιλαμβάνει τη χρήση υπερήχων οι οποίοι θα μπορούσαν να δημιουργήσουν ατέλειες στη δομή των νανοσωλήνων άνθρακα. Εν τούτοις, από τον υπολογισμό του λόγου  $I_D/I_G$  των κορυφών στα 1350 και 1580  $\text{cm}^{-1}$  αντίστοιχα, μέσω της φασματοσκοπίας RAMAN, διαπιστώθηκε ότι οι νανοσωλήνες διατηρούν το ίδιο βαθμό ατελειών πριν και μετά την επεξεργασία με υπερήχους.

Η μελέτη που έγινε για τις θερμικές μεταπτώσεις με τη μέθοδο DSC έδειξε ότι δεν υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις στις θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης και τήξης ενώ η ενθαλπία τήξης παρουσιάζει πτωτική τάση στις χαμηλές περιεκτικότητες των νανοσυνθέτων σε CNTs (0.05 -0.5 phr) και επανέρχεται για συγκέντρωση 1 phr στην τιμή της μη-ενισχυμένης πολυσιλοξάνης. Σχετικά με τη θερμική αποδόμηση των νανοσυνθέτων MWCNTs/PDMS, από πειράματα TGA παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη του μέσου ενίσχυσης μειώνει τη θερμοκρασία έναρξης του φαινομένου ( $T_{\text{onset}}$ ) και μετατοπίζει την ολοκλήρωση της αποδόμησης ( $T_{\text{endset}}$ ) σε υψηλότερες θερμοκρασίες, συγκριτικά με την καθαρή πολυσιλοξάνη. Η θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού αποδόμησης ( $T_{\text{peak}}$ ) και το υπόλειμμα της καύσης παραμένουν σχεδόν αμετάβλητα.

Κατά τη δοκιμή σε εφελκυσμό των συνθέτων MWCNTs/PDMS, όλα τα εξεταζόμενα μεγέθη παρουσιάζουν αυξητική τάση με την προσθήκη μεγαλύτερων ποσοτήτων νανοσωλήνων άνθρακα. Συγκεκριμένα τα νανοςύνθετα συγκέντρωσης 1 phr, εμφανίζουν αντοχή σε εφελκυσμό 100% αυξημένη συγκριτικά με την καθαρή πολυσιλοξάνη. Αντίστοιχα αποτελέσματα παρατηρούνται στο μέτρο ελαστικότητας και στην παραμόρφωση στη θραύση.

Από τη μελέτη διόγκωσης, μετά από εμβάπτιση δοκιμίων σε τολουένιο, παρατηρείται τάση μείωσης του ποσοστού διόγκωσης με την προσθήκη μεγαλύτερης συγκέντρωσης νανοσωλήνων άνθρακα στην πολυσιλοξάνη. Το μέσο μοριακό βάρος μεταξύ διαδοχικών σταυροδεσμών ( $M_c$ ) στο πλέγμα του ελαστομερούς, όπως υπολογίστηκε με χρήση της εξίσωσης των Flory-Rehner, εμφανίζει φθίνουσα τάση με την αύξηση του εγκλείσματος. Τα ίδια αποτελέσματα προέκυψαν και από τον υπολογισμό του μοριακού βάρους  $M_c$  από το μέτρο ελαστικότητας σε εφελκυσμό. Επομένως οι νανοσωλήνες άνθρακα παρεμποδίζουν την είσοδο και τη διάχυση του διαλύτη στη μάζα του ελαστομερούς, οδηγώντας στην μείωση του ποσοστού διόγκωσης των συνθέτων.

Από τα πειράματα προσδιορισμού της γωνίας επαφής σταγόνων απιονισμένου νερού προέκυψε ότι τα νανοςύνθετα είχαν μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με την καθαρή PDMS, ιδιαίτερα για υψηλές περιεκτικότητες σε CNTs (0.5 και 1 phr). Συνεπώς φαίνεται ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα ενισχύουν τον υδροφοβικό χαρακτήρα της πολυσιλοξάνης.

Η διαπερατότητα σε οξυγόνο μεμβρανών των νανοσυνθέτων MWCNTs/PDMS είναι μικρότερη από αυτή της καθαρής πολυσιλοξάνης. Παράλληλα τα νανοςύνθετα με χαμηλότερες συγκεντρώσεις (0.1 phr και 0.2 phr) εμφανίζουν χαμηλότερη διαπερατότητα από αυτά με

υψηλότερες συγκεντρώσεις (0.5 phr και 1 phr), γεγονός που πιθανώς οφείλεται στην ύπαρξη συσσωματωμάτων ή/και στην ανομοιόμορφη διασπορά των νανοσωλήνων στην πολυσιλοξάνη. Στα πειραματικά αποτελέσματα έγινε προσαρμογή των θεωρητικών μοντέλων των Nielsen και Cussler. Παρατηρήθηκε μεγαλύτερη ταύτιση με το μοντέλο Cussler, γεγονός που δεν ήταν αναμενόμενο, καθώς στο μοντέλο αυτό γίνεται η παραδοχή ότι τα νανοσωματίδια έχουν σχήμα νιφάδας και όχι νανοσωλήνων που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή. Όμως τα συσσωματώματα που σχηματίζουν οι νανοσωλήνες – το οποίο είναι αναμενόμενο να συμβεί – πιθανώς να λαμβάνουν σχηματισμούς νιφάδας εξηγώντας τα παραπάνω αποτελέσματα.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας χαλάρωσης καθώς παρασκευάστηκαν αγωγίμα δοκίμια με χαμηλές συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα. Από τα πειράματα προέκυψε ότι τα νανوسύνθετα με συγκεντρώσεις CNTs τουλάχιστον 0.05 phr είναι αγωγίμα. Η αγωγιμότητα παρουσιάζει αυξητική τάση μέχρι τα 0.5 phr οπότε και γίνεται μέγιστη και σταθεροποιείται. Το κατώφλι αγωγιμότητας προσδιορίστηκε στην περιοχή μεταξύ 0.02-0.05 phr CNTs.

Τα παραπάνω αποτελέσματα παρουσιάζουν τις δυνατότητες των νανοσυνθέτων MWCNTs/PDMS επιβεβαιώνοντας τις υποθέσεις ότι πρόκειται για ένα σύνθετο υλικό με σημαντικές ιδιότητες το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πολλές νέες εφαρμογές. Καθώς πολλές από τις προτεινόμενες εφαρμογές είναι σχετικές με τους τομείς των εύκαμπτων αισθητήρων και της ιατρικής, θα ήταν χρήσιμο οι επόμενες μελέτες να πραγματοποιηθούν με απώτερο στόχο την χρήση τους σε αυτούς τους τομείς. Ενδεικτικά, για την εφαρμογή των βιοαισθητήρων ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη της σχετικής αντίστασης των συνθέτων με την ταυτόχρονη επιβολή εφελκυστικής φόρτισης. Επίσης απαιτείται έρευνα της βιοσυμβατότητας των νανοσυνθέτων MWCNTs/PDMS μέσω κυτταροκαλλιιεργιών αλλά και της αντιμικροβιακής τους δράσης ώστε να συλλεχθούν βασικές πληροφορίες που θα επιτρέψουν την επιτυχή χρήση τους σε ιατρικές εφαρμογές. Τέλος η χημική τροποποίηση της επιφάνειας των νανοσωλήνων άνθρακα θα μπορούσε να μεταβάλλει τις ιδιότητες των νανοσυνθέτων μέσω της βελτίωσης των διεπιφανειακών ιδιοτήτων μέσου ενίσχυσης/μήτρας, όπως επίσης να επιδράσει στην αντίδραση του βουλκανισμού της πολυσιλοξάνης.

## Βιβλιογραφικές πηγές

1. Moretto, H.-H, M. Schulze, and G. Wagne, *Silicones* Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000.
2. Butts, M., J. Cella, C.D. Wood, G. Gillette, R. Kerboua, J. Leman, L. Lewis, S. Rubinsztajn, F. Schattenmann, J. Stein, D. Wicht, S. Rajaraman, and J. Wengrovius, *Silicones*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2002.
3. Colas, A., and J. Curtis, *Silicone biomaterials: History and chemistry*. 2004: p. 80-86.
4. Ταραντίλη and Π.Α., *Μηχανική Πολυμερών*. 2006.
5. López-Manchado, M.A., M. Arroyo, B. Herrero, and J. Biagiotti, *Vulcanization kinetics of natural rubber–organoclay nanocomposites*. Journal of Applied Polymer Science, 2003: p. 1-15.
6. Lopez, L.M., A.B. Cosgrove, J.P. Hernandez-Ortiz, and T.A. Osswald, *Modeling the vulcanization reaction of silicone rubber*. Polymer Engineering & Science, , 2007. **675-683**.
7. K., Π. and K. M., *ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ*. 1998.
8. Jaunich, M., W. Stark, and B. Hoster, *Monitoring the vulcanization of elastomers: Comparison of curemeter and ultrasonic*. Polymer Testing, 2009(84-88).
9. Dietz, A.G.H., *Encyclopedia of polymer science and technology plastics, resins, rubbers, fibers, volume 11, polyesters to rayons*. Herman F. Mark, Norman G. Gaylord, and Norbert M. Bikales, Eds., Wiley-Interscience, New York, 1969. 847pp. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 1971. **9**(3): p. 232-232.
10. Shibayama, K. and Y. Suzuki, *Effect of crosslinking density on the viscoelastic properties of unsaturated polyesters*. Journal of Polymer Science Part A: General Papers, 1965. **3**(7): p. 2637-2651.
11. Popov, V.N., *Carbon nanotubes: properties and application*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2004. **43**(3): p. 61-102.
12. Thostenson, E.T., Z. Ren, and T.-W. Chou, *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*. Composites Science and Technology, 2001. **61**(13): p. 1899-1912.
13. Yu, M.-F., *Fundamental Mechanical Properties of Carbon Nanotubes: Current Understanding and the Related Experimental Studies*. Journal of Engineering Materials and Technology, 2004. **126**(3): p. 271-278.
14. Sinnott, S.B. and R. Andrews, *Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2001. **26**(3): p. 145-249.
15. Kataura, H., Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezū, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba, *Optical properties of single-wall carbon nanotubes*. Synthetic Metals, 1999. **103**(1): p. 2555-2558.
16. Balasubramanian, K. and M. Burghard, *Biosensors based on carbon nanotubes*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006. **385**(3): p. 452-468.
17. Zhang, T., S. Mubeen, N.V. Myung, and M.A. Deshusses, *Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors*. Nanotechnology, 2008. **19**(33): p. 332001.
18. Baughman, R.H., A.A. Zakhidov, and W.A. de Heer, *Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications*. Science, 2002. **297**(5582): p. 787.

19. Xie, X.-L., Y.-W. Mai, and X.-P. Zhou, *Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2005. **49**(4): p. 89-112.
20. Liu, Q., J. Tu, X. Wang, W. Yu, W. Zheng, and Z. Zhao, *Electrical conductivity of carbon nanotube/poly(vinylidene fluoride) composites prepared by high-speed mechanical mixing*. Carbon, 2012. **50**(1): p. 339-341.
21. Liu, C.-X. and J.-W. Choi, *Improved Dispersion of Carbon Nanotubes in Polymers at High Concentrations*. Nanomaterials, 2012. **2**(4).
22. Li, B. and J. Zhang, *Polysiloxane/multiwalled carbon nanotubes nanocomposites and their applications as ultrastable, healable and superhydrophobic coatings*. Carbon, 2015. **93**: p. 648-658.
23. Akhtarian, S., H. Veladi, and S. Mohammadi Aref, *Fabrication and characterization of conductive poly(dimethylsiloxane)-carbon nanotube nanocomposites for potential microsensor applications*. Sensor Review, 2019. **39**(1): p. 1-9.
24. Shang, S., L. Gan, M.C.-w. Yuen, S.-x. Jiang, and N. Mei Luo, *Carbon nanotubes based high temperature vulcanized silicone rubber nanocomposite with excellent elasticity and electrical properties*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2014. **66**: p. 135-141.
25. Tamore, M.S., D. Ratna, S. Mishra, and N.G. Shimpi, *Effect of functionalized multi-walled carbon nanotubes on physicomechanical properties of silicone rubber nanocomposites*. Journal of Composite Materials, 2019. **53**(22): p. 3157-3168.
26. Kim, J.H., J.-Y. Hwang, H.R. Hwang, H.S. Kim, J.H. Lee, J.-W. Seo, U.S. Shin, and S.-H. Lee, *Simple and cost-effective method of highly conductive and elastic carbon nanotube/polydimethylsiloxane composite for wearable electronics*. Scientific Reports, 2018. **8**(1): p. 1375.
27. Theilmann, P., D.-J. Yun, P. Asbeck, and S.-H. Park, *Superior electromagnetic interference shielding and dielectric properties of carbon nanotube composites through the use of high aspect ratio CNTs and three-roll milling*. Organic Electronics, 2013. **14**(6): p. 1531-1537.
28. Omelan, M.C.V., A. Diekmann, and U. Giese, *Development of soft electrical conductive PDMS/CNT-Composites with extremely low CNT Content*. KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2020. **73**(7-8): p. 22-30.
29. Li, -S., -X. Feng, -H. Liu, -K. Wang, -Y.-Z. Long, and -S. Ramakrishna, - *Preparation and application of carbon nanotubes flexible sensors*. - Journal of Semiconductors, 2019. - **40**(- 11): p. - 111606.
30. Ma, P.-C., N.A. Siddiqui, G. Marom, and J.-K. Kim, *Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2010. **41**(10): p. 1345-1367.
31. Papageorgiou, D.G., Z. Li, M. Liu, I.A. Kinloch, and R.J. Young, *Mechanisms of mechanical reinforcement by graphene and carbon nanotubes in polymer nanocomposites*. Nanoscale, 2020. **12**(4): p. 2228-2267.
32. Wu, C.-L., H.-C. Lin, C.-H. Huang, M.-C. Yip, and W. Fang, *Mechanical properties of PDMS/CNTs nanocomposites*. MRS Proceedings, 2011. **1056**.
33. Yang, D., D. Tian, C. Xue, F. Gao, Y. Liu, H. Li, Y. Bao, J. Liang, Z. Zhao, and J. Qiu, *Tuned Fabrication of the Aligned and Opened CNT Membrane with Exceptionally High*

- Permeability and Selectivity for Bioalcohol Recovery*. Nano Letters, 2018. **18**(10): p. 6150-6156.
34. Sholl, D.S. and J.K. Johnson, *Making high-flux membranes with carbon nanotubes*. Science, 2006. **312**(5776): p. 1003-1004.
  35. Kim, S., T.W. Pechar, and E. Marand, *Poly(imide siloxane) and carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation*. Desalination, 2006. **192**(1-3): p. 330-339.
  36. Nour, M., K. Berean, S. Balendhran, J.Z. Ou, J. Du Plessis, C. McSweeney, M. Bhaskaran, S. Sriram, and K. Kalantar-zadeh, *CNT/PDMS composite membranes for H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gas separation*. International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(25): p. 10494-10501.
  37. Xue, C., G.Q. Du, L.J. Chen, J.G. Ren, J.X. Sun, F.W. Bai, and S.T. Yang, *A carbon nanotube filled polydimethylsiloxane hybrid membrane for enhanced butanol recovery*. Scientific Reports, 2014. **4**.
  38. Xue, C., F. Liu, M. Xu, J. Zhao, L. Chen, J. Ren, F. Bai, and S.T. Yang, *A novel in situ gas stripping-pervaporation process integrated with acetone-butanol-ethanol fermentation for hyper n-butanol production*. Biotechnology and Bioengineering, 2016. **113**(1): p. 120-129.
  39. Xue, C., Z.X. Wang, G.Q. Du, L.H. Fan, Y. Mu, J.G. Ren, and F.W. Bai, *Integration of ethanol removal using carbon nanotube (CNT)-mixed membrane and ethanol fermentation by self-flocculating yeast for antifouling ethanol recovery*. Process Biochemistry, 2016. **51**(9): p. 1140-1146.
  40. Zhang, W., J. Wang, X. Han, L. Li, E. Liu, and C. Lu, *Carbon Nanotubes and Polydopamine Modified Poly(dimethylsiloxane) Sponges for Efficient Oil–Water Separation*. Materials, 2021. **14**(9): p. 2431.
  41. Amjadi, M., K.U. Kyung, I. Park, and M. Sitti, *Stretchable, Skin-Mountable, and Wearable Strain Sensors and Their Potential Applications: A Review*. Advanced Functional Materials, 2016. **26**(11): p. 1678-1698.
  42. Zheng, Y., Y. Li, Z. Li, Y. Wang, K. Dai, G. Zheng, C. Liu, and C. Shen, *The effect of filler dimensionality on the electromechanical performance of polydimethylsiloxane based conductive nanocomposites for flexible strain sensors*. Composites Science and Technology, 2017. **139**: p. 64-73.
  43. Tas, M.O., M.A. Baker, M.G. Masteghin, J. Bentz, K. Boxshall, and V. Stolojan, *Highly Stretchable, Directionally Oriented Carbon Nanotube/PDMS Conductive Films with Enhanced Sensitivity as Wearable Strain Sensors*. ACS Applied Materials and Interfaces, 2019. **11**(43): p. 39560-39573.
  44. Wang, S., P. Xiao, Y. Liang, J. Zhang, Y. Huang, S. Wu, S.W. Kuo, and T. Chen, *Network cracks-based wearable strain sensors for subtle and large strain detection of human motions*. Journal of Materials Chemistry C, 2018. **6**(19): p. 5140-5147.
  45. Mu, C., Y. Song, W. Huang, A. Ran, R. Sun, W. Xie, and H. Zhang, *Flexible Normal-Tangential Force Sensor with Opposite Resistance Responding for Highly Sensitive Artificial Skin*. Advanced Functional Materials, 2018. **28**(18).
  46. Zheng, Y., Y. Li, K. Dai, Y. Wang, G. Zheng, C. Liu, and C. Shen, *A highly stretchable and stable strain sensor based on hybrid carbon nanofillers/polydimethylsiloxane conductive composites for large human motions monitoring*. Composites Science and Technology, 2018. **156**: p. 276-286.
  47. Kantarak, E., S. Rucman, T. Kumpika, W. Sroila, P. Tippo, A. Panthawan, P. Sanmuangmoon, A. Sriboonruang, N. Jhunta, O. Wiranwetchayan, W. Thongsuwan, and P. Singjai, *Fabrication, Design and Application of Stretchable Strain Sensors for*

- Tremor Detection in Parkinson Patient*. Applied Composite Materials, 2020. **27**(6): p. 955-968.
48. Wang, L., Y. Chen, L. Lin, H. Wang, X. Huang, H. Xue, and J. Gao, *Highly stretchable, anti-corrosive and wearable strain sensors based on the PDMS/CNTs decorated elastomer nanofiber composite*. Chemical Engineering Journal, 2019. **362**: p. 89-98.
  49. Lee, H. and S.Y. Lee, *Simple fabrication method of flexible carbon nanotube electrodes using inkjet and transfer printing methods for dopamine detection*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018. **92**: p. 63-71.
  50. Liu, B., H. Tang, Z. Luo, W. Zhang, Q. Tu, and X. Jin, *Wearable carbon nanotubes-based polymer electrodes for ambulatory electrocardiographic measurements*. Sensors and Actuators, A: Physical, 2017. **265**: p. 79-85.
  51. Jung, H.C., J.H. Moon, D.H. Baek, J.H. Lee, Y.Y. Choi, J.S. Hong, and S.H. Lee, *CNT/PDMS composite flexible dry electrodes for long-term ECG monitoring*. IEEE Transactions on Biomedical Engineering, 2012. **59**(5): p. 1472-1479.
  52. Lee, J.H., J.Y. Hwang, J. Zhu, H.R. Hwang, S.M. Lee, H. Cheng, S.H. Lee, and S.W. Hwang, *Flexible Conductive Composite Integrated with Personal Earphone for Wireless, Real-Time Monitoring of Electrophysiological Signs*. ACS Applied Materials and Interfaces, 2018. **10**(25): p. 21184-21190.
  53. Gomes, M., L.C. Gomes, R. Teixeira-Santos, M.F.R. Pereira, O.S.G.P. Soares, and F.J. Mergulhão, *Optimizing CNT Loading in Antimicrobial Composites for Urinary Tract Application*. Applied Sciences, 2021. **11**(9): p. 4038.
  54. Li, Q., X. Zhao, L. Li, T. Hu, Y. Yang, and J. Zhang, *Facile preparation of polydimethylsiloxane/carbon nanotubes modified melamine solar evaporators for efficient steam generation and desalination*. Journal of Colloid and Interface Science, 2021. **584**: p. 602-609.
  55. Li, X., Z. Gao, B. Li, X. Zhang, Y. Li, and J. Sun, *Self-healing superhydrophobic conductive coatings for self-cleaning and humidity-insensitive hydrogen sensors*. Chemical Engineering Journal, 2021. **410**.
  56. Kumar, D., P.M. Mohite, and S. Kamle, *Dragonfly Inspired Nanocomposite Flapping Wing for Micro Air Vehicles*. Journal of Bionic Engineering, 2019. **16**(5): p. 894-903.
  57. Kumar, D., G.M. Kamath, P.M. Mohite, and S. Kamle. *Realization and dynamic studies of cnts-pdms membranes for biomimetic flapping wing applications*. in *Conference Proceedings of the Society for Experimental Mechanics Series*. 2019.
  58. M., K. and Π. K., *Τεχνολογία πολυμερών, δομή και ιδιότητες*. 1998.
  59. Πετροπούλου, Ό.Μ.-. *Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης - Φασματομετρικές Μέθοδοι*. 2006: p. 322-323.
  60. Α., Π., *Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης, Χρωματογραφικές, Θερμικές, Ηλεκτρομετρικές, Φασματομετρία Μάζας*. 2004: p. 1,8-17,50,52,55,120-121.
  61. Μ., Β., Μ. Γ., Π. Β., Π. Κ., and Τ. Π., *Σημειώσεις του Μαθήματος: Τεχνική των Πολυμερών*. 2005.
  62. Tang, Y. and R. Tsiang, *Rheological, extractive and thermal studies of the room temperature vulcanized polydimethylsiloxane*. Polymer, 1999. **40**(22): p. 6135-6146.
  63. Xu, J., K.M. Razeeb, and S. Roy, *Thermal properties of single walled carbon nanotube-silicone nanocomposites*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2008. **46**(17): p. 1845-1852.



64. Toto, E., S. Laurenzi, and M.G. Santonicola, *Flexible Nanocomposites Based on Polydimethylsiloxane Matrices with DNA-Modified Graphene Filler: Curing Behavior by Differential Scanning Calorimetry*. *Polymers*, 2020. **12**(10): p. 2301.
65. Shahzad, M.I., M. Giorcelli, N. Shahzad, S. Guastella, M. Castellino, P. Jagdale, and A. Tagliaferro, *Study of carbon nanotubes based Polydimethylsiloxane composite films*. *Journal of Physics: Conference Series*, 2013. **439**: p. 012010.
66. Dresselhaus, M.S., A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, and R. Saito, *Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy*. *Nano Letters*, 2010. **10**(3): p. 751-758.
67. Ferrari, A.C., J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, and A.K. Geim, *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*. *Physical Review Letters*, 2006. **97**(18): p. 187401.
68. Wise, K., C. Park, E. Siochi, and J. Harrison, *Stable dispersion of single wall carbon nanotubes in polyimide: The role of noncovalent interactions*. *Chemical Physics Letters*, 2004. **391**: p. 207-211.
69. Saji, J., A. Khare, R. Choudhary, and S. Mahapatra, *Impedance analysis, dielectric relaxation, and electrical conductivity of multi-walled carbon nanotube-reinforced silicon elastomer nanocomposites*. *Journal of Elastomers & Plastics*, 2015. **47**(5): p. 394-415.
70. Kumar, V., X.-W. Tang, S.-C. Liu, and D.-J. Lee, *Studies on nanocomposites reinforced with CNTs in different types of dielectric rubber*. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2017. **267**: p. 310-317.
71. Panda, S. and B. Acharya, *PDMS/MWCNT Nanocomposites as Advanced Electronic Materials: Mechanical, Electrical and Thermal Studies*. *Integrated Ferroelectrics*, 2019. **202**(1): p. 171-184.
72. Saji, J., *Thermal Studies of Multiwalled Carbon Nanotube Reinforced with Silicone Elastomer Nanocomposites*. *Materials Today: Proceedings*, 2019. **11**: p. 935-943.
73. Flagg, D.H. and T.J. McCarthy, *Carbon Nanotubes Readily Disperse in Linear Silicones and Improve the Thermal Stability of Dimethylsilicone Elastomers*. *Langmuir*, 2019. **35**(41): p. 13396-13404.
74. Kumar, V. and D.-J. Lee, *Studies of nanocomposites based on carbon nanomaterials and RTV silicone rubber*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017. **134**(4).
75. Ha, H., J. Park, S. Ando, C.B. Kim, K. Nagai, B.D. Freeman, and C.J. Ellison, *Gas permeation and selectivity of poly(dimethylsiloxane)/graphene oxide composite elastomer membranes*. *Journal of Membrane Science*, 2016. **518**: p. 131-140.
76. Ozbas, B., C.D. O'Neill, R.A. Register, I.A. Aksay, R.K. Prud'homme, and D.H. Adamson, *Multifunctional elastomer nanocomposites with functionalized graphene single sheets*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2012. **50**(13): p. 910-916.
77. Saji, J., A. Khare, R.N.P. Choudhary, and S.P. Mahapatra, *Visco-elastic and dielectric relaxation behavior of multiwalled carbon-nanotube reinforced silicon elastomer nanocomposites*. *Journal of Polymer Research*, 2014. **21**(2): p. 341.
78. Chua, T.P., M. Mariatti, A. Azizan, and A.A. Rashid, *Effects of surface-functionalized multi-walled carbon nanotubes on the properties of poly(dimethyl siloxane) nanocomposites*. *Composites Science and Technology*, 2010. **70**(4): p. 671-677.