



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΥΤΟΜΑΤΙΣΜΟΥ»

Μεταπτυχιακή Εργασία

**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ
ΕΛΑΣΤΟΜΕΡΟΥΣ ΜΕ ΓΡΑΦΕΝΙΟ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ**

Ιωάννης Τσάλας AM 02122115

Επιβλέπουσα: Πετρούλα Α. Ταραντίλη, Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2023

Περίληψη

Ο σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας ήταν η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός υβριδικών νανοσυνθέτων πολυδιμεθυλοσιλοξάνης (PDMS) ενισχυμένης με γραφένιο (GN) και νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs), ώστε να εκτιμηθεί η επίδραση της ταυτόχρονης παρουσίας των δύο αυτών μέσων ενίσχυσης στη μορφολογία και στις ιδιότητες των συνθέτων τους και να γίνει ο βέλτιστος σχεδιασμός σε συνάρτηση με την προοριζόμενη εφαρμογή.

Η μέθοδος που επιλέχθηκε για την παρασκευή των συνθέτων ήταν η τεχνική διαλύματος με χρήση υπερήχων. Αρχικά εφαρμόζονται υπέρηχοι σε διασπορά των νανοεγκλεισμάτων σε τετραϋδροφουράνιο, ακολουθεί η προσθήκη στο αιώρημα της PDMS και η εκ νέου εφαρμογή υπερήχων για τη διάσπαση των συσσωματωμάτων ώστε να εξασφαλιστεί η όσο το δυνατόν ομοιογενής διασπορά τους στην ελαστομερική μήτρα.

Από τη μελέτη της δομής των υβριδικών συνθέτων με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων X (XRD) εντοπίστηκε ευρεία κορυφή για $2\theta \sim 12^\circ$ προερχόμενη από την PDMS, της οποίας η θέση παραμένει σταθερή ενώ η έντασή της αυξάνει με την προσθήκη των εξεταζόμενων μέσων ενίσχυσης. Η συμπεριφορά αυτή συνδέθηκε με αύξηση της τάξης των μακρομορίων της ελαστομερικής μήτρας, η οποία πιθανόν να οφείλεται σε διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις που αναπτύχθηκαν με τα γραφίτικά νανοεγκλείσματα.

Ο χημικός χαρακτηρισμός των υβριδικών συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS με φασματοσκοπία υπεράυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), με την τεχνική της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR), δεν έδωσε νέες κορυφές εκτός από αυτές της PDMS. Από τη μελέτη με φασματοσκοπία RAMAN των συνθέτων διαπιστώθηκε ότι η κατεργασία με υπερήχους καταπονεί σε κάποιο βαθμό το υλικό και επιφέρει αύξηση των ατελειών στη γραφίτική δομή των νανοεγκλεισμάτων, καθώς αυξάνει ο λόγος των εντάσεων των χαρακτηριστικών ζωνών D (1350 cm^{-1}) και G (1580 cm^{-1}) των φασμάτων τους (I_D/I_G).

Η μελέτη των θερμικών μεταπτώσεων με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) έδειξε πως η ενσωμάτωση σε μικρές συγκεντρώσεις του γραφενίου και των νανοσωλήνων άνθρακα οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης T_c της PDMS, ενώ μείωση παρατηρείται για σύνθετα με υψηλή περιεκτικότητα μέσου ενίσχυσης και αυξημένη αναλογία σε MWCNTs (4phr 10-90 και 0-100 GN-MWCNTs). Η θερμοκρασία τήξης T_m του ελαστομερούς στα εξεταζόμενα σύνθετα δεν παρουσιάζει σημαντική διαφοροποίηση, σε σχέση με την μη-ενισχυμένη PDMS, με εξαίρεση αυτά που ενισχύθηκαν αποκλειστικά με γραφένιο όπου παρατηρείται τάση αύξησης των τιμών της.

Ο χαρακτηρισμός των συνθέτων μέσω θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA) σε αδρανές περιβάλλον αζώτου, έδειξε πως με την προσθήκη γραφενίου και νανοσωλήνων άνθρακα βελτιώνεται σημαντικά η θερμική σταθερότητα των συνθέτων της PDMS, καθώς η αποδόμηση λαμβάνει χώρα σε μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος και μετατοπίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Τη βέλτιστη θερμική αντοχή παρουσιάζουν τα σύνθετα που ενισχύθηκαν αποκλειστικά με γραφένιο.

Από τις δοκιμές εφελκυσμού διαπιστώθηκε ότι η αντοχή αυξάνεται για όλα τα εξεταζόμενα σύνθετα, σε σύγκριση με την μη-ενισχυμένη PDMS. Αύξηση εμφανίζουν και οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας με εξαίρεση τα σύνθετα που έχουν ενισχυθεί αποκλειστικά με γραφένιο, ενώ τη βέλτιστη συμπεριφορά εμφανίζουν τα σύνθετα των MWCNTs.

Από την προσαρμογή βιβλιογραφικών μοντέλων στα αποτελέσματα του μέτρου ελαστικότητας, διαπιστώθηκε ότι το μοντέλο της διατμητικής υστέρησης (shear-lag) προσεγγίζει ικανοποιητικά τα σύνθετα GN/PDMS ενώ το μοντέλο Halpin Tsai για τυχαίο προσανατολισμό του μέσου ενίσχυσης, έχει καλή προσαρμογή στα σύνθετα MWCNTs/PDMS και GN-MWCNTs/PDMS για μικρά ποσοστά ενίσχυσης.

Μεμβράνες που κατασκευάστηκαν από υβριδικά σύνθετα GN-MWCNTs/PDMS παρουσίασαν τη μεγαλύτερη μείωση της διαπερατότητας σε O₂, σε σύγκριση με την μη-ενισχυμένη PDMS καθώς και των συνθέτων της που ενισχύθηκαν αποκλειστικά με γραφένιο ή νανοσωλήνες άνθρακα. Η συμπεριφορά αυτή συνδέεται με την επίδραση της γεωμετρίας των γραφιτικών σωματιδίων στο μονοπάτι διάχυσης του αερίου μέσα από την ελαστομερική μήτρα.

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία χαλάρωσης (DRS) επιβεβαίωσε ότι όλα τα εξεταζόμενα σύνθετα, και ιδιαίτερα αυτά των MWCNTs, εμφανίζουν αγωγιμότητα με εξαίρεση τα δείγματα τα οποία ενισχύθηκαν αποκλειστικά με γραφένιο. Η ενισχυμένη αγωγιμότητα των υβριδικών νανοσυνθέτων GN-MWCNTs θα μπορούσε να αποδοθεί στη συνεργιστική δράση των δύο νανοεγκλεισμάτων άνθρακα τα οποία δημιουργούν ένα αγωγίμο δίκτυο άνθρακα που διευκολύνει την μεταφορά ηλεκτρονίων μέσα από την ελαστομερική μήτρα. Οι μετρήσεις της αγωγιμότητας με το όργανο Loresta δείχνουν αύξηση της αγωγιμότητας των συνθέτων με την αύξηση της συνολικής συγκέντρωσης των ενισχυτικών υλικών.

Από τη μελέτη της ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης διαπιστώθηκε ότι προστασία εμφανίζεται σε υψηλές συγκεντρώσεις μέσου ενίσχυσης και με αυξημένη παρουσία των MWCNTs στα σύνθετα της PDMS.

Με βάση τα παραπάνω, συμπεραίνεται ότι τα υβριδικά σύνθετα της PDMS δίνουν τη δυνατότητα για το σχεδιασμό υλικών που συνδυάζουν ταυτόχρονα ιδιότητες όπως η μειωμένη διαπερατότητα σε O₂ καθώς και η αυξημένη θερμική αντοχή και σταθερότητα που προσδίδει το γραφένιο με την αυξημένη αντοχή σε εφελκυσμό, τη μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα και την αποτελεσματικότερη ηλεκτρομαγνητική θωράκιση που προέρχεται από τους νανοσωλήνες άνθρακα.

Abstract

The aim of this master thesis was the preparation and characterization of graphene (GN)-multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs)/polydimethylsiloxane (PDMS) hybrid nanocomposites, in order to evaluate the effect of both reinforcing materials on the morphology and properties of those composites. Based on the above, the optimal design of the composites, in relation to the intended application can be achieved.

The method which was selected in the current study for the preparation of composites was the solution blending technique, using ultrasound. First, sonication was used in nanoinclusions dispersed in tetrahydrofuran, followed by the addition of PDMS. Then, a second cycle of sonication was implemented in order for the aggregates to be dispersed and to ensure their homogeneous dispersion in the elastomeric matrix.

The study of structure of hybrid nanocomposites using the X-ray diffraction (XRD) revealed a broad peak for $2\theta \sim 12^\circ$, which was attributed to PDMS, the position of which remains unaffected while its intensity increases with the addition of the examined reinforcements. This effect is probably related to the increase of the order of the macromolecules of the elastomeric matrix, which is attributed to the interfacial interactions with the graphitic nanoinclusions.

Chemical characterization of the GN-MWCNTs/PDMS hybrids was performed using ATR-FTIR spectroscopy. The obtained spectra confirmed the peaks attributed to PDMS matrix and no new peaks were detected. Structural defects were detected using RAMAN spectroscopy, by calculating the ID/IG ratio of graphite-based reinforcement. The results showed that sonication strains the material and causes an increase in the defects of the graphite structure of reinforcement.

The thermal transitions of nanocomposites were studied with the DSC method. The results showed that the incorporation of GN-MWCNTs in small concentrations leads to an increase in the crystallization temperature T_c , while higher concentrations lead to a decrease in the crystallization temperature T_c . The melting temperature T_m of the elastomeric matrix remained almost unaffected, compared to that of pure PDMS, with the exception of the composites reinforced only with graphene nanoplatelets. The melting temperature of these composites exhibits an increasing trend.

The thermal degradation behavior of the examined hybrid composites was investigated through TGA experiments in nitrogen atmosphere. The analysis showed that the addition of graphene and carbon nanotubes significantly improves the thermal stability of their PDMS nanocomposites, as their degradation shifts to higher temperatures. Composites reinforced exclusively with graphene exhibit the best thermal resistance.

The results of the tensile tests indicate that the tensile strength increases for all the examined composites, compared to the neat PDMS. It was also noted that the Young's modules had an increasing trend, with the exception of the composites that have been reinforced exclusively with graphene, while the composites reinforced exclusively with MWCNTs exhibit the best performance.

The experimental results of the Young's modules were compared to theoretical models found in the literature. It was noticed that the experimental data for the GN/PDMS hybrids are very close to the values calculated by the shear-lag model, while the Halpin Tsai model for random orientation simulates better the experimental data of the MWCNTs/PDMS and the GN-MWCNTs/PDMS hybrid composites at least for low filler concentrations.

The permeability of oxygen was measured by the use GN-MWCNTs/PDMS membranes. The experimental results indicate that the highest reduction in the O_2 permeability was observed in GN-MWCNTs/PDMS hybrid composites, in comparison with that reinforced only with graphene or carbon

nanotubes. This behavior was attributed to the geometrical profile of the dispersed graphite-based reinforcement and its effect on the diffusion path within the polymer matrix.

Dielectric relaxation spectroscopy (DRS) showed that all the examined composites, and especially those of MWCNTs, exhibit conductivity, with the exception of the samples reinforced exclusively with graphene. The enhanced conductivity of the GN-MWCNTs hybrid nanocomposites, with total reinforcement concentration of 1 phr, could be attributed to the synergistic effect of the two carbon nanoinclusions, which create a conductive carbon network facilitating the electron transport through the elastomeric matrix. Conductivity measurements with Loresta show an increase in the conductivity of composites as the total concentrations of the carbon nanofillers increase.

The electromagnetic shielding results reveal that this characteristic exists in high filler loadings, especially in the composites reinforced with MWCNTs.

Based on the above, it can be concluded that the design of PDMS hybrids provides the capability of producing materials combining significant properties, such as the decreased permeability in O₂ accompanied with enhanced thermal resistance and stability, offered by graphene reinforcement, and with improved tensile strength, electrical conductivity and efficient electromagnetic shielding due to the presence of carbon nanotubes.

*Στους γονείς μου Κρυσταλλία και Κώστα
και στον αδερφό μου Γιώργο.*

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο «Τεχνολογίας Πολυμερών» της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π, στα πλαίσια του Δ.Π.Μ.Σ. «Συστήματα Αυτοματισμού».

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα της διπλωματικής εργασίας μου κυρία Πετρούλα Ταραντίλη, καθηγήτρια Ε.Μ.Π., για το εξαιρετικά ενδιαφέρον θέμα που μου πρότεινε να μελετήσω και για την ευκαιρία που μου δόθηκε εξ αυτού του λόγου, να ασχοληθώ και να γνωρίσω περισσότερο τον τομέα των σύνθετων πολυμερικών υλικών. Θα ήθελα επίσης να την ευχαριστήσω για την εμπιστοσύνη, την πολύτιμη βοήθεια, τις επιστημονικές γνώσεις και την καθοδήγησή που μου παρείχε κατά τη διάρκεια της υλοποίησης της μεταπτυχιακής εργασίας μου.

Για τις μετρήσεις ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης και αγωγιμότητας θέλω να ευχαριστήσω τη Δρ. Τατιάνα Γιαννακοπούλου και τον Ερευνητή Α', Δρ. Χρήστο Τράπαλη από το Εργαστήριο Νανολειτουργικών και Νανοσύνθετων Υλικών, ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.

Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων ATR-FTIR, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Αν. Καθηγήτρια ΕΜΠ, κα Σταματίνα Βουγιούκα και τον υποψ. Διδάκτ. Βασίλη Νικητάκο.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων DRS, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή Απ. Κυρίτση και τον Δρ. Παναγιώτη Κλώνο του τομέα Φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών του Ε.Μ.Π.

Για τα πειράματα RAMAN, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια ΕΜΠ Ευαγγελία Παυλάτου και την υποψ. Διδάκτ. Μαριάννα Γάτου από τον Τομέα Χημικών Επιστημών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π..

Για τα πειράματα διαπερατότητας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Γεώργιο Πιλάτο και τον Ερευνητή Β', Δρ. Γεώργιο Ρωμανό από το Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.

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

Νιώθω την ανάγκη να εκφράσω ένα ξεχωριστό και εγκάρδιο ευχαριστώ στον υποψ. Διδάκτ. Παναγιώτη Κετίκη για τη συμβολή του στην κατάστρωση της πειραματικής εργασίας και στην εκπόνηση των πειραμάτων. Του είμαι επίσης ευγνώμων για την άψογη συνεργασία μας κατά την διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής εργασίας μου, τις πολύτιμες συμβουλές καθώς και την ψυχολογική υποστήριξη που μου παρείχε σε κάποιες δύσκολες προσωπικές στιγμές.

Πάνω από όλα, θέλω να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στους γονείς μου, Κωνσταντίνο και Κρυσταλλία για την ολόψυχη αγάπη και στήριξη τους όλα τα χρόνια, καθώς και στον αδελφό μου Γιώργο για την αγάπη και την συμπαράσταση που μου προσφέρει καθημερινά.

Η παρούσα διπλωματική εργασία είναι αφιερωμένη στην οικογένεια μου.

Περιεχόμενα

Περίληψη	3
Abstract	5
Πρόλογος	9
Περιεχόμενα	11
Κατάλογος Σχημάτων	13
Κατάλογος Πινάκων	15
Κατάλογος Εικόνων	16
1 Εισαγωγή	17
1.1 Σκοπός Εργασίας	17
1.2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	17
1.3 Δομή Εργασίας	17
2 Στοιχεία Θεωρίας	19
2.1 Εισαγωγή	19
2.1.1 Ελαστομερή πολυσιλοξάνης	19
2.1.2 Σύνθεση πολυσιλοξάνης	20
2.1.3 Βουλκανισμός πολυσιλοξάνης	21
2.1.4 Επίδραση της πυκνότητας πλέγματος στις ιδιότητες του ελαστομερούς	22
2.2 Γραφένιο	23
2.2.1 Δομή γραφενίου	23
2.2.2 Ιδιότητες γραφενίου	23
2.3 Νανοσωλήνες Άνθρακα	25
2.3.1 Δομή των νανοσωλήνων άνθρακα	25
2.3.2 Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα	26
2.4 Υβριδικά σύνθετα γραφενίου-νανοσωλήνων άνθρακα /πολυδιμεθυλοσιλοξάνης	28
2.4.1 Εισαγωγή.....	28
2.4.2 Μέθοδοι παρασκευής υβριδικών σύνθετων γραφενίου -νανοσωλήνων άνθρακα /πολυδιμεθυλοσιλοξάνης	28
2.4.3 Ιδιότητες υβριδικών συνθέτων γραφενίου-νανοσωλήνων άνθρακα /πολυδιμεθυλοσιλοξάνης	31
2.4.4 Εφαρμογές υβριδικών σύνθετων γραφενίου-νανοσωλήνων άνθρακα /πολυδιμεθυλοσιλοξάνης	35
3 Πειραματική Διαδικασία	37
3.1 Πρώτες ύλες.....	37
3.2 Παρασκευή δοκιμίων.....	39
3.3 Εξοπλισμός και μέθοδοι χαρακτηρισμού	40
3.3.1 Περίθλαση Ακτίνων Χ	40

3.3.2	Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier	42
3.3.3	Φασματοσκοπία Raman	43
3.3.4	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)	45
3.3.5	Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA).....	47
3.3.6	Δοκιμή Εφελκυσμού	47
3.3.7	Διαπερατότητα σε O ₂	50
3.3.8	Φασματοσκοπία Διηλεκτρικής Χαλάρωσης (Dielectric Relaxation Spectroscopy-DRS) 51	
3.3.9	Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας με τη συσκευή Loresta GX (MCP-T700)	52
3.3.10	Ηλεκτρομαγνητική θωράκιση (EMI Shielding).....	53
4	Πειραματικά Αποτελέσματα	55
4.1	XRD	55
4.2	ATR-FTIR	58
4.3	Φασματοσκοπία RAMAN	59
4.4	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)	63
4.5	Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)	68
4.6	Δοκιμή Εφελκυσμού.....	74
4.6.1	Μοντέλο Halpin-Tsai	77
4.7	Διαπερατότητα σε O ₂	82
4.8	Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Χαλάρωσης (DRS).....	84
4.9	Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας (Loresta GX (MCP-T700))	87
4.10	Ηλεκτρομαγνητική Θωράκιση (EMI Shielding)	88
5	Συμπεράσματα-Προτάσεις	91
6	Βιβλιογραφία	95

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 2.1: Τυπική καμπύλη βουλκανισμού ελαστομερούς.	22
Σχήμα 4.1: Φάσματα XRD για το (α) γραφένιο και τα υβριδικά σύνθετα GN-MWCNTs/PDMS για συνολική συγκέντρωση (β) 1 phr, (γ) 2 phr και (δ) 4 phr.	55
Σχήμα 4.2: Φάσμα FTIR της PDMS και των συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS.	58
Σχήμα 4.3: Φάσματα Raman γραφενίου, νανοσωλήνων άνθρακα και υβριδικών συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS με συνολική συγκέντρωση (α) 1phr, (β) 2phr και (γ) 4phr.	60
Σχήμα 4.4: Φάσματα Raman γραφενίου, νανοσωλήνων άνθρακα και υβριδικών συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS, για αναλογίες (α):10-90 και (β):50-50.....	61
Σχήμα 4.5: Καμπύλες DSC (α) περιοχή κρυστάλλωσης κατά την ψύξη και (β) περιοχή τήξης κατά τη θέρμανση, της καθαρής PDMS και των συνθέτων 1 phr GN-MWCNTs/PDMS.	63
Σχήμα 4.6: Καμπύλες DSC: (α) περιοχή κρυστάλλωσης κατά την ψύξη και (β) περιοχή τήξης κατά την θέρμανση, της καθαρής PDMS και των συνθέτων 2 phr GN-MWCNTs/PDMS.	64
Σχήμα 4.7: Καμπύλες DSC: (α) περιοχή κρυστάλλωσης κατά την ψύξη και (β) περιοχή τήξης κατά την θέρμανση, της καθαρής PDMS και των συνθέτων 4 phr GN-MWCNTs/PDMS.	64
Σχήμα 4.8: Καμπύλες DSC (α) περιοχή κρυστάλλωσης κατά την ψύξη και (β) περιοχή τήξης κατά την θέρμανση, της καθαρής PDMS και των συνθέτων 10-90 GN-MWCNTs/PDMS για διαφορετικές συγκεντρώσεις του μέσου ενίσχυσης.	65
Σχήμα 4.9: Καμπύλες DSC (α) περιοχή κρυστάλλωσης κατά την ψύξη και (β) περιοχή τήξης κατά τη θέρμανση, της καθαρής PDMS και των συνθέτων 50-50 GN-MWCNTs/PDMS, για διαφορετικές συγκεντρώσεις του μέσου ενίσχυσης.	66
Σχήμα 4.10: Μεταβολή της μάζας (α) και η παράγωγος μεταβολής της μάζας (β) συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά τη δοκιμή TGA σε σύνθετα 1phr GN-MWCNTs/PDMS.	68
Σχήμα 4.11: Μεταβολή της μάζας (α) και η παράγωγος της μεταβολής της μάζας (β) συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά τη δοκιμή TGA σε σύνθετα 2 phr GN-MWCNTs/PDMS... ..	69
Σχήμα 4.12: Μεταβολή της μάζας (α) και η παράγωγος μεταβολής της μάζας (β) συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά τη δοκιμή TGA σε σύνθετα 4 phr GN-MWCNTs/PDMS.	69
Σχήμα 4.13: Μεταβολή της μάζας (α) και η παράγωγος μεταβολής της μάζας (β) συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά τη δοκιμή TGA σε σύνθετα PDMS με αναλογία 10-90 GN-MWCNTs για διαφορετικές συγκεντρώσεις του μέσου ενίσχυσης.	70
Σχήμα 4.14: Μεταβολή της μάζας (α) και η παράγωγος μεταβολής της μάζας (β) συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά τη δοκιμή TGA σε σύνθετα PDMS με αναλογία 50-50 GN-MWCNTs για διαφορετικές συγκεντρώσεις του μέσου ενίσχυσης.	70
Σχήμα 4.15: Συγκριτικό ιστόγραμμα της $T_{d5\%}$, για διαφορετικές συγκεντρώσεις και διαφορετικές αναλογίες του μέσου ενίσχυσης.	72
Σχήμα 4.16: Συγκριτικό ιστόγραμμα της T_{peak} , για διαφορετικές συγκεντρώσεις και διαφορετικές αναλογίες του μέσου ενίσχυσης.	72
Σχήμα 4.17: Συγκριτικό ιστόγραμμα της T_{endset} , για διαφορετικές συγκεντρώσεις και διαφορετικές αναλογίες του μέσου ενίσχυσης.	73
Σχήμα 4.18: Συγκριτικό ιστόγραμμα της αντοχής σε εφελκυσμό συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS, για διαφορετικές συγκεντρώσεις και αναλογίες σε μέσο ενίσχυσης.	75

Σχήμα 4.19: Συγκριτικό ιστόγραμμα του μέτρου ελαστικότητας των συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS, για διαφορετικές συγκεντρώσεις και αναλογίες σε μέσο ενίσχυσης.	76
Σχήμα 4.20: Μοντέλο Halpin-Tsai για σύνθετα της PDMS ενισχυμένα αποκλειστικά με (α) GN και (β) MWCNTs.	80
Σχήμα 4.21: Μοντέλο Halpin-Tsai για υβριδικά σύνθετα ενισχυμένα με GN και MWCNTs σε αναλογίες (α) 50-50 και (β) 10-90 w/w.....	80
Σχήμα 4.22: Συγκριτικό ιστόγραμμα διαπερατότητας σε O ₂ των υβριδικών συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS, για συνολική συγκέντρωση 1 phr.	82
Σχήμα 4.23: Διαγράμματα DRS για καθαρή PDMS και υβριδικά σύνθετα GN-MWCNTs/PDMS με συνολική συγκέντρωση (α) 1 phr (β) 2 phr και (γ) 4 phr.	84
Σχήμα 4.24: Διαγράμματα DRS για καθαρή PDMS και για διαφορετικές συγκεντρώσεις υβριδικών συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS (α) 0-100 GN-MWCNTs, (β) 50-50 GN-MWCNTs (γ) 10-90 GN-MWCNTs.	85
Σχήμα 4.25: Ηλεκτρική αγωγιμότητα για τα σύνθετα υλικά για διάφορες αναλογίες GN-MWCNTs, σε συχνότητα 100 mHz.	86
Σχήμα 4.26: Αποτελεσματικότητα θωράκισης EMI στην περιοχή συχνοτήτων 8.2-12.4 GHz, για μεμβράνες υβριδικών συνθέτων με συγκέντρωση μέσου ενίσχυσης (α) 1 phr, (β) 2 phr και (γ) 4 phr GN-MWCNTs/PDMS.....	88
Σχήμα 4.27: Αποτελεσματικότητα θωράκισης EMI στην περιοχή συχνοτήτων 8.2-12.4 GHz, για μεμβράνες υβριδικών συνθέτων με αναλογίες (α) 50-50, (β) 10-90 και (γ) 0-100 GN-MWCNTs/PDMS.....	89

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 3.1: Ιδιότητες της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) συμπύκνωσης.....	37
Πίνακας 3.2: Ιδιότητες του μέσου διασταύρωσης, TPOS.....	37
Πίνακας 3.3: Ιδιότητες του διβουτυλικού άλατος κασσιτέρου.....	37
Πίνακας 3.4: Ιδιότητες του τετραϋδροφουρανίου.....	38
Πίνακας 3.5: Ιδιότητες των γραφενίου.....	38
Πίνακας 3.6: Ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα	38
Πίνακας 3.7: Διαστάσεις δοκιμίου τύπου IV (ASTM D638), Πηγή: Πρότυπο ASTM D638.....	49
Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικές κορυφές για το GN, τα MWCNTs, την PDMS και τα υβριδικά σύνθετα GN-MWCNTs/ PDMS.....	56
Πίνακας 4.2: Λόγος I_D/I_G των αντίστοιχων ζωνών του γραφενίου, των νανοσωλήνων άνθρακα και των υβριδικών συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS.....	61
Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα DSC για καθαρή PDMS και σύνθετα GN-MWCNTs/PDMS.....	66
Πίνακας 4.4: Αποτελέσματα TGA για την καθαρή PDMS και για υβριδικά σύνθετα GN-MWCNTs/PDMS.....	71
Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα δοκιμής εφελκυσμού συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS.....	74
Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα διαπερατότητας σε O_2 μεμβρανών PDMS και GN-MWCNTs/PDMS.....	83
Πίνακας 4.7: Αποτελέσματα ηλεκτρικής αγωγιμότητας και αντίστασης (Loresta GX MCP-T700), για υβριδικά σύνθετα GN-MWCNTs/PDMS.....	87

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 2.1: Μοριακή δομή Πολυδιμεθυλοσιλοξάνης.	19
Εικόνα 2.2: Βασικά στάδια παραγωγής πολυδιμεθυλοσιλοξάνης	20
Εικόνα 2.3: Σχηματικό διάγραμμα του τυλίγματος του φύλλου γραφίτη για το σχηματισμό νανοσωλήνα άνθρακα.	25
Εικόνα 3.1: Διάταξη συσκευής υπερήχων ((Vibra Cell VCX 400)	39
Εικόνα 3.2: Ανάκλαση ακτίνων X από παράλληλα επίπεδα.	40
Εικόνα 3.3: Ανάκλαση ακτίνων X	41
Εικόνα 3.4: 5000 Διαθλασίμετρο D8 Advance της Bruker.	41
Εικόνα 3.5: Φασματόμετρο Bruker Alpha II.	43
Εικόνα 3.6: Τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman.	44
Εικόνα 3.7: Φασματόμετρο Raman.	45
Εικόνα 3.8: Το δείγμα αναφοράς και το υπό εξέταση δοκίμιο θερμαίνονται σε δύο διαφορετικά θερμαντικά στοιχεία.	46
Εικόνα 3.9: Πειραματική διάταξη DSC.	46
Εικόνα 3.10: Όργανο TGA.	47
Εικόνα 3.11: Διάγραμμα ανηγμένης επιμήκυνσης με τάση.....	48
Εικόνα 3.12: Μηχάνημα κοπής δοκιμίων.	49
Εικόνα 3.13: Διάταξη δοκιμής σε εφελκυσμό.	49
Εικόνα 3.14: Διάταξη για μέτρηση διαπερατότητας μεμβρανών σε O ₂	50
Εικόνα 3.15: Αναλυτικό διάγραμμα διάταξης μέτρησης διαπερατότητας.....	51
Εικόνα 3.16: Συσκευή Loresta-GP MCP-T610 (N&H Technology GmbH manual)	53
Εικόνα 3.17: Συσκευή ANRITSU MS46122B Compact Shockline VNA (ms46122b-with- computer-560x560.png (560×560) (cdn-anritsu.com)).....	54

1 Εισαγωγή

1.1 Σκοπός Εργασίας

Η πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (PDMS) αποτελεί μια από τις δημοφιλέστερες σιλικόνες για βιομηχανικές και τεχνολογικές εφαρμογές, καθώς χρησιμοποιείται σε πλήθος εφαρμογών όπως σφραγιστικά μέσα, είδη προσωπικής φροντίδας, αντιαφριστικά, ιατρικές και αεροναυπηγικές εφαρμογές. Μια αναγνωρισμένη αδυναμία των σιλικονών είναι η μειωμένη μηχανική αντοχή τους με επακόλουθο να κρίνεται συχνά απαραίτητη η επιλογή και προσθήκη των κατάλληλων ενισχυτικών μέσων κατά τη χρήση τους σε διάφορες εφαρμογές. Το γραφένιο (GN) και οι πολυστρωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs) αποτελούν δύο σημαντικά μέσα ενίσχυσης που χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση πολυμερών. Τα νανοεγκλείσματα αυτά, σε περίπτωση ομοιογενούς διασποράς, δύνανται να βελτιώσουν αισθητά τις μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες των πολυμερικών υλικών. Τα υβριδικά νανოსύνθετα GN-MWCNTs/PDMS παρουσιάζουν τελευταία μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον, λόγω της αξιοποίησής τους σε καινοτόμες εφαρμογές, όπως η κατασκευή εύκαμπτων αισθητήρων, βιοϋλικών, επικαλύψεων επιφανειών κ.ά..

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός υβριδικών νανοσυνθέτων γραφενίου-νανοσωλήνων άνθρακα/πολυδιμεθυλοσιλοξάνης, χρησιμοποιώντας διαφορετικούς συνδυασμούς GN-MWCNTs καθώς και διαφορετικές συνολικές συγκεντρώσεις του ενισχυτικού υλικού στην ελαστομερική μήτρα. Στόχος είναι, χρησιμοποιώντας την τεχνική διαλύματος και την εφαρμογή υπερήχων κατά την παρασκευή των συνθέτων, να επιτευχθεί η θραύση τυχόν συσσωματωμάτων και η ομοιογενής διασπορά των νανοεγκλεισμάτων στην PDMS. Στη βιβλιογραφία εντοπίζονται αναφορές, οι οποίες υποστηρίζουν ότι η παρουσία του γραφενίου, μέσω των αλληλεπιδράσεων με τους νανοσωλήνες άνθρακα, βοηθά στη βελτίωση της διασποράς εντός της πολυμερικής μήτρας. Το φαινόμενο αυτό αναμένεται να αναβαθμίσει σημαντικές ιδιότητες των υβριδικών συνθέτων, όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα και οι θερμομηχανικές ιδιότητές τους. Ο έλεγχος αυτών των ιδιοτήτων θα επιτρέψει την επιλογή του κατάλληλου συστήματος για το σχεδιασμό και την ανάπτυξη εφαρμογών όπως οι εύκαμπτοι αισθητήρες, και γενικότερα «έξυπνων» πολυμερικών συστημάτων, των οποίων η λειτουργία συνδέεται με την ανταπόκριση του υλικού σε εξωτερικά ηλεκτρικά ερεθίσματα. Από τη συμπεριφορά των υβριδικών συνθέτων κατά την έκθεσή τους σε αυξημένες θερμοκρασίες και στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία δύναται να επιτευχθεί ο σχεδιασμός βελτιωμένων προστατευτικών επιστρώσεων (coatings) για σχετικές τεχνολογικές εφαρμογές.

1.2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

Η βιβλιογραφική ανασκόπηση των υβριδικών συνθέτων γραφενίου-νανοσωλήνων άνθρακα/PDMS πραγματοποιείται στο Κεφάλαιο 2 και συγκεκριμένα στην ενότητα 2.4 της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας. Στην ενότητα αυτή γίνεται επισκόπηση της παρασκευής και του χαρακτηρισμού συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS ώστε να είναι εφικτή η σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα της ερευνητικής αυτής μελέτης.

1.3 Δομή Εργασίας

Μετά την εισαγωγή, ακολουθεί το 2^ο δεύτερο κεφάλαιο στο οποίο παρατίθεται το πλήρες θεωρητικό υπόβαθρο της Μ.Ε., με σκοπό να δοθούν πληροφορίες για τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την

παρασκευή των υβριδικών συνθέτων. Συγκεκριμένα, αναλύονται οι διεργασίες σύνθεσης της πολυμερικής μήτρας και των ενισχυτικών υλικών που μελετώνται στην εργασία αυτή και παρουσιάζονται στοιχεία της δομής και βασικές ιδιότητές τους. Επιπροσθέτως, παρουσιάζονται οι διαφορετικοί τρόποι παρασκευής των συνθέτων υλικών, καθώς και διάφορες εφαρμογές τους. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται στοχευμένη βιβλιογραφική ανασκόπηση σε ερευνητικές εργασίες που έχουν μελετήσει παρόμοια υβριδικά σύνθετα υλικά με αυτά που θα μελετηθούν σε αυτή την ερευνητική εργασία. Παρατίθενται οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή τους, οι ιδιότητες των παραχθέντων υβριδικών συνθέτων και ορισμένες από τις βασικές εφαρμογές τους.

Στο 3^ο Κεφάλαιο πραγματοποιείται ανάλυση της πειραματικής διαδικασίας. Αρχικά, καταγράφονται οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα Μ.Ε. και τα τεχνικά χαρακτηριστικά τους. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η τεχνική που εφαρμόστηκε για την κατασκευή των δοκιμίων, η τεχνική ανάμιξης διαλύματος με εφαρμογή υπερήχων. Ακολουθεί η ενότητα που παρουσιάζει τον εξοπλισμό και τις μεθόδους χαρακτηρισμού με το θεωρητικό υπόβαθρο και τις συγκεκριμένες συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για τις διάφορες μετρήσεις.

Στο 4^ο Κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν και πραγματοποιείται ο σχολιασμός και η σύγκριση τους με αντίστοιχα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας. Στα αποτελέσματα περιλαμβάνονται:

- μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X (XRD), για την καλύτερη κατανόηση της δομής των συνθέτων
- μετρήσεις Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR), για το χημικό χαρακτηρισμό των συνθέτων
- φάσματα RAMAN, για την εξέταση των ατελειών της δομής των γραφιτικών εγκλεισμάτων
- μετρήσεις DSC, για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων
- μετρήσεις Θερμοβαρυμετρικής Ανάλυσης (TGA), για τη διερεύνηση της θερμικής αποδόμησης
- δοκιμές εφελκυσμού για μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων, προσομοίωση με θεωρητικά μοντέλα στις πειραματικές τιμές του μέτρου ελαστικότητας
- μετρήσεις διαπερατότητας σε O₂
- μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας χαλάρωσης (DRS), για τον προσδιορισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και συμπληρωματικές μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας με το όργανο Loresta GX (MCP-T700)
- μετρήσεις αποτελεσματικότητας της ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης (EMI Shielding) των υβριδικών συνθέτων.

Στην τελευταία ενότητα παρατίθενται τα συμπεράσματα που προέκυψαν στην μεταπτυχιακή αυτή εργασία και παρουσιάζονται προτάσεις για μελλοντική εργασία.

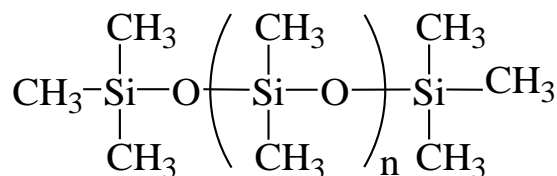
Στο τέλος της εργασίας αυτής υπάρχει κατάλογος των βιβλιογραφικών αναφορών που χρησιμοποιήθηκαν στην μεταπτυχιακή αυτή εργασία.

2 Στοιχεία Θεωρίας

2.1 Εισαγωγή

2.1.1 Ελαστομερή πολυσιλοξάνης

Ο όρος σιλικόνες στην βιομηχανική χημεία χρησιμοποιείται, σύμφωνα με την εγκυκλοπαίδεια του Ullmann, για τις χημικές ενώσεις στις οποίες άτομα πυριτίου ενώνονται μέσω ατόμων οξυγόνου, με κάθε άτομο πυριτίου να φέρει δεσμό με μία ή περισσότερες οργανικές ομάδες με τις πιο συνηθισμένες να είναι τα μεθύλια και τα φαινύλια [1]. Μία από τις ευρέως διαδεδομένες σιλικόνες που ξεχωρίζει είναι η πολυδιμεθυλοσιλοξάνη. Οι καλές ιδιότητες που διαθέτει η πολυδιμεθυλοσιλοξάνη σε συνδυασμό με την ευχέρεια που παρουσιάζει στην επεξεργασία της, την καθιστούν την πιο διαδεδομένη σιλικόνη στη βιομηχανία η οποία χρησιμοποιείται σε πληθώρα εφαρμογών. Όσον αφορά την κατηγοριοποίηση των πολυσιλοξάνων αυτή μπορεί να γίνει σύμφωνα με τη μέθοδο βουλκανισμού (πολυσιλοξάνη προσθήκης και συμπύκνωσης) και με βάση το ιξώδες (πολυσιλοξάνη χαμηλού, μέσου και υψηλού μοριακού βάρους). Στην Εικόνα 2.1 παρουσιάζεται η μοριακή δομή της πολυδιμεθυλοσιλοξάνης.



Εικόνα 2.1: Μοριακή δομή Πολυδιμεθυλοσιλοξάνης.

Οι πρώτες ενώσεις με δεσμούς άνθρακα -πυριτίου που εμφανίζονται στην βιβλιογραφία, προέκυψαν από τις έρευνες των Friedel και Crafts το 1863. Αργότερα ο Landerburg μαζί με τον Fridel συνέχισαν την παραπάνω έρευνα και σαν αποτέλεσμα παρατήρησαν ότι «αυτές οι ανόργανες πυριτικές ενώσεις μπορούν να συνθέτουν χημικές ενώσεις που είναι ανάλογες με τις αυτές του άνθρακα» [2]. Ο Kipping μελέτησε τις ενώσεις αυτές από το 1899 μέχρι το 1944 και ήταν ο εκείνος που παρασκεύασε τις πρώτες σιλικόνες. Για την παρασκευή τους χρησιμοποίησε αντιδραστήρια Grignard και την υδρόλυση χλωροσιλανών [3]. Ο όρος σιλικόνες αποδόθηκε στις ενώσεις αυτές από τον ίδιο. Τα πρώτα ελαστομερή σιλικόνης αναπτύχθηκαν ως αποτέλεσμα αναζήτησης καλύτερων μονωτικών υλικών για ηλεκτρικούς κινητήρες και γεννήτριες.

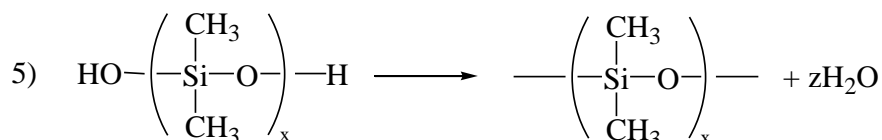
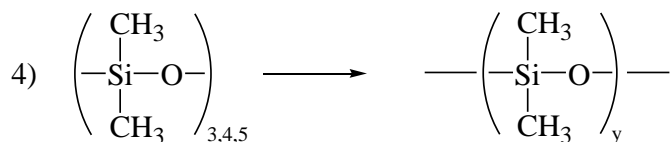
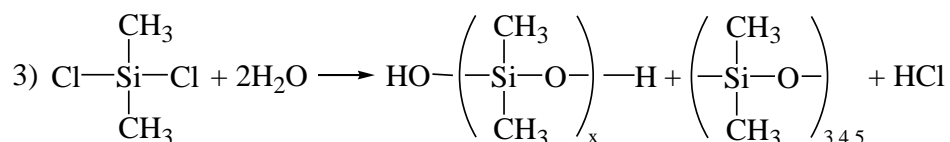
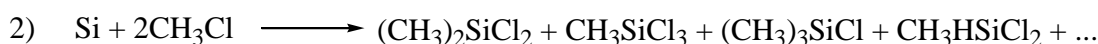
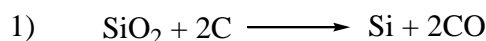
Τη δεκαετία του 1940 παρατηρήθηκε για πρώτη φορά αυξημένο εμπορικό ενδιαφέρον για τις ενώσεις αυτές. Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν από Αμερικανούς χημικούς οδήγησαν ουσιαστικά στην πρώτη παραγωγή σιλικονών για εμπορική χρήση. Συγκεκριμένα τη δεκαετία του 1930, ο Hyde διεξήγαγε πειράματα με στόχο την παραγωγή σιλικονούχων επικαλύψεων για την Corning Glass Works ενώ παράλληλα την ίδια εποχή έρευνα στις ενώσεις αυτές πραγματοποίησαν οι Rochow και Patnode για την General Electric Company. Η Corning Glass Works που ειδικευόταν ως τότε 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 1940 ο Hyde της εταιρείας Dow Corning αναδεικνύει τη θερμική σταθερότητα και την ηλεκτρική αντίσταση που παρουσιάζουν οι σιλικονούχες ρητίνες [4]. Το 1946 η General Electric

Companay ξεκινάει τη μαζική παραγωγή σιλικονών ενώ κάτι παρόμοιο συμβαίνει και το 1954 στη Μεγάλη Βρετανία από την Dow Chemical Company. Στο τέλος της δεκαετίας του 1950 κατασκευάζονται τα πρώτα στεγανωτικά με βάση την σιλικόνη τα οποία αποτελούνται από δυο συστατικά ενώ λίγα χρόνια αργότερα παρασκευάστηκαν και στεγανωτικά σιλικόνης αποτελούμενα από ένα συστατικό.

Μέχρι το τέλος της δεκαετίας του 1960 η παραγωγή της σιλικόνης σε ετήσιο επίπεδο είχε φτάσει τους 25000 με 30000 τόνους. Το 2019, η παγκόσμια παραγωγή ανέρχεται στα 4 δις \$ με το μεγαλύτερο μέρος να σχετίζεται με ιατρικές εφαρμογές. Οι μοναδικές ιδιότητες που εμφανίζουν οι σιλικόνες τις καθιστούν από τα πιο δημοφιλή υλικά στην επιστημονική κοινότητα όπου αποτελούν αντικείμενο μελέτης. Μερικά από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά που καθιστούν ξεχωριστές τις σιλικόνες είναι η θερμική και η οξειδωτική αντίσταση που επιδεικνύουν σε υψηλές θερμοκρασίες (260 °C και υψηλότερες), ενώ ταυτόχρονα και η διατήρηση της ελαστικότητας και της ευκαμψίας σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες (-70 °C και χαμηλότερες). Ουσιαστικά οι πολυσιλοξάνη παραμένει ανεπηρέαστη σε θερμοκρασιακές μεταβολές [5].

2.1.2 Σύνθεση πολυσιλοξάνης

Η σύνθεση των πολυμερών σιλικόνης πραγματοποιείται σε πέντε βασικά στάδια τα οποία παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.2. Αρχικά γίνεται η μετατροπή του οξειδίου του πυριτίου σε καθαρό πυρίτιο, ενώ στη συνέχεια πραγματοποιείται η σύνθεση των χλωροσιλανών κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (250-300 °C και 1-4 atm). Στο τρίτο στάδιο λαμβάνει χώρα η υδρόλυση των χλωροσιλανών που παραχθήκαν προηγουμένως με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν γραμμικά και κυκλικά oligομερή. Τα oligομερή τα οποία έχουν παραχθεί έχουν μικρό μήκος αλυσίδας. Έτσι στα δύο τελευταία στάδια πραγματοποιείται ο πολυμερισμός και η συμπίκνωση των γραμμικών μορίων καθώς και το άνοιγμα και ο πολυμερισμός των κυκλικών μορίων ώστε να προκύψουν τα μακρομόρια.



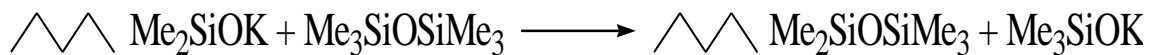
Εικόνα 2.2: Βασικά στάδια παραγωγής πολυδιμεθυλοσιλοξάνης


Η αναλογία των κυκλικών και γραμμικών μορίων εξαρτάται από τους υποκατάστατες της αλυσίδας Si-O, τη θερμοκρασία και την παρουσία διαλύτη. Η λήξη του πολυμερισμού επέρχεται όταν προστεθούν τα τελικά άκρα. Επομένως το μήκος τελικά της πολυμερικής αλυσίδας που θα προκύψει εξαρτάται

στην ουσία από την παρουσία και την συγκέντρωση των ουσιών εκείνων οι οποίες είναι ικανές να δώσουν τελικά άκρα. Για παράδειγμα 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 [4].



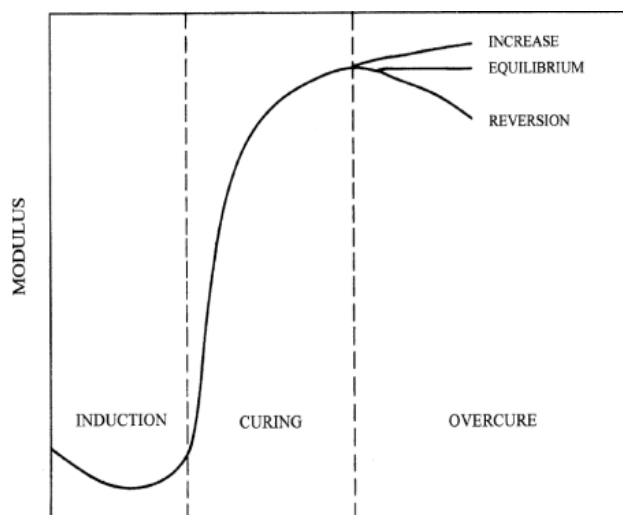
Κατά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού απαιτείται η απομάκρυνση τόσο των κυκλικών oligομερών που δεν έχουν αντιδράσει αλλά και των καταλυτών. Το τελικό προϊόν που προκύπτει μετά την απομάκρυνση των παραμενόντων κυκλικών πολυμερών είναι ένα σταθερό πολυμερές και οι αλυσίδες του έχουν άκρα από υδροξύλια. Είναι σημαντικό οι καταλύτες να απομακρυνθούν από το τελικό προϊόν καθώς πολλοί από αυτούς καταλύουν και την αντίστροφη αντίδραση οδηγώντας έτσι στον αποπολυμερισμό της σιλικόνης. Μία εναλλακτική της αντίδρασης του πολυμερισμού είναι δυνατόν να γίνει και με την $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ με καταλύτη Me_4NOH [4].



όπου το σύμβολο  αναπαριστά την κύρια αλυσίδα. Κατά την αντίδραση αυτή αρχικά πολυμερίζονται τα κυκλικά oligομερή σε μακριές και ιξώδεις αλυσίδες. Το μήκος των αλυσίδων θα ελαττωθεί από τον σχηματισμό των τελικών άκρων. Στα γραμμικά oligομερή γίνεται συνδυασμός καταλύομενος από βάσεις ή οξέα. Τα άκρα σιλανόλης συμπτυκνώνονται 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.

2.1.3 Βουλκανισμός πολυσιλοξάνης

Βουλκανισμός ονομάζεται η χημική αντίδραση κατά την οποία πραγματοποιείται η διασταύρωση των πολυμερικών αλυσίδων σχηματίζοντας με αυτόν τον τρόπο ένα δίκτυο στο χώρο. Για να επιτευχθεί η αντίδραση του βουλκανισμού είναι αναγκαία η παρουσία θείου μέσω θειούχων ενώσεων ή ελευθέρων ριζών [6]. Ο βουλκανισμός απαρτίζεται από πολύπλοκες αντιδράσεις πολλών σταδίων. Η συνολική αντίδραση είναι εξώθερμη και μη αντιστρεπτή. Ο βουλκανισμός αποτελεί μία αρκετά σημαντική αντίδραση καθώς το ελαστομερές το οποίο προκύπτει ως προϊόν έχει αρκετά αναβαθμισμένες ιδιότητες σε σύγκριση με το αρχικό πολυμερές. Οι ιδιότητες του τελικού προϊόντος που θα προκύψει εξαρτώνται άμεσα από τη διαδικασία του βουλκανισμού που ακολουθήθηκε. Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζεται μία τυπική καμπύλη βουλκανισμού.



Σχήμα 2.1: Τυπική καμπύλη βουλκανισμού ελαστομερούς.

Κατά την διαδικασία του βουλκανισμού μπορούν να διακριθούν τρία διαφορετικά στάδια. Αρχικά σε πρώτη φάση γίνεται η έναρξη του βουλκανισμού. Στο στάδιο αυτό λαμβάνουν χώρα οι περισσότερες αντιδράσεις επιτάχυνσης [7]. Έπειτα ακολουθεί η αντίδραση του βουλκανισμού. Κατά την διάρκεια της αντίδρασης του βουλκανισμού γίνεται ο σχηματισμός των σταυροδεσμών στους οποίους οφείλεται το ελαστομερικό πλέγμα [7, 8]. Στη τελευταία φάση επέρχεται η λήξη του βουλκανισμού. Εδώ πλέγμα το πλέγμα ισορροπεί και αποκτά την τελική του μορφή [9]. Παράλληλα όμως υπάρχει η πιθανότητα είτε να σχηματιστούν περαιτέρω σταυροδεσμοί αλλά με βραδύτερο ρυθμό σε σύγκριση με την κύρια αντίδραση του βουλκανισμού (υπερβουλκανισμός) ή αντιστρόφως να πραγματοποιηθεί μερική αποδόμηση του δικτύου που έχει σχηματιστεί [10]. Κατά την αντίδραση του βουλκανισμού σχηματίζονται χημικοί δεσμοί μεταξύ των γειτονικών αλυσίδων. Οι χημικοί δεσμοί αυτοί ονομάζονται συνδέσεις διασταύρωσης και το πλήθος των δεσμών αυτών καθορίζει τη πυκνότητα του ελαστομερικού πλέγματος. Ο σχηματισμός των συνδέσεων διασταυρώσεως μπορεί να γίνει μέσω του μηχανισμού ελευθέρων ριζών, του μηχανισμού συμπίκνωσης ή του μηχανισμού προσθήκης.

2.1.4 Επίδραση της πυκνότητας πλέγματος στις ιδιότητες του ελαστομερούς

Οι ιδιότητες του ελαστομερούς είναι άρρηκτα συνδεδεμένες με την σύνθεση του πλέγματος, η οποία ουσιαστικά καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του πολυμερούς. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού οι οποίες ανάλογα με το βαθμό της πυκνότητας του πλέγματος ελέγχονται από διαφορετικούς μηχανισμούς [9]. Συγκεκριμένα για αραιά και μετρίως πυκνά πλέγματα η μηχανική συμπεριφορά του πολυμερούς ελέγχεται από τους νόμους της ελαστικότητας ελαστομερούς. Σε περίπτωση όμως που η πυκνότητα των διασταυρώσεων αυξηθεί σημαντικά και κατά συνέπεια και του κρυσταλλικού πλέγματος, πλέον το υλικό συμπεριφέρεται σύμφωνα με το νόμο της ελαστικής συμπεριφοράς κατά Hooke ενώ παράλληλα μειώνεται η επιμήκυνση κατά τη θραύση. Η πυκνότητα του πλέγματος επηρεάζει επίσης και τις φυσικές και θερμικές ιδιότητες του ελαστομερούς. Αύξηση της πυκνότητας των συνδέσεων διασταύρωσης συνεπάγεται μείωση της ελαστικότητας και της διόγκωσης του υλικού ενώ αντίθετα η δυσκαμψία μεγαλώνει. Παράλληλα για πυκνότερα πλέγματα εξαιτίας του μηχανισμού με τον οποίο γίνεται η μεταφορά θερμότητας στα ελαστομερή, παρατηρείται συνήθως μικρή αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης και της θερμικής αγωγιμότητας [11].

2.2 Γραφένιο

2.2.1 Δομή γραφενίου

Ο όρος γραφένιο χρησιμοποιείται για να προσδιορίσει ένα επίπεδο γραφίτη το οποίο έχει πάχος ενός ατόμου [12]. Πρόκειται για έναν δισδιάστατο κρύσταλλο με εξαγωνική δομή αποτελούμενη από ένα διμερές πλέγμα, το οποίο χωρίζεται σε δύο τριγωνικά υποπλέγματα. Κάθε άτομο συνδέεται με τους τρεις πλησιέστερους γείτονες με ισχυρούς σ δεσμούς, οι οποίοι βρίσκονται στο επίπεδο του γραφενίου με γωνίες 120° . Για να θεωρηθεί ένα υλικό ως γραφένιο, πρέπει να αποτελείται από λιγότερα από δέκα φύλλα γραφενίου. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η ηλεκτρονική δομή του γραφενίου εξελίσσεται ραγδαία με την αύξηση των στρωμάτων και όταν φτάσει τα δέκα στρώματα τότε τείνει να αποκτήσει την ηλεκτρονική δομή του γραφίτη. Επιπλέον, μόνο το γραφένιο, και κατά προσέγγιση το διστρωματικό γραφένιο παρουσιάζουν απλά ηλεκτρονικά φάσματα. Τα δύο αυτά υλικά αποτελούν ημιαγωγούς μηδενικής ζώνης, με έναν τύπο ηλεκτρονίου και έναν τύπο οπής. Με την αύξηση των στρωμάτων γραφενίου, τα φάσματα γίνονται αρκετά πιο πολύπλοκα καθώς εμφανίζονται αρκετοί φορείς φορτίου και οι ζώνες αγωγιμότητας και σθένους αρχίζουν να επικαλύπτονται σημαντικά. Συνεπώς σύμφωνα με τα παραπάνω, το γραφένιο μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως μονοστρωματικό, διστρωματικό και ολιγοστρωματικό, μέχρι δέκα στρώματα. Για παραπάνω στρώματα, το υλικό θεωρείται ως ένα λεπτό υμένιο γραφίτη [13].

2.2.2 Ιδιότητες γραφενίου

Μηχανικές Ιδιότητες

Το γραφένιο παρουσιάζει εντυπωσιακές μηχανικές ιδιότητες και αυτός είναι ένας βασικός λόγος που το γραφένιο ξεχωρίζει και ως ένα ανεξάρτητο υλικό αλλά και ως ενισχυτικό υλικό σε σύνθετα. Οι αρκετά χρήσιμες μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου οφείλονται στην σταθερότητα των sp^2 δεσμών που απαρτίζουν το εξαγωνικό πλέγμα, οι οποίοι αντιτίθενται σε μια ποικιλία παραμορφωτικών παραγόντων στο επίπεδο του γραφενίου [14]. Το μέτρο ελαστικότητας του γραφενίου έχει υπολογιστεί από πειράματα $E=1.0\pm 0.1$ TPa, ενώ η αντοχή του σε εφελκυσμό είναι $\sigma_{int}=130$ GPa σε παραμόρφωση $\epsilon_{int}=0.25$ [15]. Οι τιμές αυτές προσδιορίστηκαν για ένα στρώμα γραφενίου, το οποίο δεν εμφανίζει ατέλειες στη δομή του. Βρέθηκε ότι σε γραφένιο με ατέλειες τύπου sp^3 η ακαμψία και η εγγενής αντοχή παρέμεινε σχεδόν ίδια με εκείνη του γραφενίου χωρίς ατέλειες, ενώ η αντοχή στη θραύση του μειώθηκε κατά περίπου 14%. Όταν όμως το υλικό έχει κενά στη δομή του, τότε η αντοχή του πέφτει σημαντικά [14]. Μια από τις πιο σημαντικές μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου είναι η αντοχή στη θραύση, καθώς είναι μια ιδιότητα που είναι πολύ σχετική με εφαρμογές μηχανικής [14]. Σύμφωνα με τον Griffith, η πραγματική αντοχή στη θραύση του υλικού καθορίζεται από τα μεγέθη των ατελειών. Κατά τη μελέτη της αντοχής θραύσης από τους Zhang et al.[16] παρατηρήθηκε ότι η τάση θραύσης μειώνεται όσο αυξάνεται το μήκος της εισαγόμενης ρωγμής. Μελέτες της δομής του γραφενίου έδειξαν ότι η αντοχή του γραφενίου εξαρτάται πολύ από το ασθενέστερο σημείο απ' όπου εκκινεί και η αστοχία του [14].

Θερμικές Ιδιότητες

Πειραματικές μελέτες που διεξήχθησαν σε απομονωμένα στρώματα γραφενίου μεγάλης επιφάνειας έδειξαν ότι ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας ξεπερνούσε τα $3000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ σε θερμοκρασία δωματίου. Η τιμή αυτή ξεπερνά το θεωρητικό όριο για συμπαγή γραφίτη. Παρόλα αυτά έρευνες που πραγματοποιήθηκαν σε δομές γραφενίου έδειξαν ότι ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας μειώνεται με την αύξηση του αριθμού των στρωμάτων και πλησιάζει τη θεωρητική τιμή του συμπαγούς γραφίτη [17]. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως η τιμή του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας είναι πολύ υψηλή για απομονωμένα δείγματα γραφενίου. Παρόλα αυτά η θερμική αγωγιμότητα παρουσιάζει

σημαντική μείωση όταν αυτό το δισδιάστατο υλικό βρίσκεται σε επαφή με ένα υπόστρωμα ή είναι περιορισμένο σε νανοταινίες. Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη, εφόσον η διάδοση των φωτονίων σε ένα ατομικά λεπτό φύλλο γραφενίου πολύ πιθανό να επηρεάζεται από διαταραχές στην επιφάνεια και τα άκρα του. Σε θερμοκρασία δωματίου, οι τιμές του συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας που μετρήθηκαν ήταν $600 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ για γραφένιο σε υπόστρωμα SiO_2 , $160 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ για γραφένιο εγκλωβισμένο σε SiO_2 και $80 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ για υποστηριγμένες νανοταινίες μεγέθους 20 nm [18].

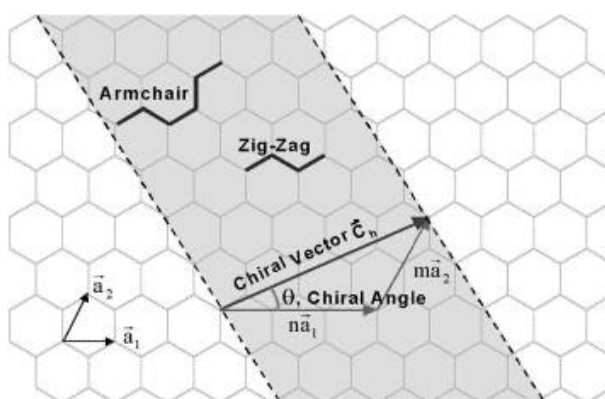
Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες του γραφενίου παρουσιάζουν εξαιρετικά μεγάλο ενδιαφέρον. Οι ισχυρές δυνάμεις των σ δεσμών του, καθιστούν πολύ δύσκολο σε ξένα άτομα να αντικαταστήσουν κάποιο άτομο άνθρακα στο εξαγωνικό του πλέγμα. Αυτός είναι ένας από τους λόγους που η μέση ελεύθερα διαδρομή του ηλεκτρονίου στο γραφένιο μπορεί να είναι τόσο μεγάλη, φτάνοντας μέχρι και 1μm σε κάποια δείγματα. Η ευκινησία των φορέων φορτίου δύναται να ξεπεράσει τα $15000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ακόμα και σε συνθήκες περιβάλλοντος. Επιπλέον, οι παρατηρούμενες ευκινησίες είναι σχεδόν ανεξάρτητες από τη θερμοκρασία, το οποίο σημαίνει ότι περιορίζονται μόνο από τις σκεδάσεις λόγω ακαθαρσιών, και επομένως μπορούν να βελτιωθούν σημαντικά [13]. Παρόλα αυτά, το γραφένιο δεν είναι απρόσβλητο στις αταξίες και οι ηλεκτρονικές του ιδιότητες ελέγχονται τόσο από εξωγενείς όσο και από ενδογενείς παράγοντες. Μεταξύ των ενδογενών παραγόντων αταξίας, οι κύριοι είναι οι κυματισμοί της επιφάνειας και οι τοπολογικές ατέλειες. Οι εξωγενείς παράγοντες μπορεί να είναι ξένα άτομα, κενά, αλλαγές πάνω από το γραφένιο ή στο υπόστρωμα, καθώς και ατέλειες όπως ρωγμές [19].

2.3 Νανοςωλήνες Άνθρακα

2.3.1 Δομή των νανοςωλήνων άνθρακα

Η δομή των νανοςωλήνων άνθρακα γίνεται ευκολότερα κατανοητή αφού πρώτα 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 «τυλιχθούν» σε κυλίνδρους [20]. Παράγοντες όπως η ατομική διάταξη, η μορφολογία, η διάμετρος και το μήκος των νανοςωλήνων επηρεάζουν αισθητά και καθορίζουν τις ιδιότητες των νανοςωλήνων άνθρακα. Ο όρος χειρομορφία χρησιμοποιείται για να αποτυπώσει τον τρόπο με τον οποίο «τυλίγονται» τα φύλλα του γραφίτη για να σχηματίσουν τους νανοςωλήνες (Εικόνα 2.3) και αποτελεί μία πολύ χρήσιμη έννοια για την κατανόηση της δομής των νανοςωλήνων άνθρακα. Η χειρομορφία έχει καταλυτική σημασία στην διαμόρφωση των ιδιοτήτων των νανοςωλήνων άνθρακα και ιδιαίτερα των ηλεκτρικών. Ο γραφίτης θεωρείται 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 [21].



Εικόνα 2.3: Σχηματικό διάγραμμα του τυλίγματος του φύλλου γραφίτη για το σχηματισμό νανοςωλήνα άνθρακα.

Ένας επιπλέον καθοριστικός παράγοντας της δομής των νανοςωλήνων άνθρακα είναι η ύπαρξη ατελειών. Ένα παράδειγμα ατελειών 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 είναι υπεύθυνη για την δημιουργία κοιλοτήτων και την τελική μορφή των νανοςωλήνων στο χώρο η οποία είναι μη ευθείς κύλινδροι. Η πλαστική παραμόρφωση των νανοςωλήνων άνθρακα υπό την επίδραση εξωτερικής τάσης ελέγχεται σε σημαντικό βαθμό από το παραπάνω φαινόμενο. Ένας τρόπος κατηγοριοποίησης των νανοςωλήνων άνθρακα γίνεται με βάση τον αριθμό των διαφορετικών στρωμάτων γραφίτη που τους αποτελούν. Υπάρχουν οι νανοςωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος και οι νανοςωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος. Οι 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 ομόκεντροι αυτοί νανοςωλήνες συγκρατούνται μεταξύ τους με δυνάμεις Van Der Waals. Μπορεί η παρασκευή νανοςωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος να εμφανίζει πρακτικά περισσότερες δυσκολίες όμως 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.

2.3.2 Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα

Μηχανικές Ιδιότητες

Από τη στιγμή που συντέθηκαν για πρώτη φορά οι νανοσωλήνες άνθρακα, υπήρχε η πεποίθηση ότι το υλικό αυτό θα διαθέτει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες. Αυτή η αίσθηση βασίστηκε στο γεγονός πως οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να θεωρηθούν ως φύλλα γραφίτη που έχουν «τυλιχθεί» σε κυλίνδρους και επομένως αναμένεται να έχουν παρόμοιες μηχανικές ιδιότητες. Καθώς ο γραφίτης όπως ήταν ήδη γνωστό παρουσίαζε υψηλό μέτρο ελαστικότητας και γενικά αρκετά καλές μηχανικές ιδιότητες δημιουργήθηκαν υψηλές προσδοκίες και για τους νανοσωλήνες άνθρακα. Το πολύ μικρό μέγεθος των νανοσωλήνων άνθρακα αποτελεί τροχοπέδη στη μελέτη και μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των νανοσωλήνων. Για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα αυτό έγιναν αρχικά προσπάθειες να υπολογιστούν θεωρητικά τα ζητούμενα μεγέθη. Για τον σκοπό αυτό κατασκευάστηκαν κάποια θεωρητικά μοντέλα από αρκετές διαφορετικές επιστημονικές ομάδες. Τα αποτελέσματα τα οποία προκύπτουν από τις θεωρητικές μελέτες επηρεάζονται πιθανόν από την επιλογή του θεωρητικού μοντέλου που περιγράφει το σύστημα. 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 ελαστικότητας των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος κοντά στο 1 TPa για νανοσωλήνες περίπου ίδιας διαμέτρου. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σύμφωνο με τις περισσότερες θεωρητικές προσεγγίσεις [22]. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις θεωρητικές μελέτες των μηχανικών ιδιοτήτων των νανοσωλήνων άνθρακα έδειξαν πως 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 συμπιέσιμοι και παραμορφώσιμοι.

Θερμικές Ιδιότητες

Όπως και στην περίπτωση των μηχανικών ιδιοτήτων έτσι οι θερμικές ιδιότητες αναμένονται να είναι παρόμοιες με αυτές του γραφίτη, λόγω της δομής που παρουσιάζουν. Πράγματι οι θερμικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα εμφανίζουν μεγαλύτερη συνάφεια με εκείνες του 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. Οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν ισότροπη αγωγή θερμότητας η οποία εξαρτάται από το δίκτυο των ομοιοπολικών δεσμών. Η ιδιότητα αυτή ισχύει τόσο για νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος όσο και για νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος. Για τους νανοσωλήνες άνθρακα έχει μετρηθεί η θερμική αγωγιμότητα για φύλλα προσανατολισμένων νανοσωλήνων και η εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από πειραματικές μελέτες έδειξαν ότι στα φύλλα προσανατολισμένων νανοσωλήνων άνθρακα η θερμική αγωγιμότητα είναι 200 W/mK. Όσον αφορά τον συντελεστή Seebeck, που εκφράζει το μέγεθος μιας επαγόμενης θερμοηλεκτρικής τάσης σε απόκριση σε μια διαφορά θερμοκρασίας σε ένα υλικό, αυτός είναι ανεξάρτητος της κατεύθυνσης. Επιπλέον έρευνες που αφορούσαν τη συσχέτιση μεταξύ θερμικής αγωγιμότητας και θερμοκρασίας παρατηρήθηκε ότι σε θερμοκρασία 100 K, οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν θερμική αγωγιμότητα 37,000 W/mK ενώ σε θερμοκρασία δωματίου 6600 W/mK [20].

Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν τόσο μεταλλικές ιδιότητες όσο και ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Η ηλεκτρική συμπεριφορά των νανοσωλήνων άνθρακα εξαρτάται από τη χειρομορφία που εμφανίζουν οι νανοσωλήνες και εξηγείται από τις διαφορές της δομής σε μοριακό επίπεδο που επηρεάζουν την δομή ηλεκτρικής ζώνης. Πιο συγκεκριμένα όταν οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος έχουν μεταλλικές ιδιότητες εμφανίζουν ομοιόμορφη κατανομή στην αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος και υψηλή αγωγιμότητα. Η αντίσταση των νανοσωλήνων άνθρακα μονού τοιχώματος ελέγχεται από κβαντικής μηχανικής φύσης φαινόμενα και θεωρείται ανεξάρτητη του μήκους των νανοσωλήνων άνθρακα. Αντίθετα οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των τοιχωμάτων που εμφανίζονται παρουσιάζουν μία πιο σύνθετη κατανομή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας η οποία δεν είναι ομοιόμορφη [20, 23]. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον καθώς οι νανοσωλήνες άνθρακα βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών στη βιομηχανία. Για παράδειγμα 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.

2.4 Υβριδικά σύνθετα γραφενίου-νανοσωλήνων άνθρακα /πολυδιμεθυλοσιλοξάνης

2.4.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια έχει σημειωθεί σημαντική πρόοδος στον τομέα της επιστήμης των υλικών καθώς και στις μεθόδους επεξεργασίας τους. Η πρόοδος αυτή καθιστά πλέον δυνατή τη βελτιωμένη κατασκευή διαφόρων ειδών ηλεκτρονικών εξαρτημάτων όπως για παράδειγμα αισθητήρες και τρανζίστορ. Για τέτοιου τύπου εξαρτήματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σύνθετα τα οποία έχουν ως μήτρα εύκαμπτα, βιοσυμβατά και διαφανή πολυμερή υλικά. Ένα τέτοιο υλικό που χρησιμοποιείται συχνά στην κατασκευή εύκαμπτων ηλεκτρονικών εξαρτημάτων είναι η πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (PDMS). Για να βελτιωθούν οι ιδιότητες της PDMS, ένα από μέσα ενίσχυσης που χρησιμοποιούνται είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs). Οι ευνοϊκές μηχανικές, ηλεκτρικές αλλά και θερμικές ιδιότητες που παρουσιάζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα τα καθιστούν από τα πλέον κατάλληλα και δημοφιλή υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται σαν αγώγιμα υλικά πλήρωσης σε ηλεκτρονικές συσκευές οι οποίες έχουν ως βάση την PDMS. Έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες τεχνικές για την ενσωμάτωση των CNTs στη PDMS όπως η κατεργασία με υπέρηχους, η διατμητική ανάμιξη και η μαγνητική ανάδευση με σκοπό τη δημιουργία ενός αγώγιμου συνθέτου (CPDMS). Ένα εναλλακτικό πληρωτικό υλικό το οποίο επίσης χρησιμοποιείται για την ενίσχυση της PDMS με σκοπό τη διαμόρφωση εύκαμπτων ηλεκτρονικών προϊόντων είναι το γραφένιο (GN), το οποίο έχει παρόμοιες θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες με τους νανοσωλήνες άνθρακα. Έχουν δημιουργηθεί διάφοροι αισθητήρες καταπόνησης οι οποίοι έχουν ως βάση το γραφένιο, χρησιμοποιώντας ένα πλήθος τεχνικών με σκοπό τη δημιουργία λεπτών πιεζοαντιστατικών στρωμάτων. Αυτό το οποίο παρουσιάζει αρκετά μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον και στο οποίο έχουν γίνει ήδη αρκετές μελέτες είναι η δημιουργία υβριδικών σύνθετων υλικών τα οποία έχουν ως μήτρα κάποιο ελαστομερές όπως η PDMS ενισχυμένη τόσο με νανοσωλήνες άνθρακα όσο και με γραφένιο.

2.4.2 Μέθοδοι παρασκευής υβριδικών σύνθετων γραφενίου -νανοσωλήνων άνθρακα /πολυδιμεθυλοσιλοξάνης

Από την ανακάλυψη τους τόσο οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) όσο και το γραφένιο παρουσιάζουν συνεχώς αυξανόμενο ερευνητικό ενδιαφέρον σε διάφορους τομείς όπως είναι η χημεία, η φυσική, η επιστήμη των υλικών και η ηλεκτρονική μηχανική. Τα δύο αυτά υλικά που έχουν ως βάση τον άνθρακα κατέχουν μοναδική μικροδομή και αρκετά καλές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες. Μία ευρέως διαδεδομένη χρήση των υλικών αυτών είναι ως πληρωτικά μέσα σε πολυμερικά σύνθετα υλικά με σκοπό να βελτιώσουν τις ηλεκτρικές, θερμικές και οπτικές ιδιότητες τους.

Παρόλο που η έρευνα που έχει πραγματοποιηθεί σε πολυμερικά σύνθετα υλικά ενισχυμένα με νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, μία αναγνωρισμένη δυσκολία στην ανάπτυξη τέτοιων υλικών αποτελεί η διασπορά των CNTs στην πολυμερική μήτρα. Σε σύγκριση λοιπόν με το γραφένιο, η διασπορά νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (MWCNTs) σε μήτρα σιλικόνης είναι εξαιρετικά δύσκολη. Η διαφορά αυτή μεταξύ της διασποράς του γραφενίου και των MWCNTs θα μπορούσε να αποδοθεί στις διαφορές που υπάρχουν τόσο στη γεωμετρία των δύο υλικών όσο και στην αλληλεπίδρασή τους με την πολυμερική μήτρα. Σύμφωνα με αναλύσεις SEM και XRD που πραγματοποιήθηκαν από τους Hu et al. [24], βρέθηκε πως η διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων βελτιώνεται αισθητά με την προσθήκη του γραφενίου. Συγκεκριμένα το γραφένιο δρα ως συμβατοποιητής (compatilizer) καθώς αλληλοεπιδρά εξαιρετικά τόσο με την πολυμερική μήτρα όσο και με τα MWCNTs και το γεγονός αυτό οδηγεί στην πολύ καλή διασπορά τους στη σιλικόνη. Με την ανάμειξη των νανοσωλήνων άνθρακα και του γραφενίου σε μήτρα σιλικόνης,

και τα δύο αυτά μέσα ενίσχυσης διασπείρονται στο ελαστομερές ενώ παράλληλα παρατηρήθηκε πως το γραφένιο διασπείρεται και γύρω από τους MWCNTs. Με τη διασπορά τους, τα δύο αυτά ενισχυτικά υλικά σχηματίζουν ένα δίκτυο αγωγιμότητας μέσα στην μήτρα σιλικόνης. Σύμφωνα με τους Hu et al. [24] ένας από τους λόγους που επιτυγχάνεται τόσο καλή διασπορά είναι το πολύ μικρότερο μέγεθος του γραφενίου (της τάξης κάποιον δεκάδων nm έως μερικά μm) σε σύγκριση με το μήκος των νανοσωλήνων άνθρακα (10-30μm), έτσι το γραφένιο δρα ως διαχωριστής μεταξύ των MWCNTs. Επιπλέον παρατηρήθηκε πως η προσθήκη ενισχυτικών μέσων στην σιλικόνη επηρεάζει τις ηλεκτρικές και τις θερμικές ιδιότητες των συνθέτων που κατασκευάζονται. Οι νανοσωλήνες άνθρακα διασπείρονται αποτελεσματικά μέσα στην σιλικόνη με τη βοήθεια του γραφενίου και έτσι δημιουργείται ένα δίκτυο αγωγιμότητας στο σύνθετο υλικό. Παράλληλα, σύμφωνα με τους Hu et al. [24], με την προσθήκη του γραφενίου και των νανοσωλήνων άνθρακα αυξάνεται και η θερμική διάχυση (thermal diffusivity) της σιλικόνης. Η θερμική διάχυση μάλιστα παρουσιάζει σημαντική αύξηση εξαιτίας της συνεργιστικής δράσης του GN και των CNTs, καθώς το γραφένιο αλληλοεπιδρώντας με τη μήτρα σιλικόνης βοηθά να σπάσουν τυχόν συσσωματώματα των MWCNTs που έχουν δημιουργηθεί. Συνοψίζοντας, οι μελέτες των Hu et al. [24] έδειξαν πως η προσθήκη γραφενίου διευκολύνει και κάνει πιο ομαλή τη διασπορά των MWCNTs στη σιλικόνη λόγω της ισχυρής αλληλεπίδρασης που έχει το γραφένιο τόσο με την μήτρα όσο και με τους νανοσωλήνες, παρουσιάζοντας συμβατοποιητική δράση. Διάφορες μέθοδοι έχουν προταθεί για την ενίσχυση της διασποράς του γραφενίου ή των CNTs σε πολυμερή μήτρα, συμπεριλαμβανομένης της επεξεργασίας με υπερήχους, της μηχανικής ανάδευσης, της ανάμειξης με κυλινδρόμυλο, της ανάμειξης με διάτμηση, ανάμειξη με χρήση διαλύτη κ.λπ. [25, 26]. Παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες από τις βασικότερες μεθόδους παραγωγής υβριδικών σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας.

Μηχανική Ανάδευση

Η μέθοδος μηχανικής ανάδευσης πρόκειται για μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους παρασκευής συμβατικών συνθέτων ελαστομερικής μήτρας που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία. Η δημοφιλία της οφείλεται στην απλότητα και στο χαμηλό κόστος. Στο πλαίσιο όμως της κατασκευής νανοσυνθέτων, η επιλογή αυτής της μεθόδου παρουσιάζει σοβαρά μειονεκτήματα. Η φύση των νανοσωματιδίων, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα και το γραφένιο, είναι πιθανόν να οδηγήσουν στη δημιουργία συσσωματωμάτων τα οποία δεν είναι εύκολο να διασπαστούν με απλή μηχανική ανάδευση. Το φαινόμενο αυτό είναι ιδιαίτερα συχνό σε υψηλές συγκεντρώσεις των μέσων ενίσχυσης. Κατά συνέπεια 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 [28]. Η κατανομή των νανοεγκλεισμάτων 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 Yang et al. [29] επιχείρησαν να κατασκευάσουν υβριδικά σύνθετα ενισχυμένα με γραφένιο και νανοσωλήνες σε μήτρα PDMS ώστε να δημιουργήσουν υλικά με καλές θερμικές ιδιότητες. Διαφορετικές αναλογίες ενισχυτικών υλικών αναμίχθηκαν ομοιόμορφα στη μήτρα σιλικόνης και παρατηρήθηκε πως αύξηση της συγκέντρωσης των μέσων ενίσχυσης οδηγεί σε αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας k του σύνθετου ενώ τα περάματα που πραγματοποιήθηκαν τους οδήγησαν στο συμπέρασμα πως υπάρχει συνεργιστική δράση μεταξύ των εγκλεισμάτων. Παρατήρησαν πως η αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε αύξηση του ιξώδους του μίγματος και μπορεί να εμποδίσει την ομοιογενή διασπορά των μέσων ενίσχυσης στο ελαστομερές. Κατέληξαν πως πρέπει να επιλεχθούν οι κατάλληλες συγκεντρώσεις που θα προσδώσουν τις απαιτούμενες ιδιότητες στο σύνθετο.

Ανάμιξη με χρήση διαλύτη

Κατά την παραγωγή υβριδικών συνθέτων μήτρας ελαστομερούς με νανοσωλήνες άνθρακα και γραφένιο, η επαρκής ανάμιξη των ενισχυτικών υλικών στη μήτρα αποτελεί σπουδαία πρόκληση εξαιτίας της μεγάλης τάσης που εμφανίζουν τα συγκεκριμένα νανοϋλικά στο να σχηματίζουν συσσωματώματα. Το πρόβλημα των συσσωματωμάτων μπορεί να αντιμετωπιστεί με τη συνδυαστική χρήση διαλύτη και υπερήχων, μέθοδος με την οποία μπορεί να επιτευχθούν ικανοποιητικά αποτελέσματα διασποράς. Τα ενισχυτικά υλικά αναμιγνύονται με την πολυμερική μήτρα με κατάλληλο διαλύτη και στο μίγμα εφαρμόζονται υπέρηχοι. Με τους υπέρηχους επιτυγχάνεται η διάσπαση των συσσωματωμάτων, που δημιουργούνται κατά κύριο λόγο από τους νανοσωλήνες, με αποτέλεσμα την καλύτερη κατανομή τους στο τελικό νανοςύνθετο. Μετά από επαρκή χρόνο εφαρμογής των υπερήχων προστίθεται στο μίγμα το πολυμερές και ακολουθεί ξανά εφαρμογή υπερήχων. Στη συνέχεια το μίγμα υποβάλλεται σε μηχανική ανάδευση μέχρι να απομακρυνθεί το μεγαλύτερο μέρος του διαλύτη ο οποίος είναι κατά κανόνα πτητικός. Εναλλακτικά τοποθετείται σε φούρνο κενού για ταχύτερη απομάκρυνση του διαλύτη [30]. Οι διαλύτες που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι το τετραϋδροφουράνιο [24, 31-33] και το εξάνιο [34] ενώ έχει χρησιμοποιηθεί και το οξικό ιόν [35] ως διαλύτης, το τολουόλιο [36], η αιθυλοακετόνη [30, 35] και το χλωροφόρμιο [37, 38]. Αρκετοί 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 του γραφένιου και των νανοσωλήνων άνθρακα σε υπερήχους ενδέχεται να τους καταπονήσει και να επηρεάσει τη δομή τους, ενώ μικρής διάρκειας εφαρμογή των υπερήχων δεν είναι επαρκής για να επιτευχθεί ικανοποιητική διασπορά των ενισχυτικών υλικών στην πολυμερική μήτρα. Οι Yan et al. αναφέρουν ότι εφάρμοσαν υπερήχους για 60 λεπτά στο μίγμα [35] ενώ οι Kumar et al. ακολούθησαν διαφορετική προσέγγιση με τη συνολική διαδικασία της ανάμιξης με διαλύτη να διαρκεί για 10 με 12 λεπτά [39]. Σε πειράματα που πραγματοποίησαν οι Pradhan et al. [40] με χρήση THF σαν διαλύτη, έγινε χρήση υπερήχων για 2 ώρες. Προσοχή επίσης απαιτεί η θερμοκρασία, η οποία μπορεί να αυξηθεί σημαντικά ειδικά όταν στο μίγμα διαλύτη-γραφένιο/νανοσωλήνων άνθρακα έχει προστεθεί και το πολυμερές. Για το λόγο αυτό πρέπει η θερμοκρασία να διατηρείται με κάποιο ψυκτικό μέσο σε χαμηλά επίπεδα. Παρόλα τα σημεία που χρίζουν προσοχής, η τεχνική της ανάμιξης με διαλύτη αποτελεί μία διαδεδομένη και αποτελεσματική τεχνική για την παραγωγή υβριδικών συνθέτων με υλικά τα οποία έχουν ως βάση τον άνθρακα. Είναι εύκολη στην υλοποίηση της και η διασπορά των μέσων ενίσχυσης που επιτυγχάνεται είναι πολύ καλή τουλάχιστον για μικρές συγκεντρώσεις, ενώ παράλληλα επιλύει το πρόβλημα της συσσωμάτωσης.

Ανάμιξη με κυλινδρόμυλο

Η τεχνική της ανάμιξης με κυλινδρόμυλο προϋποθέτει τη δημιουργία μίας πάστας η οποία συντίθεται με την ανάμιξη της πολυμερικής μήτρας με το γραφένιο και τους νανοσωλήνες άνθρακα. Στη συνέχεια η πάστα αυτή διέρχεται από τους κυλινδρόμυλους ώστε τα ενισχυτικά υλικά να αφομοιωθούν σε ικανοποιητικό βαθμό από την μήτρα πολυσιλοξάνης και να γίνει διάσπαση των συσσωματωμάτων που δημιουργούνται. Οι κυλινδρόμυλοι κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις και με διαφορετικές ταχύτητες, ενώ σταδιακά η απόσταση μεταξύ των μύλων μικραίνει. Σε μία συνήθη διάταξη, το πλήθος των κυλινδρόμυλων που χρησιμοποιούνται είναι δύο ή τρεις. Η χρήση της τεχνικής της ανάμιξης με κυλινδρόμυλο είναι πιθανόν να προσδώσει προσανατολισμό των υλικών ενίσχυσης στο σύνθετο. Κάτι τέτοιο είναι ανεπιθύμητο καθώς επηρεάζει τις ιδιότητες του συνθέτου. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος μπορεί να πραγματοποιηθεί περαιτέρω μηχανική ανάμιξη [41]. Με τη χρήση κυλινδρόμυλου για την ανάμιξη, αποφεύγεται η χρήση διαλυτών κατά την ενσωμάτωση των εγκλεισμάτων άνθρακα στο πολυμερές. Η παρουσία διαλύτη στο μείγμα μπορεί να επιφέρει

υποβάθμιση των ιδιοτήτων του γραφενίου και των νανοσωλήνων και κατ' επέκταση να επηρεάσει τη σύνδεση μεταξύ του μέσου ενίσχυσης και του πολυμερούς. Η μέθοδος αυτή επιτυγχάνει καλό διαχωρισμό και διασπορά των GN και MWCNTs στην PDMS. Επίσης η ανάμιξη με κυλινδρόμυλο πλεονεκτεί σε σύγκριση με άλλες μεθόδους, όταν στόχος είναι η κατασκευή συνθέτων με πολύ καλές ηλεκτρικές ιδιότητες [41]. Ενδεικτικά οι Araby et al. [42] ανέφεραν ότι σε νανოსύνθετα που κατασκευάστηκαν με χρήση κυλινδρόμυλων παρατηρήθηκε χαμηλό κατώφλι ηλεκτρικής αγωγιμότητας καθώς επίσης και αρκετά βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Επίσης η ομάδα των Barshutina et al. [43] χρησιμοποιώντας αυτή την τεχνική, κατάφερε να επιτύχει ομογενή διασπορά των GN και CNTs στο σύνθετο. Αυτό ήταν εφικτό λόγω της συνεργιστικής δράσης που εμφάνισαν να ενισχυτικά υλικά μεταξύ τους και με την πολυμερική μήτρα. Η αρκετά ικανοποιητική διασπορά που επιτεύχθηκε οδήγησε σε βελτιωμένες ιδιότητες του συνθέτου. 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 [41]. 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 αλλά και σημαντική καταπόνηση των νανοσωλήνων και του πολυμερούς.

2.4.3 Ιδιότητες υβριδικών συνθέτων γραφενίου-νανοσωλήνων άνθρακα /πολυδιμεθυλοσιλοξάνης

Μηχανικές Ιδιότητες

Όπως ήδη έχει αναφερθεί, τόσο το γραφένιο όσο και οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και μεγάλο μέτρο ελαστικότητας. Τα υλικά αυτά επομένως αποτελούν τα πλέον κατάλληλα μέσα για την ενίσχυση πολυμερών με σκοπό να κατασκευασθούν νανοςύνθετα με υψηλή μηχανική αντοχή και μεγάλο μέτρο ελαστικότητας. Οι συγκεντρώσεις των υλικών ενίσχυσης είναι άμεσα συνδεδεμένες με τις μηχανικές ιδιότητες του συνθέτου. Συνήθως όσο υψηλότερες είναι οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιούνται, τόσο περισσότερο βελτιωμένες ιδιότητες εμφανίζει το σύνθετο. Υφίσταται όμως ένα όριο συγκέντρωσης, στο οποίο επιτυγχάνονται οι βέλτιστες μηχανικές ιδιότητες και όταν αυτό ξεπεραστεί, αρχίζουν να υποβαθμίζονται. Μάλιστα υπάρχουν αναφορές στη βιβλιογραφία πως σε περίπτωση που η συγκέντρωση υπερβεί αυτό το όριο, οι μηχανικές ιδιότητες μπορούν σε κάποιες περιπτώσεις να είναι υποδεέστερες και από αυτές της πολυμερικής μήτρας. Το φαινόμενο αυτό είναι πιθανόν να ερμηνευθεί εξαιτίας της κακής διασποράς των μέσων ενίσχυσης στην μήτρα και στην παρεμπόδιση της αντίδρασης βουλκανισμού λόγω της υψηλής συγκέντρωσής τους [29]. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης των Panda et al. [44] οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων πολυσιλοξάνης ενισχύθηκαν σημαντικά μέχρι συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα 4%. Συγκεκριμένα διαπιστώθηκε βελτίωση στην αντοχή σε εφελκυσμό, στο μέτρο ελαστικότητας και στην σκληρότητα και ταυτόχρονα παρατηρήθηκε μείωση της επιμήκυνσης στη θραύση εξαιτίας της αυξημένης ακαμψίας. Όταν όμως προστέθηκε μεγαλύτερη συγκέντρωση νανοσωλήνων, τα δοκίμια παρουσίασαν υποβάθμιση των παραπάνω ιδιοτήτων. Η εξήγηση που δόθηκε για τη συμπεριφορά αυτή ήταν ότι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις νανοσωλήνων άνθρακα είναι δυσκολότερο να διασπαρθούν ικανοποιητικά και σχηματίζουν συσσωματώματα ενώ παράλληλα μειώνονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωλήνων και του πολυμερούς. Οι μηχανικές ιδιότητες του νανοσυνθέτου εξαρτώνται από ένα πλήθος παραγόντων. Βασικότερος όλων είναι η διασπορά του γραφενίου και των νανοσωλήνων στο πολυμερές. Η διάσπαση των συσσωματωμάτων που μπορεί να σχηματιστούν και η επαρκής διασπορά εξασφαλίζει την ύπαρξη αυξημένης επιφάνειας επαφής για αλληλεπίδραση μεταξύ των υλικών ενίσχυσης και του πολυμερούς. Για το λόγο αυτό, η τεχνική παραγωγής του συνθέτου είναι

σημαντική καθώς επηρεάζει τη διασπορά. Οι Pradhan και Srivastava [40] μελέτησαν τη συνεργιστική δράση που έχουν στις μηχανικές και θερμικές ιδιότητες το γραφένιο και οι τρισδιάστατοι νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs) όταν χρησιμοποιηθούν ως πληρωτικά υλικά σε μήτρα σιλικόνης (VMQ) υψηλής απόδοσης. Σύμφωνα με τις έρευνες των Pradhan και Srivastava [40], για την κατασκευή σύνθετων πολυμερικών υλικών υψηλής απόδοσης, απαιτείται η καλή και ομογενής διασπορά των μέσων πλήρωσης στην μήτρα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποίησαν την τεχνική διαλύματος για την παρασκευή υβριδικών συνθέτων με μέσα ενίσχυσης MWCNTs-γραφένιο σε αναλογίες 3:1, 1:1, 1:3. Στη συνέχεια έγιναν διάφορες αναλύσεις της δομής και των ιδιοτήτων των συνθέτων υλικών που προέκυψαν. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν έδειξαν πως τα σύνθετα υλικά MWCNT-G (0.75 κ. β.%) / VMQ παρουσίασαν σημαντική βελτίωση σε ιδιότητες όπως είναι η αντοχή εφελκυσμού, της τάξης του 110%, και το μέτρο ελαστικότητας, της τάξης του 137%, σε σχέση πάντα με τις αντίστοιχες ιδιότητες της καθαρής σιλικόνης VMQ. Οι Cavas et al. [45] μελέτησαν τη χρήση της PDMS ως επικαλυπτικό υλικό στη θαλάσσια βιομηχανία, καθώς η PDMS αποτελεί ένα υλικό φιλικό προς το περιβάλλον. Παρόλα αυτά οι χαμηλές μηχανικές ιδιότητες της δεν την καθιστούν κατάλληλη για θαλάσσια προστατευτικά και επικαλυπτικά υλικά. Για το λόγο αυτό οι Cavas et al. [45] κατασκεύασαν σύνθετα τα οποία έχουν ως μήτρα την PDMS και ως μέσα ενίσχυσης νανοσωλήνες άνθρακα και οξείδιο του γραφενίου. Πιο συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα μέσα: p-MWCNTs, COOH-MWCNTs και οξείδιο του γραφενίου (GO). Τα αποτελέσματα της μελέτης των Cavas et al. [45] έδειξαν πως οι υψηλότερες τιμές τάσης (0.59 ± 0.07 MPa) και επιμήκυνσης (116.67 ± 11.91) κατά τη δοκιμή σε εφελκυσμό παρατηρούνται στα σύνθετα που έχουν ως μέσο ενίσχυσης 0.50 κ.β. p-MWCNTs, ενώ οι τιμές αυτές μειώνονται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε p-MWCNTs. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως για υψηλές συγκεντρώσεις σε p-MWCNTs (1 κ.β.) σχηματίζονται συσσωματώματα μέσα στο σύνθετο. Τέλος, τα σύνθετα με COOH-MWCNTs/PDMS και GO/PDMS περιεκτικότητας 0.50 κ.β., εμφανίζουν υψηλότερες τιμές της μέγιστης τάσης και της επιμήκυνσης κατά τη δοκιμή σε εφελκυσμό, σε σχέση με την καθαρή PDMS, αλλά υποβαθμισμένες ιδιότητες σε σχέση με τα σύνθετα 0.50 κ.β. p-MWCNTs/PDMS. Επιπλέον μελέτες σε υβριδικά σύνθετα έδειξαν πως το μέτρο ελαστικότητας και το όριο αντοχής σε εφελκυσμό αυξήθηκαν κατά 115% και 303% αντίστοιχα, σε σύγκριση με τα σύνθετα EPDM-πλακίδια γραφενίου. Αυτές οι βελτιωμένες ιδιότητες των υβριδικών συνθέτων αποδόθηκαν κυρίως στη συνεργιστική δράση μεταξύ των GnP και των MWCNTs [42]. Οι μηχανικές ιδιότητες του συνθέτου μπορεί να εμφανίζουν διαφοροποιήσεις ανάλογα με τον τύπο της σιλικόνης που επιλέγεται. Οι σιλικόνες υψηλού ιξώδους συνήθως παρουσιάζουν αυξημένη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων όταν χρησιμοποιείται στο νανοςύνθετο σε σύγκριση με σιλικόνη χαμηλού ιξώδους. Έχει παρατηρηθεί πως τα συγκεκριμένα σύνθετα εμφανίζουν αυξημένο μέτρο ελαστικότητας, αντοχή στην θλίψη και στον εφελκυσμό και μεγαλύτερη ακαμψία γεγονός που αποδίδεται στη μεγαλύτερη συνάφεια στη διεπιφάνεια της μήτρας και του εγκλείσματος.

Θερμικές Ιδιότητες

Τα μέσα ενίσχυσης τα οποία επιλέχθηκαν στην εργασία αυτή, παρουσιάζουν υψηλή θερμική σταθερότητα και εξαιρετική θερμική αγωγιμότητα. Στόχος είναι με την ενσωμάτωσή τους στη μήτρα πολυσιλοξάνης, το σύνθετο υλικό να αποκτήσει βελτιωμένη θερμική αντίσταση σε σχέση με το μη-ενισχυμένο πολυμερές. Συγκεκριμένα γίνεται προσπάθεια να αυξηθεί θερμοκρασιακή περιοχή θερμικής αποδόμησης του πολυμερούς, όπως επίσης να αναβαθμιστεί η θερμική αγωγιμότητα και να μειωθεί η ευφλεκτότητά του. Η θερμική αγωγιμότητα της μήτρας των συνθέτων γραφενίου-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 τα υλικά ενίσχυσης που να επιτρέπει τη μεταφορά θερμότητας

όπως και στην περίπτωση της αγωγής του ηλεκτρισμού. Υφίσταται μία οριακή συγκέντρωση στην οποία σχηματίζεται το δίκτυο και η θερμική αγωγιμότητα αυξάνεται σημαντικά. Παρόμοιο κατώφλι παρατηρείται και στην περίπτωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. 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 [26]. Οι παράγοντες που ελέγχουν τη θερμική αγωγιμότητα του συνθέτου είναι η συγκέντρωση του μέσου ενίσχυσης, η κατανομή του στο σύνθετο, ο λόγος μήκους προς διάμετρο και η χημική συνάφεια σε σχέση με το πολυμερές. Επίσης ένας πιθανός προσανατολισμός των νανοεγκλεισμάτων στο σύνθετο μπορεί να επιφέρει βελτίωση στις θερμικές ιδιότητες. Οι Piscitelli et al. [46] ασχολήθηκαν με το σχεδιασμό και την ανάπτυξη υβριδικών σύνθετων πολυμερικών υλικών τα οποία είχαν ως μήτρα την πολυδιμεθυλοσιλοξάνη (PDMS) και μέσο ενίσχυσης πλακίδια γραφενίου (GNPs) και νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs). Στόχος της έρευνας αυτής ήταν η χρήση των υλικών αυτών σε αεροσκάφη τα οποία τροποποιούν το εξωτερικό σχήμα τους ώστε να προσαρμοστούν στις μεταβολές που συμβαίνουν στο εξωτερικό περιβάλλον κατά τη διάρκεια της πτήσης τους. Για να διασφαλιστεί η καλή διασπορά των αγωγίμων πληρωτικών υλικών στην μήτρα και να αποφευχθεί η χρήση διαλυτών, οι Piscitelli et al. [46] χρησιμοποίησαν ως μήτρα ελαστομερή με χαμηλά μοριακά βάρη. Αναφορικά με τις θερμικές ιδιότητες, παρατηρήθηκε πως η θερμική σταθερότητα του σύνθετου MWCNT-G (1 κ. β. %)/VMQ παρουσίασε αύξηση με μέγιστη τιμή τους 154 °C σε σχέση με την σιλικόνη. Επίσης, το σύνθετο MWCNT-G (1 κ. β. %)/VMQ παρουσίασε μέγιστη αύξηση της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης κατά 4 °C, της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης κατά 8 °C και της θερμοκρασίας τήξης κατά 5 °C σε σχέση με την VMQ. Τα πειράματα διόγκωσης επιβεβαίωσαν βέλτιστη συμπεριφορά για τα υβριδικά νανοςύνθετα ως προς την πυκνότητα του πλέγματος και την αντίστασή τους κατά την έκθεση σε διαλύτες. Οι βελτιωμένες αυτές ιδιότητες του σύνθετου υλικού αποδίδονται κατά κύριο λόγο στις συνεργιστικές ιδιότητες του γραφενίου και των νανοσωλήνων άνθρακα. Έρευνα των Zhao et al. [30] έδειξε πως η παρουσία νανοσωλήνων άνθρακα εμποδίζει αποτελεσματικά και μειώνει αισθητά τη συσσώρευση πλακιδίων γραφενίου ενώ παράλληλα διασπείρει ομοιόμορφα τα υβριδικά πληρωτικά υλικά στη μήτρα σιλικόνης (SR). Επιπλέον, παρατηρήθηκε πως η προσθήκη των υβριδίων CNTs-γραφενίου βελτιώνει σημαντικά τις θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού. Πιο συγκεκριμένα, υβριδικά σύνθετα SR με αναλογία 3% κ.β. σε CNTs-GE, έχουν ειδική αντίσταση όγκου $5 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ και η θερμική αγωγιμότητα αυξάνεται κατά 78% σε σύγκριση με το μη-ενισχυμένο ελαστομερές.

Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Στα σύνθετα GN-MWCNTs/PDMS τα οποία μελετήθηκαν στην εργασία αυτή, η μήτρα πολυδιμεθυλοσιλοξάνης είναι μονωτής και το ενισχυτικό μέσο αγωγίμο. Όπως και στην περίπτωση της θερμικής αγωγιμότητας έτσι και στην ηλεκτρική, υπάρχει μια οριακή συγκέντρωση εγκλεισματος στην οποία σχηματίζεται ένα αγωγίμο δίκτυο εντός της μήτρας από το γραφένιο και τους νανοσωλήνες άνθρακα με αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας του νανοςυνθέτου κατά αρκετές τάξεις μεγέθους. Όταν η συγκέντρωση των μέσων ενίσχυσης είναι κάτω από αυτό το όριο, οι ηλεκτρικές ιδιότητες του συνθέτου ελέγχονται κυρίως από το πολυμερές. Η αύξηση της παρουσίας των νανοεγκλεισμάτων συνεπάγεται συνήθως και αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του συνθέτου. Σε περίπτωση όμως που η συγκέντρωση του μέσου ενίσχυσης ξεπεράσει κατά πολύ το κατώφλι ηλεκτρικής αγωγιμότητας, η ηλεκτρική αγωγιμότητα παύει να αυξάνεται και σταθεροποιείται. Οι ηλεκτρικές ιδιότητες και κατά συνέπεια και το κατώφλι ηλεκτρικής αγωγιμότητας του νανοςυνθέτου, καθορίζονται από μία σειρά από διαφορετικούς συντελεστές. Τη δημιουργία του αγωγίμου δικτύου στο σύνθετο, ελέγχει κυρίως η διασπορά των εγκλεισμάτων. 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 υλικών ενίσχυσης με το πολυμερές. Είναι σημαντικό να επιτευχθεί μία καλή και ομοιογενής διασπορά του γραφενίου και των νανοσωλήνων άνθρακα στο σύνθετο, καθώς η παρουσία συσσωματωμάτων οδηγεί σε υποδεέστερες ηλεκτρικές ιδιότητες. Οι Lee et al. [47] μελέτησαν υβριδικούς αισθητήρες παραμόρφωσης οι οποίοι ήταν κατασκευασμένοι από σύνθετο υλικό αποτελούμενο από νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (MWCNT) σε συνδυασμό με πλακίδια γραφενίου (GNPs), ενσωματωμένα σε μήτρα PDMS. Στο σύνθετο υλικό που προέκυψε μελετήθηκαν ιδιότητες όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η θερμοκρασιακή ευαισθησία αλλά και ο παράγοντας Gauge. Από την έρευνα αυτή πρόκυψαν χρήσιμες πληροφορίες για τα σύνθετα υβριδικά υλικά. Αρχικά υπολογίστηκε πως για σύνθετα MWCNT-GNP/PDMS το κατώφλι ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναντάται σε περιεκτικότητα 5wt. %, σε αντίθεση με σύνθετα υλικά τα οποία περιέχουν μόνο GNP όπου το κατώφλι βρίσκεται σε περιεκτικότητα 12.5wt. %. Στη συνέχεια προσδιορίστηκε η ευαισθησία του συνθέτου στη μεταβολή της θερμοκρασίας μέσα από τον προσδιορισμό του συντελεστή θερμοκρασιακής αντίστασης (TCR). Ο προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε μετρώντας την αντίσταση του υλικού όταν αυτό διαρρέεται από σταθερό ρεύμα (10 μ A), για διαφορετικές θερμοκρασίες από 30° C έως 80° C (αύξηση κατά 10° C). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν συμφωνούσαν με την προϋπάρχουσα βιβλιογραφία και έδειξαν πως σύνθετα μόνο με MWCNT έχουν αρνητικό TCR ενώ σύνθετα αποκλειστικά με GNP είχαν θετικό TCR. Τέλος μετρήθηκε συντελεστής παραμόρφωσης (Gauge) των συνθέτων καθώς αποτελεί ένα αρκετά σημαντικό μέγεθος για πιεζοηλεκτρικούς (piezoresistive) αισθητήρες παραμόρφωσης. Ο συντελεστής Gauge στα σύνθετα υλικά που μελετήθηκαν από τους Lee et al. κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 2 έως 22 για υψηλές συγκεντρώσεις μέσων ενίσχυσης (10wt. % MWNT και 12.5wt. % GNP) και έως και 100 για χαμηλότερες συγκεντρώσεις (3.5wt. % MWNT και 1.5wt. % GNP μίγμα) [47]. Οι Yan και Jeong [35] κατασκεύασαν σύνθετα πολυμερικά υλικά με βάση την πολυδιμεθυλοσιλοξάνη ενισχυμένη με 1% κατά βάρος υβριδικά πληρωτικά υλικά MWCNTs και πλακίδια γραφενίου, σε διαφορετικές αναλογίες. Η τεχνική η οποία χρησιμοποιήθηκε ήταν η χύτευση διαλύματος (solution casting). Έτσι πραγματοποιήθηκε ομοιόμορφη διασπορά των πληρωτικών μέσων στην PDMS, δημιουργώντας με τον τρόπο αυτό ένα δίκτυο μεταφοράς ηλεκτρονίων μέσα στο σύνθετο υλικό και επιφέροντας αλλαγές στις ηλεκτρικές και στις θερμικές ιδιότητες της ελαστομερικής μήτρας. Συγκεκριμένα οι Yan και Gyu [35] παρατήρησαν πως με την αύξηση του ποσοστού των MWCNTs στα υβριδικά πληρωτικά υλικά, η ηλεκτρική αντίσταση του συνθέτου υλικού μειώνεται αισθητά. Επιπλέον, μελετήθηκαν και οι υψηλότερες θερμοκρασίες που μπορούν να φτάσουν τα σύνθετα υλικά για τις διάφορες αναλογίες CNTs και γραφενίου καθώς εφαρμόζεται ηλεκτρική ενέργεια. Μεταξύ των εξεταζόμενων υβριδικών συνθέτων, το σύνθετο με αναλογία PDMS/M/G_9/1 με την επιβολή ηλεκτρικού ρεύματος παρουσίασε τη χαμηλότερη ηλεκτρική αντίσταση και παράλληλα τις υψηλότερες θερμοκρασίες. Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκαν από τους Araby et al. [42] μελετήθηκαν η δομή και οι ιδιότητες σύνθετων υβριδικών υλικών 3 φάσεων που έχουν ως μήτρα το ελαστομερές EPDM και ως ενισχυτικό μέσο πλακίδια γραφενίου (GnPs) και νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος MWCNTs. Επίσης έγινε σύγκριση με τις αντίστοιχες ιδιότητες σύνθετων υλικών που αποτελούνται από 2 φάσεις (EPDM-πλακίδια γραφενίου). Οι MWCNTs δρουν συμπληρωματικά στα GnPs δημιουργώντας αγωγίμα δίκτυα στα οποία μεταφέρονται ηλεκτρόνια αλλά και τάσεις, ενώ τα πλακίδια του γραφενίου χρησιμεύουν ως θέσεις διασύνδεσης των νανοσωλήνων, σχηματίζοντας με τον τρόπο αυτό κάποια τοπικά αγωγίμα μονοπάτια. Τα αποτελέσματα της μελέτης των Araby et al. [42] έδειξαν πως το κατώφλι της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των υβριδικών σύνθετων μειώθηκε κατά 88% σε σχέση με εκείνο των συνθέτων που

αποτελούνται από 2 φάσεις. Τα νανοσύνθετα τα οποία παρασκευάστηκαν παρουσιάζουν υψηλά επίπεδα παραμόρφωσης (90%), υψηλή αγωγιμότητα (0.85-0.9 S/m), πιεζοηλεκτρική συμπεριφορά με $GF=0.75$ (παράγοντας gauge $GF = \frac{\Delta R/R}{\epsilon}$) αλλά και ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ της μήτρας και των πληρωτικών υλικών. Τέλος η έρευνα των Piscitelli et al. [46] έδειξε πως η προσθήκη πλακιδίων γραφενίου μαζί με νανοσωλήνες άνθρακα είχε συνεργιστική δράση στην αγωγιμότητα του νέου σύνθετου υλικού, μειώνοντας αισθητά το κατώφλι της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

2.4.4 Εφαρμογές υβριδικών σύνθετων γραφενίου-νανοσωλήνων άνθρακα /πολυδιμεθυλοσιλοξάνης

Πρόσφατα, υβριδικά υλικά GN/MWCNTs έχουν προταθεί για την κατασκευή συνθέτων υλικών με πιθανές εφαρμογές, στην κατασκευή υπερπυκνωτών, μπαταριών και βιοαισθητήρων [48]. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό αυτών των υβριδικών σύνθετων υλικών είναι η ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ του γραφενίου και των νανοσωλήνων που παρεμποδίζει τη δημιουργία συσσωματωμάτων στο υλικό και προάγει την ομογενή διασπορά τους. Παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες από τις πιο συνηθισμένες εφαρμογές των υβριδικών συνθέτων.

Ηλεκτρονικές Εφαρμογές

Σύνθετα υλικά τα οποία έχουν ως μήτρα πολυμερικό υλικό και ενισχύονται με νανοεγκλείσματα τα οποία έχουν ως βάση των άνθρακα, βρίσκουν εφαρμογή στην κατασκευή ηλεκτρονικών εξαρτημάτων. Στη σύγχρονη εποχή ηλεκτρονικά εξαρτήματα χρησιμοποιούνται σε τομείς όπως η αυτοκινητοβιομηχανία [49], η ρομποτική [50], σε κυψέλες φωτοβολταϊκών συστημάτων [51] αλλά και σε εφαρμογές που απαιτούνται υψηλές ταχύτητες [52, 53]. Εξαιτίας των πολύ υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται σε τέτοιου είδους εφαρμογές, χρησιμοποιούνται μέθοδοι ψύξης ώστε να διασφαλιστεί η ομαλή λειτουργία. Για να μπορέσει να απαχθεί αποτελεσματικά η θερμότητα που παράγεται είναι απαραίτητη η δημιουργία σύνθετων υλικών χαμηλής θερμικής αντίστασης και υψηλής θερμοχωρητικότητας. Οι Yang et al. [29] σε έρευνες που πραγματοποίησαν δημιούργησαν υβριδικά σύνθετα υλικά με υψηλή τιμή θερμικής αγωγιμότητας και αποτελεσματική λειτουργία ακόμα και σε θερμοκρασίες της τάξης των 200 °C. Επίσης υβριδικά σύνθετα υλικά GN-MWCNTs/PDMS που κατασκευάστηκαν από τους Yan et al. [35] παρέμειναν θερμικά σταθερά για θερμοκρασίες έως και 250 °C. Τέτοιου είδους υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν εύκαμπτα ηλεκτρικά θερμαντικά στοιχεία σε εφαρμογές όπως η απόψυξη παραθύρων, ιατρικά όργανα και λειτουργικά υφάσματα. Οι εξαιρετικές φυσικές και χημικές ιδιότητές τους, συμπεριλαμβανομένου και της ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας τους, καθιστούν τα υβριδικά σύνθετα υλικά ιδανικά ως εξαρτήματα σε εφαρμογές όπως υπερπυκνωτές [54, 55], μπαταρίες ιόντων λιθίου [56, 57], εκπομπές πεδίου [58], οργανικά LED [59] και σε συσκευές θέρμανσης [60, 61]. Μία άλλη ομάδα ερευνητών, οι Oh et al. [32], μελέτησε τα υβριδικά σύνθετα σιλικόνης ενισχυμένης με CNTs και θερμικά ανηγμένο γραφένιο (TRG) για πιθανές εφαρμογές σε εύκαμπτα και ελαστικά ηλεκτρονικά. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της έρευνάς τους, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των CNT και TRG στη μήτρα σιλικόνης έχουν συνεργιστική δράση στην αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και μείωση του κατωφλίου ηλεκτρικής διήθησης.

Ιατρικές Εφαρμογές

Τα τελευταία χρόνια αρκετές έρευνες που έχουν διεξαχθεί εστιάζουν στην ανάπτυξη βιοϋλικών τα οποία βρίσκουν εφαρμογή σε διάφορα πεδία όπως η παρακολούθηση της υγείας, η κλινική χειρουργική, η μηχανική των ιστών και η μεταφορά φαρμάκων [62-64]. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα βιοϋλικά έχουν ως βάση πολυμερή υλικά εξαιτίας της οργανικής και ευέλικτης φύσης τους. Για την καλύτερη βελτίωση των ιδιοτήτων (μηχανικών, ηλεκτρικών, οπτικών, μαγνητικών και βιολογικών) σε αρκετές

περιπτώσεις χρησιμοποιούνται περισσότερο από ένα υλικά πλήρωσης, δημιουργώντας υβριδικά σύνθετα υλικά. Τα ελαστικά και αγώγιμα πολυμερικά σύνθετα υλικά παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για χρήση στη βιοηλεκτρονική, ειδικά για την κατασκευή βιοαισθητήρων και βιοεμφυτευμάτων [65]. Την τελευταία δεκαετία, τα ελαστομερή σύνθετα υλικά με βάση το γραφένιο και τους CNT έχουν προσελκύσει την προσοχή των ερευνητών και έχουν θεωρηθεί ως υλικά κατάλληλα για βιοϊατρικές εφαρμογές [66]. Ένα χαρακτηριστικό που καθιστά μοναδικά αυτά τα ενισχυτικά μέσα είναι η ισχυρή μοριακή αλληλεπίδραση που έχουν μεταξύ τους όσο και με την πολυμερική μήτρα, κάτι που συνεισφέρει περαιτέρω στη βελτίωση των μακροσκοπικών ιδιοτήτων του σύνθετου. Σε σύγκριση μάλιστα με τα διασπαστικά σύνθετα, τα υβριδικά σύνθετα από γραφένιο και νανοσωλήνες, εμφανίζουν αυξημένη ευκαμψία, αντοχή σε εφελκυσμό, ειδική χωρητικότητα, αναλογία σήματος προς θόρυβο (SNR), ηλεκτρική αγωγιμότητα, θερμική σταθερότητα κ.λπ. [67, 68]. Σε πειραματικές μελέτες που διεξήγαγαν οι Barshutina et al. [43] έγινε προσπάθεια να δημιουργηθούν σύνθετα ενισχυμένα με γραφένιο και νανοσωλήνες άνθρακα με μήτρα σιλικόνης τα οποία θα είχαν εφαρμογές σε διάφορα πεδία σαν βιοαισθητήρες ή σαν ένδυτες ηλεκτρονικές συσκευές. Η τεχνική που χρησιμοποιήσαν ήταν η ανάμιξη με υδατικό διαλύτη και στην συνέχεια η χρήση τριών κυλινδρόμυλων. Η προτεινόμενη τεχνική δεν περιλαμβάνει χρήση οποιωνδήποτε τοξικών διαλυτών κάτι πολύ σημαντικό καθώς τα σύνθετα προορίζονται για χρήση στη ιατρική. Σύμφωνα με τους Barshutina et al. [43], η τεχνική αυτή προσφέρει αρκετά σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως χαμηλό κόστος, ανώτερη ομοιομορφία προϊόντος, βελτιωμένες ταχύτητες και δυνατότητα σταθερής παρακολούθησης κατά τη διαδικασία παραγωγής.

Αισθητήρες

Οι αισθητήρες παραμόρφωσης αποτελούν ένα ιδιαίτερα ενδιαφέρον πεδίο έρευνας, ειδικά τα τελευταία χρόνια. Η χρησιμότητα τους έγκειται στη δυνατότητα που έχουν να μετατρέπουν την μηχανική παραμόρφωση σε ηλεκτρικό σήμα [69]. 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. Παρόλη την εξαιρετική δυναμική που παρουσιάζουν, η υλοποίηση της κατασκευής των αισθητήρων αυτών αποτελεί πρόκληση. Η αδυναμία των συμβατικών αγώγιμων 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 αγώγιμα υλικά. Τα πολυμερή όπως η πολυσιλοξάνη, λόγω της μεγάλης τους ελαστικότητας, καλύπτουν πολύ μεγαλύτερο φάσμα παραμορφώσεων ενώ νανοϊλικά όπως το γραφένιο και οι νανοσωλήνες άνθρακα προσδίδουν τις απαραίτητες ηλεκτρικές ιδιότητες και παράλληλα έχουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες. Οι Kumar et al. [39] σε έρευνες που πραγματοποίησαν κατασκεύασαν έναν εύκαμπτο αισθητήρα παραμόρφωσης και έναν ενεργοποιητή από πολυμερική μήτρα ενισχυμένη με υβριδικά CNTs-GN. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως τα υλικά που παρασκευάστηκαν είχαν βελτιωμένες μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και από άλλες μελέτες για την κατασκευή υβριδικών αισθητήρων παραμόρφωσης [47]. Επίσης οι Piscitelli et al. [46] σχεδίασαν και ανέπτυξαν υβριδικά υλικά με μήτρα την PDMS και ενισχυτικά υλικά το γραφένιο και τους νανοσωλήνες άνθρακα τα οποία εφαρμόζονται για την κατασκευή ευαίσθητων αισθητήρων, με υψηλή ελαστικότητα και ανθεκτικότητα σε δυσμενές περιβάλλον, οι οποίοι προορίζονται να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές της αεροναυπηγικής.

3 Πειραματική Διαδικασία

3.1 Πρώτες ύλες

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 μοριακού βάρους:

Πίνακας 3.1: Ιδιότητες της πολυ(διμεθυλοσιλοξάνης) συμπύκνωσης.

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

Μέσο διασταύρωσης: τετραπροπόξυσιλάνιο (TPOS)

Ως μέσο διασταύρωσης (crosslinker) χρησιμοποιήθηκε το τετραπροπόξυ-σιλάνιο (TPOS). Η δομή του και οι ιδιότητες του παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2: Ιδιότητες του μέσου διασταύρωσης, TPOS.

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

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 3.3: Ιδιότητες του διβουτυλικού άλατος κασσιτέρου.

Dibutyl tin dilaurate	
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

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 ακόλουθες:

Πίνακας 3.4: Ιδιότητες του τετραϋδροφουρανίου.

THF	
Μοριακός τύπος	C ₄ H ₈ 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

Νανοφυλλίδια γραφενίου (Graphene nanoplatelets)

Το γραφένιο χρησιμοποιήθηκε ως ενισχυτικό μέσο στα σύνθετα πολυδιμεθυλοσιλοξάνης. Το συγκεκριμένο γραφένιο προήλθε από την εταιρεία GrapheneTech. Οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά του παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.5.

Πίνακας 3.5: Ιδιότητες των γραφενίου.

MWCNTs	
Εμφάνιση	Μαύρη σκόνη
Πυκνότητα	0.47 g/mol
Καθαρότητα άνθρακα	97%
Ειδική επιφάνεια	520±10m ² /g
Πλευρικό μήκος	40-200nm
Αριθμός στρωμάτων	4-7
Ογκομετρική αγωγιμότητα	10 ⁻⁴ Ω.cm

Πολυφλοιϊκοί 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 3.6: Ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα

MWCNTs	
Μέση διάμετρος	9.5 nm
Μέσο μήκος	1.5 μm
Καθαρότητα άνθρακα	90%
Μεταβατικά μεταλλικά οξείδια	<1%
Άμορφος άνθρακας	-
Επιφάνεια	250-300 m ² /g
Ογκομετρική αγωγιμότητα	10 ⁻⁴ Ω.cm

3.2 Παρασκευή δοκιμίων

Για την παρασκευή των υβριδικών νανοσυνθέτων GN-MWCNTs/PDMS επιλέχθηκε η τεχνική διαλύματος, για να αντιμετωπιστεί η τάση των νανοεγκλεισμάτων 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 γραφενίου και εν συνεχεία 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 αρχικά του γραφενίου. Στο μίγμα γίνεται εφαρμογή 10 κύκλων υπερήχων για 70 sec ανά κύκλο και ενδιάμεση παύση 5 min. Στη συνέχεια προστίθενται στο μίγμα η προζυγισμένη ποσότητα νανοσωλήνων άνθρακα. Έπειτα εφαρμόζονται ξανά στο μίγμα 10 κύκλοι 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 υπερήχοι, 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 3.1: Διάταξη συσκευής υπερήχων ((Vibra Cell VCX 400)

3.3 Εξοπλισμός και μέθοδοι χαρακτηρισμού

3.3.1 Περίθλαση Ακτίνων X

Αρχή της μεθόδου

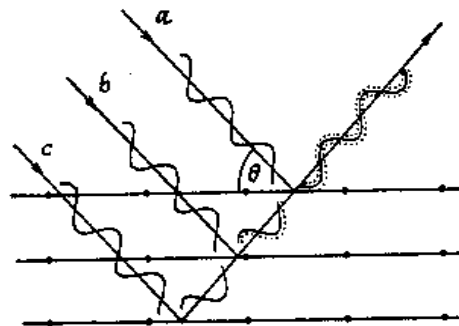
Στην οπτική περιοχή, για την μελέτη του φάσματος αλλά και της κατανομής της ενέργειας στα διάφορα μήκη κύματος χρησιμοποιούνται κυρίως οι εξής δύο μέθοδοι:

1. Διάθλαση από πρίσματα και
2. Περίθλαση από κατάλληλο φράγμα.

Πρακτικά όμως και οι δύο μέθοδοι που αναφέρθηκαν παρουσιάζουν δυσκολίες και για αυτό τον λόγο η κυριότερη μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται για την έρευνα του φάσματος βασίζεται στην περίθλαση των ακτίνων X από τους κρυστάλλους του υλικού, οι οποίοι ενεργούν ως φυσικά τρισδιάστατα φράγματα. Η χρησιμοποίηση αυτή των κρυστάλλων έρχεται ως άμεση συνέπεια της θεώρησης του φαινομένου της περίθλασης από τον Bragg σαν ισοδύναμο με ανάκλαση της προσπίπτουσας δέσμης από τα διάφορα δικτυωτά επίπεδα του κρυστάλλου.

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

Ο William L. Bragg έδειξε ότι οι ακτίνες X συμπεριφέρονται σαν δημιουργοί της απεικόνισης της κρυσταλλικής δομής, όταν αυτές περιθλώνται σε έναν κρύσταλλο. Η διασπορά από ένα μέσο συνεχές σε δύο διαστάσεις, όπως ένα επίπεδο ατόμων σε μια δομή κρυστάλλου, καλείται ανάκλαση. Εντούτοις, οι όροι περίθλαση και ανάκλαση μπορούν να χρησιμοποιηθούν αδιακρίτως και οι δύο. Έτσι, αν ακτίνες X πέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με γωνία πρόσπτωσης θ , οι ακτίνες θα διαπεράσουν τα στρώματα των ατόμων και θα δώσουν την απεικόνιση τους. Αυτό φαίνεται στην Εικόνα 3.2:



Εικόνα 3.2: Ανάκλαση ακτίνων X από παράλληλα επίπεδα.

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

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad \text{Εξ. 3.1}$$

όπου:

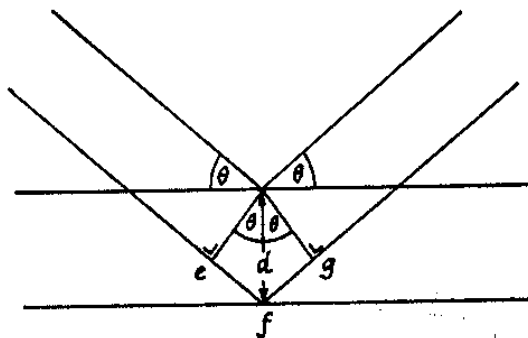
n: ακέραιος αριθμός,

λ : το μήκος κύματος των ακτίνων X,

d: η απόσταση μεταξύ των επιπέδων των ατόμων και

θ : η συμπληρωματική της γωνίας πρόσπτωσης.

Αυτό γίνεται εμφανές από την Εικόνα 3.3.



Εικόνα 3.3: Ανάκλαση ακτίνων X

Οι παράμετροι λοιπόν που είναι γνωστές είναι το μήκος κύματος λ της ακτινοβολίας και η γωνία θ . Ζητούμενο είναι τα διαφορετικά d . Έτσι τυπικά μπορεί κανείς να μεταβάλλει είτε το μήκος κύματος της ακτινοβολίας με σταθερή γωνία είτε τη γωνία με σταθερό μήκος κύματος μέχρι να πάρει σύμφωνη σκέδαση. Έτσι είτε:

- παραμένει σταθερό το θ και μεταβάλλεται το λ (Μέθοδος Laue)

- παραμένει σταθερό το λ και μεταβάλλεται η γωνία θ (Μέθοδοι κόνεως και περιστροφής).

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

Πειραματική διαδικασία

Μετά την προσθήκη του συστήματος βουλκανισμού στο σύνθετο GN-CNTs/PDMS, μέρος του ρευστού αποχύθηκε σε κυκλικά καλούπια έτσι ώστε να παρασκευαστούν κατάλληλα δοκίμια πάχους περίπου 1mm. Αφού ολοκληρώθηκε ο βουλκανισμός των δοκιμίων, τα δοκίμια τεμαχίστηκαν ώστε να έρθουν στις κατάλληλες για το δειγματοφορέα διαστάσεις. Έπειτα, τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στη διάταξη XRD, σε θερμοκρασία δωματίου. Τα πειράματα διεξήχθησαν με περιθλασίμετρο (40 kV, 30 mA), με ακτινοβολία Cu (μήκος κύματος $\lambda=0.154$ nm), ρυθμού 0.02ο/s σε εύρος 5-35ο. Η περίθλαση ακτίνων X εφαρμόστηκε σε όλα τα συστήματα πολυδιμεθυλοσιλοξάνης συμπύκνωσης.



Εικόνα 3.4: 5000 Διαθλασίμετρο D8 Advance της Bruker.

3.3.2 Φασματοσκοπία Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier

Αρχή της μεθόδου

Η μέθοδος της φασματοφωτομετρίας υπερύθρου βασίζεται στην απορρόφηση υπερύθρης ακτινοβολίας από τα μόρια μιας ένωσης, τα οποία διεγείρονται σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής. Ενεργά υπερύθρες ονομάζονται 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 δόνησης μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο σε συγκεκριμένες συχνότητες. Η απορρόφηση συμβαίνει όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει την ίδια συχνότητα με τη συχνότητα του διπλού. Το φάσμα απορρόφησης υπερύθρου αποτελεί γενικά μία θεμελιώδη ιδιότητα των μορίων και χρησιμεύει στην ποιοτική ανάλυση της δομής των ενώσεων, χρησιμοποιείται δηλαδή για την εξακρίβωση της φύσης των ατόμων που βρίσκονται στο χώρο καθώς επίσης και της διάταξή τους. Όλα τα μόρια τα οποία απαρτίζουν τις ενώσεις έχουν μία συγκεκριμένη ποσότητα ενέργειας η οποία είναι κατανομημένη σε όλη τους τη δομή και προκαλεί στους δεσμούς δονήσεις (επιμηκύνσεις) και κάμψεις. Λόγω της ενέργειας αυτής τα άτομα πάλλονται και περιστρέφονται, ενώ παράλληλα μπορούν να παρατηρηθούν και άλλες μοριακές δονήσεις. Η ποσότητα της ενέργειας που περικλείεται σε ένα μόριο είναι κβαντισμένη, αυτό πρακτικά σημαίνει πως ένα μόριο έχει τη δυνατότητα να επιμηκύνεται, να κάμπτεται ή να πάλλεται, σε ορισμένες συχνότητες που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα ενεργειακά επίπεδα. Οι αριθμοί που περιγράφουν τα μήκη των δεσμών αποτελούν μέσους όρους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι δεσμοί δονούνται και κάμπτονται διαρκώς με αποτέλεσμα το μήκος τους να αυξομειώνεται. Κατά την απορρόφηση ακτινοβολίας IR από ένα μόριο η μοριακή δόνηση που έχει συχνότητα ίση με εκείνη της ακτινοβολίας αυξάνει το πλάτος της. Αναλύοντας τις συχνότητες που απορροφούνται από ένα μόριο, είναι δυνατόν να βρεθούν οι κινήσεις του μορίου χρησιμοποιώντας το φάσμα IR. Αυτό είναι εφικτό καθώς οι συχνότητες που απορροφούνται αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες μοριακές κινήσεις. Κατά συνέπεια, με την ερμηνεία αυτών των κινήσεων μπορεί να βρεθεί το είδος των δεσμών που υπάρχουν στο μόριο. Σε ένα φάσμα απορρόφησης ο οριζόντιος άξονας αντιστοιχεί συνήθως στο μήκος κύματος και ο κατακόρυφος στην ένταση της απορρόφησης της 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. Κατά συνέπεια αν δύο ενώσεις έχουν πανομοιότυπα φάσματα IR, τότε πιθανότατα είναι όμοιες.

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 όπως είναι για παράδειγμα τα πολυμερή υλικά και τα ελαστικά. Για την μέθοδο αυτή απαραίτητη είναι η ενός εξαρτήματος που ονομάζεται ATR. Η υπερύθρη ακτινοβολία μέσω του κατόπτρου M1 ανακλάται εσωτερικά στον κρύσταλλο από ZnSe υπό γωνία 45°. Η ακτινοβολία στον κρύσταλλο παράγει πρόσκαιρο κύμα και από τις δύο πλευρές του κρυστάλλου. Έτσι με αυτό τον τρόπο είναι δυνατή η λήψη φασμάτων ουσιών σε υδατικά διαλύματα μειώνοντας έντονα την απορρόφηση του διαλύτη. Το δείγμα το οποίο τοποθετείται στην επιφάνεια του κρυστάλλου απορροφά ακτινοβολία. Η ακτινοβολία που παραμένει ανιχνεύεται απευθείας από τον ανιχνευτή μέσω του κατόπτρου M2. Μία τυπική διάταξη ενός φασματομέτρου που χρησιμοποιείται για την μέθοδο φαίνεται στην Εικόνα 3.5. Η φασματοσκοπία εξασθενημένης ανάκλασης είναι μέθοδος εξέτασης της επιφάνειας του δείγματος κάτι που σημαίνει πως 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.

Πειραματική διαδικασία

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη νανοσυνθέτων GN-MWCNTs/PDMS με συγκεντρώσεις 1 phr και αναλογίες 100-0, 50-50, 30-70, 10-90, 0-100(GN-MWCNTs) είναι η Bruker Alpha II. Η φασματομετρία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier πραγματοποιήθηκε για να επιτευχθεί η ταυτοποίηση των χαρακτηριστικών κορυφών 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 cm^{-1} . Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Εικόνα 3.5: Φασματόμετρο Bruker Alpha II.

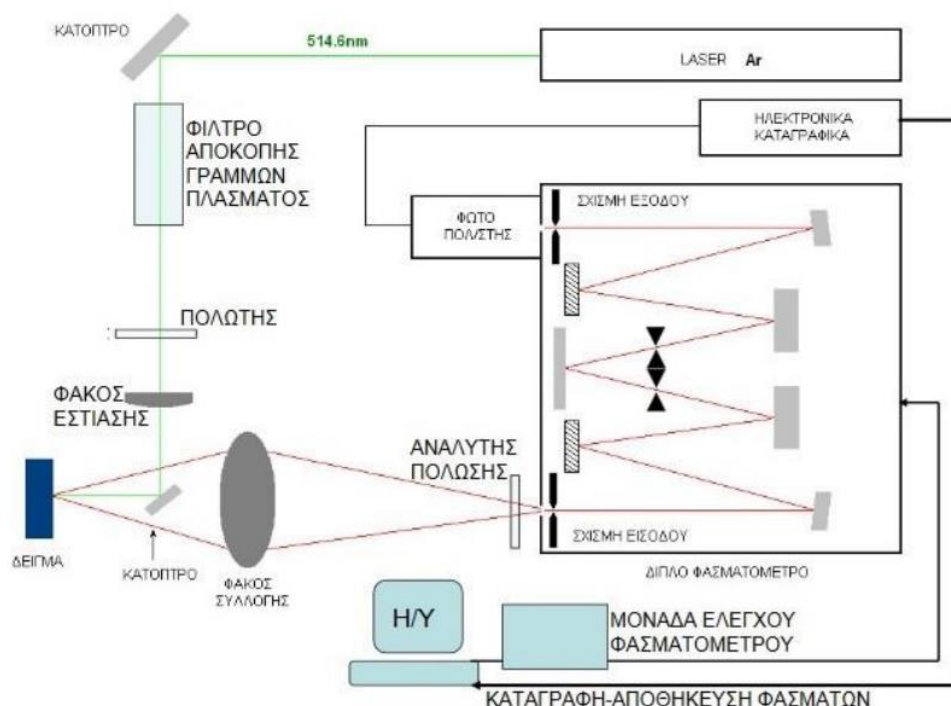
3.3.3 Φασματοσκοπία Raman

Αρχή της μεθόδου

Όταν ένα υλικό σύστημα (αέριο, υγρό, στερεό, άμορφο ή κρυσταλλικό) ακτινοβολείται με μονοχρωματική ακτινοβολία (συνήθως, από την περιοχή του ορατού φάσματος) τότε μπορεί να παρατηρηθεί το φαινόμενο Raman. Τότε η διάχυτη ακτινοβολία που σκεδάζεται (σε διευθύνσεις που είναι γενικά διαφορετικές από τη διεύθυνση πρόσπτωσης, διέλευσης ή ανάκλασης, αλλά όχι απαραίτητα) περιέχει νέες φασματικές περιοχές, δηλαδή συχνότητες διαφορετικές από εκείνη της προσπίπτουσας-διεγείρουσας ακτινοβολίας. Η φασματοσκοπία Raman που ουσιαστικά βασίζεται σε αυτό το φαινόμενο είναι μια μέθοδος μη ελαστικής σκέδασης φωτός που ερευνά την ανελαστική σκέδαση του ορατού φωτός. Οι πλευρικές ζώνες σκέδασης των φασμάτων Raman ερμηνεύονται σαν αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της εισερχόμενης μονοχρωματικής ακτινοβολίας με τις διεγέρσεις του υλικού συστήματος. Σε ένα πείραμα Raman μία από τις βασικότερες και πιο σημαντικές παραμέτρους αποτελεί ο συνδυασμός των πολώσεων διεγείρουσας και σκεδαζόμενης ακτινοβολίας. Δύο πολωτές οι οποίοι λειτουργούν ως Πολωτής και Αναλυτής αντίστοιχα ελέγχουν την πόλωση των δύο δεσμών (διεγείρουσα, σκεδαζόμενη). Οι ιδιότητες της πόλωσης αντιμετωπίζονται με διαφορετικό τρόπο κάθε φορά ανάλογα με την κατάσταση στην οποία βρίσκεται το υλικό σύστημα που μελετάται με φασματοσκοπία Raman. Σε αέρια καθώς και σε υγρά δείγματα, τα μοριακά συγκροτήματα που

Πειραματική Διαδικασία

μελετώνται μεταβάλλον χρονικά τον προσανατολισμό τους με τρόπο τυχαίο, ως προς τους σταθερούς προσανατολισμούς πρόσπτωσης-σκέδασης και τις αντίστοιχες πολώσεις. Ο παραπάνω ισχυρισμός μπορεί να θεωρηθεί πως ισχύει και για τα άμορφα στερεά συστήματα, όπου η τυχαioτητα εφαρμόζεται 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. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται μία τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman.



Εικόνα 3.6: Τυπική διάταξη φασματοσκοπίας Raman.

Πειραματική διαδικασία

Για το χαρακτηρισμό με φασματοσκοπία Raman των συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS χρησιμοποιήθηκε η συσκευή της εταιρείας Renishaw και συγκεκριμένα το μοντέλο inVia (Εικόνα 3.7). Στα δείγματα εφαρμόστηκε ανάλυση σε εύρος φάσματος από 1200 έως 1700 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 Ar^+ ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$, 2.41 eV) και λέιζερ εγγύς υπέρυθρης ακτινοβολίας NIR ($\lambda = 785 \text{ nm}$, 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.



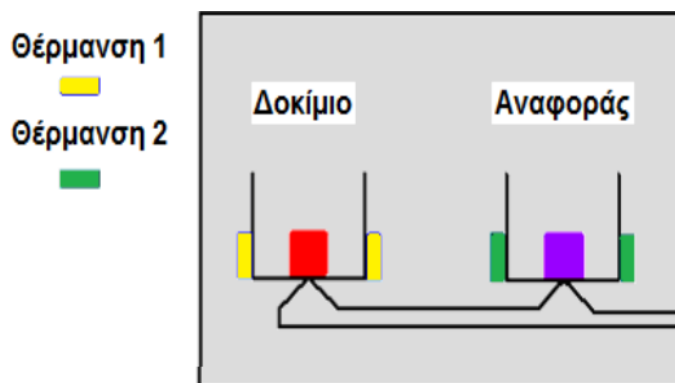
Εικόνα 3.7: Φασματόμετρο Raman.

3.3.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Αρχή της μεθόδου

Η μέθοδος της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των μειγμάτων που παρασκευάστηκαν, με στόχο την παρατήρηση και τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων τους. Κατά την ανάλυση με την μέθοδο DSC χρησιμοποιούνται δύο δείγματα, το πρώτο είναι το υπό εξέταση δείγμα και το δεύτερο είναι το δείγμα αναφοράς. Τα δύο αυτά δείγματα τοποθετούνται σε ελεγχόμενες συνθήκες και καταγράφονται συνεχώς η θερμοκρασία, ο χρόνος της ανάλυσης και η θερμότητα που εκλύεται ή απορροφάται από αυτά. Κάθε μείωση ή αύξηση της ενέργειας που παρατηρείται στο δείγμα αντιστοιχεί στην εμφάνιση φυσικών ή χημικών φαινομένων.

Η διάταξη DSC ουσιαστικά σαρώνει μία θερμοκρασιακή περιοχή και μελετά πως συμπεριφέρεται το δείγμα του πολυμερούς καθώς αυτό θερμαίνεται. Σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς τοποθετούνται δύο σφραγισμένα καψίδια αλουμινίου, από τα οποία το ένα περιέχει το δείγμα μας και το άλλο, το καψίδιο αναφοράς, είναι κενό (Εικόνα 3.8). Η ροή αζώτου εξασφαλίζει μία αδρανή ατμόσφαιρα στο περιβάλλον όπου βρίσκονται οι υποδοχείς ενώ παράλληλα ένας ελεγκτής αρχίζει να θερμαίνει τους υποδοχείς με προκαθορισμένο σταθερό ρυθμό θέρμανσης ίσο με 10 βαθμούς ανά λεπτό. Η θερμοκρασία στους δύο υποδοχείς μετριέται με μεγάλη ακρίβεια με την βοήθεια υπερευαίσθητων θερμοζυγών. Στην πραγματικότητα η λειτουργία του ελεγκτή είναι πολύ σημαντική, καθώς είναι υπεύθυνος για την εξασφάλιση του ίδιου ρυθμού θέρμανσης των δύο χωριστών καψιδίων με τους δύο χωριστούς θερμαινόμενους υποδοχείς. Λόγω του διαφορετικού περιεχομένου τους τα δύο καψίδια είναι διαφορετικά και επομένως το καψίδιο με το δείγμα απαιτεί περισσότερη θερμότητα για να κρατήσει το ρυθμό αύξησης της θερμοκρασίας του ίσο με τον αντίστοιχο ρυθμό στο καψίδιο αναφοράς.

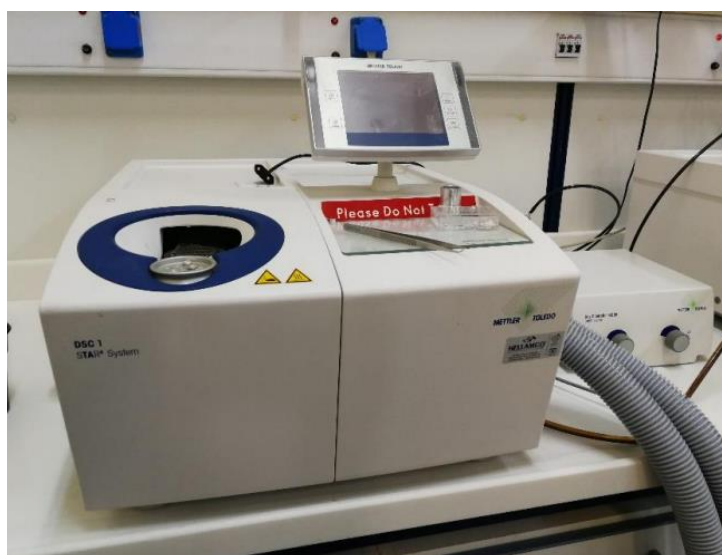


Εικόνα 3.8: Το δείγμα αναφοράς και το υπό εξέταση δοκίμιο θερμαίνονται σε δύο διαφορετικά θερμαντικά στοιχεία.

Σε ένα πείραμα DSC ουσιαστικά μετράται με ακρίβεια το ποσό της επιπλέον θερμότητας q/t το οποίο απαιτεί υποδοχέας που περιέχει το πολυμερές σε σχέση με τον υποδοχέα αναφοράς. Το αποτέλεσμα που προκύπτει από μία διάταξη DSC είναι ένα διάγραμμα ροής της θερμότητας q/t ως προς την θερμοκρασία. Στη συνέχεια αφού πρώτα οριστεί η εξεταζόμενη περιοχή υπολογίζεται αυτόματα το ποσό θερμότητας που απορροφάται από το δείγμα. Η περιοχή αυτή βρίσκεται μεταξύ των θερμοκρασιών, στις οποίες η καμπύλη παρουσιάζει απότομη μεταβολή της ροής θερμότητας.

Πειραματική διαδικασία

Κατά την διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας ζυγίστηκαν 8-10mg από τα δείγματα τα οποία παρασκευάστηκαν και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε ειδικά καψίδια αλουμινίου. Έπειτα τα καψίδια τοποθετήθηκαν στο φούρνο του οργάνου, ενώ το κενό καψίδιο τοποθετήθηκε στη 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 3.9: Πειραματική διάταξη DSC.

3.3.5 Θερμοβαρουμετρική Ανάλυση (TGA)

Αρχή της μεθόδου

Η Θερμοβαρουμετρική Ανάλυση (TGA thermogravimetric analysis) πρόκειται για μία μέθοδο ανάλυσης η οποία χρησιμοποιείται για την παρακολούθηση της θερμικής αποδόμησης κατά την θέρμανση των εξεταζόμενων δοκιμίων βασιζόμενη στη μεταβολή του βάρους τους. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται στην επιστήμη των πολυμερών κυρίως σε μελέτες που αφορούν τη θερμική γήρανση των πολυμερών καθώς επίσης και σε μελέτες τροποποίησης και σταθεροποίησης των πολυμερών με σκοπό την ταυτοποίηση τους και τον προσδιορισμό των προσμίξεων τους. Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης με την Θερμοβαρουμετρική Μέθοδο το δείγμα παραμένει σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (οξειδωτική, αναγωγική ή αδρανή) με τη βοήθεια ενός φέροντος αερίου, το οποίο απομακρύνει συνεχώς τα παραγόμενα προϊόντα. Στη Θερμοβαρουμετρική Μέθοδο Ανάλυσης καταγράφεται συνεχώς η μάζα ενός δείγματος σε σχέση με την θερμοκρασιακή μεταβολή της. Το αποτέλεσμα το οποίο προκύπτει από την TGA μπορεί να απεικονιστεί σε ένα διάγραμμα βάρους-θερμοκρασίας και ουσιαστικά παρουσιάζει είτε την μάζα του μίγματος σε συνάρτηση με την θερμοκρασία είτε την επί της % απώλεια της μάζας του δείγματος σε συνάρτηση με την θερμοκρασία. Η καμπύλη αυτή ονομάζεται TGA-θερμογράφημα ή καμπύλη θερμικής διάσπασης [70].

Πειραματική διαδικασία

Για την ανάλυση με τη μέθοδο TGA ζυγίσθηκαν 10-20 mg του εκάστοτε ναοσυνθέτου και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε ειδικά κεραμικά καψίδια. Όλες οι πειραματικές μετρήσεις έλαβαν χώρα στη θερμοκρασιακή περιοχή 25-700 °C, με σταθερό ρυθμό αύξησης 10 °C/min με παράλληλη διαβίβαση αζώτου στα δείγματα. Το όργανο το οποίο χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρίας Mettler – Toledo (μοντέλο TGA – DTA). Σε κάθε ναοσύνθετο πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε τουλάχιστον δύο δείγματα.



Εικόνα 3.10: Όργανο TGA.

3.3.6 Δοκιμή Εφελκυσμού

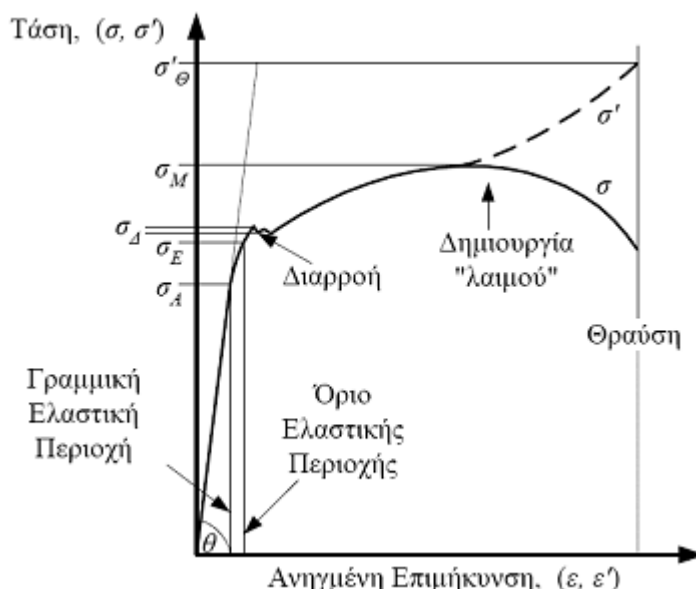
Αρχή της μεθόδου

Η δοκιμή εφελκυσμού αποτελεί μία από τις βασικότερες και πιο συνηθισμένες μηχανικές μεθόδους για το χαρακτηρισμό των υλικών. Η μέθοδος αυτή παρέχει κρίσιμες πληροφορίες οι οποίες είναι εξαιρετικά σημαντικές για την μηχανική συμπεριφορά των υλικών. Κατά τη διάρκεια της δοκιμής εφελκυσμού το εξεταζόμενο δοκίμιο παραμορφώνεται κατά κανόνα μέχρι να επέλθει θραύση, αυξάνοντας σταδιακά το εφελκυστικό φορτίο που εφαρμόζεται μονοαξονικά κατά μήκος του μεγάλου άξονα του δοκιμίου. Οι διατάξεις δοκιμής εφελκυσμού σχεδιάζονται, με σκοπό να επιμηκύνουν τα δοκίμια με σταθερό

ρυθμό, ενώ παράλληλα μετρούν συνεχώς και ταυτόχρονα το ακαριαία εφαρμοζόμενο φορτίο, αλλά και την επιμήκυνση που εμφανίζεται στο δοκίμιο. Μία τυπική δοκιμή τάσης-παραμόρφωσης διαρκεί συνήθως για αρκετά λεπτά της ώρας, ενώ είναι καταστρεπτική καθώς το δοκίμιο υπόκειται σε μόνιμες παραμορφώσεις ή επέρχεται η θραύση του. Τα δεδομένα που προκύπτουν από μία δοκιμή εφελκυσμού καταγράφονται σε ένα διάγραμμα του φορτίου ή της δύναμης συναρτήσει της επιμήκυνσης. Η σχέση δύναμης-επιμήκυνσης εξαρτάται από τις διαστάσεις του δοκιμίου. Παρόλα αυτά με την κανονικοποίηση της δύναμης και της επιμήκυνσης στις αντίστοιχες παραμέτρους της μηχανικής τάσης και της μηχανικής παραμόρφωσης ελαχιστοποιείται η επίδραση των γεωμετρικών παραγόντων. Στα διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης, οι τάσεις είναι ανάλογες των παραμορφώσεων στην περιοχή των μικρών παραμορφώσεων. Η περιοχή στην οποία συμβαίνει αυτό ονομάζεται ελαστική περιοχή και σε αυτή την περιοχή η σχέση μεταξύ τάσης και παραμόρφωσης ελέγχεται από το νόμο του Hooke, είναι γραμμική και ανεξάρτητη του χρόνου. Η σταθερά αναλογίας ονομάζεται μέτρο Ελαστικότητας ή μέτρο του Young. Για την περίπτωση της μονοαξονικής φόρτισης, δηλαδή στην περίπτωση του εφελκυσμού ή της θλίψης, ισχύει η σχέση

$$\sigma = E\varepsilon \quad \text{Εξ. 3.2}$$

όπου E το μέτρο Ελαστικότητας



Εικόνα 3.11: Διάγραμμα ανηγμένης επιμήκυνσης με τάση

Το μέτρο Ελαστικότητας εκφράζει από φυσική άποψη τη δυσκαμψία του υλικού, δηλαδή την αντίσταση που παρουσιάζει το υλικό στην παραμόρφωση. Το μέτρο Ελαστικότητας μπορεί να υπολογιστεί γραφικά από την ελαστική περιοχή του διαγράμματος σ-ε. Το σημείο Α στο προηγούμενο διάγραμμα αποτελεί το σημείο πέραν του οποίου δεν ισχύει ο νόμος του Hooke και μετά την αποφόρτιση στο υλικό υπάρχει πάντα μία παραμένουσα παραμόρφωση. Η τάση η οποία παρατηρείται στο μέγιστο σημείο της καμπύλης ονομάζεται αντοχή του υλικού σε εφελκυσμό και αποτελεί ουσιαστικά την μέγιστη τάση που μπορεί να αντέξει ένα υλικό που υπόκειται σε εφελκυσμό χωρίς να σπάσει. Τέλος η τάση η οποία αντιστοιχεί στο τελευταίο σημείο της καμπύλης αποτελεί της τάση θραύσης, όπου στο σημείο αυτό επέρχεται η καταστροφή λόγω θραύσης του υλικού.

Πειραματική διαδικασία

Τα δοκίμια τα οποία παρασκευάστηκαν κόπηκαν με ειδικό κοπτικό μηχάνημα της εταιρίας Zwick (τύπος 7103), το οποίο φέρει κοπτική κεφαλή, τέτοια ώστε οι διαστάσεις των δοκιμίων εφελκυσμού να

είναι σύμφωνες με το ASTM D638, δοκίμια τετραγωνικής κεφαλής. Κάθε πλακίδιο μορφοποιημένου υλικού δίνει τελικά 4 δοκίμια εφελκυσμού.



Εικόνα 3.12: Μηχάνημα κοπής δοκιμίων.



Εικόνα 3.13: Διάταξη δοκιμής σε εφελκυσμό.

Στον Πίνακα 3.7 συνοψίζονται οι διαστάσεις των δοκιμίων σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D638.

Πίνακας 3.7: 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 ₀	19.6±6.0
Συνολικό μήκος δοκιμίου	L ₀	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 ₀	25±1

Για να πραγματοποιηθεί κατάλληλα η μέτρηση σε πρώτο στάδιο ρυθμίζεται η αρχική απόσταση των αρπαγών. Ακολουθεί η μέτρηση των διαστάσεων του λαιμού του δοκιμίου με τη βοήθεια παχύμετρου ενώ στη συνέχεια το δοκίμιο εφελκυσμού στερεώνεται στις δύο αρπάγες συμμετρικά. Απαιτείται αρκετή προσοχή ώστε το δοκίμιο να είναι ευθυγραμμισμένο με τον άξονα του εφελκυσμού ενώ

παράλληλα δεν πρέπει να καταπονηθεί με το σφίξιμο των αρπάγων. Στη συνέχεια μέσω ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή εισάγονται οι διαστάσεις του δοκιμίου και δίνεται η εντολή για την διεξαγωγή της μέτρησης. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για όλη τη σειρά των δοκιμών που προέρχονται από το ίδιο υλικό. Τελικά ο υπολογιστής μας παρέχει τις καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης και τις μέσε τιμές για τα μηχανικά χαρακτηριστικά της δοκιμής.

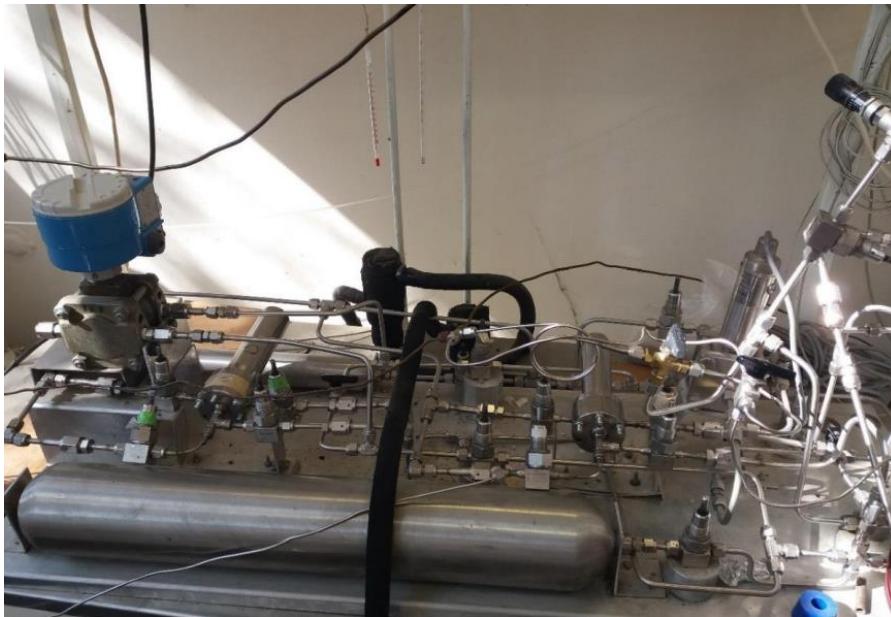
3.3.7 Διαπερατότητα σε O₂

Αρχή της μεθόδου

Η μελέτη διαπερατότητας των μεμβρανών διερευνά την ιδιότητα των μορίων των αερίων να διαπερνούν την πολυμερική δομή, καθώς και την επιρροή των εγκλεισμάτων στις ιδιότητες φραγμού τους. Η μέθοδος αυξανόμενης πίεσης, που χρησιμοποιήθηκε στη συγκεκριμένη μελέτη επιτρέπει τον υπολογισμό του συντελεστή διαπερατότητας των μεμβρανών.

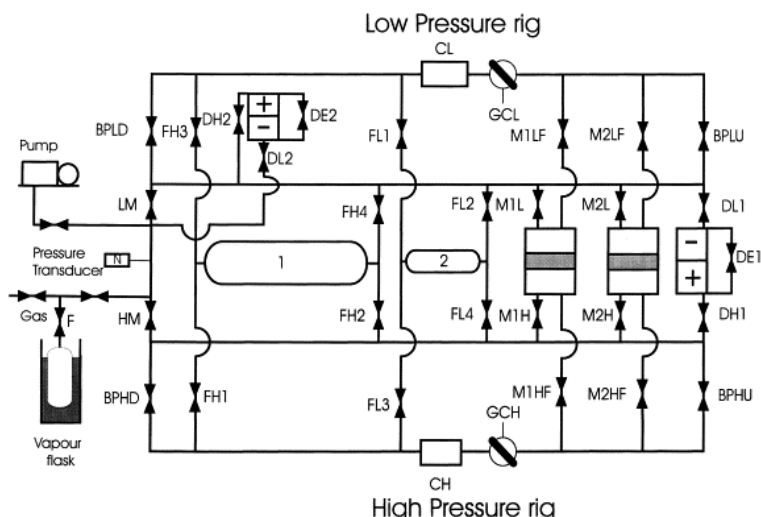
Πειραματική διαδικασία

Μελετήθηκε η διαπερατότητα σε οξυγόνο (O₂) νανοσύνθετων μεμβρανών πολυσιλοξάνης με περιεκτικότητα εγκλεισματος 1phr, σε διαφορετικές αναλογίες γραφενίου-νανοσωλήνων άνθρακα (GN-MWCNTs: 100-0, 50-50, 30-70, 10-90, 0-100) στη διάταξη που παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.14.



Εικόνα 3.14: Διάταξη για μέτρηση διαπερατότητας μεμβρανών σε O₂.

Η διάταξη είναι κατασκευασμένη από ανοξείδωτο ατσάλι και δύναται να λειτουργεί σε μεγάλο φάσμα πιέσεων, από υψηλό κενό μέχρι 70 bar. Περιλαμβάνει έναν κινητήρα, μία αντλία κενού, δύο φιάλες παροχής αερίου, ένα διαφορικό πιεσόμετρο, ένα μανόμετρο, δύο θέσεις στις οποίες τοποθετούνται τα δοκίμια προς μέτρηση και σύνδεση με ηλεκτρονικό υπολογιστή ώστε όλα τα δεδομένα να καταγράφονται απευθείας. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μέτρηση διαπερατότητας αερίων μίας φάσης, εκλεκτικότητας και σχετικών διαπερατοτήτων αερίων.



Εικόνα 3.15: Αναλυτικό διάγραμμα διάταξης μέτρησης διαπερατότητας.

Η μελετώμενη μεμβράνη τοποθετείται στην διάταξη (Εικόνα 3.15), ανάμεσα στην πλευρά «υψηλής πίεσης» και στην πλευρά «χαμηλής πίεσης», ενώ 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 υψηλή και σταθερή πίεση P_H και συγχρόνως 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 μελετάτε και στους δύο χώρους P_H και P_L ισούνται με τις αντίστοιχες ολικές πιέσεις. Οι μετρήσεις καταγράφονται για το διάστημα κατά το οποίο P_H παραμένει πολύ πιο μεγάλο από το P_L ($P_H \gg P_L$), οπότε και η διαφορά $P_H - P_L$ είναι ουσιαστικά σταθερή και περίπου ίση με P_H . Όταν η διαπέραση φτάσει πλέον σε μόνιμη κατάσταση, ο ρυθμός διαπέρασης του αερίου είναι σταθερός.

Οι μετρούμενες μεμβράνες ήταν πάχους 0.2-0.7 mm και είχαν ενεργή επιφάνεια ακτίνας ~5 mm. Αρχικά, οι μεμβράνες απαερώθηκαν σε φούρνο κενού για 48h στους 50°C και στη συνέχεια επικολλήθηκαν σε ειδικούς φορείς, οι οποίοι διαθέτουν ένα κεραμικό υπόστρωμα, το οποίο υποστηρίζει τη μεμβράνη ενώ παράλληλα επιτρέπει τη ροή του αερίου από την επιφάνεια της [71].

Η διαπερατότητα σε O_2 των μεμβρανών μετρήθηκε σε θερμοκρασία 25°C, για πιέσεις 0.5, 1 και 2 bar. Η διαπερατότητα, K (Barrer), εκτιμήθηκε με τη χρήση της Εξ. 3.3 των Favvas et al. [71]:

$$K = 6 \cdot 10^8 \cdot \frac{V_{low} \cdot \left(\frac{\delta P_{low}}{\delta t} \right) \cdot l}{\Delta P \cdot U \cdot T_{exp}} \text{ (Barrer)} \quad \text{Εξ. 3.3}$$

3.3.8 Φασματοσκοπία Διηλεκτρικής Χαλάρωσης (Dielectric Relaxation Spectroscopy- DRS)

Αρχή της μεθόδου

Για να γίνει κατανοητή η αλληλεπίδραση που πραγματοποιείται μεταξύ της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και των υλικών χρησιμοποιείται η μέθοδος της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Η συγκεκριμένη τεχνική πραγματοποιείται σε συχνότητες από 10-6 ως και 10¹¹ Hz. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την διηλεκτρική φασματοσκοπία δίνουν πληροφορίες για μεγέθη όπως είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα (σ), το ηλεκτρικό μέτρο (M), η ηλεκτρική επιδεκτικότητα (ϵ), η επιτρεπτικότητα και άλλα. Ακόμα η μέθοδος της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας επιτρέπει την καταγραφή των μεταβολών στη μιγαδική ηλεκτρική διαπερατότητα $\epsilon^*(\omega)$, η οποία περιγράφεται από την Εξ. 3.4:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i \varepsilon''(\omega) \quad \text{Εξ. 3.4}$$

Οι μεταβολές στη διαπερατότητα είναι αποτέλεσμα διεργασιών μοριακής χαλάρωσης αλλά και φαινομένων μεταφοράς που συμβαίνουν σε ένα υλικό. Παρακολούθηση των μεταβολών που συμβαίνουν στη διαπερατότητα παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για τη μελέτη 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.

Πειραματική διαδικασία

Η διάταξη η οποία χρησιμοποιείται για την μέθοδο της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας αποτελείται από ένα διηλεκτρικό κελί το οποίο λειτουργεί ως πυκνωτής μέσα στο οποίο τοποθετείτε το προς μελέτη δοκίμιο, μία συσκευή που επιτρέπει την μέτρηση της αντίστασης για μεγάλο εύρος συχνοτήτων, ένα όργανο κατάλληλο για την διατήρηση των κατάλληλων φυσικών συνθηκών στο κελί και στο 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:

$$\sigma_{ac} = \varepsilon_0 \omega \varepsilon'' \quad \text{Εξ. 3.5}$$

Όπου $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m, η διαπερατότητα του κενού και $\omega = 2\pi f$, η κυκλική συχνότητα. Στα πολυμερή υλικά παρατηρείται έντονη διασπορά της AC αγωγιμότητας. Η διασπορά αυτή συνήθως είναι σταθερή στις χαμηλές συχνότητες ενώ στις υψηλότερες συχνότητες εξαρτάται έντονα από τη συχνότητα και μεταβάλλεται εκθετικά ως προς αυτή.

3.3.9 Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας με τη συσκευή Loresta GX (MCP-T700)

Αρχή της μεθόδου

Καθώς η επιστήμη και η τεχνολογία προοδεύουν ταχύτατα, η ανάγκη για μια απλή, ταχεία και ακριβή μέθοδο μέτρησης των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των υλικών αυξάνει συνεχώς. Αντίθετα με τις παραδοσιακές συσκευές που καταγράφουν απλά την αντίσταση και την αγωγιμότητα των μετρούμενων δειγμάτων, η συσκευή Loresta GX (MCP-T700) λαμβάνει υπόψιν και τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των καταγράφωντας έτσι πιο ρεαλιστικά και απόλυτα μεγέθη όπως η επιφανειακή αντίσταση (Ω/cm^2) και η αγωγιμότητα (S/cm).

Η συσκευή χρησιμοποιείται για χαρακτηρισμό πληθώρας αγωγίμων υλικών όπως χρώματα και πηγμένα, πλαστικά, ελαστομερή, υμένια, σιλικόνες κ.ά.

Πειραματική διαδικασία

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο μέτρησης 4 σημείων (4 point), η οποία αντίθετα με την συμβατική μέθοδο μέτρησης 2 σημείων αποδίδει πιο ακριβείς μετρήσεις της αντίστασης και αγωγιμότητας καθώς εξαλείφει τις απώλειες λόγω αντίστασης των επαφών και των καλωδίων.

Για τον υπολογισμό της επιφανειακής αντίστασης (ρ_s), η οποία εφαρμόζεται σε λεπτά φιλμ και υμένια, χρησιμοποιήθηκε ο τύπος:

$$\rho_s \cdot (\Omega/\text{cm}^2) = R \cdot (\Omega) \cdots RCF = \rho_v \cdots 1/t \quad \text{Εξ. 3.6}$$

Όπου :

R (Ω) η αντίσταση,

RCF (Resistivity Correction Factor) ο παράγοντας διόρθωσης της αντίστασης που υπολογίζεται βάσει τύπου, γεωμετρίας, μεγέθους και σημείου μέτρησης του δείγματος και t (cm) το πάχος του δείγματος. Για τον υπολογισμό της αγωγιμότητας (σ), η οποία είναι αντιστρόφως ανάλογη της αντίστασης ρ_v ($\Omega \cdot \text{cm}$), χρησιμοποιήθηκε ο τύπος:

$$\sigma(S/cm) = 1/\rho_v \quad \text{Εξ. 3.7}$$

Στην Εικόνα 3.16 παρουσιάζεται μία τυπική διάταξη Loresta.



Εικόνα 3.16: Συσκευή Loresta-GP MCP-T610 (N&H Technology GmbH manual)

3.3.10 Ηλεκτρομαγνητική θωράκιση (EMI Shielding)

Αρχή της μεθόδου

Μια σημαντική ιδιότητα των σύνθετων υλικών που χρησιμοποιούνται στην καθημερινότητα είναι η προστασία που παρέχουν σε ηλεκτρονικές συσκευές από παρεμβολές που προκαλούνται από διάφορα ηλεκτρομαγνητικά σήματα ενώ παράλληλα παρεμποδίζουν τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα που παράγονται από μία ηλεκτρονική συσκευή να αλληλοεπιδράσουν με το περιβάλλον. Οι ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές (EMI) μπορούν να διαταράξουν ηλεκτρονικές συσκευές, και συστήματα που χρησιμοποιούνται σε κρίσιμες εφαρμογές. Παραδείγματα περιλαμβάνουν ηλεκτρονικά συστήματα στους τομείς της ιατρικής, της αεροδιαστημικής αλλά και ηλεκτρονικά συστήματα που χρησιμοποιούνται σε στρατιωτικό εξοπλισμό. Επιπλέον οι ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές έχουν σημαντικό ρόλο σε συστήματα μαζικής μεταφοράς, συστήματα πλοήγησης και ελέγχου οχημάτων. Οι αιτίες των ηλεκτρομαγνητικών παρεμβολών είναι πολυάριθμες και περιλαμβάνουν τόσο ανθρωπογενείς όσο και φυσικές πηγές. Τα αποτελέσματα μπορεί να κυμαίνονται από προσωρινές διαταραχές και απώλειες δεδομένων έως αποτυχία του συστήματος και ακόμη και απώλεια ζωής.

Πειραματική διαδικασία

Η μέτρηση της ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης των μεμβρανών των υβριδικών συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS πραγματοποιήθηκε με χρήση της συσκευής ANRITSU MS46122B Compact Shockline VNA με συχνότητες στη περιοχή X 8.2-12.4 GHz. Πριν τις μετρήσεις πραγματοποιήθηκε μία πλήρης βαθμονόμηση SSLT (short-short-load-through) δύο θηρών. Τα φιλμ τοποθετήθηκαν ανάμεσα σε δύο προσαρμογείς κυματοδηγών και οι παράμετροι S_{21} (S_{12}) καταγράφηκαν για κάθε σύνθετο φιλμ.

Πειραματική Διαδικασία

Οι παράμετροι A (απορροφητικότητα), R (ανακλαστικότητα) και T (διαπερατότητα) υπολογίστηκαν μέσω των παραμέτρων S_{11} και S_{21} που μετριοούνται με Network analyzer. Οι εξισώσεις που τις συνδέουν είναι:

$$R = |S_{11}|^2, T = |S_{21}|^2 \quad \text{Εξ. 3.8}$$

$$A = 1 - R - T \quad \text{Εξ. 3.9}$$

$$A_{eff} = [(1 - R - T)/(1 - R)] \quad \text{Εξ. 3.10}$$

Η αποτελεσματικότητα θωράκισης EMI (SE) υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

$$SE(dB) = 10 \cdot \log_{10}(1/|S_{21}|^2) \quad \text{Εξ. 3.11}$$

Στην Εικόνα 3.17 παρουσιάζεται μία τυπική διάταξη μέτρησης της ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης.

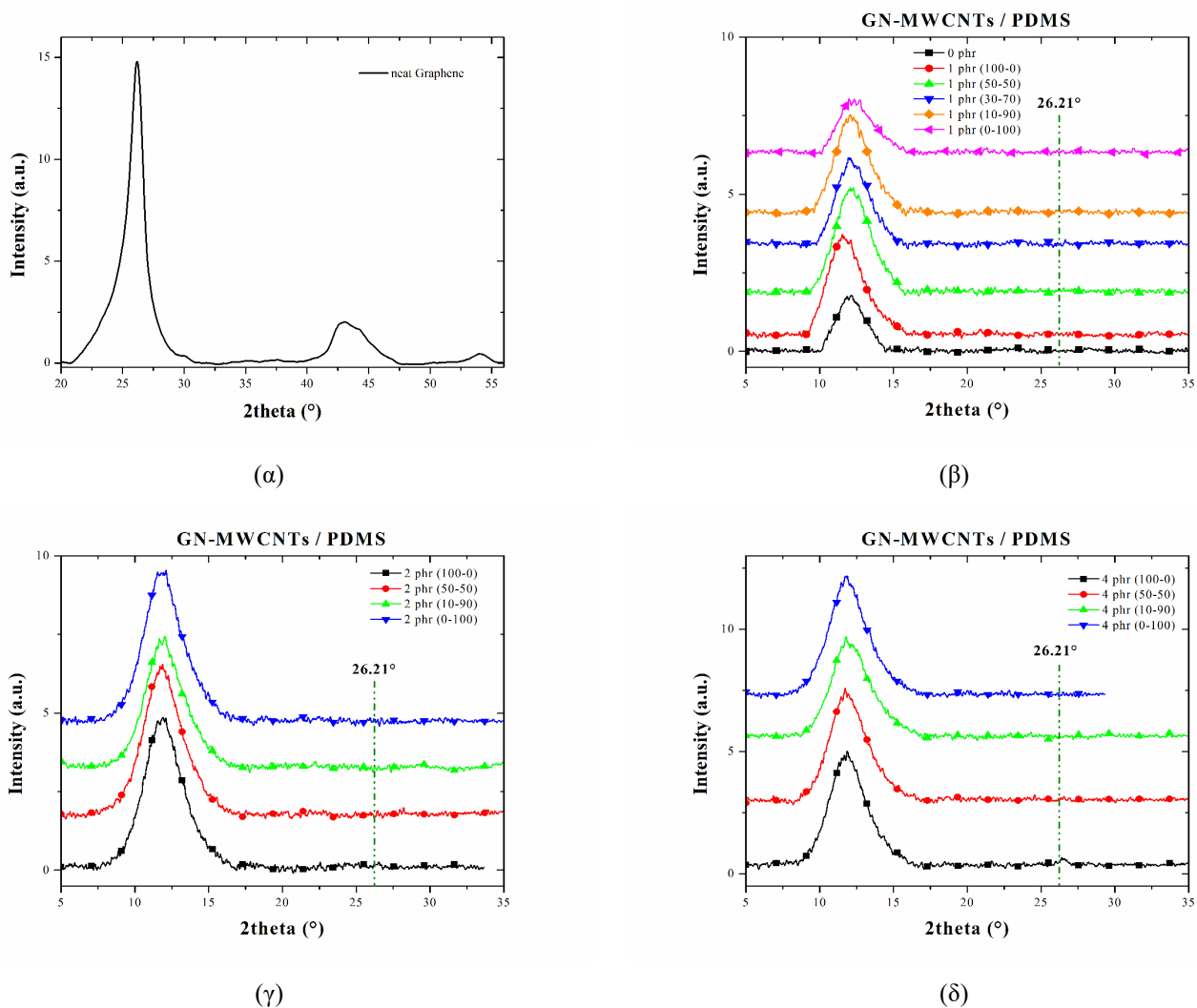


Εικόνα 3.17: Συσκευή ANRITSU MS46122B Compact Shockline VNA (ms46122b-with-computer-560x560.png (560×560) (cdn-anritsu.com))

4 Πειραματικά Αποτελέσματα

4.1 XRD

Για την καλύτερη κατανόηση της δομής των υβριδικών συνθέτων GN-MWCNTs της πολυδιμεθυλοσιλοξάνης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X (XRD) εκ των οποίων προέκυψαν τα φάσματα του Σχήμα 4.1



Σχήμα 4.1: Φάσματα XRD για το (α) γραφένιο και τα υβριδικά σύνθετα GN-MWCNTs/PDMS για συνολική συγκέντρωση (β) 1 phr, (γ) 2 phr και (δ) 4 phr.

Η PDMS εμφανίζει μία ευρεία και ισχυρή κορυφή στις 12°, η οποία υποδεικνύει την εγγενή κρυσταλλικότητα του πολυμερούς λόγω της διάταξης των μακροαλύσεων στο χώρο [72]. Επιπροσθέτως, οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν κορυφές στις 24.4-26° (002 γραφιτικό επίπεδο) και στις 42-44° (100 γραφιτικό επίπεδο). Στο Σχήμα 4.1(α) παρουσιάζεται το φάσμα που καταγράφηκε στην παρούσα Μ.Ε. για το καθαρό γραφένιο με τις τρεις χαρακτηριστικές κορυφές στις 26.21° (002

γραφιτικό επίπεδο), 42.99° (100 γραφιτικό επίπεδο) και 54.06° (004 γραφιτικό επίπεδο), τιμές που είναι σύμφωνες και με την υπάρχουσα βιβλιογραφία [24, 30, 73].

Στα Σχήμα 4.1 (β), (γ) και (δ) παρουσιάζονται τα φάσματα της PDMS και των συνθέτων της. Σε όλα τα φάσματα παρατηρείται η ευρεία κορυφή των 12° της σιλκόνης, με μικρές μετατοπίσεις για όλα τα σύνθετα, με πιο εμφανή αυτή του συνθέτου 1 phr (100-0) GN-MWCNTs/PDMS στις 11.67°. Επιπροσθέτως, από τα φάσματα των συνθέτων απουσιάζουν οι προαναφερθείσες κορυφές των γραφιτικών εγκλεισμάτων GN και MWCNTs, με εξαίρεση το δείγμα 4 phr (100-0) GN-MWCNTs/PDMS που εμφανίζει μια μικρής εντάσεως κορυφή στις 26.4°. Η κορυφή αυτή μπορεί να αποδοθεί στην μεγάλη συγκέντρωση γραφενίου στο σύνθετο, εκ της οποίας ένα ποσοστό του γραφενίου παρέμεινε σε μορφή συσσωματώματος. Η απουσία των χαρακτηριστικών κορυφών του γραφενίου και των νανοσωλήνων άνθρακα στα φάσματα των υπόλοιπων συνθέτων θα μπορούσε να αποδοθεί στην αποτελεσματική διαδικασία κατεργασίας με υπερήχους, που ως αποτέλεσμα είχε την ικανοποιητική διασπορά και αποφολίδωση των νανοεγκλεισμάτων στη μήτρα [24, 30, 74, 75].

Τέλος παρατηρήθηκε πως η ένταση της κορυφής της PDMS στις 12° αυξήθηκε για σχεδόν όλα τα σύνθετα. Το φαινόμενο αυτό θα μπορούσε να αποτελεί μία σαφή ένδειξη αύξησης της τάξης των μακρομορίων της ελαστομερικής μήτρας λόγω της διεπιφανειακής αλληλεπίδρασης τους με τα γραφιτικά νανοεγκλείσματα [72].

Αναλυτικά οι τιμές των γωνιών και της έντασης που παρουσιάζουν οι κορυφές συνοψίζονται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικές κορυφές για το GN, τα MWCNTs, την PDMS και τα υβριδικά σύνθετα GN-MWCNTs/ PDMS.

Σύνθετα GN-MWCNTs/PDMS (w-w)	2theta (°)	Intensity (a.u.)
neat GN/ neat MWCNTs	26.21, 42.99, 54.06	3060, 420, 99.4
0 phr	12.04	433
1 phr (100-0)	11.67	571
1 phr (50-50)	12.14	637
1 phr (30-70)	12.06	580
1 phr (10-90)	12.15	620
1 phr (0-100)	12.24	349
2 phr (100-0)	11.89	816
2 phr (50-50)	11.85	798
2 phr (10-90)	11.98	668
2 phr (0-100)	11.85	821
4 phr (100-0)	11.85, 26.4	793, 50
4 phr (50-50)	11.81	794
4 phr (10-90)	11.81	746
4 phr (0-100)	11.81	818

Οι Hu et al. [24] σε πρόσφατες ερευνητικές μελέτες, στις οποίες κατασκεύασαν υβριδικά σύνθετα υλικά ενισχύοντας ελαστομερές σιλκόνης με γραφένιο και νανοσωλήνες άνθρακα, παρατήρησαν πως στα φάσματα XRD οι κορυφές οι οποίες οφείλονται σε γραφιτικές δομές (GN ή MWCNTs) είτε δεν εμφανίζονται καθόλου στα υβριδικά σύνθετα, είτε εμφανίζονται με μικρή ένταση ενώ η γωνία εμφάνισης της κορυφής της σιλκόνης παραμένει αμετάβλητη. Βάσει των αποτελεσμάτων της μελέτης αυτής εξήχθη το συμπέρασμα πως το γραφένιο επιδρά θετικά στη συμβατότητα των νανοσωλήνων

άνθρακα με την ελαστομερική μήτρα και βοηθά στην βελτιστοποίηση της διασποράς τους, εμποδίζοντας τη δημιουργία συσσωματωμάτων CNTs και αλληλεπιδρώντας με τις λειτουργικές ομάδες της σιλικόνης.

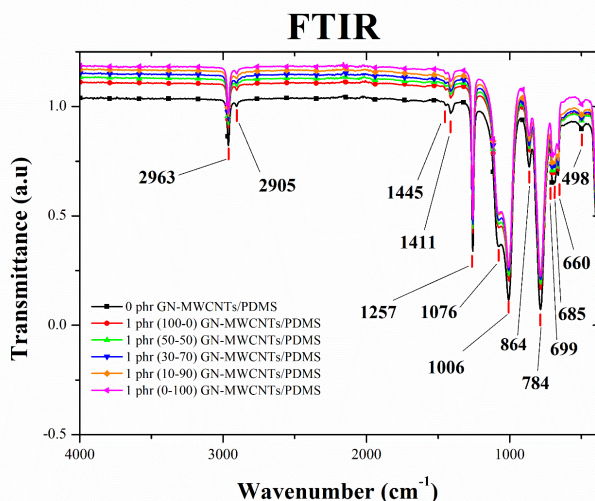
Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν από έρευνες των Zhao et al. [30] οι οποίοι παρασκεύασαν υβριδικά σύνθετα σιλικόνης με γραφένιο και νανοσωλήνες άνθρακα, λαμβάνοντας φάσματα στα οποία εμφανιζόταν μόνο η κορυφή της σιλικόνης στις 12° και όχι οι χαρακτηριστικές κορυφές των γραφιτικών μέσων ενίσχυσης. Τα αποτελέσματα αυτά ερμηνεύθηκαν ως ένδειξη της ομοιόμορφης και επιτυχημένης διασποράς των εγκλεισμάτων στην πολυμερική μήτρα.

Οι Pradhan et al. [31] παρατήρησαν πως στα φάσματα XRD που έλαβαν από τα υβριδικά σύνθετα σιλικόνης ενισχυμένης με γραφένιο και νανοσωλήνες άνθρακα, η κορυφή στις 12° παρουσίασε μεταβολή στο ύψος και το εύρος της μετά την προσθήκη των υβριδικών νανοεγκλεισμάτων. Το φαινόμενο αυτό θεωρήθηκε ως ξεκάθαρη ένδειξη αύξησης του βαθμού οργάνωσης της πολυμερικής μήτρας, λόγω διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μακροαλύσεων και του υβριδικού μέσου ενίσχυσης.

Τέλος, οι Wenshi et al. [76] παρασκεύασαν σύνθετα πολυδιμεθυλοσιλοξάνης με τροποποιημένο γραφένιο τα οποία εξέτασαν και με XRD. Τα φάσματα που λήφθηκαν δεν παρουσίασαν κορυφές οι οποίες να οφείλονται σε γραφιτικές δομές γεγονός που θεωρήθηκε ένδειξη καλής διασποράς και έντονης αλληλεπίδρασης μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος. Η αύξηση της έντασης της κορυφής των 12° αποδόθηκε και σε αυτή τη μελέτη σε βελτίωση της τάξης της μήτρας (regularity), λόγω αλληλεπίδρασης των πολυμερικών αλυσίδων με το τροποποιημένο γραφένιο.

4.2 ATR-FTIR

Για το χημικό χαρακτηρισμό των υβριδικών συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS επιλέχθηκε η τεχνική της Φασματοσκοπίας Υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και συγκεκριμένα η τεχνική της εξασθενημένης ολικής ανάκλασης (ATR). Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε δοκίμια καθαρής πολυσιλοξάνης και των υβριδικών νανοσυνθέτων της με γραφένιο και νανοσωλήνες άνθρακα (GN-MWCNTs).



Σχήμα 4.2: Φάσμα FTIR της PDMS και των συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS.

Συνολικά, τα φάσματα που λήφθηκαν εμφανίζουν μια ταύτιση των κορυφών της καθαρής πολυσιλοξάνης και των υβριδικών συνθέτων της, καθώς οι κορυφές δεν παρουσιάζουν κάποια μετατόπιση ή κάποια αισθητή μεταβολή στο εμβαδόν τους.

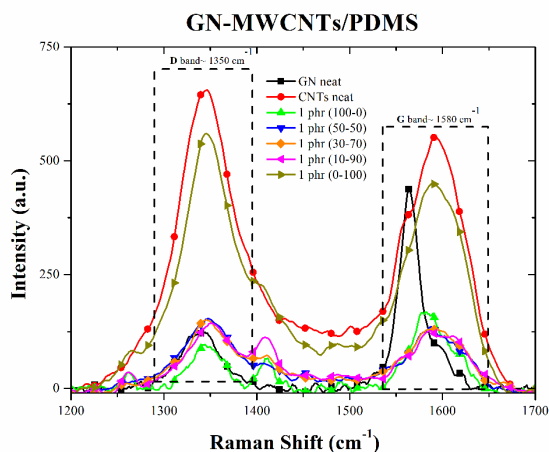
Το Σχήμα 4.2 παρέχει πληροφορίες για τις δονήσεις οι οποίες προέρχονται από χαρακτηριστικές ομάδες που συμμετέχουν στην χημική δομή των νανοσυνθέτων. Αρχικά οι κορυφές οι οποίες παρουσιάζονται στα 2963 cm^{-1} και στα 1257 cm^{-1} αντιστοιχούν στην ασύμμετρη και στη συμμετρική παραμόρφωση του $-\text{CH}_3$ αντίστοιχα. Επιπλέον παρατηρείται πως η κορυφή της ασύμμετρης δόνησης τάσης του $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ σε $[-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}-\text{O}]_x$ είναι μετατοπισμένη από αυτό που αναμένεται θεωρητικά ($1055\text{-}1090\text{ cm}^{-1}$) στα 1006 cm^{-1} . Η κορυφή ασταθών δονήσεων της $-(\text{CH}_2)-$ σε $\equiv\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}\equiv$ και $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$ συναντάται στα 1076 cm^{-1} ενώ παράλληλα εμφανής είναι και η κορυφή της δόνησης τάσης του $\equiv\text{Si}-\text{O}$ σε $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ στα 864 cm^{-1} . Τέλος η έντονη κορυφή η οποία εμφανίζεται στα 784 cm^{-1} αντιστοιχεί στη δόνηση στρέψης της $-\text{CH}_3$ και στη δόνηση τάσης του $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ σε $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3\equiv$.

Σε αντίστοιχες έρευνες που πραγματοποίησαν οι Shahzad et al. [77] παρατήρησαν ότι οι κορυφές της καθαρής PDMS, οι οποίες εμφανίζονται στα 930 cm^{-1} , μετά την προσθήκη 3 phr νανοσωλήνων άνθρακα μετατοπίστηκαν στα 900 cm^{-1} και η ένταση παρουσίασε μια οριακή μείωση. Παρόμοιες διαφοροποιήσεις, αλλά και εμφάνιση καινούριων κορυφών σε σχέση με εκείνες της καθαρής πολυσιλοξάνης, παρατηρήθηκαν σε άλλες μελέτες με την προσθήκη χημικά τροποποιημένων νανοσωλήνων άνθρακα [78, 79] και γραφενίου [80].

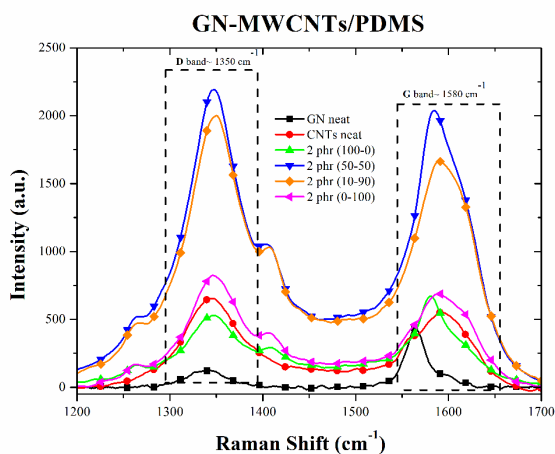
4.3 Φασματοσκοπία RAMAN

Η φασματοσκοπία RAMAN είναι μία μη καταστρεπτική τεχνική χαρακτηρισμού, ευρέως χρησιμοποιούμενη σε δομές υλικών που βασίζονται στον άνθρακα. Πρόκειται για μία εξαιρετικά ευέλικτη τεχνική 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 χρήσιμες για την δομή πληροφορίες [81]. Στην παρούσα μελέτη, η μέθοδος RAMAN χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση των χαρακτηριστικών κορυφών των συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS, οι οποίες οφείλονται στους νανοσωλήνες άνθρακα και στο γραφένιο. Το φάσμα των νανοσωλήνων άνθρακα και του γραφενίου εμφανίζει δύο χαρακτηριστικές κορυφές στην D (Disorder) ζώνη και στην G (Graphite) ζώνη. Η ζώνη D αντιπροσωπεύει τα άτακτα άτομα που εντοπίζονται εκτός ανθρακικού πλέγματος και είναι στην περιοχή των 1350 cm^{-1} . Η ζώνη G βρίσκεται στα 1580 cm^{-1} και αντιστοιχεί στους άνθρακες με υβριδισμό sp^2 δηλαδή το γραφιτικό κρυσταλλικό πλέγμα [82, 83]. Ο λόγος της έντασης αυτών των δύο κορυφών (I_D/I_G) αποτελεί μέτρο του βαθμού ατελειών των γραφιτικών δομών [30].

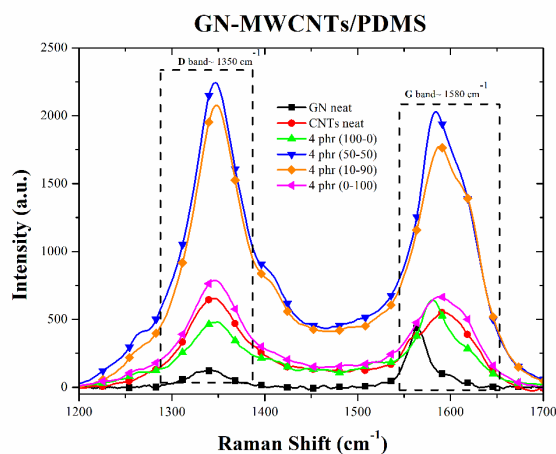
Τα Σχήμα 4.3 και Σχήμα 4.4 απεικονίζουν τα φάσματα RAMAN για το γραφένιο, τους νανοσωλήνες άνθρακα και τα υβριδικά σύνθετα GN-MWCNTs/PDMS, ενώ ο Πίνακας 4.2 παρέχει πληροφορίες για το λόγο I_D/I_G των αντίστοιχων ζωνών και τη θέση της κορυφής G.



(α)



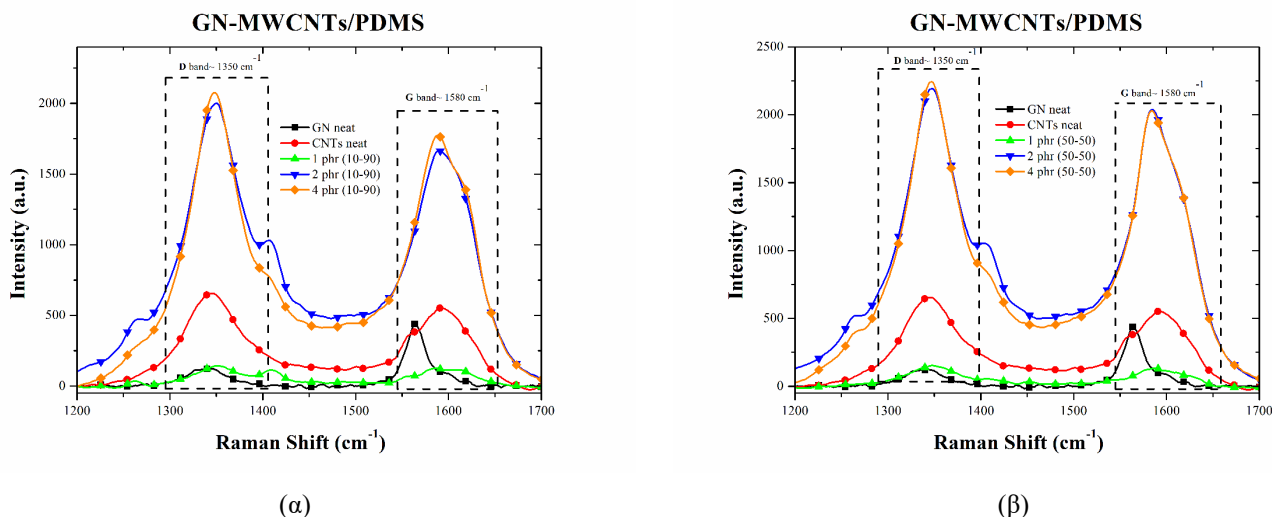
(β)



(γ)

Σχήμα 4.3: Φάσματα Raman γραφενίου, νανοσωλήνων άνθρακα και υβριδικών συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS με συνολική συγκέντρωση (α) 1phr, (β) 2phr και (γ) 4phr.

Στο Σχήμα 4.3 παρατίθενται τρεις διαφορετικές ομαδοποιήσεις κατά συγκέντρωση μέσου ενίσχυσης (α, β και γ), στις οποίες τα υβριδικά σύνθετα παρουσιάζουν την ίδια τάση αύξησης του λόγου I_D/I_G με την αύξηση της αναλογίας νανοσωλήνων-γραφενίου. Η τάση αυτή είναι αναμενόμενη καθώς οι νανοσωλήνες δίνουν μεγάλο λόγο εντάσεων ($I_D/I_G=1.17$), σε σχέση με το γραφένιο ($I_D/I_G=0.28$). Οι πολύ υψηλές τιμές του λόγου I_D/I_G (>1), υποδεικνύουν πως οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν εξαρχής αρκετές ατέλειες στη δομή τους και πως η κατεργασία με υπερήχους κατά την παρασκευή των συνθέτων δημιουργεί περαιτέρω ατέλειες στη γραφιτική δομή των εγκλεισμάτων. Η επίδραση της διαδικασίας παρασκευής στη δομή των γραφιτικών μέσων ενίσχυσης επιβεβαιώνεται και από τις τιμές του λόγου I_D/I_G για τα σύνθετα που έχουν ενισχυθεί αποκλειστικά με γραφένιο (1, 2 και 4phr 100-0 GN-MWCNTs/PDMS), οι οποίες αυξάνονται κατά 107%, 182% και 167% αντίστοιχα, σε σύγκριση με το καθαρό γραφένιο το οποίο δεν έχει υποβληθεί σε υπερήχους.



Σχήμα 4.4: Φάσματα Raman γραφενίου, νανοσωλήνων άνθρακα και υβριδικών συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS, για αναλογίες (α):10-90 και (β):50-50.

Στο Σχήμα 4.4 η ομαδοποίηση των φασμάτων RAMAN έχει γίνει κατά αναλογία των μέσων ενίσχυσης και όπως επιβεβαιώνεται και από τον Πίνακα 4.2, ο λόγος I_D/I_G δεν επηρεάζεται από τη συνολική συγκέντρωση των μέσων ενίσχυσης σε καμία από τις δύο εξεταζόμενες αναλογίες GN-MWCNTs.

Πίνακας 4.2: Λόγος I_D/I_G των αντίστοιχων ζωνών του γραφενίου, των νανοσωλήνων άνθρακα και των υβριδικών συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS.

Σύνθετα GN-MWCNTs/PDMS (w-w)	I_D/I_G	Κορυφή G (cm^{-1})
GN	0.28±0.03	1581 [84]
CNTs	1.17±0.05	1600 [85]
1 phr (100-0)	0.58±0.06	1579±2.45
1 phr (50-50)	1.15±0.02	1586±1.26
1 phr (30-70)	1.09±0.06	1592±3.70
1 phr (10-90)	1.11±0.09	1588±3.33
1 phr (0-100)	1.24±0.02	1588±4.62
2 phr (100-0)	0.79±0.02	1579±2.08
2 phr (50-50)	1.10±0.06	1583±3.06
2 phr (10-90)	1.19±0.03	1590±3.51
2 phr (0-100)	1.21±0.02	1587±4.16
4 phr (100-0)	0.75±0.02	1582±0.58
4 phr (50-50)	1.08±0.03	1583±2.65
4 phr (10-90)	1.17±0.03	1587±3.51
4 phr (0-100)	1.20±0.02	1591±4.51

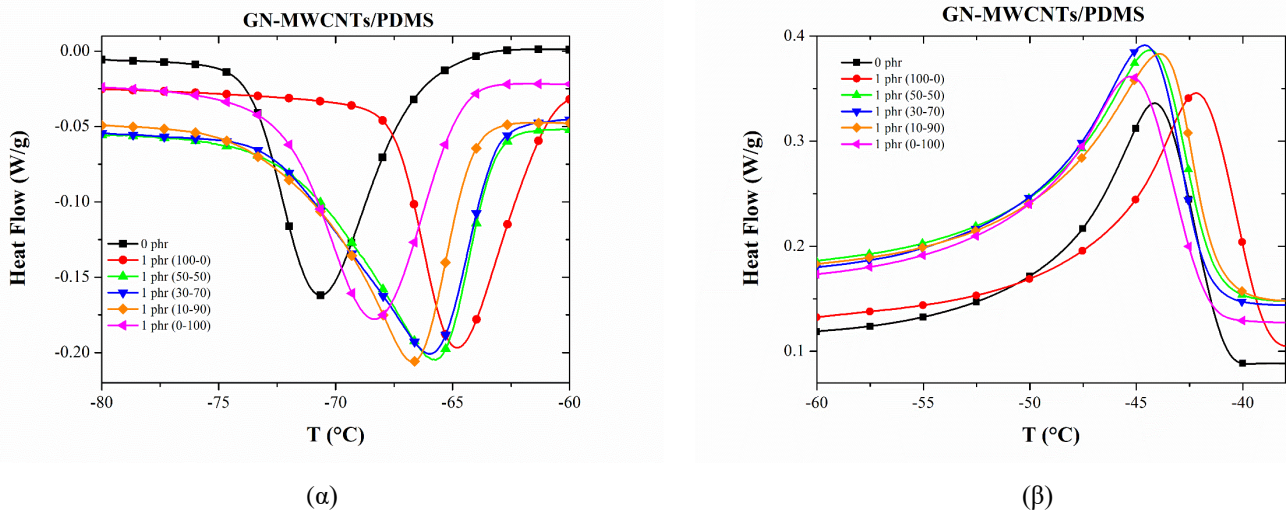
Επιπροσθέτως, μέσω της φασματοσκοπίας RAMAN μπορεί να μελετηθεί και να εκτιμηθεί η μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου στα σύνθετα υλικά. Μετατόπιση της ζώνης G ως προς τα δεξιά συνεπάγεται μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου από τα μέσα ενίσχυσης (GN, MWCNTs) προς το πολυμερές (PDMS), ενώ μετατόπιση προς τα αριστερά μεταφράζεται ως μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου από το πολυμερές προς τα μέσα ενίσχυσης [86].

Από τον Πίνακα 4.2 παρατηρείται πως η κορυφή των συνθέτων στην ζώνη G βρίσκεται ανάμεσα στις αντίστοιχες του GN και των MWCNTs. Συγκεκριμένα, τα σύνθετα με υψηλή αναλογία σε γραφένιο εμφανίζουν την κορυφή κοντά στα 1580 cm^{-1} , ενώ τα σύνθετα με υψηλή αναλογία MWCNTs εμφανίζουν την κορυφή μετατοπισμένη προς τα δεξιά. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να ερμηνευθεί ως ανταλλαγή φορτίου από τους νανοσωλήνες άνθρακα προς την ελαστομερική μήτρα. Στην βιβλιογραφία δεν υπάρχει κάποια συγκεκριμένη τάση ως προς αυτά τα αποτελέσματα [87, 88].

Σε ερευνητικές μελέτες που πραγματοποιήσαν οι Kumar et al. [39] εντοπίστηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές στις ζώνες D και G και υπολογίστηκε ο λόγος I_D/I_G , ο οποίος ήταν αρκετά υψηλότερος για τους MWCNTs σε σύγκριση με το γραφένιο. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πως οι νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν μεγαλύτερη αταξία στην δομή τους σε σύγκριση με τα φύλλα γραφενίου. Σε παρόμοια συμπεράσματα κατέληξαν και οι Liu et al. [89] οι οποίοι εντόπισαν τις χαρακτηριστικές ζώνες D και G και παρατήρησαν πως η αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωλήνων άνθρακα οδηγεί σε αύξηση του λόγου I_D/I_G .

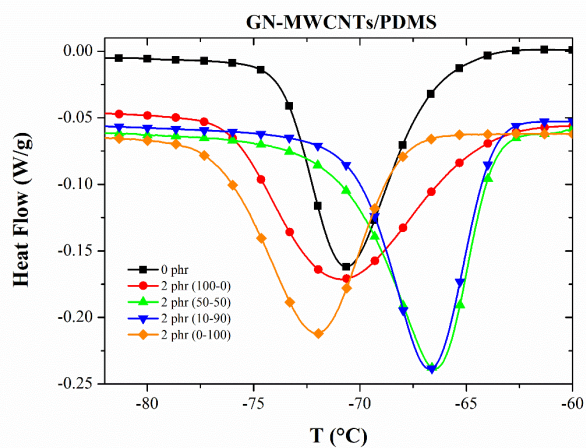
4.4 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης έχει ως στόχο την μελέτη και τον προσδιορισμό των θερμικών μεταπτώσεων των πολυμερών. Από τα διαγράμματα τα οποία προέκυψαν από τα πειράματα DSC συλλέχθηκαν πληροφορίες οι οποίες αφορούν την θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού κρυστάλλωσης T_c , την θερμοκρασία του μέγιστου ρυθμού τήξης T_m , καθώς και τις ενθαλπίες κρυστάλλωσης ΔH_c και τήξης ΔH_m . Ακολουθούν τα διαγράμματα στα οποία παρουσιάζονται οι περιοχές κρυστάλλωσης και τήξης για την καθαρή PDMS καθώς και για τα σύνθετά της, ενώ στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται οι τιμές των εξεταζόμενων μεγεθών που προέκυψαν από την επεξεργασία των φασμάτων DSC.

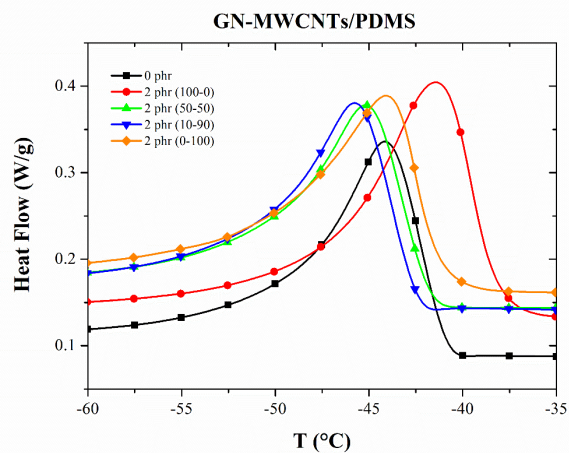


Σχήμα 4.5: Καμπύλες DSC (α) περιοχή κρυστάλλωσης κατά την ψύξη και (β) περιοχή τήξης κατά τη θέρμανση, της καθαρής PDMS και των συνθέτων 1 phr GN-MWCNTs/PDMS.

Αρχικά παρατίθενται τα διαγράμματα για υβριδικά σύνθετα πολυμερή υλικά τα οποία έχουν κατασκευαστεί με συνολική συγκέντρωση μέσου ενίσχυσης 1 phr και για τα οποία διαφοροποιούνται οι αναλογίες του GN και των MWCNTs (Σχήμα 4.5). Σύμφωνα και με τον Πίνακα 4.3, παρατηρείται μία αύξηση στην τιμή της T_c στα σύνθετα σε σχέση με την PDMS. Η μεγαλύτερη αύξηση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης παρατηρείται για το σύνθετο το οποίο έχει ενισχυθεί αποκλειστικά με γραφένιο (100-0 GN-MWCNTs) ενώ για το σύνθετο των MWCNTs (0-100 GN-MWCNTs) η μεταβολή στην τιμή της T_c είναι οριακή (Σχήμα 4.5α). Όσον αφορά τα υβριδικά σύνθετα, η αύξηση της αναλογίας του γραφενίου οδηγεί σε αύξηση της τιμής της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης (Σχήμα 4.5α). Η θερμοκρασία τήξης T_m των συνθέτων υλικών δεν παρουσιάζει αισθητή μεταβολή συγκριτικά με την καθαρή PDMS, με εξαίρεση το σύνθετο με 1 phr MWCNTs (0-100) στο οποίο καταγράφεται μικρή μείωση (Σχήμα 4.5β). Η ενθαλπία κρυστάλλωσης ΔH_c , κατά απόλυτη τιμή, παρουσιάζει τάση αύξησης με την εισαγωγή των ενισχυτικών υλικών, η υψηλότερη τιμή παρατηρείται για το υβριδικό σύνθετο 1 phr 30-70 GN-MWCNTs. Η ενθαλπία τήξης ΔH_m εμφανίζει μικρή τάση μείωσης, σε σχέση με αυτή της καθαρής PDMS (Πίνακας 4.3).

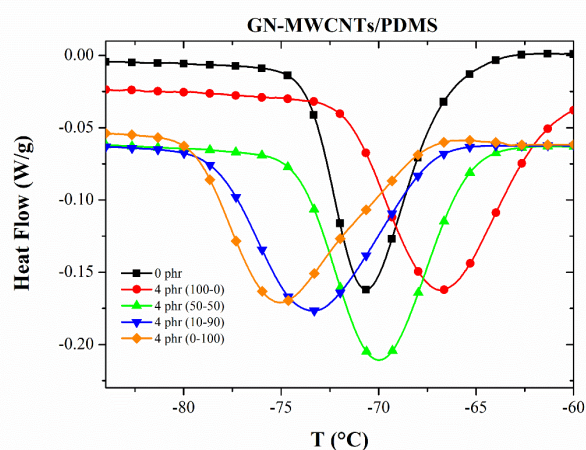


(α)

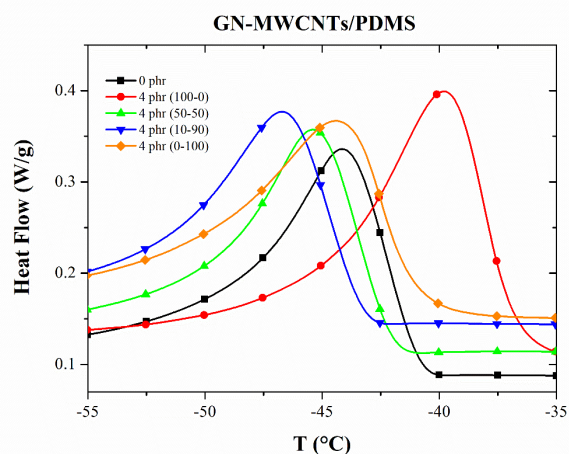


(β)

Σχήμα 4.6: Καμπύλες DSC: (α) περιοχή κρυστάλλωσης κατά την ψύξη και (β) περιοχή τήξης κατά την θέρμανση, της καθαρής PDMS και των συνθέτων 2 phr GN-MWCNTs/PDMS.



(α)



(β)

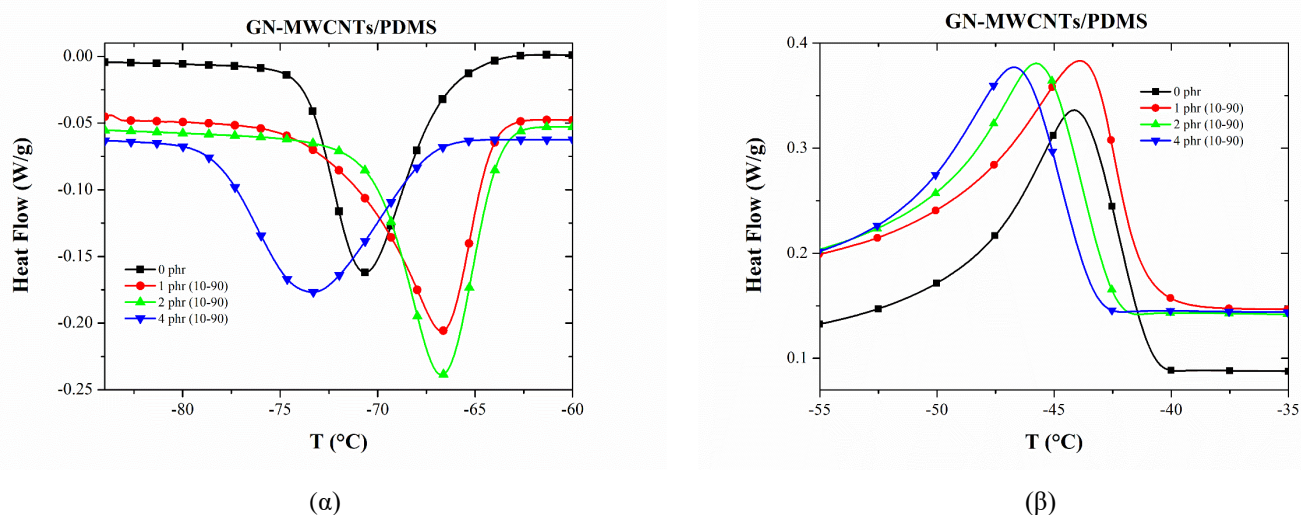
Σχήμα 4.7: Καμπύλες DSC: (α) περιοχή κρυστάλλωσης κατά την ψύξη και (β) περιοχή τήξης κατά την θέρμανση, της καθαρής PDMS και των συνθέτων 4 phr GN-MWCNTs/PDMS.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα φάσματα για σύνθετα υλικά που έχουν ενισχυθεί με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (2 και 4 phr) μέσω ενίσχυσης για διάφορες αναλογίες GN-MWCNTs (Σχήμα 4.6 και Σχήμα 4.7). Από το Σχήμα 4.6α παρατηρείται πως τα υβριδικά σύνθετα που έχουν ενισχυθεί με συνολική συγκέντρωση 2 phr παρουσιάζουν αύξηση στην τιμή της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, ενώ αντίθετα τα σύνθετα που έχουν ενισχυθεί αποκλειστικά με γραφένιο και νανοσωλήνες άνθρακα (100-0 και 0-100 GN-MWCNTs αντίστοιχα), η τιμή της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης παρουσιάζει μικρή μείωση. Η θερμοκρασία τήξης δεν παρουσιάζει κάποια σημαντική διαφοροποίηση για τα σύνθετα με περιεκτικότητα 2 phr, με εξαίρεση το σύνθετο του γραφενίου (100-0 GN-MWCNTs), στο οποίο υπάρχει αύξηση της τιμής της σε σχέση με την καθαρή PDMS (Σχήμα 4.6β). Η ενθαλπία κρυστάλλωσης των συνθέτων είναι αυξημένη σε σχέση με την καθαρή PDMS ενώ παρατηρείται τάση να μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού των CNTs στα υβριδικά σύνθετα. Η ενθαλπία τήξης των

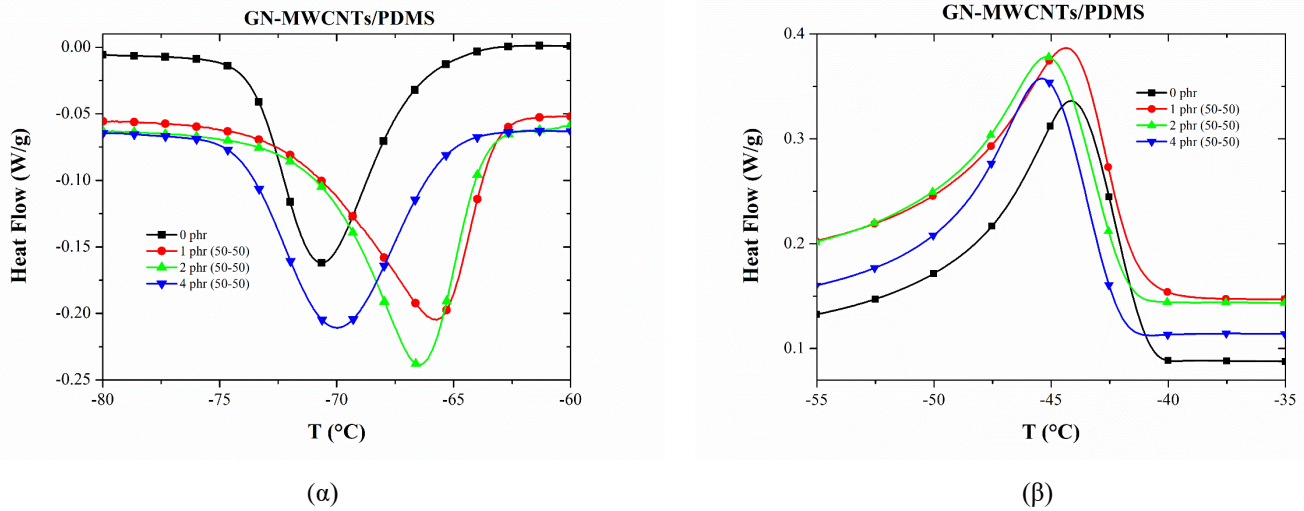
δειγμάτων δεν παρουσιάζει ουσιαστική διαφοροποίηση σε σχέση με την καθαρή πολυδιμεθυλοσιλοξάνη.

Τα σύνθετα που έχουν ενισχυθεί με συνολική συγκέντρωση 4 phr, σε υψηλές αναλογίες MWCNTs (10-90 και 0-100 GN-MWCNTs) παρουσιάζουν μείωση των τιμών της T_c (Πίνακας 4.3). Η τιμή της T_m αυξάνεται για τα σύνθετα που έχουν ενισχυθεί αποκλειστικά με GN (100-0 GN-MWCNTs), ενώ για τα υπόλοιπα εξεταζόμενα σε αυτή την περιεκτικότητα σύνθετα δεν παρουσιάζεται σαφής διακύμανση. Η αύξηση της αναλογίας των MWCNTs στα υβριδικά σύνθετα οδηγεί σε μείωση των ενθαλπών κρυστάλλωσης και τήξης της ελαστομερικής μήτρας (Πίνακας 4.3).

Τέλος παρατίθενται τα διαγράμματα για τα υβριδικά σύνθετα τα οποία κατασκευάστηκαν με τις ίδιες αναλογίες μέσω ενίσχυσης (10-90 και 50-50 GN-MWCNTs), σε διαφορετικές συνολικές συγκεντρώσεις στο σύνθετο (Σχήμα 4.8 και Σχήμα 4.9). Από τα διαγράμματα αυτά και τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.3, παρατηρείται πως τόσο για τα σύνθετα με αναλογίες ενίσχυσης της PDMS 50-50 όσο και 10-90 GN-MWCNTs, οι τιμές της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης μειώνονται. Η θερμοκρασία τήξης δεν παρουσιάζει σημαντική μεταβολή με την αύξηση της συγκέντρωσης του μέσου ενίσχυσης, για τις εξεταζόμενες αναλογίες γραφενίου και νανοσωλήνων άνθρακα.



Σχήμα 4.8: Καμπύλες DSC (α) περιοχή κρυστάλλωσης κατά την ψύξη και (β) περιοχή τήξης κατά την θέρμανση, της καθαρής PDMS και των συνθέτων 10-90 GN-MWCNTs/PDMS για διαφορετικές συγκεντρώσεις του μέσου ενίσχυσης.



Σχήμα 4.9: Καμπύλες DSC (α) περιοχή κρυστάλλωσης κατά την ψύξη και (β) περιοχή τήξης κατά τη θέρμανση, της καθαρής PDMS και των συνθέτων 50-50 GN-MWCNTs/PDMS, για διαφορετικές συγκεντρώσεις του μέσου ενίσχυσης.

Συμπερασματικά η προσθήκη μέσων ενίσχυσης στην PDMS επηρεάζει κυρίως τη θερμοκρασία κρυστάλλωσης T_c της PDMS, η οποία παρουσιάζει αυξητική τάση για τα σύνθετα με περιεκτικότητα 1 phr σε μέσο ενίσχυσης, ενώ μείωση παρουσιάζουν τα σύνθετα με περιεκτικότητα 4 phr και υψηλή αναλογία σε MWCNTs. Η θερμοκρασία τήξης T_m δεν παρουσιάζει σημαντική μεταβολή με εξαίρεση τα σύνθετα τα οποία ενισχύθηκαν αποκλειστικά με γραφένιο στα οποία η τιμή της T_m αυξάνεται ειδικά με την αύξηση της συγκέντρωσης. Οι ενθαλπίες κρυστάλλωσης και τήξης επηρεάζονται αισθητά για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις πληρωτικών υλικών (4 phr) και ιδιαίτερα για τα σύνθετα που έχουν ενισχυθεί αποκλειστικά με MWCNTs. Στα δοκίμια αυτά, η υψηλή συγκέντρωση και η μορφολογία των νανοσωλήνων άνθρακα, ευνοούν την έναρξη της κρυστάλλωσης (φάση πυρήνωσης) αλλά παρεμποδίζουν το μηχανισμό ανάπτυξης των κρυστάλλων της PDMS.

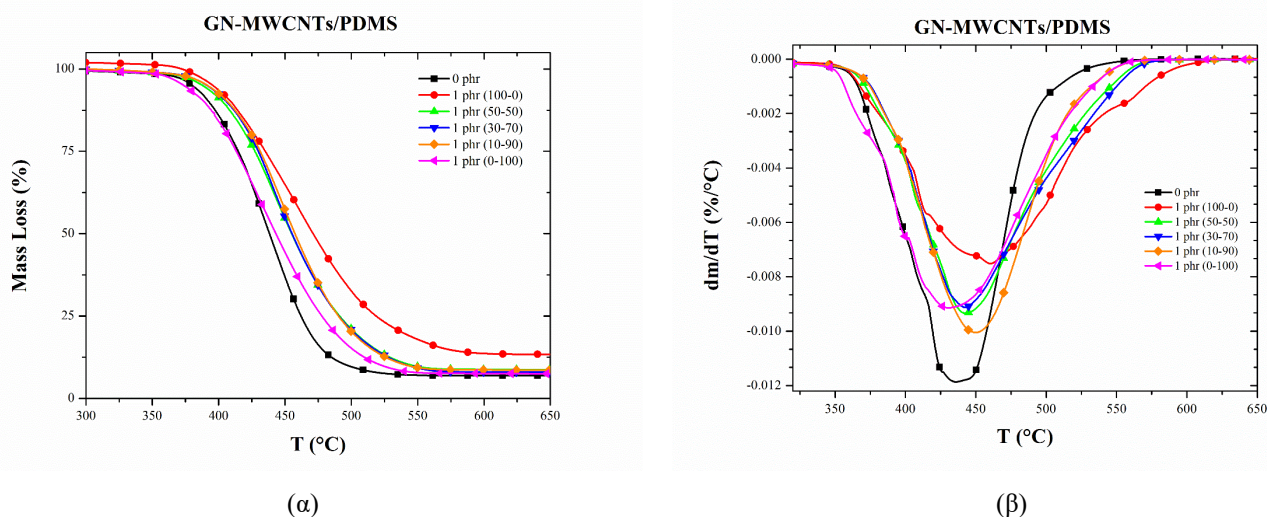
Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα DSC για καθαρή PDMS και σύνθετα GN-MWCNTs/PDMS.

Σύνθετα GN-MWCNTs/PDMS (w-w)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	$\Delta H_c, PDMS$ (J/g)	$\Delta H_m, PDMS$ (J/g)
0 phr	-123.2±0.2	-69.8±1.2	-44.5±0.6	-24.75±0.33	24.99±2.35
1 phr (100-0)	-122.2±0.8	-64.7±0.1	-42.2±0.0	-22.88±0.23	23.15±0.09
1 phr (50-50)	-121.3±0.9	-65.9±0.2	-44.5±0.4	-26.50±0.24	23.00±0.63
1 phr (30-70)	-122.8±0.2	-66.0±0.0	-44.4±0.2	-27.21±2.03	24.10±1.13
1 phr (10-90)	-121.1±0.1	-66.7±0.1	-44.2±0.5	-24.82±0.34	24.06±0.13
1 phr (0-100)	-123.6±1.5	-68.3±0.0	-45.2±0.0	-25.33±0.98	24.86±0.65
2 phr (100-0)	-122.1±0.2	-70.5±0.5	-41.6±0.4	-26.45±0.45	23.52±0.22
2 phr (50-50)	-126.0±1.4	-66.5±0.0	-45.0±0.3	-25.87±1.38	24.72±0.42
2 phr (10-90)	-126.5±0.6	-67.7±1.4	-44.8±1.3	-23.82±2.1	23.2±2.81
2 phr (0-100)	-122.6±0.2	-70.6±2.1	-44.3±0.4	-25.40±0.51	23.97±1.31
4 phr (100-0)	-121.0±2.7	-67.3±0.7	-39.5±0.2	-26.74±0.23	24.76±0.23
4 phr (50-50)	-119.6±0.8	-69.6±0.6	-45.1±0.5	-25.36±1.64	22.91±1.65
4 phr (10-90)	-120.1±1.9	-74.0±0.8	-46.5±0.4	-24.46±1.69	23.16±0.19
4 phr (0-100)	-121.2±1.7	-75.0±0.2	-44.3±0.1	-22.34±3.22	19.34±2.57

Σε ερευνητικές μελέτες που πραγματοποίησαν οι Pradhan et al. [40] καταγράφηκε αύξηση στις τιμές των T_c και T_m , καθώς και στην ενθαλπία τήξης ΔH_m των υβριδικών συνθέτων σε σύγκριση με τα απλά σύνθετα GN/PDMS και MWCNTs/PDMS. Τα παραπάνω αποτελέσματα καταδεικνύουν πως η ενσωμάτωση υβριδικών μέσων ενίσχυσης (GN-MWCNTs) διευκολύνει την διαδικασία της πυρήνωσης και της ανάπτυξης πιο τακτικών δομών στην πολυμερική μήτρα. Οι διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υβριδικών μέσων ενίσχυσης και της PDMS μειώνουν την περιπλοκή των μακρομορίων της PDMS και κατά συνέπεια τα υβριδικά σύνθετα παρουσιάζουν αύξηση της κρυσταλλικότητας και της θερμοκρασίας τήξης [90]. Σε αντίθεση με τα προαναφερθέντα, υβριδικά σύνθετα με συγκέντρωση μεγαλύτερη του 1.5% κ.β. παρουσίασαν ελάττωση του βαθμού κρυσταλλικότητας τους και των θερμοκρασιών T_c και T_m . Το φαινόμενο αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στο γεγονός πως οι υψηλές συγκεντρώσεις δεν ευνοούν την διασπορά των εγκλεισμάτων στη πολυμερική μήτρα και έτσι παρεμποδίζεται η αύξηση της κρυσταλλικής δομής.

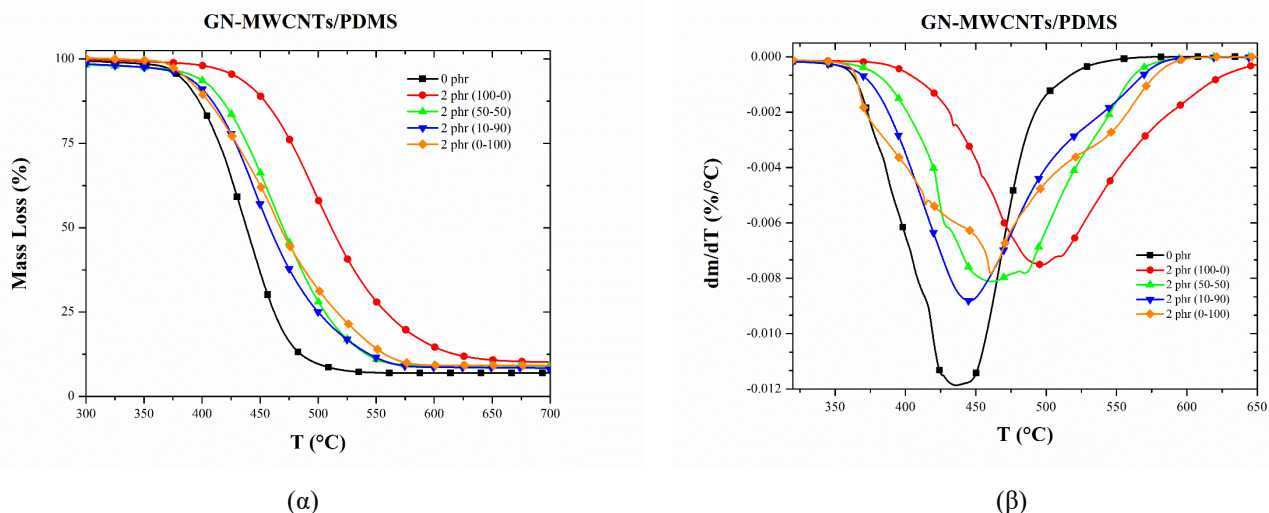
4.5 Θερμοβαρουμετρική Ανάλυση (TGA)

Η Θερμοβαρουμετρική Ανάλυση (TGA) χρησιμοποιήθηκε για να μελετηθεί η θερμική σταθερότητα και η θερμική αποδόμηση τόσο της μη ενισχυμένης πολυδιμεθυλοσιλοξάνης (PDMS), όσο και των υβριδικών νανοσυνθέτων της GN-MWCNTs/PDMS. Παράλληλα έγινε σύγκριση των ιδιοτήτων των υβριδικών σύνθετων GN-MWCNTs/PDMS με τα σύνθετα GN/PDMS και MWCNTs/PDMS. Κατά την πειραματική διαδικασία της θερμοβαρουμετρικής ανάλυσης, τα υπό εξέταση δείγματα θερμαίνονται σε αδρανή ατμόσφαιρα αζώτου ενώ καταγράφεται συνεχώς η μεταβολή του βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας. Τα μεγέθη τα οποία προσδιορίστηκαν με την ολοκλήρωση της TGA είναι η θερμοκρασία έναρξης της αποδόμησης (T_{onset}), η θερμοκρασία ολοκλήρωσης της αποδόμησης (T_{endset}), η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται ο μέγιστος ρυθμός αποδόμησης (T_{peak}), η θερμοκρασία στην οποία υπάρχει απώλεια βάρους ίση με 5% του συνολικού βάρους του δείγματος ($T_{5\%}$) καθώς και το υπόλειμμα της καύσης (Residue). Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα απώλειας μάζας και της παραγώγου αυτής σε συνάρτηση με την θερμοκρασία καθώς και συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές των εξεταζόμενων ιδιοτήτων.

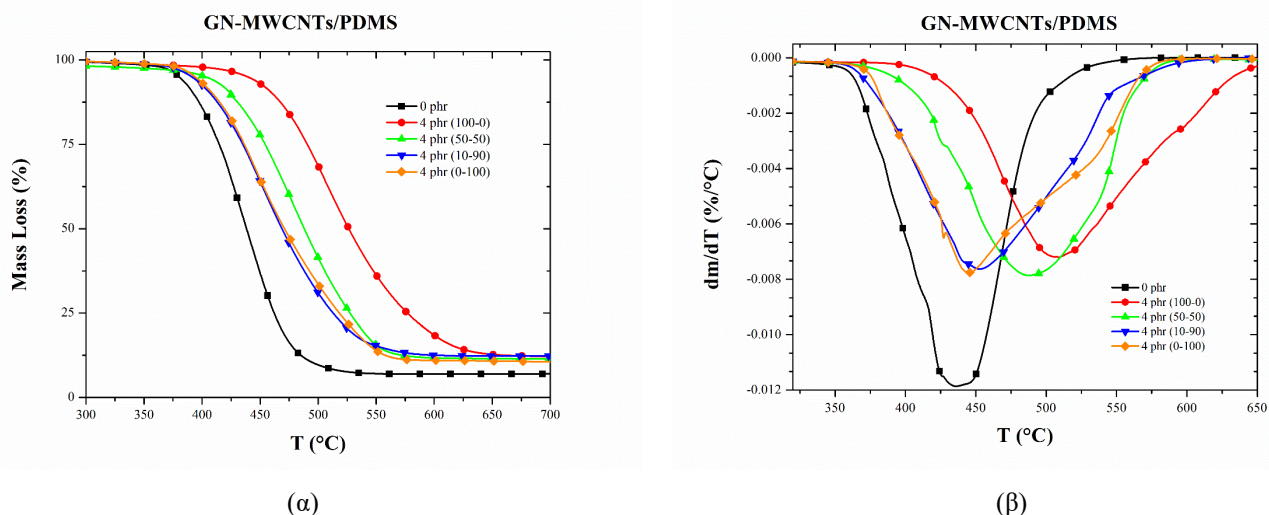


Σχήμα 4.10: Μεταβολή της μάζας (α) και η παράγωγος μεταβολής της μάζας (β) συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά τη δοκιμή TGA σε σύνθετα 1phr GN-MWCNTs/PDMS.

Αρχικά παρατίθενται τα διαγράμματα για υβριδικά σύνθετα πολυμερή υλικά τα οποία έχουν κατασκευαστεί με συνολική περιεκτικότητα σε μέσο ενίσχυσης 1 phr και για τα οποία διαφοροποιούνται οι εκάστοτε αναλογίες του GN και των MWCNTs. Σύμφωνα με το Σχήμα 4.10β, παρατηρείται πως η παρουσία τόσο των MWCNTs αλλά κυρίως του GN στην πολυμερική μήτρα, επιβραδύνει το ρυθμό απώλειας μάζας του δείγματος, σε σύγκριση με την καθαρή PDMS. Ο βραδύτερος ρυθμός απώλειας μάζας παρουσιάζεται για το σύνθετο το οποίο έχει ενισχυθεί με αποκλειστικά με GN. Τα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται πως μετατοπίζονται προς τα δεξιά, γεγονός που υποδηλώνει βελτιωμένη θερμική σταθερότητα των δειγμάτων αυτών καθώς απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες για την αποδόμηση του υλικού. Το σύνθετο που ενισχύθηκε αποκλειστικά με GN παρουσιάζει την μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα, ενώ τα εξεταζόμενα υβριδικά σύνθετα GN-MWCNTs δεν εμφανίζουν σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ τους.

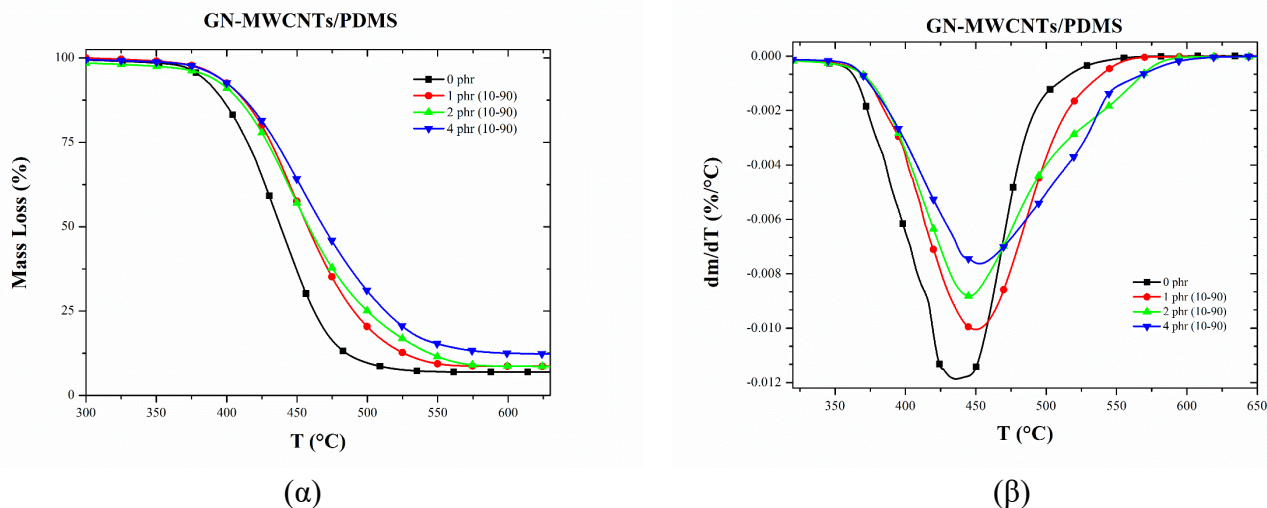


Σχήμα 4.11: Μεταβολή της μάζας (α) και η παράγωγος της μεταβολής της μάζας (β) συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά τη δοκιμή TGA σε σύνθετα 2 phr GN-MWCNTs/PDMS.

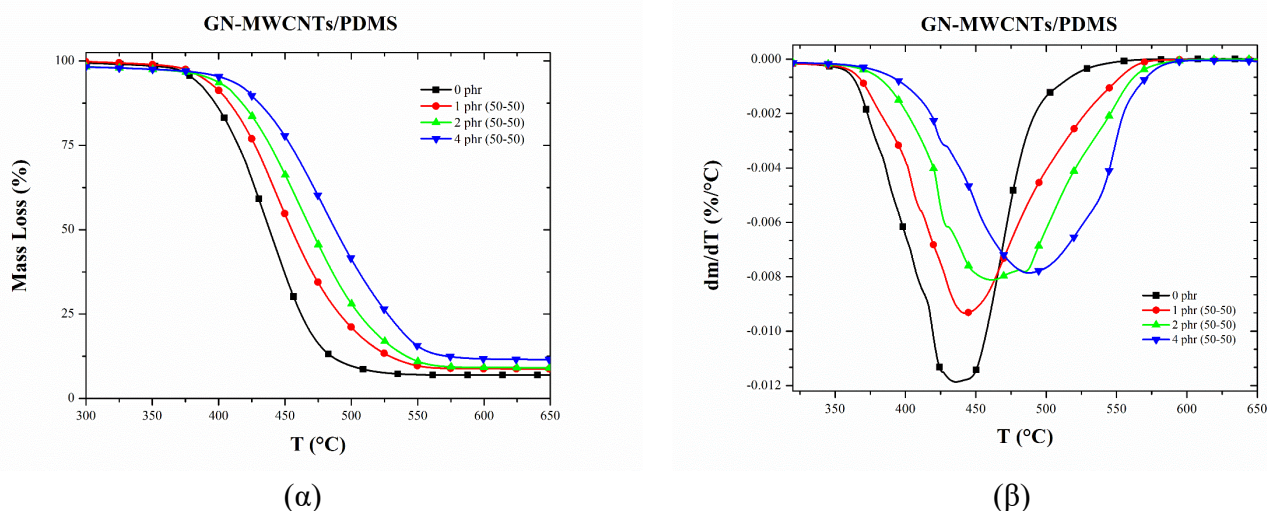


Σχήμα 4.12: Μεταβολή της μάζας (α) και η παράγωγος μεταβολής της μάζας (β) συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά τη δοκιμή TGA σε σύνθετα 4 phr GN-MWCNTs/PDMS.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα για σύνθετα υλικά που έχουν ενισχυθεί με συγκεντρώσεις μέσου ενίσχυσης 2phr (Σχήμα 4.11) και 4 phr (Σχήμα 4.12), για διάφορες αναλογίες GN-MWCNTs. Από το Σχήμα 4.11 παρατηρείται πως ο ρυθμός απώλειας μάζας επιβραδύνεται με την αύξηση της αναλογίας του γραφενίου στο δείγμα σε σχέση με την καθαρή PDMS, ακολουθώντας παρόμοια συμπεριφορά με τα δείγματα που είχαν ενισχυθεί με συνολική συγκέντρωση 1 phr. Ο βραδύτερος ρυθμός απώλειας μάζας εμφανίζεται στο δείγμα που έχει ενισχυθεί αποκλειστικά με GN. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και για τα δείγματα που έχουν ενισχυθεί με συνολική συγκέντρωση 4 phr. Η παρουσία του γραφενίου φαίνεται πως οδηγεί σε βελτιωμένη θερμική σταθερότητα με το δείγμα το οποίο έχει ενισχυθεί αποκλειστικά με γραφένιο να παρουσιάζει τη βέλτιστη θερμική σταθερότητα, καθώς απαιτείται αρκετά υψηλή θερμοκρασία για την αποδόμησή του (Σχήμα 4.12β).



Σχήμα 4.13: Μεταβολή της μάζας (α) και η παράγωγος μεταβολής της μάζας (β) συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά τη δοκιμή TGA σε σύνθετα PDMS με αναλογία 10-90 GN-MWCNTs για διαφορετικές συγκεντρώσεις του μέσου ενίσχυσης.



Σχήμα 4.14: Μεταβολή της μάζας (α) και η παράγωγος μεταβολής της μάζας (β) συναρτήσει της θερμοκρασίας, κατά τη δοκιμή TGA σε σύνθετα PDMS με αναλογία 50-50 GN-MWCNTs για διαφορετικές συγκεντρώσεις του μέσου ενίσχυσης.

Τέλος, παρατίθενται τα διαγράμματα για υβριδικά σύνθετα τα οποία κατασκευάστηκαν με τις ίδιες αναλογίες μέσων ενίσχυσης (10-90 και 50-50 GN-MWCNTs) αλλά με διαφορετικές συνολικές συγκεντρώσεις στο σύνθετο (Σχήμα 4.13 και Σχήμα 4.14). Από τα Σχήμα 4.13 και Σχήμα 4.14 παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του μέσου ενίσχυσης οι καμπύλες απώλειας μάζας και ρυθμού απώλειας μάζας μετατοπίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Συμπεραίνεται επομένως πως τα εξεταζόμενα μέσα ενίσχυσης έχουν θετική επίδραση στη θερμική σταθερότητα των συνθέτων της PDMS. Επίσης παρατηρείται ότι από τα υβριδικά σύνθετα, εκείνο που έχει κατασκευαστεί με συγκέντρωση πληρωτικών υλικών 4 phr σε αναλογία 50-50 GN-MWCNTs παρουσιάζει την αποτελεσματικότερη αντίσταση στη θερμική αποδόμηση.

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.4 παρατηρείται ότι για συγκέντρωση του μέσου ενίσχυσης 1 phr, επέρχεται μείωση στη θερμοκρασία έναρξης της αποδόμησης (T_{onset}). Τη μεγαλύτερη μείωση την παρουσιάζουν τα σύνθετα που έχουν ενισχυθεί εξ' ολοκλήρου με MWCNTs και ακολουθούν αυτά με

GN, ενώ ο συνδυασμός GN και MWCNTs περιορίζει τη μείωση αυτή. Σε υψηλότερα ποσοστά ενίσχυσης (2 και 4 phr), τα σύνθετα που ενισχύθηκαν μόνο με GN και τα υβριδικά με αναλογία 50-50 GN-CNTs, παρουσιάζουν σημαντική αύξηση στις τιμές της θερμοκρασίας έναρξης της αποδόμησης (T_{onset}).

Πίνακας 4.4: Αποτελέσματα TGA για την καθαρή PDMS και για υβριδικά σύνθετα GN-MWCNTs/PDMS.

Σύνθετα GN-MWCNTs/PDMS (w-w)	T_{onset} (°C)	$T_{d5\%}$ (°C)	T_{peak} (°C)	T_{endset} (°C)	Residue (%)
0 phr	371.4±0.1	381.4±2.7	434.1±2.3	504.0±1.8	7.85±1.22
1 phr (100-0)	360.6±0.5	397.2±1.9	456.6±5.3	593.5±2.1	13.56±0.21
1 phr (50-50)	363.2±1.0	387.8±0.2	442.0±0.1	562.9±0.9	9.78±1.47
1 phr (30-70)	368.7±0.5	390.4±1.3	441.2±1.7	564.5±0.5	7.84±0.22
1 phr (10-90)	368.2±0.6	391.1±0.8	449.0±1.3	554.6±4.1	8.56±0.09
1 phr (0-100)	347.6±1.7	371.1±1.1	435.5±2.7	553.2±1.1	7.24±0.16
2 phr (100-0)	407.1±2.8	427.9±0.9	496.1±1.4	622.2±2.0	10.27±0.05
2 phr (50-50)	378.0±2.4	396.1±4.9	459.7±2.4	568.1±0.3	9.48±0.61
2 phr (10-90)	368.9±1.5	381.0±5.5	444.6±1.2	576.8±7.4	8.72±0.23
2 phr (0-100)	358.7±3.1	381.8±4.0	455.0±8.0	584.2±2.4	8.41±0.79
4 phr (100-0)	424.5±1.3	440.2±1.2	510.9±2.7	632.8±3.6	12.17±0.09
4 phr (50-50)	388.9±3.7	406.1±4.1	482.9±6.6	568.4±1.8	11.44±0.09
4 phr (10-90)	366.5±0.9	393.7±3.5	452.7±0.1	589.2±0.3	12.99±1.01
4 phr (0-100)	371.2±1.5	393.8±0.5	445.9±1.8	573.6±4.0	9.71±0.80

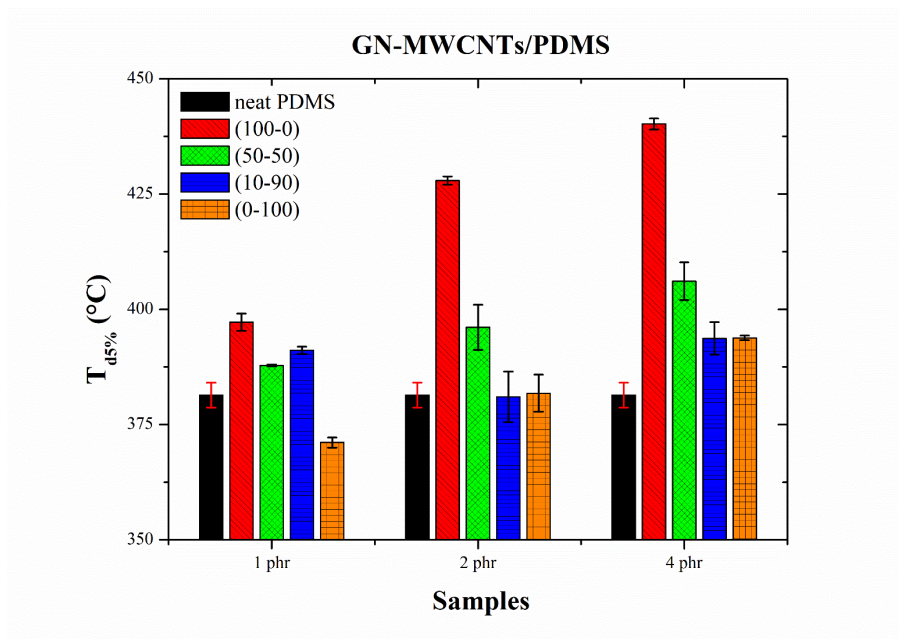
Η προσθήκη των μέσων ενίσχυσης επιφέρει αύξηση στις τιμές της $T_{d5\%}$, με εξαίρεση τα σύνθετα τα οποία ενισχύθηκαν 100% με CNTs όπου η $T_{d5\%}$ εμφανίζει μικρή μείωση (Σχήμα 4.15). Η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται ο μέγιστος βαθμός αποδόμησης (T_{peak}) αυξάνεται σημαντικά όσο αυξάνεται και η συγκέντρωση των μέσων ενίσχυσης στο σύνθετο, ενώ για τα υβριδικά σύνθετα παίρνει την μέγιστη τιμή της στα δείγματα με περιεκτικότητα 4 phr και αναλογία 50-50 GN-MWCNTs (Σχήμα 4.16). Στις περιεκτικότητες 2 και 4 phr, παρατηρείται σημαντική αύξηση της T_{peak} στα σύνθετα με αναλογίες 100-0 και 50-50 GN-MWCNTs, ενώ για τα σύνθετα 10-90 και 0-100 δεν διαπιστώνεται κάποια σημαντική μεταβολή.

Η παρουσία των εξεταζόμενων μέσων ενίσχυσης, είτε σε συνδυασμό είτε με τη χρήση ενός μόνο είδους, αυξάνει σημαντικά τη θερμοκρασία ολοκλήρωσης της θερμικής αποδόμησης (T_{endset}). Τη μεγαλύτερη βελτίωση παρουσιάζουν τα σύνθετα που ενισχύθηκαν αποκλειστικά με γραφένιο, λαμβάνοντας τη υψηλότερη τιμή στην περιεκτικότητα 4 phr (100-0 GN-MWCNTs). Από τα υβριδικά σύνθετα την υψηλότερη τιμή της T_{endset} έδωσαν τα δείγματα με ενίσχυση 4 phr στην αναλογία 10-90 GN-MWCNTs. Στα σύνθετα με αναλογίες 100-0, 10-90 και 0-100 GN-MWCNTs, παρατηρείται αυξητική τάση της θερμοκρασίας ολοκλήρωσης της αποδόμησης με την αύξηση της συγκέντρωσης των μέσων ενίσχυσης. Αντίθετα, τα σύνθετα με αναλογία 50-50 δεν παρουσιάζουν κάποια ιδιαίτερη μεταβολή με την αύξηση της συγκέντρωσης του μέσου ενίσχυσης στο σύνθετο (Σχήμα 4.17).

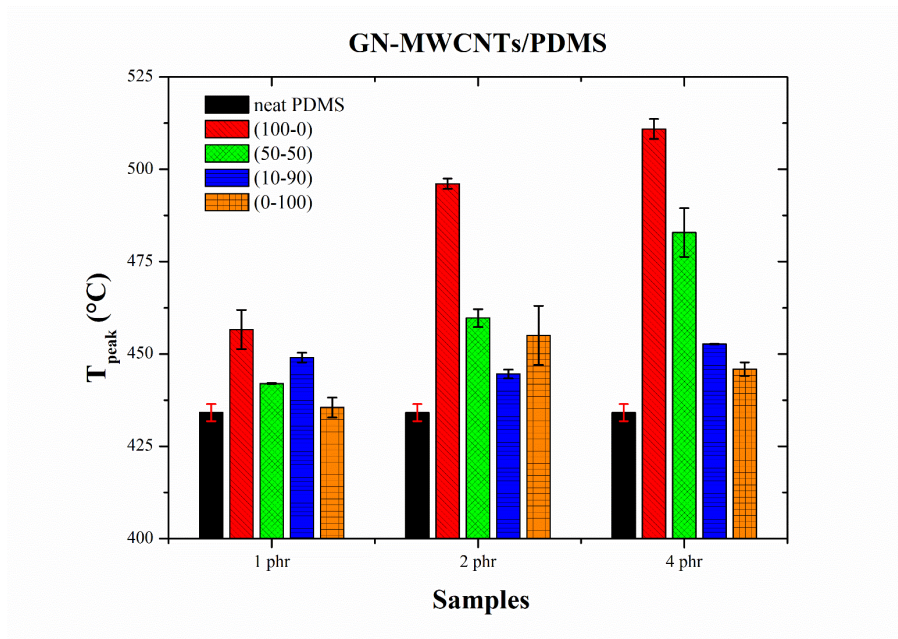
Τέλος το υπόλειμμα της καύσης (Πίνακας 4.4) είναι μεγαλύτερο από αυτό της καθαρής PDMS, ειδικά για σύνθετα τα οποία περιέχουν υψηλή περιεκτικότητα σε GN. Επομένως, μπορεί να θεωρηθεί ότι το GN ευνοεί τη δημιουργία εξανθρακωμάτων τα οποία παρεμποδίζουν τη διάδοση της φλόγας, τη διάχυση των προϊόντων της καύσης και οδηγούν στην αύξηση των τιμών του υπολείμματος. Ο μηχανισμός αυτός μπορεί να δικαιολογήσει τη βέλτιστη θερμική σταθερότητα που παρουσιάζουν τα

Πειραματικά Αποτελέσματα

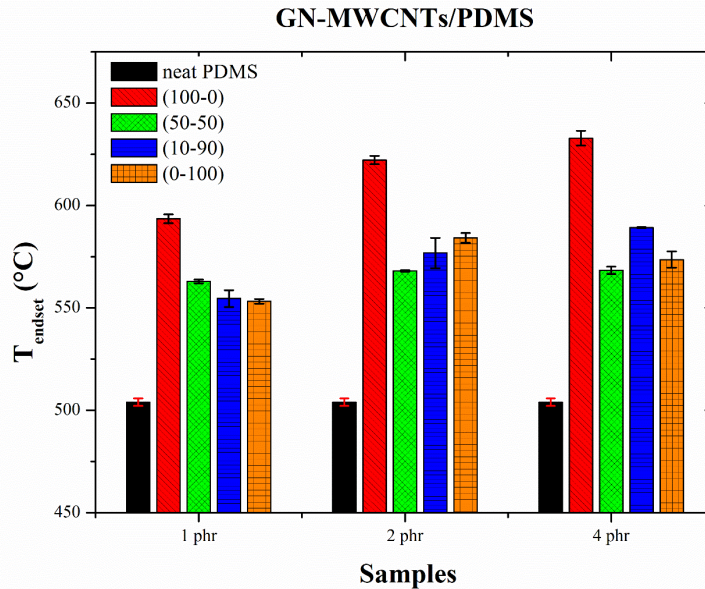
σύνθετα του γραφενίου. Παράλληλα τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.4 δείχνουν πως για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μέσου ενίσχυσης και τις ίδιες αναλογίες GN-MWCNTs, το υπόλειμμα της καύσης αυξάνεται.



Σχήμα 4.15: Συγκριτικό ιστόγραμμα της $T_{d5\%}$, για διαφορετικές συγκεντρώσεις και διαφορετικές αναλογίες του μέσου ενίσχυσης.



Σχήμα 4.16: Συγκριτικό ιστόγραμμα της T_{peak} , για διαφορετικές συγκεντρώσεις και διαφορετικές αναλογίες του μέσου ενίσχυσης.



Σχήμα 4.17: Συγκριτικό ιστόγραμμα της T_{endset} , για διαφορετικές συγκεντρώσεις και διαφορετικές αναλογίες του μέσου ενίσχυσης.

Συνοψίζοντας, από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το χαρακτηρισμό των συνθέτων με την μέθοδο TGA, συμπεραίνεται πως η παρουσία ενισχυτικών μέσων γραφιτικής βάσης στην πολυμερική μήτρα PDMS βελτιώνει την θερμική σταθερότητα και αντοχή των συνθέτων, καθώς η αποδόμηση λαμβάνει χώρα σε μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος και με βραδύτερο ρυθμό, σε σχέση με την καθαρή PDMS. Μεγαλύτερη ενισχυτική δράση στη θερμική αποδόμηση των συνθέτων προσδίδει το γραφένιο, σε σύγκριση με τους νανοσωλήνες άνθρακα.

Οι Yang et al. [29] σε πρόσφατες μελέτες, στις οποίες παρασκεύασαν υβριδικά σύνθετα (AIN-GN-MWCNTs/PDMS) για εφαρμογές θερμικών διεπαφών υψηλής απόδοσης, κατέγραψαν βελτίωση της θερμικής σταθερότητας για τα υβριδικά σύνθετα, γεγονός που απέδωσαν στην ομοιόμορφη κατανομή της θερμότητας λόγω της υψηλής θερμικής αγωγιμότητάς τους.

Ομοίως, οι Yan et al. [35] σε πειράματα που διεξήγαγαν σε υβριδικά σύνθετα υλικά (GN-MWCNTs/PDMS) παρατήρησαν μία αυξητική τάση στην θερμοκρασία μέγιστου ρυθμού αποδόμησης (T_{peak}) και του υπολείμματος της καύσης, με την αύξηση της αναλογίας των MWCNTs στο σύνθετο και κατά συνέπεια και της θερμικής σταθερότητας του συνθέτου.

Οι Pradhan et al. [31] μελέτησαν υβριδικά σύνθετα GN-MWCNTs/PDMS και κατέγραψαν αύξηση της θερμοκρασίας έναρξης της θερμικής αποδόμησης με την ενίσχυση με υβριδικά εγκλείσματα, την οποία απέδωσαν στην ύπαρξη μίας συνεργιστικής δράσης μεταξύ των υλικών ενίσχυσης. Το φαινόμενο αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί σε παρεμπόδιση της έναρξης της αποδόμησης των πολυμερικών αλυσίδων λόγω της πυκνής τρισδιάστατης υβριδικής δομής, η οποία δεν επιτρέπει την διάχυση του αζώτου και των πτητικών προϊόντων. Εναλλακτικά, προτάθηκε το ενδεχόμενο περιορισμένης ροής θερμότητας - και συνεπώς αποδόμησης του μακρομορίου- λόγω της καλής αλληλεπίδρασης και διασποράς των υβριδικών ενισχυτικών υλικών στην πολυμερική μήτρα. Η προαναφερθείσα ενισχυτική επίδραση των υβριδικών μέσων ενίσχυσης μειώνεται για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 1.5% κ.β. [91, 92].

4.6 Δοκιμή Εφελκυσμού

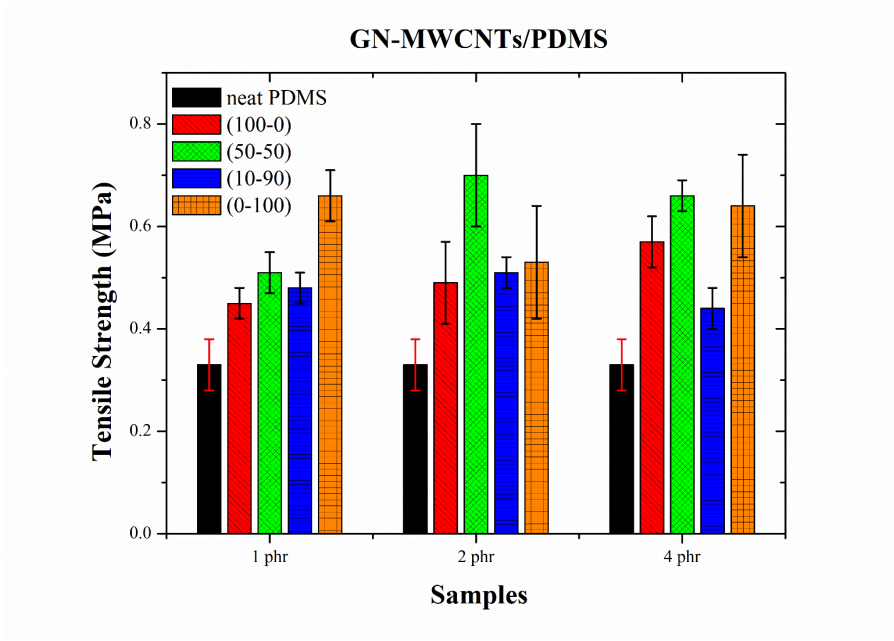
Εξετάσθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσυνθέτων μέσω της δοκιμής τους σε εφελκυσμό. Συγκεκριμένα, τα μεγέθη που μετρήθηκαν ήταν η αντοχή σε εφελκυσμό, το μέτρο ελαστικότητας και η παραμόρφωση στη θραύση. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.5.

Πίνακας 4.5: Αποτελέσματα δοκιμής εφελκυσμού συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS.

Σύνθετα GN-MWCNTs/PDMS (w-w)	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Μέτρο ελαστικότητας (MPa)	Παραμόρφωση στη θραύση (%)
0 phr	0.33±0.05	1.10±0.07	47.78±7.62
1phr (100-0)	0.45±0.03	1.05±0.06	83.62±12.04
1phr (50-50)	0.51±0.04	1.34±0.02	62.94±7.45
1phr (30-70)	0.52±0.07	1.28±0.00	65.67±14.52
1phr (10-90)	0.48±0.03	1.35±0.04	52.57±2.47
1phr (0-100)	0.66±0.05	1.63±0.04	65.27±3.16
2 phr (100-0)	0.49±0.08	0.98±0.02	48.53±7.24
2 phr (50-50)	0.70±0.10	1.39±0.13	76.07±13.17
2 phr (10-90)	0.51±0.03	1.34±0.03	59.82±4.13
2 phr (0-100)	0.53±0.11	1.76±0.11	46.37±12.63
4 phr (100-0)	0.57±0.05	0.83±0.01	158.43±14.90
4 phr (50-50)	0.66±0.03	1.41±0.06	74.23±6.45
4 phr (10-90)	0.44±0.04	1.57±0.10	46.57±4.44
4 phr (0-100)	0.64±0.10	2.19±0.11	54.08±4.30

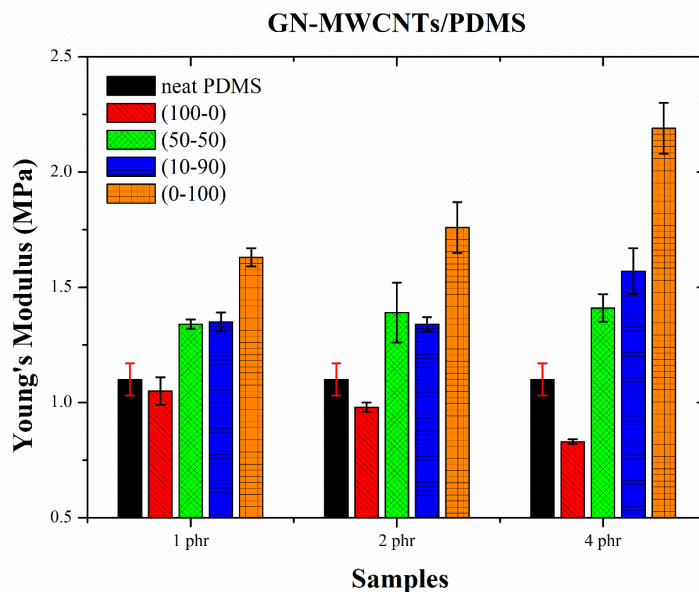
Από τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα παρατηρείται ότι η αντοχή σε εφελκυσμό των συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS είναι ενισχυμένη σε σύγκριση με την αντοχή της μη-ενισχυμένης πολυδιμεθυλοσιλοξάνης. Η προσθήκη των MWCNTs στο ελαστομερές ενισχύει αισθητά την εφελκυστική αντοχή της PDMS, ενώ το γραφένιο έχει οριακή επίδραση, καθώς όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 4.18 τα σύνθετα με υψηλή αναλογία σε νανοσωλήνες άνθρακα κατέγραψαν τη μεγαλύτερη βελτίωση της αντοχής σε εφελκυσμό. Συγκεκριμένα, για τα σύνθετα με συνολική συγκέντρωση σε μέσο ενίσχυσης 1 phr, παρατηρείται πως η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνεται σταθερά με την αύξηση της αναλογίας σε MWCNTs, με το δείγμα (0-100) GN-MWCNTs να παρουσιάζει αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό 100% σε σύγκριση με την μη ενισχυμένη PDMS. Για συνολική συγκέντρωση μέσου ενίσχυσης 2 και 4 phr, παρουσιάζεται μικρή βελτίωση της αντοχής, σε σχέση με τα σύνθετα συγκέντρωσης 1 phr. Τα δοκίμια με αναλογία 50-50 GN-MWCNTs παρουσιάζουν τις υψηλότερες τιμές αντοχής σε εφελκυσμό για τις συγκεντρώσεις 2 και 4 phr (Σχήμα 4.18).

Τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.5 καταδεικνύουν πως η επίδραση των MWCNTs παρουσιάζει ένα μέγιστο στη συγκέντρωση 1 phr και έπειτα επιφέρει μείωση. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να αποδοθεί στην μη ικανοποιητική διασπορά και στην παρουσία συσσωματωμάτων στις υψηλές συγκεντρώσεις MWCNTs, με αποτέλεσμα την περιορισμένη αλληλεπίδραση μήτρας και μέσου ενίσχυσης. Παρόλα αυτά η αισθητά μεγαλύτερη αντοχή σε εφελκυσμό, για τις υψηλότερες συγκεντρώσεις 2 & 4 phr, των υβριδικών συνθέτων (50-50 GN-MWCNTs) σε σύγκριση με τα σύνθετα γραφενίου και νανοσωλήνων άνθρακα (0-100 και 100-0 GN-MWCNTs), θα μπορούσε να αποδοθεί στη συνεργιστική δράση των δύο αυτών μέσων ενίσχυσης. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η παρουσία του γραφενίου βοηθά στην καλύτερη διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα στην πολυμερική μήτρα και στην αποτελεσματικότερη ενίσχυση των ιδιοτήτων του συνθέτου [31, 42].



Σχήμα 4.18: Συγκριτικό ιστόγραμμα της αντοχής σε εφελκυσμό συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS, για διαφορετικές συγκεντρώσεις και αναλογίες σε μέσο ενίσχυσης.

Παρατηρώντας το Σχήμα 4.19, είναι εμφανές πως το μέτρο ελαστικότητας των συνθέτων που ενισχύθηκαν αποκλειστικά με γραφένιο [100-0 (GN/MWCNTs)] μειώνεται αισθητά, φαινόμενο εντονότερο για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις 2 και 4 phr. Αντιθέτως, η προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα προκάλεσε σημαντική αύξηση του μέτρου ελαστικότητας, καταγράφοντας αύξηση για τα σύνθετα 0-100 (GN/MWCNTs) 48%, 60% και 100% για τις συγκεντρώσεις 1, 2 και 4 phr αντίστοιχα. Η μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας στα υβριδικά σύνθετα 50-50 και 10-90 (GN/MWCNTs) ακολουθεί αυξητική πορεία η οποία υπακούει στον κανόνα των μιγμάτων και είναι ανάλογη της συνολικής συγκέντρωσης σε μέσο ενίσχυσης.



Σχήμα 4.19: Συγκριτικό ιστόγραμμα του μέτρου ελαστικότητας των συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS, για διαφορετικές συγκεντρώσεις και αναλογίες σε μέσο ενίσχυσης.

Τέλος, η προσθήκη των εξεταζόμενων αναλογιών μέσων ενίσχυσης οδηγεί σε σύνθετα με μεγαλύτερες παραμορφώσεις στην θραύση σε σύγκριση με την καθαρή PDMS. Οι μεγαλύτερες τιμές παραμόρφωσης στη θραύση καταγράφηκαν στα σύνθετα που ενισχύθηκαν αποκλειστικά με γραφénιο. Γενικότερα, δεν παρατηρήθηκε κάποια συγκεκριμένη τάση που να μπορεί να ερμηνευθεί περαιτέρω σε σχέση με τη δράση των δύο νανοεγκλεισμάτων.

Σε μελέτη που εκπονήθηκε από τους Barshutina et al. [43] παρατηρήθηκε πως τα υβριδικά σύνθετα GN-CNTs/PDMS παρουσιάζουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες σε σύγκριση με τα σύνθετα που έχουν ενισχυθεί με ένα μόνο μέσο ενίσχυσης (GN ή CNTs), επιβεβαιώνοντας έτσι την ύπαρξη συνεργιστικής δράσης στα υβριδικά σύνθετα.

Σε ερευνητική εργασία στην οποία μελετήθηκε η επιρροή υβριδικών μέσων ενίσχυσης γραφενίου-νανοσωλήνων σε πολυμερικές μήτρες, για συνολική συγκέντρωση εγκλεισμάτων 26.7% κ.ο., καταγράφηκε αύξηση στην αντοχή σε εφελκυσμό, στο μέτρο ελαστικότητας και στην αντοχή σε θραύση κατά 707%, 825% και 428%, ενώ σε αντίστοιχα διαφασικά σύνθετα η αύξηση ήταν 404%, 710% και 270%. Τα αποτελέσματα αυτά αποδόθηκαν στη συνεργιστική δράση γραφενίου-νανοσωλήνων, η οποία πιθανά οφείλεται στη συμβατότητα τους λόγω π-π αλληλεπιδράσεων, καθώς και τα δύο μέσα ενίσχυσης είναι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα [42].

Ομοίως, οι Pradhan et al. [31] απέδωσαν τις βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες των υβριδικών νανοσυνθέτων στην ανάπτυξη διατμητικών ζωνών κατά τον εφελκυσμό ή στην καλύτερη διασπορά του γραφενίου και των νανοσωλήνων άνθρακα που είχε ως αποτέλεσμα την βελτίωση της αλληλεπίδρασης με την PDMS [93]. Οι παρατηρήσεις αυτές εκλήφθηκαν ως ενδείξεις συνεργιστικής δράσης των MWCNTs-GN στην αντοχή σε εφελκυσμό και στο μέτρο ελαστικότητας της σιλίκονης.

4.6.1 Μοντέλο Halpin-Tsai

Το μοντέλο Halpin-Tsai αποτελεί ένα μικρομηχανικό μοντέλο το οποίο χρησιμοποιείται για να προβλέψει και να υπολογίσει θεωρητικά το μέτρο ελαστικότητας σε σύνθετα και νανοσύνθετα πολυμερή υλικά.

Η θεωρία του μοντέλου Halpin-Tsai βασίζεται στον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας για περιπτώσεις που το μέσο ενίσχυσης είναι τυχαία προσανατολισμένο (randomly-oriented) καθώς και όταν βρίσκεται σε παράλληλη ευθυγράμμιση (parallel-aligned) μέσα στην μήτρα.

Οι τύποι βάσει των οποίων πραγματοποιήθηκαν οι υπολογισμοί του μέτρου ελαστικότητας στην συγκεκριμένη περίπτωση όπου η πολυμερική μήτρα είναι η σιλικόνη PDMS και τα μέσα ενίσχυσης που χρησιμοποιούνται είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα CNTs και το γραφένιο GN, είναι οι ακόλουθοι:

- Για τυχαία κατανομή μέσου ενίσχυσης [94]:

$$E_{rand} = \left[\frac{3}{8} \frac{1 + C_{CNT} n_L V_{CNT} + C_{GN} \zeta_L V_{GN}}{1 - n_L V_{CNT} - \zeta_L V_{GN}} + \frac{5}{8} \frac{1 + 2n_T V_{CNT} + 2\zeta_T V_{GN}}{1 - n_T V_{CNT} - \zeta_T V_{GN}} \right] \times E_M \quad \text{Εξ. 4.1}$$

- Για παράλληλο προσανατολισμό του μέσου ενίσχυσης [94]:

$$E_{paral} = \left[\frac{1 + C_{CNT} n_L V_{CNT} + C_{GN} \zeta_L V_{GN}}{1 - n_L V_{CNT} - \zeta_L V_{GN}} \right] \times E_M \quad \text{Εξ. 4.2}$$

- Όπου τα $n_L, n_T, \zeta_L, \zeta_T$ δίνονται από τους παρακάτω τύπους [94]:

$$n_L = \frac{\left(\frac{E_{CNT}}{E_M}\right) - 1}{\left(\frac{E_{CNT}}{E_M}\right) + C_{CNT}} \quad \text{Εξ. 4.3}$$

$$n_T = \frac{\left(\frac{E_{CNT}}{E_M}\right) - 1}{\left(\frac{E_{CNT}}{E_M}\right) + 2} \quad \text{Εξ. 4.4}$$

$$\zeta_L = \frac{\left(\frac{E_{GN}}{E_M}\right) - 1}{\left(\frac{E_{GN}}{E_M}\right) + C_{GN}} \quad \text{Εξ. 4.5}$$

$$\zeta_T = \frac{\left(\frac{E_{GN}}{E_M}\right) - 1}{\left(\frac{E_{GN}}{E_M}\right) + 2} \quad \text{Εξ. 4.6}$$

- Όπου $E_{CNT} = 450 \text{ GPa}$ μέτρο ελαστικότητας των CNTs και $E_{GN} = 1 \text{ TPa}$ μέτρο ελαστικότητας του γραφενίου και $E_M = 1.1 \text{ MPa}$ το μέτρο ελαστικότητας της PDMS σύμφωνα με πειραματικές μετρήσεις.
- V_{CNT} και V_{GN} είναι τα κλάσματα όγκου των CNTs και GN αντίστοιχα τα οποία υπολογίζονται από τους παρακάτω τύπους:

$$V_{CNT} = \frac{W_{CNT}/\rho_{CNT}}{W_m/\rho_m + W_{CNT}/\rho_{CNT}} \quad \text{Εξ. 4.7}$$

$$V_{GN} = \frac{W_{GN}/\rho_{GN}}{W_m/\rho_m + W_{GN}/\rho_{GN}} \quad \text{Εξ. 4.8}$$

- Όπου $\rho_m = 0.975 \text{ g/της}$ η πυκνότητα της PDMS, $\rho_{CNT} = 1.85 \text{ g/cm}^3$ η πυκνότητα των CNTs και $\rho_{GN} = 2.1 \text{ g/cm}^3$ η πυκνότητα του γραφενίου ενώ με W_{CNT} , W_{GN} και W_m συμβολίζονται τα βάρη των CNTs, GN και της μήτρας που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του σύνθετου αντίστοιχα.
- C_{CNT} και C_{GN} είναι σταθερές οι οποίες σχετίζονται με το aspect ratio f των CNTs και GN αντίστοιχα. Συγκεκριμένα

$$C_{CNT} = 2 f_{CNT} = 2 \left(\frac{l_{CNT}}{d_{CNT}} \right) \quad \text{Εξ. 4.9}$$

και

$$C_{GN} = \frac{2}{3} f_{GN} = \frac{2}{3} \left(\frac{l_{GN}}{w_{GN}} \right) \quad \text{Εξ. 4.10}$$

όπου l_{CNT} και d_{CNT} είναι το μέσο μήκος και η μέση διάμετρος των CNTs αντίστοιχα ενώ l_{GN} και w_{GN} είναι το μέσο μήκος και μέσο πάχος των πλακιδίων γραφενίου αντίστοιχα. Τα όρια των τιμών της προκύπτουν από τις προδιαγραφές που παρέχουν οι προμηθευτές των υλικών.

Η αναλογία διαστάσεων (aspect ratio) f , μπορεί να μειωθεί εξαιτίας κάποιων φαινομένων που εμφανίζονται κατά την ανάμειξη όπως είναι η δομική θραύση του μέσου ενίσχυσης, η αποφολίδωση ή η συσσωμάτωση. Επίσης λόγω της μορφολογίας των νανοσωλήνων, που συνήθως είναι κυματοειδής, αλλά και των πλακιδίων του γραφενίου, που συχνά σχηματίζουν αναδιπλωμένες δομές, οι ενεργές διαστάσεις τους μειώνονται επηρεάζοντας με αυτό τον τρόπο την αναλογία f των διαστάσεών τους. Για τον λόγο αυτό οι τιμές των f_{CNT} και f_{GN} υπολογίστηκαν πρώτα για σύνθετα υλικά τα οποία έχουν ως μήτρα την PDMS και ενισχύονται είτε μόνο με CNTs είτε μόνο με GN. Οι τύποι Halpin Tsai που χρησιμοποιούνται για τους παραπάνω υπολογισμούς είναι:

- Για μέσο ενίσχυσης μόνο CNTs και παράλληλο προσανατολισμό τους στη μήτρα [94]:

$$\frac{E_C}{E_m} = \frac{1 + 2f_{CNT}\eta\varphi}{1 - \eta\varphi} \quad \text{Εξ. 4.11}$$

Όπου E_m και E_C τα μέτρα ελαστικότητας της μήτρας και του σύνθετου υλικού αντίστοιχα, f_{CNT} η αναλογία διαστάσεων των CNTs, φ είναι το κλάσμα όγκου του μέσου ενίσχυσης και η παράμετρος η δίνεται από τον τύπο [94]:

$$\eta = \frac{\frac{E_{filler}}{E_{matrix}} - 1}{\frac{E_{filler}}{E_{matrix}} - 2f_{CNT}} \quad \text{Εξ. 4.12}$$

Όμως επειδή $E_{filler} \gg E_{matrix}$ ο τύπος του μοντέλου Halpin Tsai απλοποιείται ως εξής [94]:

$$\frac{E_C}{E_m} = \frac{1 + 2f_{CNT}\varphi}{1 - \varphi} \quad \text{Εξ. 4.13}$$

- Για μέσο ενίσχυσης μόνο CNTs με τυχαίο προσανατολισμό στη μήτρα [95]:

$$\frac{E_C}{E_m} = \frac{3}{8} \frac{1 + C_{CNT} n_L V_{CNT}}{1 - n_L V_{CNT}} + \frac{5}{8} \frac{1 + 2n_T V_{CNT}}{1 - n_T V_{CNT}} \quad \text{Εξ. 4.14}$$

όμως επειδή $E_{filler} \gg E_{matrix}$ τα n_L, n_T είναι σχεδόν ίσα με το 1 οπότε ο παραπάνω τύπος απλοποιείται ως εξής:

$$\frac{E_C}{E_m} = \frac{1 + V_{CNT} \left(\frac{6}{8} f_{CNT} + \frac{10}{8} \right)}{1 - V_{CNT}} \quad \text{Εξ. 4.15}$$

- Για μέσο ενίσχυσης μόνο CNTs έγινε επιπλέον χρήση της εξίσωσης του Guth [96] ώστε να γίνει σύγκριση με το μοντέλο Halpin-Tsai:

$$E_C = (1 + 0.67 f_{CNT} V_{CNT} + 1.62 f_{CNT}^2 V_{CNT}^2) E_m \quad \text{Εξ. 4.16}$$

- Για μέσο ενίσχυσης μόνο GN, το μοντέλο της διατμητικής υστέρησης (shear-lag) δίνει ικανοποιητικές τιμές για το μέτρο ελαστικότητας [94]:

$$\frac{E_C}{E_m} = 1 - \varphi + 0.056 (f_{GN})^2 \varphi^2 \quad \text{Εξ. 4.17}$$

Επίσης υπάρχουν και οι κλασικοί τύποι που χρησιμοποιούνται στη βιβλιογραφία και προκύπτουν από το μοντέλο Halpin Tsai τόσο για παράλληλο προσανατολισμό του γραφενίου όσο και για τυχαίο, απαλείφοντας τους όρους που περιέχουν τα CNTs.

- Για μέσο ενίσχυσης μόνο GN και παράλληλο προσανατολισμό του GN στη μήτρα [16]:

$$E_C = \left[\frac{1 + C_{GN} \zeta_L V_{GN}}{1 - \zeta_L V_{GN}} \right] \times E_M \quad \text{Εξ. 4.18}$$

Όπου επειδή $E_{filler} \gg E_{matrix}$ το ζ_L είναι σχεδόν ίσο με τη μονάδα και έτσι ο τύπος απλοποιείται στον εξής:

$$E_C = \left[\frac{1 + C_{GN} V_{GN}}{1 - V_{GN}} \right] \times E_M \quad \text{Εξ. 4.19}$$

- Για μέσο ενίσχυσης μόνο GN και τυχαίο προσανατολισμό του GN στη μήτρα [16]:

$$E_C = \left[\frac{3}{8} \frac{1 + C_{GN} \zeta_L V_{GN}}{1 - \zeta_L V_{GN}} + \frac{5}{8} \frac{1 + 2\zeta_T V_{GN}}{1 - \zeta_T V_{GN}} \right] \times E_M \quad \text{Εξ. 4.20}$$

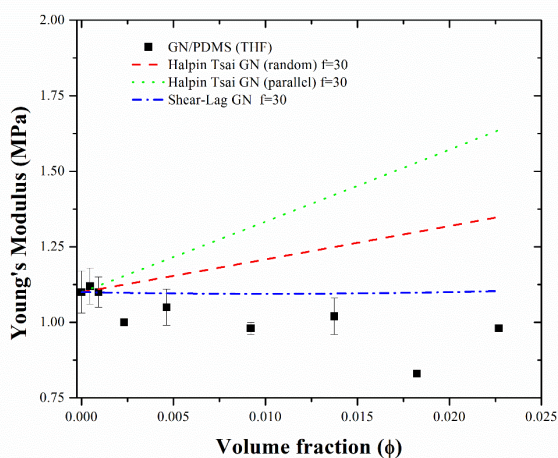
Όπου επειδή $E_{filler} \gg E_{matrix}$ τα ζ_L, ζ_T είναι σχεδόν ίσο με τη μονάδα και έτσι ο τύπος απλοποιείται στον εξής:

$$E_C = \left[\frac{1 + V_{GN} \left(\left(\frac{2}{8} \right) f_{GN} + \frac{10}{8} \right)}{1 - V_{GN}} \right] \times E_M \quad \text{Εξ. 4.21}$$

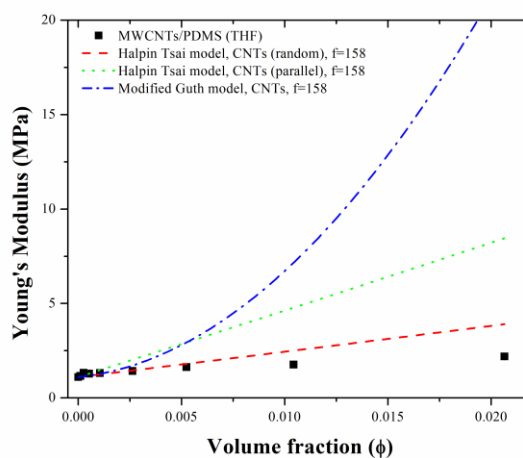
Στόχος είναι με βάση της πειραματικές τιμές που έχουμε για το μέτρο ελαστικότητας του σύνθετου υλικού E_C αρχικά για σύνθετα που περιέχουν αποκλειστικά μόνο CNTs είτε μόνο GN ως μέσο ενίσχυσης, χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις Halpin Tsai να υπολογίσουμε τις τιμές των f_{CNT} και f_{GN} . Οι τιμές αυτές θα βρίσκονται εντός των ορίων που δίνονται από τους προμηθευτές και θα προκύπτουν με δοκιμές ώστε να πάρουμε τιμές για το μέτρο ελαστικότητας του συνθέτου όσο το δυνατόν πιο κοντά στις πειραματικές. Τέλος με τις τιμές της αναλογίας διαστάσεων για τα μέσα ενίσχυσης, θα υπολογίσουμε τις τιμές των E_{rand} (τιμή του μέτρου ελαστικότητας για τυχαίο προσανατολισμό του υλικού ενίσχυσης μέσα στη μήτρα) και E_{paral} (τιμή του μέτρου ελαστικότητας για παράλληλο

Πειραματικά Αποτελέσματα

προσανατολισμό του υλικού ενίσχυσης μέσα στη μήτρα) σύμφωνα με το μοντέλο Halpin Tsai και θα τις συγκρίνουμε με τις πειραματικές τιμές που έχουμε για τα σύνθετα υβριδικά υλικά.

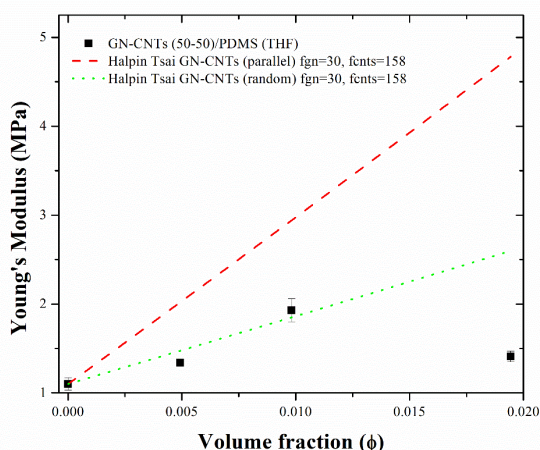


(α)

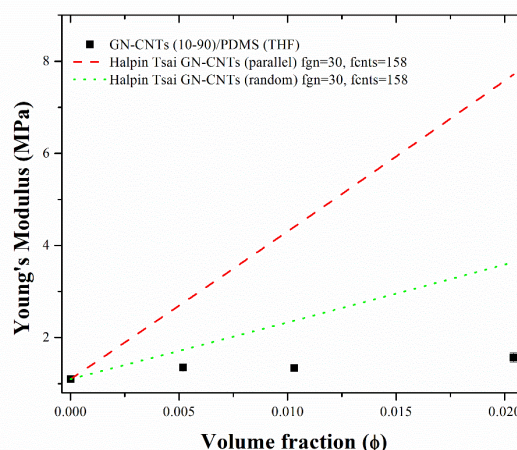


(β)

Σχήμα 4.20: Μοντέλο Halpin-Tsai για σύνθετα της PDMS ενισχυμένα αποκλειστικά με (α) GN και (β) MWCNTs.



(α)



(β)

Σχήμα 4.21: Μοντέλο Halpin-Tsai για υβριδικά σύνθετα ενισχυμένα με GN και MWCNTs σε αναλογίες (α) 50-50 και (β) 10-90 w/w.

Συγκρίνοντας τις πειραματικές τιμές με τις τιμές που προέκυψαν από το μοντέλα προσομοίωσης, παρατηρούμε πως για τα σύνθετα που ενισχύθηκαν αποκλειστικά με GN το μοντέλο της διαμητρικής υστέρησης (shear-lag) είναι εκείνο το οποίο προσομοιάζει περισσότερο τις πειραματικές τιμές (Σχήμα 4.20α). Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιείται και εξηγεί με αρκετή ακρίβεια υλικά τα οποία έχουν ενισχυθεί με νανοπλακίδια όπως τα φύλλα γραφενίου. Για τα σύνθετα τα οποία ενισχύθηκαν αποκλειστικά με νανοσωλήνες άνθρακα, το μοντέλο Halpin Tsai το οποίο χρησιμοποιείται για τυχαίο προσανατολισμό των CNTs στη μήτρα δίνει αποτελέσματα αρκετά κοντά στις πειραματικές τιμές. Αντίθετα το μοντέλο Halpin Tsai για παράλληλο προσανατολισμό των CNTs στη μήτρα δεν παρουσίασε καλή προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα, γεγονός αναμενόμενο με βάση τον τρόπο

παρασκευής των νανοσυνθέτων που οδηγεί σε τυχαίο προσανατολισμό του μέσου ενίσχυσης. Επίσης, το μοντέλο Guth δεν προσομοιάζει κατάλληλα τις πειραματικές τιμές (Σχήμα 4.20β). Τέλος τα αποτελέσματα από τα υβριδικά σύνθετα προσομοιώνονται αρκετά καλά με το μοντέλο Halpin Tsai για τυχαίο προσανατολισμό του μέσου ενίσχυσης, κυρίως για μικρότερες συγκεντρώσεις. Για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μέσου ενίσχυσης, υπάρχει απόκλιση των θεωρητικών τιμών που προκύπτουν από τα μοντέλα Halpin Tsai με τις πειραματικές (Σχήμα 4.21). Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι δεν επιτεύχθηκε καλή διασπορά των νανοσωματιδίων στην PDMS και οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας δεν παρουσίασαν την αναμενόμενη βελτίωση.

Οι μηχανικές ιδιότητες των σύνθετων υλικών επηρεάζονται από πλήθος παραγόντων όπως η μορφολογία και οι αλληλεπιδράσεις των μέσων ενίσχυσης, τόσο μεταξύ τους όσο και με την μήτρα, η αναλογία των διαστάσεων, η επιφάνεια επαφής, η διασπορά κ.λπ. [97, 98]. Όλοι αυτοί οι παράγοντες καθιστούν αρκετές φορές πρακτικά δύσκολη την εξαγωγή πειραματικών αποτελεσμάτων και γι' αυτό πολλές φορές στην έρευνα εφαρμόζεται το μοντέλο Halpin Tsai ώστε να υπολογιστούν θεωρητικά διάφορα μηχανικά μεγέθη.

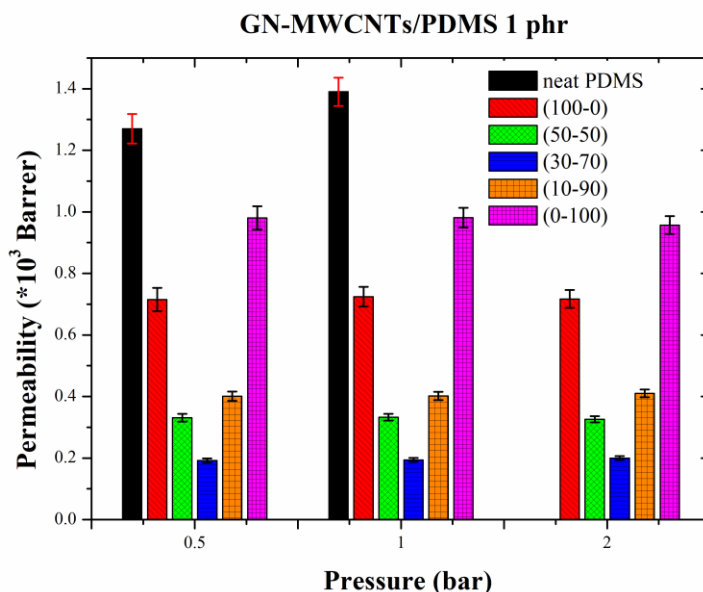
Οι Araby et al. [96, 99, 100] χρησιμοποίησαν το μοντέλο Halpin Tsai και υπολόγισαν επιτυχημένα το μέτρο ελαστικότητας για μικρές παραμορφώσεις σε ελαστομερικές μήτρες ενισχυμένες με γραφένιο. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από το θεωρητικό μοντέλο Halpin Tsai ήταν σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματά τους.

Οι Salaeh et al. [94] παρασκεύασαν υβριδικά σύνθετα MWCNTs-FLG (few-layer graphene)/ ENR (epoxidized natural rubber) και παρατήρησαν πως για μικρές συγκεντρώσεις μέσων ενίσχυσης, τα πειραματικά αποτελέσματα για το μέτρο ελαστικότητας συμπίπτουν με το μοντέλο Halpin Tsai για τυχαίο προσανατολισμό του υλικού ενίσχυσης στη μήτρα (E_{rand}). Αντιθέτως, με την αύξηση της συγκέντρωσης των νανοεγκλεισμάτων τα πειραματικά αποτελέσματα έτειναν να προσεγγίζουν περισσότερο τις τιμές που προκύπτουν από το μοντέλο για παράλληλο προσανατολισμό του μέσου ενίσχυσης (E_{para}). Τα αποτελέσματα αυτά αποδόθηκαν στη μικρή απόσταση μεταξύ των νανοϋλικών που ως αποτέλεσμα έχει το σχηματισμό ενός κατευθυνόμενου δικτύου [101]. Τα αποτελέσματα και συμπεράσματα της έρευνας αυτής είναι σύμφωνα με τα αποτελέσματα για τις μικρές συγκεντρώσεις νανοεγκλεισμάτων της παρούσας Μ.Ε.

Σε άλλη ερευνητική μελέτη, διαπιστώθηκε ότι τα αποτελέσματα του μοντέλου Halpin Tsai δεν συμπίπτουν με τις πειραματικές τιμές [102].

4.7 Διαπερατότητα σε O₂

Πραγματοποιήθηκε μελέτη της διαπερατότητας σε οξυγόνο σε μεμβράνες υβριδικών συνθέτων, μέσω μετρήσεων σε τρεις διαφορετικές πιέσεις (Πίνακας 4.6).



Σχήμα 4.22: Συγκριτικό ιστόγραμμα διαπερατότητας σε O₂ των υβριδικών συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS, για συνολική συγκέντρωση 1 phr.

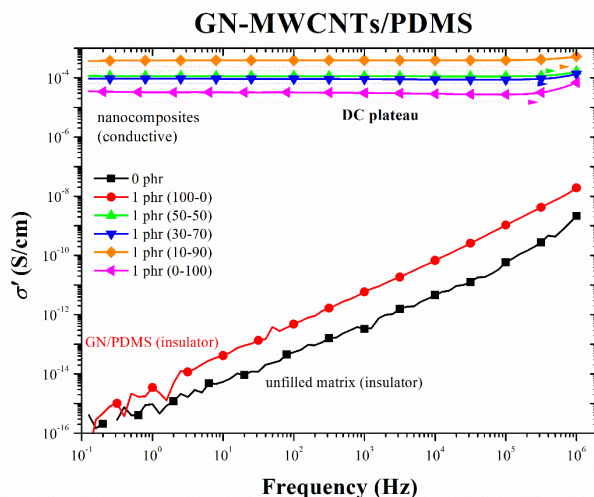
Τα παραχθέντα σύνθετα παρουσίασαν χαμηλότερη διαπερατότητα από την καθαρή PDMS, με ιδιαίτερη μείωση να καταγράφεται για τα υβριδικά συστήματα. Συγκεκριμένα, τα υβριδικά σύνθετα με αναλογία 30-70 (GN-MWCNTs) και 50-50 (GN-MWCNTs) παρουσίασαν τη μεγαλύτερη μείωση στις τιμές της διαπερατότητας (Σχήμα 4.22), ενώ τα σύνθετα με νανοσωλήνες άνθρακα 0-100 (GN-MWCNTs) παρουσίασαν τη μικρότερη. Παρατηρείται πως τα σύνθετα με γραφένιο παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη μεταβολή σε σύγκριση με τα σύνθετα που ενισχύθηκαν αποκλειστικά με νανοσωλήνες άνθρακα. Το γεγονός αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στη γεωμετρία των νανοεγκλεισμάτων και στην επιρροή της στο δαιδαλώδες του υλικού. Ο συνδυασμός της γεωμετρίας των νανοσωλήνων του άνθρακα με αυτή των πλακιδίων του γραφενίου οδηγεί σε πιο σύνθετες διαδρομές του οξυγόνου μέσα στην ελαστομερική μήτρα, δυσκολεύοντας τη διάχυσή του και τη διαπέραση της μεμβράνης του συνθέτου. Επίσης πρέπει να ληφθεί υπόψη και η μεγαλύτερη τάση για δημιουργία συσσωματωμάτων που παρουσιάζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα που δυσχεραίνει την αποτελεσματική λειτουργία τους ως υλικά φραγμού. Το δαιδαλώδες αυξάνεται πιο έντονα με την προσθήκη νανοφυλλιδίων, τα οποία λειτουργούν ως φράγματα μέσα στην πολυμερική μεμβράνη και έτσι παρεμποδίζουν τη διάχυση του αερίου μέσω της μεμβράνης [74, 75, 103]. Τέλος, η δραστική μείωση της διαπερατότητας με την ενσωμάτωση των υβριδικών μέσων ενίσχυσης θα μπορούσε να ερμηνευθεί ως συνεργιστική δράση του γραφενίου και των νανοσωλήνων άνθρακα.

Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα διαπερατότητας σε O₂ μεμβρανών PDMS και GN-MWCNTs/PDMS.

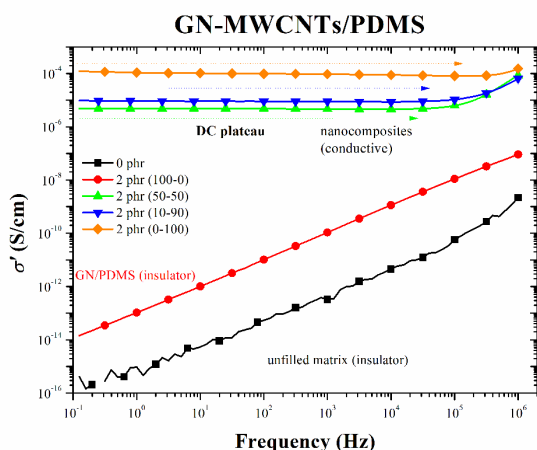
Σύνθετα GN-MWCNTs/PDMS (w-w)	Διαπερατότητα (*10 ³ Barrer)					
	0 phr	1 phr (100-0)	1 phr (50-50)	1 phr (30-70)	1 phr (10-90)	1 phr (0-100)
Πίεση						
0.5 bar	1.266±0.048	0.715±0.038	0.331±0.012	0.192±0.010	0.401±0.015	0.980±0.038
1 bar	1.386±0.046	0.724±0.032	0.333±0.011	0.194±0.010	0.402±0.013	0.981±0.032
2bar	-	0.717±0.029	0.326±0.010	0.200±0.010	0.410±0.012	0.957±0.029

4.8 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Χαλάρωσης (DRS)

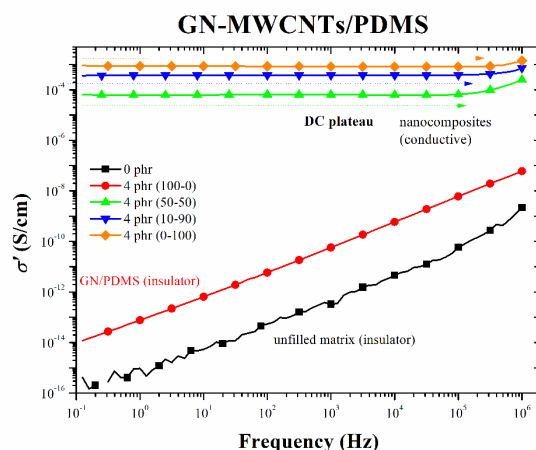
Η αυξανόμενη ανάγκη ανάπτυξης αισθητήρων για πληθώρα καινοτόμων εφαρμογών, οδήγησε στη μελέτη εύκαμπτων σύνθετων υλικών με πλήρως τροποποιήσιμες ηλεκτρικές ιδιότητες. Για την μελέτη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων των υβριδικών σύνθετων υλικών της παρούσας Μ.Ε. χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας χαλάρωσης (DRS).



(α)



(β)

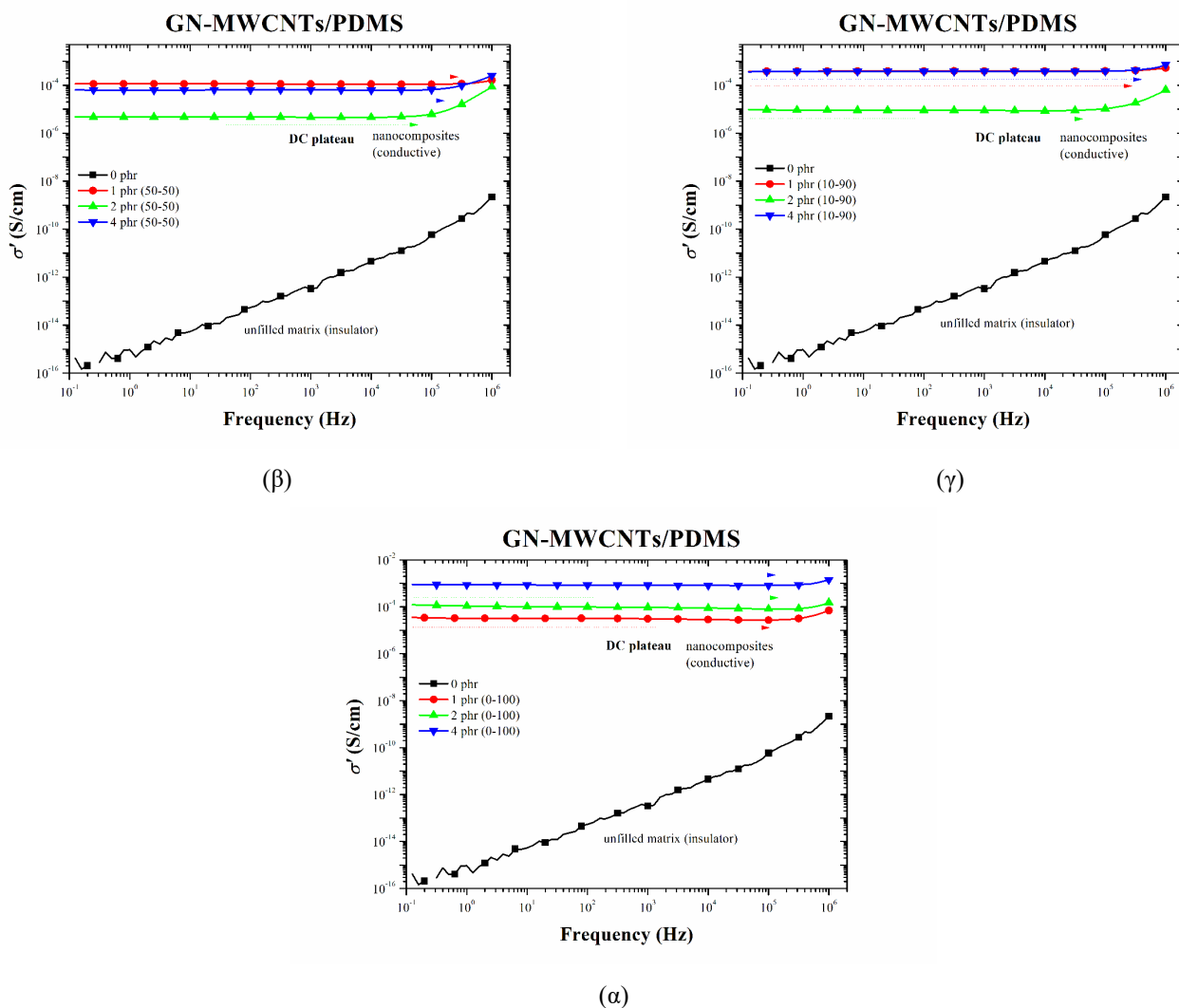


(γ)

Σχήμα 4.23: Διαγράμματα DRS για καθαρή PDMS και υβριδικά σύνθετα GN-MWCNTs/PDMS με συνολική συγκέντρωση (α) 1 phr (β) 2 phr και (γ) 4 phr.

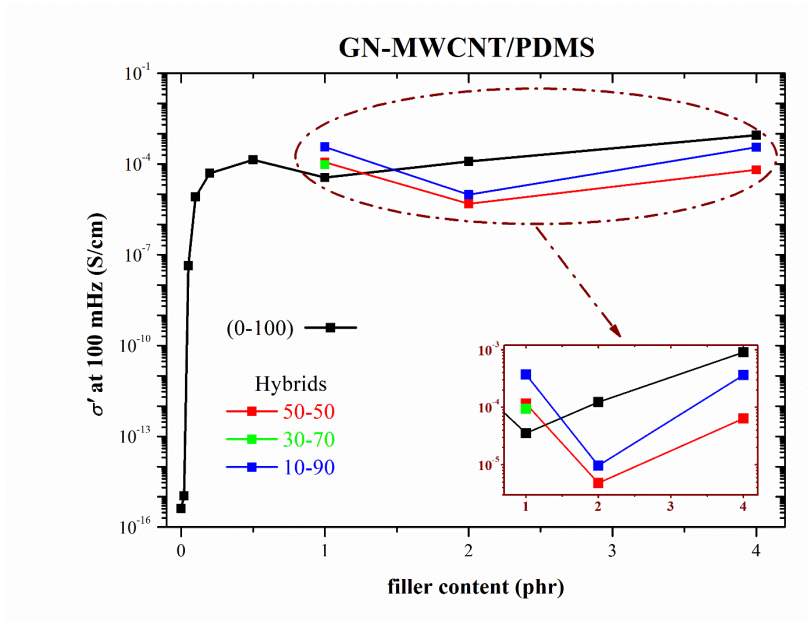
Από το Σχήμα 4.23α είναι εμφανές πως για συνολική συγκέντρωση μέσου ενίσχυσης 1 phr, όλα τα νανοσύνθετα - πλην εκείνου που ενισχύθηκε αποκλειστικά με γραφένιο (100-0) είναι αγωγιμα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός πως τα τρία υβριδικά σύνθετα έχουν υψηλότερη αγωγιμότητα από το δείγμα που ενισχύθηκε αποκλειστικά με νανοσωλήνες. Η ενισχυμένη αγωγιμότητα των υβριδικών νανοσυνθέτων GN-MWCNTs θα μπορούσε να αποδοθεί στη συνεργιστική δράση των δύο νανοεγκλεισμάτων άνθρακα τα οποία δημιουργούν ένα αγωγίμο δίκτυο άνθρακα που διευκολύνει την μεταφορά ηλεκτρονίων μέσα από την ελαστομερική μήτρα. Η βελτίωση στη διασπορά των νανοσωλήνων άνθρακα στην ελαστομερική μήτρα που επιφέρει η παρουσία του γραφενίου, συμβάλει στη συμπεριφορά αυτή.

Οι Barshutina et al. [43], σε έρευνες που πραγματοποίησαν επιβεβαίωσαν τη συνεργιστική δράση του υβριδικού συστήματος GN-MWCNTs/PDMS, η οποία οφείλεται στις μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φύλλων του γραφενίου και των πλευρικών τοιχωμάτων των νανοσωλήνων άνθρακα. Η συνεργιστική αυτή δράση αποτρέπει την συσσωμάτωση φύλλων γραφενίου και διευκολύνει την διασπορά του γραφενίου και των CNTs στην πολυμερική μήτρα, οδηγώντας με τον τρόπο αυτό σε βελτιωμένες ηλεκτρικές ιδιότητες.



Σχήμα 4.24: Διαγράμματα DRS για καθαρή PDMS και για διαφορετικές συγκεντρώσεις υβριδικών συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS (α) 0-100 GN-MWCNTs, (β) 50-50 GN-MWCNTs (γ) 10-90 GN-MWCNTs.

Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και για τα σύνθετα που ενισχύθηκαν με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μέσω ενίσχυσης (Σχήμα 4.23β και γ). Οι τιμές της αγωγιμότητας που παρουσιάζουν τα σύνθετα φαίνεται να είναι παραπλήσιες για τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις, γεγονός που θα μπορούσε να αποδοθεί σε επιδείνωση της διασποράς των νανοεγκλεισμάτων μέσα στην μήτρα PDMS, με την αύξηση της συγκέντρωσής τους. Από τα διαγράμματα τους Σχήμα 4.24 παρατηρείται πως η υψηλότερη αγωγιμότητα καταγράφηκε για το σύνθετο με 4 phr MWCNTs (0-100).



Σχήμα 4.25: Ηλεκτρική αγωγιμότητα για τα σύνθετα υλικά για διάφορες αναλογίες GN-MWCNTs, σε συχνότητα 100 mHz.

Στο Σχήμα 4.25 γίνεται συγκεντρωτική απεικόνιση των καταγεγραμμένων αγωγιμοτήτων για όλα τα σύνθετα που μελετήθηκαν σε αυτή τη Μ.Ε., καθώς και αποτελεσμάτων από προηγούμενες μελέτες συνθέτων με μικρότερες συγκεντρώσεις σε MWCNTs. Παρατηρούμε πως η συνεργιστική δράση των εγκλεισμάτων είναι εμφανής για τη συγκέντρωση 1 phr και υποχωρεί για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, καθώς η διασπορά πιθανώς επιδεινώνεται και η υψηλή συγκέντρωση νανοσωλήνων άνθρακα δημιουργεί καλύτερα αγωγή νανοδίκτυα άνθρακα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός πως η αγωγιμότητα του συνθέτου 1 phr (10-90) GN-MWCNTs/PDMS είναι σχεδόν ίση με την αγωγιμότητα του 4 phr (0-100) GN-MWCNTs/PDMS.

Σε πρόσφατες ερευνητικές μελέτες παρατηρήθηκε πως η ηλεκτρική αγωγιμότητα της PDMS αυξάνεται δραματικά όταν ενισχύεται με υβριδικά ενισχυτικά μέσα GN-CNTs και πως η βελτίωση αυτή είναι πιο έντονη σε σχέση με σύνθετα που έχουν κατασκευαστεί αποκλειστικά με ένα από τα δύο μέσα ενίσχυσης [30, 104].

Οι Yan et al. [35] κατέγραψαν χαμηλότερο κατώφλι αγωγιμότητας για σύνθετα ενισχυμένα αποκλειστικά με νανοσωλήνες άνθρακα σε σύγκριση με σύνθετα που ενισχύθηκαν αποκλειστικά με γραφένιο, ενώ εντόπισαν παρόμοια συνεργιστική δράση στις ηλεκτρικές ιδιότητες των υβριδικών συνθέτων, αποτελέσματα που είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας Μ.Ε.

4.9 Μέτρηση ηλεκτρικής αγωγιμότητας (Loresta GX (MCP-T700))

Συμπληρωματικά των μετρήσεων της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας χαλάρωσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των δοκιμίων MWCNTs/PDMS με το όργανο Loresta GX (MCP-T700).

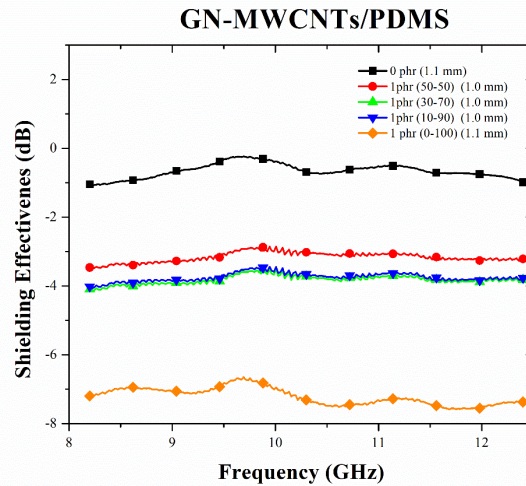
Στον Πίνακα 4.7 παρατίθενται αναλυτικά τα αποτελέσματα και είναι εμφανές πως η αγωγιμότητα των συνθέτων αυξάνεται με την αύξηση της αναλογίας των MWCNTs στο δείγμα. Συγκεκριμένα, για τα σύνθετα με την ίδια συνολική συγκέντρωση, τις υψηλότερες τιμές αγωγιμότητας εμφανίζουν εκείνα τα οποία ενισχύθηκαν αποκλειστικά με MWCNTs (0-100) και εκείνα με αναλογία 10-90 (GN-MWCNTs). Επιπλέον, παρατηρείται πως η αύξηση της συνολικής συγκέντρωσης του συνθέτου οδηγεί σε αύξηση της τιμής της αγωγιμότητας, με τα σύνθετα με συνολική συγκέντρωση 4 phr να έχουν την υψηλότερη αγωγιμότητα. Τέλος, η αντίστροφη τάση σε σχέση με την αγωγιμότητα ακολουθείται από την επιφανειακή αντίσταση, η οποία μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των υλικών ενίσχυσης στο σύνθετο.

Πίνακας 4.7: Αποτελέσματα ηλεκτρικής αγωγιμότητας και αντίστασης (Loresta GX MCP-T700), για υβριδικά σύνθετα GN-MWCNTs/PDMS

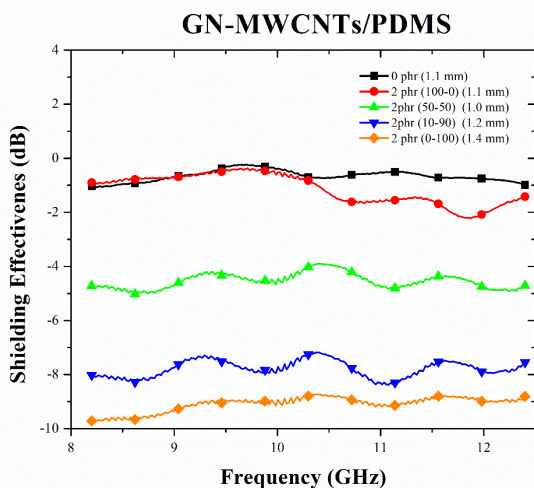
Σύνθετα GN-MWCNTs/PDMS (w-w)	Επιφανειακή αντίσταση ρ_s (Ω/cm^2)	Αγωγιμότητα σ (S/cm)
1phr (100-0)	-	-
1phr (50-50)	$6.66 \cdot 10^7 \pm 2.66 \cdot 10^7$	$1.64 \cdot 10^{-7} \pm 0.533 \cdot 10^{-7}$
1phr (30-70)	$1.42 \cdot 10^7 \pm 0.465 \cdot 10^7$	$7.49 \cdot 10^{-7} \pm 2.12 \cdot 10^{-7}$
1phr (10-90)	$1.47 \cdot 10^7 \pm 0.265 \cdot 10^7$	$6.97 \cdot 10^{-7} \pm 1.33 \cdot 10^{-7}$
1phr (0-100)	$2.32 \cdot 10^2 \pm 0.00$	$6.32 \cdot 10^{-3} \pm 0.00$
2 phr (100-0)	-	-
2 phr (50-50)	$1.43 \cdot 10^4 \pm 0.0306 \cdot 10^4$	$68.5 \cdot 10^{-5} \pm 1.40 \cdot 10^{-5}$
2 phr (10-90)	$3.45 \cdot 10^3 \pm 0.0819 \cdot 10^3$	$2.29 \cdot 10^{-3} \pm 0.0513 \cdot 10^{-3}$
2 phr (0-100)	$3.49 \cdot 10^2 \pm 0.1 \cdot 10^2$	$2.05 \cdot 10^{-2} \pm 0.00$
4 phr (100-0)	-	-
4 phr (50-50)	$2.02 \cdot 10^3 \pm 0.0666 \cdot 10^3$	$4.21 \cdot 10^{-3} \pm 0.00$
4 phr (10-90)	$1.26 \cdot 10^2 \pm 0.197 \cdot 10^2$	$4.92 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-2}$
4 phr (0-100)	$6.96 \cdot 10^1 \pm 0.251 \cdot 10^1$	$8.98 \cdot 10^{-2} \pm 0.00$

4.10 Ηλεκτρομαγνητική Θωράκιση (EMI Shielding)

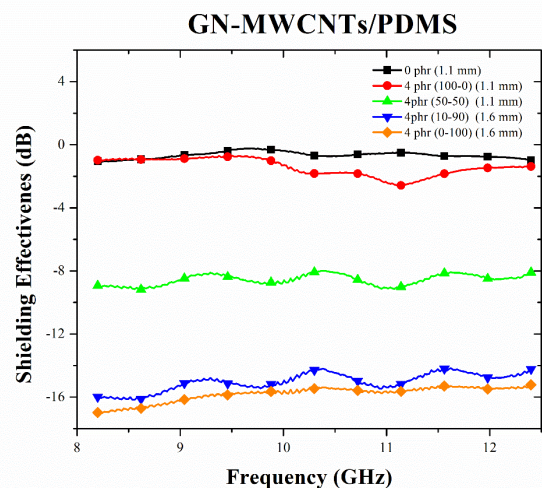
Ο χαρακτηρισμός των συνθέτων ολοκληρώθηκε με τη μελέτη της αποτελεσματικότητάς τους στην ηλεκτρομαγνητική θωράκιση (EMI shielding efficiency), μια ιδιότητα που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για υλικά θωράκισης ηλεκτρονικών συσκευών.



(α)



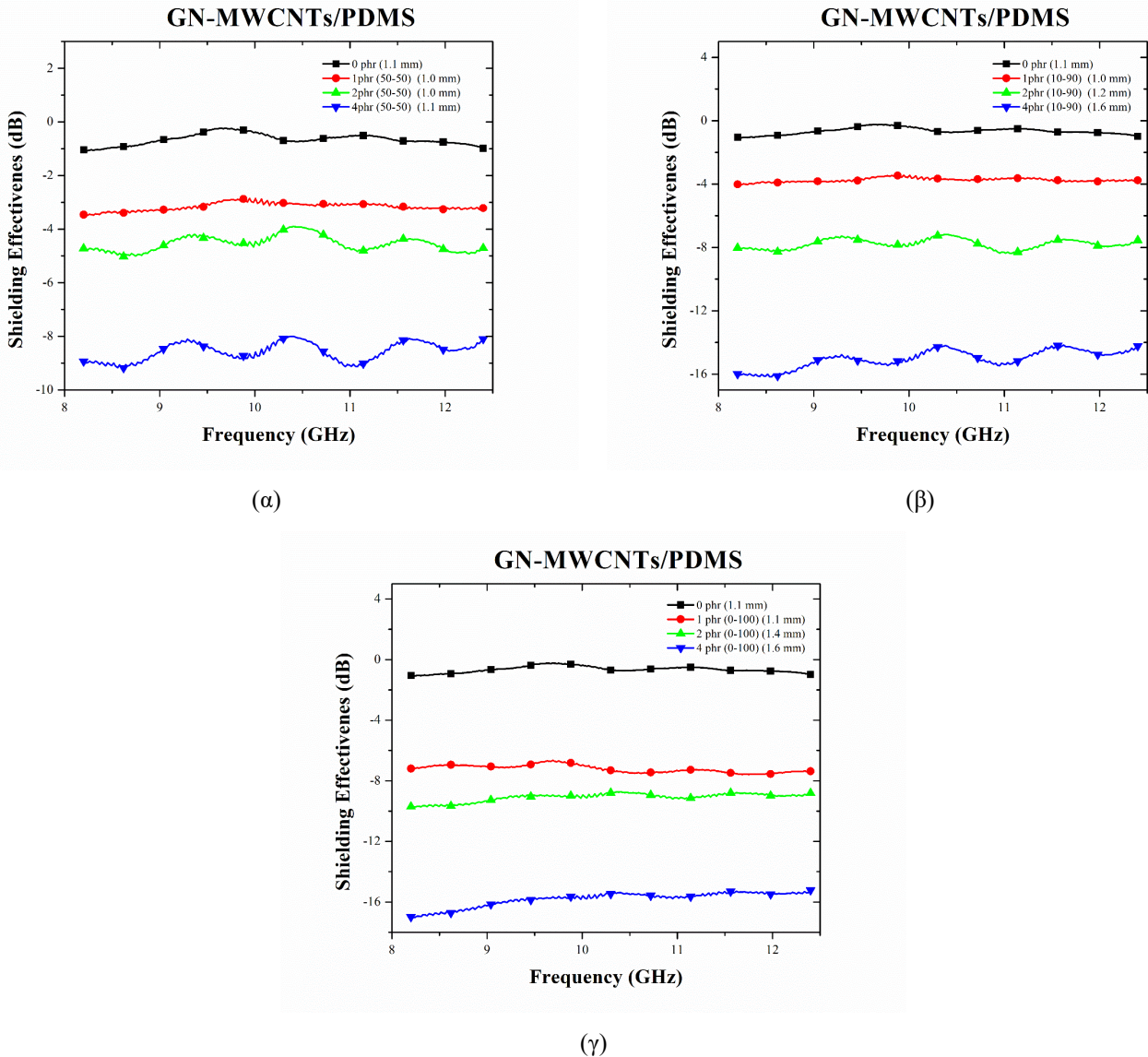
(β)



(γ)

Σχήμα 4.26: Αποτελεσματικότητα θωράκισης EMI στην περιοχή συχνοτήτων 8.2-12.4 GHz, για μεμβράνες υβριδικών συνθέτων με συγκέντρωση μέσου ενίσχυσης (α) 1 phr, (β) 2 phr και (γ) 4 phr GN-MWCNTs/PDMS.

Από τα διαγράμματα του Σχήμα 4.26 παρατηρείται ότι η προσθήκη GN και MWCNTs στην PDMS βελτιώνει αισθητά την αποτελεσματικότητα της θωράκισης των συνθέτων τους κατά την έκθεση σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Είναι εμφανές πως ανεξαρτήτως συνολικής συγκέντρωσης, η αύξηση της αναλογίας του μέσου ενίσχυσης σε MWCNTs αυξάνει την αποτελεσματικότητα της θωράκισης του συνθέτου. Έτσι και για τις τρεις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις, τα σύνθετα 0-100 GN-MWCNTs/PDMS αποδίδουν τη βέλτιστη θωράκιση.



Σχήμα 4.27: Αποτελεσματικότητα θωράκισης EMI στην περιοχή συχνοτήτων 8.2-12.4 GHz, για μεμβράνες υβριδικών συνθέτων με αναλογίες (α) 50-50, (β) 10-90 και (γ) 0-100 GN-MWCNTs/PDMS.

Η αύξηση της συνολικής συγκέντρωσης των νανοεγκλεισμάτων (Σχήμα 4.27) βελτιώνει δραστικά την ηλεκτρομαγνητική θωράκιση των νανοςυνθέτων ελαστομερικής μήτρας, καταγράφοντας τιμές κοντά στα 16 dB για τα σύνθετα 4 phr (10-90) GN-MWCNTs/PDMS και 4 phr (0-100) GN-MWCNTs/PDMS, τιμές σχεδόν διπλάσιες από τα αντίστοιχα με συγκέντρωση 2 phr.

Για εμπορικές εφαρμογές συνήθως απαιτείται ελάχιστη τιμή ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης στα 20dB, η οποία αντιστοιχεί σε 99% εξασθένιση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Οι Kuester et al. [105] σε έρευνες που πραγματοποίησαν, παρατήρησαν πως η ηλεκτρομαγνητική θωράκιση των υβριδικών συνθέτων GN-CNTs είναι υψηλότερη σε σύγκριση με σύνθετα τα οποία έχουν ενισχυθεί αποκλειστικά με GN. Επιπλέον παρατήρησαν πως αύξηση της αναλογίας των CNTs στο σύνθετο οδηγεί σε σημαντική αύξηση της ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης, παρατήρηση που συμφωνεί με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την παρούσα Μ.Ε..

Σε παρόμοια συμπεράσματα κατέληξαν και οι Liu et al. [89], σύμφωνα με τους οποίους η ενίσχυση της πολυμερικής μήτρας αποκλειστικά με γραφένιο αποδίδει περιορισμένη βελτίωση της αγωγιμότητας και

Πειραματικά Αποτελέσματα

της ηλεκτρομαγνητικής θωράκισης. Ο περιορισμός αυτός οφείλεται στις αναδιπλώσεις των φύλλων γραφενίου και στη δυσκολία επίτευξης ομοιόμορφης διασποράς του γραφενίου στη μήτρα. Αντίθετα, ο συνδυασμός γραφενίου και νανοσωλήνων άνθρακα οδηγεί σε εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες και υψηλή ηλεκτρομαγνητική θωράκιση (42dB για σύνθετα με συγκέντρωση 2.774 % κ.β).

5 Συμπεράσματα-Προτάσεις

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκαν υβριδικά σύνθετα υλικά πολυδιμεθυλοσιλοξάνης ενισχυμένης με γραφένιο (GN) και νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs). Παρασκευάστηκαν σύνθετα με διαφορετικές συνολικές συγκεντρώσεις αλλά και διαφορετικές αναλογίες των γραφιτικών μέσων ενίσχυσης στην πολυμερική μήτρα, με τη χρήση της τεχνικής διαλύματος και εφαρμογής υπερήχων για να επιτευχθεί όσο το δυνατό καλύτερη διασπορά. Ακολούθησε η σύγκριση των ιδιοτήτων της καθαρής πολυσιλοξάνης με αυτές των συνθέτων που παρασκευάστηκαν, ενώ μελετήθηκαν και οι μεταβολές των ιδιοτήτων των συνθέτων για τις διάφορες αναλογίες γραφενίου-νανοσωλήνων άνθρακα καθώς και για διαφορετικές συγκεντρώσεις του μέσου ενίσχυσης στην ελαστομερική μήτρα.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την μέθοδο XRD έδειξαν πως στα υβριδικά σύνθετα υλικά δεν επηρεάζεται η θέση της κορυφής της PDMS, ενώ παρουσιάζει αυξημένη ένταση. Το γεγονός αυτό πιθανά να υποδηλώνει αύξηση της τάξης των μακρομορίων της ελαστομερικής μήτρας εξαιτίας διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων με τα γραφιτικά νανοεγκλείσματα. Παράλληλα δεν εμφανίστηκαν στα σύνθετα που παρασκευάστηκαν οι γραφιτικές κορυφές. Συνεπώς συμπεραίνεται πως έχει πραγματοποιηθεί ομοιόμορφη διασπορά των ενισχυτικών υλικών στην PDMS. Επομένως η μέθοδος ανάμιξης με διαλύτη και εφαρμογή υπερήχων, που χρησιμοποιήθηκε στην παρασκευή των συνθέτων, κρίθηκε αποτελεσματική καθώς φαίνεται να προσφέρει καλή διασπορά των GN-MWCNTs με εξαίρεση κάποιες πολύ υψηλές συγκεντρώσεις.

Από τα φάσματα που ελήφθησαν με την τεχνική ATR-FTIR σε δείγματα της PDMS και των νανοσυνθέτων της, επιβεβαιώθηκαν οι κορυφές του ελαστομερούς ενώ δεν εντοπίστηκαν νέες κορυφές. Επιπλέον από τον υπολογισμό του λόγου I_D/I_G των κορυφών στα 1350 και στα 1580 cm^{-1} , μέσω της φασματοσκοπίας Raman, διαπιστώθηκε πως η κατεργασία με υπερήχους κατά την παρασκευή των συνθέτων δημιουργεί περαιτέρω ατέλειες στη γραφιτική δομή των εγκλεισμάτων.

Η μελέτη που έγινε με τη μέθοδο DSC για τις θερμικές μεταπτώσεις έδειξε πως η προσθήκη των μέσων ενίσχυσης οδηγεί σε αύξηση των τιμών της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης T_c της PDMS για μικρές συγκεντρώσεις, ενώ εμφανή μείωση παρουσιάζουν για τα σύνθετα με υψηλή περιεκτικότητα και αναλογία σε MWCNTs (4phr, 10-90 και 0-100 GN-MWCNTs). Η θερμοκρασία τήξης T_m του ελαστομερούς δεν παρουσιάζει σημαντική μεταβολή στα εξεταζόμενα σύνθετα, με εξαίρεση αυτά που ενισχύθηκαν αποκλειστικά με γραφένιο όπου παρατηρείται τάση αύξησης των τιμών της. Οι ενθάλπιες κρυστάλλωσης και τήξης εμφανίζουν οριακές μεταβολές, με εξαίρεση τα σύνθετα που έχουν ενισχυθεί με υψηλότερες συγκεντρώσεις γραφιτικών εγκλεισμάτων και ιδιαίτερα για τα δοκίμια που έχουν ενισχυθεί αποκλειστικά με MWCNTs (4 phr, 0-100 GN-MWCNTs).

Σχετικά με τη θερμική αποδόμηση των συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS, τα πειράματα με την μέθοδο TGA σε περιβάλλον αδρανούς ατμόσφαιρας αζώτου έδειξαν πως η προσθήκη υβριδικών μέσων ενίσχυσης οδηγεί σε μείωση της θερμοκρασίας έναρξης του φαινομένου (T_{onset}) για συνολική συγκέντρωση 1 phr για όλους τους εξεταζόμενους συνδυασμούς GN-MWCNTs, ενώ για υψηλότερες συγκεντρώσεις η T_{onset} αυξάνεται για τα σύνθετα με αυξημένη αναλογία σε γραφένιο (100-0 και 50-50 GN-MWCNTs). Αύξηση παρατηρείται και στις τιμές της $T_{45\%}$, με εξαίρεση τα σύνθετα που ενισχύθηκαν με 1 phr MWCNTs, τα οποία παρουσιάζουν μείωση. Η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται ο μέγιστος βαθμός θερμικής αποδόμησης (T_{peak}) αυξάνεται σημαντικά όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των μέσων ενίσχυσης στο σύνθετο, ιδιαίτερα γι' αυτά με υψηλή παρουσία σε γραφένιο. Η παρουσία των εξεταζόμενων μέσων ενίσχυσης, είτε σε συνδυασμό είτε με τη χρήση ενός μόνο είδους, αυξάνει σημαντικά τη θερμοκρασία ολοκλήρωσης της θερμικής αποδόμησης (T_{endset}) και το υπόλειμμα

της καύσης. Από όλα τα σύνθετα της PDMS που μελετήθηκαν με TGA, τη μεγαλύτερη βελτίωση στη θερμική σταθερότητα παρουσίασαν τα δοκίμια που ενισχύθηκαν αποκλειστικά με γραφένιο.

Από τη δοκιμή εφελκυσμού των υβριδικών συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS παρατηρείται πως η αντοχή παρουσιάζει αυξητική τάση για όλα τα εξεταζόμενα σύνθετα σε σχέση με την καθαρή PDMS. Για συνολική συγκέντρωση σε μέσο ενίσχυσης 1 phr, τη μέγιστη αύξηση παρουσιάζουν τα σύνθετα των MWCNTs. Για τις συγκεντρώσεις 2 και 4 phr, τη μέγιστη τιμή αντοχής εμφανίζουν τα υβριδικά σύνθετα με αναλογία 50-50 GN-MWCNTs. Αύξηση εμφανίζουν και οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας όπου οι μέγιστες τιμές λαμβάνονται από τα σύνθετα των MWCNTs, ενώ εξαίρεση παρουσιάζουν τα σύνθετα που έχουν ενισχυθεί αποκλειστικά με γραφένιο, τα οποία εμφανίζουν μείωση με την αύξηση της συγκέντρωσής τους στην PDMS. Η προσθήκη των εξεταζόμενων μέσων ενίσχυσης οδηγεί σε σύνθετα με μεγαλύτερες παραμορφώσεις στη θραύση, σε σύγκριση με την καθαρή PDMS, ειδικά για τα σύνθετα που ενισχύθηκαν με υψηλές αναλογίες γραφενίου, χωρίς όμως να παρατηρείται μια σταθερή και συγκεκριμένη τάση. Οι αυξημένες παραμορφώσεις στη θραύση συνδέονται με τις μειωμένες τιμές του μέτρου ελαστικότητας των συνθέτων αυτών.

Συγκρίνοντας τα πειραματικά αποτελέσματα για το μέτρο ελαστικότητας με τις τιμές που προβλέπονται από μοντέλα προσομοίωσης που εφαρμόζονται στη διεθνή βιβλιογραφία για τα συστήματα αυτά, παρατηρείται πως για τα σύνθετα της PDMS που ενισχύθηκαν αποκλειστικά με GN το μοντέλο της διατμητικής υστέρησης (shear-lag) είναι εκείνο το οποίο προσεγγίζει καλύτερα τις πειραματικές τιμές. Για τα σύνθετα τα οποία ενισχύθηκαν αποκλειστικά με νανοσωλήνες άνθρακα, το μοντέλο Halpin Tsai προσαρμοσμένο για τυχαίο προσανατολισμό των CNTs στη μήτρα, δίνει αποτελέσματα αρκετά κοντά στις πειραματικές τιμές. Τα αποτελέσματα του μέτρου ελαστικότητας για τα υβριδικά σύνθετα προσεγγίζονται αρκετά καλά με το μοντέλο Halpin Tsai για τυχαίο προσανατολισμό του μέσου ενίσχυσης, κυρίως σε μικρότερες συγκεντρώσεις των νανοεγκλεισμάτων. Για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μέσου ενίσχυσης, υπάρχει απόκλιση των θεωρητικών τιμών που προβλέπονται από το μοντέλο Halpin Tsai σε σχέση με τα πειραματικά αποτελέσματα. Συμπερασματικά, το μοντέλο Halpin Tsai λειτουργεί ικανοποιητικά κυρίως για μικρές συγκεντρώσεις καθώς για μεγαλύτερες είναι δυσκολότερο να επιτευχθεί αποτελεσματική διασπορά των νανοσωματιδίων και επομένως να επέλθει αντίστοιχη αύξηση στις τιμές του μέτρου ελαστικότητας των συνθέτων που προκύπτουν.

Η διαπερατότητα σε οξυγόνο των συνθέτων GN-MWCNTs/PDMS είναι αισθητά μικρότερη της διαπερατότητας της καθαρής PDMS. Οι μεμβράνες των υβριδικών συνθέτων παρουσιάζουν χαμηλότερη διαπερατότητα από τα σύνθετα του γραφενίου και των νανοσωλήνων άνθρακα της ίδιας συγκέντρωσης (1 phr). Τη μικρότερη διαπερατότητα εμφανίζει το σύστημα 30-70 και ακολουθεί το 50-50 GN-MWCNTs, γεγονός που συνδέεται με τη γεωμετρία των σωματιδίων του γραφενίου και των νανοσωλήνων άνθρακα και την επίδρασή τους στη διαμόρφωση του δαιδαλώδους στο μονοπάτι διάχυσης του O₂ μέσα από τις μεμβράνες. Ενδεχομένως, να υπάρχει συσχέτιση της συμπεριφοράς αυτής και με την επίδραση της παρουσίας του γραφενίου στη βελτίωση της διασποράς των MWCNTs στην ελαστομερική μήτρα.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν από τη διηλεκτρική φασματοσκοπία χαλάρωσης (DRS) καθώς όλα τα δείγματα τα οποία παρασκευάστηκαν είναι αγωγίμα, ακόμα και για τις μικρότερες συγκεντρώσεις μέσου ενίσχυσης που εξετάστηκαν. Εξαιρέση αποτελούν τα δείγματα τα οποία ενισχύθηκαν αποκλειστικά με γραφένιο τα οποία, όπως έχει διαπιστωθεί και από προηγούμενες εργασίες της ομάδας, δεν εμφάνισαν αγωγιμότητα. Η ενισχυμένη αγωγιμότητα των υβριδικών νανοσυνθέτων GN-MWCNTs θα μπορούσε να αποδοθεί στη συνεργιστική δράση των δύο νανοεγκλεισμάτων άνθρακα τα οποία δημιουργούν ένα αγωγίμο δίκτυο άνθρακα που διευκολύνει τη μεταφορά ηλεκτρονίων μέσα από την ελαστομερική μήτρα. Όσον αφορά τις μετρήσεις της ηλεκτρικής

αγωγιμότητας με το όργανο Loresta, τα αποτελέσματα δείχνουν πως η αγωγιμότητα αυξάνεται με την αύξηση της συνολικής συγκέντρωσης του μέσου ενίσχυσης στο σύνθετο της PDMS.

Η ηλεκτρομαγνητική θωράκιση των συνθέτων αυξάνεται με την προσθήκη των υβριδικών νανοεγκλεισμάτων GN-MWCNTs. Ιδιαίτερα η αύξηση παρουσία των MWCNTs στο υβριδικό μέσο ενίσχυσης, αυξάνει την αποτελεσματικότητα της θωράκισης του συνθέτου κατά την έκθεση σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Επιπλέον σημαντική είναι και η επίδραση της αύξησης της συνολικής συγκέντρωσης των νανοεγκλεισμάτων, η οποία βελτιώνει δραστικά την ηλεκτρομαγνητική θωράκιση των νανοςυνθέτων της ελαστομερικής μήτρας. Η ιδιότητα αυτή επιδέχεται βελτίωση, η οποία θα μπορούσε να επιτευχθεί με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του μέσου ενίσχυσης που ενσωματώνεται στην PDMS.

Τα σύνθετα της PDMS με γραφένιο υπερτερούν στην ενίσχυσης της θερμικής σταθερότητας όπως εκτιμήθηκε από τις μετρήσεις TGA. Η ενσωμάτωση αποκλειστικά νανοσωλήνων άνθρακα στην PDMS οδηγεί σε σύνθετα που υπερτερούν στην αναβάθμιση της αντοχής και του μέτρου ελαστικότητας σε εφελκυσμό, στην αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε υψηλότερες συγκεντρώσεις του μέσου ενίσχυσης (2 και 4 phr) και της αποτελεσματικότητας στην ηλεκτρομαγνητική θωράκιση. Τα υβριδικά συστήματα GN-MWCNTs της PDMS παρουσιάζουν την καλύτερη αδιαπερατότητα σε O₂, αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα όπως εκτιμήθηκε μέσω DRS για τη συγκέντρωση 1 phr και βελτιωμένη αντοχή σε εφελκυσμό στις συγκεντρώσεις 2 και 4 phr (50-50 GN-MWCNTs), σε σύγκριση με τις μεμβράνες που κατασκευάστηκαν με έναν τύπο γραφιτικού μέσου ενίσχυσης. Επομένως με βάση τις σχεδιαστικές ανάγκες και τις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής, μπορεί κατά περίπτωση να γίνει επιλογή της χρήσης του κατάλληλου υβριδικού συστήματος γραφενίου και νανοσωλήνων άνθρακα ή η χρήση ενός μόνο τύπου μέσου ενίσχυσης.

Τα αποτελέσματα της βελτιωμένης θερμικής αντοχής, των μηχανικών αντοχών καθώς και της αποτελεσματικότητας στη θωράκιση σε συνθήκες έκθεσης σε ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε εφαρμογές των ελαστομερών σιλικόνης ως επικαλυπτικά. Επίσης ιδιαίτερο ενδιαφέρον για την κατασκευή εύκαμπτων βιοαισθητήρων από τα υλικά αυτά, παρουσιάζει ο έλεγχος της ηλεκτρικής αγωγιμότητάς τους και ο συνδυασμός της με μεταβολές στην παραμόρφωση του συνθέτων.

Η ερευνητική αυτή εργασία θα μπορούσε να επεκταθεί πειραματικά στη μελέτη της επίδρασης που έχει η συνδυασμένη ενσωμάτωση GN και MWCNTs στην αντίδραση βουλκανισμού της PDMS. Επίσης, να γίνει εκτίμηση με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, της διασποράς του γραφενίου και των νανοσωλήνων άνθρακα στην ελαστομερική μήτρα. Ενδιαφέρον για πολλές εφαρμογές παρουσιάζει η εκτίμηση της συνδυασμένης χρήσης GN και MWCNTs στον υδρόφιλο χαρακτήρα μεμβρανών των συνθέτων τους, μέσω μετρήσεων της γωνίας επαφής σταγόνων νερού.

Όσον αφορά το είδος των μέσων ενίσχυσης με βάση τον άνθρακα, θα μπορούσε η μελέτη να επεκταθεί και σε άλλες γραφιτικές δομές όπως οξειδίο του γραφενίου ή τροποποιημένες μορφές των νανοσωλήνων άνθρακα που παρουσιάζουν καλύτερη χημική συμβατότητα με την PDMS. Εναλλακτικά, για τη βελτίωση της διασποράς των νανοσωλήνων άνθρακα στην ελαστομερική μήτρα, αντί του γραφενίου θα μπορούσε να εξετασθεί και η χρήση νανοτελειών άνθρακα (carbon nanodots).

6 Βιβλιογραφία

1. Moretto, H.-H, M. Schulze, and G. Wagne, *Silicones* Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000.
2. Noll, W., *Chemistry and technology of silicones*. 2012: Elsevier.
3. Butts, M., J. Cella, C.D. Wood, G. Gillette, R. Kerboua, J. Leman, L. Lewis, S. Rubinsztajn, F. Schattenmann, J. Stein, D. Wicht, S. Rajaraman, and J. Wengrovius, *Silicones*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2002.
4. Colas, A., and J. Curtis, *Silicone biomaterials: History and chemistry*. 2004: p. 80-86.
5. Stevenson, I., L. David, C. Gauthier, L. Arambourg, J. Davenas, and G. Vigier, *Influence of SiO₂ fillers on the irradiation ageing of silicone rubbers*. Polymer, 2001. **42**(22): p. 9287-9292.
6. Ταραντίλη and Π.Α., *Μηχανική Πολυμερών*. 2006.
7. 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.
8. Lopez, L.M., A.B. Cosgrove, J.P. Hernandez-Ortiz, and T.A. Osswald, *Modeling the vulcanization reaction of silicone rubber*. Polymer Engineering and Science, 2007. **675-683**.
9. Κ., Π. and Κ. Μ., *ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ*. 1998.
10. Jaunich, M., W. Stark, and B. Hoster, *Monitoring the vulcanization of elastomers: Comparison of curemeter and ultrasonic*. Polymer Testing, 2009(84-88).
11. 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.
12. *Graphene: Status and Prospects*. Science, 2009. **324**: p. 1530.
13. *The rise of graphene*. Nature Materials, 2007. **6**: p. 183-185.
14. *Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites*. Progress in Materials Science, 2017: p. 77-79, 81-84, 98-100, 104.
15. *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*. Science, 2008. **321**: p. 388.
16. Zhang, Q. and D. Chen, *Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based Poly(vinyl alcohol) Composites*. Macromolecules, 2010. **43**.
17. *Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials*. Nature Materials, 2011. **10**: p. 569, 574.
18. *Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications*. Materials Research Society, 2012. **37**: p. 1276.
19. *The electronic properties of graphene*. Reviews of modern physics, 2009. **81**: p. 134.
20. Popov, V.N., *Carbon nanotubes: properties and application*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2004. **43**(3): p. 61-102.
21. 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.
22. 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.
23. 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.
24. Hu, H., L. Zhao, J. Liu, Y. Liu, J. Cheng, J. Luo, Y. Liang, Y. Tao, X. Wang, and J. Zhao, *Enhanced dispersion of carbon nanotube in silicone rubber assisted by graphene*. Polymer, 2012. **53**(15): p. 3378-3385.

25. Liang, A., X. Jiang, X. Hong, Y. Jiang, Z. Shao, and D. Zhu *Recent Developments Concerning the Dispersion Methods and Mechanisms of Graphene*. *Coatings*, 2018. **8**, DOI: 10.3390/coatings8010033.
26. 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.
27. 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.
28. 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.
29. Yang, C.-R., C.-D. Chen, C. Cheng, W.-H. Shi, P.-H. Chen, and T.-P. Teng, *Synergistic effect of hybrid fillers/ polydimethylsiloxane composites on enhancing thermal conductivity*. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2021. **28**: p. 101591.
30. Zhao, S., L. Bai, and J. Zheng, *Facile preparation of carbon nanotubes–graphene hybrids and the effect of aspect ratio of carbon nanotubes on electrical and thermal properties of silicone rubber based composites*. *Materials Research Express*, 2018. **5**(1): p. 015301.
31. Pradhan, B. and K. Srivastava Suneel, *Synergistic effect of three-dimensional multi-walled carbon nanotube–graphene nanofiller in enhancing the mechanical and thermal properties of high-performance silicone rubber*. *Polymer International*, 2013. **63**(7): p. 1219-1228.
32. Oh, J.Y., G.H. Jun, S. Jin, H.J. Ryu, and S.H. Hong, *Enhanced Electrical Networks of Stretchable Conductors with Small Fraction of Carbon Nanotube/Graphene Hybrid Fillers*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016. **8**(5): p. 3319-3325.
33. Yang, H., L. Yuan, X. Yao, Z. Zheng, and D. Fang, *Monotonic strain sensing behavior of self-assembled carbon nanotubes/graphene silicone rubber composites under cyclic loading*. *Composites Science and Technology*, 2020. **200**: p. 108474.
34. Yang, H., X. Yao, L. Yuan, L. Gong, and Y. Liu, *Strain-sensitive electrical conductivity of carbon nanotube-graphene-filled rubber composites under cyclic loading*. *Nanoscale*, 2019. **11**(2): p. 578-586.
35. Yan, J. and Y.G. Jeong, *Synergistic effect of hybrid carbon fillers on electric heating behavior of flexible polydimethylsiloxane-based composite films*. *Composites Science and Technology*, 2015. **106**: p. 134-140.
36. Shafiei Amrei, S., M. Asghari, M. Esfahanian, and Z. Zahraei, *Highly selective carbon nanotube-coupled graphene oxide-incorporated polydimethylsiloxane membrane for pervaporative membrane bioreactor ethanol production*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2020. **95**(5): p. 1604-1613.
37. 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.
38. 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.
39. Kumar, V., M.N. Alam, A. Manikkavel, J. Choi, and D.-J. Lee, *Investigation of silicone rubber composites reinforced with carbon nanotube, nanographite, their hybrid, and applications for flexible devices*. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2021. **27**(2): p. 254-263.
40. Pradhan, B. and S.K. Srivastava, *Synergistic effect of three-dimensional multi-walled carbon nanotube–graphene nanofiller in enhancing the mechanical and thermal properties of high-performance silicone rubber*. *Polymer International*, 2014. **63**(7): p. 1219-1228.
41. 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.
42. Araby, S., N. Saber, X. Ma, N. Kawashima, H. Kang, H. Shen, L. Zhang, J. Xu, P. Majewski, and J. Ma, *Implication of multi-walled carbon nanotubes on polymer/graphene composites*. *Materials & Design (1980-2015)*, 2015. **65**: p. 690-699.

43. Barshutina, M.N., V.S. Volkov, A.V. Arsenin, D.I. Yakubovsky, A.V. Melezhik, A.N. Blokhin, A.G. Tkachev, A.V. Lopachev, and V.A. Kondrashov *Biocompatible, Electroconductive, and Highly Stretchable Hybrid Silicone Composites Based on Few-Layer Graphene and CNTs*. *Nanomaterials*, 2021. **11**, DOI: 10.3390/nano11051143.
44. 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.
45. Cavas, L., P.G. Yildiz, P. Mimigianni, A. Sapalidis, and S. Nitodas, *Reinforcement effects of multiwall carbon nanotubes and graphene oxide on PDMS marine coatings*. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2018. **15**(1): p. 105-120.
46. Piscitelli, F., M. Gatto, G. Rollo, G. Filippone, and M. Lavorgna, *Solvent-free process for the synthesis of highly stretchable piezoresistive sensors based on polydimethylsiloxane filled with graphene nanoplatelets and carbon nanotubes*. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2021. **1024**: p. 012003.
47. Lee, C., L. Jug, and E. Meng, *High strain biocompatible polydimethylsiloxane-based conductive graphene and multiwalled carbon nanotube nanocomposite strain sensors*. *Applied Physics Letters*, 2013. **102**(18): p. 183511.
48. Mani, V., S.-M. Chen, and B.-S. Lou, *Three dimensional graphene oxide-carbon nanotubes and graphene-carbon nanotubes hybrids*. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2013. **8**(10): p. 11641-11660.
49. Otiaba, K.C., N.N. Ekere, R.S. Bhatti, S. Mallik, M.O. Alam, and E.H. Amalu, *Thermal interface materials for automotive electronic control unit: Trends, technology and R&D challenges*. *Microelectronics Reliability*, 2011. **51**(12): p. 2031-2043.
50. Sevinchan, E., I. Dincer, and H. Lang, *A review on thermal management methods for robots*. *Applied Thermal Engineering*, 2018. **140**: p. 799-813.
51. Mahadevan, B.K., S. Naghibi, F. Kargar, and A.A. Balandin *Non-Curing Thermal Interface Materials with Graphene Fillers for Thermal Management of Concentrated Photovoltaic Solar Cells*. *C*, 2020. **6**, DOI: 10.3390/c6010002.
52. Shahil, K.M.F. and A.A. Balandin, *Thermal properties of graphene and multilayer graphene: Applications in thermal interface materials*. *Solid State Communications*, 2012. **152**(15): p. 1331-1340.
53. Razeeb, K.M., E. Dalton, G.L.W. Cross, and A.J. Robinson, *Present and future thermal interface materials for electronic devices*. *International Materials Reviews*, 2018. **63**(1): p. 1-21.
54. Chen, J., C. Jia, and Z. Wan, *Novel hybrid nanocomposite based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/multiwalled carbon nanotubes/graphene as electrode material for supercapacitor*. *Synthetic Metals*, 2014. **189**: p. 69-76.
55. Wei, L., W. Jiang, Y. Yuan, K. Goh, D. Yu, L. Wang, and Y. Chen, *Synthesis of free-standing carbon nanohybrid by directly growing carbon nanotubes on air-sprayed graphene oxide paper and its application in supercapacitor*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015. **224**: p. 45-51.
56. Kang, C., R. Baskaran, J. Hwang, B.-C. Ku, and W. Choi, *Large scale patternable 3-dimensional carbon nanotube-graphene structure for flexible Li-ion battery*. *Carbon*, 2014. **68**: p. 493-500.
57. Zhong, C., J.-Z. Wang, D. Wexler, and H.-K. Liu, *Microwave autoclave synthesized multi-layer graphene/single-walled carbon nanotube composites for free-standing lithium-ion battery anodes*. *Carbon*, 2014. **66**: p. 637-645.
58. Nilsson, L., O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, L. Schlapbach, H. Kind, J.M. Bonard, and K. Kern, *Scanning field emission from patterned carbon nanotube films*. *Applied Physics Letters*, 2000. **76**(15): p. 2071-2073.
59. Zhang, D., K. Ryu, X. Liu, E. Polikarpov, J. Ly, M.E. Tompson, and C. Zhou, *Transparent, Conductive, and Flexible Carbon Nanotube Films and Their Application in Organic Light-Emitting Diodes*. *Nano Letters*, 2006. **6**(9): p. 1880-1886.
60. Jeong, Y.G. and G.W. Jeon, *Microstructure and Performance of Multiwalled Carbon Nanotube/m-Aramid Composite Films as Electric Heating Elements*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013. **5**(14): p. 6527-6534.

61. An, J.-E. and Y.G. Jeong, *Structure and electric heating performance of graphene/epoxy composite films*. European Polymer Journal, 2013. **49**(6): p. 1322-1330.
62. Fattahi, P., G. Yang, G. Kim, and M.R. Abidian, *Biomaterials: A Review of Organic and Inorganic Biomaterials for Neural Interfaces (Adv. Mater. 12/2014)*. Advanced Materials, 2014. **26**(12): p. 1793-1793.
63. Kumar Gupta, G., S. De, A. Franco, A.M. Balu, and R. Luque *Sustainable Biomaterials: Current Trends, Challenges and Applications*. Molecules, 2016. **21**, DOI: 10.3390/molecules21010048.
64. Ratner, B.D., *Biomaterials: Been There, Done That, and Evolving into the Future*. Annual Review of Biomedical Engineering, 2019. **21**(1): p. 171-191.
65. Kaur, G., R. Adhikari, P. Cass, M. Bown, and P. Gunatillake, *Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications*. Rsc Advances, 2015. **5**(47): p. 37553-37567.
66. Dishovsky, N. and M. Mihaylov, *Elastomer-Based Composite Materials: Mechanical, Dynamic and Microwave Properties, and Engineering Applications*. 2018: CRC Press.
67. Minnikanti, S. and N. Peixoto, *Implantable electrodes with carbon nanotube coatings*. Carbon nanotubes applications on electron devices, 2011.
68. Sanchez-Hidalgo, R., C. Blanco, R. Menendez, R. Verdejo, and M.A. Lopez-Manchado *Multifunctional Silicone Rubber Nanocomposites by Controlling the Structure and Morphology of Graphene Material*. Polymers, 2019. **11**, DOI: 10.3390/polym11030449.
69. 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.
70. Burnside, S.D. and E.P. Giannelis, *Nanostructure and properties of polysiloxane-layered silicate nanocomposites*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2000. **38**(12): p. 1595-1604.
71. Favvas, E.P., E.P. Kouvelos, G.E. Romanos, G.I. Pilatos, A.C. Mitropoulos, and N.K. Kanellopoulos, *Characterization of highly selective microporous carbon hollow fiber membranes prepared from a commercial co-polyimide precursor*. Journal of Porous Materials, 2008. **15**(6): p. 625-633.
72. Zong, Y., D. Gui, S. Li, G. Tan, W. Xiong, and J. Liu. *Preparation and thermo-mechanical properties of functionalized graphene/silicone rubber nanocomposites*. in *2015 16th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT)*. 2015.
73. Kumar, V., J.-Y. Lee, and D.-J. Lee, *Synergistic effects of hybrid carbon nanomaterials in room-temperature-vulcanized silicone rubber*. Polymer International, 2017. **66**(3): p. 450-458.
74. Ketikis, P., E. Damopoulos, G. Pilatos, P. Klonos, A. Kyritsis, and P.A. Tarantili, *Preparation by solution mixing and characterization of condensation type poly(dimethyl siloxane)/graphene nanoplatelets composites*. Journal of Composite Materials, 2022. **56**(2): p. 251-266.
75. Ketikis, P., E. Damopoulos, G. Pilatos, and P.A. Tarantili, *Preparation by direct mixing and characterization of graphene nanoplatelet filled poly(dimethyl siloxane) composites*. Materials Today: Proceedings, 2022. **54**: p. 113-117.
76. Ma, W., J. Li, B. Deng, X. Lin, and X. Zhao, *Properties of functionalized graphene/room temperature vulcanized silicone rubber composites prepared by an In-situ reduction method*. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., 2013. **28**(1): p. 127-131.
77. 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.
78. 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.
79. 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.
80. Zhao, X.-w., C.-g. Zang, Y.-q. Wen, and Q.-j. Jiao, *Thermal and mechanical properties of liquid silicone rubber composites filled with functionalized graphene oxide*. Journal of Applied Polymer Science, 2015. **132**(38).

81. 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.
82. 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.
83. Song, Y., J. Yu, L. Yu, F.E. Alam, W. Dai, C. Li, and N. Jiang, *Enhancing the thermal, electrical, and mechanical properties of silicone rubber by addition of graphene nanoplatelets*. Materials and Design, 2015. **88**: p. 950-957.
84. Ma, A., X. Wang, Y. Chen, J. Yu, W. Zheng, and Y. Zhao, *Largely enhanced thermal conductivity of ethylene-propylene-diene monomer composites by addition of graphene ball*. Composites Communications, 2019. **13**: p. 119-124.
85. Yang, C. and Y. Wu, *High-Performance Silicone Rubber Composites via Non-Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes*. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2017. **56**(10): p. 790-799.
86. 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.
87. 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 and Plastics, 2015. **47**(5): p. 394-415.
88. 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.
89. Liu, D., Q.-Q. Kong, H. Jia, L.-J. Xie, J. Chen, Z. Tao, Z. Wang, D. Jiang, and C.-M. Chen, *Dual-functional 3D multi-wall carbon nanotubes/graphene/silicone rubber elastomer: Thermal management and electromagnetic interference shielding*. Carbon, 2021. **183**: p. 216-224.
90. Zhang, C., W.W. Tjiu, T. Liu, W.Y. Lui, I.Y. Phang, and W.-D. Zhang, *Dramatically Enhanced Mechanical Performance of Nylon-6 Magnetic Composites with Nanostructured Hybrid One-Dimensional Carbon Nanotube–Two-Dimensional Clay Nanoplatelet Heterostructures*. The Journal of Physical Chemistry B, 2011. **115**(13): p. 3392-3399.
91. Chen, W. and B. Qu, *LLDPE/ZnAl LDH-exfoliated nanocomposites: effects of nanolayers on thermal and mechanical properties*. Journal of Materials Chemistry, 2004. **14**(11): p. 1705-1710.
92. Sinha Ray, S. and M. Okamoto, *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. Progress in Polymer Science, 2003. **28**(11): p. 1539-1641.
93. Ghanbari, M., S.N. Khorasani, M.M. Talakesh, and A. Farzadfar, *Investigating the effect of nanoclay/carbon black on sulfur curing system of SBR/BR and NR/BR blends*. Journal of Elastomers & Plastics, 2012. **45**(6): p. 551-563.
94. Salaeh, S. and P. Kao-ian, *Conductive epoxidized natural rubber nanocomposite with mechanical and electrical performance boosted by hybrid network structures*. Polymer Testing, 2022. **108**: p. 107493.
95. Zhang, X., T. Liu, T.V. Sreekumar, S. Kumar, V.C. Moore, R.H. Hauge, and R.E. Smalley, *Poly(vinyl alcohol)/SWNT Composite Film*. Nano Letters, 2003. **3**(9): p. 1285-1288.
96. Araby, S., I.B. Zaman, Q. Meng, N. Kawashima, A. Michelmore, H.-C. Kuan, P. Majewski, J. Ma, and L. Zhang, *Melt compounding with graphene to develop functional, high-performance elastomers*. Nanotechnology, 2013. **24**.
97. Murgić, Z.H., J. Jelenčić, and L. Murgić, *The mechanism of triallylcyanurate as a coagent in EPDM peroxide vulcanization*. Polymer Engineering and Science, 1998. **38**(4): p. 689-692.
98. Bréchet, Y., J.Y. Cavailé, E. Chabert, L. Chazeau, R. Dendievel, L. Flandin, and C. Gauthier, *Polymer Based Nanocomposites: Effect of Filler-Filler and Filler-Matrix Interactions*. Advanced Engineering Materials, 2001. **3**(8): p. 571-577.
99. Araby, S., L. Zhang, H.-C. Kuan, J.-B. Dai, P. Majewski, and J. Ma, *A novel approach to electrically and thermally conductive elastomers using graphene*. Polymer, 2013. **54**(14): p. 3663-3670.

100. Araby, S., Q. Meng, L. Zhang, H. Kang, P. Majewski, Y. Tang, and J. Ma, *Electrically and thermally conductive elastomer/graphene nanocomposites by solution mixing*. Polymer, 2014. **55**(1): p. 201-210.
101. Liu, M., I.A. Kinloch, R.J. Young, and D.G. Papageorgiou, *Modelling mechanical percolation in graphene-reinforced elastomer nanocomposites*. Composites Part B: Engineering, 2019. **178**: p. 107506.
102. Navidfar, A. and L. Trabzon, *Graphene type dependence of carbon nanotubes/graphene nanoplatelets polyurethane hybrid nanocomposites: Micromechanical modeling and mechanical properties*. Composites Part B: Engineering, 2019. **176**: p. 107337.
103. Ketikis, P., D. Stavriakou, E. Damopoulos, G. Pilatos, N. Todorova, C. Trapalis, and P.A. Tarantili, *The effect of graphene oxide on thermomechanical and permeability properties of poly(dimethyl siloxane) composites*. Materials Today: Proceedings, 2022. **54**: p. 80-90.
104. Arjmand, M., S. Sadeghi, M. Khajehpour, and U. Sundararaj, *Carbon Nanotube/Graphene Nanoribbon/Polyvinylidene Fluoride Hybrid Nanocomposites: Rheological and Dielectric Properties*. The Journal of Physical Chemistry C, 2017. **121**(1): p. 169-181.
105. Kuester, S., N.R. Demarquette, J.C. Ferreira, B.G. Soares, and G.M.O. Barra, *Hybrid nanocomposites of thermoplastic elastomer and carbon nanoadditives for electromagnetic shielding*. European Polymer Journal, 2017. **88**: p. 328-339.