

**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ/ΠΟΛΥ(ΔΙΜΕΘΥΛΟΣΙΛΟΞΑΝΗΣ) ΜΕ ΤΕΧΝΙΚΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΘΕΡΜΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΟΥΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ****Π. Κετίκης<sup>1\*</sup>, Δ. Σταυριανάκου<sup>1</sup>, Ν. Τοντόροβα<sup>2</sup>, Δ. Κορρές<sup>1</sup>, Π. Ταραντίλη<sup>1</sup>, Χ. Τράπαλης<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, 15780 Αθήνα, Ελλάδα<sup>2</sup>Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας, Ε.Κ.Ε.Φ.Ε «Δημόκριτος», Αθήνα, Ελλάδα(\*[ketikis.panayiotis@gmail.com](mailto:ketikis.panayiotis@gmail.com))**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η παρασκευή και ο θερμομηχανικός χαρακτηρισμός συνθέτων πολυδιμεθυλοσιλοξάνης (PDMS), που ακολουθεί βουλκανισμό συμπύκνωσης, με οξείδιο του γραφενίου (GO) ως μέσο ενίσχυσης. Παρασκευάστηκαν σύνθετα με συγκεντρώσεις 0.1, 0.2, 0.5 και 1 phr σε GO, με τεχνική διαλύματος (τετραϋδροφουράνιο) και εφαρμογή υπερήχων.

Τα δοκίμια χαρακτηρίστηκαν με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων Χ (XRD). Στα φάσματα που ελήφθησαν δεν παρατηρήθηκε κορυφή που να αποδίδεται σε δομές του γραφίτη, παρά μόνο η ευρεία κορυφή της PDMS. Οι θερμικές μεταπτώσεις των συνθέτων προσδιορίστηκαν με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC), τα αποτελέσματα της οποίας παρουσίασαν μετατόπιση των χαρακτηριστικών θερμοκρασιών (ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης) της PDMS σε υψηλότερες τιμές. Επίσης, οι ενθαλπίες ψυχρής κρυστάλλωσης και τήξης παρουσίασαν μικρή αύξηση, αναλογικά με την ποσότητα του εγκλείσματος.

Από τα αποτελέσματα της Θερμοβαρυμετρικής Ανάλυσης (TGA), διαπιστώθηκε βελτίωση της θερμικής σταθερότητας της PDMS με την προσθήκη του οξειδίου του γραφενίου. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εφελκυσμού και πειράματα διόγκωσης σε τολουένιο για τον συσχετισμό της μηχανικής συμπεριφοράς των συνθέτων με την πυκνότητα πλέγματος του ελαστομερούς. Με την προσθήκη GO, παρατηρήθηκε ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων και μεταβολή της πυκνότητας του πλέγματος της PDMS.

**ΕΙΣΑΓΩΓΗ**

Τα φύλλα γραφενίου και του οξειδίου του γραφενίου (GO) έχουν προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς τους, του υψηλού μέτρου Young και των καλών διηλεκτρικών και θερμικών ιδιοτήτων τους<sup>[1]</sup>. Τα γραφίτικα εγκλείσματα χρησιμοποιούνται σε ηλιακούς συλλέκτες, μπαταρίες, οπτικές/ηλεκτροχημικές συσκευές, αισθητήρες, καταλυτικές διεργασίες κ.λπ.<sup>[2]</sup>. Το GO ως προϊόν οξειδωσης περιέχει διάφορα είδη οξυγονούχων ομάδων, γεγονός που το καθιστά κατάλληλο μέσο ενίσχυσης πολυμερών που φέρουν πολικές ομάδες.

Τα ελαστομερή σιλικόνης είναι ευρέως διαδεδομένα υλικά σε βιομηχανικές εφαρμογές (ηλεκτρικές συσκευές, αισθητήρες, επικαλύψεις). Παρά την ελαστικότητα, τη βιοσυμβατότητα, τη χημική και θερμική σταθερότητά τους, παρουσιάζουν ανεπαρκείς μηχανικές ιδιότητες σε ορισμένες εφαρμογές<sup>[3-4]</sup>. Για να ξεπερασθεί ο περιορισμός αυτός, ελαστομερή σιλικόνης έχουν ενισχυθεί με διάφορα μέσα, όπως εγκλείσματα με βάση το γραφένιο.

Δύο παράμετροι που επηρεάζουν την παρασκευή συνθέτων GO/σιλικόνης είναι η συσσωμάτωση των σωματιδίων του εγκλείσματος<sup>[4]</sup>. Η παρασκευή συνθέτων με την τεχνική διαλύματος συνιστά μια προτεινόμενη μέθοδο, καθώς με τη χρήση κατάλληλου διαλύτη επιτυγχάνεται βελτιωμένη διασπορά κατά την ενσωμάτωση του GO στην πολυμερική μήτρα<sup>[3]</sup>.

Πρόσφατες ερευνητικές εργασίες έχουν αναφερθεί στη δυνατότητα βελτίωσης των θερμομηχανικών και διηλεκτρικών ιδιοτήτων, καθώς και της διαπερατότητας των ελαστομερών σιλικόνης, με τη χρήση γραφενίου και του οξειδίου του ως μέσα ενίσχυσης<sup>[1]</sup>. Τα διάφορα είδη οξυγονούχων ομάδων που περιέχει το GO αναμένεται να αναπτύξουν κάποιες αλληλεπιδράσεις με τις ακραίες υδροξυλικές ομάδες της PDMS βουλκανισμού συμπύκνωσης, που χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη εργασία<sup>[4]</sup>.

## ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Για τα δοκίμια της παρούσας μελέτης χρησιμοποιήθηκε PDMS συμπύκνωσης, με μοριακό βάρος 26000 g/mol, μέσο διασταύρωσης τετραπόξυ-σιλάνιο (TPOS) και διβουτυλικό-διλαυρικό άλας του κασιτέρου (DBTDL) ως καταλύτης. Το μέσο ενίσχυσης που επιλέχθηκε ήταν GO, η παρασκευή του οποίου πραγματοποιήθηκε στο I.N.N. του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος.

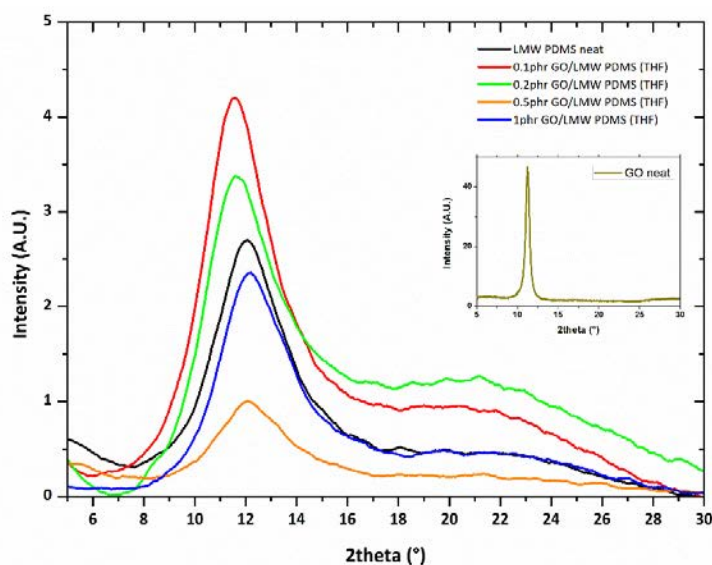
Αρχικά, πραγματοποιήθηκε κατεργασία του αιωρήματος τετραϋδροφουρανίου (THF) και GO για 2 h με τη βοήθεια υπερήχων. Στη συνέχεια, προστέθηκε ποσότητα PDMS και επαναλήφθηκε η κατεργασία με υπερήχους για 1 h. Το παραχθέν σύνθετο αφέθηκε υπό ανάδευση για 72 h, ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης THF. Τέλος, προστέθηκε το μέσο διασταύρωσης και ο καταλύτης και ακολούθησε η χύτευση σε ειδικά καλούπια αλουμινίου για την ολοκλήρωση του βουλκανισμού και την επίτευξη του επιθυμητού σχήματος.

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η διερεύνηση της δομής των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD, συσκευή BRUKER D8-ADVANCE (twin/twin)), με ρύθμιση στα 40 kV και 40 mA, ακτινοβολία Cu μήκους κύματος  $\lambda=0.154$  nm, με βήμα  $0.02^\circ/s$  και εύρος σάρωσης  $5^\circ-30^\circ$ . Οι θερμικές ιδιότητες εξετάστηκαν με τη βοήθεια της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC, συσκευή Mettler Toledo model DSC 1, βαθμονόμηση με καθαρό Ίνδιο) και η θερμική σταθερότητα με θερμοβαρυσμετρική ανάλυση (TGA, Mettler Toledo, TGA-DTA model). Κατά τη διαδικασία της DSC, ποσότητα δείγματος ψύχεται με σταθερό ρυθμό, από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος έως τους  $-140^\circ\text{C}$  και έπειτα θερμαίνεται μέχρι τους  $100^\circ\text{C}$ , με σκοπό να μελετηθούν οι θερμικές μεταπτώσεις του. Η μέθοδος TGA επέτρεψε τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας του συνθέτου με την παρακολούθηση του βάρους του δείγματος κατά τη θέρμανση του ως τους  $700^\circ\text{C}$ . Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εφελκυσμού (συσκευή INSTRON 4466), σύμφωνα με το πρότυπο D638. Η μορφολογική μελέτη των συνθέτων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM, συσκευή JEOL 2000 Microscope, Tokyo, Japan). Για την προετοιμασία των δειγμάτων προηγήθηκε κρυογονική θραύση του συνθέτου και έπειτα επιχρύσωσή τους. Η σάρωση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο πραγματοποιήθηκε στα 25-30 kV με γωνία πρόσπτωσης  $20^\circ$ . Τέλος, με σκοπό να μελετηθεί η πυκνότητα πλέγματος του ελαστομερούς και η επίδραση του μέσου ενίσχυσης σε αυτό, πραγματοποιήθηκε δοκιμή διόγκωσης σε τολουένιο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

## ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

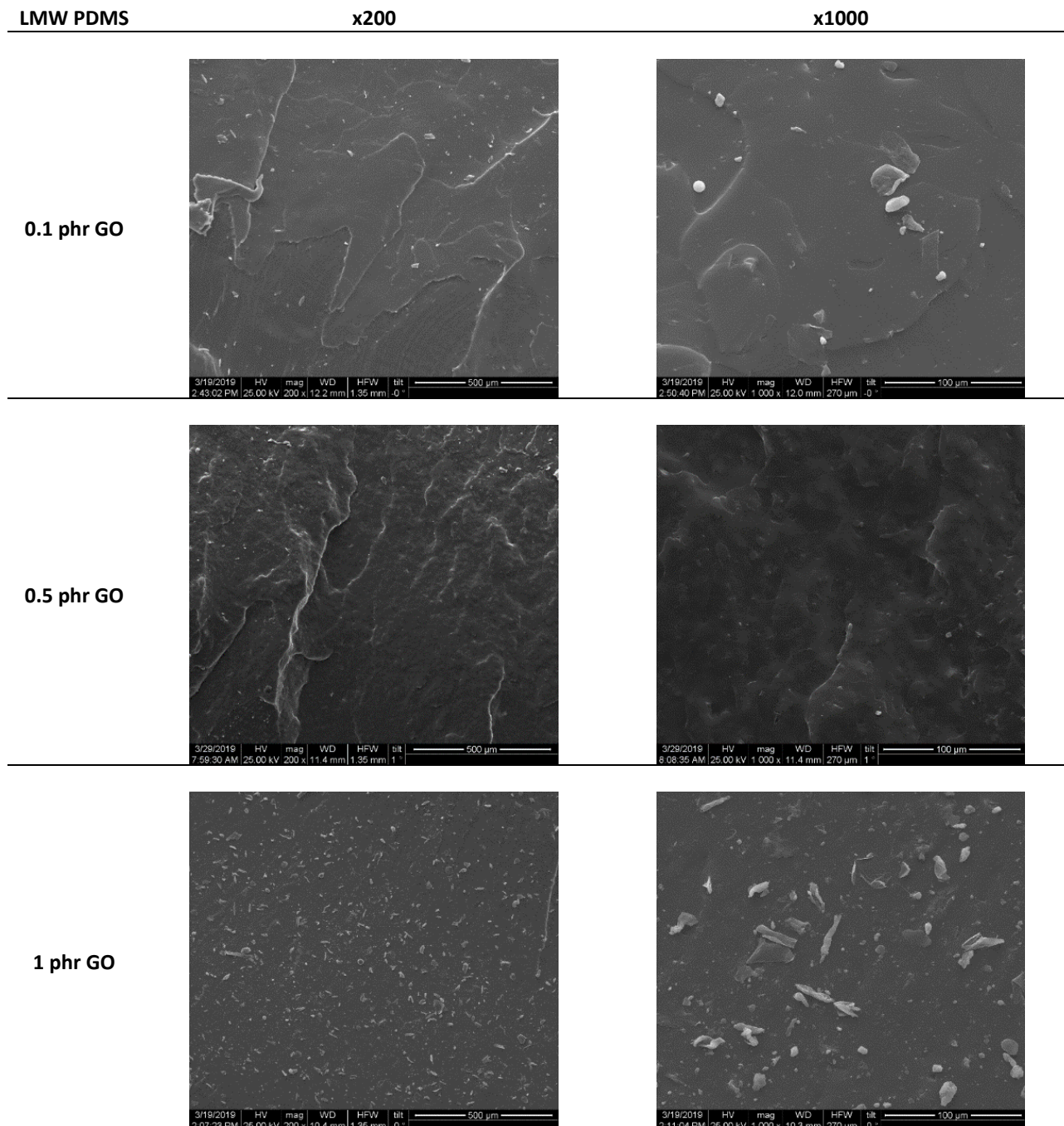
### XRD



Σχήμα 1. Φάσμα XRD καθαρής LMW PDMS και συνθέτων GO/LMW PDMS (THF).

Στο Σχήμα 1 απεικονίζεται το φάσμα XRD της καθαρής LMW PDMS και των συνθέτων GO/LMW PDMS. Οι κορυφές των συνθέτων είναι πολύ κοντά στις 12°, όπως και αυτή της μήτρας, και η κορυφή στις 11° που ανήκει GO δεν εμφανίζεται. Η εξαφάνιση της κορυφής του GO θα μπορούσε να αποδοθεί είτε στην μετατόπισή της σε χαμηλότερες γωνίες λόγω της διάνοιξης των φύλλων του GO, ή/και στον πλήρη διαχωρισμό τους λόγω της αποτελεσματικής διασποράς που επιτυγχάνεται με την τεχνική ανάμειξης διαλύματος σε συνδυασμό με χρήση υπερήχων.

## SEM



**Σχήμα 2.** Φωτογραφίες SEM συνθέτων GO/LMW PDMS.

Η διασπορά του GO στη μήτρα μελετήθηκε μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Τα σωματίδια GO ήταν ιδιαίτερα εμφανή σε υψηλές συγκεντρώσεις στο σύνθετο. Το μέγεθος των εγκλεισμάτων ποικίλει και φτάνει, το μέγιστο, τα 10 μm. Επίσης είναι εμφανής η ύπαρξη μικρού μεγέθους συσσωματωμάτων.

**DSC**

Όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 1, η αύξηση της περιεκτικότητας σε μέσο ενίσχυσης είχε ως αποτέλεσμα τη μικρή σχετικά αύξηση των  $T_c$  και  $T_m$ , ενώ η  $T_g$  μειώθηκε. Σχετικά με τις ενθαλπίες  $\Delta H_c$  και  $\Delta H_m$ , παρουσίασαν μικρή αύξηση με την αύξηση της περιεκτικότητας του GO στη μήτρα. Η ενθαλπία κρυστάλλωσης αυξάνεται, γεγονός που υποδεικνύει πως το ποσοστό κρυστάλλωσης αυξήθηκε με την προσθήκη των φύλλων οξειδίου του γραφενίου στη σιλικόνη.

**Πίνακας 1.** Αποτελέσματα DSC για τα σύνθετα GO/LMW PDMS (THF).

Σύνθετο LMW PDMS (THF)	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_c$ (J·g <sup>-1</sup> )	$\Delta H_m$ (J·g <sup>-1</sup> )
0 phr GO	-123.2±0.21	-69.8±1.13	-44.6±0.64	-24.75±0.33	24.99±2.34
0.2phr GO	-128.1±0.34	-66.4±1.98	-43.3±0.06	-27.3±0.10	28.7±1.99
0.5phr GO	-128.4±0.49	-63.7±0.45	-42.2±0.23	-28.42±0.74	30.93±0.86

**TGA**

Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης TGA (Πίνακας 2), παρατηρείται πως με την αύξηση της συγκέντρωσης του μέσου ενίσχυσης, αυξάνεται και η θερμική σταθερότητα του συνθέτου, φαινόμενο ιδιαίτερα εμφανές για το σύνθετο συγκέντρωσης 1 phr GO.

**Πίνακας 2.** Αποτελέσματα θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης για τη LMW PDMS και τα σύνθετα GO/LMW PDMS.

Σύνθετο LMW PDMS (THF)	$T_{onset}$ (°C)	$T_{peak}$ (°C)	Υπόλειμμα (%)
0.1 phr GO	389.6±5.0	508.5±0.7	9.56±0.04
0.2 phr GO	396.5±14	514.8±5.4	6.24±2.13
0.5 phr GO	404.6±5.2	521.1±5.6	8.15±0.84
1 phr GO	429.9±1.0	546.5±4.1	6.34±0.67

Η βελτίωση της θερμικής σταθερότητας πιθανά να οφείλεται στην αυξημένη διεπιφάνεια εγκλείσματος και πολυσιλοξάνης. Η αυξημένη διεπιφάνεια αυξάνει την πιθανότητα αλληλεπιδράσεων των δραστικών οξυγονούχων ομάδων του GO (εποξειδικές, υδροξύλια) οδηγώντας σε σταθερότερες δομές, των οποίων η θερμική αποικοδόμηση είναι δυσκολότερη. Επίσης, τα σωματίδια του GO προκαλούν φραγμό στη μεταφορά θερμότητας στο σύνθετο και εμποδίζουν την απελευθέρωση των προϊόντων της καύσης, οδηγώντας σε υστέρηση της θερμικής αποδόμησης του συνθέτου.

**Δοκιμή σε εφελκυσμό**

Τα αποτελέσματα της δοκιμής των συνθέτων σε εφελκυσμό υπέδειξαν πως η αντοχή τους εμφανίστηκε βελτιωμένη με την αύξηση της αναλογίας σε GO. Επίσης, η παραμόρφωση σε θραύση αυξήθηκε αισθητά με την προσθήκη του μέσου ενίσχυσης, ενώ τα δοκίμια με αναλογία 1 phr GO παρουσίασαν σχεδόν τριπλάσια παραμόρφωση σε σχέση με τα μη ενισχυμένα δοκίμια. Τέλος, δεν παρατηρήθηκε αισθητή μεταβολή στο μέτρο ελαστικότητας Young.

**Πίνακας 3.** Αποτελέσματα δοκιμής εφελκυσμού συνθέτων GO/LMW PDMS (THF).

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

**Διόγκωση σε τολουένιο**

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4 και οι δύο αναλογίες εγκλείσματος παρουσιάζουν μεγαλύτερο ποσοστό διόγκωσης από το δείγμα της μη-ενισχυμένης PDMS. Το ποσοστό αυτό, ωστόσο, μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας του μέσου ενίσχυσης. Από τα αποτελέσματα της διόγκωσης υπολογίσθηκε το μέσου αριθμού μοριακό βάρος των αλύσεων μεταξύ των συνδέσεων διασταύρωσης ( $M_c$ ) του βουλκανισμένου ελαστομερούς. Το ίδιο μέγεθος υπολογίσθηκε από τις τιμές του μέτρου ελαστικότητας σε εφελκυσμό και τα αποτελέσματα ήταν παρόμοια με αυτά της προηγούμενης μεθόδου (Πίνακας 4).

**Πίνακας 4.** Διόγκωση και μέσου αριθμού μοριακό βάρος των τμημάτων αλύσου μεταξύ των συνδέσεων διασταύρωσης ( $M_c$ ) της PDMS, για τη μήτρα και τα σύνθετα με 0.5 και 1 phr GO.

Σύνθετο LMW PDMS (THF)	Διόγκωση %	$M_c$ (g/mol)	
		Από διόγκωση	Από μέτρο ελαστικότητας σε εφελκυσμό
0 phr GO	217.34±1.95	18703±397	7799±591
0.5 phr GO	227.72±3.38	20873±725	8561±455
1 phr GO	220.54±2.75	19360±571	7801±287

**ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Η ενσωμάτωση GO στην ελαστομερική μήτρα με χρήση διαλύτη (THF), είχε ως αποτέλεσμα σύνθετα ικανοποιητικής διασποράς όπως διαπιστώθηκε από την εξέταση τομών των δοκιμίων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης. Επίσης εντοπίστηκαν και συσσωματώματα του GO μεγέθους έως 10  $\mu\text{m}$ . Στα σύνθετα, παρατηρήθηκε μετατόπιση των θερμικών μεταπτώσεων ( $T_c$ ,  $T_m$ ) της PDMS σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ η  $T_g$  εμφανίστηκε σε χαμηλότερες. Επίσης, καταγράφηκε αύξηση της ενθαλπίας κρυστάλλωσης, υποδεικνύοντας πως το ποσοστό κρυστάλλωσης αυξήθηκε με την προσθήκη του GO στη σιλικόνη, φαινόμενο που μπορεί να αποδοθεί στη δράση των σωματιδίων του ως πυρήνων κρυστάλλωσης. Βελτίωση επήλθε και στη θερμική σταθερότητα των συνθέτων GO/PDMS, όπως διαπιστώθηκε από τη Θερμοβαρυμετρική ανάλυση. Τέλος, η προσθήκη του GO στην PDMS είχε ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της αντοχής των συνθέτων σε εφελκυσμό και την αύξηση της επιμήκυνσής τους στη θραύση.

**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- [1] R. Niu, J. Gong, D. Xu, T. Tang, Z. Sun. *Polymer* 55(21) (2014) 5445-5453.
- [2] B. Pradhan and S.K. Srivastava. *Polym. Int.* 63(7) (2014) 1219–1228.
- [3] Y. Song, J. Yu, L. Yu, F. Alam, W. Dai, C. Li, N. Jiang. *Mater. & Design* 88 (2015) 950-957.
- [4] L. Gan, S. Shang, S. Jiang. *Compos. Part B: Engin.* 84 (2016) 294-300.