

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΠΟΥΛΥΔΙΜΕΘΥΛΟΣΙΛΟΞΑΝΗΣ (PDMS)/ΝΙΤΡΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΒΟΡΙΟΥ (BN)

Α. Χ. Κωνσταντίνου, Α. Χ. Πατσίδης, Γ. Χ. Ψαρράς*

Εργαστήριο Ευφυών Υλικών και Νανοδιηλεκτρικών, Τμήμα Επιστήμης των Υλικών,
Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 26504, Ελλάδα
(*G.C.Psarras@upatras.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα σύνθετα νανοδιηλεκτρικά υλικά με πολυμερική μήτρα αντιπροσωπεύουν μία από τις πιο σημαντικές νέες κατηγορίες υλικών με πολλές ενδιαφέρουσες ιδιότητες και διάφορες εφαρμογές σε πολλούς τομείς. Όταν τα νανοσωματίδια της ενισχυτικής φάσης του συστήματος, ανήκουν στις κατηγορίες των υλικών που ανταποκρίνονται σε ένα ερέθισμα προσδίδεται λειτουργική συμπεριφορά στα νανοςύνθετα, παρέχοντας κατάλληλη βάση για την ανάπτυξη ευφυών υλικών. Σκοπός αυτής της μελέτης είναι η ανάπτυξη νανοςύνθετων συστημάτων πολυδιμεθυλοσιλοξάνης (PDMS)/νιτριδίων του Βορίου (BN) με διαφορετικές περιεκτικότητες σε νανοσωματίδια νιτριδίων του Βορίου. Πραγματοποιήθηκε διερεύνηση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων, όλων των συστημάτων, με διηλεκτρική φασματοσκοπία ευρέως φάσματος (BDS) σε ευρεία κλίμακα συχνοτήτων (από 10^{-1} έως 10 MHz) και θερμοκρασιών (από 30 °C έως 200 °C). Στα διηλεκτρικά αποτελέσματα καταγράφονται δύο διεργασίες χαλάρωσης η ψυχρή κρυστάλλωση και η διεπιφανειακή πόλωση (IP) ή φαινόμενο Maxwell – Wagner – Sillars (MWS). Η ηλεκτρική διαπερατότητα αυξάνεται με αύξηση σε περιεκτικότητα νιτριδίων του Βορίου και μειώνεται με αύξηση της συχνότητας. Τέλος, αξιολογήθηκε η λειτουργικότητα όλων των συστημάτων μέσω της συνάρτησης διηλεκτρικής ενίσχυσης (G).

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο συνδυασμός δύο υλικών με σημαντικά διαφορετικές ιδιότητες σε μια νέα σύνθετη δομή οδηγεί σε ένα σύστημα υλικών με ιδιότητες ανώτερες από αυτές των επιμέρους συστατικών του^[1-3]. Τα σύνθετα υλικά με ελαστομερική μήτρα επιδεικνύουν καλή ηλεκτρική, μηχανική και θερμική απόκριση. Με την προσθήκη νανοσωματιδίων τροποποιούνται και βελτιώνονται διάφορες άλλες ιδιότητες. Το πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS) είναι ένα πολυμερές με εξαιρετικές ηλεκτρικές, ελαστικές και θερμικές ιδιότητες^[4-6]. Τα σύνθετα που αποτελούνται από PDMS μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ποικίλες εφαρμογές, όπως η ανίχνευση σημάτων, η ανάπτυξη τεχνητών μυών, χάρις τη βιοσυμβατότητα που διαθέτουν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βιοϋλικά, καθώς και σε microfluidics, ενώ παρουσιάζουν και καλή περιβαλλοντική σταθερότητα. Το νιτρίδιο του Βορίου είναι ένα υλικό που παρουσιάζει εξαιρετικό ενδιαφέρον εξαιτίας των δομικών ομοιοτήτων που έχει με τον γραφίτη και την αλλοτροπική μορφή του, το γραφένιο. Ωστόσο, οι διαφορές του με το αντίστοιχο ανθρακικό σύστημα είναι που το καθιστούν αξιόλογο υλικό για μελλοντικές εφαρμογές σε ποικίλους τομείς^[7-9]. Οι κρυσταλλικές μορφές του νιτριδίου του Βορίου ποικίλουν και είναι οι: (i). *a* – BN (amorphous), (ii). *h* – BN (hexagonal), (iii). *c* – BN (cubic), (iv). *w* – BN (wurtzite). Γενικά, οι νανοδομές του νιτριδίου του Βορίου έχουν ταυτοποιηθεί ως μονωτές με μεγάλα ενεργειακά χάσματα από 5 έως 6 eV. Πρόσφατες πειραματικές μελέτες απέδειξαν ότι το ενεργειακό χάσμα είναι για νανοςωλήνες BN ~6 και για νανοεπίπεδα (nanosheets) BN 5.7 eV, τα οποία πλησιάζουν τις θεωρητικές τιμές για το συμπαγές (bulk) υλικό^[10-11]. Τα διηλεκτρικά είναι μη-αγώγιμα υλικά που έχουν την ικανότητα να πολώνονται υπό την επίδραση ενός εξωτερικά εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Η ηλεκτρική απόκριση των σύνθετων υλικών μπορεί να ρυθμιστεί κατάλληλα ελέγχοντας τον τύπο και την ποσότητα των εγκλεισμάτων^[12-13], έτσι ώστε να ανταποκρίνονται σε απαιτήσεις για κατάλληλες διηλεκτρικές ιδιότητες, που σε

συνδυασμό με βελτιωμένη μηχανική αντοχή και εύκολη επεξεργασία με σχετικά χαμηλό κόστος^[14] τα καθιστούν ελκυστικά για εφαρμογές.

Το σύνθετο σύστημα ελαστομερικής μήτρας που αναπτύσσεται συνδυάζει δύο επιθυμητά χαρακτηριστικά την υψηλή διηλεκτρική σταθερά και τις χαμηλές διηλεκτρικές απώλειες. Η διεπιφάνεια μεταξύ της μήτρας του PDMS και του πληρωτικού μέσου συνιστά έναν άλλο κρίσιμο παράγοντα καθώς υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ αυτών. Στην παρούσα εργασία, σε κάθε σύστημα, νανοσωματίδια νιτριδίων του Βορίου ενσωματώθηκαν στη μήτρα του PDMS μεταβάλλοντας την περιεκτικότητα κάθε φορά. Η διηλεκτρική απόκριση των εν λόγω συστημάτων ερευνήθηκε με τη μέθοδο BDS, όπως προαναφέρθηκε.

ΥΛΙΚΑ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ

Τα σύνθετα συστήματα παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας εμπορικά διαθέσιμα υλικά. Συγκεκριμένα, το πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο (PDMS) ανήκει σε μια ομάδα πολυμερικών οργανικών ενώσεων πυριτίου που συνήθως αναφέρονται ως σιλικόνες. Ο χημικός τύπος για το PDMS είναι $\text{CH}_3 [\text{Si} (\text{CH}_3)_2\text{O}]_n \text{Si} (\text{CH}_3)_3$ και παρέχεται από την προμηθεύτρια εταιρεία Dow Corning. Τα νανοσωματίδια νιτριδίων του Βορίου (BN) βρίσκονταν σε μορφή σκόνης της εταιρείας Thomas Swan.

ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ

Παρασκευάστηκαν συνολικά 5 δοκίμια. Ένα δοκίμιο αναφοράς PDMS και 4 δοκίμια με περιεκτικότητες 1, 3, 5 και 10 phr (parts per hundred rubber per weight) BN. Η διαδικασία παρασκευής αποτελείται από τα ακόλουθα στάδια:

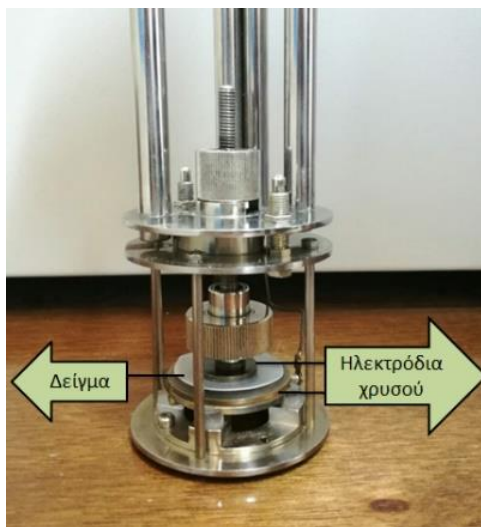
- Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ανάμειξη PDMS με 50 ml τολουολίου για 20 λεπτά (ανάδευση με το χέρι) και ανάμειξη της σκόνης με 50 ml τολουολίου για 30 λεπτά (μαγνητική ανάδευση) 300 rpm, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Στη συνέχεια, έγινε έκχυση και των δύο μειγμάτων σε κοινό δοχείο και μαγνητική ανάδευση αυτών για 30 λεπτά σε 400 rpm και θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ ακολούθησε συνεχής ανάδευση για 4 ώρες σε θερμοκρασία $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ με ρυθμό 300 στροφές ανά λεπτό διαδεχόμενη από ανάδευση για 1 ώρα σε $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ και 100 rpm.
- Έπειτα, προστέθηκε ο παράγοντας σκλήρυνσης υπό ανάδευση για 20 λεπτά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- Ακολούθως, έγινε έκχυση των διαλυμάτων σε μεταλλικά καλούπια και τοποθέτηση τους σε φούρνο υπό κενό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 1 ώρα για την αποφυγή σχηματισμού φυσαλλίδων,
- Τέλος, πραγματοποιήθηκε η διαδικασία της σκλήρυνσης για 20 λεπτά στους $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ο κύριος στόχος της διαδικασίας παρασκευής ήταν η ανάπτυξη νανოსύνθετων με νανοδιασπορές χωρίς συσσωματώματα και κενά.

ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

Για τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό των σύνθετων δειγμάτων PDMS-νανοσωματιδίων BN εφαρμόστηκε η τεχνική της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ευρέως φάσματος (BDS- Broadband Dielectric Spectroscopy). Το εύρος συχνοτήτων κυμαίνεται από 10^{-1} Hz έως 10^7 Hz με χρήση της γέφυρας εναλλασσόμενου Alpha-N (Alpha-N frequency response analyzer) της εταιρείας Novocontrol. Όλα τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε ισόθερμες σαρώσεις συχνοτήτων. Η κυψελίδα μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκε ήταν η BDS 1200 (Σχήμα 1) της εταιρείας Novocontrol. Το εύρος των θερμοκρασιών στο οποίο εξετάστηκαν τα δοκίμια ήταν από $30 \text{ }^\circ\text{C}$ έως $200 \text{ }^\circ\text{C}$ με θερμοκρασιακό βήμα $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Η θερμοκρασία ελέγχεται από το σύστημα Novotherm με ακρίβεια

± 0.1 °C της ίδιας εταιρείας. Ο έλεγχος και η αποθήκευση των δεδομένων έγινε με ηλεκτρονικό υπολογιστή.



Σχήμα 1. Κυψελίδα BDS 1200.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στα διηλεκτρικά φάσματα των σύνθετων συστημάτων καταγράφονται διεργασίες χαλάρωσης, λόγω του προσανατολισμού πολικών ομάδων των μακρομορίων, επαγόμενων διπόλων και των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στα συστατικά του συστήματος. Τα 3D διαγράμματα του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας (ϵ') παρουσιάζονται στο Σχήμα 2. για τα σύνθετα συστήματα με (αριστερά) 1 phg και (δεξιά) 10 phg περιεκτικότητα σε νανοσωματίδια νιτριδίων του Βορίου, συναρτήσει της συχνότητας και της θερμοκρασίας. Παρόμοια διαγράμματα καταγράφηκαν για όλα τα υπό μελέτη συστήματα. Τα συστήματα με ενισχυτική φάση παρουσιάζουν υψηλότερες τιμές ϵ' από αυτές του καθαρού PDMS, σε ολόκληρο το φάσμα συχνοτήτων και θερμοκρασιών.

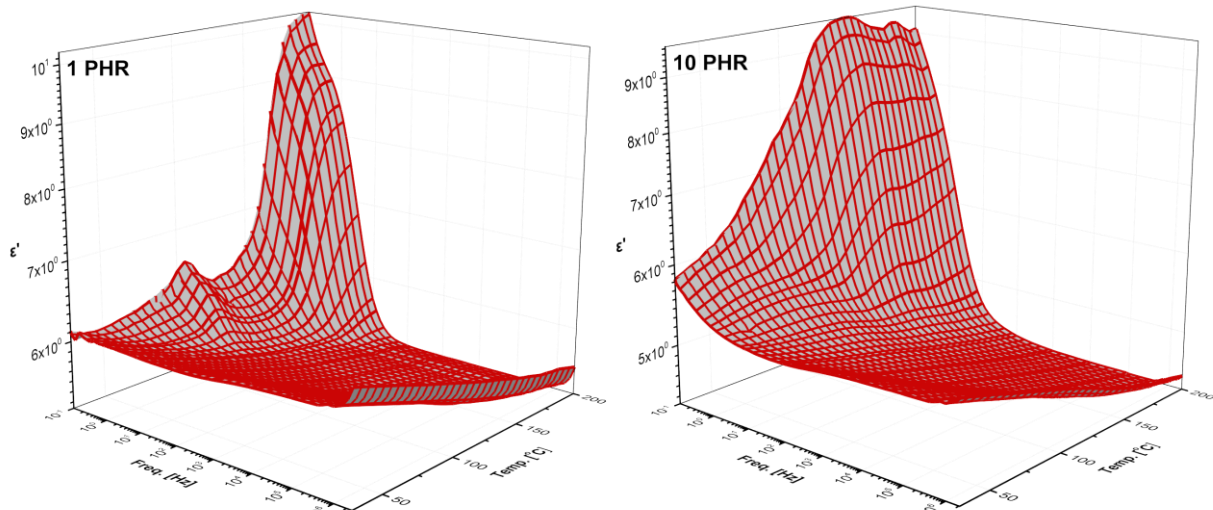
Η ηλεκτρική διαπερατότητα παίρνει υψηλές τιμές σε χαμηλές συχνότητες και υψηλές θερμοκρασίες, καθώς σε αυτή την περιοχή επιτυγχάνεται το μέγιστο της πόλωσης. Ως γνωστό, για χαμηλές εντάσεις ηλεκτρικού πεδίου, η επιτυγχανόμενη πόλωση είναι ανάλογη του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας, όπως φαίνεται στην Εξίσωση (1).

$$P = \epsilon_0(\epsilon - 1)E \quad (1)$$

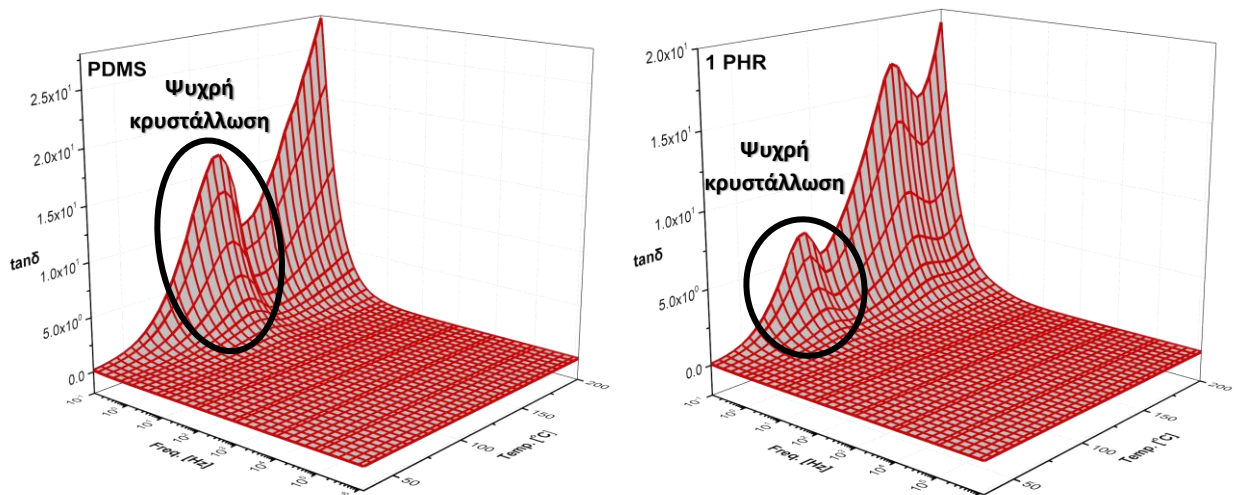
όπου P : η πόλωση στο διηλεκτρικό υλικό, ϵ : ηλεκτρική διαπερατότητα, ϵ_0 : η διηλεκτρική σταθερά του κενού και E : το ηλεκτρικό πεδίο.

Το ϵ' αυξάνεται με μείωση της συχνότητας του εφαρμοζόμενου πεδίου, γεγονός που οφείλεται στην ικανότητα των διπόλων να προσανατολίζονται στη διεύθυνση του εναλλασσόμενου πεδίου. Υπό ισόθερμες συνθήκες το ϵ' μειώνεται ραγδαία καθώς αυξάνεται η συχνότητα. Αυξάνοντας τη συχνότητα τα δίπολα δεν μπορούν να ακολουθήσουν τη γρήγορη εναλλαγή του εφαρμοζόμενου πεδίου με αποτέλεσμα τις μειωμένες τιμές του ϵ' .

Η πόλωση έχει ανάλογη συμπεριφορά με τη θερμοκρασία, λόγω της θερμικής διέγερσης των διπόλων, το ϵ' παίρνει υψηλότερες τιμές στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων και υψηλών θερμοκρασιών^[14-16]. Στο Σχήμα 2, διακρίνονται οι μεταβολές της ηλεκτρικής διαπερατότητας που εκφράζουν μεταβολές στην πόλωση, υποδηλώνοντας την παρουσία φαινομένων διηλεκτρικής χαλάρωσης. Οι διεργασίες αυτές περιλαμβάνουν συνεισφορές τόσο από την ελαστομερική πολυμερική μήτρα όσο και από την παρουσία της ενισχυτικής φάσης^[1].

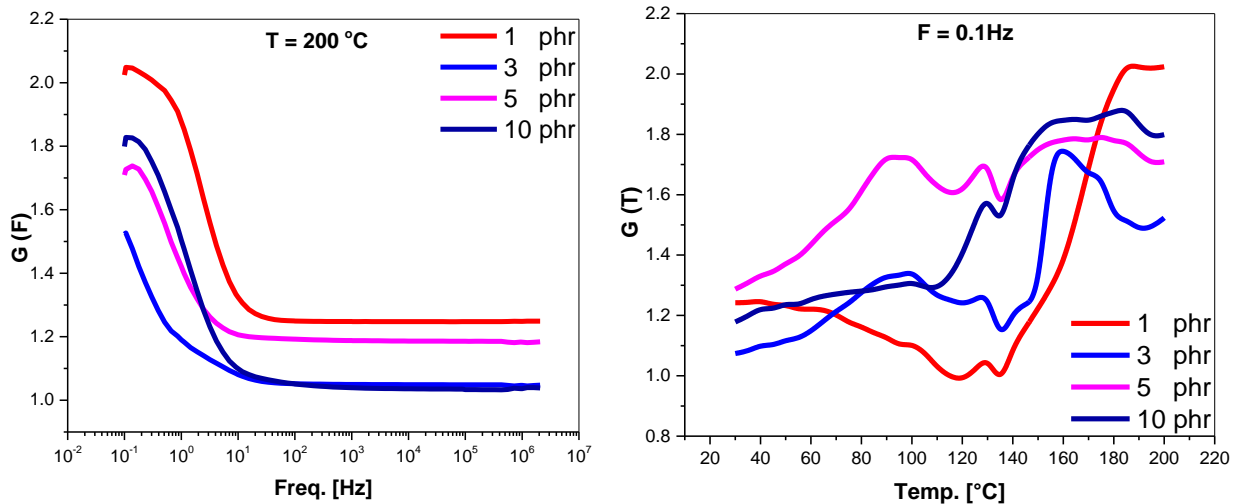


Σχήμα 2. Καμπύλες του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας (ϵ') των συνθέτων με 1 phr (αριστερά) και 10 phr (δεξιά) περιεκτικότητα σε BN ως προς τη συχνότητα και τη θερμοκρασία.



Σχήμα 3. Καμπύλες της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$) των συνθέτων με 0 phr (αριστερά) και 1 phr (δεξιά) περιεκτικότητα σε BN ως προς τη συχνότητα και τη θερμοκρασία.

Οι διαδικασίες χαλάρωσης διακρίνονται καλύτερα στα διαγράμματα της εφαπτομένης των απωλειών ($\tan\delta$) συναρτήσει της θερμοκρασίας και της συχνότητας Σχήμα 3. Δύο διεργασίες χαλάρωσης καταγράφονται, η πρώτη στην περιοχή των ενδιάμεσων θερμοκρασιών και η δεύτερη στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών. Η διεργασία στην περιοχή των ενδιάμεσων θερμοκρασιών αποδίδεται στην ψυχρή κρυστάλλωση, που οφείλεται στην μήτρα του PDMS. Ο μηχανισμός αυτός καταγράφεται σε σταθερή θερμοκρασία παρά τη μεταβολή της συχνότητας γεγονός που υποδηλώνει μια διεργασία αλλαγής φάσης, έτσι συνάγεται το συμπέρασμα ότι πρόκειται για την ψυχρή κρυστάλλωση δεδομένου ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης για το PDMS είναι ~ -45 °C. Όσον αφορά τη διεργασία που απεικονίζεται στις υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλές συχνότητες αποδίδεται στη διεπιφανειακή πόλωση (IP). Η διεπιφανειακή πόλωση παρατηρείται σε ετερογενή συστήματα δύο ή / και περισσότερων φάσεων. Μη δέσμια φορτία συσσωρεύονται στη διεπιφάνεια του συστήματος σχηματίζοντας δίπολα. Τα δίπολα εμφανίζουν χρονική καθυστέρηση στον προσανατολισμό τους παράλληλα με το πεδίο όταν η συχνότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου αυξάνεται. Η εμφάνιση της διεργασίας IP ενισχύεται σε χαμηλές συχνότητες και υψηλές θερμοκρασίες [5, 17-20].



Σχήμα 4. Καμπύλες της συνάρτησης διηλεκτρικής ενίσχυσης (G) όλων των συστημάτων που μελετήθηκαν ως προς τη συχνότητα στους 200 °C (αριστερά) και ως προς τη θερμοκρασία για 0.1 Hz (δεξιά).

Η λειτουργική συμπεριφορά των νανοδιηλεκτρικών συνίσταται από φαινόμενα όπως η μεταβολή της πόλωσης, η εξάρτηση της ειδικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία και η δυνατότητα αποθήκευσης ενέργειας, με παράμετρο την περιεκτικότητα σε ενισχυτικό μέσο [20-22]. Έτσι, για την καλύτερη μελέτη της λειτουργικότητας των συνθέτων χρησιμοποιήθηκε η συνάρτηση διηλεκτρικής ενίσχυσης (dielectric reinforcing function-DRF, G) [12], η οποία έχει την ιδιότητα να απαλείφει τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των δοκιμίων. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η μελέτη της επίδρασης της ενισχυτικής φάσης συνδέοντας τη λειτουργική συμπεριφορά του υλικού με τις ιδιότητές του. Η συνάρτηση διηλεκτρικής ενίσχυσης ορίζεται ως εξής:

$$G(\omega, T) = \frac{\varepsilon'_{comp}(\omega, T)}{\varepsilon'_{mat}(\omega, T)} \quad (2)$$

όπου $\varepsilon'_{comp}(\omega, T)$ και $\varepsilon'_{mat}(\omega, T)$ το πραγματικό μέρος της ηλεκτρικής διαπερατότητας του σύνθετου και της μήτρας αντίστοιχα, ω : η κυκλική συχνότητα του πεδίου και T : η θερμοκρασία του δοκιμίου. Η συνάρτηση $G(\omega, T)$ μπορεί να θεωρηθεί ως το μέτρο της κανονικοποιημένης πόλωσης, καθώς αντανακλά την ικανότητα και τον βαθμό της δυνατότητας της ενισχυτικής φάσης να αποθηκεύει ενέργεια. Στο Σχήμα 4 παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα της συνάρτησης διηλεκτρικής ενίσχυσης για όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν (αριστερά) συναρτήσει της συχνότητας για σταθερή θερμοκρασία 200 °C και (δεξιά) συναρτήσει της θερμοκρασίας για σταθερή συχνότητα 0.1 Hz. Όσον αφορά το αριστερό διάγραμμα, παρατηρείται τάση για σχηματισμό κορυφής στις χαμηλές συχνότητες που αποδίδεται στον μηχανισμό της διεπιφανειακής πόλωσης (IP ή φαινόμενο Maxwell-Wagner-Sillars (MWS)) μεταξύ της μήτρας PDMS και των νανοσωματιδίων BN. Στο διάγραμμα δεξιά διακρίνονται δύο διεργασίες, η πρώτη στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες αποδίδεται στην ψυχρή κρυστάλλωση και η δεύτερη στις υψηλές θερμοκρασίες αποδίδεται στο φαινόμενο της διεπιφανειακής πόλωσης (IP ή φαινόμενο Maxwell-Wagner-Sillars (MWS)) μεταξύ μήτρας- εγκλεισματος.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Πραγματοποιήθηκε ανάπτυξη, χαρακτηρισμός και μελέτη νανοσύνθετων υλικών ελαστομερικής μήτρας PDMS/νιτριδίων του Βορίου. Από τα πειραματικά αποτελέσματα εξάγεται το συμπέρασμα ότι τα φαινόμενα που καταγράφονται περιλαμβάνουν συνεισφορά τόσο από την πολυμερική μήτρα όσο και από την ενισχυτική φάση. Η ηλεκτρική διαπερατότητα αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και της περιεκτικότητας σε νανοσωματίδια BN και μείωση της συχνότητας.

Στις καμπύλες ταπδ καταγράφονται δύο διεργασίες χαλάρωσης. Η πρώτη, που καταγράφεται στις ενδιάμεσες θερμοκρασίες, σχετίζεται με την ψυχρή κρυστάλλωση του PDMS, που αντιστοιχεί σε μια διεργασία αλλαγής φάσης. Η δεύτερη, που χαρακτηρίζεται και ως η πιο αργή, εμφανίζεται σε χαμηλές συχνότητες και υψηλές θερμοκρασίες και αποδίδεται στη διεπιφανειακή πόλωση (IP ή φαινόμενο Maxwell-Wagner-Sillars (MWS)). Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται σε ετερογενή συστήματα και οφείλεται στη συγκέντρωση των φορτίων στη διεπιφάνεια των φάσεων του συστήματος.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] A.C. Patsidis, G.C. Psarras. *Exp. Pol. Lett.* 4 (2008) 234-243.
- [2] J.P. Runt, J. Fitzgerald. "Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials", (1997) *Fundamentals and Applications*.
- [3] G.C. Psarras. Conference paper, ECCM (2018).
- [4] L. Wang, Y. Chen, L.-W. Lin, H. Wang, X.-W. Huang, H.-G. Xue, J.-F. Gao. *Chem Eng J.* 362 (2019) 89-98.
- [5] S. Nayak, T. Kumar Chaki, D. Khastgir. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 14982-14992.
- [6] S. Nayak, M. Rahaman, A.-K. Pandey, D.-K. Setua, T.-K. Chaki, D. Khastgir. *J Appl Polym Sci.* 622 (2013) 897-900.
- [7] M. Engler, C. Lesniak, R. Damasch, B. Ruisinger, J. Eichler. *Ceramic Forum International* 84 (2007) 49-53.
- [8] D. Golberg, Y. Bando, C. Tang, C. Zhi. *Adv Mater.* 19 (2007) 2413.
- [9] C. Harrison, S. Weaver, C. Bertelsen, E. Burgett, N. Hertel, E. Grulke. *J Appl Polym Sci.* 109 (2008) 2529-2538.
- [10] L. Boldrin, F. Scarpa, R. Chowdhury, S. Adhikari. *Nanotechnology* 22 (2011) 505702.
- [11] A. Pakdel, X. Wang, C. Zhi, Y. Bando, K. Watanabe, T. Sekiguchi, T. Nakayama and D. Goldberg. *J. Mater. Chem* 22 (2012) 4818.
- [12] A.C. Patsidis, K. Kalaitzidou, G.C. Psarras. *Mater. Chem. Phys* (2012) 798-805.
- [13] G.C. Manika, G.C. Psarras. *High Voltage* 1 (2016) 151-157.
- [14] A. C. Patsidis. Conference paper, ECCM 2018.
- [15] A. Kanapitsas, G.C. Psarras, C. Tsonos, A. Speliotis, A.C. Patsidis, E. Siores, D. Triantis. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5 (2016) 1-7.
- [16] G.C. Psarras, E. Manolakaki, G.M. Tsangaris. *Compos Part A* (2003) 1187-1198.
- [17] P. Barber, S. Balasubramanian, Y. Anguchamy, S. Gong, A. Wibowo, H. Gao, H. Ploehn, G. Loye. *Mat.* 2 (2009) 1697-1733.
- [18] M. Hernandez, J. Carretero-Gonzalez, R. Verdejo, T.-A. Ezquerro, M.-L.-A. Lopez-Manchado. *ACS Macro Lett.* 43 (2010) 643-651.
- [19] J. Belattar, ME. Achour, C. Brosseau. *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 054101.
- [20] A. Kanapitsas, C. Tsonos, H. Zois, C.G. Delides, G.C. Psarras. *J. Adv. Phys.* 2 (2013) 25.
- [21] G. N. Mathioudakis, A. C. Patsidis, G. C. Psarras. *J. Therm. Anal. Calorim* 116 (2014) 27-33.
- [22] G. C. Psarras. *Express Polym Lett.* 5 (2011) 1027-1027.