

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΣΤΗ
ΧΗΜΕΙΑ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΥΒΡΙΔΙΚΩΝ ΝΑΝΟΔΟΜΩΝ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Νανοςύνθετα υλικά πολυμερούς / οξειδίου του γραφενίου: Επίδραση
των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων**

ΚΑΡΝΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

Υπεύθυνος: Καθ. Σπύρος Χ. Αναστασιάδης

Δρ. Κυριακή Χρυσοπούλου

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2022

**UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**PROGRAMME OF POSTGRADUATE STUDIES IN
CHEMISTRY**

HYBRID NANOSTRUCTURES LABORATORY



Master Thesis

**Polymer / graphene oxide nanocomposites: Effect of interfacial
interactions**

KARNIS IOANNIS

Master Thesis Supervisor: Prof. Spiros X. Anastasiadis

Dr. Kiriaki Chrissopoulou

HERAKLION 2022

Εξεταστική Επιτροπή

(Επιβλέπων) Σπύρος Αναστασιάδης

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Κυριακή Χρυσοπούλου

Ερευνήτρια Β, Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ, Ίδρυμα
Τεχνολογίας και Έρευνας, Ηράκλειο, Κρήτη

Κωνσταντίνος Καρατάσος

Καθηγητής, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο
Θεσσαλονίκης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Υβριδικών Νανοδομών του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας από τον Φεβρουάριο του 2020 μέχρι και τον Μάιο του 2022.

Με την ολοκλήρωσή της, αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, Σπύρο Αναστασιάδη, ο οποίος μου επέτρεψε πραγματοποιήσω την παρούσα εργασία, κάνοντάς με ένα ακόμη μέλος της ομάδας του.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Δρ. Κυριακή Χρυσοπούλου, ερευνήτρια του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας, η οποία βρισκόταν πάντα δίπλα μου καθ' όλη τη διάρκεια του μεταπτυχιακού μου. Οι συμβουλές της καθώς και οι παροτρύνσεις της με ώθησαν στο να ξεπεράσω τον εαυτό μου και να εμβαθύνω στην έρευνα αλλά και να μπορέσω να συνεργαστώ με τα υπόλοιπα μέλη της ομάδας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κυρίους Δρ. Κεσανάκη Γιώργο, Δρ. Παπαδάκη Βασίλη για μετρήσεις FT-IR και RAMAN, καθώς και την Δρ. Σύγγελο Λαμπρινή η οποία πραγματοποίησε τις μετρήσεις XPS.

Ακόμη θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στα μέλη της ομάδας των Υβριδικών Νανοδομών του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ για την άποψη συνεργασία τους μαζί μου. Συγκεκριμένα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κυρίους Δρ. Φανούριο Κρασανάκη και Δρ. Μηνά Στυλιανάκη, ερευνητές του Ι.Τ.Ε οι οποίοι μου προσέφεραν τη βοήθεια και τις συμβουλές τους, τον κύριο Παπουτσάκη Λάμπρο για τη βοήθεια και τις συμβουλές σε τεχνικά θέματα τα οποία με απασχόλησαν καθώς και τους φίλους και συνεργάτες μου Αντίγονο, Μιχαέλα, Κοσμά, και όλα τα μέλη του εργαστηρίου υβριδικών νανοδομών.

Τέλος, θα ήθελα να πω ένα τεράστιο ευχαριστώ στους ανθρώπους που ήταν δίπλα μου όλα αυτά τα χρόνια και με στήριξαν με τον τρόπο τους ο καθένας. Οι γονείς μου, Κωνσταντίνος και Αργυρώ, αλλά και ο αδελφός μου, Φώτης, οι φίλοι και οι φίλες μου καθώς και η κοπέλα μου Γεωργία, οι οποίοι μου έδιναν καθημερινά δύναμη να συνεχίσω παρόλες τις δυσκολίες που εμφανίστηκαν στο δρόμο μου.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Προσωπικές Πληροφορίες

Κος. Ιωάννης Κ. Καρνής

Μεταπτυχιακός Φοιτητής

Εργαστήριο Υβριδικών Νανοδομών

Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Laser, Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας, Ηράκλειο, 71303 Κρήτη

Tel / Mob: +30 2810 376613 / +30 6936436602

Ημερομηνία Γέννησης: 16 Μαρτίου 1995

Τόπος Γέννησης: Χίος

E-mail: gkarnis@iesl.forth.gr

Researcher unique identifiers:Orcid : 0000-0001-7275-9129



1. Εκπαίδευση

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα (M.Sc.) Ειδίκευσης στη Χημεία από το Γενικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών του Τμήματος Χημείας της Σχολής Θετικών και Τεχνολογικών επιστημών του Πανεπιστημίου Κρήτης, (**Φεβρουάριος 2020-Ιούνιος 2022**)

Πτυχίο (B.Sc.) Τμήματος Χημείας της σχολής Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Κρήτης, (**Ιούλιος 2019**).

2. Εργαστηριακή Εμπειρία

Εκπόνηση Μεταπτυχιακής εργασίας με θέμα <<Νανοςύνθετα υλικά πολυμερούς/παραγωγών γραφενίου: Επίδραση των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων >>.

- Σύνθεση οξειδίων του γραφενίου σε διάφορα ποσοστά οξείδωσης και παρασκευή νανοςύνθετων υλικών των οξειδίων αυτών με υπερδιακλαδισμένα πολυμερή 2^{ης}, 3^{ης} και 4^{ης} γενιάς, σε διάφορες συγκεντρώσεις.
- Χρήση περίθλασης ακτίνων X (XRD), Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA), Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC), Φωτοηλεκτρικής Φασματοσκοπίας ακτίνων X (XPS), φασματοσκοπίας Υπερύθρου (IR) και φασματοσκοπίας Raman για τον χαρακτηρισμό των αρχικών και νανοςύνθετων υλικών καθώς και για τη μελέτη των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων στη δομή και τις ιδιότητες του πολυμερούς.

Επιβλέποντες: Καθ. Σπύρος Αναστασιάδης, Δρ. Κυριακή Χρυσοπούλου

Εκπόνηση Διπλωματικής εργασίας με θέμα <<Graphene derivatives/TiO₂ composites based membranes fabrication for water purification >>.

- Σύνθεση οξειδίου του γραφενίου και παρασκευή νανοςύνθετων επιστρώσεων για φίλτρα νερού.
- Χρήση περίθλασης ακτίνων X για τον χαρακτηρισμό του οξειδίου του γραφενίου.

Επιβλέπων: Καθ. Αθανάσιος Γ. Κουτσολέλος, Δρ. Μηνάς Μ. Στυλιανάκης

3. Διδακτική εμπειρία

2020-2021 Βοηθός εργαστηρίου Φυσικοχημείας I, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

2021 Βοηθός εργαστηρίου Φυσικοχημείας II, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

4. Δημοσιεύσεις

1. Hakan Kaleli, Selman Demirtaş, Veli Uysal, Ioannis Karnis, Minas M. Stylianakis, Spiros H. Anastasiadis, Dae-Un Kim, Tribological Performance Investigation of a Commercial Engine Oil Incorporating Reduced Graphene Oxide as Additive, *Nanomaterials*, 2021, 11, 386. <https://doi.org/10.3390/nano11020386>

5. Συνέδρια

1. H. Kaleli, S. Demirtaş, V. Uysal, I. Karnis, M. M. Stylianakis, Dae-Un Kim, “Tribological Performance of Innovated Reduced Graphene Oxide Suspended as Additive in Engine Commercial Oil”, 2nd Korea-Tribology International Symposium, April 19 – 22, 2020, Seoul, Korea.
2. F. Krasanakis, I. Karnis, A. Rissanou, K. Karatasos, K. Chrissopoulou, “Polymer/Graphene oxide nanocomposites: Effect of the interfacial interactions on the structure and properties”, American Physical Society March Meeting, March 15-19, 2021
3. Ioannis Karnis, Minas M. Stylianakis, Hakan Kaleli, Selman Demirtas, Veli Uysal, Dae-Eun Kim, Kiriaki Chrissopoulou and Spiros H. Anastasiadis, , “Tribological Performance Improvement of a Commercial Engine Oil Incorporating rGO”, 35th Conference Of The European Colloid & Interface Society, September 5-10, 2021, Athens, Greece
4. Ioannis Karnis, Fanourios Krasanakis, Anastasia N. Rissanou, Konstantinos Karatasos, Kiriaki Chrissopoulou, “Polymer/Graphene oxide nanocomposite materials: Effect of the interface interactions to the structure and the properties of the polymer”, 35th Conference Of The European Colloid & Interface Society, September 5-10, 2021, Athens, Greece
5. Ioannis Karnis, Fanourios Krasanakis, Anastassia N. Rissanou, Konstantinos Karatasos, Kiriaki Chrissopoulou, “Hyperbranched Polymers/Graphene Oxide Nanocomposites: Effect of GO Degree of Oxidation, 13th Hellenic Polymer Society International Conference, December 12-16, 2021, Athens, Greece

CURRICULUM VITAE

Personal Information

Mr. Ioannis K. Karnis

Postgraduate student

Hybrid Nanostructures Group

Institute of Electronic Structure and Laser, Foundation for Research and Technology, Heraklion, 71303 Crete, Greece.

Tel / Mob: +30 2810 376613 / +30 6936436602

Date of Birth: 16th of March 1995

Place of Birth: Chios, Greece

E-mail: gkarnis@iesl.forth.gr

Researcher unique identifiers: Orcid : 0000-0001-7275-9129



1. Education

Master in Science (M.Sc.) in Chemistry from the General Postgraduate Program of the Department of Chemistry of the School of Positive and Technological Sciences of the University of Crete, (**February 2020-June 2022**)

Bachelor (B.Sc.) of the Department of Chemistry of the Faculty of Sciences and Technological Sciences of the University of Crete, (**July 2019**).

2. Laboratory experience

Thesis on <<Polymer/Graphene oxide nanocomposites: Effect of interfacial interactions>>.

- Synthesis of graphene oxides at various oxidation rates and preparation of nanocomposites of these oxides with hyperbranched polymers of 2nd, 3rd and 4th generation, in various concentrations.
- Use of X-ray diffraction (XRD), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Infrared (IR) and Raman spectroscopy and study of interfacial interactions in the structure and properties of the polymer.

Supervisors: Prof. Spyros Anastasiadis, Dr. Kyriaki Chrissopoulou

Diploma thesis on <<Graphene derivatives/TiO₂ composites based membranes fabrication for water purification >>.

- Synthesis of graphene oxide and preparation of nanocomposite coatings for water filters.
- Use of X-ray diffraction to characterize graphene oxide.

Supervisor: Prof. Athanasios G. Koutsolelos, Dr. Minas M. Stylianakis

3. Teaching experience

2020-2021 Assistant in Laboratory of Physical Chemistry I, Department of chemistry, University of Crete

2021 Assistant in Laboratory of Physical Chemistry II, Department of Chemistry, University of Crete

4. Publications

1. Hakan Kaleli, Selman Demirtaş, Veli Uysal, Ioannis Karnis, Minas M. Stylianakis, Spiros H. Anastasiadis, Dae-Un Kim, Tribological Performance Investigation of a Commercial Engine Oil Incorporating Reduced Graphene Oxide as Additive, *Nanomaterials*, 2021, 11, 386. <https://doi.org/10.3390/nano11020386>

5. Conferences

1. H. Kaleli, S. Demirtaş, V. Uysal, I. Karnis, M. M. Stylianakis, Dae-Un Kim, “Tribological Performance of Innovated Reduced Graphene Oxide Suspended as Additive in Engine Commercial Oil”, 2nd Korea-Tribology International Symposium, April 19 – 22, 2020, Seoul, Korea.
2. F. Krasanakis, I. Karnis, A. Rissanou, K. Karatasos, K. Chrissopoulou, “Polymer/Graphene oxide nanocomposites: Effect of the interfacial interactions on the structure and properties” , APS , March 15-19, 2021
3. Ioannis Karnis, Minas M. Stylianakis, Hakan Kaleli, Selman Demirtas, Veli Uysal, Dae-Eun Kim, Kiriaki Chrissopoulou and Spiros H. Anastasiadis, , “Tribological Performance Improvement of a Commercial Engine Oil Incorporating rGO”, 35th Conference Of The European Colloid & Interface Society, September 5-10, 2021, Athens, Greece
4. Ioannis Karnis, Fanourios Krasanakis, Anastasia N. Rissanou, Konstantinos Karatasos, Kiriaki Chrissopoulou, “Polymer/Graphene oxide nanocomposite materials: Effect of the interface interactions to the structure and the properties of the polymer”, 35th Conference Of The European Colloid & Interface Society, September 5-10, 2021, Athens, Greece
5. Ioannis Karnis, Fanourios Krasanakis, Anastassia N. Rissanou, Konstantinos Karatasos, Kiriaki Chrissopoulou, “Hyperbranched Polymers/Graphene Oxide Nanocomposites: Effect of GO Degree of Oxidation, 13th Hellenic Polymer Society International Conference, December 12-16, 2021, Athens, Greece

| | |
|---|----|
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ..... | 1 |
| Εισαγωγή..... | 3 |
| 1.1. Πολυμερή..... | 5 |
| 1.1.1. Κατηγοριοποίηση πολυμερών | 5 |
| 1.1.2. Υπερδιακλαδισμένα πολυμερή | 7 |
| 1.2. Στρωματικά Γραφίτικα Υλικά..... | 11 |
| 1.2.1. Γραφένιο και μέθοδοι παραγωγής | 11 |
| 1.2.2. Οξείδιο του γραφενίου | 14 |
| 1.3. Νανοσύνθετα υλικά..... | 16 |
| 1.3.1. 2D νανοσύνθετα υλικά..... | 18 |
| 1.3.2. Δομή 2D νανοσύνθετων υλικών | 19 |
| 1.3.3. Μέθοδοι παρασκευής νανοσύνθετων υλικών..... | 21 |
| 1.3.4. Ιδιότητες και εφαρμογές νανοσύνθετων υλικών GO | 23 |
| 1.4. Παρούσα εργασία | 25 |
| 1.5. Βιβλιογραφικές Αναφορές | 27 |
| Πειραματικό Μέρος..... | 36 |
| 2.1. Υλικά | 38 |
| 2.1.1. Πολυμερή | 38 |
| 2.1.2. Γραφίτης | 39 |
| 2.1.3. Χημικά..... | 39 |
| 2.2. Παρασκευή GO | 39 |
| 2.3. Παρασκευή νανοσύνθετων | 41 |
| 2.4. Πειραματικές τεχνικές..... | 42 |
| 2.5. Βιβλιογραφικές αναφορές | 44 |
| Αποτελέσματα και συζήτηση..... | 45 |
| 3.1. Εισαγωγή | 47 |

| | | |
|----------|---|-----|
| 3.2. | Χαρακτηρισμός αρχικών υλικών | 47 |
| 3.2.1. | Οξείδιο του γραφενίου | 47 |
| 3.2.1.1. | Επίδραση του χρόνου οξείδωσης..... | 48 |
| 3.2.1.2. | Επίδραση της μάζας του οξειδωτικού μέσου..... | 60 |
| 3.2.2. | Υπερδιακλαδισμένοι πολυεστέρες Boltorn | 69 |
| 3.2.3. | Νανოსύνθετα υλικά | 74 |
| 3.2.3.1. | Επίδραση βαθμού οξείδωσης GO | 74 |
| 3.2.3.2. | Επίδραση της σύστασης του νανοσύνθετου υλικού..... | 84 |
| 3.2.3.3. | Επίδραση της γενιάς των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών..... | 102 |
| 3.3. | Βιβλιογραφικές αναφορές | 107 |
| | Συμπεράσματα και Μελλοντική Εργασία | 110 |
| | Παράρτημα | 116 |

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά έχουν αποτελέσει το επίκεντρο του ενδιαφέροντος της ερευνητικής κοινότητας λόγω των βελτιωμένων ιδιοτήτων που παρουσιάζουν συγκριτικά με τα αντίστοιχα καθαρά πολυμερή. Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έγινε ανάπτυξη νανοϋβριδίων τα οποία αποτελούνταν από υπερδιακλαδισμένα πολυμερή διαφορετικής γενιάς και οξειδία του γραφενίου (GO) με διαφορετικό βαθμό οξείδωσης σε ποικίλες συγκεντρώσεις ώστε να καλύπτεται όλη η κλίματα από καθαρό πολυμερές σε καθαρό οξείδιο του γραφενίου.

Στο πρώτο μέρος της εργασίας πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων οξειδίου του γραφενίου. Η αλλαγή στο βαθμό οξείδωσης επιχειρήθηκε είτε με την αλλαγή του χρόνου οξείδωσης είτε με τη μεταβολή της ποσότητας του οξειδωτικού μέσου. Στην συνέχεια όλα τα υλικά μελετήθηκαν ως προς την δομή τους και τις ιδιότητες τους ενώ προσδιορίστηκε και ο βαθμός οξείδωσής τους με χρήση Περίθλασης Ακτίνων X (XRD), Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (FTIR) και Raman, Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC), Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA) καθώς και Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων X. Ασθενώς έως πλήρως οξειδωμένα οξείδια του γραφενίου συντέθηκαν με αλλαγή της μάζας του οξειδωτικού μέσου ενώ ο χρόνος οξείδωσης δεν φάνηκε να επηρεάζει σημαντικά το αποτέλεσμα.

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των νανοϋβριδίων χρησιμοποιώντας τρία υπερδιακλαδισμένα πολυμερή και τα GO διαφορετικής υδροφιλικότητας έτσι ώστε να μελετηθεί η επίδραση των διαφορετικών αλληλεπιδράσεων στην δομή και στις θερμικές τους ιδιότητες. Παρατηρήθηκε διαφοροποίηση στην δομή των νανοσύνθετων υλικών με την Περίθλαση Ακτίνων-X να υποδεικνύει την ύπαρξη φασικά διαχωρισμένης δομής ή δομής παρεμβολής ανάλογα με τον βαθμό οξείδωσης του GO. Οι θερμικές ιδιότητες επηρεάζονται επίσης με βάση την παρατηρούμενη δομή των νανοϋβριδίων ενώ υπάρχει επίδραση τόσο στην θερμική σταθερότητα του πολυμερούς παρουσία του GO όσο και στην θερμοκρασία αναγωγής του GO παρουσία του πολυμερούς.

ABSTRACT

Polymer nanocomposites have been in focus of interest of the research community due to their improved properties compared to the respective ones of the pure polymers. In the present master thesis, nanohybrids which consisted of hyperbranched polymers of different generation and graphene oxides, GO, with different degree of oxidation at different concentrations were developed to cover the whole regime from pure polymer to pure graphene oxide.

In the first part of this work, the synthesis and characterization of the graphene oxide samples was performed. The change in the degree of oxidation was attempted either by changing the oxidation time or by altering the amount of oxidizing agent. The structure and properties of all the materials were investigated while their degree of oxidation was determined, as well, using X-ray Diffraction (XRD), Infrared (FTIR) and Raman Spectroscopy, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Analysis (TGA), as well as X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Weakly to fully oxidized graphene oxides were synthesized by changing the mass of the oxidizing agent while the oxidation time did not seem to significantly affect the results.

In the second part of the work, nanohybrids were synthesized using three hyperbranched polymers and GOs of different hydrophilicity in order to study the effect of the different interactions on their structure and thermal properties. Differences were observed in the structure of the nanocomposites with X-ray Diffraction indicating the existence of either a phase-separated structure or an intercalated structure depending on the degree of oxidation of GO. The thermal properties are also influenced by the observed structure of the nanohybrids whereas there is a significant effect of the presence of GO on the thermal stability of the polymer and of the presence of the polymer on the reduction temperature of GO.

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1. Πολυμερή

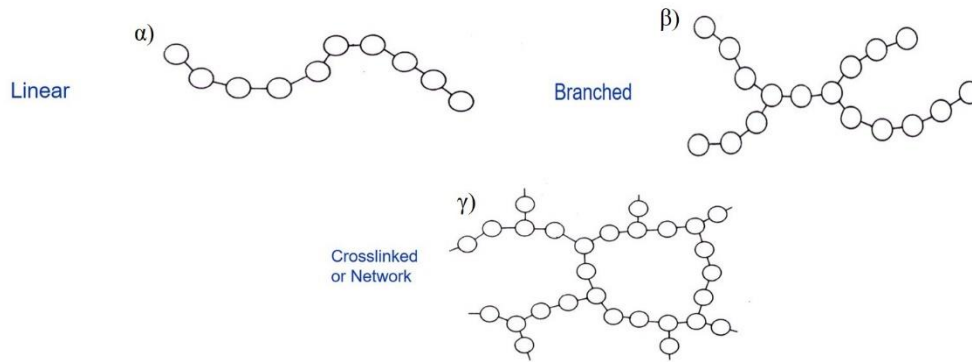
Ο όρος πολυμερές αναφέρεται σε μακρομόρια τα οποία αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες, που ονομάζονται μονομερή και είναι ενωμένα με ομοιοπολικό δεσμό.^{1,2}

Φυσικά πολυμερή είναι πολλά προϊόντα που συναντώνται στην καθημερινή μας ζωή, όπως το μαλλί (κερατίνη), το βαμβάκι, το λινό ύφασμα καθώς και το χαρτί (κυτταρίνη). Επίσης, το φυσικό καουτσούκ χρησιμοποιείται ήδη από τον 16^ο αιώνα για την κατασκευή αδιάβροχων υφασμάτων και δοχείων.³

Η σύγχρονη έννοια των πολυμερών δόθηκε από τον Staudinger το 1920, ο οποίος πέρασε μια δεκαετία προσπαθώντας να αποδείξει ότι τα πολυμερή είναι μεγάλα μόρια που ενώνονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Μετά τη δεκαετία του 1930 τα πολυμερή εισήλθαν σε μια χρυσή εποχή κατά την οποία ανακαλύφθηκαν νέοι τύποι και απέκτησαν γρήγορα εμπορικές εφαρμογές, αντικαθιστώντας υλικά φυσικής προέλευσης. Αυτή η εξέλιξη τροφοδοτήθηκε από έναν βιομηχανικό τομέα με ισχυρή οικονομική ώθηση και υποστηρίχθηκε από μια ευρεία ακαδημαϊκή κοινότητα που συνέβαλε στη σύνθεση μονομερών από φθηνότερες πρώτες ύλες και πιο αποτελεσματικές διαδικασίες πολυμερισμού, ενώ βελτίωσε και τις τεχνικές χαρακτηρισμού των πολυμερών.⁴

1.1.1. Κατηγοριοποίηση πολυμερών

Οι φυσικές ιδιότητες των πολυμερών εξαρτώνται από μία πληθώρα παραγόντων, όπως είναι το μοριακό τους βάρος, οι ενδομοριακές/διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των αλυσίδων τους, το είδος των μονομερών που τα απαρτίζουν καθώς και από την αρχιτεκτονική τους. Με βάση τα παραπάνω κριτήρια, τα πολυμερή μπορούν να χωριστούν σε διάφορες κατηγορίες. Οι δύο βασικοί τρόποι κατηγοριοποίησής τους είναι η αρχιτεκτονική και η σύστασή τους. Έτσι τα πολυμερή ανάλογα με την αρχιτεκτονική τους διακρίνονται σε γραμμικά, διασταυρωμένα και διακλαδισμένα (εικόνα 1.1) ενώ ανάλογα το είδος των μονομερών που απαρτίζουν την αλυσίδα (σύσταση) διακρίνονται σε ομοπολυμερή (περιέχουν ένα είδος μονομερούς) και σε συμπολυμερή (περιέχουν περισσότερα από 2 είδη μονομερών).^{5,6}



Εικόνα 1.1. α) Γραμμικό, β) Διακλαδισμένο, γ) Διασταυρωμένο πολυμερές

Γραμμικά ονομάζονται τα πολυμερή στα οποία τα μονομερή είναι διατεταγμένα το ένα δίπλα στο άλλο ώστε να σχηματίζουν μια ευθεία αλυσίδα. Συνήθως τα μονομερή υιοθετούν zig-zag διαμόρφωση και οι υποκαταστάτες προεξέχουν από το σκελετό. Τα γραμμικά πολυμερή είναι τα πλέον διαδεδομένα και χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών.⁷

Τα διακλαδισμένα πολυμερή έχουν πλευρικές αλυσίδες ή κλάδους που αναπτύσσονται από την κύρια αλυσίδα. Οι κλάδοι προκύπτουν από πλευρικές αντιδράσεις κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού. Οι πιο γνωστές κατηγορίες διακλαδισμένων πολυμερών είναι τα εμβολιασμένα, τα αστεροειδή και τα δενδριτικά πολυμερή.^{8,9} Τα τελευταία αποτελούν ειδική κατηγορία και μπορούν να ταξινομηθούν σε δενδροειδή (dendrons), δενδριμερή (dendrimers) και υπερδιακλαδισμένα πολυμερή (hyperbranched polymers).

Διασταυρωμένα ονομάζονται τα πολυμερή που έχουν διακλαδισμένη δομή με σταυροδεσμούς στις πλευρικές τους αλυσίδες. Εξαιτίας των σταυροδεσμών αυτών, παρουσιάζουν σταθερότητα διαστάσεων, δεν διαλύονται σε διαλύτες και δεν τήκονται με τη θέρμανση.¹⁰

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω τα πολυμερή ανάλογα με το είδος των μονομερών που τα απαρτίζουν διακρίνονται σε ομοπολυμερή και συμπολυμερή. Για να χαρακτηριστεί πλήρως ένα συμπολυμερές, πρέπει να ταυτοποιηθεί η θέση των επαναλαμβανόμενων μονάδων του. Αν υποθέσουμε ότι το πολυμερές αποτελείται από δύο μονομερή Α και Β αντίστοιχα, τότε τα συμπολυμερή διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

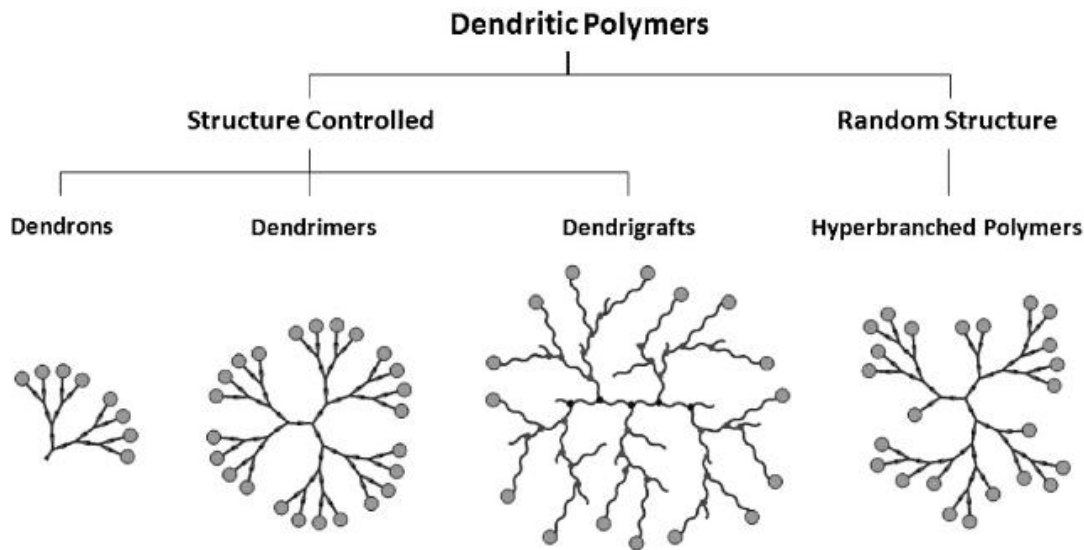
- Τυχαία ή στατιστικά: η ακολουθία Α-Β είναι πλήρως τυχαία και εξαρτάται από τη σχετική περιεκτικότητα των επαναλαμβανόμενων μονάδων.

- Εναλλασσόμενα: τα πολυμερή αποτελούνται από εναλλασσόμενα μονομερή A-B (π.χ ABABABAB)
- Συσταδικά ή αδρομερή: το κάθε μόριο αποτελείται από εκτεταμένες συνεχόμενες ακολουθίες του ίδιου μονομερούς.(π.χ AAAABBBBBB)
- Ενοφθαλισμένα: η κύρια γραμμική αλυσίδα αποτελείται από το μονομερές A και οι πλευρικές αλυσίδες που εκτείνονται από αυτή αποτελούνται από το μονομερές B.²

Τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή που αναφέρθηκαν παραπάνω αποτελούν μια πολύ ενδιαφέρουσα κατηγορία πολυμερών. Για το λόγο αυτό η παρούσα εργασία στηρίζεται στη μελέτη των ιδιοτήτων τους σε καθαρή μορφή και όταν αυτά βρίσκονται σε μορφή νανοσύνθετων υλικών.

1.1.2. Υπερδιακλαδισμένα πολυμερή

Τα δενδριτικά πολυμερή, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, αποτελούν νέο είδος πολυμερικών μορίων τα οποία είναι μακρομόρια μεγέθους νανοδιαστάσεων και υψηλού βαθμού διακλαδώσεως.¹¹ Τα δενδριτικά μακρομόρια αποτελούνται από τρία κύρια μέρη: έναν πυρήνα, επαναλαμβανόμενους κλάδους και ένα στέμμα ή εξωτερικό περίβλημα. Οι διακλαδώσεις ορίζονται ως προς τη γωνία διακλάδωσης, τις γωνίες περιστροφής, τα μήκη τους και τις τερματικές ομάδες. Η ομοιοπολική συναρμολόγηση αυτών των διακλαδώσεων μπορεί να πραγματοποιηθεί με συμμετρικό τρόπο (δενδριμερή), ή σε τυχαία ακανόνιστα μοτίβα (υπερδιακλαδισμένα πολυμερή) (εικόνα 1.2). Το μέγεθος, το σχήμα και η λειτουργικότητα των δενδριτικών πολυμερών εξαρτώνται από τη συνθετική στρατηγική που χρησιμοποιείται και μπορεί να είναι διαφορετική για κάθε γενιά ή/και κάθε υποκατηγορία δενδριτικών ειδών. Τέλος, η μοναδική αρχιτεκτονική τους, παρέχει ξεχωριστές φυσικές ιδιότητες σε αυτά τα μόρια σε σύγκριση με τα γραμμικά ανάλογά τους.^{12,13}

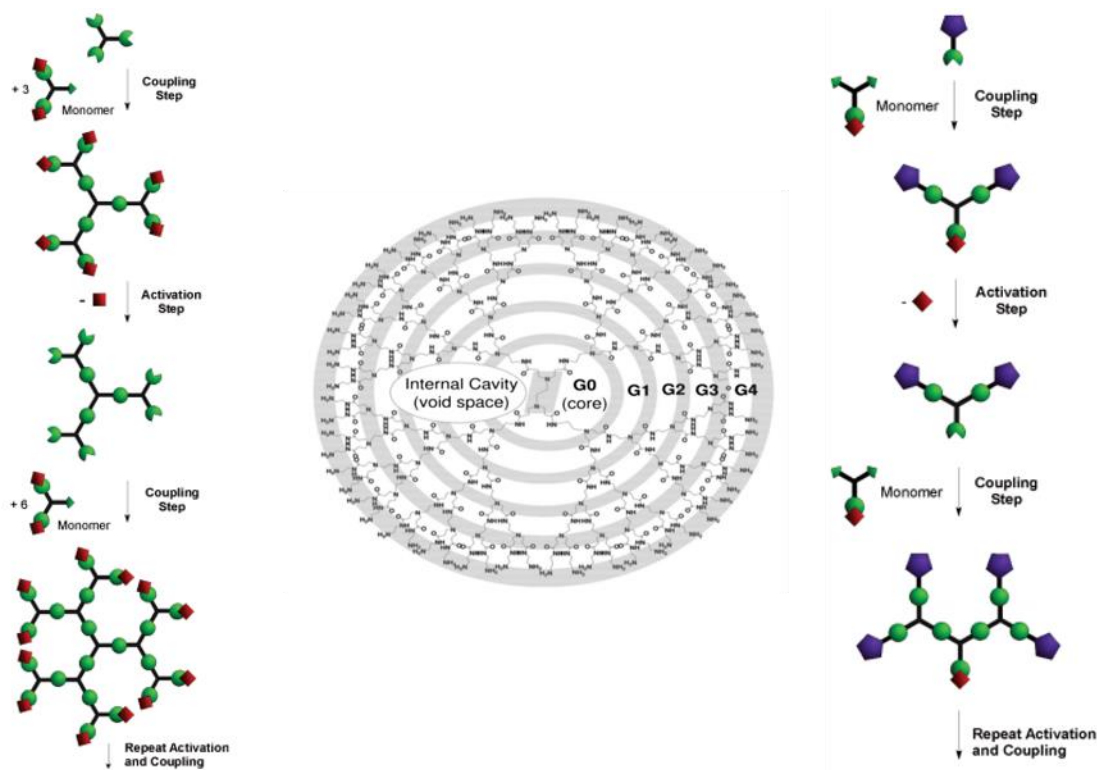


Εικόνα 1.2. Είδη δενδριτικών πολυμερών ¹⁴

Τα δενδριμερή είναι ακτινικά συμμετρικά μόρια της τάξης των nm με καλά καθορισμένη, ομοιογενή και μονοδιάσπαρτη δομή που αποτελείται από βραχίονες ή "κλαδιά" που τα κάνουν να μοιάζουν με δέντρα. Τα δενδριμερή χαμηλότερων γενεών (0, 1 και 2) έχουν ασύμμετρο σχήμα και πιο ανοιχτές δομές σε σύγκριση με τα υψηλότερης γενιάς. Καθώς οι αλυσίδες γίνονται μακρύτερες και πιο διακλαδισμένες (σε 4 και υψηλότερες γενιές) τα δενδριμερή υιοθετούν μια σφαιρική δομή. Τα μόρια αυτά πακετάρονται καθώς επεκτείνονται στην περιφέρεια και σχηματίζουν μια κλειστή δομή που μοιάζει με μεμβράνη. Όταν επιτευχθεί μια κρίσιμη διακλαδισμένη κατάσταση, τα δενδριμερή δεν μπορούν να αναπτυχθούν άλλο, λόγω έλλειψης χώρου. Αυτό ονομάζεται «starburst effect».¹⁵

Οι μέθοδοι με τις οποίες μπορούν να συντεθούν τα δενδριτικά πολυμερή χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες: τη συγκλίνουσα και την αποκλίνουσα. Στην αποκλίνουσα μέθοδο, η σύνθεση ξεκινά από τον πυρήνα του δενδριμερούς στον οποίο οι βραχίονες προστίθενται βήμα-βήμα. Στη συγκλίνουσα, η σύνθεση ξεκινά από τη μοριακή δομή που τελικά γίνεται ο εξωτερικός βραχίονας του τελικού δενδριμερούς. Σε αυτή τη περίπτωση, ο αριθμός τελικής γενιάς είναι προκαθορισμένος, απαιτώντας τη σύνθεση κλάδων συγκεκριμένου μεγέθους, εκ των προτέρων, για κάθε γενιά.¹⁶

Τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή (HBPs) είναι τυχαία διακλαδισμένα μόρια με μοριακό μέγεθος που γενικά κυμαίνεται από μερικά έως μερικές δεκάδες νανόμετρα. Διαθέτουν ακανόνιστη τοπολογία, λειτουργικές ομάδες τόσο στον κύριο σκελετό όσο και στα άκρα, χαμηλό ιξώδες και υψηλή διαλυτότητα. Χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες: στα συμπαγή (compact) και τα τμηματικά (segmented). Τα συμπαγή περιέχουν μία ή περισσότερες επαναλαμβανόμενες μονάδες μεταξύ δύο σημείων διακλάδωσης και χαρακτηρίζονται από μια συμπαγή διακλαδισμένη αρχιτεκτονική και περιφερειακές λειτουργικές ομάδες. Τα τμηματικά είναι ανάλογα των συμπαγών, με μακρά γραμμικά τμήματα διασκορπισμένα μεταξύ των δύο σημείων διακλάδωσης. Σε αντίθεση με τα συμπαγή, διαθέτουν ένα αραιά διακλαδισμένο πλαίσιο και οι δραστικές ομάδες μπορεί να εντοπίζονται στην περιφέρεια και στο εσωτερικό τους.¹⁷



Εικόνα 1.3. Σύνθεση δενδριτικών πολυμερών διαφόρων γενεών

Έχουν προταθεί αρκετοί μηχανισμοί για τη σύνθεση των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών. Ανάλογα με τον αριθμό των μονομερών που συμμετέχουν στην αντίδραση, οι μηχανισμοί χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τη μεθοδολογία ενός μονομερούς (Single Monomer Method) και τη μεθοδολογία δύο μονομερών (Double Monomer Method).¹⁷⁻¹⁹

Οι μηχανισμοί πολυμερισμού που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή υπερδιακλαδισμένων πολυμερών μοιάζουν περισσότερο με τις αντιδράσεις σύνθεσης γραμμικών πολυμερών σε αντίθεση με των δενδριμερών, που απαιτούν χρονοβόρες συνθετικές διαδικασίες με στάδια προστασίας, αποπροστασίας και καθαρισμού. Για το λόγο αυτό, η σύνθεση των δενδριμερών είναι πάρα πολύ πολύπλοκη και δαπανηρή για μεγάλης κλίμακας βιομηχανική παραγωγή, αλλά και για υλικά μηχανικής χρήσης. Επομένως, τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, εξαιτίας της απλής και κατά συνέπεια σχετικά φθηνής τους παρασκευής, είναι πολύ ελκυστικά υλικά από βιομηχανικής απόψεως.

Τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή λόγω των μεθόδων σύνθεσης που επηρεάζουν τα μοριακά χαρακτηριστικά (μοριακό βάρος, διακλαδώσεις, κλπ.)²⁰ αλλά και λόγω των ιδιοτήτων τους όπως είναι το χαμηλό ιξώδες σε μεγάλα μοριακά βάρη, καλή διαλυτότητα και αναμειξιμότητα σε μεγάλο εύρος διαλυτών, δραστηριότητα που επηρεάζεται από τις λειτουργικές ομάδες που βρίσκονται στα άκρα τους καθώς και το μικρό κόστος παραγωγής σε σύγκριση με τα δενδριμερή (σύνθεση σε μία φιάλη αντίδρασης και εύκολος διαχωρισμός από παραπροϊόντα) έχουν μεγάλο πεδίο εφαρμογών.²¹

Μία εφαρμογή που έχει μελετηθεί αρκετά είναι η χρήση τους ως πρόσθετα σε επιχρίσματα, χρώματα και βερνίκια. Η δράση τους στα υλικά αυτά είναι κυρίως ως σκληρυντικά, τροποποιητές, συμβατοποιητές κ.ά. Η εισαγωγή τους σε υλικά βαφής και βερνικιού, ενισχύει την πρόσφυση, τη σκληρότητα και την αντίσταση των επικαλύψεων σε οργανικούς διαλύτες και μειώνει την εσωτερική καταπόνηση των μεμβρανών.²²

Ένας ακόμα τομέας στον οποίο βρίσκουν εφαρμογή τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή είναι στις μπαταρίες ιόντων λιθίου. Οι υγροί ηλεκτρολύτες αποτελούνται σε μεγάλο βαθμό από ανθρακικές ενώσεις, ως ηλεκτρολυτικά διαλύματα λόγω της μικρής πυκνότητας διαλύματος. Οι μπαταρίες αυτές είναι όμως εύφλεκτες και μπορούν να υποστούν διαστολή του όγκου λόγω της πτητικότητας των συστατικών τους, οδηγώντας σε σοβαρούς κινδύνους έκρηξης κατά τη χρήση. Οι στερεοί πολυμερικοί ηλεκτρολύτες (SPEs), που αποτελούνται από υπερδιακλαδισμένα πολυμερή, είναι ένα πιθανό εναλλακτικό υλικό για την επίλυση αυτών των προβλημάτων. Σε σύγκριση με τους υγρούς ηλεκτρολύτες, οι SPE δε χρησιμοποιούν διαλύτες, είναι μη πτητικοί, μικρής μάζας και έχουν καλή μηχανική σταθερότητα.²³

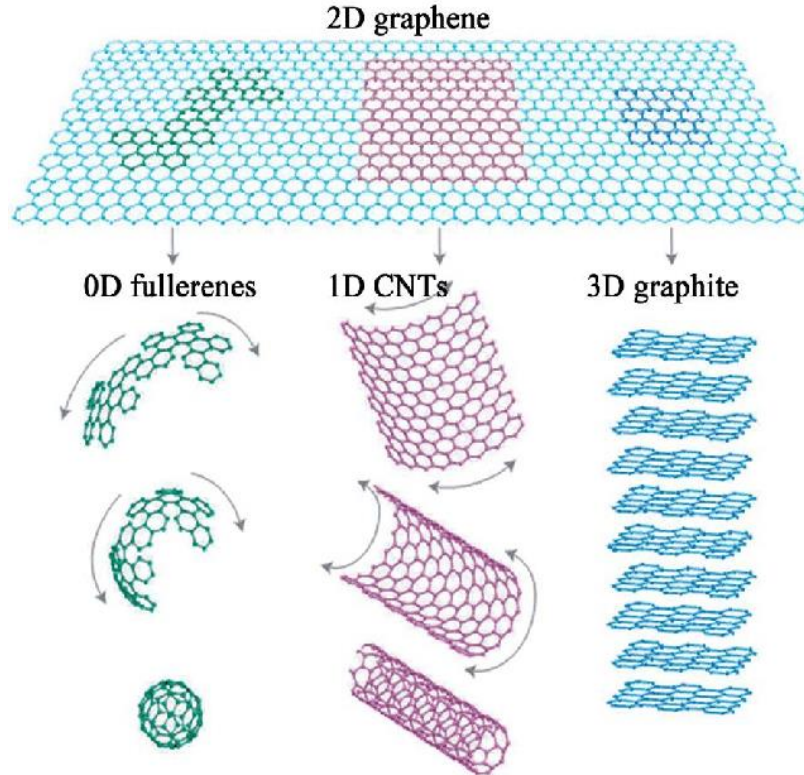
Στον τομέα της βιοϊατρικής, οι πολυμερικοί φορείς φαρμάκων γίνονται όλο και πιο δημοφιλείς. Φάρμακα που έχουν προσδεθεί με δενδριμερή φτάνουν στα κύτταρα-στόχους και στη συνέχεια απελευθερώνονται από το σύμπλοκο. Τα δενδριμερή μπορούν να βελτιώσουν τη βιοδιαθεσιμότητα των φαρμάκων αυξάνοντας τη διαλυτότητά τους στο νερό, αλλάζοντας το επιφανειακό φορτίο και μειώνοντας την τοξικότητα.²⁴

1.2. Στρωματικά Γραφίτικα Υλικά

Τα γραφίτικα υλικά αποτελούν μια αρκετά ενδιαφέρουσα κατηγορία υλικών και έχουν μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια. Συναντώνται σε διάφορες μορφές όπως ο γραφίτης, οι νανοσωλήνες άνθρακα, το γραφένιο, ο ενεργός άνθρακας και χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές στη σύγχρονη κοινωνία όπως λιπαντικά²⁵, ενισχυτικά υλικών και καθαρισμό υγρών/αερίων μειγμάτων²⁶. Μεταξύ των γραφίτικών υλικών, ιδιαίτερο ενδιαφέρον εμφανίζουν τα στρωματικά ή πολυστρωματικά γραφίτικα υλικά. Σημαντικότερο παράδειγμα των πρώτων είναι το γραφένιο ενώ στα δεύτερα ανήκουν ο γραφίτης και το οξειδίο του γραφίτη.

1.2.1. Γραφένιο και μέθοδοι παραγωγής

Τα τελευταία χρόνια, και ιδιαίτερα μετά την απονομή του βραβείου Nobel φυσικής του στους A. Geim και K. Novoselov το 2010 έχει δημιουργηθεί μεγάλο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη και την μελέτη των ιδιοτήτων του γραφενίου. Το γραφένιο είναι μια επίπεδη μονοστοιβάδα ατόμων άνθρακα με sp^2 υβριδισμό, καταμεμημένων σε ένα δισδιάστατο (2D) πλέγμα το οποίο μοιάζει με κερήθρα. Αποτελεί τη δομική μονάδα για τα γραφίτικα υλικά όλων των άλλων διαστάσεων όπως τα φουλερένια (0D), οι νανοσωλήνες (1D) και ο γραφίτης (3D) (εικόνα 1.4).²⁷

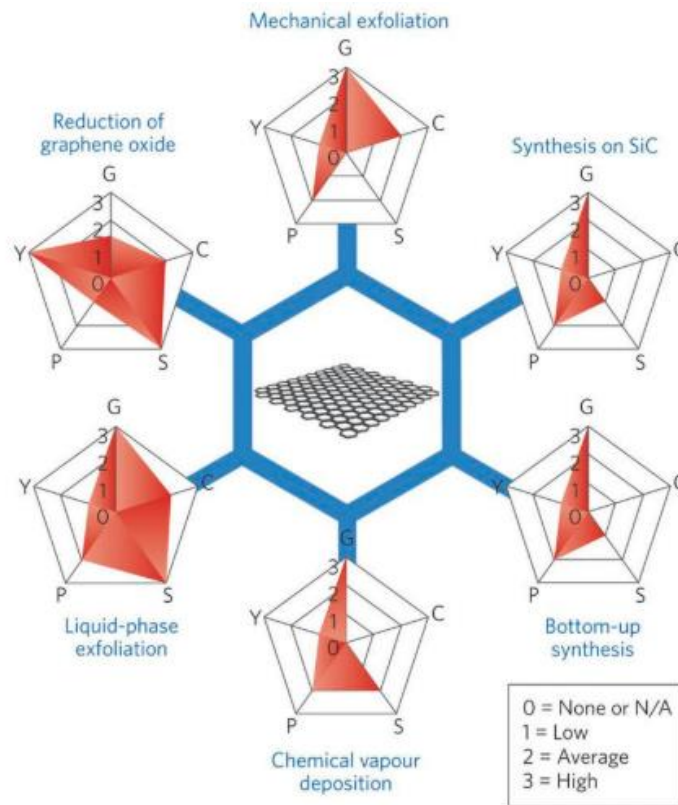


Εικόνα 1.4. Η δισδιάστατη δομή του γραφενίου (επάνω) και οι γραφιτικές δομές που προέρχονται από αυτό (κάτω).

Το γραφένιο είναι ένα υλικό με πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Έχει μεγάλη θεωρητική ειδική επιφάνεια ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), υψηλή εγγενή κινητικότητα ($200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), υψηλό μέτρο Young ($\sim 1,0 \text{ TPa}$), υψηλή θερμική αγωγιμότητα ($\sim 5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), υψηλή οπτική διαπερατότητα ($\sim 97,7\%$) και καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα.²⁸⁻³⁰ Επιπλέον, μέσω της τροποποίησης του ανθρακικού σκελετού του, παρέχει άπειρες δυνατότητες για την δημιουργία τροποποιημένων παραγώγων του. Το οξείδιο του γραφίτη (GO) προσφέρει τεράστιες δυνατότητες για την παραγωγή τροποποιημένου γραφενίου σε μεγάλη κλίμακα. Κατασκευάστηκε για πρώτη φορά πριν από σχεδόν 150 χρόνια³¹ και αναδείχθηκε ως πρόδρομη ένωση που προσφέρει τη δυνατότητα οικονομικής παραγωγής υλικών με βάση το γραφένιο, σε μεγάλη κλίμακα.

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι για την παρασκευή γραφενίου διαφορετικών μεγεθών, σχημάτων και ποιότητας (εικόνα 1.5) οι οποίες χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, τις μεθόδους bottom-up και τις μεθόδους top-down. Ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιείται, αλλάζουν και οι ιδιότητες του τελικού προϊόντος διαμορφώνοντας υλικά κατάλληλα για συγκεκριμένες εφαρμογές. Οι μέθοδοι bottom-up, όπως η επιταξιακή ανάπτυξη και η χημική εναπόθεση ατμών (CVD), μπορούν

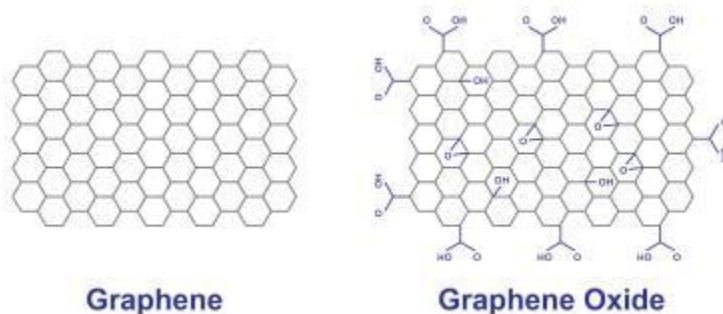
να παράγουν γραφένιο με ελεγχόμενο πάχος και μεγάλο μέγεθος. Ωστόσο, αυτές οι τεχνικές, που βασίζονται στην ύπαρξη υποστρώματος, δίνουν υλικά σε περιορισμένη ποσότητα και με υψηλό κόστος, με αποτέλεσμα να μην μπορούν να καλύψουν την απαίτηση για εμπορική εφαρμογή γραφενίου υψηλής ποιότητας. Οι μέθοδοι top-down, όπως η αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου, γενικά περιλαμβάνουν τρία στάδια: την παρασκευή οξειδίου του γραφίτη (GO) μέσω χημικής οξείδωσης, την διασπορά του GO με χρήση υπερήχων για την προετοιμασία των διασπορών του GO και την αναγωγή των διασπορών αυτών.³²



Εικόνα 1.5. Μέθοδοι παραγωγής γραφενίου. Κάθε μέθοδος έχει αξιολογηθεί ως προς την ποιότητα γραφενίου (G), το κόστος (C, χαμηλή τιμή αντιστοιχεί σε υψηλό κόστος παραγωγής), την επεκτασιμότητα (S), την καθαρότητα (P) και την απόδοση (Y) της συνολικής διαδικασίας παραγωγής.³²

1.2.2. Οξείδιο του γραφενίου

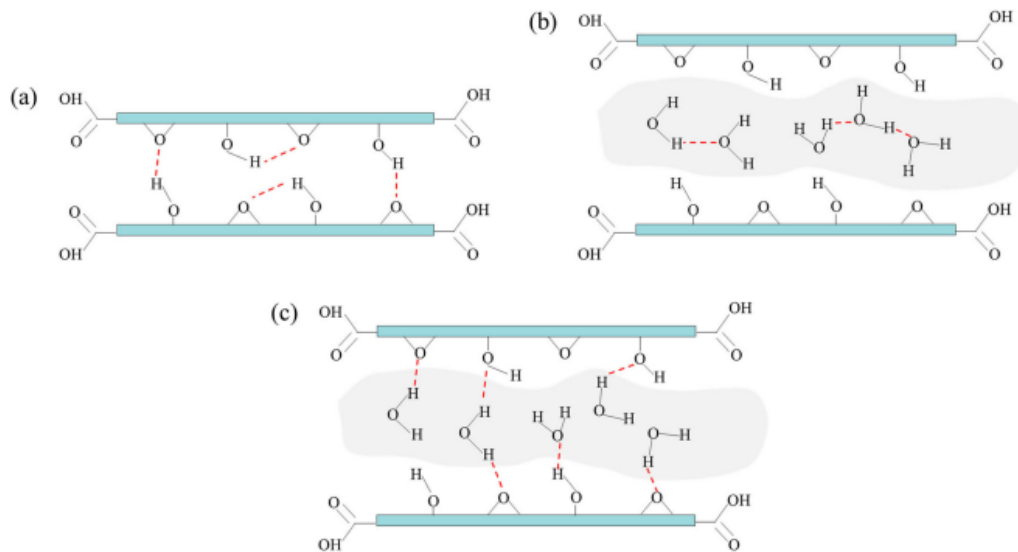
Το οξείδιο του γραφενίου είναι ουσιαστικά ένα πολυστρωματικό γραφιτικό υλικό που τα στρώματά του είναι φύλλα γραφενίου τα οποία περιέχουν, τόσο στην περίμετρο όσο και πάνω στο πλέγμα τους, διάφορες ομάδες οξυγόνου (ομάδες υδροξυλίου, εποξειδικές, καρβοξυλικές) (εικόνα 1.6).³³⁻³⁵ Τα τελευταία χρόνια, το οξείδιο του γραφενίου έχει προσελκύσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων, τόσο στον τρόπο παραγωγής του όσο και στη μελέτη των ιδιοτήτων του.



Εικόνα 1.6. Αναπαράσταση ενός φύλλου γραφενίου (αριστερά) και ενός φύλλου οξειδίου του γραφενίου (δεξιά).

Το GO χρησιμοποιείται ευρέως σαν πρόσθετο για την δημιουργία νανοσύνθετων υλικών με αντιδιαβρωτικές ιδιότητες, αντιμικροβιακών υλικών, μεμβρανών συσκευασίας τροφίμων και υπερπυκνωτών.^{36,37} Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της μεγάλης του ικανότητας να διασπείρεται στο νερό αφού είναι ένα αρκετά υδρόφιλο υλικό (μεγάλη περιεκτικότητα σε ομάδες οξυγόνου), της μεγάλης του δραστηριότητας (δυνατότητα τροποποίησης των επιφανειακών του ομάδων)³⁸ και της ιδιότητάς του να δρα ως ηλεκτρικός μονωτής.

Σύμφωνα με μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X, το GO αποτελείται από επαναλαμβανόμενα φύλλα, τα οποία συγκρατούνται μεταξύ τους με δυνάμεις Van der Waals, π-π αλληλεπιδράσεις καθώς και δεσμούς υδρογόνου οι οποίοι αναπτύσσονται μεταξύ των υδρόφιλων ομάδων που υπάρχουν πάνω στο πλέγμα (εικόνα 1.7α). Με τον τρόπο αυτό δημιουργούνται διάκενα μεταξύ των φύλλων, οι γαλαρίες, οι οποίες έχουν διαστρωματική απόσταση περίπου $\sim 8\text{\AA}$. Μέσα στις γαλαρίες αυτές, λόγω της μεγάλης υδροφιλικότητας που παρουσιάζει το υλικό, προσροφάται νερό το οποίο δημιουργεί δεσμούς υδρογόνου με τις ομάδες του GO (εικόνα 1.7β).^{39,40}

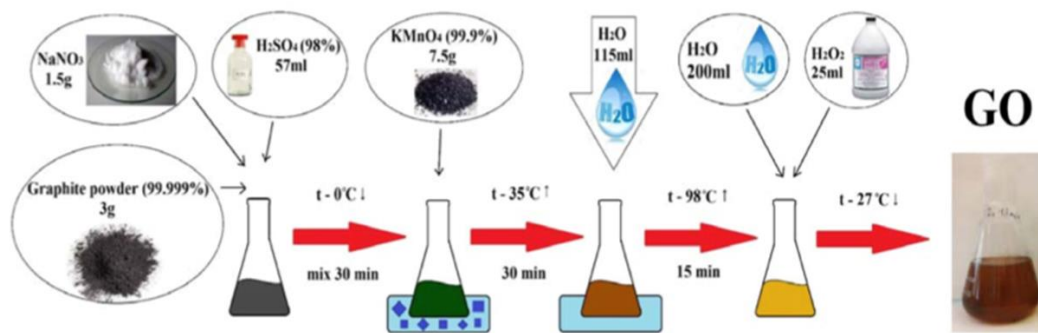


Εικόνα 1.7. Δεσμοί υδρογόνου στο σύστημα GO-νερού. α) Μεταξύ των ομάδων των φύλλων, β) μεταξύ των μορίων του νερού ,γ) μεταξύ των ομάδων του GO και του νερού

Οι λειτουργικές ομάδες του GO μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ενεργά κέντρα για τη χημική τροποποίηση των φύλλων, ανάλογα με το πεδίο εφαρμογής. Παράλληλα, η παρουσία των ομάδων οξυγόνου και άρα η αυξημένη υδροφιλικότητα των γαλαριών, ευνοεί την παρεμβολή μικρών πολικών μορίων ή ακόμη και πολυμερών.⁴¹

Οι κύρια μέθοδος που χρησιμοποιείται για την παρασκευή GO είναι η χημική οξείδωση του φυσικού γραφίτη με τη χρήση ισχυρών οξειδωτικών μέσων. Οι πρώτες μέθοδοι οξείδωσης χρησιμοποιήθηκαν από τον Brodie⁴² και στη συνέχεια από τον Staudenmeier⁴³ και περιελάμβαναν τη χρήση αμιζόντος νιτρικού οξέος. Οι μέθοδοι αυτοί κατά την οξείδωση παρήγαγαν ως παραπροϊόντα οξείδια του αζώτου, τα οποία είναι επικίνδυνα για την υγεία και το περιβάλλον ενώ μεγάλος ήταν και ο κίνδυνος έκρηξης. Επιπλέον, η μέθοδος της οξείδωσης απαιτούσε μεγάλο χρονικό διάστημα.

Τη λύση στα παραπάνω προβλήματα έδωσε ο Hummers⁴⁴ περίπου 100 χρόνια μετά, αντικαθιστώντας το νιτρικό οξύ με το άλας του, Νιτρικό Νάτριο (NaNO_3), μειώνοντας το χρόνο οξείδωσης και ελαττώνοντας τον κίνδυνο έκρηξης του μίγματος (εικόνα 1.8). Πλέον η μέθοδος Hummers είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για την παραγωγή GO σε μεγάλη κλίμακα και με μικρό κόστος παραγωγής.



Εικόνα 1.8. Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου Hummers.

1.3. Νανοσύνθετα υλικά

Σύνθετα ονομάζονται τα υλικά τα οποία αποτελούνται από συνδυασμό δύο ή περισσότερων υλικών με διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες σε δύο ή περισσότερες διακριτές φάσεις. Σε μακροσκοπική κλίμακα οι φάσεις είναι δυσδιάκριτες, αλλά σε μικροσκοπική κλίμακα είναι σαφώς ξεχωριστές και κάθε φάση παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά του αντίστοιχου υλικού. Στα υλικά αυτά η μια φάση είναι συνεχής και ονομάζεται μήτρα και η άλλη ενισχύει το υλικό και ονομάζεται διεσπαρμένη.⁴⁵

Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν ενδιαφέρον λόγω των βελτιωμένων ιδιοτήτων που εμφανίζουν, καθώς συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα και των δυο συστατικών. Παρ' όλα αυτά παρατηρήθηκε ότι, συνήθως αυτό που συμβαίνει, είναι ότι η βελτίωση κάποιας ιδιότητας έχει σαν αποτέλεσμα την υποτίμηση κάποιας άλλης. Αυτό το πρόβλημα μπορεί να υπερνικηθεί με μια ειδική κατηγορία σύνθετων υλικών, τα νανοσύνθετα.

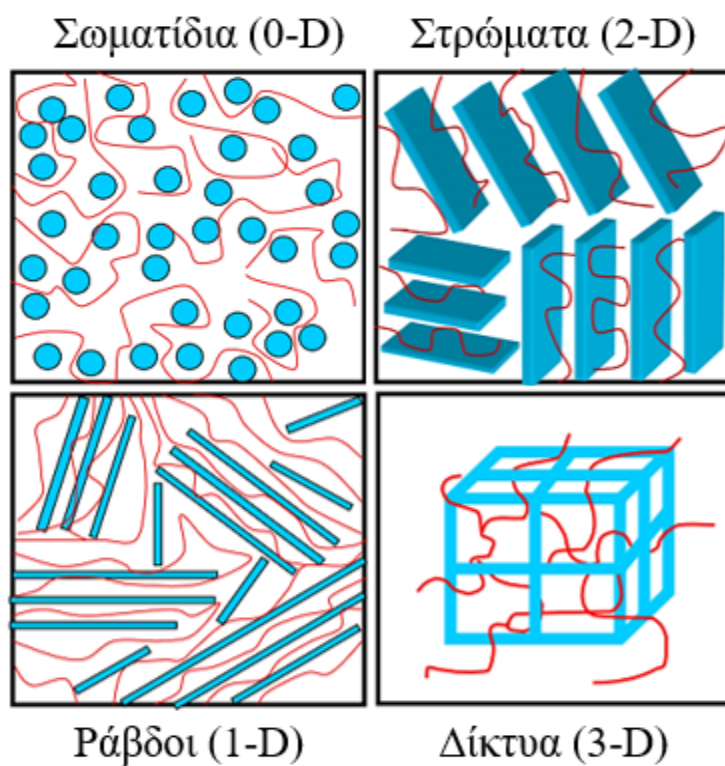
Τα νανοσύνθετα μπορούν να θεωρηθούν συμπαγείς δομές με αποστάσεις κλίμακας νανομέτρων μεταξύ των διαφορετικών φάσεων που αποτελούν τη δομή. Αυτά τα υλικά αποτελούνται συνήθως από ένα ανόργανο στερεό που περιέχει ένα οργανικό συστατικό ή αντίστροφα. Μπορούν επίσης να αποτελούνται από δύο ή περισσότερες ανόργανες/οργανικές φάσεις με τον περιορισμό τουλάχιστον μία από τις φάσεις να είναι της κλίμακας νανομέτρων.

Τα τελευταία χρόνια τα πολυμερικά νανοσύνθετα υλικά έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των ερευνητών λόγω των βελτιωμένων ιδιοτήτων τους, που συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα τόσο του πολυμερούς όσο και του ανόργανου υλικού, και που οφείλονται στην ύπαρξη μεγάλης

διεπιφάνειας καθώς και στο μεγάλο λόγο επιφάνειας προς όγκο (που δεν υπάρχει στα κοινά σύνθετα υλικά). Ο λόγος αυτός οδηγεί στην ανάπτυξη μεγάλου βαθμού αλληλεπιδράσεων μεταξύ του πολυμερούς και της ανόργανης επιφάνειας.^{46,47}

Ανάλογα με τις διαστάσεις του ανόργανου υλικού (εικόνα 1.9), τα υλικά αυτά μπορούν να διαχωριστούν σε τέσσερις κατηγορίες: μηδενικής διάστασης (νανοσωματίδια), μιας διάστασης (νανοϊνες ή νανοσωλήνες), δύο διαστάσεων (νανοστρώματα) και τριών διαστάσεων (δίκτυα).^{48,49}

- Μηδενικής διάστασης: και οι 3 διαστάσεις του πρόσθετου βρίσκονται στην κλίμακα των νανομέτρων.⁵⁰
- Μίας διάστασης: δύο από τις διαστάσεις βρίσκονται στην κλίμακα των νανομέτρων ενώ η τρίτη εκτείνεται κατά μήκος.⁵¹
- Δύο διαστάσεων: μόνο μία από τις διαστάσεις βρίσκεται στην κλίμακα των νανομέτρων και τα πρόσθετα έχουν φυλλώδη δομή.⁵²
- Τριών διαστάσεων: νανοπορώδη υλικά που εμφανίζουν πόρους στην κλίμακα των νανομέτρων.⁵³



Εικόνα 1.9. Νανοσύνθετα υλικά διαφόρων διαστάσεων

1.3.1. 2D νανοςύνθετα υλικά

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα νανοςύνθετα υλικά ανάλογα με τις διαστάσεις τους χωρίζονται σε 4 κατηγορίες. Από τις κατηγορίες αυτές, τα 2D νανοςύνθετα υλικά έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων λόγω των βελτιωμένων ιδιοτήτων τους (θερμική/ηλεκτρική αγωγιμότητα, μηχανική αντοχή, ευκαμψία και σκληρότητα)⁵⁴. Οι ιδιότητές τους οφείλονται κυρίως στην μεγάλη ειδική επιφάνεια που έχουν και η οποία τους προσφέρει αυξημένες αλληλεπιδράσεις με την πολυμερική μήτρα. Μεταξύ των υλικών που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεση 2D νανοϋβριδίων είναι οι ανόργανοι πολυστρωματικοί πηλοί και το οξείδιο του γραφενίου (GO)⁵⁵.

Λόγω της μεγάλης διαθεσιμότητάς τους, το μικρό κόστος παραγωγής και το περιβαλλοντικό τους αποτύπωμα, οι πηλοί έχουν μελετηθεί ως προς τις ιδιότητές τους σε καθαρή μορφή καθώς και σε μορφή νανοϋβριδικών δομών⁵⁶. Οι πιο συνηθισμένοι φυλλοειδείς πυριτιούχοι πηλοί (layered silicates) που χρησιμοποιούνται στα νανοςύνθετα υλικά πολυμερών είναι οι σμεκτίτες οι οποίοι έχουν παρόμοια δομή με τα ορυκτά ταλκ (talc) και μίκα (mica)⁵⁷ καθώς και ο μοντμοριλλονίτης. Λόγω αλληλεπιδράσεων Van der Waals, η διευθέτηση των στρωμάτων είναι τέτοια ώστε να δημιουργούνται κενά διαστήματα μεταξύ των στρωμάτων τα οποία ονομάζονται διαστρωματικές αποστάσεις ή γαλαρίες. Εξαιτίας των σχετικά ασθενών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των στρωμάτων του πηλού, είναι δυνατή η παρεμβολή διαφόρων μορίων ακόμη και πολυμερών μεταξύ τους. Έχει παρατηρηθεί ότι προσθήκη μικρής ποσότητας πηλού (10% και 20%) σε πολυπροπυλένιο (PP) έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμικής σταθερότητας του νανοςύνθετου υλικού καθώς η αποσύνθεσή του ξεκινούσε σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες από του καθαρού πολυμερούς⁵⁸. Αρκετές μελέτες έχουν γίνει επίσης σε συστήματα πηλών με πολυαιθυλενοξείδιο (PEO), τα νανοςύνθετα των οποίων εμφανίζουν δομή παρεμβολής και οι θερμικές ιδιότητες του πολυμερούς επηρεάζονται από την παρουσία του πηλού⁵⁹. Τέλος, μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα νανοςύνθετα υδρόφοβων πολυμερών, όπως το πολυστυρένιο, τα οποία παρεμβάλλονται μεταξύ των γαλαριών οργανικά τροποποιημένων πηλών^{60,61}. Οι τελικές ιδιότητες των συγκεκριμένων υλικών εξαρτώνται κυρίως από την δομή τους⁶².

Μία ακόμη ενδιαφέρουσα κατηγορία νανοςύνθετων υλικών αποτελεί το σύστημα GO/πολυμερές⁶³. Λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους, τα νανοςύνθετα αυτά υλικά βρίσκουν πληθώρα εφαρμογών ως μεταφορείς φαρμάκων, στην αεροναυπηγία, σε υλικά με μειωμένη

αναφλεξιμότητα, φωτοβολταϊκά. Οι ιδιότητες και οι εφαρμογές των νανοσύνθετων αυτών υλικών θα αναλυθούν στη συνέχεια αυτού του κεφαλαίου.

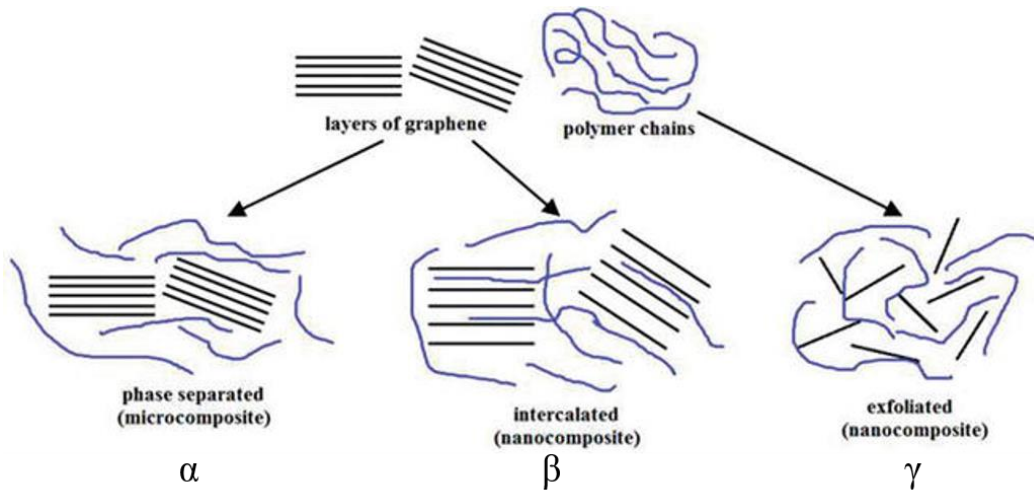
1.3.2. Δομή 2D νανοσύνθετων υλικών

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η δομή των νανοσύνθετων υλικών επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τα νανοσωματίδια καθώς και από το είδος των αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ του πολυμερούς και του ανόργανου. Τα συστήματα των 2D νανοσύνθετων υλικών μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τη δομή τους (εικόνα 1.10).⁶⁴⁻⁶⁹

Όταν οι αλληλεπιδράσεις είναι μη ευνοϊκές τα υλικά εμφανίζουν φασικά διαχωρισμένη δομή (phase separated). Σε αυτήν την περίπτωση το πολυμερές είναι διαχωρισμένο από το ανόργανο και ορισμένες φορές αυτός ο διαχωρισμός είναι ορατός μακροσκοπικά. Τα υλικά αυτά έχουν συνήθως ιδιότητες παρόμοιες με αυτές του πολυμερούς (Εικόνα 1.10α).

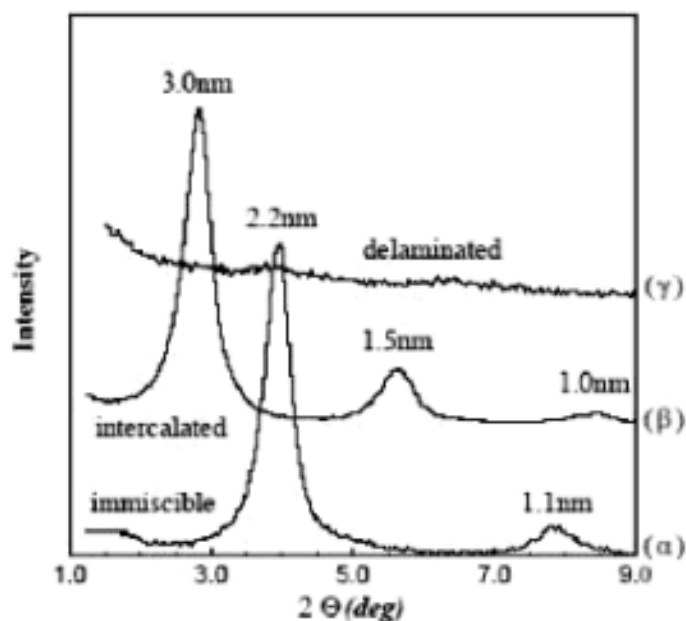
Όταν οι αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-ανόργανου είναι ευνοϊκές, οι πολυμερικές αλυσίδες μπορούν να παρεμβληθούν μεταξύ των στρωμάτων του ανόργανου υλικού δημιουργώντας μια καλά οργανωμένη πολυστρωματική δομή με εναλλασσόμενα στρώματα πολυμερούς – ανόργανου με επαναλαμβανόμενη απόσταση μερικών νανομέτρων (εικόνα 1.10β). Η δομή αυτή λέγεται δομή παρεμβολής (intercalated).

Τέλος στην περίπτωση που οι αλληλεπιδράσεις είναι πάρα πολύ ευνοϊκές το νανοπρόσθετο υλικό χάνει την παράλληλη διεύθυνση των στρωμάτων του, τα οποία διασπείρονται πλήρως μέσα στην πολυμερική μήτρα δημιουργώντας τη διεσπαρμένη δομή (exfoliated ή delaminated) (εικόνα 1.10γ).



Εικόνα 1.10. Δομές σύνθετων υλικών πολυμερούς/πολυστρωματικών υλικών α. φασικά διαχωρισμένη δομή β. δομή παρεμβολής γ. διεσπαρμένη δομή

Για τον χαρακτηρισμό και τη μελέτη της δομής των νανοσύνθετων υλικών χρησιμοποιείται κυρίως η τεχνική της Περίθλασης Ακτίνων Χ (XRD). Στην περίπτωση της φασικά διαχωρισμένης δομής, η κύρια κορυφή (1ης τάξης) περίθλασης εμφανίζεται στην ίδια γωνία με αυτή του καθαρού ανόργανου υλικού. Συνεπώς η διαστρωματική απόσταση των φύλλων παραμένει σταθερή. Στην περίπτωση της δομής παρεμβολής, οι πολυμερικές αλυσίδες παρεμβάλλονται μεταξύ των στρωμάτων του υλικού και επομένως υπάρχει αύξηση της διαστρωματικής απόστασης. Αυτό εμφανίζεται ως μετατόπιση της κύριας κορυφής σε μικρότερες γωνίες.⁷⁰ Τέλος, στην περίπτωση της διεσπαρμένης δομής βλέπουμε ότι απουσιάζουν οι χαρακτηριστικές κορυφές από το διάγραμμα περίθλασης λόγω απουσίας της παράλληλης διεύθετησης των στρωμάτων του υλικού(Εικόνα 1.11).



Εικόνα 1.11. Φάσματα XRD από υβρίδια πολυμερών/ πολυστρωματικού πηλού α) φασικά διαχωρισμένο σύστημα, β) σύστημα δομής παρεμβολής και γ) σύστημα διεσπαρμένης δομής⁷¹

1.3.3. Μέθοδοι παρασκευής νανοσύνθετων υλικών

Τα νανοσύνθετα υλικά παρασκευάζονται με τρεις βασικές μεθόδους, που παρουσιάζονται παρακάτω. Οι μέθοδοι αυτοί είναι ο *in situ* πολυμερισμός, η ανάμιξη σε διάλυμα (*solution intercalation*) και η ανάμιξη σε τήγμα (*melt intercalation*).

In situ πολυμερισμός

Στη μέθοδο παρασκευής με *in situ* πολυμερισμό, το νανοπρόσθετο υλικό αναμιγνύεται με το μονομερές ή με διάλυμα του μονομερούς και ο πολυμερισμός πραγματοποιείται παρουσία του ανόργανου υλικού. Η έναρξη του πολυμερισμού γίνεται με θέρμανση ή ακτινοβολία, παρουσία του κατάλληλου εκκινητή. Στην περίπτωση στρωματικών υλικών (πυριτιούχοι πηλοί, GO) μπορούν να χρησιμοποιηθούν δύο προσεγγίσεις. Ο πρώτος περιλαμβάνει μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις της μήτρας και του μονομερούς. Στη μέθοδο αυτή, το υλικό διασπείρεται στον επιθυμητό διαλύτη και το μονομερές παρεμβάλλεται μέσα στις γαλαρίες. Στη συνέχεια, προστίθεται ο κατάλληλος εκκινητής ώστε να ξεκινήσει ο πολυμερισμός⁷². Ο δεύτερος περιλαμβάνει την τροποποίηση της επιφάνειας και των γαλαριών του στρωματικού υλικού με τον

κατάλληλο εκκινητή ο οποίος προσδένεται ομοιοπολικά. Στη συνέχεια, το μονομερές ή διάλυμα του μονομερούς προστίθεται στη φιάλη της αντίδρασης και ο πολυμερισμός πραγματοποιείται με θέρμανση παρουσία του ανόργανου υλικού.

Ανάμιξη σε διάλυμα

Η ανάμιξη σε διάλυμα είναι μια μέθοδος η οποία προϋποθέτει τη διάλυση της πολυμερικής μήτρας σε ένα κατάλληλο διαλύτη και τη διασπορά του ναοπρόσθετου στον αντίστοιχο διαλύτη ή σε διαλύτη αναμείξιμο με αυτόν του πολυμερούς. Αρχικά το πολυμερές και το ναοπρόσθετο, διαλύονται στον κατάλληλο διαλύτη. Η ανάμειξή τους επιτυγχάνεται είτε με τη χρήση υπερήχων είτε με ανάδευση. Τα μόρια του πολυμερούς αντικαθιστούν τα μόρια του διαλύτη που παρεμβάλλονται μεταξύ των φύλλων του υλικού και μετά την απομάκρυνση του διαλύτη, σχηματίζεται το ναοσύνθετο υλικό⁷³⁻⁷⁵. Πρέπει να σημειωθεί ότι η συγκεκριμένη μέθοδος είναι επιτυχής μόνο για συγκεκριμένους συνδυασμούς πολυμερούς / πρόσθετου / διαλύτη. Για το κάθε πολυμερές πρέπει να βρεθεί ο κατάλληλος διαλύτης ενώ μετά την εξάτμιση του διαλύτη θα πρέπει να ακολουθήσει θερμική ανόπτηση σε θερμοκρασία υψηλότερη από την θερμοκρασία ροής του πολυμερούς ώστε να εξασφαλιστεί η θερμοδυναμική ισορροπία του συστήματος.

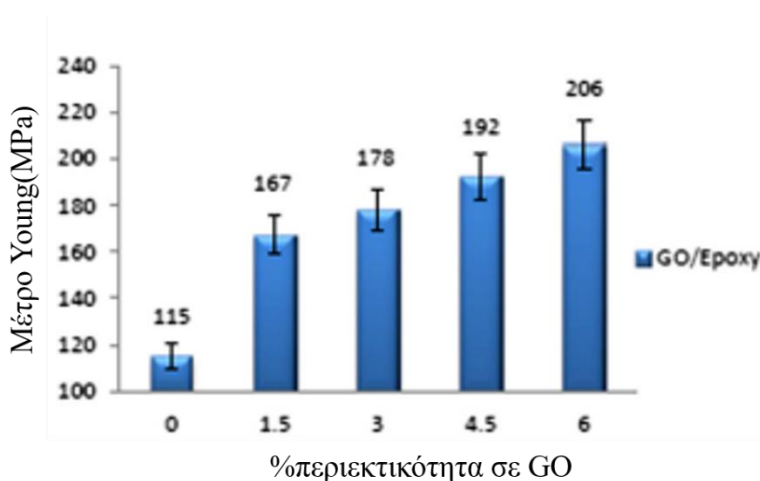
Ανάμιξη σε τήγμα

Η επικρατούσα μέθοδος παρασκευής ναοσύνθετων υλικών πολυμερών/ανόργανων υλικών σε βιομηχανική κλίμακα είναι η ανάμιξη μέσω τήγματος^{75,76}. Η μέθοδος αυτή είναι οικονομικότερη από τις δύο εναλλακτικές της, πιο συμβατή με τις διάφορες τεχνικές κατεργασίας πολυμερών (extruders, mixers), αλλά και περιβαλλοντικά φιλικότερη καθώς δεν περιλαμβάνει τη χρήση οργανικών διαλυτών. Η μέθοδος της ανάμιξης μέσω τήγματος περιλαμβάνει τη θερμική ανόπτηση, στατική ή υπό την επήρεια τάσης, μίγματος πολυμερούς και ανόργανου υλικού σε θερμοκρασία όπου το πολυμερές μπορεί να ρέει. Κατά τη διάρκεια της ανάμιξης, και στην περίπτωση των ευνοϊκών αλληλεπιδράσεων πολυμερούς / επιφάνειας, οι πολυμερικές αλυσίδες διαχέονται από το τήγμα στο εσωτερικό των γαλαριών δημιουργώντας υλικά που εμφανίζουν είτε δομή παρεμβολής είτε διεσπαρμένη δομή⁷⁷.

1.3.4. Ιδιότητες και εφαρμογές νανοσύνθετων υλικών GO

Τα νανοσύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται συχνά σε εφαρμογές στις οποίες ο στόχος είναι η ενίσχυση του πολυμερικού υλικού. Πολλές φορές έχουμε σημαντική βελτίωση των μηχανικών και θερμικών ιδιοτήτων, ενώ τομείς στους οποίους μπορούν να βρουν εφαρμογή τα νανοσύνθετα υλικά είναι περιπτώσεις όπου είναι επιθυμητές καλές ιδιότητες φραγμού (barrier properties), μειωμένη αναφλεξιμότητα, συμβατοποίηση πολυμερικών μειγμάτων, ηλεκτρική αγωγιμότητα, καλές μηχανικές ιδιότητες. Τις τελευταίες δεκαετίες, σημαντικό κομμάτι της έρευνας προσανατολίστηκε στην χρήση του γραφενίου και του οξειδίου του γραφενίου στα νανοσύνθετα υλικά, καθώς έχουν γίνει πολλές μελέτες για το πως το οξείδιο του γραφενίου επηρεάζει τις ιδιότητες (μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές) των πολυμερών σε νανοσύνθετα συστήματα⁷⁸⁻⁸⁰. Οι άφθονες ομάδες οξυγόνου που υπάρχουν στην επιφάνειά του επιτρέπουν την αλληλεπίδρασή του με κατάλληλα υδρόφιλα πολυμερή, αποτρέποντας έτσι την συσσωμάτωσή του καθώς και τη συσσωμάτωση των μορίων της μήτρας⁸¹.

Έχει αποδειχθεί ότι η προσθήκη μικρών ποσοτήτων GO στην πολυμερική μήτρα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του μέτρου Young καθώς και της δύναμης εφελκυσμού^{74,75,90,82-89}. Όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.13, το μέτρο Young αυξάνεται όσο αυξάνεται η % περιεκτικότητα σε GO στην πολυμερική μήτρα.



Εικόνα 1.13. Αύξηση μέτρου Young συναρτήσει της περιεκτικότητας του νανοϋλικού σε GO⁸⁵

Τα περισσότερα πολυμερή εμφανίζουν "φτωχή" θερμική αγωγιμότητα, πράγμα που περιορίζει την εφαρμογή τους σε υλικά τα οποία υφίστανται θερμική διαστολή όπως για παράδειγμα σε

φωτοβολταϊκά. Ένας τρόπος επίλυσης είναι η προσθήκη ανόργανων υλικών στην πολυμερική μήτρα. Το GO παρουσιάζει εξαιρετικές θερμικές ιδιότητες και αποτελεί ένα από τα πιο διαδεδομένα πρόσθετα για την κατασκευή θερμικά σταθερών πολυμερικών υλικών. Ένα παράδειγμα αποτελεί η χρήση του για τη μείωση της θερμικής διαστολής, και κατά συνέπεια την αύξηση του χρόνου ζωής, των πολυμερικών φωτοβολταϊκών. Λόγω των αυξημένων διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ της πολυμερικής μήτρας και του GO τα φωτοβολταϊκά αυτού του τύπου παρουσιάζουν μείωση του συντελεστή θερμικής διαστολής και αύξηση του T_g , γεγονός που τα καθιστά πιο ανθεκτικά στη διάρκεια του χρόνου και αυξάνει τον χρόνο ζωής τους.

91

Σε ένα πολυμερικό νανοσύνθετο υλικό, η αυξημένη αντίσταση στην αναφλεξιμότητα μπορεί να επιτευχθεί με το σχηματισμό μιας σταθερής επιφάνειας άνθρακα/ανόργανων στρωμάτων. Στις επιφάνειες αυτές το απανθρακωμένο επιφανειακό στρώμα που δημιουργείται μετά την καύση παρέχει προστασία στο εσωτερικό του δείγματος εμποδίζοντας την συνεχή αναγέννηση του καυσίμου που θα συνέχιζε τη διαδικασία της καύσης. Το σημαντικότερο πλεονέκτημα που παρουσιάζουν αυτά τα νανοϋβρίδια είναι η μείωση του μέγιστου ρυθμού έκλυσης θερμότητας, η οποία προκαλεί περιορισμό της διάδοσης της φλόγας στις γειτονικές περιοχές του υλικού. Παρόλο που η συνολική ποσότητα θερμότητας παραμένει σταθερή ακόμα και μετά την προσθήκη του ανόργανου συστατικού, στα μεταγενέστερα στάδια της καύσης η ενίσχυση του επιφανειακού στρώματος (char) παρέχει ένα σταθερό θερμικό φράγμα που εμποδίζει την περαιτέρω έκθεση του πολυμερούς στην επιφάνεια και το οποίο θα ήταν διαθέσιμο για ταχεία καύση. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η χρήση GO για την κατασκευή υλικών τα οποία μπορούν να αυτοσβένονται.⁹²

Πολλές φορές λόγω των ακραίων συνθηκών (χαμηλές θερμοκρασίες λόγω αυξημένου υψομέτρου, μεγάλες πιέσεις) υπάρχει ανάγκη για υλικά μικρού βάρους με αυξημένες μηχανικές και θερμικές ιδιότητες, αλλά ταυτόχρονα οικονομικά στην κατασκευή τους. Το GO χρησιμοποιείται ευρέως ως πρόσθετο για την κατασκευή υλικών στην αεροναυπηγική λόγω των εξαιρετικών μηχανικών, θερμικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων του, αντικαθιστώντας τα μεταλλικά μέρη τα οποία εμφανίζουν αυξημένη ευαισθησία.⁹³

Τέλος, οι βιοϊατρικές εφαρμογές στις οποίες έχουμε αποτελεσματική φόρτωση, στοχευμένη μεταφορά και ελεγχόμενη απελευθέρωση φαρμάκων, είναι άλλος ένας τομέας που

χρησιμοποιούνται νανοσύνθετα υλικά. Η χορήγηση φαρμάκων των οποίων η δραστική ουσία είναι μη διαλυτή στο νερό (π.χ αντικαρκινικά φάρμακα) απαιτούν τη χρήση γαλακτοματοποιητών ή/και την τροποποίηση της επιφάνειας των φαρμάκων η οποία μπορεί να μειώσει τη δραστικότητά του ⁹⁴. Το GO εξαιτίας των υδρόφιλων επιφανειακών ομάδων του μπορεί εύκολα να τροποποιηθεί ώστε να αλληλεπιδράσει με το φάρμακο ομοιοπολικά ή μη ⁹⁵. Υπάρχουν περιπτώσεις όπου η αύξηση της φόρτωσης ενός φαρμάκου έχει φτάσει το 235% με την χρήση του GO, ⁹⁶ συγκριτικά με άλλα νανοϋλικά όπως η μεσοπορώδης silica.

Συστήματα τα οποία έχουν προσελκύσει πρόσφατα το ενδιαφέρον των επιστημόνων είναι τα νανοσύνθετα υλικά που περιέχουν υπερδιακλαδισμένα πολυμερή και GO. Ένα πλεονέκτημα που εμφανίζουν τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή είναι ότι δε δημιουργούν συσσωματώματα όταν βρίσκονται σε νανοσύνθετα υλικά σε σχέση με τα αντίστοιχα γραμμικά πρόδρομα μόρια τους ⁹⁷. Τα νανοσύνθετα αυτά χρησιμοποιούνται σε πληθώρα εφαρμογών, όπως διηλεκτρικά υλικά (πυκνωτές, ραδιοεπικοινωνίες) ⁹⁸ και αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις ⁹⁹.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το κύριο πρόβλημα που αντιμετωπίζουν τα νανοσύνθετα υλικά είναι η δημιουργία συσσωματωμάτων είτε της μήτρας είτε του νανοπρόσθετου κατά τη σύνθεσή τους. Για το λόγο αυτό έχει υπάρξει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στη σύνθεση νανοϋβριδίων που αποτελούνται από υπερδιακλαδισμένα πολυμερή και οξείδιο του γραφενίου, τα οποία μπορούν και υπερνικούν το πρόβλημα αυτό. Τα υπερδιακλαδισμένα πολυμερή λόγω του μεγάλου αριθμού λειτουργικών ομάδων που διαθέτουν μπορούν να αλληλεπιδράσουν με το GO τροποποιώντας την επιφάνειά του, καθιστώντας το πιο διασπαρτό στους διαλύτες. Το ίδιο ισχύει και για το ίδιο το GO καθώς λόγω του μεγάλου αριθμού λειτουργικών ομάδων που βρίσκονται προσδεσμένες στο πλέγμα του, επιτρέπει την εύκολη τροποποίηση της επιφάνειάς του ⁶⁶⁻⁶⁸. Μερικοί από τους τομείς που βρίσκουν εφαρμογή αυτά τα νανοσύνθετα είναι στον καθαρισμό νερού ¹⁰⁰, στη σύνθεση αυτοϊάσημων υλικών ¹⁰¹ και στην καταλυτική υδρόλυση χειρόμορφων εστέρων ¹⁰².

1.4. Παρούσα εργασία

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες για τον τρόπο με τον οποίο επιδρούν τα πρόσθετα υλικά είτε είναι πολυστρωματικά (πηλοί, GO) είτε νανοσωματίδια στις ιδιότητες των τελικών νανοσύνθετων υλικών ^{52,103-108}. Όμως δεν έχει υπάρξει κάποια μελέτη στην

οποία να μελετάται η επίδραση που μπορεί να έχει η συστηματική μεταβολή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των συστατικών του νανοσύνθετου υλικού στην δομή και τις ιδιότητές του. Μια τέτοια μεταβολή μπορεί να προκύψει μέσω της μεταβολής του βαθμού οξείδωσης του GO η οποία θα οδηγήσει σε νανοπρόσθετα περισσότερο ή λιγότερο υδρόφιλα. Επιπλέον, δεν έχει εντοπιστεί στη βιβλιογραφία κάποια δουλειά για το πως επηρεάζεται ο βαθμός οξείδωσης του GO από το χρόνο οξείδωσης και την ποσότητα του οξειδωτικού μέσου που χρησιμοποιείται.

Στην παρούσα εργασία έγινε μελέτη της δομής και των θερμικών ιδιοτήτων νανοσύνθετων υλικών υπερδιακλαδισμένων πολυεστέρων (Boltorn) και οξειδίου του γραφενίου, διαφόρων βαθμών οξείδωσης.

Αρχικά πραγματοποιήθηκε η σύνθεση των οξειδίων του γραφενίου με διαφορετικούς βαθμούς οξείδωσης αλλάζοντας είτε τον χρόνο είτε τη μάζα του οξειδωτικού μέσου. Μελετήθηκε η δομή τους με τη χρήση της περίθλασης ακτίνων X (XRD), της Υπέρυθρης Φασματοσκοπίας FT-IR/ATR, της φασματοσκοπίας Raman και της Φασματοσκοπίας Φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X (XPS) καθώς και οι θερμικές τους ιδιότητες με τη χρήση της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC) και της Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA). Με αυτόν τον τρόπο προσδιορίστηκε η επίδραση του χρόνου και της μάζας οξειδωτικού στο τελικό βαθμό οξείδωσης του GO.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός των πολυμερικών υλικών και η επίδραση της γενεάς στις ιδιότητες. Μελετήθηκε η δομή για τις τρεις ψευδο-γενεές (H20, H30, H40) του πολυμερούς με την τεχνική της περίθλασης ακτίνων X (XRD), όπως και οι θερμικές τους ιδιότητες με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) και Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA).

Μετά την σύνθεση και τον χαρακτηρισμό των αρχικών υλικών, παρασκευάστηκαν νανοσύνθετα υλικά συστάσεων από 20% έως 90% σε πολυμερές, με την τεχνική ανάμιξης μέσω διαλύματος, με διαλύτη υπερκάθαρο νερό. Για τα νανοσύνθετα που παρασκευάστηκαν μελετήθηκε η δομή και οι θερμικές ιδιότητες, χρησιμοποιώντας όλες τις τεχνικές που αναφέρθηκαν παραπάνω. Αρχικά προσδιορίστηκε η επίδραση του βαθμού οξείδωσης του GO στην δομή και τις ιδιότητες νανοσύνθετου υλικού σταθερής σύστασης. Κατόπιν, μελετήθηκε αν οι ιδιότητες αυτές επηρεάζονται από την μεταβολή της σύστασης για νανοϋβρίδια από πλούσια σε GO έως πλούσια σε πολυμερές. Τέλος, εξετάστηκε και η τυχόν επίδραση της γενεάς του πολυμερούς στο τελικό νανοσύνθετο.

1.5. Βιβλιογραφικές Αναφορές

- (1) Jenkins, A. D.; Stepto, R. F. T.; Kratochvíl, P.; Suter, U. W. Glossary of Basic Terms in Polymer Science (IUPAC Recommendations 1996). *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68* (12), 2287–2311. <https://doi.org/10.1351/pac199668122287>.
- (2) Κ., Π. *Επιστήμη Και Τεχνολογία Πολυμερών*; Εκδόσεις Πήγασος, 1996.
- (3) Hurley, P. E. History of Natural Rubber. *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* **1981**, *15* (7), 1279–1287. <https://doi.org/10.1080/00222338108056785>.
- (4) Feldman, D. Polymer History. *Des. Monomers Polym.* **2008**, *11* (1), 1–15. <https://doi.org/10.1163/156855508X292383>.
- (5) Lederer, A.; Burchard, W. *Hyperbranched Polymers*; Polymer Chemistry Series; The Royal Society of Chemistry, 2015. <https://doi.org/10.1039/9781782622468>.
- (6) Carraher, C. E.; Seymour, R. B. Introduction To Polymer Science and Technology. *ACS Symp. Ser.* **1985**, 13–47. <https://doi.org/10.1016/b978-008043417-9/50004-0>.
- (7) Lechner, M. D.; Nordmeier, E. H.; Gehrke, K. *Makromolekulare Chemie*; 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8891-1>.
- (8) Beyer, F. L.; Gido, S. P.; Poulos, Y.; Avgeropoulos, A.; Hadjichristidis, N. Morphology of Vergina Star 16-Arm Block Copolymers and Scaling Behavior of Interfacial Area with Graft Point Functionality. *Macromolecules* **1997**, *30* (8), 2373–2376. <https://doi.org/10.1021/ma961855s>.
- (9) Njikang, G. N.; Gauthier, M. Interfacial Properties of Amphiphilic Dendritic Polymers. *Mol. Interfacial Phenom. Polym. Biopolym.* **2005**, 375–418. <https://doi.org/10.1533/9781845690830.2.375>.
- (10) Antonietti, M.; Bremser, W.; Schmidt, M. Microgels: Model Polymers for the Cross-Linked State. *Macromolecules* **1990**, *23* (16), 3796–3805. <https://doi.org/10.1021/ma00218a014>.
- (11) Malkoch, M.; García Gallego, S. *Dendrimer Chemistry*; Monographs in Supramolecular Chemistry; The Royal Society of Chemistry, 2020. <https://doi.org/10.1039/9781788012904>.
- (12) Abbasi, E.; Aval, S. F.; Akbarzadeh, A.; Milani, M.; Nasrabadi, H. T.; Joo, S. W.; Hanifehpour, Y.; Nejati-Koshki, K.; Pashaei-Asl, R. Dendrimers: Synthesis, Applications, and Properties. *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, *9* (1), 1–10. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-247>.
- (13) Saldívar-Guerra, E.; Vivaldo-Lima, E. *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*; John Wiley & Sons, Inc., 2013. <https://doi.org/10.1002/9781118480793>.
- (14) Hourani, R.; Kakkar, A. Advances in the Elegance of Chemistry in Designing Dendrimers. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31* (11), 947–974.

<https://doi.org/10.1002/marc.200900712>.

- (15) Tupally, K. R.; Kokil, G. R.; Thakur, S. S.; Singh, P.; Parekh, H. S. Dendrimers. *Control. Release Syst. Adv. Nanobottles Act. Nanoparticles* **2015**, *48* (1), 259–285. <https://doi.org/10.4032/9789814613224>.
- (16) Grayson, S. M.; Fréchet, J. M. J. Convergent Dendrons and Dendrimers: From Synthesis to Applications. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (12), 3819–3867. <https://doi.org/10.1021/cr990116h>.
- (17) Zheng, Y.; Li, S.; Weng, Z.; Gao, C. Hyperbranched Polymers: Advances from Synthesis to Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (12), 4091–4130. <https://doi.org/10.1039/c4cs00528g>.
- (18) Seo, S. E.; Hawker, C. J. The Beauty of Branching in Polymer Science. *Macromolecules* **2020**, *53* (9), 3257–3261. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00286>.
- (19) Kim, Y. H.; Webster, O. W. Hyperbranched Polyphenylenes. *Macromolecules* **1992**, *25* (21).
- (20) Žagar, E.; Žigon, M. Aliphatic Hyperbranched Polyesters Based on 2,2-Bis(Methylol)Propionic Acid - Determination of Structure, Solution and Bulk Properties. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36* (1), 53–88. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.08.004>.
- (21) Lange, J.; Stenroos, E.; Johansson, M.; Malmström, E. Barrier Coatings for Flexible Packaging Based on Hyperbranched Resins. *Polymer (Guildf)*. **2001**, *42* (17), 7403–7410. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00189-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00189-6).
- (22) Pirozhnikov, P. B.; Korolev, I. V.; Mashlyakovskii, L. N.; Kuzina, N. G. Influence of the Chemical Structure of Fluorinated Radicals in Acrylated Derivatives of Boltorn™ H20 Hyperbranched Polyesterpolyol on the Surface Energy of Coatings Prepared from UV-Curable Powder Formulations. *Russ. J. Appl. Chem.* **2013**, *86* (2), 234–241. <https://doi.org/10.1134/S1070427213020171>.
- (23) Motokuchō, S.; Yamada, H.; Suga, Y.; Morikawa, H.; Nakatani, H.; Urita, K.; Moriguchi, I. Synthesis of an Aliphatic Hyper-Branching Polycarbonate and Determination of Its Physical Properties for Solid Polymer Electrolyte Use. *Polymer (Guildf)*. **2018**, *145*, 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.05.010>.
- (24) Pedziwiatr-Werbicka, E.; Milowska, K.; Dzmirut, V.; Ionov, M.; Shcharbin, D.; Bryszewska, M. Dendrimers and Hyperbranched Structures for Biomedical Applications. *Eur. Polym. J.* **2019**, *119* (April), 61–73. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.07.013>.
- (25) Kaleli, H.; Demirtaş, S.; Uysal, V.; Karnis, I.; Stylianakis, M. M.; Anastasiadis, S. H.; Kim, D. E. Tribological Performance Investigation of a Commercial Engine Oil Incorporating Reduced Graphene Oxide as Additive. *Nanomaterials* **2021**, *11* (2), 1–14. <https://doi.org/10.3390/nano11020386>.
- (26) Sircar, S.; Golden, T. C.; Rao, M. B. Activated Carbon for Gas Separation and Storage. *Carbon N. Y.* **1996**, *34* (1), 1–12. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00128-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00128-X).

- (27) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (3), 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.
- (28) Novoselov, K. S.; Morozov, S. V.; Mohinddin, T. M. G.; Ponomarenko, L. A.; Elias, D. C.; Yang, R.; Barbolina, I. I.; Blake, P.; Booth, T. J.; Jiang, D.; Giesbers, J.; Hill, E. W.; Geim, A. K. Electronic Properties of Graphene. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2007**, *244* (11), 4106–4111. <https://doi.org/10.1002/pssb.200776208>.
- (29) Pop, E.; Varshney, V.; Roy, A. K. Thermal Properties of Graphene: Fundamentals and Applications. *MRS Bull.* **2012**, *37* (12), 1273–1281. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.203>.
- (30) Morozov, S. V.; Novoselov, K. S.; Katsnelson, M. I.; Schedin, F.; Elias, D. C.; Jaszczak, J. A.; Geim, A. K. Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100* (1), 11–14. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.016602>.
- (31) Hamwi, A.; Marchand, V. Some Chemical and Electrochemical Properties of Graphite Oxide. *J. Phys. Chem. Solids* **1996**, *57* (6–8), 867–872. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(96\)00364-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(96)00364-2).
- (32) Xu, Y.; Cao, H.; Xue, Y.; Li, B.; Cai, W. Liquid-Phase Exfoliation of Graphene: An Overview on Exfoliation Media, Techniques, and Challenges. *Nanomaterials* **2018**, *8* (11). <https://doi.org/10.3390/nano8110942>.
- (33) Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. The Chemistry of Graphene Oxide. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (1), 228–240. <https://doi.org/10.1039/b917103g>.
- (34) Ayrat M. Dimiev, S. E. *Graphene Oxide: Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons, Ltd., 2017. <https://doi.org/10.1002/9783527809080.cataz07491>.
- (35) Zhao, J.; Liu, L.; Li, F. *Graphene Oxide: Physics And Applications*; Springer, 2015.
- (36) Sudesh; Kumar, N.; Das, S.; Bernhard, C.; Varma, G. D. Effect of Graphene Oxide Doping on Superconducting Properties of Bulk MgB₂. *Supercond. Sci. Technol.* **2013**, *26* (9). <https://doi.org/10.1088/0953-2048/26/9/095008>.
- (37) Zheng, H.; Cheng, Y.; Zhao, R.; Ye, Y.; Chen, J. An Improved Strategy to Synthesize Graphite Oxide with Controllable Interlayer Spacing as Coatings for Anticorrosion Application. *J. Appl. Polym. Sci.* **2021**, *138* (6). <https://doi.org/10.1002/app.49823>.
- (38) Pham, V. H.; Cuong, T. V.; Hur, S. H.; Oh, E.; Kim, E. J.; Shin, E. W.; Chung, J. S. Chemical Functionalization of Graphene Sheets by Solvothermal Reduction of a Graphene Oxide Suspension in N-Methyl-2-Pyrrolidone. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (10), 3371–3377. <https://doi.org/10.1039/c0jm02790a>.
- (39) Material, E. S.; Chemistry, M.; Society, T. R. Calculation of the Spacing between Graphene Oxide Sheets - SI. *J. Mater. Chem. B* **2012**, No. 001, 1–5.
- (40) Liu, L.; Zhang, R.; Liu, Y.; Tan, W.; Zhu, G. Insight into Hydrogen Bonds and Characterization of Interlayer Spacing of Hydrated Graphene Oxide. *J. Mol. Model.* **2018**, *24* (6). <https://doi.org/10.1007/s00894-018-3679-7>.
- (41) Yu, W.; Sisi, L.; Haiyan, Y.; Jie, L. Progress in the Functional Modification of

- Graphene/Graphene Oxide: A Review. *RSC Adv.* **2020**, *10* (26), 15328–15345. <https://doi.org/10.1039/d0ra01068e>.
- (42) Brodie, B. C. XIII. On the Atomic Weight of Graphite. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1859**, *149*, 249–259. <https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>.
- (43) Staudenmaier, L. Verfahren Zur Darstellung Der Graphitsäure. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1898**, *31* (2), 1481–1487. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cber.18980310237>.
- (44) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (6), 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
- (45) Vasiliev, V. V.; Morozov, E. V. *Advanced Mechanics of Composite Materials and Structural Elements*; Elsevier: Boston, 2013. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098231-1.00001-7>.
- (46) Manias, E. Stiffer by Design. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (1), 9–11. <https://doi.org/10.1038/nmat1812>.
- (47) Ajayan, P. M.; Schadler, L. S.; Braun, P. V. Nanocomposite Science and Technology. *Mater. Today* **2003**, *6* (11), 52. [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(03\)01139-8](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(03)01139-8).
- (48) Ghislandi, M.; Federal, U.; Pernambuco, R. De; Barros-timmons, A. M. M. V. Evaluation of Filler and / or Matrix Orientation during Uni-Axial Deformation of Polyamide-12 Nanocomposites. **2009**, No. January, 19–21.
- (49) Siwal, S. S.; Zhang, Q.; Devi, N.; Thakur, V. K. Carbon-Based Polymer Nanocomposite for High-Performance Energy Storage Applications. *Polymers (Basel)*. **2020**, *12* (3), 1–30. <https://doi.org/10.3390/polym12030505>.
- (50) Papananou, H.; Perivolari, E.; Chrissopoulou, K.; Anastasiadis, S. H. Tuning Polymer Crystallinity via the Appropriate Selection of Inorganic Nanoadditives. *Polymer (Guildf)*. **2018**, *157* (July), 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.10.018>.
- (51) Sivasankaran, S. Nanocomposites - Recent Evolutions. IntechOpen: Rijeka 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.73364>.
- (52) Androulaki, K.; Chrissopoulou, K.; Labardi, M.; Anastasiadis, S. H. Effect of Interfacial Interactions on Static and Dynamic Behavior of Hyperbranched Polymers: Comparison between Different Layered Nanoadditives. *Polymer (Guildf)*. **2021**, *222* (March), 123646. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123646>.
- (53) Sun, Z. B.; Dong, X. Z.; Nakanishi, S.; Chen, W. Q.; Duan, X. M.; Kawata, S. Log-Pile Photonic Crystal of CdS-Polymer Nanocomposites Fabricated by Combination of Two-Photon Polymerization and in Situ Synthesis. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2007**, *86* (4), 427–431. <https://doi.org/10.1007/s00339-006-3776-9>.
- (54) Raju Khan, S. B. *Two-Dimensional Nanostructures for Biomedical Technology*; Elsevier, 2020. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817650-4.00008-5>.
- (55) Qadir, A.; Le, T. K.; Malik, M.; Amedome Min-Dianey, K. A.; Saeed, I.; Yu, Y.; Choi, J.

- R.; Pham, P. V. Representative 2D-Material-Based Nanocomposites and Their Emerging Applications: A Review. *RSC Adv.* **2021**, *11* (39), 23860–23880. <https://doi.org/10.1039/d1ra03425a>.
- (56) Guo, F.; Aryana, S.; Han, Y.; Jiao, Y. A Review of the Synthesis and Applications of Polymer-Nanoclay Composites. *Appl. Sci.* **2018**, *8* (9), 1–29. <https://doi.org/10.3390/app8091696>.
- (57) Burnside, S. D.; Giannelis, E. P. Synthesis and Properties of New Poly(Dimethylsiloxane) Nanocomposites. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 0–3.
- (58) K. Chrissopoulou, I. Altintzi, I. Andrianaki, R. Shemesh, H. Retsos, E. P. Giannelis, S. H. A. Understanding and Controlling the Structure of Polypropylene/Layered Silicate Nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2008**, *46*, 2683–2695. <https://doi.org/10.1002/polb>.
- (59) Papananou, H.; Fotiadou, S.; Chrissopoulou, K.; Anastasiadis, S. H. Crystallinity and Crystallization Kinetics in Poly(Ethylene Oxide) / Layered Silicate Nanocomposites. *Mater. Sci. Forum* **2012**, *714*, 85–90. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.714.85>.
- (60) Bourbigot, S.; Gilman, J. W.; Wilkie, C. A. Kinetic Analysis of the Thermal Degradation of Polystyrene-Montmorillonite Nanocomposite. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *84* (3), 483–492. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.01.006>.
- (61) Nassar, N.; Utracki, L. A.; Kamal, M. R. Melt Intercalation in Montmorillonite/Polystyrene Nanocomposites. *Int. Polym. Process.* **2005**, *20* (4), 423–431. <https://doi.org/10.1515/ipp-2005-0071>.
- (62) Chen, G.; Ma, Y.; Qi, Z. Preparation and Morphological Study of an Exfoliated Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposite. *Scr. Mater.* **2001**, *44* (1), 125–128. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(00\)00563-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(00)00563-7).
- (63) Wang, H.; Hao, Q.; Yang, X.; Lu, L.; Wang, X. Graphene Oxide Doped Polyaniline for Supercapacitors. *Electrochem. commun.* **2009**, *11* (6), 1158–1161. <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2009.03.036>.
- (64) Noamani, S.; Niroomand, S.; Rastgar, M.; Sadrzadeh, M. Carbon-Based Polymer Nanocomposite Membranes for Oily Wastewater Treatment. *npj Clean Water* **2019**, *2* (1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41545-019-0044-z>.
- (65) Xu, Q.; Gong, Y.; Fang, Y.; Jiang, G.; Wang, Y.; Sun, X.; Wang, R. Straightforward Synthesis of Hyperbranched Polymer/Grapheme Nanocomposites from Graphite Oxide via in Situ Grafting from Approach. *Bull. Mater. Sci.* **2012**, *35* (5), 795–800. <https://doi.org/10.1007/s12034-012-0378-3>.
- (66) Zhao, Y.; Wu, Z.; Guo, S.; Zhou, Z.; Miao, Z.; Xie, S.; Huang, R.; Li, L. Hyperbranched Graphene Oxide Structure-Based Epoxy Nanocomposite with Simultaneous Enhanced Mechanical Properties, Thermal Conductivity, and Superior Electrical Insulation. *Compos. Sci. Technol.* **2022**, *217* (April 2021), 109082. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.109082>.

- (67) Ghazi Moradi, L.; Ganjaee Sari, M.; Ramezanzadeh, B. Polyester-Amide Hyperbranched Polymer as an Interfacial Modifier for Graphene Oxide Nanosheets: Mechanistic Approach in an Epoxy Nanocomposite Coating. *Prog. Org. Coatings* **2020**, *142* (July 2019), 105573. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105573>.
- (68) Li, J.; Zhu, W.; Zhang, S.; Gao, Q.; Li, J.; Zhang, W. Amine-Terminated Hyperbranched Polyamide Covalent Functionalized Graphene Oxide-Reinforced Epoxy Nanocomposites with Enhanced Toughness and Mechanical Properties. *Polym. Test.* **2019**, *76* (March), 232–244. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.03.017>.
- (69) Bîru, E. I.; Iovu, H. *Raman Spectroscopy*; IntechOpen, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.73487>.
- (70) Blanton, T. N.; Majumdar, D. X-Ray Diffraction Characterization of Polymer Intercalated Graphite Oxide. *Powder Diffr.* **2012**, *27* (2), 104–107. <https://doi.org/10.1017/S0885715612000292>.
- (71) Giannelis, E. P.; Krishnamoorti, R.; Manias, E. Polymer-Silicate Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymers and Polymer Brushes. *Adv. Polym. Sci.* **1999**, *138* (May 2014). <https://doi.org/10.1007/3-540-69711-X>.
- (72) Bora, C.; Pegu, R.; Saikia, B. J.; Dolui, S. K. Synthesis of Polythiophene/Graphene Oxide Composites by Interfacial Polymerization and Evaluation of Their Electrical and Electrochemical Properties. *Polym. Int.* **2014**, *63* (12), 2061–2067. <https://doi.org/10.1002/pi.4739>.
- (73) Rane, A. V.; Kanny, K.; Abitha, V. K.; Thomas, S. *Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites*; Elsevier Ltd., 2018. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-101975-7.00005-1>.
- (74) Ma, W. S.; Li, J.; Zhao, X. S. Improving the Thermal and Mechanical Properties of Silicone Polymer by Incorporating Functionalized Graphene Oxide. *J. Mater. Sci.* **2013**, *48* (15), 5287–5294. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7320-y>.
- (75) Kang, H.; Zuo, K.; Wang, Z.; Zhang, L.; Liu, L.; Guo, B. Using a Green Method to Develop Graphene Oxide/Elastomers Nanocomposites with Combination of High Barrier and Mechanical Performance. *Compos. Sci. Technol.* **2014**, *92*, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.12.004>.
- (76) Giannelis, E. P. Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Adv. Mater.* **1996**, *8* (1), 29–35.
- (77) Chrissopoulou, K.; Altintzi, I.; Andrianaki, I.; Shemesh, R.; Retsos, H.; Giannelis, E. P.; Anastasiadis, S. H. Understanding and Controlling the Structure of Polypropylene/Layered Silicate Nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2008**, *46* (24), 2683–2695. <https://doi.org/10.1002/polb.21594>.
- (78) Marian, B.; Silvia, B. M.; Dumitru, D.; Murarescu, M.; Gabriel, A. Thermal Properties of Polyester/Graphene Oxide and Polyester/Graphite Determined by Tma. *Proc. World Congr. New Technol.* **2015**, No. 306, 40–43.
- (79) Liu, P.; Gong, K.; Xiao, P.; Xiao, M. Preparation and Characterization of Poly(Vinyl

- Acetate)-Intercalated Graphite Oxide Nanocomposite. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10* (4), 933–935. <https://doi.org/10.1039/a908179h>.
- (80) Chrissopoulou, K.; Androulaki, K.; Labardi, M.; Anastasiadis, S. H. Static and Dynamic Behavior of Polymer/Graphite Oxide Nanocomposites before and after Thermal Reduction. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13* (7). <https://doi.org/10.3390/polym13071008>.
- (81) Liu, Y.; Zheng, J.; Zhang, X. Hyperbranched Polyamide Modified Graphene Oxide-Reinforced Polyurethane Nanocomposites with Enhanced Mechanical Properties. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 14484–14494. <https://doi.org/10.1039/d1ra00654a>.
- (82) Ibrahim, A.; Klopocinska, A.; Horvat, K.; Hamid, Z. A. Graphene-Based Nanocomposites: Synthesis, Mechanical Properties, and Characterizations. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13*, 2869.
- (83) Zhao, H.; Ding, J.; Yu, H. Variation of Mechanical and Thermal Properties in Sustainable Graphene Oxide/Epoxy Composites. *Sci. Rep.* **2018**, *8* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-34976-6>.
- (84) Zhang, X.; Zheng, J.; Ma, Z. Graphene-Polymer Composites for Enhancing the Mechanical Properties. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2019**, *538* (1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/538/1/012001>.
- (85) Abdullah, S. I.; Ansari, M. N. M. Mechanical Properties of Graphene Oxide (GO)/Epoxy Composites. *HBRC J.* **2015**, *11* (2), 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.hbrj.2014.06.001>.
- (86) Cano, M.; Khan, U.; Sainsbury, T.; O'Neill, A.; Wang, Z.; McGovern, I. T.; Maser, W. K.; Benito, A. M.; Coleman, J. N. Improving the Mechanical Properties of Graphene Oxide Based Materials by Covalent Attachment of Polymer Chains. *Carbon N. Y.* **2013**, *52*, 363–371. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.046>.
- (87) Ammar, A.; Al-Enizi, A. M.; AlMaadeed, M. A. A.; Karim, A. Influence of Graphene Oxide on Mechanical, Morphological, Barrier, and Electrical Properties of Polymer Membranes. *Arab. J. Chem.* **2016**, *9* (2), 274–286. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.07.006>.
- (88) Gul, W.; Alrobei, H. Effect of Graphene Oxide Nanoparticles on the Physical and Mechanical Properties of Medium Density Fiberboard. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13* (11). <https://doi.org/10.3390/polym13111818>.
- (89) Mahendran, R.; Sridharan, D.; Santhakumar, K.; Gnanasekaran, G. Green Route Fabrication of Graphene Oxide Reinforced Polymer Composites with Enhanced Mechanical Properties. *J. Nanosci.* **2016**, *2016*, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2016/6410295>.
- (90) Graziano, A.; Jaffer, S.; Sain, M. Graphene Oxide Modification for Enhancing High-Density Polyethylene Properties: A Comparison between Solvent Reaction and Melt Mixing. *J. Polym. Eng.* **2019**, *39* (1), 85–93. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2018-0106>.
- (91) Zhou, T.; Liu, F.; Sukanuma, K.; Nagao, S. Use of Graphene Oxide in Achieving High Overall Thermal Properties of Polymer for Printed Electronics. *RSC Adv.* **2016**, *6* (25), 20621–20628. <https://doi.org/10.1039/c5ra24669e>.

- (92) Higginbotham, A. L.; Lomeda, J. R.; Morgan, A. B.; Tour, J. M. Graphite Oxide Flame-Retardant Polymer Nanocomposites. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1* (10), 2256–2261. <https://doi.org/10.1021/am900419m>.
- (93) Kausar, A.; Rafique, I.; Muhammad, B. Aerospace Application of Polymer Nanocomposite with Carbon Nanotube, Graphite, Graphene Oxide, and Nanoclay. *Polym. - Plast. Technol. Eng.* **2017**, *56* (13), 1438–1456. <https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1276594>.
- (94) Zhu, S.; Li, J.; Chen, Y.; Chen, Z.; Chen, C.; Li, Y.; Cui, Z.; Zhang, D. Grafting of Graphene Oxide with Stimuli-Responsive Polymers by Using ATRP for Drug Release. *J. Nanoparticle Res.* **2012**, *14* (9). <https://doi.org/10.1007/s11051-012-1132-x>.
- (95) Liu, Z.; Robinson, J. T.; Sun, X.; Dai, H. PEGylated Nanographene Oxide for Delivery of Water-Insoluble Cancer Drugs. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (33), 10876–10877. <https://doi.org/10.1021/ja803688x>.
- (96) Yang, X.; Zhang, X.; Liu, Z.; Ma, Y.; Huang, Y.; Chen, Y. High-Efficiency Loading and Controlled Release of Doxorubicin Hydrochloride on Graphene Oxide. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (45), 17554–17558. <https://doi.org/10.1021/jp806751k>.
- (97) Amin, A.; Samy, M. Preparation and Characterization of Some Hyperbranched Polyesteramides / Montmorillonite Nanocomposites. *Int. J. Polym. Sci.* **2013**, *2013*.
- (98) Amin, A.; Ahmed, E. H.; Sabaa, M. W.; Ayoub, M. M. H.; Battisha, I. K. P - Chloromethyl Styrene Polymers / Montmorillonite. *Polym. Bull.* **2015**, *73*, 147–162. <https://doi.org/10.1007/s00289-015-1477-2>.
- (99) Selim, M.; El-safty, S. A. RSC Advances Mechanical and Anticorrosive Applications †. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 21796–21808. <https://doi.org/10.1039/C7RA01343D>.
- (100) Hu, L.; Li, Y.; Zhang, X.; Wang, Y.; Cui, L.; Wei, Q.; Ma, H. Fabrication of Magnetic Water- Soluble Hyperbranched Polyol Functionalized Graphene Oxide for High-Efficiency Water Remediation. *Nat. Publ. Gr.* **2016**, No. April, 1–13. <https://doi.org/10.1038/srep28924>.
- (101) Luan, Y. G.; Zhang, X. A.; Jiang, S. L.; Chen, J. H.; Lyu, Y. F. Self-Healing Supramolecular Polymer Composites by Hydrogen Bonding Interactions between Hyperbranched Polymer and Graphene Oxide. *Chinese J. Polym. Sci. (English Ed.)* **2018**, *36* (5), 584–591. <https://doi.org/10.1007/s10118-018-2025-y>.
- (102) Farmanbordar-Ghadikolaei, N.; Kowsari, E.; Afshar Taromi, F.; Vatanpour, V.; Abdollahi, H. High-Performance Functionalized Graphene Oxide Reinforced Hyperbranched Polymer Nanocomposites for Catalytic Hydrolysis of a Chiral Ester in Water. *React. Funct. Polym.* **2022**, *173* (December 2021), 105218. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105218>.
- (103) Chrissopoulou, K.; Fotiadou, S.; Androulaki, K.; Tanis, I.; Karatasos, K.; Prevosto, D.; Labardi, M.; Frick, B.; Anastasiadis, S. H. Dynamics of Dendritic Polymers in the Bulk and under Confinement. *AIP Conf. Proc.* **2014**, *1599*, 250–253. <https://doi.org/10.1063/1.4876825>.

- (104) Chrissopoulou, K.; Androulaki, K.; Prevosto, D.; Labardi, M.; Anastasiadis, S. H. Effect of Confinement and Molecular Architecture on Interfacial Dynamics. *AIP Conf. Proc.* **2016**, *1736*. <https://doi.org/10.1063/1.4949624>.
- (105) Elmahdy, M. M.; Chrissopoulou, K.; Afratis, A.; Floudas, G.; Anastasiadis, S. H. Effect of Confinement on Polymer Segmental Motion and Ion Mobility in PEO/Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules* **2006**, *39* (16), 5170–5173. <https://doi.org/10.1021/ma0608368>.
- (106) Fotiadou, S.; Karageorgaki, C.; Chrissopoulou, K.; Karatasos, K.; Tanis, I.; Tragoudaras, D.; Frick, B.; Anastasiadis, S. H. Structure and Dynamics of Hyperbranched Polymer/Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules* **2013**, *46* (7), 2842–2855. <https://doi.org/10.1021/ma302405q>.
- (107) Fotiadou, S.; Chrissopoulou, K.; Frick, B.; Anastasiadis, S. H. Structure and Dynamics of Polymer Chains in Hydrophilic Nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2010**, *48* (14), 1658–1667. <https://doi.org/10.1002/polb.21974>.
- (108) Androulaki, K.; Chrissopoulou, K.; Prevosto, D.; Labardi, M.; Anastasiadis, S. H. Structure and Dynamics of Biobased Polyester Nanocomposites. *Biomacromolecules* **2019**, *20* (1), 164–176. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b01231>.

Κεφάλαιο 2

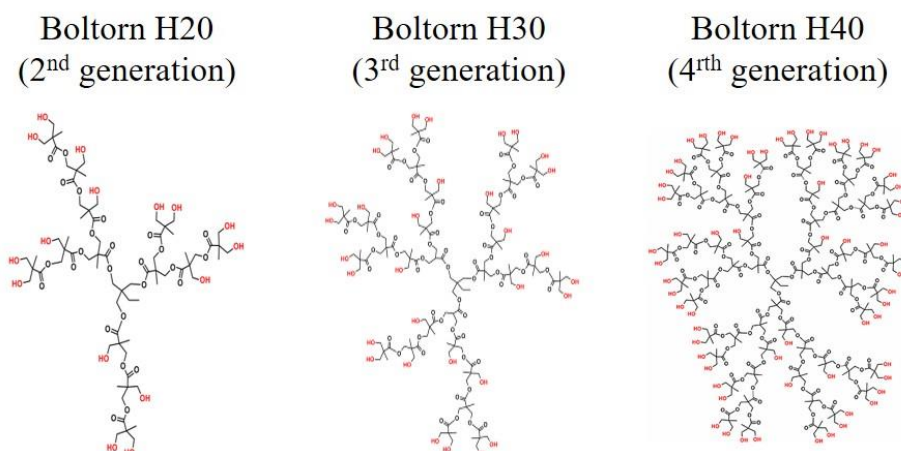
Πειραματικό Μέρος

Στην παρούσα εργασία συντέθηκαν οξείδια του γραφενίου (GO) με διαφορετικούς βαθμούς οξειδωσης και χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή νανοσύνθετων υλικών υπερδιακλαδισμένου πολυμερούς/GO. Στην συνέχεια, γίνεται περιγραφή των υλικών και της διαδικασίας που χρησιμοποιήθηκε για την σύνθεση των GO καθώς και της μεθόδου παρασκευής των νανοσύνθετων υβριδίων. Τέλος, υπάρχει συνοπτική περιγραφή των συνθηκών κάτω από τις οποίες έγιναν οι πειραματικές μετρήσεις.

2.1. Υλικά

2.1.1. Πολυμερή

Τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα Boltorn™ H20, H30 και H40 από την Polymer Factory, Sweden AB τα οποία είναι σε μορφή λευκής σκόνης.



Εικόνα 2.1. Δομή των υλικών Boltorn

Η δομή τους παρατίθεται στην εικόνα 2.1 και ορισμένα από τα χαρακτηριστικά τους δίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2.1).^{1,2}

Πίνακας 2.1. Γενικά χαρακτηριστικά των υλικών Boltorn

| Ονομασία πολυμερούς | Γενεά | Αριθμός Υδροξυλίων OH | MW(g/mol) | Πυκνότητα (g/cm ³) |
|---------------------|----------------|-----------------------|------------|--------------------------------|
| H20 | 2 ^η | 16 | 1750 | 1.38 |
| H30 | 3 ^η | 32 | 3608 | 1.39 |
| H40 | 4 ^η | 64 | 7323 | 1.40 |

2.1.2. Γραφίτης

Είναι μια κρυσταλλική πολυστρωματική μορφή άνθρακα στην οποία τα άτομα του είναι διευθετημένα σε εξαγωνική δομή. Συναντάται στη φύση ως ορυκτό και αποτελεί την πιο σταθερή μορφή του άνθρακα υπό φυσιολογικές συνθήκες. Όταν βρεθεί σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης, τα άτομά του διευθετούνται με τέτοιο τρόπο ώστε μετατρέπεται σε διαμάντι. Ο γραφίτης που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση των δειγμάτων GO είναι συνθετικός γραφίτης με μέγεθος σωματιδίων < 20 μm και προέρχεται από την εταιρία Sigma-Aldrich.

2.1.3. Χημικά

Τα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία για την σύνθεση των GO είναι:

- **Διαλύτης:** Θεικό οξύ συγκέντρωσης 98% (w/w)
- **Οξειδωτικό μέσο:** Υπερμαγγανικό κάλιο (KMnO₄)
- **Μέσο πρωτονίωσης γραφίτη:** Νιτρικό Νάτριο (NaNO₃)
- **Διαλύτες καθαρισμού:** Υπεροξείδιο του Υδρογόνου συγκέντρωσης 30% (w/w) (H₂O₂), Υπερκάθαρο νερό

2.2. Παρασκευή GO

Το οξείδιο του γραφενίου παρασκευάστηκε χρησιμοποιώντας μια τροποποιημένη μέθοδος Hummers.³

Σε μια τυπική μέθοδο, 1g γραφίτη προστίθεται σε 46ml πυκνού θειικού οξέος 98% (w/w) (H₂SO₄) και η αντίδραση αφήνεται υπό ανάδευση για 20 λεπτά. Στη συνέχεια προστίθεται 1g νιτρικού νατρίου (NaNO₃), το οποίο μετατρέπεται σε νιτρικό οξύ που με τη σειρά του διίσταται και παρέχει τα απαραίτητα πρωτόνια ώστε το πλέγμα του γραφίτη να γίνει ηλεκτρονιόφιλο και να προσβληθεί στη συνέχεια από τις ομάδες οξυγόνου. Η ανάδευση συνεχίζεται για άλλη 1 ώρα. Προκειμένου να επιτευχθεί η οξείδωση του γραφίτη, προστίθενται ως οξειδωτικό μέσο 6g υπερμαγγανικού καλίου (KMnO₄), το οποίο δημιουργεί τις ομάδες οξυγόνου που θα προσβάλλουν το πρωτονιωμένο πλέγμα του γραφίτη και η αντίδραση αφήνεται υπό ανάδευση για 24 ώρες. Στην περίπτωση μας η ποσότητα του KMnO₄, όπως και ο χρόνος ανάδευσης είναι παράμετροι που μεταβάλλονται για να ελεγχθεί η επίδρασή τους στον βαθμό οξείδωσης. Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως η αντίδραση μέχρι αυτό το στάδιο βρίσκεται συνεχώς σε παγόλουτρο, διότι η προσθήκη τόσο του NaNO₃ όσο και του KMnO₄ είναι ισχυρά εξώθερμες αντιδράσεις και υπάρχει ο κίνδυνος έκρηξης αν δεν

γίνεται έλεγχος της θερμοκρασίας. Μετά το πέρας των 24 ωρών, η αντίδραση αφαιρείται από το παγόλουτρο και θερμαίνεται στους 35°C για 100 λεπτά. Στη συνέχεια ρίχνουμε 80ml υπερκάθαρου νερού, για την διαλυτοποίηση των μαγκανικών αλάτων και η θέρμανση συνεχίζεται στους 90°C για ακόμα 40 λεπτά. Τέλος, στην αντίδραση βάζουμε 200ml θερμού νερού και 20ml υπεροξειδίου του υδρογόνου 30% (w/w) (H₂O₂) για την εξουδετέρωση της περίσσειας του KMnO₄. Το καφέ ίζημα που δημιουργείται ξεπλένεται πολλές φορές με υπερκάθαρο νερό μέχρι το pH του να φτάσει 7 και κατόπιν τοποθετείται στο φούρνο κενού στους 60 βαθμούς για 48 ώρες.

Για τη μελέτη της επίδρασης του χρόνου στον τελικό βαθμό οξείδωσης, συντέθηκαν δείγματα GO για τα οποία χρησιμοποιήθηκαν 2g, 4g και 6g οξειδωτικού μέσου και ο χρόνος οξείδωσης μεταβλήθηκε από 15 λεπτά έως 24 ώρες, όπως αναφέρεται στον Πίνακα 2.2.

Κατόπιν, έγινε μελέτη της επίδρασης της μάζας του οξειδωτικού και του χρόνου της αντίδρασης στον τελικό βαθμό οξείδωσης.

Πίνακας 2.2. Δείγματα GO που παρασκευάστηκαν με τους αντίστοιχους χρόνους οξείδωσης και μάζες οξειδωτικού μέσου που χρησιμοποιήθηκαν.

| Όνομα δείγματος | Μάζα KMnO ₄ | Χρόνος οξείδωσης |
|-----------------|------------------------|------------------|
| GO 0.5 | 0.5g | 1H |
| GO 15min 1g | 1g | 15min |
| GO 1 | | 1H |
| GO 1.5 | 1.5g | 1H |
| GO 15min 2g | 2g | 15min |
| GO 30min 2g | | 30min |
| GO 2 | | 1H |
| GO 2H 2g | | 2H |
| GO 3H 2g | | 3H |
| GO 4 | 4g | 1H |
| GO 2H 4g | | 2H |
| GO 3H 4g | | 3H |
| GO 6 | 6g | 1H |
| GO 2H 6g | | 2H |
| GO 3H 6g | | 3H |
| GO 12H 6g | | 12H |
| GO 24H 6g | | 24H |

2.3. Παρασκευή νανοσύνθετων

Μετά την σύνθεσή τους, τα GO χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή νανοσύνθετων υλικών σε διαφορετικές αναλογίες GO-πολυμερούς. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η παρεμβολή μέσω διαλύματος πολυμερούς (polymer solution intercalation). Κατά την μέθοδο αυτή αρχικά μεταφέρονται οι απαιτούμενες ποσότητες GO σε γυάλινα φιαλίδια και διασπείρονται με τη βοήθεια ακίδας υπερήχων σε νερό για 10 λεπτά. Στη συνέχεια, προστίθεται η απαιτούμενη ποσότητα πολυμερούς και αναμειγνύονται καλά για περίπου 24 ώρες. Κατόπιν, τα δείγματα αφήνονται να ξηρανθούν σε θερμοκρασία δωματίου και έπειτα τοποθετούνται σε φούρνο κενού στους 80°C για 4 μέρες. Στον Πίνακα 2.3 παρατίθενται όλα τα νανοσύνθετα υλικά.

Πίνακας 2.3. Συστάσεις νανοσύνθετων υλικών και τα αντίστοιχα πολυμερή και GO που χρησιμοποιήθηκαν κατά την παρασκευή τους

| Πολυμερές | GO | Συστάσεις | Όνομα δείγματος |
|-----------|-----|------------------------------|-----------------|
| H40 | 0,5 | 30%H40-70%GO 70%H40-30%GO | GO 0.5 |
| | 1 | | GO 1 |
| | 1,5 | | GO 1.5 |
| | 2 | | GO 2 |
| | 4 | | GO 4 |
| | 6 | | GO 6 |
| H30 | 0,5 | 20%H30-80%GO | GO 0.5 |
| | 1 | 30%H30-70%GO | GO 1 |
| | 1,5 | 50%H30-50%GO | GO 1.5 |
| | 2 | 70%H30-30%GO | GO 2 |
| | 4 | 80%H30-20%GO | GO 4 |
| | 6 | 90%H30-10%GO | GO 6 |
| H20 | 0,5 | 30%H20-70%GO 70%H20-30%GO | GO 0.5 |
| | 1 | | GO 1 |
| | 1,5 | | GO 1.5 |
| | 2 | | GO 2 |
| | 4 | | GO 4 |
| | 6 | | GO 6 |

2.4. Πειραματικές τεχνικές

Μετά την σύνθεσή τους, τα πολυμερή, τα GO καθώς και όλα τα νανοσύνθετα χαρακτηρίστηκαν ως προς τη δομή, τις θερμικές τους ιδιότητες, προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση που έχουν σε αυτά οι διαφορετικές αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται ανάμεσα στο GO και το πολυμερές. Οι βασικές αρχές όλων των πειραματικών τεχνικών υπάρχουν αναλυτικά στο Παράρτημα που βρίσκεται στο τέλος της παρούσας εργασίας ενώ στην συνέχεια αναφέρονται οι πειραματικές διατάξεις καθώς και οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν.

XRD

Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ενός περιθλασίμετρου Bruker D8 Advance, σε ένα εύρος γωνιών $(1,5-50)^\circ$, με βήμα $0,01^\circ/\text{δευτερόλεπτο}$. Οι συνθήκες της λυχνίας παραγωγής των ακτίνων X ήταν 40mA και 40KV ενώ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας ήταν $\lambda=0.154 \text{ nm}$. Όλα τα δείγματα βρίσκονταν σε μορφή πούδρας και χρησιμοποιήθηκε ένας δειγματοφορέας πυριτίου.

DSC

Όλες οι μετρήσεις DSC που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία για τη μελέτη των υλικών που παρασκευάστηκαν, πραγματοποιήθηκαν στο Θερμιδόμετρο TA Instruments Discovery DSC250, υπό ροή αζώτου για τη δημιουργία αδρανών συνθηκών, και η ψύξη έγινε με χρήση ψυγείου Refrigerated Cooling System 120 της ίδιας εταιρείας. Όλα τα νανοσύνθετα υλικά μετρήθηκαν σε ένα εύρος μεταξύ -10°C και 350°C με ρυθμό θέρμανσης/ψύξης $10^\circ\text{C}/\text{min}$, ενώ τα GO σε ένα εύρος 30°C έως 300°C με τον ίδιο ρυθμό. Για κάθε μέτρηση πραγματοποιήθηκαν τρεις κύκλοι σάρωσης και τα διαγράμματα DSC που παρουσιάζονται για τον προσδιορισμό των θερμικών μεταβάσεων των πολυμερών αντιστοιχούν πάντα στο δεύτερο. Η πρώτη σάρωση έγινε με σκοπό την εξάλειψη της θερμικής προϊστορίας των δειγμάτων, καθώς και την απομάκρυνση της υγρασίας που τυχόν είχε απομείνει στο εσωτερικό των υλικών λόγω του ότι είναι υδρόφιλα. Η τρίτη σάρωση χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας αναγωγής του GO.

TGA

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, για τις μετρήσεις TGA χρησιμοποιήθηκε το όργανο SDT600 TGA/DTA της εταιρίας TA Instruments. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού, με ρυθμό θέρμανσης 10°C/min, σε θερμοκρασιακό εύρος 25°C (θερμοκρασία δωματίου) έως 700°C.

IR

Τα δείγματα GO χαρακτηρίστηκαν και με φασματοσκοπία υπεριώδους με χρήση του ATR-FTIR οπτικού φασματόμετρου Vertex 70v. Το εύρος της μέτρησης ήταν από 400 cm⁻¹ έως 4000 cm⁻¹ με βήμα 2 cm⁻¹.

Raman

Για τις μετρήσεις Raman χρησιμοποιήθηκε ένα φασματόμετρο Raman Horiba LabRAM HR Evolution. Το εύρος μέτρησης ήταν από 400 cm⁻¹ έως 3000 cm⁻¹ με βήμα 2 cm⁻¹. Για τις λήψεις των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε ένα laser μήκους κύματος 532 nm.

XPS

Όλες οι μετρήσεις επιφανειακής ανάλυσης των δειγμάτων GO πραγματοποιήθηκαν σε ένα θάλαμο UHV ($P \sim 5 \times 10^{-10}$ mbar) εξοπλισμένο με ένα ημισφαιρικό αναλυτή ηλεκτρονίων SPECS Phoibos 100-1D-DLD και μία πηγή ακτίνων X μη-μονοχρωματικής διπλής ανόδου Mg/Al. Τα φάσματα XP καταγράφηκαν με MgKα στα 1253.6 eV ενέργεια φωτονίων και με ενέργεια αναλυτή 10 eV δίνοντας ένα μέγιστο πλάτος στο μισό ύψος κορυφής (FWHM) στα 0.85 eV για την κορυφή Ag3d^{5/2}. Η περιοχή που αναλύθηκε είχε διάμετρο περίπου 3mm.

2.5. Βιβλιογραφικές αναφορές

- (1) Žagar, E.; Žigon, M. Aliphatic Hyperbranched Polyesters Based on 2,2-Bis(Methylol)Propionic Acid - Determination of Structure, Solution and Bulk Properties. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36* (1), 53–88.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.08.004>.
- (2) Chrissopoulou, K.; Fotiadou, S.; Androulaki, K.; Tanis, I.; Karatasos, K.; Prevosto, D.; Labardi, M.; Frick, B.; Anastasiadis, S. H. Dynamics of Dendritic Polymers in the Bulk and under Confinement. *AIP Conf. Proc.* **2014**, *1599*, 250–253.
<https://doi.org/10.1063/1.4876825>.
- (3) Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (35), 3906–3924. <https://doi.org/10.1002/adma.201001068>.

Κεφάλαιο 3

Αποτελέσματα και συζήτηση

3.1. Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία, όπως έχει ήδη αναφερθεί, αρχικά έγινε σύνθεση οξειδίων του γραφενίου με διαφορετικούς βαθμούς οξείδωσης χρησιμοποιώντας μια τροποποιημένη μέθοδο Hummers. Η διαφορά στον βαθμό οξείδωσης επιτεύχθηκε μέσω της αλλαγής του χρόνου οξείδωσης αλλά και της μάζας του οξειδωτικού μέσου. Στη συνέχεια, τα δείγματα, εκτός από τον προσδιορισμό του βαθμού οξείδωσης, χαρακτηρίστηκαν ως προς τη δομή και τις θερμικές τους ιδιότητες, ενώ συγκεκριμένα δείγματα GO από αυτά που παρασκευάστηκαν αναμίχθηκαν με υπερδιακλαδισμένα πολυμερή τριών διαφορετικών γενεών. Η σύσταση των νανοσύνθετων υλικών κυμαινόταν από 20 wt% έως 90 wt% πολυμερές σε ανόργανο και η προετοιμασία τους έγινε με την τεχνική της παρεμβολής από διάλυμα, όπου διαλύτης ήταν το νερό. Στη συνέχεια, μελετήθηκε η επίδραση της γενεάς των πολυμερών, της σύστασης σε GO και του βαθμού οξείδωσης των δειγμάτων GO, στη δομή και τις θερμικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών.

3.2. Χαρακτηρισμός αρχικών υλικών

Σε πρώτη φάση, πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός των αρχικών υλικών (GO και πολυμερή) κυρίως ως προς τη δομή και τις θερμικές τους ιδιότητες. Επιπλέον, όσον αφορά τα δείγματα GO, προσδιορίστηκε και ο βαθμός οξείδωσής τους.

3.2.1. Οξείδιο του γραφενίου

Για το χαρακτηρισμό των δειγμάτων GO που συντέθηκαν, αρχικά χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της Περίθλασης Ακτίνων X (XRD) προκειμένου να προσδιοριστεί η δομή των υλικών αυτών και οι διαστρωματικές αποστάσεις μεταξύ των φύλλων του ανόργανου. Επίσης χρησιμοποιήθηκε Φασματοσκοπία Υπέρυθρου (ATR-FTIR) για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών ομάδων που βρίσκονται πάνω στα φύλλα του GO, ενώ η Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων Ακτίνων X (XPS) έδωσε πληροφορίες για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ομάδων αυτών. Τέλος, έγιναν και μετρήσεις με Φασματοσκοπία Raman για τη περαιτέρω μελέτη της μορφολογίας των φύλλων (ατέλειες πλέγματος).

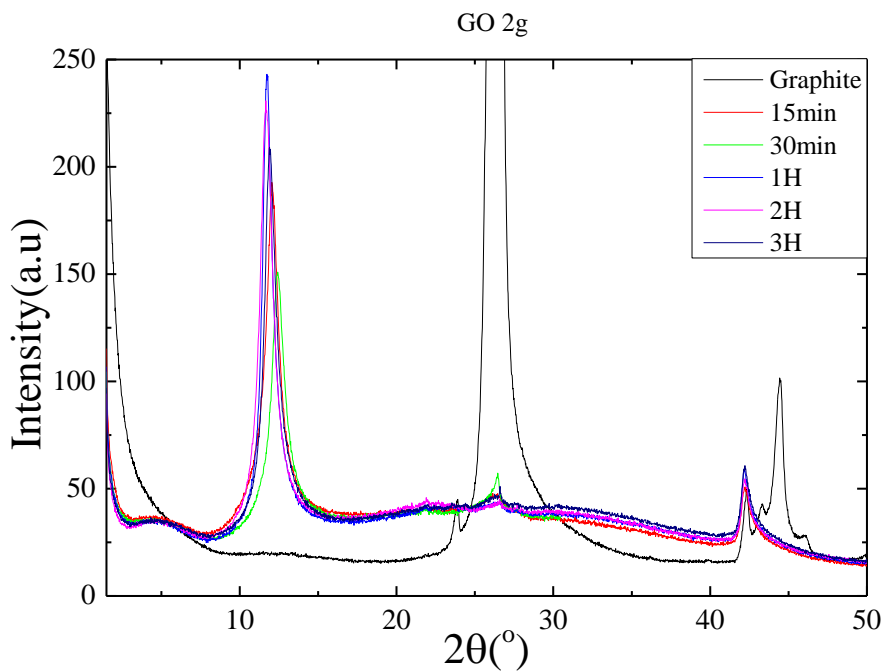
Όσον αφορά τις θερμικές ιδιότητες των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (DSC), τόσο για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας αναγωγής του GO όσο και της αντίστοιχης ενθαλπίας, και η Θερμοσταθμική Ανάλυση (TGA) για τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας των δειγμάτων.

Όλα τα δείγματα πριν από κάθε μέτρηση τοποθετήθηκαν σε φούρνο κενού στους 80°C για την αφαίρεση της προσροφημένης υγρασίας, λόγω της υδροφιλικότητας τους.

3.2.1.1. Επίδραση του χρόνου οξείδωσης

Αρχικά ερευνήθηκε η επίδραση που μπορεί να έχει ο χρόνος οξείδωσης του GO στον τελικό βαθμό οξείδωσής του. Για αυτόν τον λόγο παρασκευάστηκαν τρεις σειρές δειγμάτων όπου σε κάθε σειρά η μάζα του οξειδωτικού παρέμενε σταθερή (2, 4 και 6g) ενώ άλλαζε ο χρόνος οξείδωσης, από 15 λεπτά έως 24 ώρες.

Στο διάγραμμα 3.1 απεικονίζονται οι κορυφές περίθλασης των δειγμάτων GO που παρασκευάστηκαν για διαφορετικούς χρόνους οξείδωσης με την προσθήκη 2g οξειδωτικού, σε σύγκριση με αυτή του καθαρού γραφίτη. Όπως φαίνεται, ο γραφίτης εμφανίζει μια κορυφή σε γωνία $2\theta=26.5^\circ$, η οποία, από το νόμο του Bragg αντιστοιχεί σε 3.3Å, η οποία είναι η διαστρωματική απόσταση μεταξύ των φύλλων του γραφίτη¹.



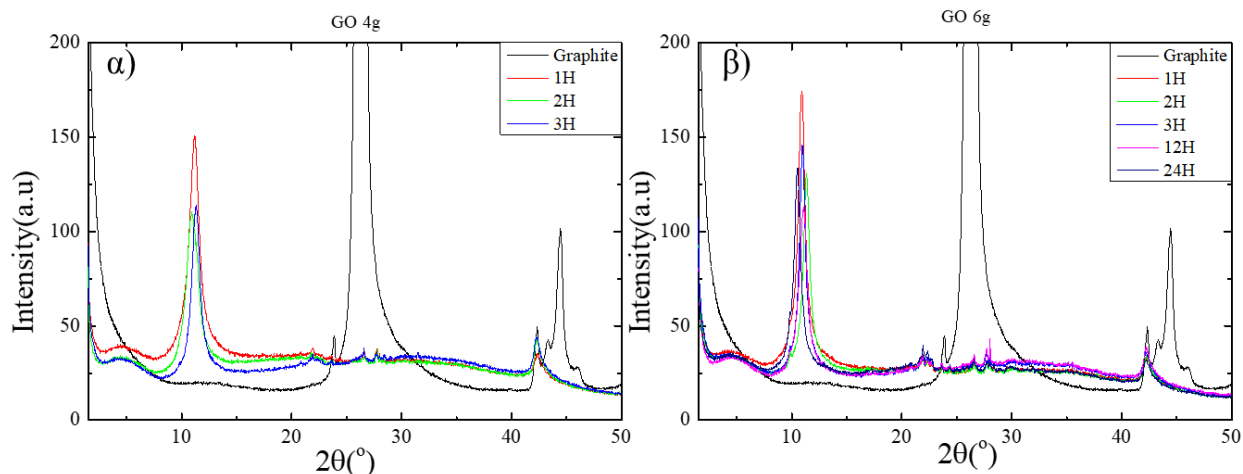
Διάγραμμα 3.1. Μετρήσεις XRD για δείγματα GO που παρασκευάστηκαν με 2g οξειδωτικού μέσου για διάφορους χρόνους οξείδωσης. Η μέτρηση του καθαρού γραφίτη περιλαμβάνεται επίσης για σύγκριση.

Για χρόνους οξείδωσης από 15 λεπτά έως 3 ώρες παρατηρούμε ότι όλα τα δείγματα εμφανίζουν πολύ παρόμοιο διάγραμμα περίθλασης, όπου η κορυφή του γραφίτη έχει σχεδόν πλήρως εξαφανιστεί και μια νέα κορυφή εμφανίζεται σε $\sim 12^\circ$ (αναλυτικά η γωνία περίθλασης και η αντίστοιχη διαστρωματική απόσταση φαίνεται στον πίνακα 3.1 για όλα τα υλικά του διαγράμματος 3.1). Η κορυφή αυτή μεταφράζεται σε διαστρωματική απόσταση $d_{001} \sim 7.4 \text{ \AA}$ και αναφέρεται σε απόσταση φύλλων οξειδίου του γραφίτη, που σημαίνει ότι έχει γίνει επιτυχής οξείδωση. Η αύξηση στην απόσταση οφείλεται στην παρουσία ομάδων οξυγόνου και μάλιστα, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η συγκεκριμένη διαστρωματική απόσταση αναφέρεται σε φύλλα όπου δεν υπάρχει παραμένουσα υγρασία της τάξης του 10%, πράγμα λογικό εφόσον τα δείγματα μπήκαν για ξήρανση πριν μετρηθούν. Στην περίπτωση όπου είχαμε παρουσία υγρασίας, η απόσταση των φύλλων θα ήταν στα $(11 - 12) \text{ \AA}$ ^{1,2}, με την περαιτέρω αύξηση να οφείλεται σε προσροφημένα μόρια νερού, αφού μετά την οξείδωση το GO γίνεται υδρόφιλο.

Πίνακας 3.1. Γωνίες περίθλασης και διαστρωματικές αποστάσεις δειγμάτων GO με 2g οξειδωτικού και για διάφορους χρόνους οξείδωσης

| Μάζα οξειδωτικού | Χρόνος οξείδωσης | Γωνία Περίθλασης (2θ) | Διαστρωματική απόσταση (d) |
|------------------|------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| 2g | 15 λεπτά | $(12.1 \pm 0.1)^\circ$ | $(7.3 \pm 0.1) \text{ \AA}$ |
| 2g | 30 λεπτά | $(12.4 \pm 0.1)^\circ$ | $(7.1 \pm 0.1) \text{ \AA}$ |
| 2g | 1 ώρα | $(11.8 \pm 0.1)^\circ$ | $(7.5 \pm 0.1) \text{ \AA}$ |
| 2g | 2 ώρες | $(11.8 \pm 0.1)^\circ$ | $(7.5 \pm 0.1) \text{ \AA}$ |
| 2g | 3 ώρες | $(11.9 \pm 0.1)^\circ$ | $(7.4 \pm 0.1) \text{ \AA}$ |

Ίδια μελέτη αναφορικά με την επίδραση του χρόνου οξείδωσης έγινε και σε σειρές δειγμάτων που περιείχαν μάζα οξειδωτικού 4g και 6g, αντίστοιχα (Διάγραμμα 3.2). Σε αυτές τις περιπτώσεις παρατηρείται ότι η κορυφή του γραφίτη έχει πλέον εξαφανιστεί πλήρως και για τα δύο συστήματα. Επιπλέον, η κορυφή του GO εμφανίζεται σε γωνία $2\theta = 11.1^\circ$ (διάγραμμα 3.2α) η οποία αντιστοιχεί σε διαστρωματική απόσταση 7.9 \AA για τα 4g και $2\theta = 11^\circ$ που αντιστοιχεί σε διαστρωματική απόσταση 8.1 \AA για τα 6g (διάγραμμα 2β).



Διάγραμμα 3.2. Μετρήσεις XRD για δείγματα GO με α) 4g και β) 6g οξειδωτικού, αντίστοιχα και για διάφορους χρόνους οξείδωσης. Η μέτρηση του καθαρού γραφίτη περιλαμβάνεται επίσης για σύγκριση

Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 3.2 και τον πίνακα 3.2, και σε αυτές τις περιπτώσεις, ανεξαρτήτως του χρόνου οξείδωσης οι γωνίες και οι διαστρωματικές αποστάσεις για συγκεκριμένη μάζα οξειδωτικού είναι ίδιες.

Πίνακας 3.2. Γωνίες περίθλασης και διαστρωματικές αποστάσεις δειγμάτων GO με 4g και 6g οξειδωτικού αντίστοιχα, και για διάφορους χρόνους οξείδωσης

| Μάζα οξειδωτικού | Χρόνος οξείδωσης | Γωνία Περίθλασης (2θ) | Διαστρωματική απόσταση (d) |
|------------------|------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| 4g | 1 ώρα | $(11.2 \pm 0.2)^\circ$ | $(7.9 \pm 0.1) \text{ \AA}$ |
| 4g | 2 ώρες | $(10.9 \pm 0.3)^\circ$ | $(8.1 \pm 0.2) \text{ \AA}$ |
| 4g | 3 ώρες | $(11.3 \pm 0.2)^\circ$ | $(7.8 \pm 0.1) \text{ \AA}$ |
| 6g | 1 ώρα | $(10.9 \pm 0.1)^\circ$ | $(8.1 \pm 0.1) \text{ \AA}$ |
| 6g | 2 ώρες | $(11.3 \pm 0.1)^\circ$ | $(7.8 \pm 0.1) \text{ \AA}$ |
| 6g | 3 ώρες | $(10.9 \pm 0.1)^\circ$ | $(8.1 \pm 0.1) \text{ \AA}$ |
| 6g | 12 ώρες | $(11.1 \pm 0.2)^\circ$ | $(8 \pm 0.1) \text{ \AA}$ |
| 6g | 24 ώρες | $(10.5 \pm 0.1)^\circ$ | $(8.4 \pm 0.1) \text{ \AA}$ |

Φαίνεται λοιπόν ότι ο χρόνος οξείδωσης δεν έχει επίδραση στην τελική δομή του GO, αφού οι διαστρωματικές αποστάσεις παραμένουν σταθερές για τα δείγματα με την ίδια μάζα οξειδωτικού. Επίσης, το γεγονός ότι η σειρά δειγμάτων με τα 2g οξειδωτικού εμφανίζει ελαφρώς μικρότερη απόσταση μεταξύ των φύλλων ενώ ταυτόχρονα στα διαγράμματα συνεχίζει να εμφανίζεται η

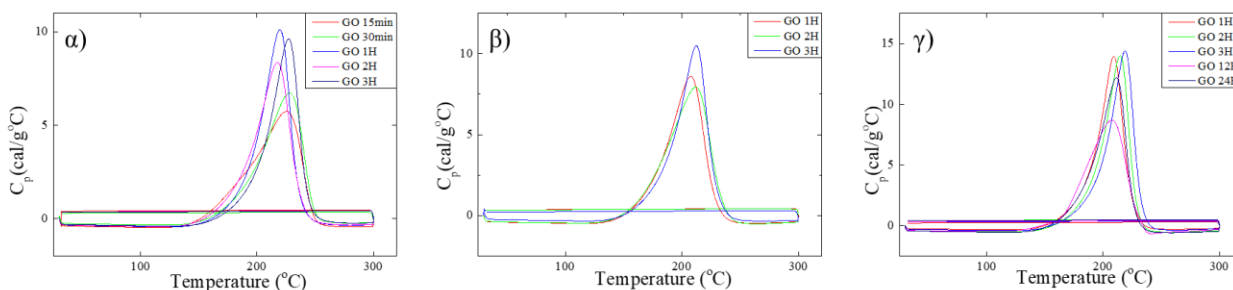
κορυφή του γραφίτη, μαρτυρά ότι δεν έχουμε πλήρη οξείδωση για αυτήν την σειρά. Σε κάθε περίπτωση, δεν φαίνεται ο χρόνος οξείδωσης να έχει κάποια ουσιαστική επίδραση στον τελικό βαθμό οξείδωσης.

Με τη χρήση του νόμου του Scherrer (εξίσωση 1) μπορεί να υπολογιστεί και ο αριθμός των στρωμάτων ανά σωματίδιο GO ³

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

όπου τ είναι το μέγεθος του κρυσταλλίτη, K ο παράγοντας σχήματος ο οποίος είναι ίσος με 0.9, λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας της πηγής ακτίνων X, β είναι το εύρος της κορυφής στο μέσο της έντασης και θ είναι η γωνία που εμφανίζεται η κορυφή περίθλασης. Για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με 2g οξειδωτικού μέσου τα φύλλα είναι 11 ± 1 , ενώ για αυτά με τα 4g είναι 10 ± 2 και με τα 6g είναι 13 ± 1 . Αντιθέτως, ο γραφίτης περιέχει ~ 70 φύλλα ανά κρυσταλλίτη. Οπότε φαίνεται πως όχι μόνο αυξάνεται η διαστρωματική απόσταση μεταξύ των φύλλων από το γραφίτη στο οξείδιο του γραφενίου, αλλά τα φύλλα απομακρύνονται τόσο ώστε ο αριθμός τους ανά κρυσταλλίτη να μειώνεται · συνεπώς μικραίνει και το μέγεθος του ίδιου του κρυσταλλίτη.

Για τη μελέτη της θερμοκρασίας αναγωγής (T_r) καθώς και της αντίστοιχης ενθαλπίας (ΔH) των δειγμάτων GO χρησιμοποιήθηκε η τεχνική DSC. Σε όλα τα δείγματα παρατηρείται μια έντονη εξώθερμη κορυφή (διάγραμμα 3.3) που αντιστοιχεί στην αναγωγή (απομάκρυνση ομάδων οξυγόνου) των δειγμάτων GO ⁴. Στον πίνακα 3.3 αναγράφονται οι θερμοκρασίες αναγωγής και η ενθαλπία για τα δείγματα κάθε σειράς..



Διάγραμμα 3.3. Θερμογράμματα DSC δειγμάτων GO με α) 2, β) 4 και γ) 6g οξειδωτικού αντίστοιχα, και για διάφορους χρόνους οξείδωσης

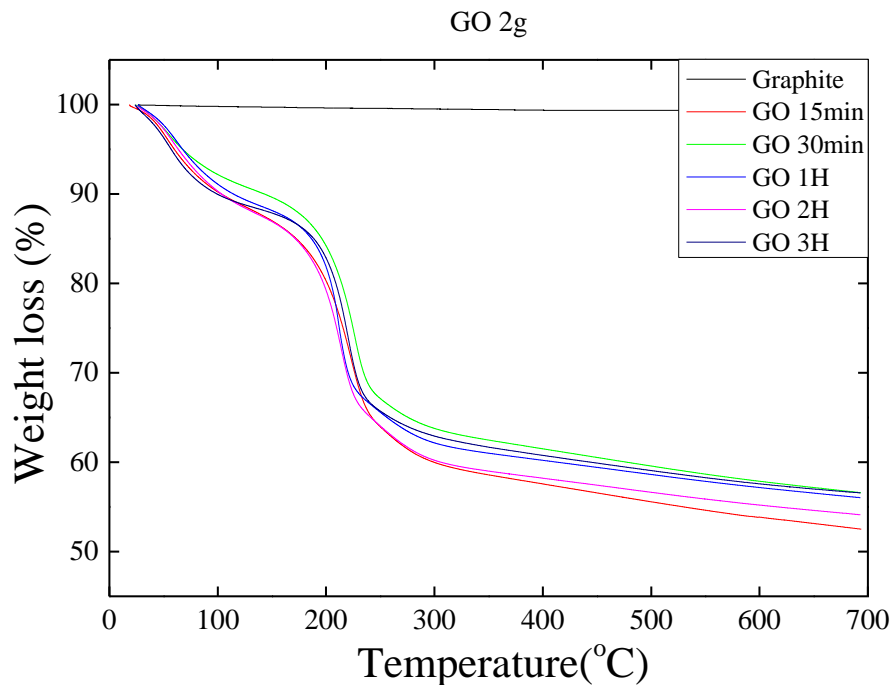
Πίνακας 3.3. Θερμοκρασίες και ενθαλπίες αναγωγής δειγμάτων GO με 2,4 και 6g οξειδωτικού αντίστοιχα, και για διάφορους χρόνους οξείδωσης.

| Μάζα οξειδωτικού | Χρόνος οξείδωσης | T _r (°C) | ΔH _r (cal/g) |
|------------------|------------------|---------------------|-------------------------|
| 2g | 15 λεπτά | 225±3 | 262±4 |
| 2g | 30 λεπτά | 226±2 | 245±3 |
| 2g | 1 ώρα | 219±2 | 278±2 |
| 2g | 2 ώρες | 217±2 | 276±3 |
| 2g | 3 ώρες | 226±2 | 265±2 |
| 4g | 1 ώρα | 207±3 | 303±2 |
| 4g | 2 ώρες | 212±2 | 311±3 |
| 4g | 3 ώρες | 212±2 | 312±2 |
| 6g | 1 ώρα | 209±2 | 339±2 |
| 6g | 2 ώρες | 214±3 | 347±2 |
| 6g | 3 ώρες | 218±2 | 349±3 |
| 6g | 12 ώρες | 208±3 | 311±2 |
| 6g | 24 ώρες | 211±2 | 339±2 |

Όπως φαίνεται για κάθε σειρά δειγμάτων η θερμοκρασία αναγωγής και η ενθαλπία παραμένει σχετικά σταθερή ανεξάρτητα του χρόνου οξείδωσης. Συγκεκριμένα, στα δείγματα με 2g οξειδωτικού η μέση θερμοκρασία αναγωγής είναι $T_r = 222 \pm 4$ °C και η αντίστοιχη ενθαλπία $\Delta H_r = 265 \pm 13$ cal/g, για τα 4g είναι $T_r = 210 \pm 3$ °C και $\Delta H_r = 309 \pm 4$ cal/g και για τα 6g $T_r = 212 \pm 4$ °C και $\Delta H_r = 337 \pm 15$ cal/g.

Από την μέση θερμοκρασία αναγωγής και την μέση ενθαλπία, για κάθε σειρά δειγμάτων, είναι προφανές ότι η αναγωγή και κατ' επέκταση ο βαθμός οξείδωσης δεν επηρεάζονται ιδιαίτερα από τον χρόνο οξείδωσης, αφού οι τιμές εμφανίζουν μικρό σφάλμα. Επίσης, το γεγονός ότι η σειρά δειγμάτων με 2g οξειδωτικού εμφανίζει μικρότερη ενθαλπία αναγωγής σε σχέση με τις σειρές των 4g και 6g, ενισχύει την υπόθεση της μη ολοκληρωμένης οξείδωσης που έγινε από τα διαγράμματα περίθλασης παραπάνω.

Στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της θερμοσταθμικής ανάλυσης για τον προσδιορισμό του ποσοστού οξείδωσης των δειγμάτων GO, μέσω του οργανικού ποσοστού που αποσυντίθεται, και κατ' επέκταση της θερμοκρασίας αναγωγής τους. Στο διάγραμμα 3.4 φαίνονται οι μετρήσεις θερμικής αποσύνθεσης για τα δείγματα με 2 γραμμάρια οξειδωτικού και για τον γραφίτη.



Διάγραμμα 3.4. Μετρήσεις TGA δειγμάτων GO με 2g οξειδωτικού και για διάφορους χρόνους οξείδωσης, σε σύγκριση με τον γραφίτη

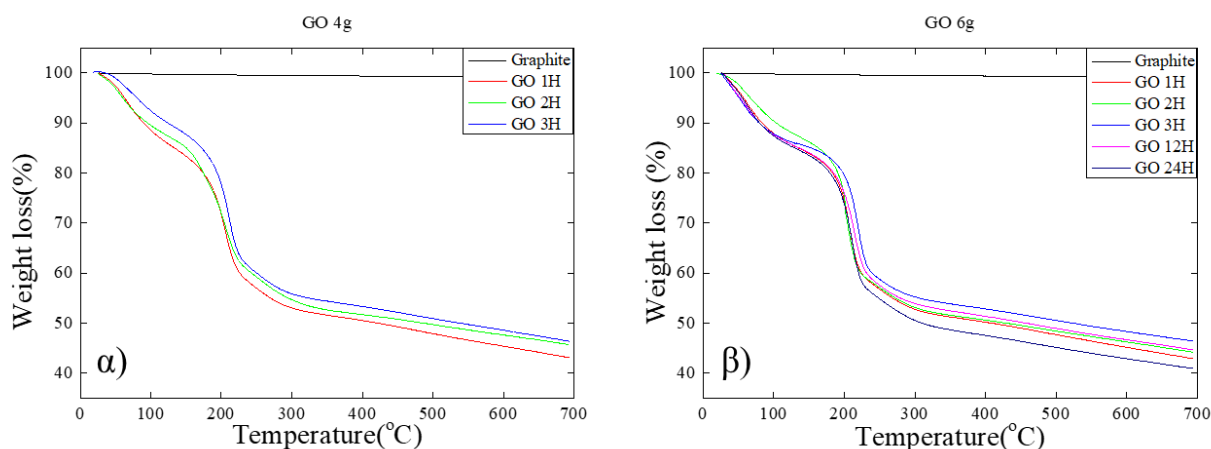
Όπως φαίνεται, ο γραφίτης δεν παρουσιάζει αλλαγές στο ποσοστό της μάζας του, αφού δεν περιέχει ομάδες οξυγόνου, αλλά ούτε και προσροφημένη υγρασία λόγω υδροφοβικότητας. Αντιθέτως, όλα τα δείγματα GO παρουσιάζουν το ίδιο μοτίβο θερμικής αποσύνθεσης το οποίο αποτελείται από 3 χαρακτηριστικά στάδια. Στο πρώτο στάδιο, για θερμοκρασίες έως ~100 °C, η απώλεια μάζας οφείλεται στο νερό που έχει παγιδευτεί μεταξύ των φύλλων του υλικού λόγω των δεσμών υδρογόνου. Για θερμοκρασίες μεταξύ των 150-220 °C, η απώλεια μάζας οφείλεται στην αποσύνθεση χαρακτηριστικών ομάδων του οξυγόνου, όπως είναι τα υδροξύλια (OH). Στην περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ 250-350 °C, η απώλεια μάζας οφείλεται στην απομάκρυνση των πιο σταθερών ομάδων οξυγόνου όπως είναι τα καρβοξύλια (COOH) και ενδεχομένως τα εποξείδια (C-O-C), εφόσον υπάρχουν. Τέλος, πάνω από τους 500 °C παρατηρείται μια μικρή μείωση στη μάζα των δειγμάτων που αντιστοιχεί στην πυρόλυση του ανθρακικού σκελετού^{5,6}. Το ποσοστό απώλειας μάζας των δειγμάτων φαίνεται στον πίνακα 3.4.

Πίνακας 3.4. Ποσοστό υγρασίας, οργανικού μέρους και θερμοκρασία αναγωγής δειγμάτων GO με 2g οξειδωτικού και για διάφορους χρόνους οξείδωσης

| Χρόνος οξείδωσης | Νερό(wt%) | Οργανικό μέρος (wt %) |
|------------------|-----------|-----------------------|
| 15 λεπτά | 9.8 | 42 |
| 30 λεπτά | 7.9 | 39 |
| 1 ώρα | 8.9 | 39 |
| 2 ώρες | 9.7 | 40 |
| 3 ώρες | 10 | 37 |

Παρατηρείται ότι για όλα τα δείγματα, η απώλεια μάζας παραμένει σχεδόν ίδια και συγκεκριμένα τόσο το ποσοστό υγρασίας που είναι προσροφημένο στα φύλλα του GO όσο και το ποσοστό του οργανικού μέρους, έχει παρόμοια τιμή για όλα τα δείγματα της σειράς με 2g οξειδωτικό (πίνακας 3.4). Αυτό σημαίνει ότι τα δείγματα εμφανίζουν παρόμοια ποσοστά οξείδωσης, ανεξάρτητα από τον χρόνο που αφέθηκαν για να οξειδωθούν. Σε αντίθετη περίπτωση (διαφορετικά ποσοστά οξείδωσης), θα αναμέναμε και το ποσοστό υγρασίας να αυξάνεται (μεγαλύτερη υδροφιλικότητα) αλλά και το ποσοστό του οργανικού μέρους να αυξάνεται επίσης, αφού με τον χρόνο θα αυξανόταν ο βαθμός οξείδωσης άρα και ο αριθμός των ομάδων οξυγόνου στα φύλλα.

Ανάλογες μετρήσεις και υπολογισμοί έγιναν και για τα δείγματα με 4g και 6g οξειδωτικού μέσου (διάγραμμα 3.5).



Διάγραμμα 3.5. Μετρήσεις TGA δειγμάτων GO με 4g και 6g οξειδωτικού αντίστοιχα και για διάφορους χρόνους οξείδωσης, σε σύγκριση με τον γραφίτη

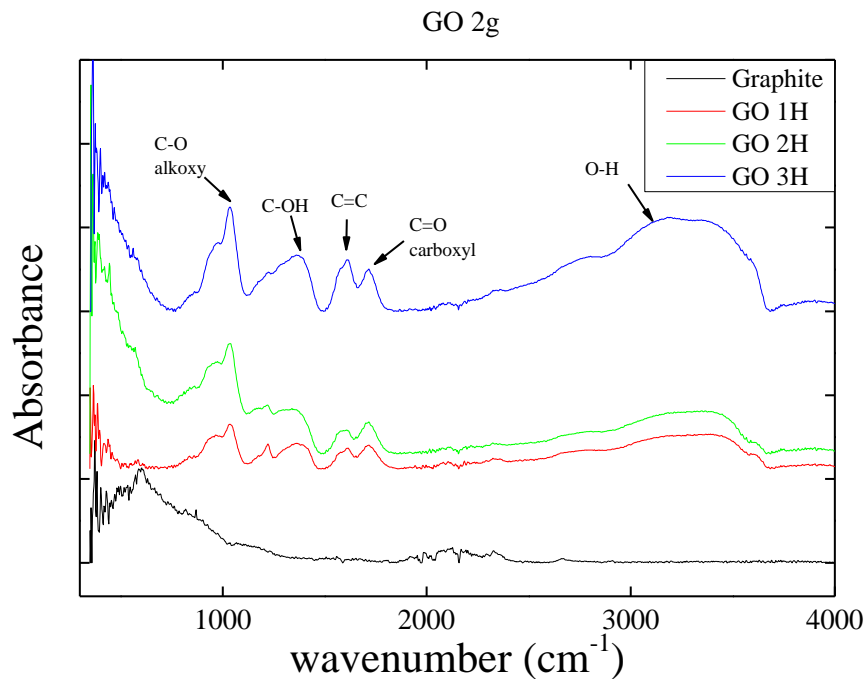
Και σε αυτήν την περίπτωση τα δείγματα κάθε σειράς ακολουθούν το ίδιο μοτίβο θερμικής αποσύνθεσης ενώ, για κάθε σειρά έχουμε παρόμοια απώλεια τόσο στο ποσοστό υγρασίας όσο και στο ποσοστό του οργανικού μέρους ανεξαρτήτως του χρόνου οξείδωσης (πίνακας 3.5).

Πίνακας 3.5. Ποσοστό υγρασίας, οργανικού μέρους και θερμοκρασία αναγωγής δειγμάτων GO με 4g και 6g οξειδωτικού και για διάφορους χρόνους οξείδωσης

| Μάζα οξειδωτικού | Χρόνος οξείδωσης | Νερό (wt%) | Συνολικό Οργανικό μέρος (wt %) |
|------------------|------------------|------------|--------------------------------|
| 4g | 1 ώρα | 11.5 | 51 |
| 4g | 2 ώρες | 10.5 | 49 |
| 4g | 3 ώρες | 7.6 | 50 |
| 6g | 1 ώρα | 12.1 | 51 |
| 6g | 2 ώρες | 9.6 | 51 |
| 6g | 3 ώρες | 12.2 | 47 |
| 6g | 12 ώρες | 12.4 | 49 |
| 6g | 24 ώρες | 12.6 | 53 |

Επιβεβαιώνεται λοιπόν ότι, ο χρόνος δεν έχει κάποια επίδραση στο βαθμό οξείδωσης των δειγμάτων GO, εφόσον δεν παρατηρείται αλλαγή στην απώλεια μάζας μεταξύ των δειγμάτων που έχουν παρασκευαστεί με σταθερή μάζα οξειδωτικού. Όμως, συγκρίνοντας τις τρεις σειρές μεταξύ τους, βλέπουμε ότι υπάρχει αύξηση στην απώλεια μάζας και στο ποσοστό υγρασίας με την αύξηση της μάζας του οξειδωτικού.

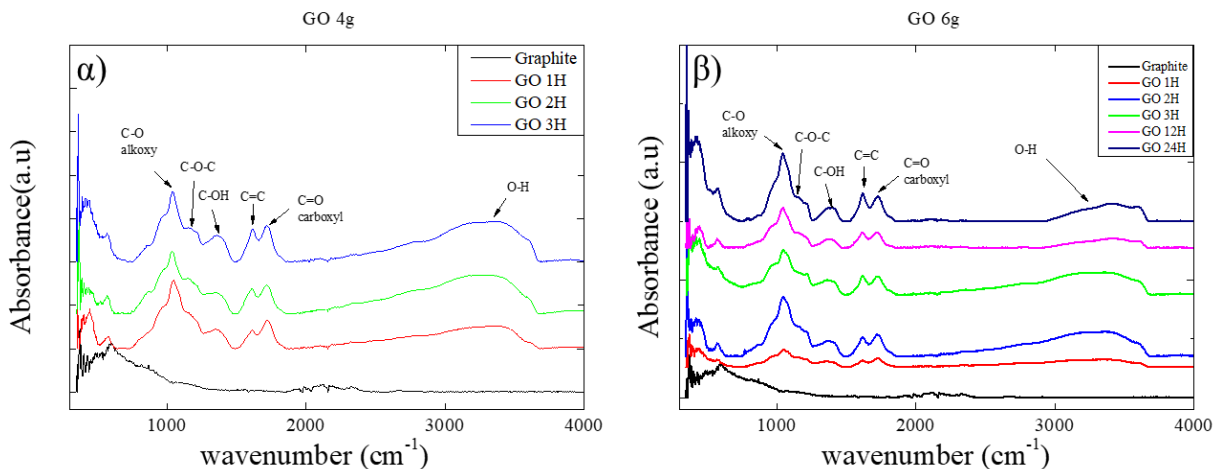
Κατόπιν, έγινε προσπάθεια για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου που βρίσκονται πάνω στα φύλλα του GO και για αυτό τον λόγο χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της υπέρυθρης φασματοσκοπίας. Στο διάγραμμα 3.6 παρουσιάζονται τα φάσματα IR για τα δείγματα GO με 2 γραμμάρια οξειδωτικού και για χρόνους οξείδωσης από 1 έως 3 ώρες.



Διάγραμμα 3.6. Φάσματα IR για GO με 2g οξειδωτικού και για διάφορους χρόνους οξείδωσης, σε σύγκριση με τον καθαρό γραφίτη.

Αρχικά παρατηρούμε ότι ο γραφίτης δεν παρουσιάζει καμία κορυφή που να υποδηλώνει αλλαγές στη διπολική ροπή των ατόμων C. Αντιθέτως, όλα τα δείγματα GO, ανεξαρτήτως του χρόνου οξείδωσης, παρουσιάζουν τις ίδιες κορυφές που αναφέρονται σε δονήσεις συγκεκριμένων δεσμών. Ειδικότερα, εμφανίζουν μία κορυφή στους 1045 cm^{-1} η οποία αποδίδεται στον δεσμό C-O, μία κορυφή στους 1384 cm^{-1} η οποία αποδίδεται στον δεσμό C-OH, ενώ οι κορυφές στους 1617 cm^{-1} και 1729 cm^{-1} αποδίδονται στους δεσμούς C=C και C=O, αντίστοιχα. Τέλος, η φαρδιά κορυφή στους 3418 cm^{-1} αναφέρεται στον δεσμό O-H και περιλαμβάνει όλα τα υδροξύλια που βρίσκονται πάνω στα φύλλα του GO αλλά και αυτά των μορίων νερού από την προσροφημένη υγρασία ⁷⁻¹⁰. Η παρουσία κορυφών για δονήσεις δεσμών του άνθρακα με το οξυγόνο, είναι απόδειξη της επιτυχούς οξείδωσης των δειγμάτων αυτής της σειράς. Μάλιστα φαίνεται ότι η οξείδωση έχει προχωρήσει σε τέτοιο βαθμό, ώστε εκτός από υδροξύλια έχουν σχηματιστεί και καρβοξύλια πάνω στα φύλλα του GO. Παράλληλα φαίνεται ότι δεν υπάρχει επίδραση από τον χρόνο στις χαρακτηριστικές ομάδες οξυγόνου που σχηματίζονται κατά την οξείδωση, αφού αυτές παραμένουν οι ίδιες για όλους τους χρόνους οξείδωσης.

Αναφορικά με τα συστήματα που συντέθηκαν με 4 και 6g γραμμάρια οξειδωτικού μέσου, κανείς μπορεί να παρατηρήσει ομοιότητες αλλά και διαφορές σε σχέση με αυτά που συζητήθηκαν παραπάνω.



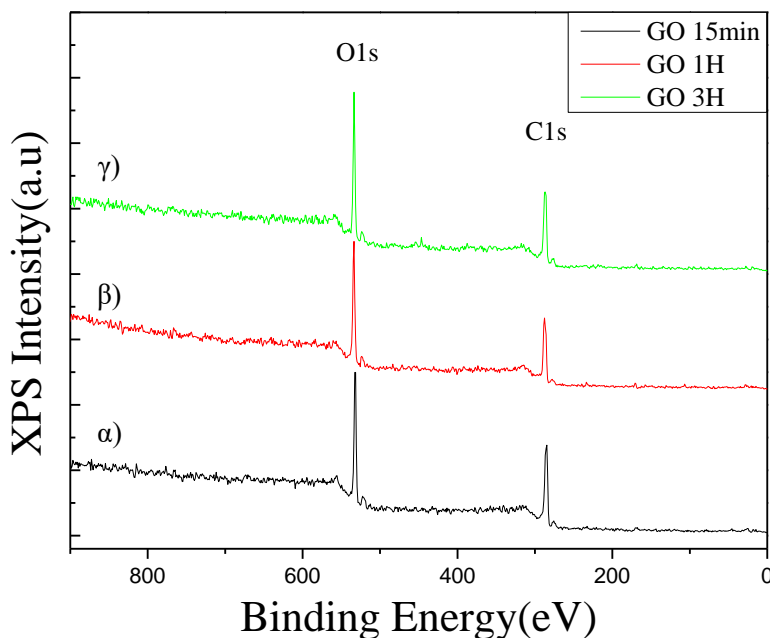
Διάγραμμα 3.7. Φάσματα IR για GO με α) 4g και β) 6g οξειδωτικού και για διάφορους χρόνους οξείδωσης, σε σύγκριση με τον καθαρό γραφίτη.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.7, όπου εμφανίζονται οι δονήσεις των δεσμών, τα δείγματα με 4g οξειδωτικού (7α) συνεχίζουν να εμφανίζουν όλες τις χαρακτηριστικές ομάδες που εμφανίζουν εκείνα με τα 2g (διάγραμμα 3.6) με τη διαφορά ότι αυτή τη φορά εμφανίζεται μια επιπλέον κορυφή στα 1164 cm^{-1} που αντιστοιχεί στη δόνηση C-O-C και αναφέρεται στα εποξειδία που δημιουργούνται σε περιπτώσεις που η οξείδωση έχει προχωρήσει σε μεγάλο βαθμό. Οι αλλαγές αυτές φαίνεται να υπάρχουν σε όλα τα δείγματα ανεξαρτήτως του χρόνου. Παρόμοια αποτελέσματα έχουμε και στην περίπτωση με τα δείγματα με 6g οξειδωτικού (7β) όπου και πάλι εμφανίζεται η κορυφή των εποξειδίων ενώ οι κορυφές των υδροξυλίων είναι ακόμη πιο μειωμένες σε σχέση με αυτές για τα δείγματα των 4g. Και σε αυτήν την περίπτωση, καμία μεταβολή δεν φαίνεται από τον χρόνο.

Επομένως, από τα φάσματα IR και την απουσία της κορυφής των εποξειδίων στους 1164 cm^{-1} , για τα δείγματα με 2g οξειδωτικού, αποδεικνύεται ότι δεν έχουμε πλήρη οξείδωση σε αυτήν την σειρά. Παράλληλα, η παρουσία της κορυφής αυτής για τις σειρές με 4g και 6g αντίστοιχα, δείχνει αν όχι πλήρη οξείδωση, τουλάχιστον μεγαλύτερο βαθμό οξείδωσης σε σχέση με τα 2g. Άρα, φαίνεται να επιβεβαιώνεται ότι η όποια επίδραση στον βαθμό οξείδωσης προέρχεται από την μάζα

οξειδωτικού, σε αντίθεση με τον χρόνο οξείδωσης που δεν δείχνει να έχει καμία σημαντική επίδραση.

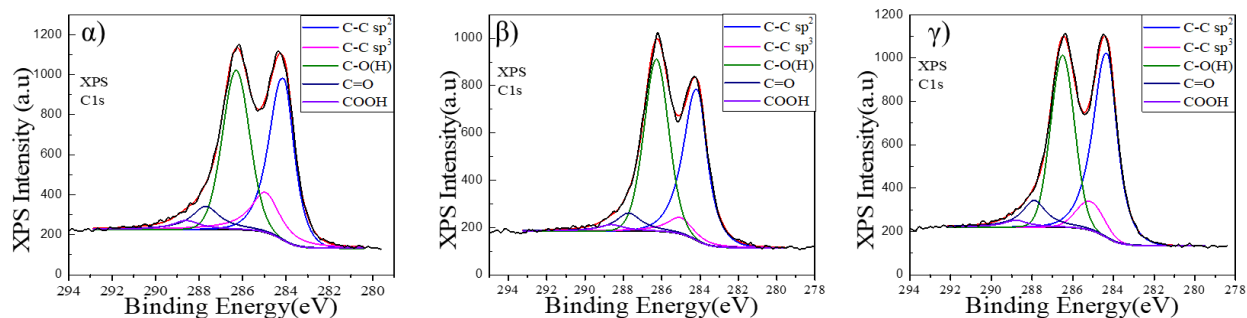
Τέλος, η μελέτη των παραπάνω δειγμάτων ολοκληρώθηκε με την τεχνική XPS για την σειρά με τα 2g οξειδωτικού, μέσω της οποίας μπορούν να προσδιοριστούν ποσοτικά οι χαρακτηριστικές ομάδες οξυγόνου στα φύλλα αλλά και ο λόγος της περιεκτικότητας άνθρακα (C) προς οξυγόνο (O). Στο διάγραμμα 3.8 φαίνονται τα φάσματα XPS τριών δειγμάτων GO, για τη σύνθεση των οποίων χρησιμοποιήθηκαν 2g οξειδωτικού μέσου και οι χρόνοι οξείδωσης ήταν 15 λεπτά, 1 και 3 ώρες, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 3.8. Φάσματα XPS για δείγματα GO με 2g οξειδωτικού και για α) 15λεπτά, β) 1 ώρα και γ) 3 ώρες οξείδωσης.

Όπως φαίνεται στον πίνακα 3.6, μετά την ανάλυση των κορυφών του άνθρακα και του οξυγόνου και την εύρεση των εμβαδών τους, μπορεί να προσδιοριστεί η % (κατ' αριθμό) περιεκτικότητα του υλικού σε αυτά τα δύο στοιχεία. Βλέπουμε λοιπόν ότι είτε η οξείδωση διαρκέσει μερικά λεπτά είτε μερικές ώρες, τα ποσοστά αυτά παραμένουν σταθερά. Συγκεκριμένα, το ποσοστό του άνθρακα είναι περίπου 70% και αυτό του οξυγόνου 30%. Εφόσον λοιπόν το ποσοστό του οξυγόνου δεν αυξάνει με τον χρόνο, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι ούτε ο βαθμός οξείδωσης αυξάνει.

Στην συνέχεια έγινε ανάλυση της κορυφής του άνθρακα για κάθε δείγμα, προκειμένου να προσδιοριστούν οι χαρακτηριστικές ομάδες οξυγόνου που υπάρχουν στα φύλλα αλλά και τα ποσοστά τους (Διάγραμμα 3.9).



Διάγραμμα 3.9. Ανάλυση κορυφών C (με κατάλληλο fitting) για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου, στα δείγματα GO με 2g οξειδωτικού και για α) 15λεπτά, β) 1 ώρα και γ) 3 ώρες οξείδωσης.

Όπως παρατηρούμε, σύμφωνα με την ανάλυση που έγινε, η κορυφή του άνθρακα αποτελείται από 5 επιμέρους κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στους δεσμούς C-C (sp^2 υβριδισμός), C-C (sp^3 υβριδισμός), C-OH, C=O και COOH και εμφανίζονται στα 284.2eV, 284.9eV, 286.2eV, 287.4eV και 288.7eV αντίστοιχα¹¹⁻¹³. Τα ποσοστά περιεκτικότητας των ομάδων αυτών, τα οποία προκύπτουν από τα εμβαδά των επιμέρους κορυφών, αναφέρονται στον πίνακα 3.6. Βλέπουμε λοιπόν ότι οι ομάδες οξυγόνου εμφανίζουν σχετικά παρόμοια ποσοστά και για τους τρεις χρόνους οξείδωσης, αν και υπάρχουν μικρές αποκλίσεις. Παρόλα αυτά οι αποκλίσεις αυτές δεν εμφανίζουν κάποια τάση αύξησης ή μείωσης παρά είναι τυχαίες. Παρόμοια είναι τα αποτελέσματα και για τους απλούς (sp^3) και διπλούς δεσμούς (sp^2) άνθρακα όπου σε αυτήν την περίπτωση οι αποκλίσεις είναι λίγο μεγαλύτερες.

Σε κάθε περίπτωση και η μελέτη XPS, επιβεβαιώνει το αποτέλεσμα της μη επίδρασης του βαθμού οξείδωσης από τον χρόνο, εφόσον ο λόγος περιεκτικότητας άνθρακα προς οξυγόνο, παραμένει σταθερός με την αύξηση του χρόνου οξείδωσης.

Πίνακας 3.6. Ποσοστά (%at) σε άνθρακα και οξυγόνο και ποσοστά (% at) για τις επιμέρους ομάδες οξυγόνου, για τα δείγματα GO με 2g οξειδωτικού.

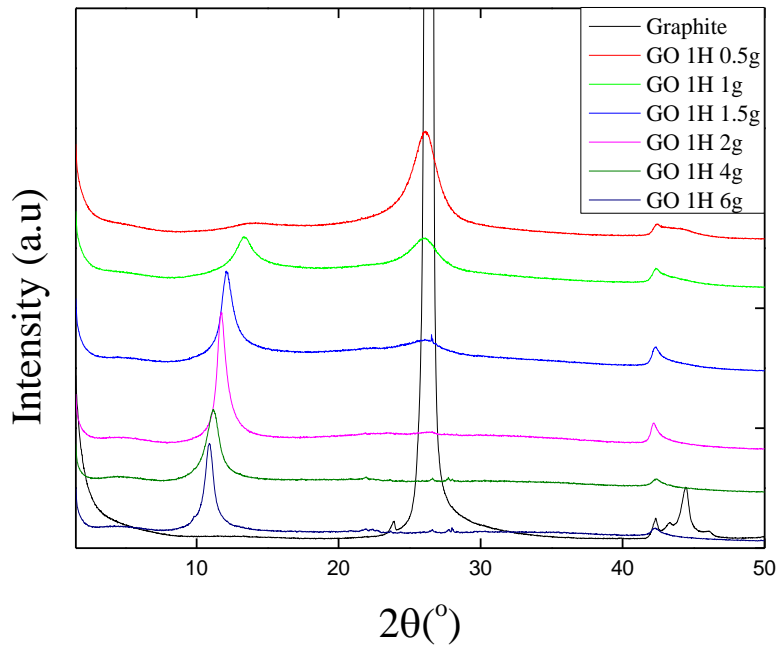
| Χρόνος οξείδωσης | C-C sp ² (%at) | C-C sp ³ (%at) | C-O(H) (%at) | C=O(%at) | COOH(%at) | C (%at). | O (%at) |
|------------------|---------------------------|---------------------------|--------------|----------|-----------|------------|------------|
| 15 λεπτά | 37.5 | 14.2 | 37.1 | 8.1 | 3.1 | 69.2±0.15 | 30.8±0.15 |
| 1 ώρα | 41.0 | 6.3 | 43.4 | 6.8 | 2.4 | 68.85±0.15 | 31.15±0.15 |
| 3 ώρες | 45.1 | 7.2 | 37.1 | 8.5 | 2.0 | 69.44±0.15 | 30.56±0.15 |

Επομένως, σύμφωνα με την μελέτη των τριών σειρών οξειδίου του γραφενίου που παρασκευάστηκαν με σταθερή ποσότητα οξειδωτικού μέσου αλλά με διαφορετικό χρόνο αντίδρασης, αποδεικνύεται ότι ο χρόνος που διαρκεί η αντίδραση της οξείδωσης δεν έχει καμία επίδραση στον τελικό βαθμό οξείδωσης, καθώς καμία αλλαγή δεν παρατηρήθηκε ούτε στην δομή, ούτε στις θερμικές ιδιότητες αλλά ούτε και στα ποσοστά περιεκτικότητας οξυγόνου στα φύλλα των GO. Αλλαγές όμως παρατηρούνται μεταξύ των διαφορετικών σειρών, γεγονός που υποδεικνύει επίδραση της μάζας του οξειδωτικού μέσου στον βαθμό οξείδωσης, κάτι που θα μελετηθεί αναλυτικότερα στην συνέχεια.

3.2.1.2. Επίδραση της μάζας του οξειδωτικού μέσου

Εφόσον παρατηρήθηκε ότι ο χρόνος δεν έχει καμία επίδραση στο βαθμό οξείδωσης, η μελέτη συνεχίστηκε με την επίδραση που μπορεί να έχει η μάζα του οξειδωτικού μέσου. Για το σκοπό αυτό, παρασκευάστηκαν 6 δείγματα με τη μάζα του οξειδωτικού να ποικίλει από 0.5 έως 6g και το χρόνο οξείδωσης να είναι 1 ώρα.

Αρχικά, για τη μελέτη της δομής των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε όπως και πριν, η περίθλαση ακτίνων X.



Διάγραμμα 3.10. Μετρήσεις XRD δειγμάτων GO για χρόνο οξείδωσης 1 ώρα και για διάφορες μάζες οξειδωτικού. Η μέτρηση ενός δείγματος γραφίτη περιλαμβάνεται για σύγκριση.

Στο διάγραμμα 3.10 αποτυπώνονται οι κορυφές περίθλασης των δειγμάτων GO μετά από μία ώρα οξείδωσης και του καθαρού γραφίτη ο οποίος, όπως προαναφέρθηκε, εμφανίζει μια κορυφή σε γωνία $2\theta=26.5^\circ$ που αντιστοιχεί σε διαστρωματική απόσταση 3.3\AA . Μετά την οξείδωση των δειγμάτων, η κορυφή του γραφίτη σταδιακά αρχίζει να μειώνεται σε ένταση ενώ αρχίζει να εμφανίζεται η κορυφή που αντιστοιχεί σε GO. Πιο συγκεκριμένα, αρχικά παρατηρείται πως το δείγμα με 0.5g εμφανίζει έντονα την κορυφή του γραφίτη και μια χαμηλής έντασης κορυφή στις 14.2° η οποία αντιστοιχεί σε $d_{001}=6.2\text{\AA}$ και αποδίδεται στην διαστρωματική απόσταση μεταξύ φύλλων του οξειδωμένου υλικού, τα οποία όπως αναφέρθηκε παραπάνω απομακρύνονται μεταξύ τους λόγω της παρουσίας των μορίων οξυγόνου. Η χαμηλή ένταση της κορυφής του GO σε σχέση με αυτήν του γραφίτη, υποδηλώνει χαμηλό βαθμό οξείδωσης του δείγματος. Η κορυφή του γραφίτη συνεχίζει να υπάρχει και στα δείγματα με 1, 1.5 και 2g οξειδωτικού μέσου (στην τελευταία περίπτωση οριακά), υποδηλώνοντας την ατελή οξείδωση των δειγμάτων αυτών. Είναι σημαντική όμως η παρατήρηση ότι όσο αυξάνουμε την μάζα του οξειδωτικού, η κορυφή του γραφίτη μειώνεται σε ένταση και αρχίζει να κυριαρχεί εκείνη του GO, υποδηλώνοντας ότι σταδιακά ο βαθμός οξείδωσης αυξάνεται. Από την άλλη, στα δείγματα με 4 και 6g οξειδωτικού

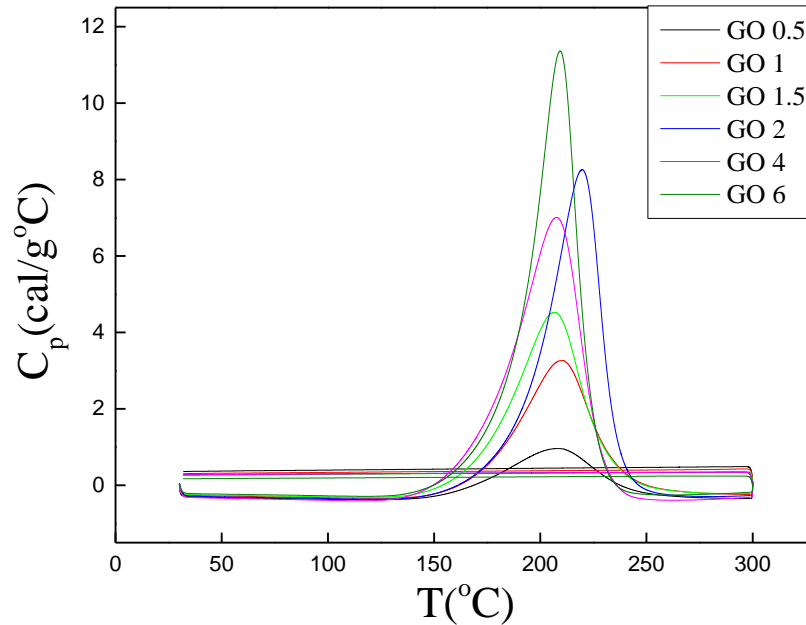
μέσου, η κορυφή του γραφίτη έχει εξαφανιστεί, δείχνοντας πως η οξείδωση έχει πλέον ολοκληρωθεί. Είναι σημαντικό να σημειωθεί πως η κορυφή του GO μετατοπίζεται σε όλο και μικρότερες γωνίες όσο αυξάνεται η μάζα του οξειδωτικού, πράγμα που σημαίνει ότι αυξάνεται η διαστρωματική απόσταση μεταξύ των φύλλων του GO. Αυτό συμβαίνει διότι όλο και περισσότερες ομάδες οξυγόνου παρεμβάλλονται μεταξύ των φύλλων. Τέλος, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 3.10, οι κορυφές των δειγμάτων με 4 και 6g εντοπίζονται σε πολύ κοντινές γωνίες / διαστρωματικές αποστάσεις, πιθανότατα γιατί σε αυτές τις μάζες οξειδωτικού η οξείδωση έχει ολοκληρωθεί. Στον πίνακα 3.7 παρατίθενται οι γωνίες περίθλασης και οι διαστρωματικές αποστάσεις των φύλλων των δειγμάτων GO.

Πίνακας 3.7. Γωνίες περίθλασης και οι αντίστοιχες διαστρωματικές αποστάσεις για δείγματα GO μετά από 1 ώρα οξείδωσης και για διάφορες μάζες οξειδωτικού.

| Δείγμα | $2\theta(^{\circ})$ | $d(\text{\AA})$ | Αριθμός φύλλων |
|--------|---------------------|-----------------|----------------|
| GO 0.5 | 14.2 ± 0.6 | 6.2 ± 0.3 | 4 ± 1 |
| GO 1 | 13.4 ± 0.3 | 6.6 ± 0.2 | 6 ± 1 |
| GO 1.5 | 12.1 ± 0.2 | 7.3 ± 0.1 | 10 ± 1 |
| GO 2 | 11.8 ± 0.1 | 7.5 ± 0.1 | 14 ± 1 |
| GO 4 | 11.2 ± 0.2 | 7.9 ± 0.1 | 9 ± 1 |
| GO 6 | 10.9 ± 0.1 | 8.1 ± 0.1 | 13 ± 1 |

Όπως είναι προφανές, τόσο από το διάγραμμα όσο και από τον αντίστοιχο πίνακα, η μάζα του οξειδωτικού έχει σημαντική επίδραση στην δομή και κυρίως στις διαστρωματικές αποστάσεις των φύλλων του GO καθώς αύξηση της μάζας συνεπάγεται αύξηση της απόστασης των στρωμάτων. Κάτι τέτοιο προφανώς οφείλεται στα περισσότερα μόρια οξυγόνου που παρεμβάλλονται μέσα στα φύλλα και στην μεγαλύτερη υδροφιλικότητά τους.

Στην συνέχεια μελετήθηκε η θερμοκρασία αναγωγής καθώς και η αντίστοιχη ενθαλπία των δειγμάτων GO με διαφορετική μάζα οξειδωτικού (Διάγραμμα 3.11).



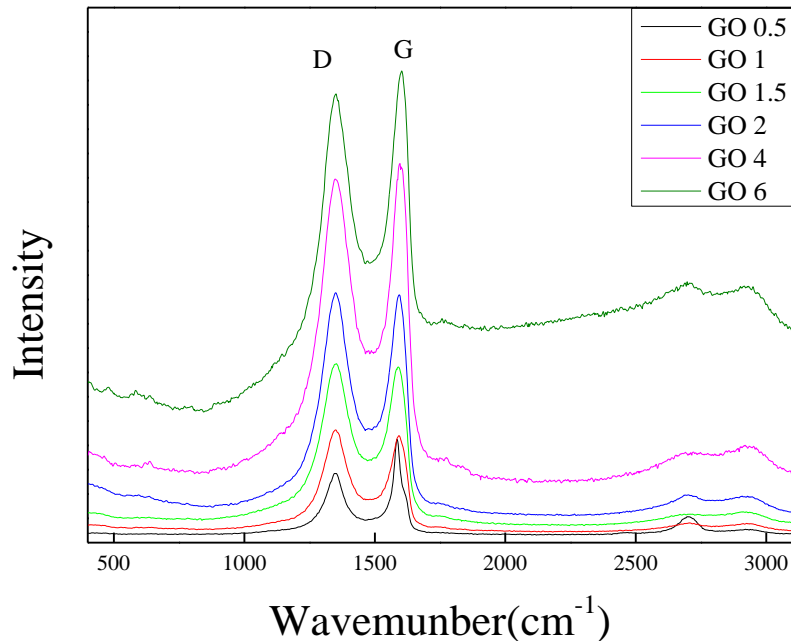
Διάγραμμα 3.11. Θερμογραμμάτα DSC για δείγματα GO μετά από 1 ώρα οξείδωσης και για διάφορες μάζες οξειδωτικού.

Στον πίνακα 3.8 καταγράφονται οι θερμοκρασίες αναγωγής και η αντίστοιχες ενθαλπίες για κάθε δείγμα GO. Βλέπουμε λοιπόν ότι η θερμοκρασία αναγωγής παραμένει σταθερή με μια μέση τιμή κοντά στους 209°C, με μόνη εξαίρεση το GO2 όπου έχει λίγο μεγαλύτερη τιμή. Από την άλλη όμως παρατηρούμε ότι η ενθαλπία αναγωγής σταδιακά αυξάνεται με την μάζα οξειδωτικού μέσου, σε αντίθεση με την περίπτωση που μεταβαλλόταν ο χρόνος οξείδωσης όπου παρέμενε σταθερή. Αυτό προφανώς οφείλεται στο σταδιακά αυξανόμενο ποσοστό οξείδωσης που οδηγεί και σε αύξηση και της αντίστοιχης ενθαλπίας αναγωγής για το εκάστοτε δείγμα GO. Αύξηση στην ενθαλπία παρατηρείται και μεταξύ GO4 και GO6, στα οποία φάνηκε από το XRD ότι πιθανόν είναι πλήρως οξειδωμένα. Αυτή η διαφορά ίσως οφείλεται σε διαφορετική κατανομή και διαφορετικά ποσοστά των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου στα δύο δείγματα, κάτι που θα φανεί από τις μετρήσεις XPS.

Πίνακας 3.8. Θερμοκρασίες αναγωγής και ενθαλπίες αναγωγής για δείγματα GO μετά από 1 ώρα οξείδωσης και για διάφορες μάζες οξειδωτικού.

| Δείγμα | T_r (°C) | C_p (cal/g°C) |
|--------|------------|-----------------|
| GO 0.5 | 207±5 | 68.9±2 |
| GO 1 | 209±3 | 152.5±3 |
| GO 1.5 | 207±3 | 198.9±3 |
| GO 2 | 215±3 | 282.2±2 |
| GO 4 | 208±3 | 290.6±2 |
| GO 6 | 209±2 | 337.5±2 |

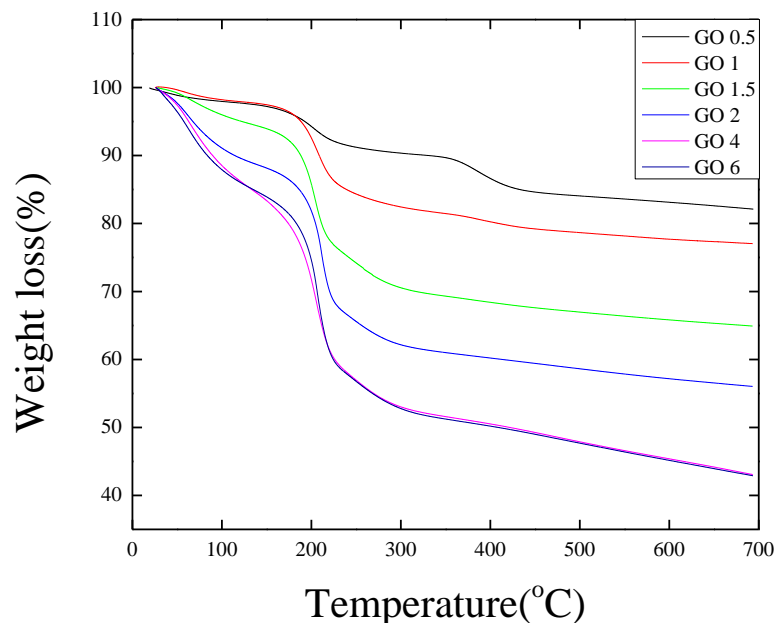
Η φασματοσκοπία Raman μπορεί να χρησιμοποιηθεί προκειμένου να πάρουμε ποιοτικές πληροφορίες σχετικά με τις δονήσεις δεσμών εντός ή εκτός πλέγματος του GO καθώς επίσης και για τα άτομα που βρίσκονται στις συγκεκριμένες θέσεις. Συγκεκριμένα, σε ένα φάσμα Raman ενός δείγματος GO μπορούμε να εντοπίσουμε τις ζώνες κυματαριθμών G και D. Η ζώνη G σχετίζεται με τις δονήσεις έκτασης εντός του πλέγματος και στην ουσία αναφέρεται στους δεσμούς C=C που βρίσκονται στην επιφάνεια του φύλλου. Από την άλλη, η D ζώνη σχετίζεται με όλες τις δονήσεις δεσμών μεταξύ ανθράκων του πλέγματος και ομάδων εκτός του πλέγματος, οι ομάδες αυτές μπορεί να είναι υδροξύλια, καρβοξύλια ή οξυγόνα εποξειδίων που όλα σχηματίστηκαν μετά την αντίδραση οξείδωσης¹⁴. Με βάση λοιπόν τα παραπάνω, στο διάγραμμα 12 βλέπουμε τα φάσματα Raman των δειγμάτων με διαφορετική μάζα οξειδωτικού, όπου η ζώνη D εμφανίζεται στους 1351 cm^{-1} και η ζώνη G στους 1602 cm^{-1} .



Διάγραμμα 3.12. Φάσματα Raman, για δείγματα GO μετά από 1 ώρα οξείδωσης και για διάφορες μάζες οξειδωτικού.

Ο λόγος της έντασης της ζώνης D προς G (I_D/I_G) δείχνει πόσο παραμορφωμένο είναι το επίπεδο του άνθρακα, άρα στην συγκεκριμένη περίπτωση, πόσο μεταβάλλεται η ομοιομορφία στο πλέγμα του άνθρακα με την πορεία της οξείδωσης και τον σχηματισμό των ομάδων οξυγόνου. Για τα δείγματα GO0.5, GO1, GO1.5, GO2, GO4 and GO6 ο λόγος I_D/I_G είναι 0.64, 1.06, 1.02, 1.01, 0.96 και 0.96, αντίστοιχα. Παρατηρείται ότι ο λόγος είναι μικρός μόνο για το GO με 0.5g οξειδωτικού μέσου ενώ, για όλα τα υπόλοιπα δείγματα είναι κοντά στο 1. Η μικρή τιμή για το GO0.5 δείχνει ότι η δομή του είναι κοντά σε εκείνη του γραφίτη, ενώ η τιμή των υπόλοιπων δειγμάτων δείχνει την απόκλιση από τη γραφιτική δομή.

Η μελέτη συνεχίστηκε με μετρήσεις TGA. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.13, όπου αναπαρίστανται οι θερμικές αποσυνθέσεις όλων των δειγμάτων GO που παρασκευάστηκαν, έχουμε τρία στάδια αποσύνθεσης, όπως και στα αντίστοιχα GO με διαφορετικούς χρόνους οξείδωσης. Αυτό που παρατηρούμε στην συγκεκριμένη περίπτωση, είναι πως η απώλεια μάζας των δειγμάτων παρουσιάζει αύξηση όσο αυξάνεται η μάζα του οξειδωτικού, με τα δείγματα GO4 και GO6 να εμφανίζουν ίδια ποσοστά αποσύνθεσης.



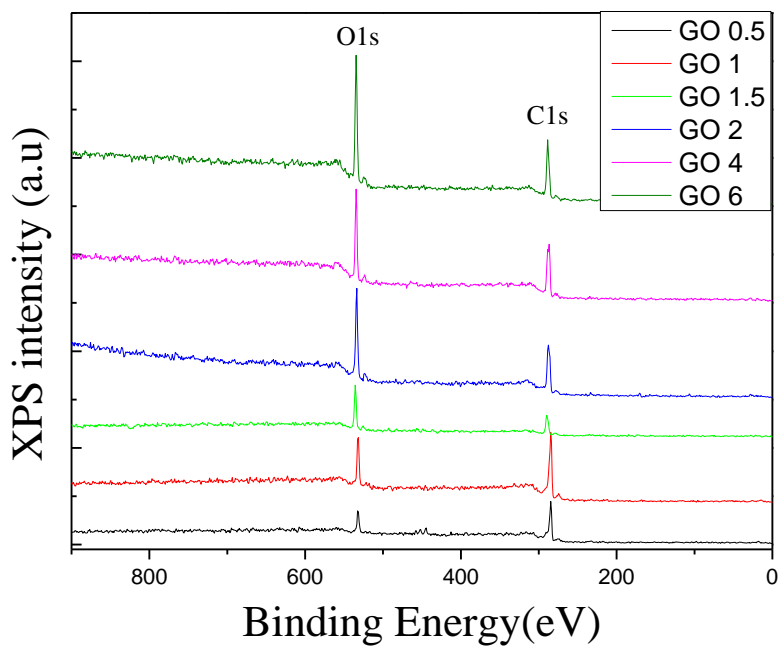
Διάγραμμα 3.13. Απώλεια μάζας δειγμάτων GO μετά από 1 ώρα οξείδωσης και για διάφορες μάζες οξειδωτικού, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Σύμφωνα με τον πίνακα 3.9, όπου διαχωρίζεται η απώλεια υγρασίας από την απώλεια του οργανικού μέρους, παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η μάζα του οξειδωτικού, τόσο αυξάνεται η υγρασία των δειγμάτων αλλά και το ποσοστό του οργανικού τους μέρους. Αυτή η αύξηση υποδηλώνει ότι αυξάνεται ο βαθμός οξείδωσης των GO, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η μάζα του οργανικού μέρους αφού όλο και περισσότερες ομάδες οξυγόνου προσδένονται στα φύλλα αλλά παράλληλα να αυξάνεται και η υγρασία των δειγμάτων αφού γίνονται πιο υδρόφιλα. Οι παρατηρήσεις αυτές είναι απόδειξη της θετικής επίδρασης που μπορεί να έχει η αύξηση της μάζας του οξειδωτικού μέσου στον τελικό βαθμό οξείδωσης.

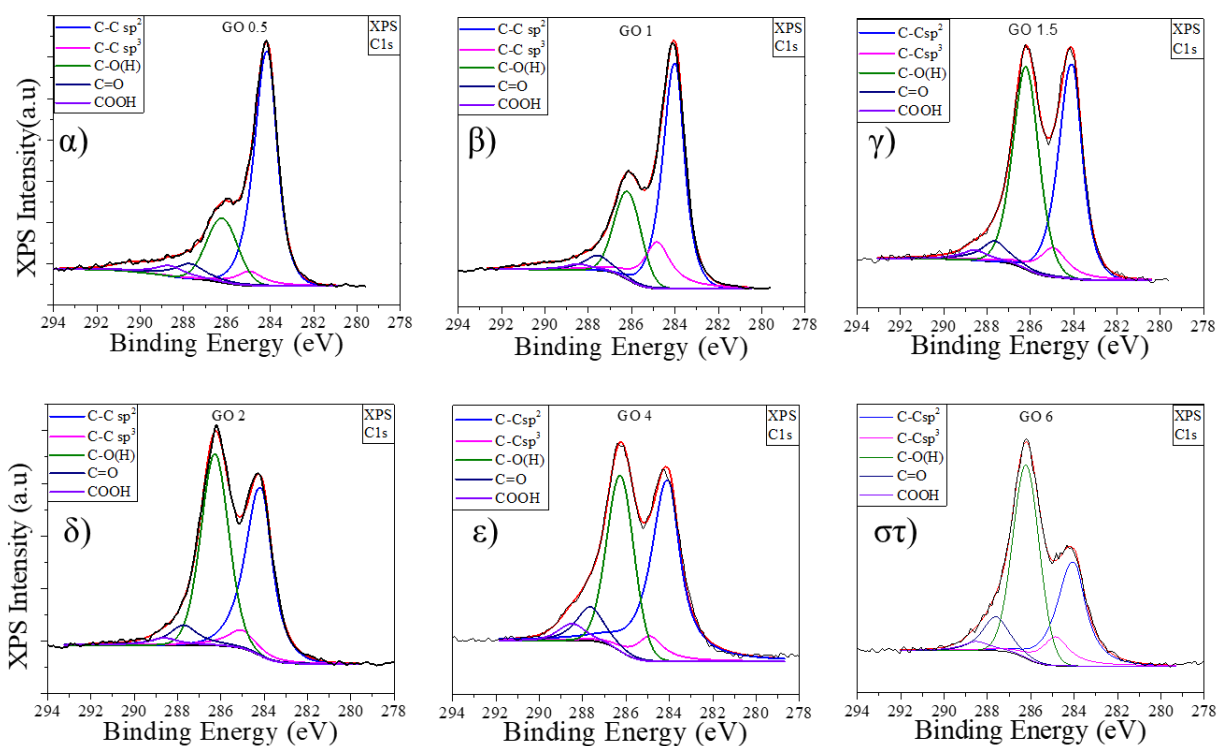
Πίνακας 3.9. Ποσοστό υγρασίας, οργανικού μέρους και θερμοκρασία αναγωγής δειγμάτων GO μετά από 1 ώρα οξείδωσης και για διάφορες μάζες οξειδωτικού.

| Δείγμα | Νερό (wt%) | Οργανικό μέρος (wt %) |
|--------|------------|-----------------------|
| GO 0.5 | 2 | 16 |
| GO 1 | 2 | 21 |
| GO 1.5 | 4 | 32 |
| GO 2 | 9 | 38 |
| GO 4 | 11 | 52 |
| GO 6 | 12 | 51 |

Η μελέτη των συγκεκριμένων δειγμάτων ολοκληρώθηκε με την τεχνική XPS προκειμένου να προσδιοριστεί η περιεκτικότητα των δειγμάτων σε C και O αλλά και τα ποσοστά των ομάδων οξυγόνου στα φύλλα του GO. Από τα συνολικά φάσματα XPS (διάγραμμα 3.14) αλλά και από την ανάλυση των κορυφών του άνθρακα (διάγραμμα 3.15), προέκυψε ο πίνακας 3.10. Παρατηρείται λοιπόν ότι καθώς αυξάνεται η μάζα του οξειδωτικού, η κορυφή του οξυγόνου αυξάνεται ενώ η κορυφή του άνθρακα μειώνεται (διάγραμμα 3.14), αντίστοιχα τα ποσοστά του άνθρακα από 82% πέφτουν στο 60% ενώ αυτά του οξυγόνου από 18% αυξάνονται στο 40% (πίνακας 3.10). Η σταδιακή αλλαγή των ποσοστών φαίνεται σε όλα τα δείγματα, εκτός από τα GO4 και GO6, που φαίνεται να έχουν παρόμοια ποσοστά.



Διάγραμμα 3.14. Διαγράμματα XPS για δείγματα GO μετά από 1 ώρα οξείδωσης και για διάφορες μάζες οξειδωτικού.



Διάγραμμα 3.15. Ανάλυση κορυφών C (με κατάλληλο fitting) για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών ομάδων οξυγόνου, στα δείγματα GO με 1 ώρα οξείδωσης και για διάφορες μάζες οξειδωτικού.

Από την ανάλυση της κορυφής του άνθρακα (διάγραμμα 3.15) είναι επίσης προφανές ότι η κορυφή στα 284.2eV του δεσμού C-C με sp^2 υβριδισμό (διπλός δεσμός) μικραίνει, ενώ αυξάνεται η κορυφή στα 286.2eV του δεσμού C-OH. Από τον πίνακα 3.10 φαίνεται ότι η πτώση στον δεσμό C=C είναι περίπου 31% και η άνοδος στον δεσμό C-O(H) είναι σχεδόν 26%.

Πίνακας 3.10. Ποσοστά (%at) σε άνθρακα και οξυγόνο και ποσοστά (%at) για τις επιμέρους ομάδες οξυγόνου, για τα δείγματα GO με 1 ώρα οξείδωσης και για διάφορες μάζες οξειδωτικού.

| Δείγμα | C-C sp^2 (%at) | C-C sp^3 (%at) | C-O(H) (%at) | C=O (%at) | COOH (%at) | C (%at) | O (%at) |
|--------|---------------------|---------------------|-----------------|--------------|---------------|------------|------------|
| GO 0.5 | 62.4 | 5.9 | 20.0 | 6.8 | 4.8 | 82.45±0.15 | 17.55±0.15 |
| GO 1 | 52.4 | 17.7 | 22.0 | 5.6 | 2.2 | 80.3±0.15 | 19.7±0.15 |
| GO 1.5 | 41.8 | 9.0 | 40.2 | 6.0 | 3.0 | 71.88±0.15 | 28.12±0.15 |
| GO 2 | 41.0 | 6.3 | 43.4 | 6.8 | 2.4 | 68.85±0.15 | 31.15±0.15 |
| GO 4 | 49.2 | 6.9 | 33.3 | 7.3 | 3.2 | 62.07±0.15 | 37.93±0.15 |
| GO 6 | 31.5 | 10.5 | 45.9 | 9.1 | 3.0 | 60.4±0.15 | 39.6±0.15 |

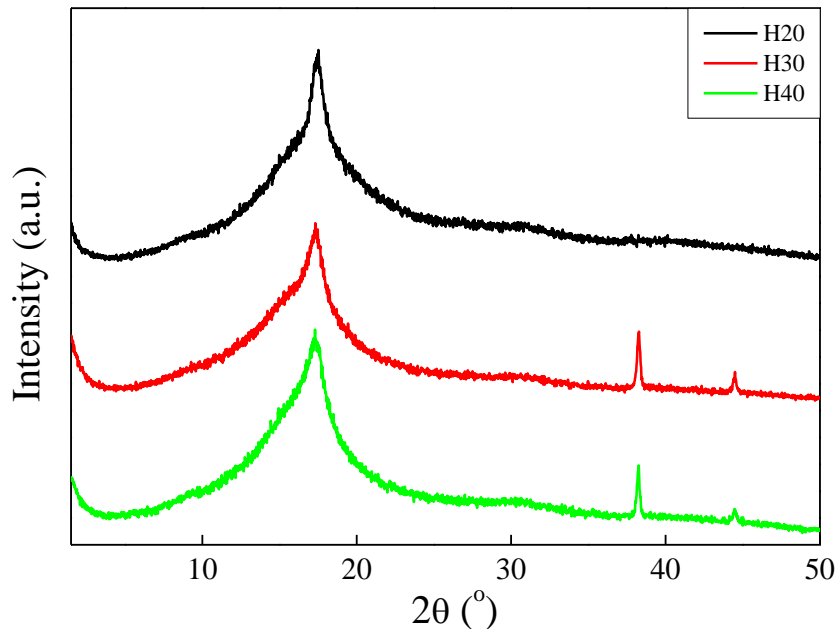
Η αύξηση των υδροξυλίων και της περιεκτικότητας σε οξυγόνο στα δείγματα, με την ταυτόχρονη μείωση της περιεκτικότητας σε άνθρακα αλλά και της πτώσης του ποσοστού των δεσμών C=C που βρίσκονται πάνω στο πλέγμα, είναι η απόδειξη ότι η μάζα οξειδωτικού επηρεάζει τον βαθμό οξείδωσης. Επίσης η μικρότερη μεταβολή στα ποσοστά για τα GO4 και GO6, πιθανά σημαίνει ότι έχουν παρόμοιους βαθμούς οξείδωσης.

Από την παραπάνω μελέτη βγαίνει το συμπέρασμα πως η ποσότητα του οξειδωτικού μέσου είναι ο παράγοντας που επηρεάζει το βαθμό οξείδωσης του GO και μάλιστα όσο αυξάνεται η μάζα τόσο αυξάνεται και ο βαθμός οξείδωσης. Το GO0.5 φαίνεται ότι έχει αρκετά μικρό βαθμό οξείδωσης, ενώ στα δείγματα GO1, GO1.5 και GO2 ο βαθμός σταδιακά αυξάνεται, με το τελευταίο να βρίσκεται στο όριο μεταξύ πλήρους και ατελούς οξείδωσης. Από την άλλη, τα δείγματα GO4 και GO6 εμφανίζουν πολύ παρόμοιες ιδιότητες, υποδηλώνοντας ότι και στα δύο έχουμε πλήρη οξείδωση.

Συμπερασματικά, όπως προκύπτει από την μελέτη των δειγμάτων, ο χρόνος οξείδωσης για συγκεκριμένη μάζα οξειδωτικού, δεν φαίνεται να έχει επίδραση στο βαθμό οξείδωσης εφόσον τα δείγματα εμφανίζουν τις ίδιες ιδιότητες. Αντιθέτως, η μάζα του οξειδωτικού φαίνεται να είναι καθοριστικός παράγοντας καθώς με την αύξησή της αυξάνεται ο βαθμός οξείδωσης, όπως φάνηκε από τις ιδιότητες που μελετήθηκαν.

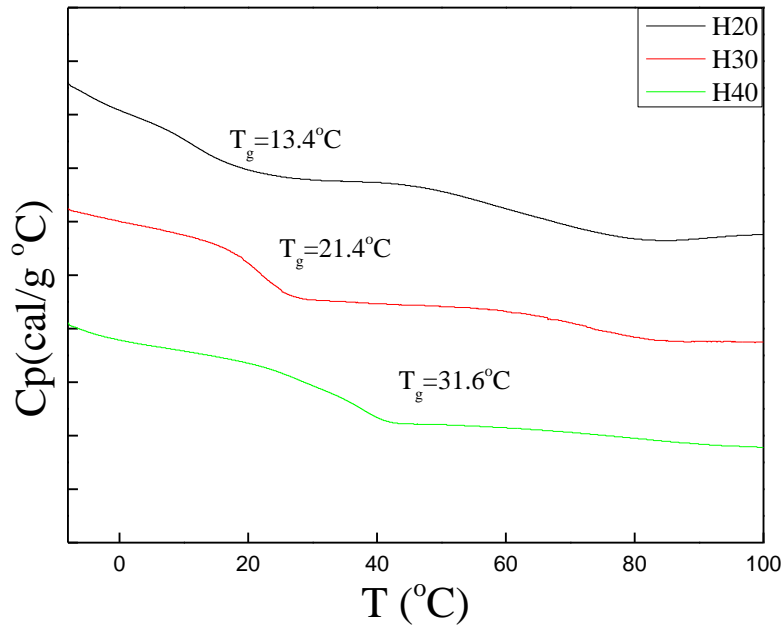
3.2.2. Υπερδιακλαδισμένοι πολυεστέρες Boltorn

Για τη μελέτη της δομής των υπερδιακλαδισμένων πολυεστέρων Boltorn, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X. Πριν από κάθε μέτρηση τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε φούρνο κενού στους 80°C για την απομάκρυνση υγρασίας. Όπως παρατηρείται, και οι τρεις γενεές των Boltorn είναι άμορφα πολυμερή καθώς δεν εμφανίζουν κρυσταλλικές κορυφές αλλά μόνο μια φαρδιά κορυφή (amorphous halo) πάνω στην οποία ξεχωρίζει μια οξεία κορυφή σε $2\theta = 17.5^\circ$ (διάγραμμα 3.16). Από την κορυφή αυτή διαπιστώνεται η ύπαρξη μιας σχετικής τάξης των αλυσίδων λόγω ενός εκτεταμένου δικτύου δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται ανάμεσα στα υδρογόνα των υδροξυλίων (-OH) και στα οξυγόνα είτε των υδροξυλίων είτε στα οξυγόνα των καρβονυλίων των εστερικών ομάδων του μορίου¹⁵⁻¹⁷.



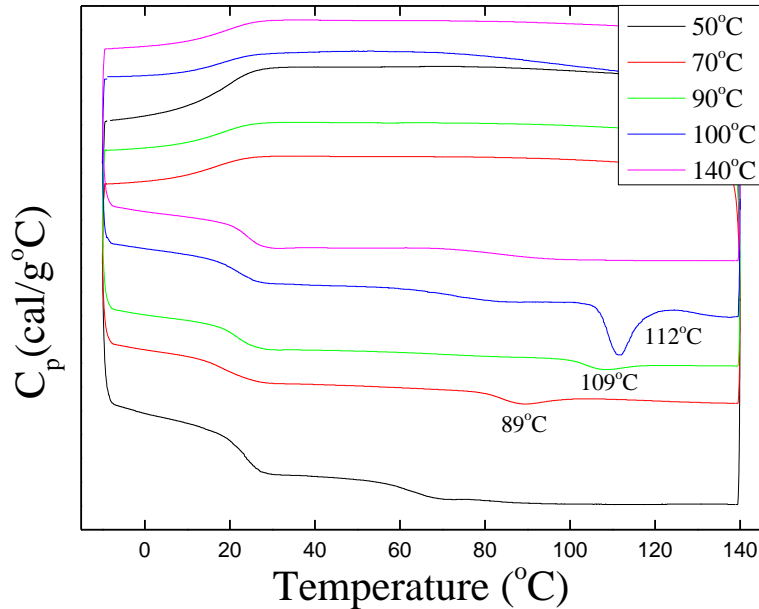
Διάγραμμα 3.16. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X για τις τρεις γενεές Boltorn (H20, H30, H40).

Ο χαρακτηρισμός των τριών πολυμερών συνεχίστηκε με την μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων και πραγματοποιήθηκε με μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Ο άμορφος χαρακτήρας των πολυμερών επιβεβαιώνεται καθώς τα υλικά H20, H30 και H40 εμφανίζουν μόνο υαλώδη μετάβαση σε θερμοκρασίες $T_{g,H20} = 13.4\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{g,H30} = 21.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $T_{g,H40} = 31.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ αντίστοιχα (διάγραμμα 3.17). Παρατηρείται μια εξάρτηση του T_g από τη γενεά, καθώς υπάρχει μια σταδιακή αύξηση όσο αυξάνεται ο βαθμός διακλαδώσεως του πολυμερούς, πράγμα λογικό εφόσον ο αυξανόμενος βαθμός διακλάδωσης αυξάνει το μοριακό βάρος και την πολυπλοκότητα του μορίου, απαιτώντας μεγαλύτερες θερμοκρασίες για να μπορέσει να κινηθεί. Όπως είναι λογικό, παρόμοια εξάρτηση από την γενεά παρουσιάζει και η τιμή Δ_{cp} των μεταβάσεων οι οποίες υπολογίστηκαν $\Delta_{cp,H20} = 0,15\text{ cal. g}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\Delta_{cp,H30} = 0,17\text{ cal. g}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ και $\Delta_{cp,H40} = 0,19\text{ cal. g}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.



Διάγραμμα 3.17. Θερμογράμματα DSC για τα H20, H30 και H40 υπερδιακλαδισμένα πολυμερή.

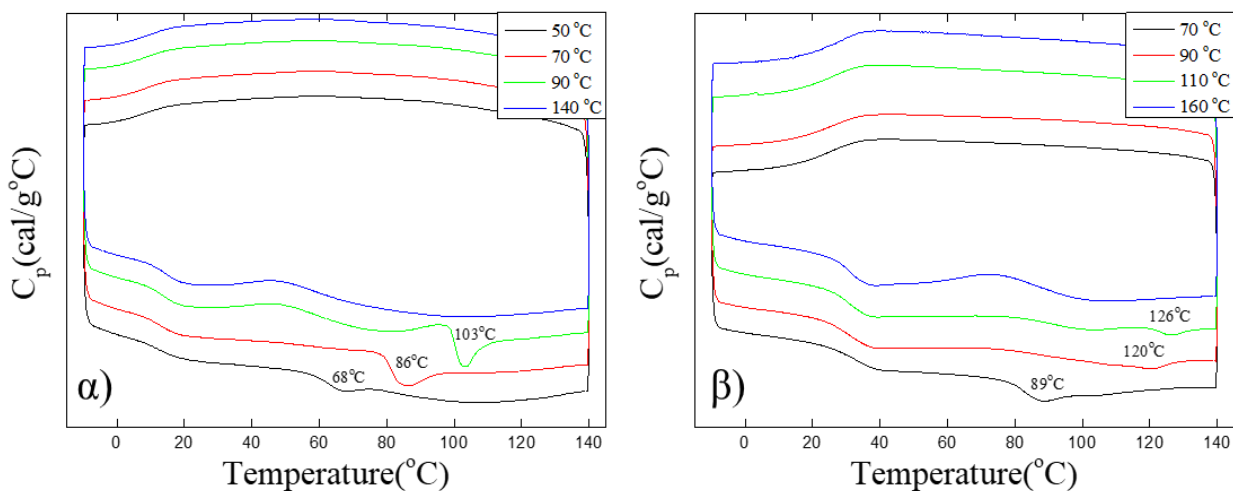
Σε θερμοκρασίες υψηλότερες από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης των πολυμερών, εμφανίζεται μια επιπλέον μετάβαση η οποία σχετίζεται με το δίκτυο των δεσμών υδρογόνου. Για να επιβεβαιωθεί αυτό, πραγματοποιήθηκε θερμική ανόπτηση (annealing) των πολυμερών σε διάφορες θερμοκρασίες (50°C – 140°C) και χρονικό διάστημα 20 λεπτών για να μελετηθεί η επίδραση που μπορεί να έχει η θερμοκρασία ανόπτησης στο σύστημα των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων των πολυμερών.



Διάγραμμα 3.18. Θερμογράμματα DSC για το H30, μετά από θερμική ανόπτηση σε διάφορες θερμοκρασίες.

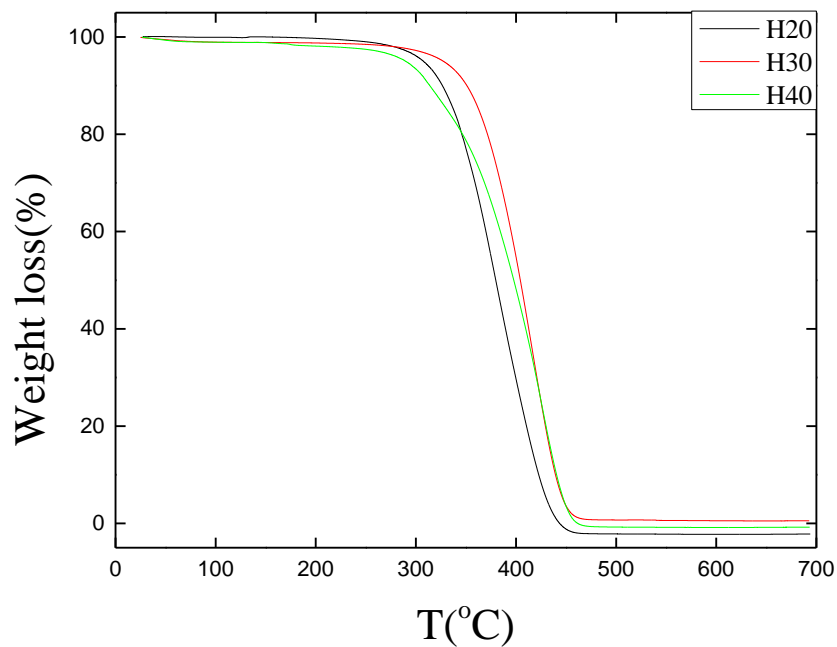
Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.18 για το H30, σε θερμοκρασίες αρκετά πάνω από το T_g του εμφανίζεται μια ενδόθερμη κορυφή που οφείλεται στους δεσμούς υδρογόνου, καθώς φαίνεται να αποκτούν μια σχετική τάξη που παραπέμπει σε μια υποτυπώδη δομή. Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία ανόπτησης, η κορυφή μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι, όσο πιο μεγάλες είναι οι θερμοκρασίες που γίνεται το annealing τόσο περισσότερη κινητική ενέργεια παρέχεται στο δείγμα για να σχηματίσει ένα πιο σταθερό δίκτυο δεσμών υδρογόνου¹⁸. Παρόλα αυτά, βλέπουμε ότι η θερμοκρασία που γίνεται το annealing αλλά και η σταθερότητα του δικτύου δεσμών υδρογόνου που σχηματίζεται, δεν έχουν καμία απολύτως επίδραση στο T_g του πολυμερούς, αλλά ούτε και στο ΔC_p το οποίο ισούται με $\Delta C_p = 0.12$ cal/g.

Ίδια ακριβώς συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα Boltorn H20 (διάγραμμα 3.19α) και H40 (διάγραμμα 3.19β).



Διάγραμμα 3.19. Θερμογράμματα DSC για το α) H20 και β) H40, μετά από θερμική ανόπτηση σε διάφορες θερμοκρασίες.

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις TGA για τη μελέτη της θερμικής σταθερότητας των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών.



Διάγραμμα 3.20. Μετρήσεις TGA για τα H20, H30 και H40.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.20, τα πολυμερή παρουσιάζουν ένα στάδιο αποσύνθεσης με τη θερμοκρασία αποσύνθεσης να είναι $T_d = (382 \pm 15) ^\circ\text{C}$ για το H20, $T_d = (416 \pm 13) ^\circ\text{C}$ για το H30 και $T_d = (426 \pm 11) ^\circ\text{C}$ για το H40. Όπως προκύπτει η θερμοκρασία αποσύνθεσης αυξάνεται με τη γενεά, υποδεικνύοντας ότι η αυξημένη πολυπλοκότητα προσδίδει μεγαλύτερη θερμική σταθερότητα στα πολυμερή.

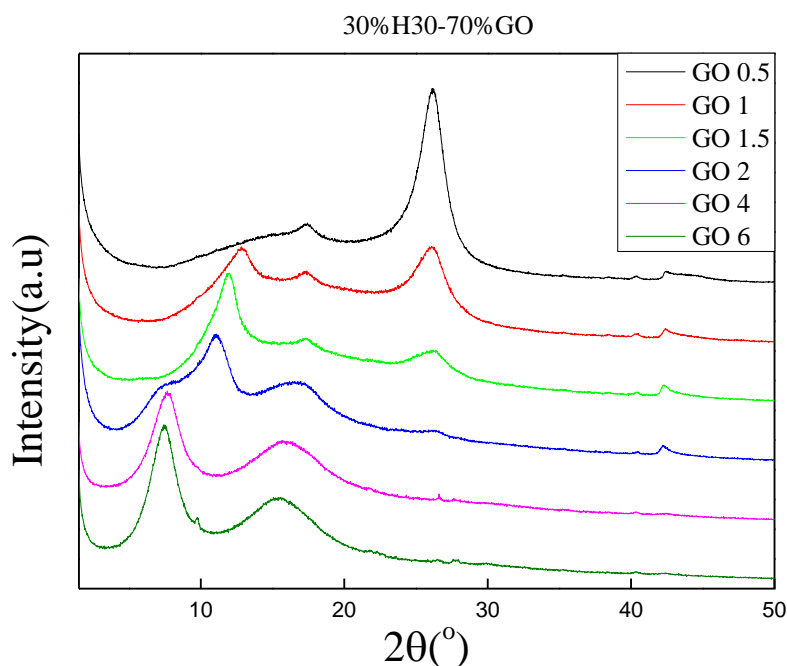
3.2.3. Νανοσύνθετα υλικά

Μετά τον πλήρη χαρακτηρισμό των πρόδρομων υλικών ακολούθησε η παρασκευή νανοσύνθετων υβριδίων υπερδιακλαδισμένων πολυμερών με GO διαφορετικών βαθμών οξείδωσης. Στα δείγματα αυτά μελετήθηκε η επίδραση που μπορεί να έχει ο βαθμός οξείδωσης του GO, η γενιά του πολυμερούς αλλά και η σύσταση του νανοϋβριδίου, στην τελική του δομή αλλά και στις θερμικές του ιδιότητες.

3.2.3.1. Επίδραση βαθμού οξείδωσης GO

Για τη μελέτη της επίδρασης που μπορεί να έχει ο βαθμός οξείδωσης του GO στις ιδιότητες των νανοσύνθετων συντέθηκαν συστήματα τα οποία αποτελούνταν από το Boltorn H30 και GO με διαφορετικούς βαθμούς οξείδωσης τα οποία είχαν συστάσεις 30wt%H30-70wt%GO και 70wt%H30-30wt%GO. Η επιλογή των συστημάτων έγινε έτσι ώστε να υπάρχει ένα υλικό πλούσιο σε πολυμερές και ένα νανοϋβρίδιο πλούσιο σε GO. Η μελέτη των νανοσύνθετων ξεκίνησε με αυτά που περιέχουν 30%H30.

Στο διάγραμμα 3.21 αναπαρίστανται τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X όλων των νανοϋβριδίων αυτής της σειράς.



Διάγραμμα 3.21. Μετρήσεις XRD συστήματος 30%H30-70%GO για GO με διάφορους βαθμούς οξείδωσης

Όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα, το νανοσύνθετο που περιέχει το GO0.5, το οποίο έχει και τον χαμηλότερο βαθμό οξείδωσης, εμφανίζει δύο ευδιάκριτες κορυφές σε γωνίες $2\theta=26.2^\circ$ και $2\theta=17.4^\circ$. Οι θέσεις των κορυφών αυτών συμπίπτουν με κορυφές που εμφανίζονται στις μετρήσεις του GO και του H30, αντίστοιχα. Παράλληλα, σε γωνίες μικρότερες από αυτήν στην οποία εμφανίζεται η κορυφή του πολυμερούς παρατηρείται ένας πολύ φαρδύς ώμος, ο οποίος πιθανότατα αντιστοιχεί στην κορυφή του GO. Παρόμοια αποτελέσματα υπάρχουν και για την περίπτωση των νανοσύνθετων με GO1 και GO1.5, όπου και πάλι οι κορυφές του γραφίτη και του πολυμερούς είναι εμφανείς. Σε αυτές τις περιπτώσεις όμως οι αντίστοιχες κορυφές των GO σε $2\theta=12.9^\circ$ ($d=6.9\text{\AA}$) και $2\theta=11.9^\circ$ ($d=7.3\text{\AA}$) είναι ευδιάκριτες και μάλιστα το γεγονός ότι τα νανοσύνθετα έχουν σχεδόν ίδιες διαστρωματικές αποστάσεις με αυτές για το σκέτο GO ($d=6.6\text{\AA}$ και $d=7.3\text{\AA}$ αντίστοιχα), υποδηλώνει ότι το πολυμερές δεν αλληλεπιδρά ευνοϊκά με τα φύλλα του GO λόγω της χαμηλής υδροφιλικότητάς του. Επομένως, στα νανοσύνθετα με GO0.5, GO1 και GO1.5, έχουμε φασικά διαχωρισμένη δομή. Τα πράγματα αλλάζουν στην περίπτωση του νανοσύνθετου που περιέχει το GO2, όπου όπως συζητήθηκε παραπάνω, η οξείδωση έχει φτάσει σε υψηλό βαθμό αλλά δεν είναι πλήρης. Σε αυτήν την περίπτωση, η κορυφή του γραφίτη έχει σχεδόν εξαφανιστεί ενώ και πάλι είναι εμφανής η κορυφή του πολυμερούς. Όσον αφορά το

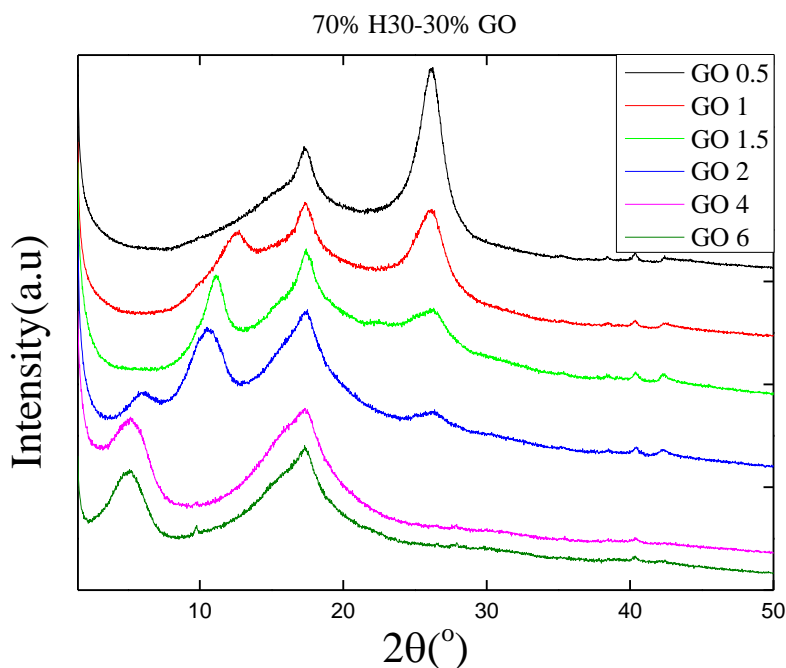
νανοσύνθετο παρατηρούμε δύο κορυφές, μια σε $2\theta=11^\circ$ και $d=8\text{\AA}$ που προσομοιάζει την κορυφή που εμφανίζεται και στο καθαρό GO2 και άρα η διαστρωματική αυτή απόσταση αντιστοιχεί σε άδειες γαλαρίες αλλά και μια άλλη που δεν είναι ευκρινής και εμφανίζεται σε γωνία περίπου 7.7° . Η διαστρωματική απόσταση για την κορυφή αυτή είναι περίπου 11.5\AA , πράγμα που σημαίνει ότι σε αυτήν την περίπτωση εμφανίζεται δομή παρεμβολής. Επομένως, στο συγκεκριμένο δείγμα εμφανίζονται ταυτόχρονα άδειες γαλαρίες αλλά και γαλαρίες μέσα στις οποίες υπάρχει πολυμερές (λιγότερες σε αριθμό). Δηλαδή έχουμε ένα συνδυασμό από φασικά διαχωρισμένη και δομή παρεμβολής. Όσον αφορά τα νανοϋβρίδια με GO4 και GO6, τα πράγματα είναι πιο ξεκάθαρα. Η κορυφή του γραφίτη έχει εξαφανιστεί και παρούσες είναι μόνο η κορυφή του πολυμερούς και μία επιπλέον σε γωνία περίθλασης $2\theta=7.5^\circ$ που αντιστοιχεί σε διαστρωματική απόσταση $d=11.8\text{\AA}$ και για τα δύο δείγματα. Το γεγονός ότι έχουμε ουσιαστικά μόνο μια κορυφή για αυτά τα νανοσύνθετα υλικά η οποία αντιστοιχεί σε μεγαλύτερες διαστρωματικές αποστάσεις από ότι οι αντίστοιχες των καθαρών GO4 και GO6 ($d=8\text{\AA}$), σημαίνει ότι τα νανοσύνθετα υλικά εμφανίζουν αποκλειστικά δομή παρεμβολής. Τα ίδια αποτελέσματα για τα δύο υλικά οφείλονται στο γεγονός ότι και τα δύο αυτά GO έχουν οξειδωθεί πλήρως.

Βγαίνει λοιπόν το συμπέρασμα ότι για χαμηλούς βαθμούς οξείδωσης του GO (GO0.5, GO1, GO1.5), το νανοσύνθετο GO/πολυμερούς εμφανίζει φασικά διαχωρισμένη δομή, αφού δεν υπάρχουν αρκετές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών υλικών. Για το GO2 που εμφανίζει υψηλό βαθμό οξείδωσης έχουμε συνδυασμό δομής παρεμβολής και φασικά διαχωρισμένης δομής ενώ για τα GO που έχουν οξειδωθεί πλήρως (GO4 και GO6), έχουμε αποκλειστικά δομή παρεμβολής. Για το λόγο αυτό παρατηρείται και η σταδιακή αύξηση της διαστρωματικής απόστασης όσο αυξάνεται ο βαθμός οξείδωσης του GO. Οι γωνίες και οι διαστρωματικές αποστάσεις των δειγμάτων φαίνονται συγκεντρωμένα στον πίνακα 3.11.

Πίνακας 3.11. Γωνίες και διαστρωματικές αποστάσεις δειγμάτων με σύσταση 30%H30-70%GO

| Δείγμα | 2θ(°) | d(Å) | Δd (Å) |
|-----------------|------------|------------|-----------|
| 30%H30-70%GO0.5 | 12.9 | 6.5 | Άδεια |
| 30%H30-70%GO1 | 12.9 | 6.9 | Άδεια |
| 30%H30-70%GO1.5 | 11.9 | 7.3 | Άδεια |
| 30%H30-70%GO2 | 7.7 και 11 | 11.5 και 8 | 4 & άδεια |
| 30%H30-70%GO4 | 7.5 | 11.8 | 3.9 |
| 30%H30-70%GO6 | 7.5 | 11.8 | 3.7 |

Η μελέτη της επίδρασης του βαθμού οξείδωσης συνεχίστηκε με το σύστημα 70wt%H30-30wt%GO.



Διάγραμμα 3.22. Μετρήσεις XRD συστήματος 70%H30-30%GO για GO με διάφορους βαθμούς οξείδωσης

Και σε αυτήν την περίπτωση, τα νανοσύνθετα υλικά εμφανίζουν συμπεριφορά παρόμοια με αυτήν που παρατηρήθηκε στα συστήματα 30%H30-70%GO η οποία συζητήθηκε παραπάνω (διάγραμμα 3.22). Στα περιθλασιογράμματα αυτά, εμφανίζεται μία κορυφή που φαίνεται να αντιστοιχεί σε κενές γαλαρίες γραφίτη και η οποία σταδιακά μειώνεται όσο αυξάνεται ο βαθμός οξείδωσης, μέχρι

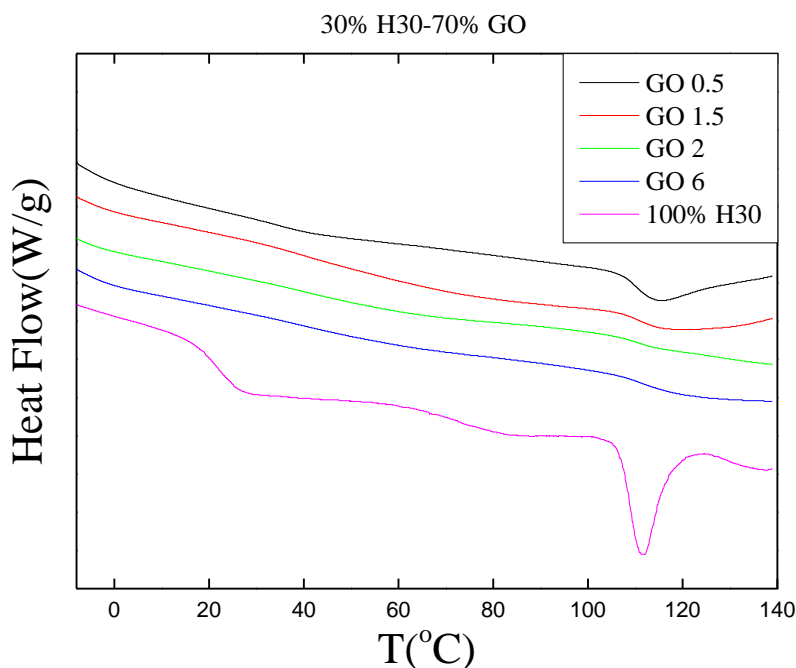
που εξαφανίζεται για τα δείγματα που περιέχουν το πλήρως οξειδωμένο GO. Επιπλέον, σε αυτά τα συστήματα η κορυφή του πολυμερούς είναι ακόμη πιο έντονη σε σχέση με τα προηγούμενα, λόγω της μεγαλύτερης σύστασης των υλικών σε πολυμερές. Τα νανοσύνθετα που περιέχουν GO0.5 έως GO1.5 εμφανίζουν φασικά διαχωρισμένη δομή, με τις κορυφές στα νανοσύνθετα να εμφανίζονται στις ίδιες γωνίες με αυτές του καθαρού νανοπρόσθετου αλλά και του συστήματος με 30wt% H30. Το νανοσύνθετο με το GO2 εμφανίζει και πάλι ένα συνδυασμό φασικά διαχωρισμένης και δομής παρεμβολής, ενώ τα αντίστοιχα υλικά με το GO4 και GO6 εμφανίζουν δομή παρεμβολής. Η βασική διαφορά σε αυτήν την περίπτωση είναι ότι όταν εμφανίζεται δομή παρεμβολής, οι τιμές για την διαστρωματική απόσταση παίρνουν μεγαλύτερες τιμές, καθώς οι κορυφές περίθλασης εμφανίζονται σε χαμηλότερες γωνίες. Συγκεκριμένα, για το GO2 η δομή παρεμβολής εμφανίζει διαστρωματική απόσταση $d=15.5 \text{ \AA}$ ($2\theta=5.7^\circ$) για το υλικό με 70wt% H30, έναντι 11.5 \AA ($2\theta=7.7^\circ$) για το υλικό με 30wt% H30. Παρόμοια και για τα GO4 και GO6, όπου η απόσταση των στρωμάτων είναι μεταξύ $16.7 - 17 \text{ \AA}$ για την σύσταση με 70wt% H30, έναντι 11.8 \AA που ήταν στην περίπτωση που η σύσταση ήταν 30wt% H30. Εδώ θα πρέπει να ληφθεί υπόψιν το γεγονός ότι επειδή τα αρχικά GO2, GO4 και GO6 εμφανίζουν διαφορετικούς βαθμούς οξείδωσης, έχουν και διαφορετικές αρχικές διαστρωματικές αποστάσεις. Έτσι λοιπόν, παρατηρούμε ότι και για τα τρία δείγματα με δομή παρεμβολής και 30% H30 η αύξηση της διαστρωματικής απόστασης είναι περίπου 4 \AA , ενώ η αντίστοιχη αύξηση για τα δείγματα με 70% H30 είναι περίπου $8-9 \text{ \AA}$. Το γεγονός ότι η μια αύξηση είναι διπλάσια της άλλης, σημαίνει ότι πιθανότατα στα νανοσύνθετα με χαμηλά ποσοστά πολυμερούς (30% H30) το πολυμερές δημιουργεί ένα μόνο στρώμα αλυσίδων μέσα στις γαλαρίες (monolayers) ενώ στα νανοσύνθετα με υψηλό ποσοστό (70% H30) το πολυμερές είναι αρκετό για να δημιουργήσει διπλοστοιβάδα (bilayers). Οι γωνίες και οι διαστρωματικές αποστάσεις των δειγμάτων φαίνονται στον πίνακα 3.12.

Πίνακας 3.12. Γωνίες και διαστρωματικές αποστάσεις δειγμάτων με σύσταση 70%H30-30%GO

| Δείγμα | 2θ(°) | d(Å) | Δd (Å) |
|-----------------|--------------|--------------|-----------|
| 70%H30-30%GO0.5 | 12.9 | 6.8 | Άδεια |
| 70%H30-30%GO1 | 12.6 | 7 | Άδεια |
| 70%H30-30%GO1.5 | 11.1 | 7.9 | Άδεια |
| 70%H30-30%GO2 | 5.7 και 10.5 | 15.5 και 8.4 | 8 & άδεια |
| 70%H30-30%GO4 | 5.3 | 16.7 | 8.8 |
| 70%H30-30%GO6 | 5.2 | 17 | 8.9 |

Όπως φαίνεται λοιπόν, έχουμε παρόμοια επίδραση του βαθμού οξείδωσης στην δομή των νανოსύνθετων, ανεξάρτητα από την σύστασή τους. Τα νανοςύνθετα που περιέχουν GO 0.5, GO1 και GO1.5 εμφανίζουν φασικά διαχωρισμένη δομή με τις διαστρωματικές αποστάσεις των φύλλων του GO να είναι οι ίδιες και για τα δύο συστήματα, ενώ αυτά που περιέχουν GO2, GO4 και GO6 εμφανίζουν δομή παρεμβολής. Απλά στο σύστημα που αποτελείται από μεγάλο ποσοστό πολυμερούς (70%H30) οι διαστρωματικές αποστάσεις είναι αρκετά μεγαλύτερες, λόγω της δημιουργίας διπλοστοιβάδων πολυμερούς μεταξύ των φύλλων του GO, σε σχέση με αυτό που περιέχει το χαμηλό ποσοστό πολυμερούς (30%H30) όπου έχουμε δημιουργία μονοστοιβάδων.

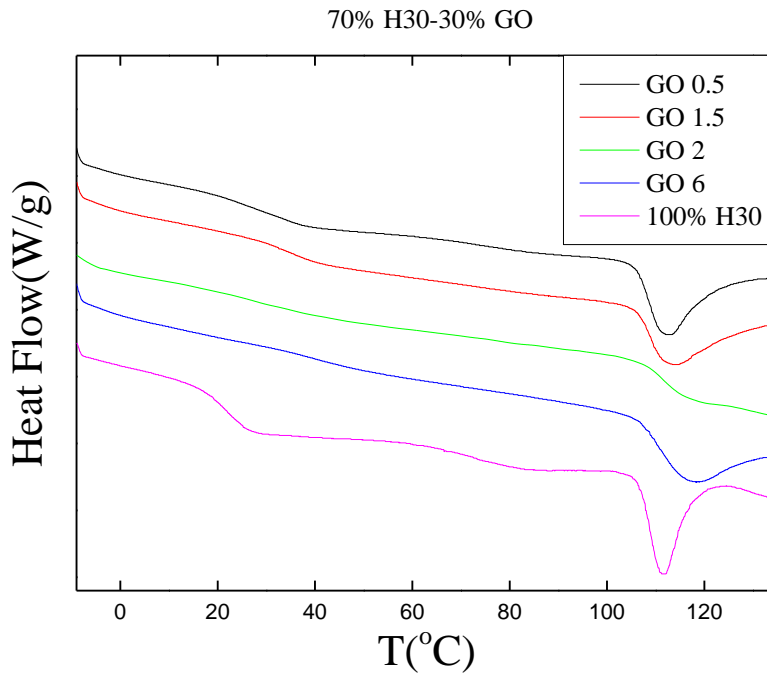
Στη συνέχεια μελετήθηκαν οι θερμικές ιδιότητες των δύο αυτών συστημάτων μέσω της τεχνικής DSC. Στο διάγραμμα 3.23 αποτυπώνονται τα θερμογράμματα για την περίπτωση των νανοςύνθετων 30%H30-70%GO.



Διάγραμμα 3.23. Μετρήσεις DSC συστήματος 30%H30-70%GO για GO με διάφορους βαθμούς οξείδωσης, σε σύγκριση με το καθαρό πολυμερές.

Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα, τα νανοσύνθετα είτε δεν εμφανίζουν καθόλου T_g για το πολυμερές είτε αυτό είναι δυσδιάκριτο. Ειδικότερα, τα υλικά με την φασικά διαχωρισμένη δομή εμφανίζουν ένα πολύ δυσδιάκριτο T_g το οποίο δεν μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια αφού εκτείνεται σε ένα εύρος θερμοκρασιών από (20-60) $^{\circ}$ C. Παράλληλα παρατηρούμε ότι η ενδόθερμη κορυφή που παρατηρείται κοντά στους 100 $^{\circ}$ C και οφείλεται στους δεσμούς υδρογόνου, μικραίνει. Πιθανότατα λόγω του μεγάλου ποσοστού του GO οι πολυμερικές αλυσίδες δυσκολεύονται να δημιουργήσουν δεσμούς υδρογόνου μεταξύ τους αλλά και να κινηθούν. Τα φαινόμενα γίνονται πιο έντονα στην περίπτωση των υλικών με GO2 και GO6, όπου έχουμε δομή παρεμβολής. Οι πολυμερικές αλυσίδες που βρίσκονται σε χωρικό περιορισμό μέσα στις γαλαρίες αφ' ενός δεν εμφανίζουν υαλώδη μετάβαση^{19,20} αλλά και δεν μπορούν να δημιουργήσουν δεσμούς υδρογόνου, οπότε και οι δύο θερμικές μεταβάσεις εξαφανίζονται .

Όταν μελετώνται οι θερμικές ιδιότητες των συστημάτων 70%H30-30%GO, όπου το ποσοστό του πολυμερούς είναι πολύ μεγαλύτερο από αυτό του GO, τα πράγματα φαίνεται να είναι διαφορετικά, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.24.

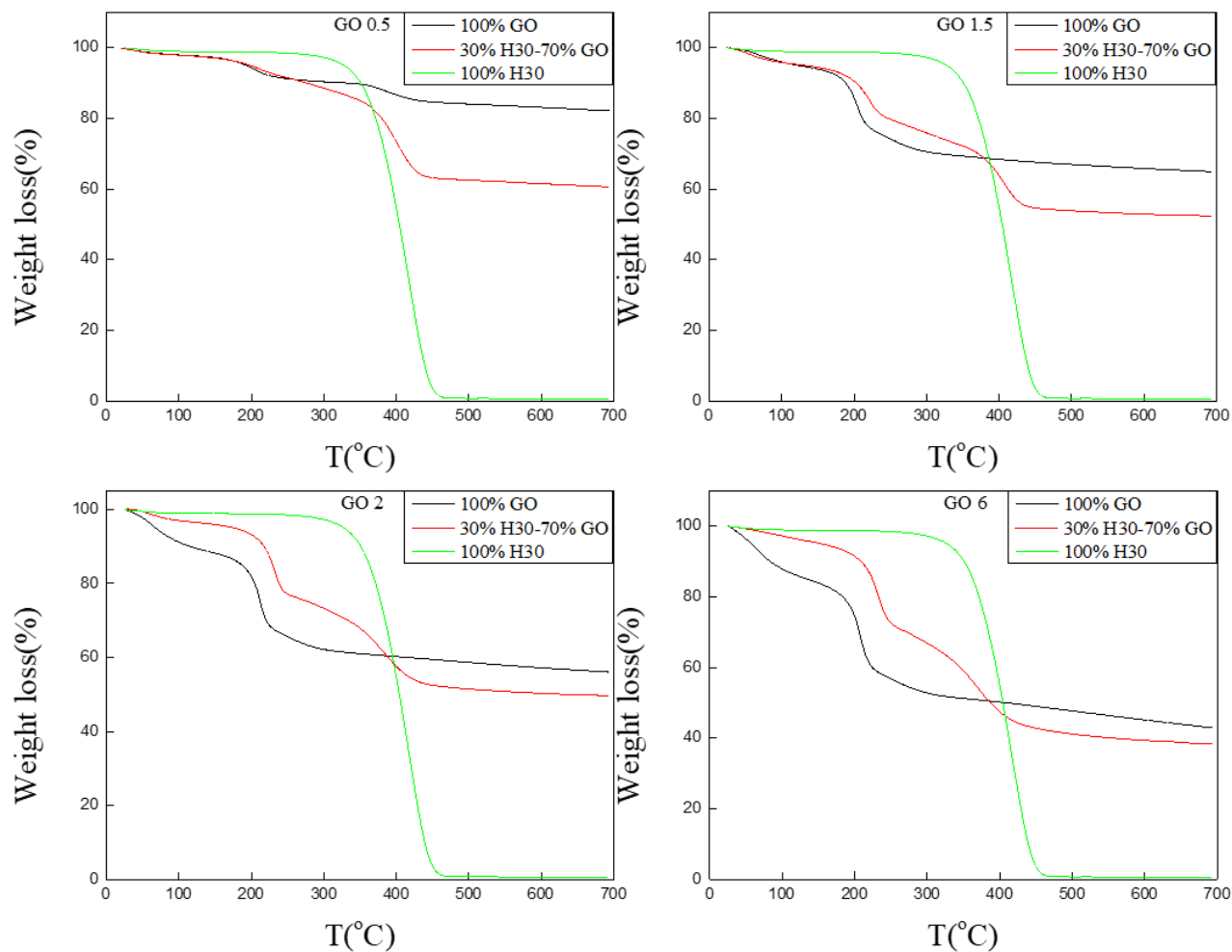


Διάγραμμα 3.24. Μετρήσεις DSC συστήματος 70%H30-30%GO για GO με διάφορους βαθμούς οξείδωσης σε σύγκριση με το καθαρό πολυμερές.

Σε αυτήν την σύσταση το T_g για τα νανοςύνθετα υλικά είναι ευδιάκριτο για όλους τους βαθμούς οξείδωσης του GO, ενώ και η θερμική μετάβαση των δεσμών υδρογόνου είναι παρούσα σε όλες τις περιπτώσεις. Για όλα τα νανοςύνθετα, το T_g είναι αυξημένο κατά $\sim 7^\circ\text{C}$ σε σχέση με του καθαρού πολυμερούς, ενώ παρατηρείται σταδιακή αύξησή του με την αύξηση του βαθμού οξείδωσης. Μάλιστα στην περίπτωση του GO6 που είναι πλήρως οξειδωμένο, η υαλώδης μετάβαση έχει φτάσει στους 40.7°C . Επομένως, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φύλλων του GO και των πολυμερικών αλυσίδων αυξάνουν το T_g των δευτέρων και μάλιστα όσο αυξάνεται ο βαθμός οξείδωσης του GO και άρα όσο πιο ευνοϊκές γίνονται αυτές οι αλληλεπιδράσεις, τόσο μεγαλύτερη εμφανίζεται η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του πολυμερούς. Επίσης το ποσοστό πολυμερούς εκτός των γαλαριών είναι τέτοιο ώστε η θερμική μετάβαση που προκύπτει από τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων να είναι εμφανής σε όλες τις περιπτώσεις.

Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση της δομής του νανοςύνθετου υλικού και κατ' επέκταση ο βαθμός οξείδωσης του GO στη θερμοκρασία αποσύνθεσης του πολυμερούς. Στο διάγραμμα 3.25

φαίνονται οι μετρήσεις TGA για το σύστημα 30%H30-70%GO, σε διαφορετικά ποσοστά οξείδωσης του GO.



Διάγραμμα 3.25. Μετρήσεις TGA συστημάτων 30%H30-70%GO που περιέχουν GO με διάφορους βαθμούς οξείδωσης, σε σύγκριση με το καθαρό πολυμερές και το αντίστοιχο GO.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, τα νανოსύνθετα υλικά εμφανίζουν τρία στάδια αποσύνθεσης. Το πρώτο στάδιο, το οποίο ολοκληρώνεται έως τους ~100 °C αντιστοιχεί στην απομάκρυνση του προσροφημένου νερού. Το στάδιο στο θερμοκρασιακό εύρος 100-250°C αντιστοιχεί στην αναγωγή του GO και φαίνεται να έχει μετακινηθεί σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες στα νανοςύνθετα σε σχέση με το καθαρό GO. Μάλιστα η αύξηση αυτή φαίνεται να επηρεάζεται από την δομή του υλικού και τον βαθμό οξείδωσης του GO. Συγκεκριμένα, στα φασικά διαχωρισμένα δείγματα με χαμηλούς βαθμούς οξείδωσης του GO η αύξηση του θερμοκρασίας αναγωγής είναι έως 12°C περίπου, ενώ στα δείγματα με δομή παρεμβολής αυξάνει πάνω από 22°C, με την

περίπτωση του πλήρως οξειδωμένου GO6 να φτάνει στους 28°C. Στο τρίτο στάδιο (250-400°C) ξεκινά η αποσύνθεση του πολυμερούς η οποία έχει αντίστροφη πορεία από τη θερμοκρασία αναγωγής του GO και φαίνεται να μειώνεται όσο αυξάνει ο βαθμός οξείδωσης. Η διαφορά στη θερμοκρασία αναγωγής του GO στην καθαρή μορφή του και στα νανοσύνθετα αναγράφεται στον πίνακα 3.13 ενώ η αντίστοιχη διαφορά στη θερμοκρασία αποσύνθεσης του καθαρού πολυμερούς και των νανοσύνθετων στον πίνακα 3.14.

Πίνακας 3.13. Θερμοκρασίες αναγωγής του καθαρού GO, του νανοσύνθετου και η διαφορά τους

| Δείγμα | T _r (°C) | Διαφορά (°C) |
|-----------------|---------------------|--------------|
| GO 0.5 | 203 | 9 |
| 30%H30-70%GO0.5 | 212 | |
| GO 1.5 | 205 | 16 |
| 30%H30-70%GO1.5 | 221 | |
| GO 2 | 211 | 22 |
| 30%H30-70%GO2 | 233 | |
| GO 6 | 206 | 28 |
| 30%H30-70%GO6 | 234 | |

Πίνακας 3.14. Θερμοκρασίες αποσύνθεσης του καθαρού H30, του νανοσύνθετου και η διαφορά τους.

| Δείγμα | T _d (°C) | Διαφορά (°C) |
|-----------------|---------------------|--------------|
| H30 | 417 | 15 |
| 30%H30-70%GO0.5 | 402 | |
| 30%H30-70%GO1.5 | 406 | 11 |
| 30%H30-70%GO2 | 383 | 34 |
| 30%H30-70%GO6 | 370 | 47 |

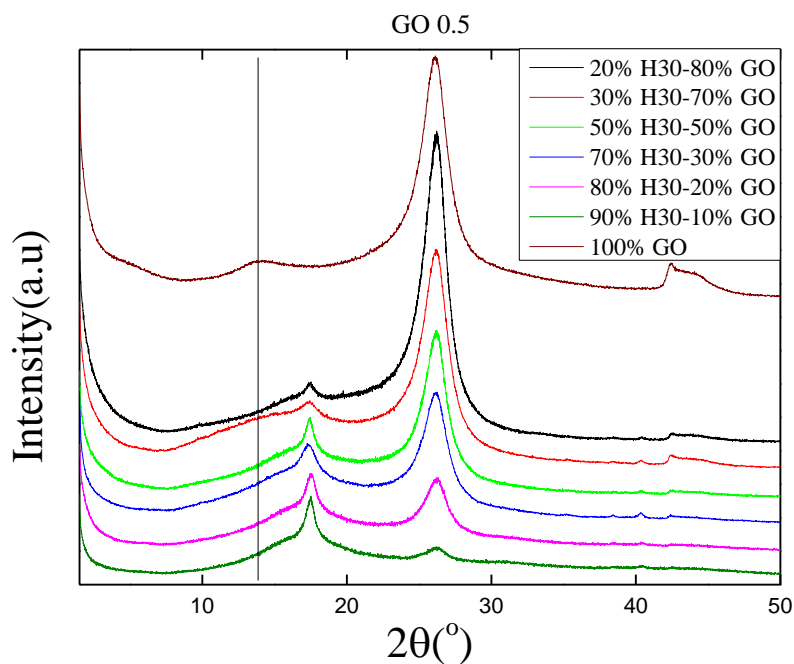
Η αύξηση στην θερμοκρασία αναγωγής του GO μπορεί να αποδοθεί στην «προστασία» που του παρέχει το χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας πολυμερές, από την διάδοση της θερμότητας. Όσο αυξάνεται ο βαθμός οξείδωσης του GO και η αναμειξιμότητα πολυμερούς – ανόργανου μεγαλώνει λόγω ευνοϊκότερων αλληλεπιδράσεων, τόσο περισσότερο «προστατεύεται» το GO λόγω της παρουσίας του υπερδιακλαδισμένου πολυεστέρα άρα και η θερμοκρασία αναγωγής εμφανίζει μεγαλύτερες τιμές. Αντίθετη διαδικασία ισχύει για το πολυμερές, λόγω της μεγάλης θερμικής αγωγιμότητας του GO. Ο αυξημένος βαθμός οξείδωσης και η αυξημένη αναμειξιμότητα των δύο συστατικών, οδηγεί σε όλο και χαμηλότερη θερμοκρασία αποσύνθεσης του πολυμερούς. Σε αυτό

συνεισφέρει πιθανά και το γεγονός ότι, η αναγωγή του GO που προηγείται απελευθερώνει ρίζες οξυγόνου που αντιδρούν με το πολυμερές και επιταχύνουν την αποδόμησή του.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνεται πως ο βαθμός οξείδωσης του GO επιδρά στη δομή και κατ' επέκταση στις θερμικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών. Με την αύξηση του βαθμού οξείδωσης παρατηρείται σταδιακή μεταβολή της δομής από φασικά διαχωρισμένη σε δομή παρεμβολής αλλά και αύξηση της διαστρωματικής απόστασης των φύλλων του GO λόγω της εισαγωγής περισσότερων αλυσίδων πολυμερούς μέσα σε αυτά. Επιπλέον παρατηρείται πως όσο αυξάνεται ο βαθμός οξείδωσης, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του πολυμερούς αυξάνεται, εξαιτίας του χωρικού περιορισμού που υφίστανται οι αλυσίδες του πολυμερούς. Τέλος, παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας αποσύνθεσης του πολυμερούς με ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας αναγωγής του GO με την αύξηση του βαθμού οξείδωσης του GO, λόγω της διαφοράς στην θερμική αγωγιμότητα των δύο υλικών.

3.2.3.2. Επίδραση της σύστασης του νανοσύνθετου υλικού

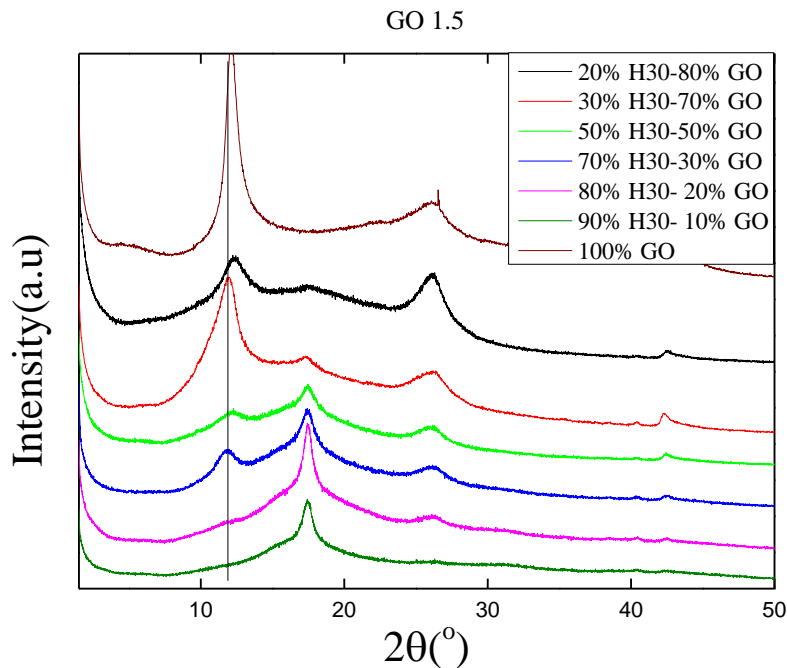
Αφού προσδιορίστηκε η επίδραση του βαθμού οξείδωσης στις ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών, έγινε προσπάθεια μελέτης της επίδρασης που μπορεί να έχει η σύσταση των νανοϋβριδίων στις ίδιες ιδιότητες. Στόχος ήταν η μελέτη του μηχανισμού με τον οποίο γεμίζουν τα φύλλα του GO, εφόσον πλέον ξέρουμε ότι στα υλικά που περιέχουν GO με μεγάλο βαθμό οξείδωσης εμφανίζεται δομή παρεμβολής ενώ σε εκείνα που το GO έχει ενδιάμεσο βαθμό οξείδωσης παρουσιάζεται μια μεικτή δομή με συνύπαρξη της δομής παρεμβολής με την φασικά διαχωρισμένη δομή. Για λόγους πληρότητας δημιουργήθηκε σειρά που περιείχε GO με πολύ μικρό βαθμό οξείδωσης. Πιο συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν τέσσερα συστήματα τα οποία περιείχαν GO0.5, GO1.5, GO2 και GO6 και είχαν συστάσεις από 20% έως 90% σε H30. Στο διάγραμμα 3.26 φαίνονται μετρήσεις περίθλασης ακτίνων X για το σύστημα που αποτελείται από H30 και GO0.5, στις διαφορετικές συστάσεις.



Διάγραμμα 3.26. Μετρήσεις XRD νανοσύνθετων υλικών H30/GO0.5 για διάφορες συστάσεις, σε σύγκριση με το καθαρό GO.

Γνωρίζουμε από την προηγούμενη μελέτη ότι το GO0.5 έχει πολύ μικρό βαθμό οξείδωσης και τα νανοσύνθετά του με το H30, σε συγκεκριμένες συστάσεις, είναι φασικά διαχωρισμένα. Αναμένεται κατ' επέκταση όλα τα νανοσύνθετα υλικά με ποσοστό πολυμερούς από 20% έως 90%, να έχουν φασικά διαχωρισμένη δομή. Πράγματι στις μετρήσεις XRD των συγκεκριμένων υλικών, παρατηρείται η κορυφή του γραφίτη σε γωνία $2\theta=26.2^\circ$ και η κορυφή του πολυμερούς σε $2\theta=17.4^\circ$. Αντιθέτως, η χαμηλής έντασης κορυφή που εμφανίζεται σε $2\theta=13.9^\circ$ στο καθαρό GO είναι δυσδιάκριτη και σε κάποια υλικά απύσα. Στα νανοσύνθετα με ποσοστό πολυμερούς έως 30% εμφανίζεται ως ένας φαρδύς ώμος αριστερά από την κορυφή του πολυμερούς, ενώ στα υπόλοιπα δεν εμφανίζεται καθόλου λόγω του μικρού ποσοστού του νανοπρόσθετου. Σε καμία περίπτωση δεν βλέπουμε μετατόπιση της κορυφής αυτής σε χαμηλότερες γωνίες, γεγονός που θα μαρτυρούσε δομή παρεμβολής. Αυτό συμβαίνει διότι οι αλληλεπιδράσεις του πολυμερούς με τις οξειδωμένες περιοχές του GO είναι ελάχιστες, οπότε οι αλυσίδες του πολυμερούς δεν μπορούν να παρεμβληθούν μεταξύ των φύλλων του GO.

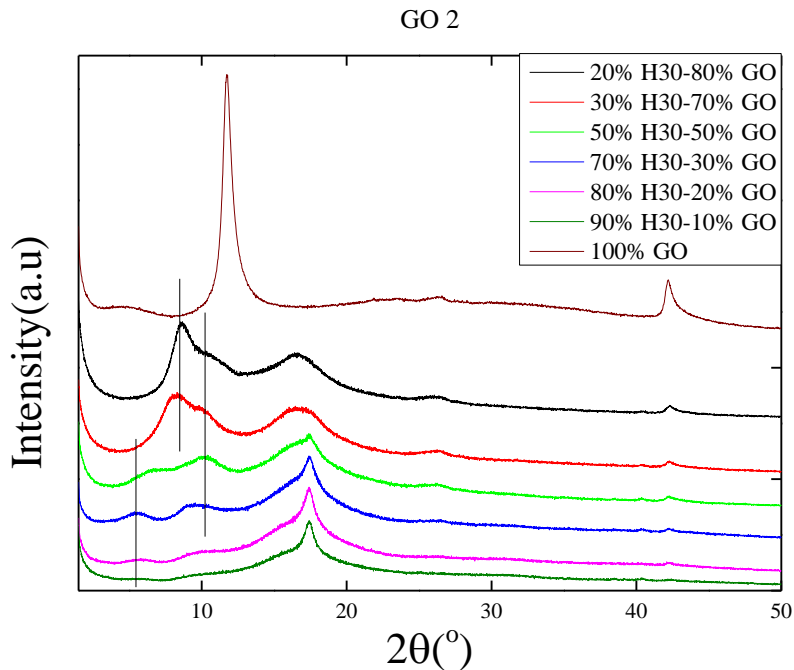
Για το σύστημα H30/GO1.5 τα πράγματα είναι αρκετά παρόμοια, καθώς ο χαμηλός βαθμός οξείδωσης του GO1.5 οδηγεί και πάλι σε φασικά διαχωρισμένα δείγματα (διάγραμμα 3.27).



Διάγραμμα 3.27. Μετρήσεις XRD νανοσύνθετων υλικών H30/GO1.5 για διάφορες συστάσεις, σε σύγκριση με το καθαρό GO.

Τα νανοσύνθετα συνεχίζουν να εμφανίζουν την κορυφή του γραφίτη, η οποία εμφανίζεται πλέον αρκετά φαρδιά και αισθητά μειωμένη σε ένταση, και την κορυφή του καθαρού πολυμερούς. Στην προκειμένη όμως περίπτωση, εμφανίζεται καθαρά και η κορυφή του GO1.5 σε γωνία $2\theta=12.1^\circ$. Η χαμηλότερη γωνία περίθλασης σε σχέση με το GO0.5 αλλά και η αρκετά υψηλή ένταση της κορυφής επιβεβαιώνει τον μεγαλύτερο βαθμό οξείδωσης του GO1.5. Παρόλα αυτά, η κορυφή του GO1.5 στα νανοσύνθετα παραμένει αμετακίνητη, υποδηλώνοντας ότι παρά τον κάπως αυξημένο βαθμό οξείδωσης τα μόρια του πολυμερούς δεν αλληλεπιδρούν με τις ομάδες οξυγόνου των φύλλων του GO, οπότε δεν μπορούν και να παρεμβληθούν ανάμεσά τους. Συνεπώς δεν υπάρχει παρεμβολή και η δομή των νανοσύνθετων είναι η φασικά διαχωρισμένη. Παρατηρείται επίσης η κορυφή του GO1.5 σε μεγάλες συγκεντρώσεις πολυμερούς σταδιακά να μειώνεται, ώσπου πλέον δεν φαίνεται. Αυτό και πάλι οφείλεται στο γεγονός ότι τα χαμηλά ποσοστά GO δίνουν κορυφές τόσο χαμηλής έντασης που δεν διακρίνονται πλέον.

Για το σύστημα H30/GO2 τα πράγματα αρχίζουν να αλλάζουν, καθώς όπως είδαμε και παραπάνω, ο βαθμός οξείδωσης του GO2 είναι τέτοιος που έχουμε εμφάνιση δομής παρεμβολής.



Διάγραμμα 3.28. Φάσματα XRD νανοσύνθετων υλικών H30/GO2 για διάφορες συστάσεις, σε σύγκριση με το καθαρό GO.

Αυτή τη φορά, η κορυφή του γραφίτη έχει σχεδόν εξαφανιστεί, ενώ παρατηρούμε και πάλι την κορυφή του πολυμερούς (διάγραμμα 3.28). Η τελευταία, είναι αρκετά οξεία στα νανοσύνθετα με υψηλό ποσοστό πολυμερούς όπου μπορεί να σχηματιστεί το δίκτυο των δεσμών υδρογόνου που συζητήθηκε και παραπάνω, ενώ στις περιπτώσεις που το ποσοστό του GO2 υπερτερεί, ο σχηματισμός του δικτύου δεν είναι εφικτός και υπάρχει μόνο μία φαρδιά κορυφή ενδεικτική του άμορφου χαρακτήρα του πολυμερούς. Αυτή η παρατήρηση μπορεί να γίνει και στις μετρήσεις των νανοσύνθετων υλικών με το GO0.5 και το GO1,5, όμως σε αυτές τις περιπτώσεις οι μη ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις οδηγούν όλο το πολυμερές να είναι εκτός των γαλαρίων και άρα να υπάρχει αυξημένη πιθανότητα δημιουργίας του δικτύου. Όσον αφορά τις κορυφές που οφείλονται στο GO2, παρατηρούμε πλέον την ύπαρξη δύο κορυφών οι γωνίες περίθλασης και οι αντίστοιχες διαστρωματικές αποστάσεις των οποίων για κάθε δείγμα αποτυπώνονται στον πίνακα 3.15. Σε όλα τα νανοσύνθετα εμφανίζεται μια αρκετά φαρδιά κορυφή σε ένα εύρος γωνιών 2θ μεταξύ $10-11^\circ$, η οποία από τον πίνακα φαίνεται να αντιστοιχεί σε διαστρωματική απόσταση $8-8.8\text{\AA}$. Οι τιμές αυτές είναι αρκετά κοντά σε αυτές του καθαρού GO2, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη άδειων γαλαρίων του GO. Οι μικρές αποκλίσεις, οφείλονται πιθανά στην παρουσία της κορυφής σε

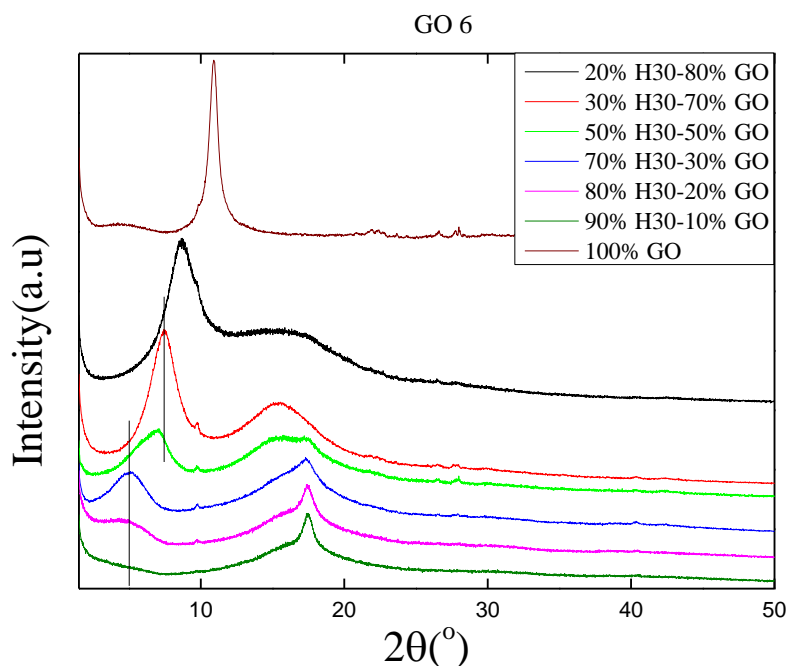
χαμηλότερες γωνίες που επηρεάζει το σχήμα και την ένταση της κορυφής των άδειων γαλαριών. Σε κάθε περίπτωση, οι κορυφές περίθλασης των νανοσύνθετων υλικών των εξεταζόμενων συστημάτων έχουν πολύ πιο φαρδιά σχήματα από τις οξείες κορυφές των καθαρών GO, δίνοντας έτσι πληροφορίες και για το εύρος του μεγέθους των σχηματιζόμενων κρυσταλλιτών. Στην περίπτωση των υλικών με έως 30% H3O, η δεύτερη κορυφή εμφανίζεται σε $2\theta=8.3-8.6^\circ$ και οφείλεται στη δημιουργία μονοστοιβάδων πολυμερούς μεταξύ των φύλλων του GO. Η διαστρωματική απόσταση για την συγκεκριμένη κορυφή είναι σχεδόν 10.4 Å. Για συγκέντρωση πολυμερούς 50% η κορυφή μετατοπίζεται σε χαμηλότερες γωνίες ενώ φαίνεται να πλαταίνει αρκετά, καθώς εκτείνεται σε αρκετά μεγάλο εύρος γωνιών. Πάνω από 70% πολυμερές, φαίνεται να σταθεροποιείται στην τιμή $2\theta=5.5^\circ$, η οποία αντιστοιχεί σε $d=16$ Å. Η σταθεροποίηση αυτή υποδηλώνει την δημιουργία διπλοστοιβάδων πολυμερούς μεταξύ των φύλλων του GO, ενώ η μορφή της κορυφής στο 50% πιθανότατα υποδηλώνει μια ενδιάμεση κατάσταση με μείγμα από διπλοστοιβάδες και μονοστοιβάδες^{17,21,22}.

Πίνακας 3.15. Γωνίες περίθλασης και διαστρωματικές αποστάσεις για νανοσύνθετα H3O/GO2 και καθαρό GO2

| Ονομασία δείγματος | $2\theta(^{\circ})$ | $d(\text{\AA})$ | $\Delta d (\text{\AA})$ |
|--------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|
| GO 2 | 11.7 | 7.6 | |
| 20% H3O | 8.5±0.1 και 10.2±0.2 | 10.4±0.1 και 8.6±0.1 | 2.8 & άδεια |
| 30% H3O | 8.5±0.1 και 10.2±0.2 | 10.4±0.1 και 8.6±0.1 | 2.8 & άδεια |
| 50% H3O | 6.6±0.2 και 10.2±0.2 | 12.9±0.1 και 8.6±0.1 | 5.2 & άδεια |
| 70% H3O | 5.5±0.1 και 10.2±0.2 | 16±0.1 και 8.6±0.1 | 8.4 & άδεια |
| 80% H3O | 5.5±0.2 και 10.2±0.2 | 16±0.1 και 8.6±0.1 | 8.4 & άδεια |
| 90% H3O | 5.5±0.2 και 10.2±0.2 | 16±0.1 και 8.6±0.1 | 8.4 & άδεια |

Επομένως, στην περίπτωση του συστήματος με το GO2, επιβεβαιώνεται και πάλι ο συνδυασμός φασικά διαχωρισμένης και δομής παρεμβολής, καθώς σε όλες τις συστάσεις εντοπίζονται άδειες γαλαρίες GO ενώ είδαμε και τον σχηματισμό monolayers και bilayers. Μάλιστα φαίνεται ότι η σύσταση 50/50 είναι περίπου το σημείο όπου ξεκινά η δημιουργία των διπλοστοιβάδων.

Η διαδικασία του μηχανισμού με τον οποίο γεμίζουν τα φύλλα του GO μπορεί να προσδιοριστεί ακόμη καλύτερα από το σύστημα με το GO6, το οποίο είναι πλήρως οξειδωμένο και εμφανίζει τις περισσότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυμερούς και GO.



Διάγραμμα 3.29. Μετρήσεις XRD νανοσύνθετων υλικών H30/GO6 για διάφορες συστάσεις, σε σύγκριση με το καθαρό GO.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.29 η κορυφή του γραφίτη έχει πλέον εξαφανιστεί εντελώς, ενώ και πάλι διακρίνεται η κορυφή του πολυμερούς με τα χαρακτηριστικά που συζητήθηκαν παραπάνω. Όσον αφορά τις κορυφές των νανοσύνθετων υλικών, τα πράγματα είναι πιο απλά από ότι στα προηγούμενα συστήματα καθώς έχουμε μόνο δομή παρεμβολής. Κορυφή άδειων γαλαριών δεν εμφανίζεται σε κανένα υλικό, ενώ για 30% πολυμερές η κορυφή που διακρίνεται σε $2\theta=7.4^\circ$ ($d=11.9 \text{ \AA}$) αντιστοιχεί σε μονοστοιβάδες (αύξηση της διαστρωματικής απόστασης κατά 4 \AA σε σχέση με το GO6). Αυξάνοντας το ποσοστό του πολυμερούς σε 50% βλέπουμε πάλι ότι ενώ η κορυφή αντιστοιχεί σε μονοστοιβάδες, εμφανίζεται ένας ‘ώμος’ σε μικρότερες γωνίες γεγονός που σημαίνει ότι πιθανά βρισκόμαστε στο όριο που αρχίζουν να δημιουργούνται και διπλοστοιβάδες. Για ποσοστά πολυμερούς υψηλότερα από 70% η κορυφή σταθεροποιείται σε $2\theta=5^\circ$ και διαστρωματική απόσταση περίπου 17.6 \AA , γεγονός που σημαίνει ότι υπάρχει δομή παρεμβολής με πλήρως γεμάτες γαλαρίες από διπλοστοιβάδες πολυμερούς (αύξηση της διαστρωματικής απόστασης κατά 9.5 \AA σε σχέση με αυτήν του GO6). Η μόνη περίπτωση που φαίνεται να ξεφεύγει από όσα είδαμε μέχρι τώρα, είναι το υλικό με 20% πολυμερές για το οποίο η διαστρωματική απόσταση είναι $d=10.3 \text{ \AA}$ είναι μεταξύ άδειων και γαλαριών με μονοστοιβάδες.

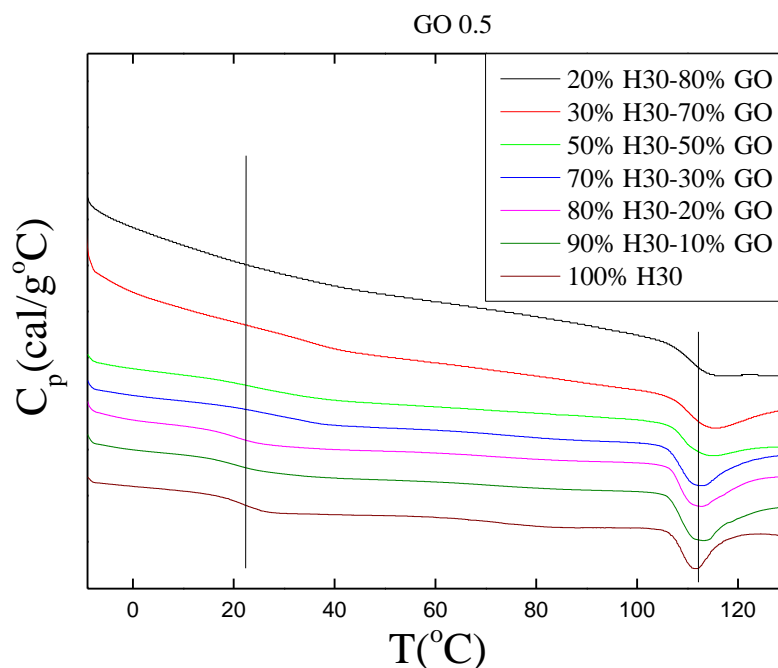
Αποτέλεσμα που δεν ήταν αναμενόμενο, καθώς στο αντίστοιχο υλικό με το GO2 παρά τον χαμηλότερο βαθμό οξείδωσης, υπάρχει ήδη κορυφή με μονοστοιβάδες. Εδώ βέβαια θα πρέπει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση του GO2 υπήρχε και κορυφή με άδεια στρώματα. Ίσως τελικά στο 20% πολυμερές να ξεκινά η διαδικασία γεμίματος των φύλλων ενός πλήρως οξειδωμένου GO. Στον πίνακα 3.16 φαίνονται οι γωνίες και οι διαστρωματικές αποστάσεις των νανοσύνθετων και του καθαρού GO6.

Πίνακας 3.16. Γωνίες περίθλασης και διαστρωματικές αποστάσεις για νανοσύνθετα H30/GO6 και καθαρό GO6

| Ονομασία δείγματος | $2\theta(^{\circ})$ | $d(\text{\AA})$ | $\Delta d (\text{\AA})$ |
|--------------------|---------------------|-----------------|-------------------------|
| GO 6 | 10.9 | 8.1 | |
| 20% H30 | 8.6 ± 0.2 | 10.3 ± 0.1 | 2.2 |
| 30% H30 | 7.4 ± 0.2 | 11.9 ± 0.1 | 3.8 |
| 50% H30 | 7.1 ± 0.2 | 12.4 ± 0.1 | 4.3 |
| 70% H30 | 5 ± 0.2 | 17.6 ± 0.1 | 9.5 |
| 80% H30 | 5 ± 0.3 | 17.6 ± 0.2 | 9.5 |
| 90% H30 | 5 ± 0.3 | 17.6 ± 0.2 | 9.5 |

Επομένως, από την μελέτη των παραπάνω συστημάτων φαίνεται ότι με GO με χαμηλούς βαθμούς οξείδωσης τα νανοσύνθετα εμφανίζουν φασικό διαχωρισμό ανεξαρτήτως του ποσοστού πολυμερούς που θα προσθέσουμε, ενώ για GO με μεγάλο βαθμό οξείδωσης αλλά όχι πλήρως οξειδωμένο μπορεί να επιτευχθεί ένας συνδυασμός φασικά διαχωρισμένης και δομής παρεμβολής. Όσον αφορά όμως πλήρως οξειδωμένο GO, φαίνεται σε ποσοστό 30% πολυμερούς να έχει δημιουργήσει ήδη δομή παρεμβολής με μονοστοιβάδες και αύξηση στην διαστρωματική απόσταση κατά 4\AA , ενώ σε σύσταση 50/50 περίπου ξεκινά η δημιουργία διπλοστοιβάδων. Η διαδικασία έχει ολοκληρωθεί σε 70 % πολυμερές με δομή παρεμβολής και διπλοστοιβάδες πολυμερούς σε όλα τα φύλλα του GO.

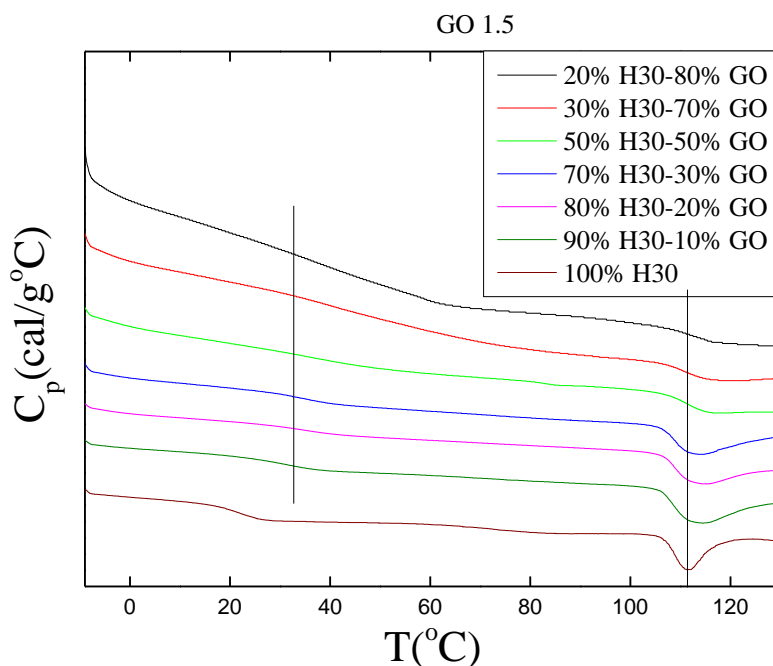
Οι θερμικές ιδιότητες και των τεσσάρων συστημάτων μελετήθηκαν με τη χρήση της τεχνικής DSC. Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση της σύστασης στο T_g του πολυμερούς αλλά και στους δεσμούς υδρογόνου που σχηματίζονται κατά τη θερμική ανόπτηση των δειγμάτων. Η θερμοκρασία ανόπτησης που επιλέχθηκε ήταν οι 100°C και ο χρόνος ήταν 20 λεπτά.



Διάγραμμα 3.30. Μετρήσεις DSC συστήματος H30/GO0.5 για διάφορες συστάσεις σε σύγκριση με το καθαρό πολυμερές.

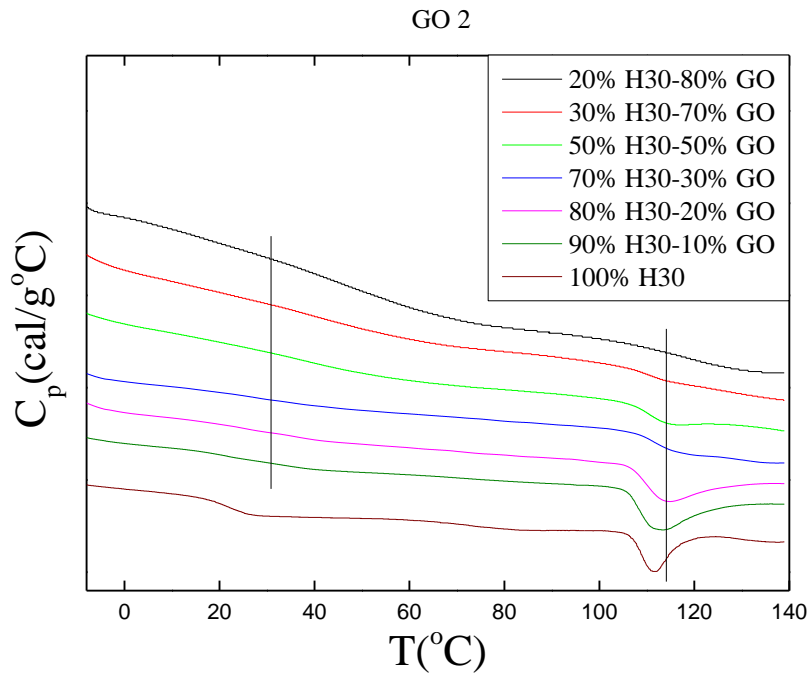
Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 3.30, τα νανοσύνθετα για υψηλά ποσοστά πολυμερούς έως και 80%, εμφανίζουν πολύ παρόμοια θερμοκρασία T_g με αυτήν του πολυμερούς, λόγω των ασθενών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δύο συστατικών και του φασικού διαχωρισμού. Σε ένα φασικά διαχωρισμένο υλικό με υψηλό ποσοστό πολυμερούς, η συντριπτική πλειοψηφία των πολυμερικών αλυσίδων είναι μακριά από τις επιφάνειες του προσθέτου και συνορεύουν αποκλειστικά με άλλες αλυσίδες οπότε και το τελικό T_g είναι ίδιο με της πολυμερικής μήτρας. Σε μικρότερες όμως συστάσεις πολυμερούς και για ποσοστά από 70% έως 30%, το T_g φαίνεται να αυξάνεται κατά (7-8)°C. Σε αυτήν την περίπτωση αυξάνεται το ποσοστό των πολυμερικών αλυσίδων που είναι σε επαφή με τα φύλλα του GO και παρά τις μη ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις, φαίνεται να υπάρχει αύξηση στο T_g . Για ποσοστά χαμηλότερα από 30% το T_g είναι δυσδιάκριτο ή δεν υπάρχει καθόλου, αφού οι αλυσίδες είναι πλέον πολύ λίγες για να δώσουν σήμα θερμικής μετάβασης¹⁷. Παράλληλα φαίνεται να μην υπάρχει καμία επίδραση στην θερμοκρασία που σχετίζεται με το δίκτυο των δεσμών υδρογόνου αφού εμφανίζεται πάντα στους $T_H=111^\circ\text{C}$, όμως φαίνεται να αλλάζει η ενθαλπία της.

Το σύστημα H30/GO1.5 φαίνεται διαφοροποιημένο από το προηγούμενο, αφού ο μεγαλύτερος βαθμός οξειδωσης του GO1.5 σημαίνει λίγο ευνοϊκότερες αλληλεπιδράσεις με το πολυμερές. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.31, το T_g του πολυμερούς στα νανοσύνθετα έχει μετατοπιστεί σε μεγαλύτερη θερμοκρασία από αυτήν του καθαρού πολυμερούς. Μάλιστα η αύξηση είναι μεγαλύτερη από αυτήν που είδαμε για τα νανοσύνθετα με το GO0.5, αφού πλέον το T_g έχει φτάσει στους 32.5°C. Παράλληλα, το T_g διακρίνεται για υψηλά ποσοστά πολυμερούς έως 50%. Κάτω από αυτά τα ποσοστά, η θερμική μετάβαση των πολυμερικών αλυσίδων δεν διακρίνεται πλέον. Όσον αφορά την κορυφή των δεσμών υδρογόνου, βλέπουμε και πάλι να εμφανίζεται στην ίδια θερμοκρασία με του καθαρού πολυμερούς. Σε αυτό το σύστημα η επίδραση στην ΔH είναι ακόμη πιο μεγάλη, αφού φαίνεται και με γυμνό μάτι το εμβαδόν της κορυφής να μικραίνει όσο ελαττώνεται το πολυμερές και μάλιστα σε ποσοστό 20% η κορυφή έχει σχεδόν εξαφανιστεί. Το συγκεκριμένο φαινόμενο μπορεί να αποδοθεί στις πιο ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις των δύο συστατικών του νανοσύνθετου υλικού.



Διάγραμμα 3.31. Μετρήσεις DSC συστήματος H30/GO1.5 για διάφορες συστάσεις σε σύγκριση με το καθαρό πολυμερές.

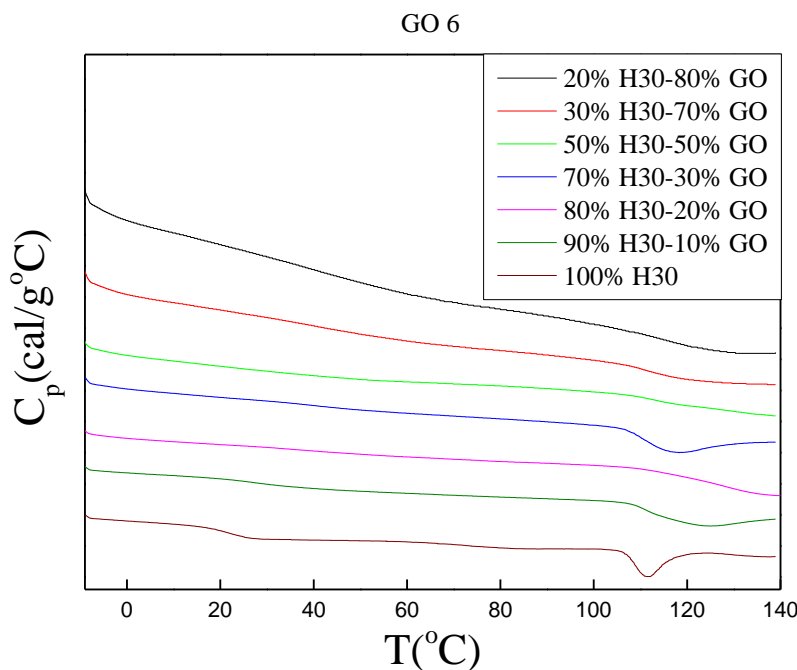
Η μελέτη συνεχίστηκε με το σύστημα H30/GO2, το οποίο έχει μεν μεγάλο βαθμό οξειδωσης αλλά δεν είναι πλήρως οξειδωμένο.



Διάγραμμα 3.32. Μετρήσεις DSC συστήματος H30/GO2 για διάφορες συστάσεις σε σύγκριση με το καθαρό πολυμερές.

Σύμφωνα με το διάγραμμα 3.32, παρατηρούμε ίδια συμπεριφορά με τα παραπάνω συστήματα, σε πολύ μεγαλύτερη ένταση όμως, λόγω αυξημένων αλληλεπιδράσεων. Πιο συγκεκριμένα, ναλώδη μετάβαση για το πολυμερές μπορούμε να διακρίνουμε μόνο στα νανοσύνθετα που περιέχουν ποσοστά πολυμερούς 80% και 90%, ενώ η τιμή της θερμοκρασίας έχει φτάσει πλέον στους 35°C. Παρόμοια και για την κορυφή των δεσμών υδρογόνου, η οποία εμφανίζεται ελαφρώς μετατοπισμένη σε υψηλότερη θερμοκρασία από εκείνη του καθαρού πολυμερούς. Παρόλα αυτά, ευδιάκριτη κορυφή έχουμε μόνο για ποσοστά πολυμερούς 80% και 90%, αφού για κάτω από 70% η κορυφή φθίνει και σε χαμηλότερα ποσοστά δεν υπάρχει καθόλου. Επομένως, στο συγκεκριμένο σύστημα έχουμε δραστική επίδραση στις θερμικές ιδιότητες του πολυμερούς από τον βαθμό οξείδωσης του GO, που οδηγεί σε μερική παρεμβολή των αλυσίδων μέσα στις γαλαρίες του GO αφού μόνο σε νανοσύνθετα υλικά με πολύ υψηλά ποσοστά του πολυμερούς βλέπουμε T_g αλλά και κορυφή των δεσμών υδρογόνου οι οποίοι δεν είναι εύκολο να σχηματιστούν υπό ισχυρό χωρικό περιορισμό.

Έχοντας υπόψιν τα παραπάνω, η μελέτη συνεχίστηκε με το σύστημα H30/GO6, το οποίο είναι πλήρως οξειδωμένο και εμφανίζει δομή παρεμβολής, με όλες τις γαλαρίες του γεμάτες (διάγραμμα 3.33).



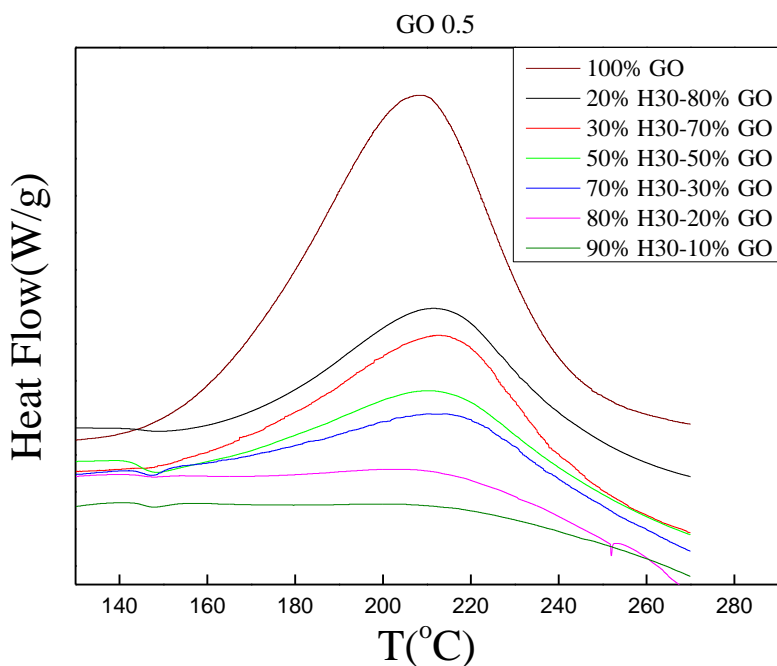
Διάγραμμα 3.33. Μετρήσεις DSC συστήματος H30/GO6 για διάφορες συστάσεις σε σύγκριση με το καθαρό πολυμερές.

Στο συγκεκριμένο σύστημα, δεν είναι εύκολο να προσδιοριστεί με ακρίβεια το T_g ακόμη και για πολύ υψηλά ποσοστά πολυμερούς, αφού είναι πολύ δυσδιάκριτο και εκτείνεται σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Όσον αφορά την κορυφή από τους δεσμούς υδρογόνου, βλέπουμε ότι σε όλες τις περιπτώσεις η μορφή της κορυφής είναι αλλοιωμένη αφού εκτείνεται σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Μάλιστα σε ποσοστά κάτω από 50% είναι δύσκολο ακόμη και να την διακρίνουμε. Επομένως, οι αλληλεπιδράσεις και η δομή των νανοσύνθετων επιδρούν με τέτοιο τρόπο, ώστε οι δεσμοί υδρογόνου των πολυμερικών αλυσίδων να δυσκολεύονται πάρα πολύ ώστε να αποκτήσουν μια υποτυπώδη έστω διευθέτηση.

Επομένως λοιπόν, φαίνεται η σύσταση του υλικού να καθορίζει την παρουσία ή την απουσία της υαλώδους μετάβασης για το H30, αφού όσο πιο πολύ πολυμερές έχει το νανοσύνθετο, τόσο πιο ορατή είναι η μετάβαση, εξαρτώμενη πάντα και από τον βαθμό οξείδωσης του GO. Η δομή παρεμβολής έχει αρνητική επίδραση στον προσδιορισμό της μετάβασης. Παρόμοια επίδραση της

σύστασης παρατηρήθηκε και για την θερμική μετάβαση που αφορά το δίκτυο των δεσμών υδρογόνου που σχηματίζουν οι πολυμερικές.

Η μελέτη των θερμικών ιδιοτήτων συνεχίστηκε με την επίδραση που μπορεί να έχει η παρουσία του πολυμερούς αλλά και το ποσοστό του στην θερμοκρασία αναγωγής του GO. Στο διάγραμμα 3.34 φαίνονται τα θερμογράμματα DSC στην περιοχή θερμοκρασιών που συμβαίνει η αναγωγή του GO για τα νανοσύνθετα του συστήματος H30/GO0.5 και για το καθαρό GO.



Διάγραμμα 3.34. Μετρήσεις DSC για την μελέτη της θερμοκρασίας αναγωγής του GO, για το σύστημα H30/GO0.5 σε διάφορες συστάσεις και για το καθαρό GO0.5

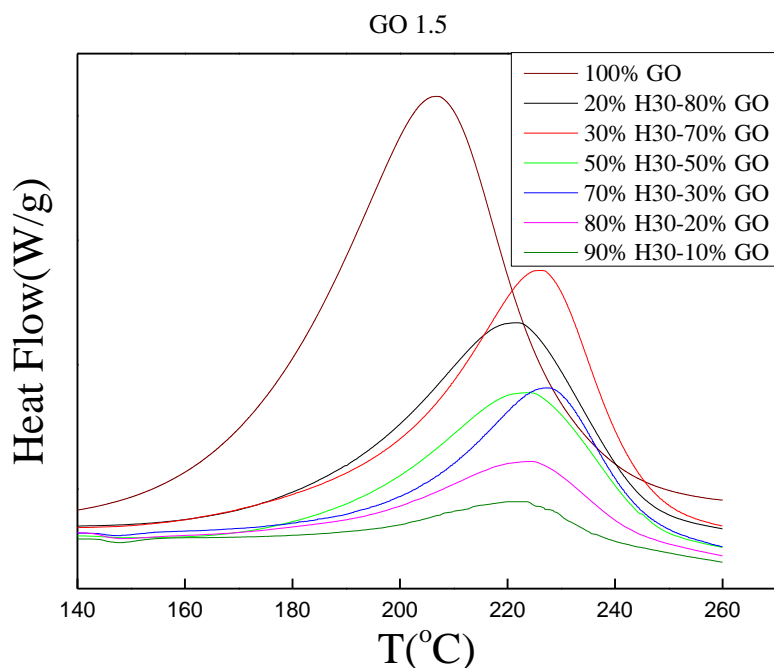
Στον πίνακα 3.17 αποτυπώνονται οι αντίστοιχες θερμοκρασίες αναγωγής που βρέθηκαν από τα παραπάνω θερμογράμματα.

Πίνακας 3.17. Θερμοκρασίες αναγωγής του καθαρού GO0.5 και των νανοσύνθετων υλικών H30/GO0.5

| Δείγμα | T _r (°C) |
|--------------|---------------------|
| GO 0.5 | 208 |
| 20%H30-80%GO | 211±2 |
| 30%H30-70%GO | 211±2 |
| 50%H30-50%GO | 211±3 |
| 70%H30-30%GO | 211±3 |
| 80%H30-20%GO | 211±3 |
| 90%H30-10%GO | 211±4 |

Όπως φαίνεται από τον πίνακα, παρατηρείται μικρή αύξηση της θερμοκρασίας αναγωγής του GO0.5 στα νανοσύνθετα. Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, το πολυμερές εμφανίζει χαμηλή θερμική αγωγιμότητα με αποτέλεσμα να καθυστερεί την διάδοση της θερμότητας προς το GO. Λόγω όμως του χαμηλού βαθμού οξείδωσης του GO0.5 και της φυσικά διαχωρισμένη δομής των νανοσύνθετων, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δύο συστατικών είναι σε πολύ περιορισμένο βαθμό. Επόμενο είναι λοιπόν η επίδραση του πολυμερούς στην θερμοκρασία αναγωγής του GO να είναι αμελητέα, μόλις 3°C, και η αύξηση του ποσοστού του πολυμερούς να μην έχει καμία επίδραση.

Για το σύστημα H30/GO1.5 παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά, με τη διαφορά ότι σε αυτήν την περίπτωση η αύξηση της θερμοκρασίας αναγωγής του GO είναι πολύ μεγαλύτερη και φτάνει περίπου τους 17°C (διάγραμμα 3.35)²³. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι οι αλληλεπιδράσεις των μορίων του πολυμερούς με το GO είναι πολύ περισσότερες εξαιτίας του μεγαλύτερου βαθμού οξείδωσής του.



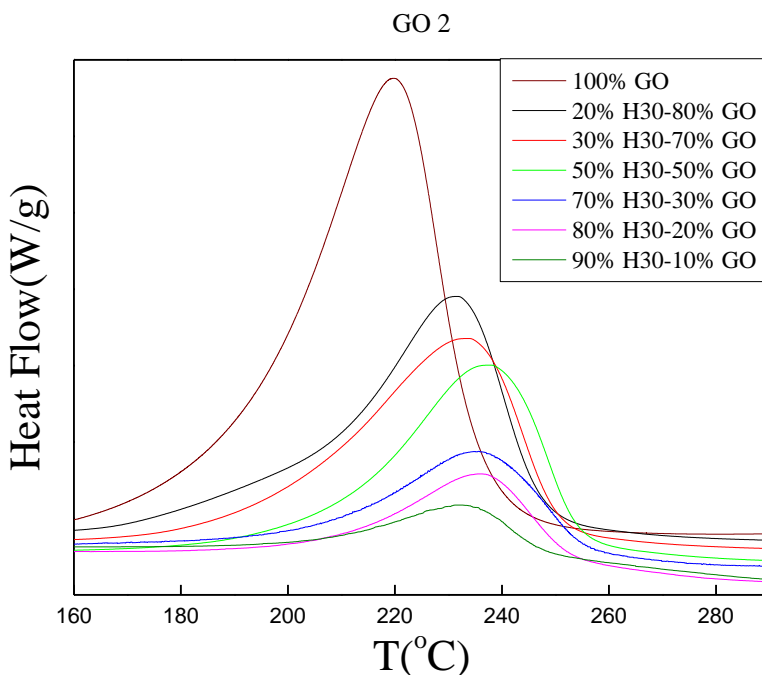
Διάγραμμα 3.35. Μετρήσεις DSC για την μελέτη της θερμοκρασίας αναγωγής του GO, για το σύστημα H30/GO1.5 σε διάφορες συστάσεις και για το καθαρό GO1.5

Παρόλα αυτά παρατηρούμε ότι και σε αυτήν την περίπτωση, το ποσοστό του πολυμερούς δεν έχει κάποια περαιτέρω επίδραση στην θερμοκρασία αναγωγής, αφού δεν παρατηρείται κάποια σταδιακή αύξησή της. Αντίθετα, όλες οι τιμές βρίσκονται μέσα σε ένα εύρος 5°C με μη συστηματικές αυξομειώσεις (πίνακας 3.18). Το γεγονός αυτό οφείλεται και πάλι στην φασικά διαχωρισμένη δομή των δειγμάτων.

Πίνακας 3.18. Θερμοκρασίες αναγωγής του καθαρού GO1.5 και των νανοσύνθετων υλικών H30/GO1.5

| Δείγμα | T _r (°C) |
|--------------|---------------------|
| GO 1.5 | 207 |
| 20%H30-80%GO | 222±2 |
| 30%H30-70%GO | 225±2 |
| 50%H30-50%GO | 223±2 |
| 70%H30-30%GO | 227±1 |
| 80%H30-20%GO | 224±2 |
| 90%H30-10%GO | 223±2 |

Στο ίδιο μήκος κύματος κινείται και η συμπεριφορά των θερμοκρασιών αναγωγής του GO, για τα νανοσύνθετα του συστήματος H30/GO2 (διάγραμμα 3.36).



Διάγραμμα 3.36. Μετρήσεις DSC για την μελέτη της θερμοκρασίας αναγωγής του GO, για το σύστημα H30/GO2 σε διάφορες συστάσεις και για το καθαρό GO2

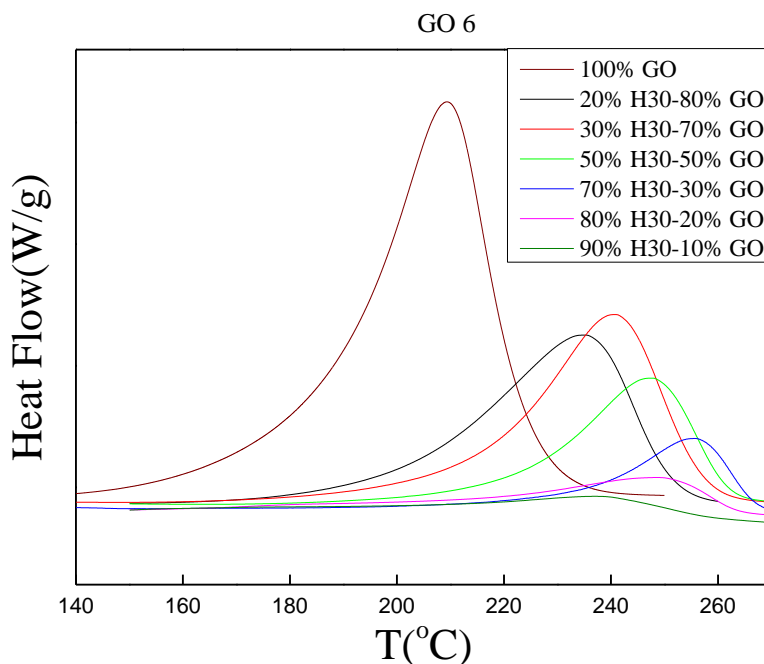
Συγκεκριμένα, η αύξηση στην τιμή του T_r είναι τουλάχιστον 21°C , μεγαλύτερη και από τα δύο προηγούμενα συστήματα, αφού εδώ έχουμε ακόμη μεγαλύτερο βαθμό οξείδωσης για το GO2 (πίνακας 3.19). Αυτό όμως που αλλάζει στην συγκεκριμένη περίπτωση, είναι ο τρόπος που επιδρά το ποσοστό του πολυμερούς στην T_r . Παρατηρούμε λοιπόν ότι για 20% πολυμερές έχουμε αύξηση στην θερμοκρασία αναγωγής κατά 21°C και βλέπουμε ότι όσο αυξάνει το πολυμερές αυτή η αύξηση μεγαλώνει, μέχρι 50% H30 όπου η T_r έχει μεγαλώσει κατά 27°C . Στην συνέχεια έχουμε σταθεροποίηση της τιμής, έως 90% πολυμερές όπου μειώνεται πλέον κατά 3°C . Άρα με την αύξηση του πολυμερούς παρατηρείται σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας αναγωγής έως ένα πλατό και στην συνέχεια μια μικρή πτώση. Το συγκεκριμένο φαινόμενο οφείλεται στο γεγονός ότι ο βαθμός οξείδωσης του GO2 και οι αλληλεπιδράσεις του με το H30 έχουν οδηγήσει σε ένα συνδυασμό δομής παρεμβολής και φασικού διαχωρισμού. Εφόσον στην δομή παρεμβολής οι πολυμερικές αλυσίδες εισέρχονται ανάμεσα στα φύλλα του GO, είναι φυσικό η χαμηλή τους

θερμική αγωγιμότητα να δυσκολεύει περισσότερο την διάδοση της θερμότητας, άρα να αυξάνει την T_f ακόμη περισσότερο απ' ό τι στα φασικά διαχωρισμένα δείγματα παραπάνω. Η αύξηση εμφανίζεται σταδιακά μέχρι ποσοστά πολυμερούς 50%-70%, γιατί όπως έδειξε και το XRD, σε αυτά τα ποσοστά γεμίζουν οι γαλαρίες. Επομένως, καθώς το πολυμερές εισέρχεται στις γαλαρίες, αυξάνοντας την διαστρωματική απόσταση του GO, προστατεύει όλο και περισσότερο τα φύλλα του από την αναγωγή. Το φαινόμενο προφανώς ολοκληρώνεται όταν γεμίσουν πλήρως οι γαλαρίες. Ο συνδυασμός δομής παρεμβολής και φασικά διαχωρισμένης δομής δυσχεραίνει την μελέτη του συγκεκριμένου φαινομένου.

Πίνακας 3.19. Θερμοκρασίες αναγωγής του καθαρού GO2 και των νανοσύνθετων υλικών H30/GO2

| Δείγμα | $T_f(^{\circ}\text{C})$ |
|--------------|-------------------------|
| GO 2 | 210 |
| 20%H30-80%GO | 231±1 |
| 30%H30-70%GO | 233±1 |
| 50%H30-50%GO | 237±1 |
| 70%H30-30%GO | 236±2 |
| 80%H30-20%GO | 236±2 |
| 90%H30-10%GO | 232±2 |

Το σύστημα H30/GO6, εμφανίζει πολύ μεγάλο ενδιαφέρον καθώς εδώ εμφανίζεται αποκλειστικά δομή παρεμβολής στα νανοσύνθετα υλικά.



Διάγραμμα 3.37. Μετρήσεις DSC για την μελέτη της θερμοκρασίας αναγωγής του GO, για το σύστημα H30/GO6 σε διάφορες συστάσεις και για το καθαρό GO6

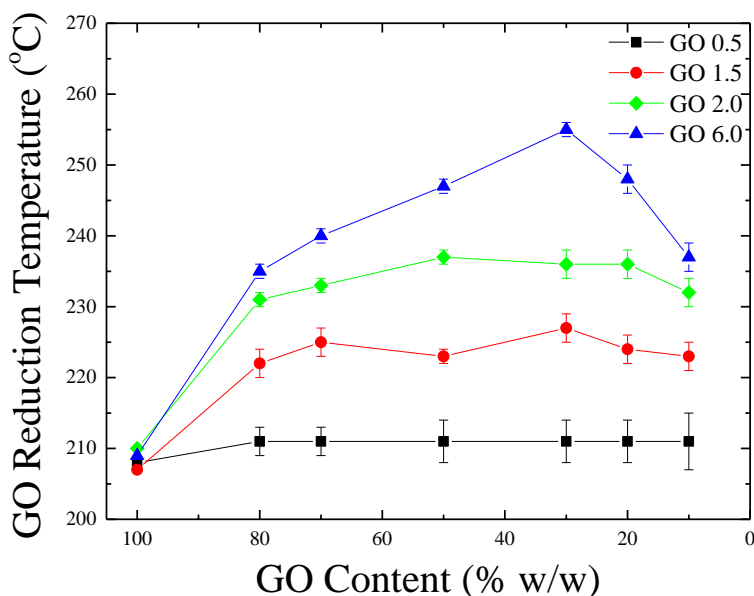
Όπως φαίνεται στο διάγραμμα 3.37 και στον αντίστοιχο πίνακα 3.20, η αρχική αύξηση στην θερμοκρασία αναγωγής είναι 26°C, τιμή μεγαλύτερη από όλα τα προηγούμενα συστήματα, εφόσον μιλάμε και για ένα GO πλήρως οξειδωμένο άρα εν γένει γύρω από κάθε επιφάνεια υπάρχει κάποιος αριθμός αλυσίδων. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η αύξηση στην T_r μεγαλώνει σταδιακά και πάλι μέχρι 70% πολυμερές όπου γεμίζουν πλήρως οι γαλαρίες. Η αύξηση είναι της τάξης των 46 °C, πολύ μεγαλύτερη από κάθε άλλο σύστημα. Σε αυτήν την σύσταση φαίνεται να εμφανίζει την μέγιστη τιμή της η θερμοκρασία αναγωγής καθώς στα νανοσύνθετα υλικά με ποσοστά πολυμερούς 80% - 90% εμφανίζεται μία πτώση στην θερμοκρασία έως περίπου 18 °C. Εδώ λοιπόν φαίνεται ξεκάθαρα η σημαντική αύξηση της θερμοκρασίας αναγωγής κατά 46 °C όσο αυξάνουμε την σύσταση σε πολυμερές και έως ότου γεμίσουν οι γαλαρίες. Επίσης βλέπουμε και την σημαντική πτώση της T_r , μετά το γέμισμα των γαλαριών. Η πτώση αυτή πιθανότατα οφείλεται σε διάσπαση των δεσμών υδρογόνου του πολυμερούς. Οι δεσμοί υδρογόνου, ως ασθενείς διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, διασπώνται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από την αναγωγή του GO (διάσπαση ομοιοπολικών δεσμών) και εκλύουν θερμότητα, η οποία ανάλογα με το μέγεθος της μπορεί να οδηγήσει το GO να αναχθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Στα νανοσύνθετα με

υψηλά ποσοστά πολυμερούς αναμένεται η συγκεκριμένη θερμότητα να είναι στο μέγιστό της, οδηγώντας και στην αντίστοιχη μείωση της T_r .

Πίνακας 3.20. Θερμοκρασίες αναγωγής για το καθαρό GO6 και για τα νανοσύνθετα H30/GO6

| Δείγμα | T_r (°C) |
|--------------|------------|
| GO 6 | 209 |
| 20%H30-80%GO | 235±1 |
| 30%H30-70%GO | 240±1 |
| 50%H30-50%GO | 247±1 |
| 70%H30-30%GO | 255±1 |
| 80%H30-20%GO | 248±2 |
| 90%H30-10%GO | 237±2 |

Όλες οι παραπάνω θερμοκρασίες αναγωγής των διαφορετικών GO στα νανοσύνθετα υλικά, φαίνονται συγκριτικά στο διάγραμμα 3.38.



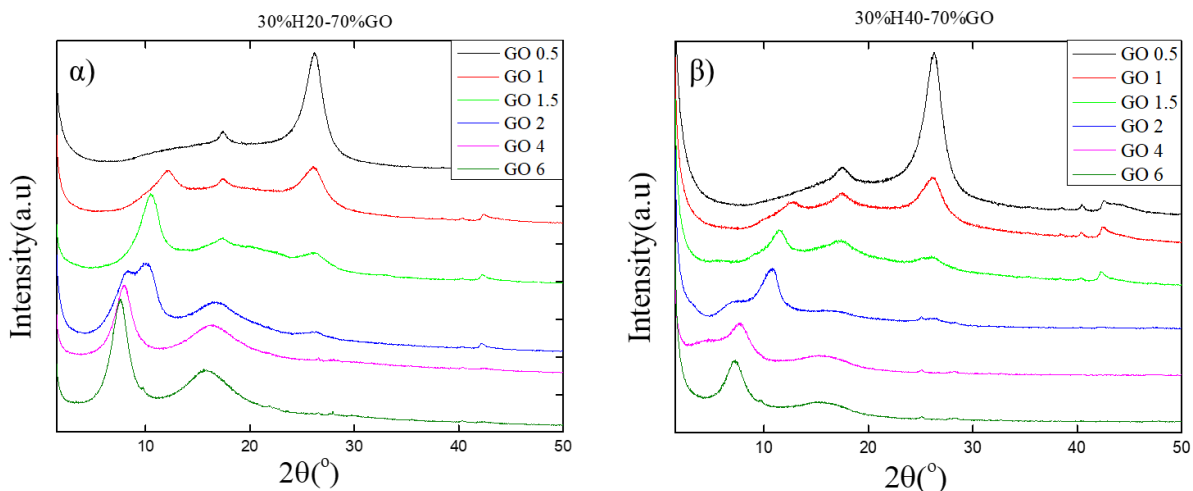
Διάγραμμα 3.38. Θερμοκρασίες αναγωγής για όλα τα νανοσύνθετα με το H30, συναρτήσει του ποσοστού GO που περιέχουν.

Από το παραπάνω διάγραμμα, το οποίο περιέχει και όλα τα καθαρά GO, φαίνεται ότι η παρουσία του πολυμερούς αυξάνει την θερμοκρασία αναγωγής του GO λόγω της χαμηλής του αγωγιμότητας που καθυστερεί την διάδοση της θερμότητας. Η αύξηση αυτή μεγαλώνει όσο αυξάνεται ο βαθμός οξείδωσης του GO, ο οποίος βελτιώνει τις αλληλεπιδράσεις στο νανοσύνθετο. Η σύσταση του υλικού παίζει ρόλο μόνο στις περιπτώσεις όπου έχουμε δομή παρεμβολής. Συγκεκριμένα, όσο αυξάνει το ποσοστό του πολυμερούς τόσο αυξάνει και η θερμοκρασία αναγωγής, με περιπτώσεις όπου η αύξηση αυτή φτάνει σχεδόν τους 20°C, ενώ σε πολύ υψηλά ποσοστά πολυμερούς παρατηρήθηκε πτώση της T_r .

3.2.3.3. Επίδραση της γενιάς των υπερδιακλαδισμένων πολυμερών

Η μελέτη των νανοσύνθετων υλικών που αποτελούνται από υπερδιακλαδισμένα πολυμερή και οξειδία του γραφενίου με διαφορετικό βαθμό οξείδωσης, ολοκληρώθηκε με τον προσδιορισμό της επίδρασης που μπορεί να έχει η γενιά του πολυμερούς στην δομή τους. Για το λόγο αυτό συντέθηκαν νανοσύνθετα τα οποία αποτελούνταν από τα πολυμερή Boltorn H20 και Boltorn H40 (συμπληρωματικά αυτών με Boltorn H30, η μελέτη των οποίων συζητήθηκε εκτενώς παραπάνω) και τα GO με τους διαφορετικούς βαθμούς οξείδωσης (GO0.5, GO1, GO1.5, GO2, GO4 και GO6 αντίστοιχα) σε δύο διαφορετικές συστάσεις, μια πλούσια σε πολυμερές (70 %wt/ 30 %wt) και μια όχι (30 %wt/70 %wt).

Στο διάγραμμα 3.39 αναπαρίστανται οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X όλων των νανοσύνθετων υλικών.



Διάγραμμα 3.39. Μετρήσεις XRD νανოსύνθετων υλικών α) 30%H2O-70%GO και β) 30%H4O-70%GO.

Σύμφωνα με τα διαγράμματα περίθλασης, παρατηρούμε παρόμοιες συμπεριφορές και στα δύο συστήματα. Σε όλες τις περιπτώσεις βλέπουμε την κορυφή του γραφίτη ($2\theta=26.2^\circ$) σταδιακά να μειώνεται όσο αυξάνει ο βαθμός οξείδωσης, μέχρι που εξαφανίζεται για τα πλήρως οξειδωμένα δείγματα. Επίσης, παρατηρούμε την κορυφή του πολυμερούς ($2\theta=17.4^\circ$) η οποία είναι παρούσα σε όλα τα δείγματα, ιδιαίτερα σε αυτά που το GO έχει χαμηλό βαθμό οξείδωσης. Όσον αφορά τις κορυφές που σχετίζονται με το οξείδιο του γραφενίου, αρχικά στα νανοϋβρίδια με GO0.5 εμφανίζεται μια δυσδιάκριτη κορυφή κοντά στις 15° , που εμφανίζεται ως ένας φαρδύς ώμος, ενώ για τα υλικά με GO1 και GO1.5, έχουμε μια καθαρή κορυφή στην ίδια περιοχή. Στην περίπτωση του GO2 η κορυφή αποκτά 2 μέγιστα, με το ένα να παραμένει σε παρόμοιες γωνίες με πριν και το δεύτερο να εμφανίζεται σε χαμηλότερες. Η κορυφή στις χαμηλότερες γωνίες ταυτίζεται με την αντίστοιχη κορυφή που εμφανίζουν τα δείγματα με το GO4 και GO6. Η συμπεριφορά που αναλύθηκε παραπάνω, συμπίπτει πλήρως με την αντίστοιχη που είδαμε στο διάγραμμα 3.21 για το σύστημα με το H30. Τα δείγματα με GO0.5, GO1 και GO1.5 εμφανίζουν φασικό διαχωρισμό, με τις κορυφές να συμπίπτουν με τις αντίστοιχες για τις άδειες γαλαρίες των GO. Η διπλή κορυφή στο GO2, αναφέρεται σε μείγμα άδειων και γαλαριών που περιέχουν μονοστοιβάδες πολυμερούς, καθώς σε αυτόν τον βαθμό οξείδωσης έχουμε συνδυασμό φασικά διαχωρισμένης και δομής παρεμβολής. Τέλος στις περιπτώσεις με GO4 και GO6 οι κορυφές αναφέρονται σε δομή παρεμβολής με μονοστοιβάδες πολυμερούς μεταξύ των φύλλων του GO, καθώς σε αυτό το ποσοστό πολυμερούς (30%) δεν έχουν αρχίσει να δημιουργούνται ακόμη διπλοστοιβάδες. Στον

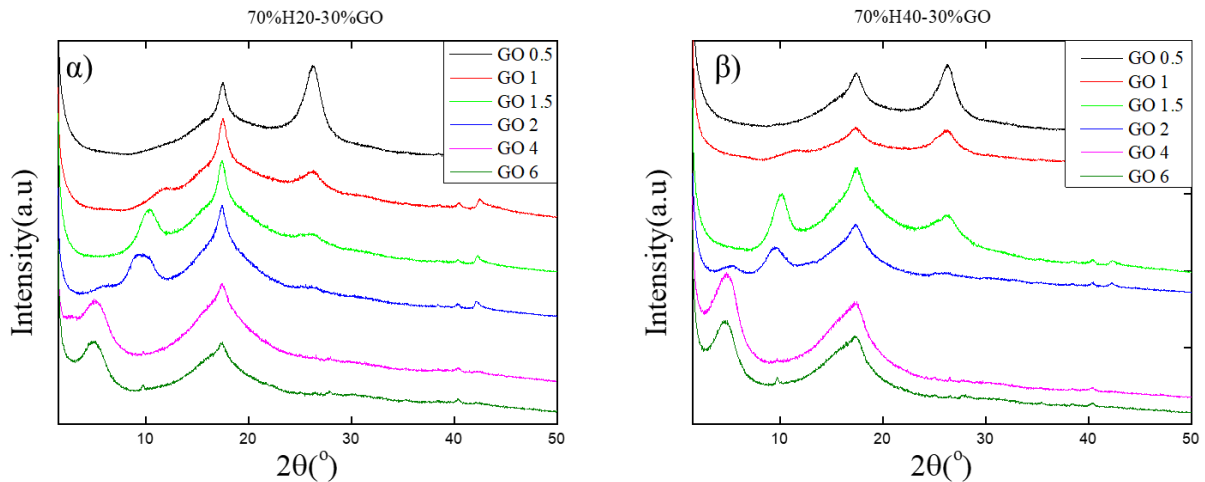
πίνακα 3.21 αναγράφονται όλες οι γωνίες περίθλασης και οι αντίστοιχες διαστρωματικές αποστάσεις που αναφέρονται στο GO και για τα 2 συστήματα με H20 και H40.

Πίνακας 3.21. Γωνίες και διαστρωματικές αποστάσεις για τα συστήματα 30%H20-70%GO και 30%H40-70%GO

| Δείγμα | $2\theta(^{\circ})$ | $d(\text{\AA})$ | $\Delta d(\text{\AA})$ |
|-----------------|---------------------|-----------------|------------------------|
| 30%H20-70%GO0.5 | 12.1 | 7.1 | Άδεια |
| 30%H20-70%GO1 | 12.1 | 7.3 | Άδεια |
| 30%H20-70%GO1.5 | 10.5 | 8.4 | Άδεια |
| 30%H20-70%GO2 | 8.0 και 10 | 11 και 8.8 | 3.5 & άδεια |
| 30%H20-70%GO4 | 7.9 | 11.2 | 3.2 |
| 30%H20-70%GO6 | 7.7 | 11.4 | 3.3 |
| 30%H40-70%GO0.5 | 12.6 | 7 | Άδεια |
| 30%H40-70%GO1 | 12.5 | 7.1 | Άδεια |
| 30%H40-70%GO1.5 | 11.4 | 7.8 | Άδεια |
| 30%H40-70%GO2 | 7.5 και 10.5 | 11.8 και 8.4 | 4.3 & άδεια |
| 30%H40-70%GO4 | 7.4 | 12.1 | 4.2 |
| 30%H40-70%GO6 | 7.2 | 12.3 | 4.2 |

Είναι προφανές λοιπόν ότι οι δύο σειρές νανοσύνθετων υλικών που περιέχουν H20 και H40 εμφανίζουν ακριβώς την ίδια συμπεριφορά, ενώ η σύγκριση με τις τιμές του πίνακα 3.12 για τα αντίστοιχα με το H30 επιβεβαιώνει ότι έχουμε την ίδια συμπεριφορά και στα τρία συστήματα. Η μόνη διαφορά που μπορεί να επισημανθεί είναι ότι στα δείγματα με την δομή παρεμβολής, όσο αυξάνει η γενεά αυξάνει ελαφρώς και η διαστρωματική απόσταση. Η αύξηση όμως αυτή είναι κάτω από ένα \AA και οφείλεται στις διαφορές ανάμεσα στο μέγεθος των τριών πολυμερικών μορίων.

Στο διάγραμμα 3.40 φαίνονται τα διαγράμματα περίθλασης των πλούσιων σε πολυμερές νανοσύνθετων υλικών που περιέχουν H20 ή H40 και GO διαφορετικού βαθμού οξείδωσης.



Διάγραμμα 3.40. Μετρήσεις XRD νανοσύνθετων υλικών α) 70%H2O-30%GO και β) 70%H4O-30%GO.

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρούμε και στην περίπτωση με τα δείγματα πλούσια σε πολυμερές. Συγκεκριμένα, τα δείγματα με τα GO0.5, GO1 και GO1.5 εμφανίζουν φασικό διαχωρισμό, ενώ τα δείγματα με το GO4 και το GO6 εμφανίζουν αποκλειστικά δομή παρεμβολής. Ενδιάμεση κατάσταση εμφανίζουν τα δείγματα με το GO2 που συνδυάζουν δομή παρεμβολής και φασικό διαχωρισμό. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά για τα συστήματα με H2O και H4O είναι ίδια με του συστήματος H3O (διάγραμμα 3.22). Οι γωνίες και οι διαστρωματικές αποστάσεις των παραπάνω δειγμάτων αποτυπώνονται στον πίνακα 3.22.

Πίνακας 3.22 . Γωνίες και διαστρωματικές αποστάσεις για τα συστήματα 70%H20-30%GO και 70%H40-30%GO

| Δείγμα | 2θ(°) | d(Å) | Δd(Å) |
|-----------------|-------------|--------------|-------------|
| 70%H20-30%GO0.5 | 11.2 | 7.9 | Άδεια |
| 70%H20-30%GO1 | 11.2 | 7.9 | Άδεια |
| 70%H20-30%GO1.5 | 10.3 | 8.6 | Άδεια |
| 70%H20-30%GO2 | 5.3 και 9.8 | 16.7 και 9 | 9.2 & άδεια |
| 70%H20-30%GO4 | 5.3 | 16.7 | 8.8 |
| 70%H20-30%GO6 | 5.2 | 16.9 | 8.8 |
| 70%H40-30%GO0.5 | 10.9 | 8.1 | Άδεια |
| 70%H40-30%GO1 | 10.9 | 8.1 | Άδεια |
| 70%H40-30%GO1.5 | 10.1 | 8.7 | Άδεια |
| 70%H40-30%GO2 | 5.1 και 9.6 | 17.3 και 9.2 | 10 & άδεια |
| 70%H40-30%GO4 | 4.9 | 18 | 10.1 |
| 70%H40-30%GO6 | 4.9 | 18 | 9.9 |

Μια σύγκριση με τον πίνακα 3.14, που αφορά δείγματα του H30, δείχνει ότι στην περίπτωση του 70% πολυμερούς, για τα συστήματα που εμφανίζουν δομή παρεμβολής, έχουμε πλέον διπλοστοιβάδες πολυμερικών αλυσίδων ανάμεσα στα φύλλα των GO και για τα H20 και H40. Επομένως, για μια ακόμη φορά επιβεβαιώνεται ότι και τα τρία συστήματα εμφανίζουν ίδιους μηχανισμούς για τον τρόπο που γεμίζουν τις γαλαρίες των GO και παρόμοιες διαστρωματικές αποστάσεις. Οι μικρές διαφορές που παρατηρούνται στις διαστρωματικές αποστάσεις ανάμεσα στα τρία συστήματα, για τα δείγματα με δομή παρεμβολής, αποδίδονται και πάλι στον διαφορετικό όγκο των πολυμερικών μορίων.

Φαίνεται λοιπόν ότι η γενιά του πολυμερούς δεν επιδρά στην τελική δομή του υλικού. Συγκεκριμένα, για δεδομένη σύσταση νανοσύνθετου και βαθμό οξείδωσης GO, έχουμε την ίδια δομή και τις ίδιες σχεδόν διαστρωματικές αποστάσεις, ανεξαρτήτως γενιάς του υπερδιακλαδισμένου εστέρα. Οι πολύ μικρές διαφορές στην διαστρωματική απόσταση οφείλονται στους διαφορετικούς όγκους των τριών πολυμερικών μακρομορίων.

3.3. Βιβλιογραφικές αναφορές

- (1) Johra, F. T.; Lee, J.; Jung, W. Facile and Safe Graphene Preparation on Solution Based Platform. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20* (5), 2883–2887.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.11.022>.
- (2) Popova, A. N. Crystallographic Analysis of Graphite by X-Ray Diffraction. *Coke Chem.* **2017**, *60* (9), 361–365. <https://doi.org/10.3103/S1068364X17090058>.
- (3) Oksana Ostroverkhova. *Handbook of Organic Materials for Electronic and Photonic Devices*; Woodhead Publishing, 2019. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102284-9.00015-2>.
- (4) Patil, V.; Dennis, R. V.; Rout, T. K.; Banerjee, S.; Yadav, G. D. Graphene Oxide and Functionalized Multi Walled Carbon Nanotubes as Epoxy Curing Agents: A Novel Synthetic Approach to Nanocomposites Containing Active Nanostructured Fillers. *RSC Adv.* **2014**, *4* (90), 49264–49272. <https://doi.org/10.1039/c4ra09693b>.
- (5) Farivar, F.; Yap, P. L.; Karunagaran, R. U.; Losic, D. Effect of Particle Size of Graphene , Graphene Oxide and Graphite on Thermal Parameters. *J. Carbon Res.* **2021**, *7*, 41.
- (6) Chang, B. Y. S.; Huang, N. M.; An'amt, M. N.; Marlinda, A. R.; Norazriena, Y.; Muhamad, M. R.; Harrison, I.; Lim, H. N.; Chia, C. H. Facile Hydrothermal Preparation of Titanium Dioxide Decorated Reduced Graphene Oxide Nanocomposite. *Int. J. Nanomedicine* **2012**, *7* (June 2014), 3379–3387. <https://doi.org/10.2147/IJN.S28189>.
- (7) Sharma, V.; Jain, Y.; Kumari, M.; Gupta, R.; Sharma, S. K.; Sachdev, K. Synthesis and Characterization of Graphene Oxide (GO) and Reduced Graphene Oxide (RGO) for Gas Sensing Application. *Macromol. Symp.* **2017**, *376* (1), 1–5.
<https://doi.org/10.1002/masy.201700006>.
- (8) Sudesh; Kumar, N.; Das, S.; Bernhard, C.; Varma, G. D. Effect of Graphene Oxide Doping on Superconducting Properties of Bulk MgB₂. *Supercond. Sci. Technol.* **2013**, *26* (9). <https://doi.org/10.1088/0953-2048/26/9/095008>.
- (9) Valencia, C.; Valencia, C. H.; Zuluaga, F.; Valencia, M. E.; Mina, J. H.; Grande-Tovar, C. D. Synthesis and Application of Scaffolds of Chitosan-Graphene Oxide by the Freeze-

- Drying Method for Tissue Regeneration. *Molecules* **2018**, *23* (10).
<https://doi.org/10.3390/molecules23102651>.
- (10) Pham, V. H.; Cuong, T. V.; Hur, S. H.; Oh, E.; Kim, E. J.; Shin, E. W.; Chung, J. S. Chemical Functionalization of Graphene Sheets by Solvothermal Reduction of a Graphene Oxide Suspension in N-Methyl-2-Pyrrolidone. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (10), 3371–3377.
<https://doi.org/10.1039/c0jm02790a>.
- (11) Yumitori, S. Correlation of C1s Chemical State Intensities with the O1s Intensity in the XPS Analysis of Anodically Oxidized Glass-like Carbon Samples. *J. Mater. Sci.* **2000**, *35* (1), 139–146. <https://doi.org/10.1023/A:1004761103919>.
- (12) Rani, J. R.; Lim, J.; Oh, J.; Kim, D.; Lee, D.; Kim, J. W.; Shin, H. S.; Kim, J. H.; Jun, S. C. Substrate and Buffer Layer Effect on the Structural and Optical Properties of Graphene Oxide Thin Films. *RSC Adv.* **2013**, *3* (17), 5926–5936.
<https://doi.org/10.1039/c3ra00028a>.
- (13) Sygellou, L.; Paterakis, G.; Galiotis, C.; Tasis, D. Work Function Tuning of Reduced Graphene Oxide Thin Films. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (1), 281–290.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09234>.
- (14) Yang, D.; Velamakanni, A.; Bozoklu, G.; Park, S.; Stoller, M.; Piner, R. D.; Stankovich, S.; Jung, I.; Field, D. A.; Ventrice, C. A.; Ruoff, R. S. Chemical Analysis of Graphene Oxide Films after Heat and Chemical Treatments by X-Ray Photoelectron and Micro-Raman Spectroscopy. *Carbon N. Y.* **2009**, *47* (1), 145–152.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.045>.
- (15) Tanis, I.; Karatasos, K. Local Dynamics and Hydrogen Bonding in Hyperbranched Aliphatic Polyesters. *Macromolecules* **2009**, *42* (24), 9581–9591.
<https://doi.org/10.1021/ma901890f>.
- (16) Žagar, E.; Žigon, M. Aliphatic Hyperbranched Polyesters Based on 2,2-Bis(Methylol)Propionic Acid - Determination of Structure, Solution and Bulk Properties. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36* (1), 53–88.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.08.004>.

- (17) Androulaki, K.; Chrissopoulou, K.; Prevosto, D.; Labardi, M.; Anastasiadis, S. H. Dynamics of Hyperbranched Polymers under Confinement: A Dielectric Relaxation Study. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (23), 12387–12398. <https://doi.org/10.1021/am507571y>.
- (18) Žagar, E.; Huskić, M.; Grdadolnik, J.; Žigon, M.; Zupančič-Valant, A. Effect of Annealing on the Rheological and Thermal Properties of Aliphatic Hyperbranched Polyester Based on 2,2-Bis(Methylol)Propionic Acid. *Macromolecules* **2005**, *38* (9), 3933–3942. <https://doi.org/10.1021/ma0475434>.
- (19) Androulaki, K.; Chrissopoulou, K.; Labardi, M.; Anastasiadis, S. H. Effect of Interfacial Interactions on Static and Dynamic Behavior of Hyperbranched Polymers: Comparison between Different Layered Nanoadditives. *Polymer (Guildf)*. **2021**, *222* (March), 123646. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123646>.
- (20) Androulaki, K.; Chrissopoulou, K.; Prevosto, D.; Labardi, M.; Anastasiadis, S. H. Structure and Dynamics of Biobased Polyester Nanocomposites. *Biomacromolecules* **2019**, *20* (1), 164–176. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b01231>.
- (21) Chrissopoulou, K.; Afratis, A.; Fotiadou, S.; Frick, B.; Anastasiadis, S. H. Confinement Effects on the Structure and Dynamics in Intercalated Polymer / Layered Silicates Nanohybrids. *AIP Conf. Proc.* **2010**, *1255* (2010), 79–81. <https://doi.org/10.1063/1.3455671>.
- (22) Fotiadou, S.; Karageorgaki, C.; Chrissopoulou, K.; Karatasos, K.; Tanis, I.; Tragoudaras, D.; Frick, B.; Anastasiadis, S. H. Structure and Dynamics of Hyperbranched Polymer/Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules* **2013**, *46* (7), 2842–2855. <https://doi.org/10.1021/ma302405q>.
- (23) Chrissopoulou, K.; Androulaki, K.; Labardi, M.; Anastasiadis, S. H. Static and Dynamic Behavior of Polymer/Graphite Oxide Nanocomposites before and after Thermal Reduction. *Polymers (Basel)*. **2021**, *13* (7). <https://doi.org/10.3390/polym13071008>.

Κεφάλαιο 4

Συμπεράσματα και Μελλοντική Εργασία

Στη συγκεκριμένη εργασία μελετήθηκε η επίδραση των αλληλεπιδράσεων στην δομή και τις θερμικές ιδιότητες νανοσύνθετων υλικών που αποτελούνται από υπερδιακλαδισμένα πολυμερή διαφορετικής γενιάς και οξειδία του γραφενίου διαφορετικού βαθμού οξείδωσης. Το τελευταίο επιχειρήθηκε μέσω μίας τροποποιημένης αντίδρασης Hummers με μεταβολή είτε του χρόνου οξείδωσης είτε της μάζας του οξειδωτικού μέσου και μελετήθηκε η επίδραση που έχουν αυτές οι αλλαγές στο βαθμό οξείδωσης των δειγμάτων. Στην πρώτη περίπτωση βρέθηκε ότι, για δεδομένη μάζα οξειδωτικού, η δομή και οι θερμικές ιδιότητες των παραγόμενων οξειδίων παραμένουν σταθερές, ανεξαρτήτως του χρόνου που διαρκεί η οξείδωση. Οπότε αποδείχτηκε ότι ο χρόνος οξείδωσης δεν έχει καμία επίδραση στο βαθμό οξείδωσης των δειγμάτων GO και ο όποιος βαθμός οξείδωσης επιτυγχάνεται σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Στη συνέχεια επιλέχθηκε ως χρόνος οξείδωσης η μία ώρα και έγινε αλλαγή στη μάζα του οξειδωτικού μέσου. Αυτό που παρατηρήθηκε ήταν ότι με την αύξηση της μάζας του οξειδωτικού υπήρξε αύξηση και του βαθμού οξείδωσης των δειγμάτων GO. Επιπλέον, φάνηκε πως τα 2g οξειδωτικού μέσου δεν ήταν αρκετά για την πλήρη οξείδωση του δείγματος, κάτι που από τον πλήρη χαρακτηρισμό των υλικών φάνηκε να επιτυγχάνεται με την χρήση 4g και 6g οξειδωτικού μέσου. Τα δύο αυτά υλικά εμφάνισαν πολύ παρόμοιες ιδιότητες και βρέθηκαν να είναι πλήρως οξειδωμένα αποδεικνύοντας ότι τα 4g είναι αρκετή ποσότητα ώστε να παρασκευάσουμε πλήρως οξειδωμένο GO. Επομένως, από τις παραμέτρους που μελετήθηκαν το μόνο που επηρεάζει το βαθμό οξείδωσης του οξειδίου του γραφενίου είναι η μάζα του οξειδωτικού μέσου που χρησιμοποιείται.

Στη συνέχεια, επιλέχθηκαν δείγματα GO με αυξανόμενο βαθμό οξείδωσης και αναμείχθηκαν με υπερδιακλαδισμένα πολυμερή διαφόρων γενεών σε διάφορες συστάσεις, για να μελετηθεί η επίδραση που έχει ο βαθμός οξείδωσης του GO, η σύσταση του νανοσύνθετου και η γενιά του πολυμερούς στη δομή και στις θερμικές ιδιότητες των νανοϋβριδικών υλικών.

Για όλα τα νανοσύνθετα παρατηρήθηκε επίδραση του βαθμού οξείδωσης στην δομή και τις θερμικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα, τα υλικά με χαμηλό βαθμό οξείδωσης του GO (GO0.5, GO1 και GO1.5) εμφανίζουν φασικά διαχωρισμένη δομή, ενώ τα υλικά με πλήρως οξειδωμένο GO (GO4 και GO6) δομή παρεμβολής. Στην περίπτωση ικανοποιητικού βαθμού οξείδωσης αλλά όχι πλήρως οξειδωμένου GO (GO2), παρατηρείται ένας συνδυασμός δομής παρεμβολής και φασικά διαχωρισμένης δομής.

Η αντίστοιχη μελέτη για την επίδραση του βαθμού οξείδωσης και άρα και της διαφορετικής δομής των νανοσύνθετων υλικών, στις θερμικές ιδιότητες έδειξε ότι η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του πολυμερούς αυξάνεται παρουσία των πιο οξειδωμένων GO, λόγω ευνοϊκότερων αλληλεπιδράσεων. Επιπλέον, παρατηρήθηκε πως για συγκεκριμένη σύσταση του νανοσύνθετου σε πολυμερές η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του πολυμερούς δεν εμφανιζόταν ή γινόταν πιο δυσδιάκριτη με την αύξηση του βαθμού οξείδωσης του GO λόγω ευνοϊκότερων αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολυμερούς/GO και συνεπώς, μεγαλύτερου χωρικού περιορισμού των αλυσίδων του πολυμερούς. Από την άλλη, μία θερμική μετάβαση που εμφανίζεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και σχετίζεται με την ύπαρξη ενός δικτύου ενδομοριακών και διαμοριακών δεσμών υδρογόνου του πολυμερούς εμφανίζεται πάντα στην ίδια θερμοκρασία αλλά στα υλικά που περιέχουν GO με υψηλό βαθμό οξείδωσης εμφανίζεται με μειωμένη ενθαλπία, καθώς οι αλληλεπιδράσεις με το GO δεν επιτρέπουν στους δεσμούς υδρογόνου να σχηματίσουν εκτενές δίκτυο. Επίσης, στα νανοσύνθετα υλικά παρατηρείται μείωση της θερμοκρασίας αποσύνθεσης του πολυμερούς παρουσία του GO και ταυτόχρονη αύξηση της θερμοκρασίας αναγωγής του GO παρουσία του πολυμερούς. Η αύξηση αυτή ήταν σημαντικά μεγαλύτερη στην περίπτωση που τα νανοσύνθετα υλικά αποτελούνταν από GO υψηλού βαθμού οξείδωσης αφ' ενός λόγω της διαφοράς στην θερμική αγωγιμότητα των δύο συστατικών και αφ' ετέρου λόγω της δομής παρεμβολής που εμφάνιζαν στην οποία στοιβάδες πολυμερούς μεσολαβούσαν μεταξύ των φύλλων του GO.

Από τη μελέτη της επίδρασης της σύστασης των νανοσύνθετων προσδιορίστηκε ο μηχανισμός με τον οποίο παρεμβάλλεται το πολυμερές ανάμεσα στα φύλλα του GO. Συγκεκριμένα, τα νανοσύνθετα που περιείχαν GO χαμηλού βαθμού οξείδωσης (GO0.5 και GO1.5) εμφάνισαν φασικά διαχωρισμένη δομή, ανεξαρτήτως της σύστασής τους. Αντιθέτως, τα συστήματα τα οποία περιείχαν GO υψηλού βαθμού οξείδωσης (GO2) και πλήρως οξειδωμένο GO (GO6), εμφάνισαν δομή παρεμβολής. Για το σύστημα που περιείχε το GO2 παρατηρήθηκε η ύπαρξη δύο κορυφών με τη μία να αντιστοιχεί σε άδειες γαλαρίες και την άλλη σε γαλαρίες που έχουν παρεμβληθεί τα μόρια του πολυμερούς. Για χαμηλές συστάσεις σε πολυμερές είχαμε τη δημιουργία μονοστοιβάδων πολυμερούς μεταξύ των φύλλων του GO ενώ για υψηλές τη δημιουργία διπλοστοιβάδων, με την ύπαρξη και μιας ενδιάμεσης κατάστασης στην οποία υπάρχουν και τα δύο είδη στοιβάδων.

Για το σύστημα με το GO6 ο μηχανισμός είναι πιο ξεκάθαρος, μόνο με κορυφές δομής παρεμβολής για μονοστοιβάδες ή διπλοστοιβάδες πολυμερούς, ανάλογα με την σύσταση. Η γενική εικόνα δείχνει ότι σε ποσοστό πολυμερούς έως 30% έχουν δημιουργηθεί οι μονοστοιβάδες, ενώ σε ποσοστό έως 70% έχουν ήδη δημιουργηθεί οι διπλοστοιβάδες πολυμερούς και οι γαλαρίες έχουν γεμίσει πλήρως. Το 50% πολυμερές φαίνεται να είναι το όριο στο οποίο αρχίζουν να δημιουργούνται οι διπλοστοιβάδες. Όσον αφορά τις θερμικές ιδιότητες και συγκεκριμένα την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης του πολυμερούς, η επίδραση της σύστασης έχει να κάνει με την παρουσία ή την απουσία της από το θερμογράμμα του DSC. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η αύξηση του βαθμού οξείδωσης του GO (για συγκεκριμένη σύσταση υλικού) αυξάνει το T_g , αλλά ταυτόχρονα το κάνει και πιο δυσδιάκριτο λόγω των ευνοϊκών αλληλεπιδράσεων των δύο συστατικών. Παράλληλα, η ύπαρξη δομής παρεμβολής δρα αρνητικά στον προσδιορισμό της υαλώδους μετάβασης και της θερμοκρασίας T_g καθώς οι αλυσίδες σε χωρικό περιορισμό δεν φαίνεται να συνεισφέρουν σε αυτήν. Για να είναι λοιπόν το T_g ευδιάκριτο χρειάζονται υψηλά ποσοστά πολυμερούς. Επομένως, για δεδομένο βαθμό οξείδωσης του GO, όσο πιο πλούσιο είναι το νανοσύνθετο σε πολυμερές, τόσο πιο ευδιάκριτο είναι το T_g . Παρόμοια επίδραση έχει η σύσταση και στην θερμική μετάβαση των δεσμών υδρογόνου του πολυμερούς, αφού για δεδομένο βαθμό οξείδωσης, όσο πιο μεγάλο είναι το ποσοστό του πολυμερούς τόσο πιο ευκρινής είναι η κορυφή (μεγαλύτερη ενθαλπία). Και σε αυτήν την μετάβαση η δομή παρεμβολής έχει αρνητική επίδραση, καθώς ούτε οι δεσμοί υδρογόνου μέσα στις γαλαρίες μπορούν να προσανατολιστούν.

Επιπλέον, παρατηρήθηκε πως η θερμοκρασία αναγωγής του GO παρουσίασε αρχικά μια μικρή αύξηση με την προσθήκη του πολυμερούς για τα νανοσύνθετα με φασικά διαχωρισμένη δομή. Η αύξηση αυτή γίνεται όλο και μεγαλύτερη όσο αυξάνει ο βαθμός οξείδωσης του GO, όμως η σύσταση δεν έχει καμία επίδραση καθώς σε όλο το εύρος συστάσεων η T_f παραμένει η ίδια. Στην περίπτωση του πλήρως οξειδωμένου GO6 όπου τα νανοσύνθετα υλικά εμφάνιζαν δομή παρεμβολής, υπήρξε αρχικά μια μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας με την προσθήκη του πολυμερούς, όμως παρατηρήθηκε ότι η T_f αυξάνει και με την σύσταση σε πολυμερές. Η αύξηση αυτή αποδόθηκε στην χαμηλή θερμική αγωγιμότητα των πολυμερικών αλυσίδων που βρίσκονται ανάμεσα στις γαλαρίες σε συνδυασμό με την δομή παρεμβολής. Η μείωση στην T_f για συστάσεις πολυμερούς μεγαλύτερες από 70% μπορεί να αποδοθεί στην ενέργεια που απελευθερώνεται κατά το σπάσιμο των δεσμών υδρογόνου μεταξύ των αλυσίδων του πολυμερούς, η οποία βοηθάει στην ευκολότερη αναγωγή του GO. Η ποσότητα της απελευθερωμένης ενέργειας είναι αρκετή για να

οδηγήσει σε μείωση της T_g μόνο σε υψηλά ποσοστά πολυμερούς (πάνω από 70%), όπου εμφανίζεται και το φαινόμενο.

Τέλος, φαίνεται η γενιά του πολυμερούς να μην έχει καμία ουσιαστική επίδραση στην δομή του νανოსύνθετου, καθώς τα συστήματα με 2^{ης} (H20), 3^{ης} (H30) και 4^{ης} (H40) γενιάς πολυμερές εμφάνισαν στην ουσία την ίδια συμπεριφορά. Οι μικρές αποκλίσεις στις διαστρωματικές αποστάσεις των δομών παρεμβολής οφείλονται στους διαφορετικούς όγκους των τριών πολυμερικών μακρομορίων.

Ως μελλοντική εργασία προτείνεται η μελέτη νανοσύνθετων υλικών τα οποία θα αποτελούνται από GO διαφορετικών βαθμών οξείδωσης και υπερδιακλαδισμένα πολυμερή Boltorn τα οποία έχουν αμινικές ομάδες στα άκρα τους και εμφανίζουν απόκριση στις αλλαγές του pH. Με τον τρόπο αυτό θα ελεγχθεί η επίδραση που μπορεί να έχει το φορτίο στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερών και του GO, συνεπώς στη δομή και τις ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών. Επίσης, η παρούσα εργασία θα μπορούσε να επεκταθεί και στη μελέτη των παρόντων συστημάτων μετά από θερμική ανόπτηση των νανοσύνθετων υλικών σε θερμοκρασία στην οποία το GO ανάγεται. Με τον τρόπο αυτό θα μελετηθεί η επίδραση που έχει η αναγωγή του GO στη δομή (διαστρωματική απόσταση, δομή παρεμβολής/ φασικά διαχωρισμένη δομή) και στις θερμικές ιδιότητες (θερμοκρασία αποσύνθεσης του πολυμερούς) των νανοσύνθετων υλικών.

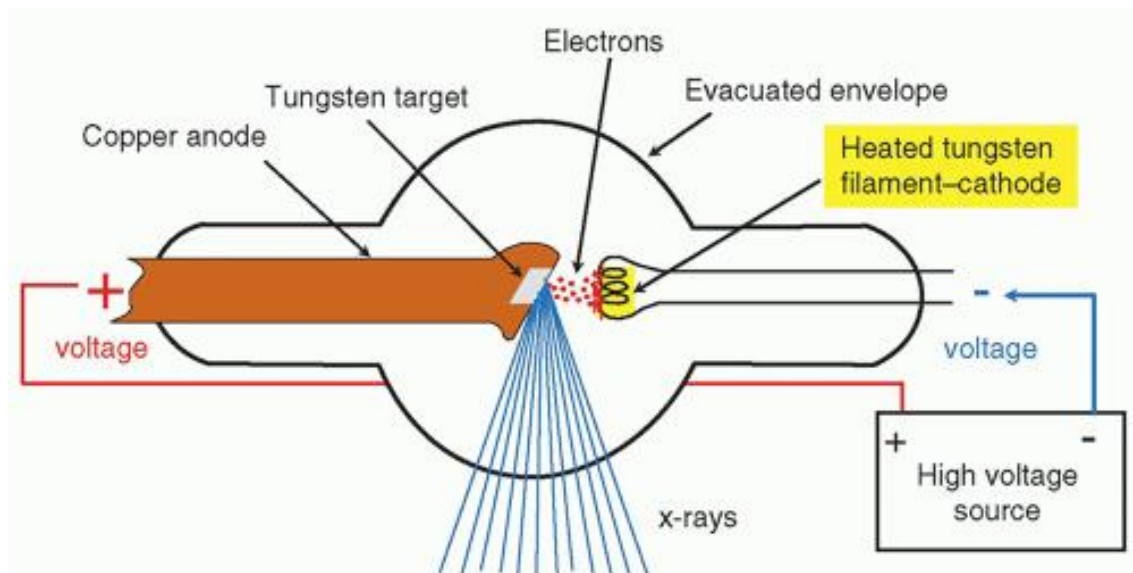
Παράρτημα Πειραματικές Τεχνικές

Περίθλαση ακτίνων X(XRD)

Μία από τις πιο σπουδαίες μεθόδους χαρακτηρισμού κρυσταλλικών στερεών υλικών και κόνεων αποτελεί η περίθλαση ακτίνων X. Οι ακτίνες X συναντώνται στην περιοχή μεταξύ του υπεριώδους και των ακτίνων γ, δηλαδή στην περιοχή 10^{-2}\AA μέχρι 10^2\AA . Όμως, τα μήκη κύματος που χρησιμοποιούνται για την μελέτη της δομής των υλικών συναντώνται σε πιο περιορισμένο εύρος, της τάξης $0.5\text{-}2.5 \text{\AA}$. Επειδή το μήκος κύματος των ακτίνων X είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις διατομικές αποστάσεις στους κρυστάλλους, η τεχνική καθίσταται ιδανικό εργαλείο για τη μελέτη της δομικής διευθέτησης των ατόμων και των μορίων σε μια μεγάλη σειρά υλικών. Όταν μια δέσμη ακτίνων X προσπίπτει πάνω σε έναν κρύσταλλο τότε έχουμε περίθλαση αυτού η οποία εξαρτάται από το μήκος κύματος των ακτίνων X, όπως και από τον προσανατολισμό και τη δομή των κρυστάλλων. Η δέσμη των ακτίνων X αλληλεπιδρά με την ηλεκτρονιακή πυκνότητα των ατόμων ή των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος και έτσι δημιουργείται ένας ηλεκτρονιακός χάρτης του εξεταζόμενου κρυστάλλου ο οποίος είναι χαρακτηριστικός για κάθε κρύσταλλο. Τα αποτελέσματα που συλλέγονται από μια τέτοια μέτρηση αναλύονται με βάση το νόμο του Bragg. Η περίθλαση ακτίνων X από σκόρες είναι μια ευρέως διαδεδομένη μέθοδος για την ποιοτική ανάλυση κρυσταλλικών υλικών και για ποσοτικές μετρήσεις κρυσταλλικών συστατικών συνθέτων υλικών.

(α) Πηγή ακτίνων X

Οι ακτίνες X παράγονται από ένα σωλήνα που περιέχει ένα νήμα πυρακτώσεως βολφραμίου, υπό συνθήκες κενού. Το νήμα βολφραμίου θερμαίνεται καθώς διαρρέεται από ρεύμα και εκπέμπονται ηλεκτρόνια στον περιβάλλοντα χώρο του κενού. Ένα μικρό μεταλλικό περίβλημα γύρω από το νήμα, βοηθά στην εστίαση της δέσμης των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων.



Εικόνα 1. Διάταξη παραγωγής ακτίνων X

Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από ένα εφαρμοζόμενο υψηλό δυναμικό της τάξεως των 30-50 kV και προσκρούουν στην επιφάνεια μεταλλικού στόχου που βρίσκεται στην άνοδο. Τα ηλεκτρόνια που προσκρούουν στο μεταλλικό στόχο επάγουν την εκπομπή φωτονίων προς όλες τις κατευθύνσεις. Οι ακτίνες X εξέρχονται από το σωλήνα διαμέσου μικρών παραθύρων που αποτελούνται από υλικά σχετικώς διαφανή – συνηθέστερα βηρύλλιο – στην ακτινοβολία αυτή (Εικόνα 1). Μόνο ένα μικρό μέρος της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε ακτίνες X. Το υπόλοιπο μέρος μετατρέπεται σε θερμότητα, η οποία απομακρύνεται από κύκλωμα ψύξης με νερό, εμποδίζοντας τυχόν καταστροφή του μεταλλικού στόχου. Η άνοδος μπορεί να είναι ακίνητη ή να περιστρέφεται. Σε μια περιστρεφόμενη άνοδο, ο στόχος προσδένεται στην επιφάνεια ενός κυλίνδρου που περιστρέφεται με μεγάλη ταχύτητα. Καθώς, περιστρέφεται η άνοδος, μια καινούργια επιφάνεια του στόχου έρχεται σε επαφή με τη δέσμη των ηλεκτρονίων και μπορεί να εφαρμοστεί μεγαλύτερο ρεύμα στο σωλήνα με αποτέλεσμα να αυξηθεί η ισχύς του συστήματος. Ωστόσο, η κατασκευή της περιστρεφόμενης ανόδου είναι πολύπλοκη καθώς πρέπει να διατηρείται το κενό στο χώρο του περιστρεφόμενου άξονα.

(β) Φάσμα μηκών κύματος ακτίνων X

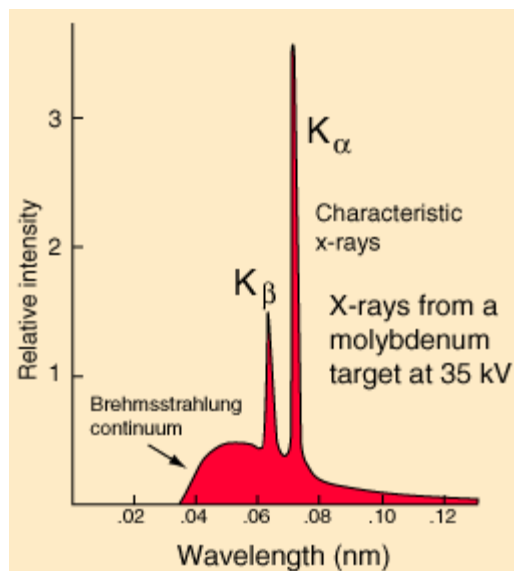
Η παραγωγή ακτίνων X οφείλεται στην απότομη επιβράδυνση των υψηλής ταχύτητας ηλεκτρονίων που προσκρούουν στο μεταλλικό στόχο. Η εκπομπή ακτίνων X γίνεται προς όλες τις κατευθύνσεις. Εάν E είναι η κινητική ενέργεια ηλεκτρονίου που μετατρέπεται σε φωτόνιο ακτίνων X, τότε το μήκος κύματος λ ισούται με: $\lambda = hc/E$ (1)

Όπου h η σταθερά του Planck, c η ταχύτητα του φωτός και E η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων. Τα μήκη κύματος των ακτίνων X καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα, καθώς το κλάσμα της ενέργειας που μετατρέπεται είναι διαφορετικό για κάθε ηλεκτρόνιο που προσκρούει στο μεταλλικό στόχο. Ένα τέτοιο φάσμα ονομάζεται λευκή ή συνεχής ακτινοβολία ή ακτινοβολία πέδησης (bremsstrahlung). Το συνεχές φάσμα παρουσιάζει ένα ελάχιστο μήκος κύματος λ_{SWL} που αντιστοιχεί στο μήκος κύματος των ακτίνων X που παράγονται όταν όλη η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου μετατρέπεται σε ακτίνες X. Εφόσον η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου τη στιγμή της πρόσκρουσης είναι ίση με eV , όπου e το ηλεκτρονικό φορτίο και V η τάση της ανόδου, το ελάχιστο μήκος κύματος δίνεται από τη σχέση

$$\lambda = \frac{hc}{eV} = \frac{12398}{eV} \quad (2)$$

όπου το λ είναι σε Angstrom και το V σε volts.²

Πάνω από κάποια συγκεκριμένη τιμή του εφαρμοζόμενου δυναμικού που ονομάζεται δυναμικό διέγερσης, το φάσμα των ακτίνων X που παράγονται στο σωλήνα, περιέχει ορισμένα οξεία μέγιστα μέσα σε μια στενή περιοχή μηκών κύματος που ονομάζονται χαρακτηριστικές γραμμές ή χαρακτηριστική ακτινοβολία (Εικόνα 2).



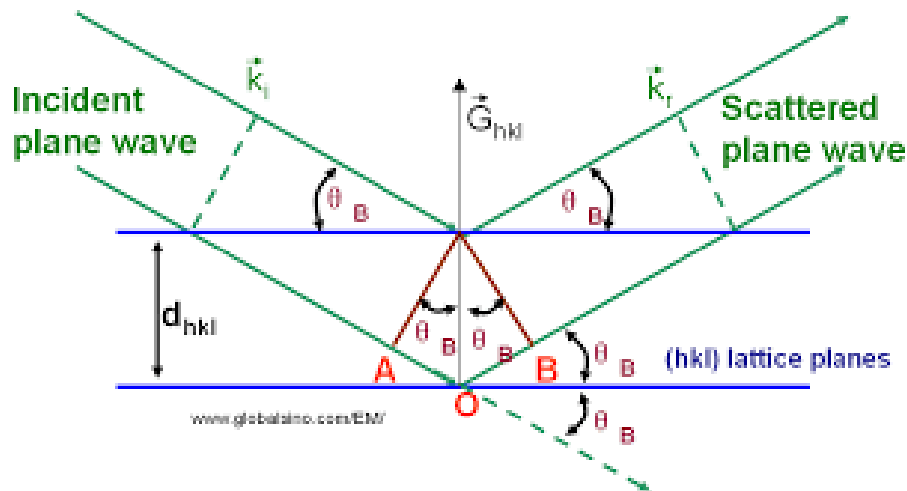
Εικόνα 2. Διάγραμμα έντασης ακτίνων X συναρτήσει του μήκους κύματος του Μολυβδαινίου

Η πρόσκρουση επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων από το νήμα της καθόδου μπορεί να προκαλέσει ιονισμό ενός ή περισσότερων ηλεκτρονίων στα τροχιακά των ατόμων της μεταλλικής ανόδου. Το κενό που μένει στην περίπτωση όπου το ηλεκτρόνιο φεύγει από την εσωτερική στοιβάδα K καλύπτεται από ένα ηλεκτρόνιο της στοιβάδας L ή της M στοιβάδας. Κατά την παραπάνω μετάβαση απελευθερώνεται ενέργεια με ταυτόχρονη εκπομπή φωτονίου ακτίνων X. Η μετάβαση ενός ηλεκτρονίου από την L στοιβάδα στην K, παράγει είτε μια $K\alpha_1$ είτε μια $K\alpha_2$ γραμμή, ανάλογα από ποια υποστοιβάδα της L προέρχεται το ηλεκτρόνιο. Η μετάβαση από την M στην K στοιβάδα παράγει $K\beta$ γραμμές. Εφόσον οι ενεργειακές διαφορές των μεταβάσεων καθορίζονται από τη δομή του ατόμου, τα μήκη κύματος των χαρακτηριστικών γραμμών εξαρτώνται από το μεταλλικό στόχο, αρκεί το εφαρμοζόμενο δυναμικό να έχει μεγαλύτερη τιμή από αυτή του δυναμικού διέγερσης. Οι γραμμές $K\alpha_1$ και $K\alpha_2$ έχουν μήκη κύματος πολύ κοντά μεταξύ τους και για αυτό θεωρούνται σαν συνιστώσες μιας $K\alpha$ διπλής γραμμής.

(γ) Περίθλαση ακτίνων X από κρύσταλλο

Για να περιθλαστεί ένα προσπίπτον κύμα μιας ακτινοβολίας σε μια συγκεκριμένη κατεύθυνση, όλα τα κύματα που σκεδάζονται από κάθε μοναδιαία κυψελίδα ή κρυσταλλικά σημεία πρέπει να είναι σε φάση σε αυτή την κατεύθυνση. Ένας από τους τρόπους που μπορεί να εκφραστεί η παραπάνω συνθήκη περίθλασης στο ευθύ πλέγμα είναι η συνθήκη Bragg.

Έστω μια ομάδα κρυσταλλογραφικών (ή πλεγματικών) επιπέδων (hkl) που ισαπέχουν απόσταση d_{hkl} . Το προσπίπτον επίπεδο κύμα με κυματόνυσμα k_i σχηματίζει γωνία θ σε σχέση με τα επίπεδα. Η προσπίπτουσα γωνία θ ονομάζεται γωνία Bragg. Κάθε σημείο ενός πλεγματικού επιπέδου (hkl) δημιουργεί σκεδαζόμενα κύματα τα οποία είναι σε φάση στην κατεύθυνση k . Μεταξύ δύο πλεγματικών σημείων που βρίσκονται πάνω στην κοινή κάθετη των επιπέδων όπως φαίνεται στην εικόνα 3, η διαφορά δρόμου, δ , είναι $\delta = x + y = 2 d_{hkl} \sin\theta$.



Εικόνα 3. Σκέδαση κατά Bragg

Στην περίπτωση της ενισχυτικής συμβολής, τα σκεδαζόμενα κύματα είναι σε φάση και η δ είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

όπου n είναι ακέραιος και ονομάζεται τάξη περίθλασης (ή ανάκλασης).

Η παραπάνω σχέση ονομάζεται συνθήκη Bragg. Σύμφωνα με αυτή η περίθλαση μπορεί να θεωρηθεί σαν μια ανάκλαση του προσπίπτοντος κύματος από μια ομάδα πλεγματικών επιπέδων και συμβαίνει μόνο για συγκεκριμένες κατευθύνσεις που δίνονται από τη σχέση $R = k_s - k_i$, όπου R το διάνυσμα σκέδασης, και ονομάζεται ανάκλαση Bragg³. Εφόσον ισχύει ότι $0 \leq \sin\theta \leq 1$, για να συμβεί μια πρώτης τάξης ανάκλαση πρέπει:

$$d_{hkl} \geq \frac{\lambda}{2} \quad (4)$$

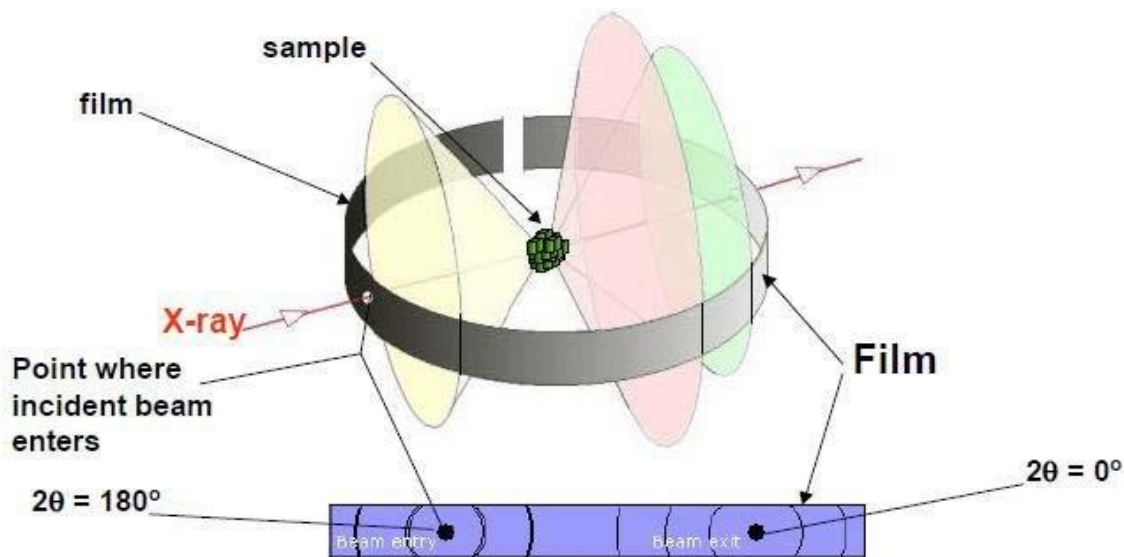
σύμφωνα με τον νόμο του Bragg. Στην περίπτωση των ακτίνων X όπου το μήκος κύματος είναι της τάξεως των Angstrom, η συνθήκη ανάλυσης ικανοποιείται.

(δ) Μέθοδος κόνεως

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων X εφαρμόζεται κατά κόρον για τη μελέτη κρυσταλλικών υλικών. Οι πειραματικές παράμετροι καθορίζονται από τη συνθήκη του Bragg. Από την εξίσωση αυτή, είναι φανερό ότι μπορεί να αλλάξει πειραματικά τόσο το μήκος κύματος λ όσο και η γωνία Bragg, θ . Ωστόσο για να ικανοποιείται η συνθήκη περίθλασης, μόνο μια από τις δυο αυτές παραμέτρους μπορεί να μένει ανεξάρτητα σταθερή. Αν η γωνία θ παραμένει σταθερή και ποικίλει το μήκος κύματος, τότε η τεχνική ονομάζεται μέθοδος Laue και χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό των μονοκρυστάλλων. Αντίστοιχα, αν παραμένει σταθερό το μήκος κύματος και μεταβάλλεται η γωνία, τότε η τεχνική ονομάζεται μέθοδος κόνεως.

Η μέθοδος κόνεως χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό των πολυκρυσταλλικών υλικών όπως συμβαίνει με τα δείγματα της παρούσας εργασίας. Ο ενεργός όγκος του δείγματος που μελετάται περιέχει ένα πολύ μεγάλο αριθμό κρυσταλλιτών με τυχαίους προσανατολισμούς. Ωστόσο, υπάρχει ένας αριθμός κρυσταλλιτών με ορισμένο προσανατολισμό ώστε η δέσμη των ακτίνων X να συναντά μια ομάδα κρυσταλλογραφικών επιπέδων (hkl) σχηματίζοντας την κατάλληλη γωνία θ που απαιτείται για μια n-τάξης περίθλαση, σύμφωνα με τη συνθήκη Bragg.

Οι περιθλώμενες ακτίνες σχηματίζουν κυκλικούς κώνους με άξονα τη διεύθυνση της δέσμης. Για περιθλάσεις διαδοχικών τάξεων μιας συγκεκριμένης ομάδας επιπέδων, σχηματίζεται μια ομάδα ομοαξονικών κώνων. Οι γωνίες των κώνων περίθλασης καθορίζονται από τις αντίστοιχες αποστάσεις των κρυσταλλογραφικών επιπέδων. Επομένως, περιθλάσεις ακτίνων X για ισαπέχουσα πλεγματικά επίπεδα συνεισφέρουν στη σκεδαζόμενη ένταση σε ένα κώνο περίθλασης. Οι περιθλώμενες ακτίνες καταλήγουν στον ανιχνευτή και καταγράφονται από το ειδικό υπολογιστικό σύστημα. Ο κάθε κώνος όταν προσπίπτει στον ανιχνευτή δημιουργεί τις γραμμές περίθλασης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.



Εικόνα 4. Κώνοι περίθλασης

(ε) Ανάλυση πολυκρυσταλλικών υλικών

Η ατομική δομή των υλικών καλύπτει ένα ευρύ φάσμα μεταξύ τέλει τάξης (μονοκρυστάλλος) και ολοκληρωτικής στατιστικής αταξίας (άμορφα υλικά). Το διάγραμμα περίθλασης ενός κρυσταλλικού υλικού αποτελείται από καλά καθορισμένες κορυφές. Κάθε δομική απόκλιση από τον τέλει κρύσταλλο, ανακλάται στο διάγραμμα περίθλασης του υλικού. Για μη κρυσταλλικά υλικά, η κατανομή της έντασης των κορυφών εξαρτάται από τη γωνία και η σκεδαζόμενη ένταση είναι μικρή. Λόγω του επίπεδου δειγματοφορέα που δίνει τη δυνατότητα ενός καλά καθορισμένου επιπέδου αναφοράς, το περιθλασίμετρο κόνεως έχει τη κατάλληλη γεωμετρία για τη διερεύνηση πολυστρωματικών κρυσταλλικών υλικών. Τυπικά παραδείγματα τέτοιων υλικών είναι οι πυριτικοί πηλοί όπως το ταλκ ή ο μοντμοριλλονίτης, αλλά και ο γραφίτης, με κοινή κρυσταλλογραφική κατεύθυνση $[00\ell]$ κάθετη στα στρώματα (00ℓ) . Το διάγραμμα περίθλασης των υλικών αυτών εμφανίζει μόνο τις βασικές περιθλάσεις 00ℓ . Από τη θέση της κορυφής της πρώτης τάξης περίθλασης (001) υπολογίζεται μέσω της συνθήκης, η διαστρωματική απόσταση d_{001} . Στα πολυκρυσταλλικά υλικά αναπτύσσονται κρυσταλλίτες μικρού μεγέθους, μικρότεροι από $1 \mu\text{m}$, λόγω ατελούς κρυστάλλωσης και πλεγματικών ατελειών. Το μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών, σε συνδυασμό με τη μη τέλεια παραλληλία της προσπίπτουσας δέσμης ακτίνων X, προκαλεί διεύρυνση του προφίλ των αντίστοιχων ανακλάσεων. Το μέσο πάχος των κρυσταλλιτών t υπολογίζεται από τη σχέση Laue – Scherrer ⁴.

$$t = \frac{0.93\lambda}{B\cos\theta} \quad (5)$$

όπου θ η γωνία Bragg μιας hkl περίθλασης, λ το μήκος κύματος και B το εύρος του προφίλ της κορυφής περίθλασης σε ύψος ίσο με το μισό της μέγιστης έντασης. Από την τιμή του t , για την περίπτωση πολυστρωματικών υλικών, υπολογίζεται ο αριθμός στρωμάτων ανά κρυσταλλίτη.

Για τα γραφικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή, η μετατόπιση της θέσης της πρώτης τάξης περίθλασης σε μικρότερες γωνίες, σημαίνει την αύξηση της διαστρωματικής απόστασης. Η αύξηση αυτή, επιτυγχάνεται μέσω παρεμβολής των πολυμερικών αλυσίδων μεταξύ των στρωμάτων του υλικού.

Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ενός Bruker D8 Advance περιθλασίμετρου, σε ένα εύρος γωνιών από 1,5-50 μοίρες, με βήμα 0,01°/δευτερόλεπτο. Οι συνθήκες της λυχνίας παραγωγής των ακτίνων X ήταν 40mA και 40KV. Το μήκος κύματος της ακτινοβολίας ήταν $\lambda=0.154$ nm.

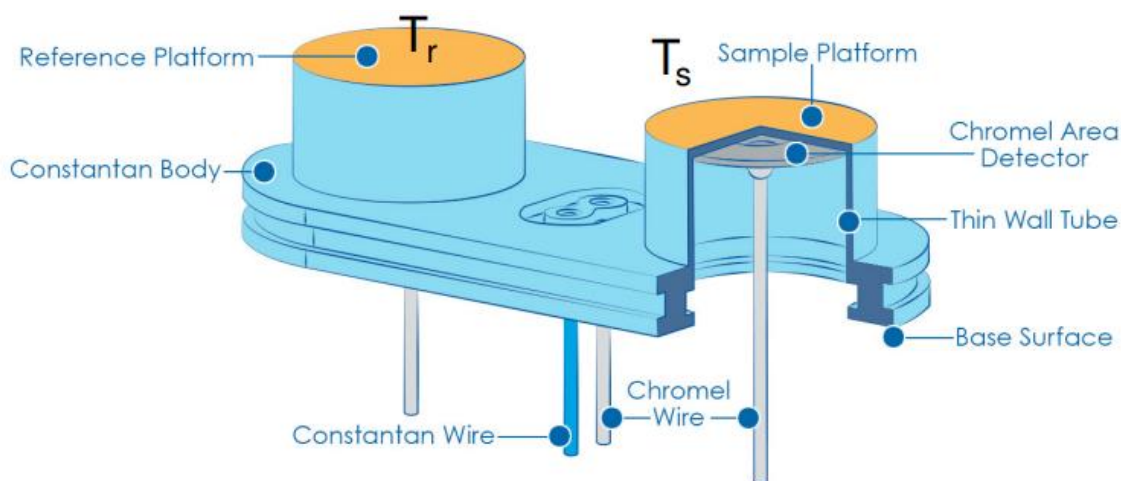
Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης(DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) είναι μια τεχνική θερμικής ανάλυσης που χρησιμοποιείται ευρέως για το χαρακτηρισμό των υλικών ⁵. Με την τεχνική αυτή ανιχνεύονται οι θερμικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα στο υλικό ως συνέπεια χημικών ή φυσικών μεταβολών του καθώς το δείγμα θερμαίνεται ή ψύχεται. Η τεχνική βασίζεται στη μέτρηση της θερμότητας που απαιτείται ή εκλύεται για να διατηρηθεί η θερμοκρασία του δείγματος και ενός δείγματος αναφοράς ίδια, ενώ αμφότερα θερμαίνονται ή ψύχονται με συγκεκριμένο ρυθμό κάτω από μια συγκεκριμένη ατμόσφαιρα (αδρανής: άζωτο, οξειδωτική: αέρας ή οξυγόνο). Ως δείγμα αναφοράς συνήθως χρησιμοποιείται ένα κενό καψίδιο σφραγισμένο με το κάλυμά του. Η προσφορά θερμότητας προς το δείγμα (ενδόθερμη μεταβολή) ή η απόδοση θερμότητας από το δείγμα (εξώθερμη μεταβολή) είναι ανάλογη της ταχύτητας θέρμανσης (ο C/min), του βάρους του δείγματος και της ειδικής θερμότητάς του.

α) Αρχή λειτουργίας

Η διάταξη είναι σχετικά απλή: υπάρχουν δύο δίσκοι που θερμαίνονται ανεξάρτητα και είναι συνδεδεμένοι με αισθητήρες όπως φαίνεται στην Εικόνα 5. Στον ένα δίσκο μπαίνει το προς

εξέταση δείγμα ενώ στον δεύτερο ένα δείγμα αναφοράς. Η αρχή λειτουργίας βασίζεται στη διατήρηση της ίδιας θερμοκρασίας στα δύο δείγματα. Όταν ένα υλικό κάνει μια μετάβαση (ενδόθερμη ή εξώθερμη) απαιτεί ή αντίστοιχα εκλύει ενέργεια. Κάθε αλλαγή στη θερμοκρασία κάποιου δείγματος έχει ως αποτέλεσμα ο αντιστάτης να διοχετεύει μεγαλύτερη ή μικρότερη ενέργεια έτσι ώστε να διατηρήσει τη θερμοκρασία του δείγματος σταθερή. Ο ρυθμός με τον οποίο ο αντιστάτης παρέχει ενέργεια στο δείγμα συγκρινόμενο με αυτόν του δείγματος αναφοράς μας δίνει πληροφορίες για τη μετάβαση του υλικού. Η επιπλέον ενέργεια που δίνει ο αντιστάτης είναι ίση με την ενέργεια ΔH που χρειάζεται το δείγμα για να κάνει τη συγκεκριμένη μετάβαση.

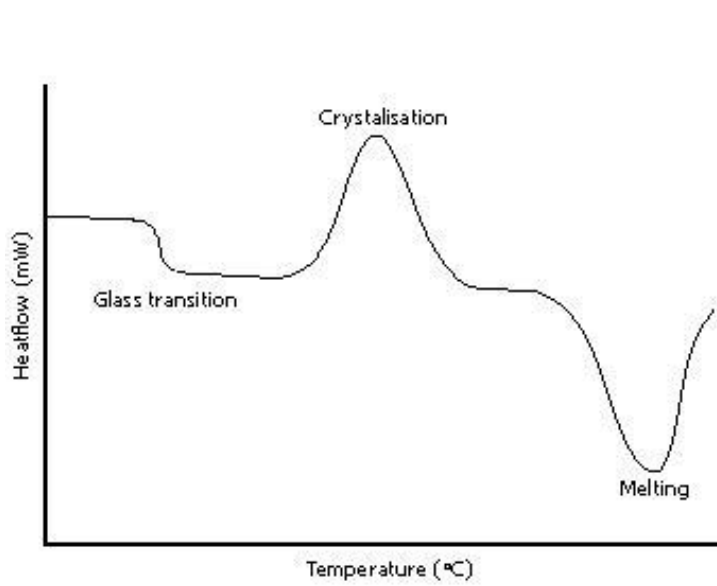


Εικόνα 5. Βασική διάταξη DSC

β) Μεταβάσεις πολυμερών και θερμογράμματα

Τα πολυμερή μπορεί να είναι είτε άμορφα είτε κρυσταλλικά. Εν γένει τα πολυμερή που κρυσταλλώνονται εμφανίζουν μια ημικρυσταλλική δομή όπου άμορφες και κρυσταλλικές περιοχές συνυπάρχουν. Τα άμορφα πολυμερή εμφανίζουν υαλώδη μετάβαση η οποία λαμβάνει χώρα σε μια θερμοκρασιακή κλίμακα μεγάλου εύρους. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης (T_g) σχετίζεται με την κίνηση των αλυσίδων στις άμορφες περιοχές. Κάτω από την T_g τα μόρια του πολυμερούς είναι περιπλεγμένα μεταξύ τους και είναι πολύ δύσκολο να εκδηλωθεί αλλαγή θέσης των τμημάτων του ενώ πάνω από τη T_g το υλικό είναι σε ρευστή μορφή και τα μόριά του κινούνται με ευκολία. Τα ημικρυσταλλικά πολυμερή εμφανίζουν μεταβάσεις πρώτης τάξης, την τήξη και την κρυστάλλωση. Η τήξη (T_m) είναι η μεταβολή κατά την οποία το πολυμερές χάνει την δομή που είχε και είναι ενδόθερμη μεταβολή. Η κρυστάλλωση (T_c) είναι το ακριβώς αντίθετο

φαινόμενο, όπου το πολυμερές από ρευστό γίνεται στερεό. Η κρυστάλλωση είναι εξώθερμη μεταβολή. Οι καμπύλες που λαμβάνονται από ένα πείραμα DSC είναι διαγράμματα του διαφορικού ρυθμού θέρμανσης συναρτήσει της θερμοκρασίας όπως φαίνεται στην Εικόνα 6. Η περιοχή κάτω από την κορυφή είναι ευθέως ανάλογη της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά την μετάβαση και το ύψος της καμπύλης είναι ευθέως ανάλογο του ρυθμού της αντίδρασης. Η κορυφή της τήξης δίνει την T_m ενώ το πλάτος της κορυφής είναι ενδεικτικό του εύρους του κρυσταλλικού μεγέθους και της τελειότητας των κρυστάλλων. Η θέρμανση επηρεάζει το συγκεκριμένο πλάτος με αποτέλεσμα το σημείο τήξης να εξαρτάται από την θερμική ιστορία του δείγματος. Το σημείο κρυστάλλωσης βρίσκεται από την αντίστοιχη κορυφή και η θερμοκρασία τήξης μπορεί να προσδιοριστεί από το εμβαδόν της κορυφής. Σε μια μέτρηση DSC η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης εμφανίζεται ως αύξηση στη θερμοχωρητικότητα, λόγω της έναρξης των επιπρόσθετων μοριακών κινήσεων, η οποία οδηγεί σε ενδόθερμη απόκριση και μετατόπιση της γραμμής αναφοράς.



Εικόνα 6. Πρότυπη καμπύλη DSC για ημικρυσταλλικό πολυμερές

Όλες οι μετρήσεις DSC που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία για τη μελέτη των πολυμερικών και νανοσύνθετων υλικών πραγματοποιήθηκαν στο Θερμιδόμετρο TA Instruments Discovery DSC250, υπό ροή αζώτου για τη δημιουργία αδρανών συνθηκών και η ψύξη έγινε με χρήση ψυγείου Refrigerated Cooling System 120 της ίδιας εταιρείας. Όλα τα δείγματα μετρήθηκαν σε ένα εύρος μεταξύ -10°C και 300°C με ρυθμό θέρμανσης/ψύξης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Για κάθε

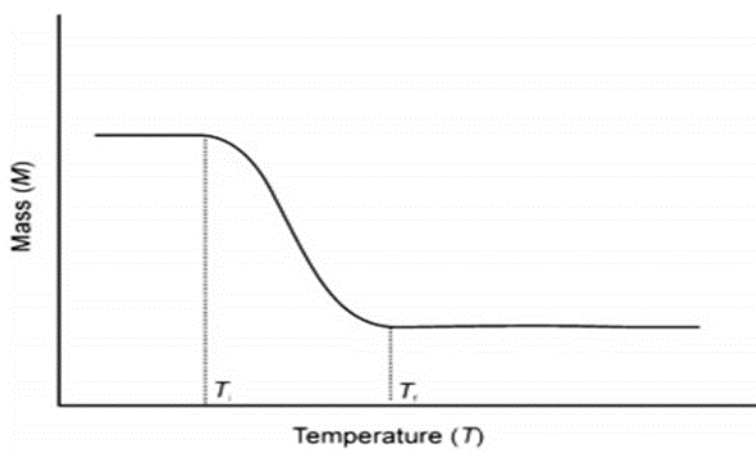
μέτρηση πραγματοποιήθηκαν δύο κύκλοι σάρωσης και τα διαγράμματα DSC που παρουσιάζονται αντιστοιχούν πάντα στη δεύτερη. Η πρώτη σάρωση είχε ως σκοπό την εξάλειψη της θερμικής προϊστορίας των δειγμάτων, καθώς και την απομάκρυνση της υγρασίας που τυχόν είχε απομείνει στο εσωτερικό των υλικών λόγω του ότι είναι υδρόφιλα.

Θερμοσταθμική Ανάλυση(TGA)

Η θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) είναι μία θερμική μέθοδος, η οποία χρησιμοποιείται ευρύτατα για τον προσδιορισμό της θερμικής αντοχής των υλικών. Σε μία τέτοια ανάλυση καταγράφεται συνεχώς η μάζα του δείγματος σε ελεγχόμενη ατμόσφαιρα (αδρανή ή δραστική) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου καθώς η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται υπό σταθερό ρυθμό. Η κύρια εφαρμογή της τεχνικής TGA στα πολυμερή αναφέρεται στη μελέτη της θερμικής αποσύνθεσής τους.

α) Θερμόγραμμα TGA

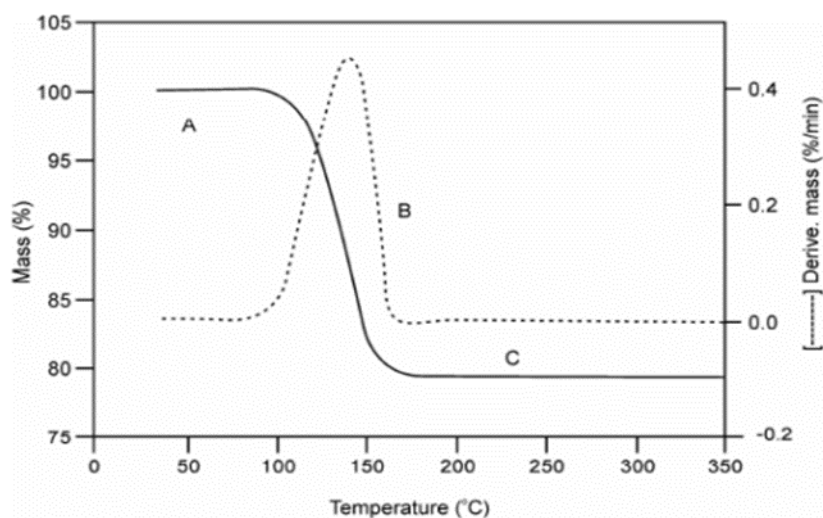
Θερμόγραμμα TGA ονομάζεται ένα διάγραμμα μεταβολής μάζας ή ποσοστού απώλειας μάζας ενός δείγματος συναρτήσει της θερμοκρασίας, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 7. Ως T_i ορίζεται η θερμοκρασία στην οποία ανιχνεύεται η πρώτη αλλαγή μάζας, ενώ η T_f ορίζεται ως η θερμοκρασία στην οποία η αποσύνθεση του υλικού ολοκληρώνεται.⁶



Εικόνα 7. Πρότυπη θερμοσταθμική καμπύλη

Η θερμοσταθμική καμπύλη δίνει πληροφορίες για την καθαρότητα του υλικού, την ποσότητα διαλύτη και την περιεκτικότητα του δείγματος σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις. Επιπλέον, μπορεί να παράσχει πληροφορίες για το μηχανισμό αποσύνθεσης του δείγματος για ένα συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών, ενώ η ανάλυση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μελέτη υλικών που εμφανίζουν απώλεια βάρους λόγω διάσπασης, οξείδωσης ή και αφυδάτωσης.

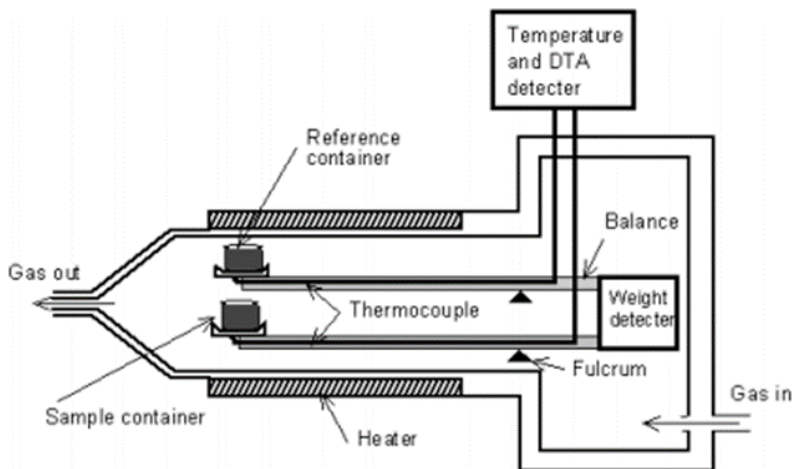
Τέλος, μία χρήσιμη παράμετρος που προσδιορίζεται μέσω της τεχνικής αυτής είναι η θερμοκρασία αποσύνθεσης, η οποία υπολογίζεται από την κορυφή της καμπύλης της πρώτης παραγώγου της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου, όπως φαίνεται στην εικόνα 8.



Εικόνα 8. Θερμόγραμμα (συνεχής γραμμή) και πρώτη παράγωγος της μάζας συναρτήσει της θερμοκρασίας (διακεκομμένη γραμμή)

β) Θερμοσταθμικός Αναλυτής

Στην Εικόνα 9 απεικονίζεται μια τυπική διάταξη θερμοσταθμικής ανάλυσης. Πιο συγκεκριμένα, η διάταξη αυτή αποτελείται από ένα καψίδιο αναφοράς και ένα καψίδιο δείγματος τα οποία στηρίζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να ισορροπούν σε ζυγό υψηλής ακρίβειας. Τα καψίδια αυτά τοποθετούνται μέσα σε φούρνο και κατά τη διάρκεια του πειράματος θερμαίνονται. Ο ζυγός παρακολουθεί την μαζική απώλεια βάρους του δείγματος καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Το δείγμα συνήθως διαρρέεται από αέριο για έλεγχο του περιβάλλοντος. Το αέριο αυτό μπορεί να είναι είτε αδρανές (όπως για παράδειγμα το αέριο αργού, με το οποίο πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις της συγκεκριμένης εργασίας) είτε δραστικό και διαρρέει το δείγμα κατά τη διάρκεια της μέτρησης, ενώ εξέρχεται μέσω μιας εξάτμισης.⁷



Εικόνα 9. Τυπική πειραματική διάταξη Θερμοσταθμικής Ανάλυσης (TGA)

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία για τις μετρήσεις TGA χρησιμοποιήθηκε το όργανο SDT600 TGA/DTA της εταιρίας TA Instruments. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού, με ρυθμό θέρμανσης $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, σε θερμοκρασιακό εύρος 25°C (θερμοκρασία δωματίου) έως 700°C .

Υπέρυθρη φασματοσκοπία(ATR-FTIR)

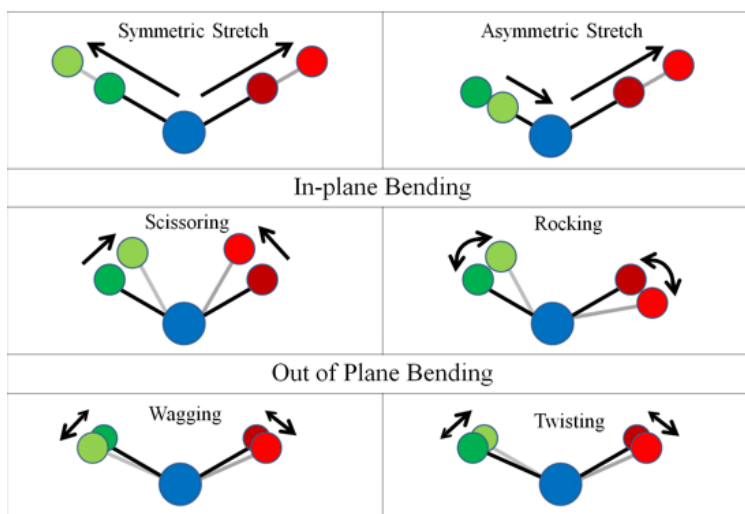
Η υπέρυθρη περιοχή του φάσματος περιλαμβάνει ακτινοβολία με κυματάρια από 12800cm^{-1} μέχρι 10cm^{-1} ή αντίστοιχα με μήκη κύματος από 0.78 μέχρι $1000\mu\text{m}$, παρόλα αυτά οι περισσότερες εφαρμογές περιορίζονται στο κομμάτι που εκτείνεται από τα 4000 έως τα 400cm^{-1} ή 2.5 έως $25\mu\text{m}$. Οι διάφορες τεχνικές της υπέρυθρης φασματοσκοπίας παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τις δονήσεις των μορίων, οι οποίες αντικατοπτρίζουν άμεσα τα χημικά τους χαρακτηριστικά, όπως είναι η διευθέτηση των πυρήνων και οι χημικοί δεσμοί, συνεισφέροντας σημαντικά όχι μόνο στην ταυτοποίηση των μορίων αλλά και στην κατανόηση της μοριακής τους δομής.

α) Δονήσεις δεσμών και μορίων

Το ηλεκτρικό πεδίο της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας επάγει δονήσεις στους μοριακούς δεσμούς μιας ένωσης. Οι χαρακτηριστικές δονήσεις που πραγματοποιεί ένα απλό διατομικό μόριο μπορούν να περιγραφούν με τη βοήθεια του μοντέλου του αρμονικού ταλαντωτή, σύμφωνα με το οποίο η δύναμη επαναφοράς ενός μετατοπισμένου πυρήνα από τη θέση ισορροπίας του δίνεται από το νόμο του Hooke.

Από την άλλη πλευρά, οι δονήσεις των πολυατομικών μορίων εκφράζονται συνήθως ως άθροισμα των απλών δονήσεων που ονομάζονται θεμελιώδεις δονήσεις και είναι οι δονήσεις των δεσμών μέσα στο μόριο. Οι θεμελιώδεις δονήσεις καθορίζονται από τη δομή του μορίου, το ατομικό βάρος και τη σταθερά της δύναμης επαναφοράς. Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι δονήσεων: οι δονήσεις τάσης (stretching) και οι δονήσεις κάμψης (bending).⁸

Στην απλούστερη περίπτωση των πολυατομικών μορίων με τρία άτομα, οι βαθμοί ελευθερίας τους είναι 4, οπότε τέσσερις είναι οι πιθανές δονήσεις που μπορούν να συμβούν. Οι δονήσεις μιας απλής χημικής ομάδας, AX_2 , παρουσιάζονται στην Εικόνα 10.



Εικόνα 10. Βασικές δονήσεις μορίων του τύπου AX_2

Για να πραγματοποιηθεί απορρόφηση ενέργειας της προσπίπτουσας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από ένα μόριο, θα πρέπει η ενέργεια του φωτονίου $h\nu$ να ισοδυναμεί με την διαφορά στις ενέργειες δόνησης του μορίου. Αν E_m είναι η ενέργεια δόνησης ενός μορίου στην θεμελιώδη κατάσταση και E_n η ενέργεια δόνησης στην νέα διεγερμένη κατάσταση τότε

$$h\nu = E_n - E_m \quad (6)$$

Ο πρώτος κανόνας επιλογής (selection rule) αναφέρει ότι η απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας συμβαίνει μόνο σε μεταπτώσεις μεταξύ γειτονικών δονητικών καταστάσεων ± 1 (κβαντικός αριθμός δόνησης). Ο δεύτερος κανόνας επιλογής απορρόφησης στην περιοχή του υπερέυθρου αναφέρει ότι απορρόφηση της υπερέυθρης ακτινοβολίας από ένα μόριο συμβαίνει όταν έχουμε μεταβολή της διπολικής ροπής του μορίου κατά την δόνηση.

Η ενέργεια που απαιτείται για να διεγερθούν τα περισσότερα οργανικά μόρια έχει συχνότητα δόνησης στην περιοχή του υπερέυθρου ($250\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), και αναλυτικότερα η περιοχή αυτή χωρίζεται στην περιοχή δόνησης των χημικών ομάδων (group frequencies, $4000\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$) και στην περιοχή του δακτυλικού αποτυπώματος όπου λαμβάνουν χώρα δονήσεις χαμηλής ενέργειας (fingerprint region, $1350\text{-}900\text{ cm}^{-1}$).

β) Τεχνική IR-ATR

Η τεχνική, η οποία χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, είναι της μειωμένης ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance) και χρησιμοποιείται κυρίως για δείγματα με χαμηλή διαπερατότητα όπου δεν μπορεί να εφαρμοστεί η τεχνική της διαπερατότητας ή και αδιαφανή υλικά, όπως σκόνες. Κατά τη μέθοδο αυτή το δείγμα έρχεται σε επαφή με έναν κρύσταλλο με μεγάλο συντελεστή διάθλασης και πολύ μικρή απορρόφηση στο υπέρυθρο. Το πρόβλημα σε αυτή τη μέθοδο είναι ότι δεν είναι δυνατό να ασκείται πάντα η ίδια πίεση στο δοκίμιο, καθώς επίσης, και το ίδιο εμβαδόν επαφής δοκιμίου-κρυστάλλου λόγω των διαφορετικών ατελειών της κάθε επιφάνειας.

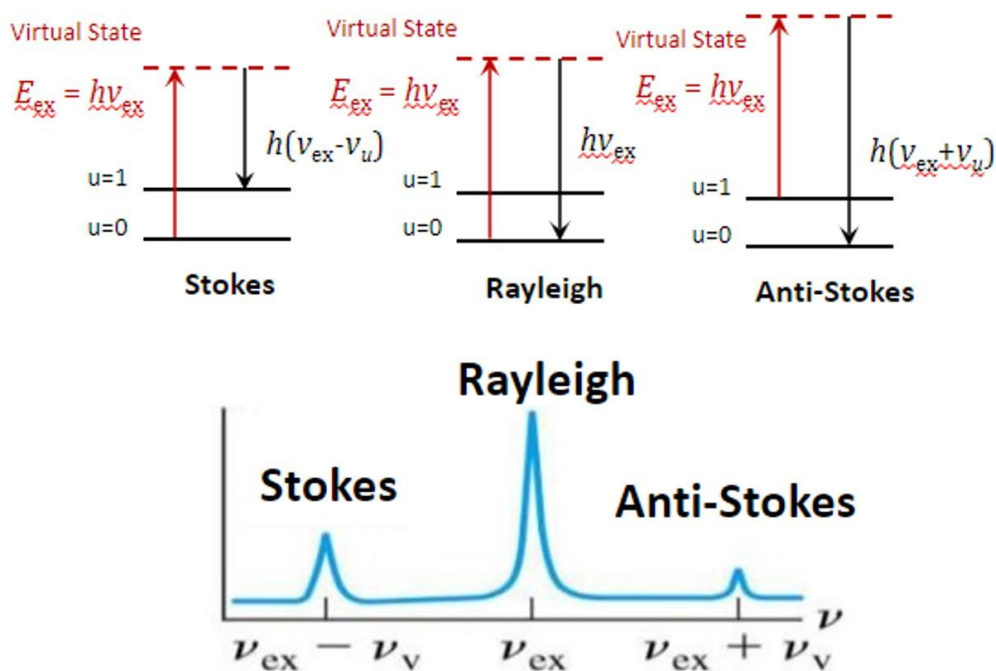
Φασματοσκοπία Raman

Το φαινόμενο Raman προκαλείται κατά την ανελαστική σκέδαση ενός μορίου με μονοχρωματική ακτινοβολία μήκους κύματος στην περιοχή του υπεριώδους ή ορατού. Η σκέδαση Raman σχετίζεται με κανονικές δονήσεις που προκαλούν μεταβολή της πολωσιμότητας του μορίου

α) Είδη Σκεδάσεων στην φασματοσκοπία Raman

Μετά την κρούση, το μόριο διεγείρεται σε μια στιβάδα μεγαλύτερης ενέργειας, και στη συνέχεια αποδιεγείρεται εκπέμποντας ένα φωτόνιο καθορισμένης ενέργειας. Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ της θεμελιώδους (E_0) και της διεγερμένης (E_f) μπορεί να αντιστοιχεί είτε σε περιστροφική, είτε δονητική είτε ηλεκτρονιακή ενέργεια του μορίου. Υπάρχουν 3 περιπτώσεις :

- i) Αν η ενέργεια του φωτονίου που εκπέμπεται κατά την αποδιέγερση του μορίου είναι ίση με την ενέργεια διέγερσής του, τότε εμφανίζεται το φαινόμενο σκέδασης Rayleigh. ($E_0 = E_f$)
- ii) Αν η ενέργεια του φωτονίου που εκπέμπεται κατά την αποδιέγερση του μορίου είναι μικρότερη από την ενέργεια διέγερσής του, τότε εμφανίζεται το φαινόμενο σκέδασης Stokes. Στην περίπτωση αυτή, η διέγερση ξεκινάει από τη θεμελιώδη δονητική κατάσταση. ($E_f < E_0$)
- iii) Αν η ενέργεια του φωτονίου που εκπέμπεται κατά την αποδιέγερση του μορίου είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια διέγερσής του, τότε εμφανίζεται το φαινόμενο σκέδασης Anti-Stokes. Στην περίπτωση αυτή, η διέγερση ξεκινάει από μια διεγερμένη δονητική κατάσταση. ($E_f > E_0$)



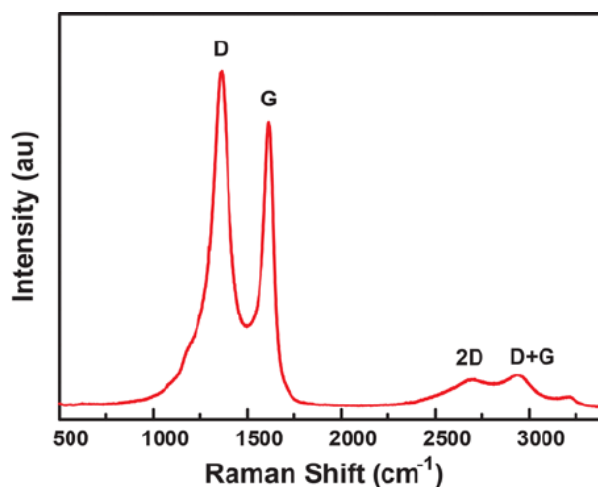
Εικόνα 11. Σχηματική αναπαράσταση σκέδασης Stokes, Rayleigh και Anti-Stokes

Ο λόγος της έντασης Stokes προς Anti-Stokes επηρεάζεται από τη θερμοκρασία του δείγματος και την ενεργειακή διαφορά μεταξύ θεμελιώδους και διεγερμένης κατάστασης. Σε θερμική ισορροπία, ο νόμος του Boltzmann περιγράφει το λόγο Stokes/Anti-Stokes. Οι γραμμές Stokes είναι πολύ πιο έντονες από τις Anti-Stokes(Εικόνα 11) λόγω του ότι σε θερμοκρασία δωματίου, τα περισσότερα μόρια βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση.⁹

β) Φάσματα Raman

Τα φάσματα Raman είναι συνδυασμός από αμιγή περιστροφικά φάσματα Raman και αμιγή δονητικά, που μπορούν να καταγραφούν με ευαίσθητα φασματογραφικά όργανα. Διατομικά και μικρού μοριακού βάρους τριατομικά μόρια παρουσιάζουν περιστροφικά φάσματα Raman και οι φασματικές γραμμές μπορούν να καταγραφούν με μεγάλη διακριτική ικανότητα. Από τις αποστάσεις των γραμμών μπορεί κανείς να υπολογίσει το μήκος των δεσμών των μορίων. Έτσι, ομοπυρηνικά μόρια, όπως το O₂, το H₂, δεν προσφέρονται για φασματοσκοπία IR ή μικροκυμάτων, γιατί δεν παρουσιάζουν διπολική ροπή, ενώ παρουσιάζουν περιστροφική κίνηση Raman. Τα περιστροφικά φάσματα Raman αποκαλύπτουν δομικές λεπτομέρειες που θα ήταν αδύνατο να μελετηθούν με άλλες φασματοσκοπικές μεθόδους.

Τα κύρια χαρακτηριστικά φάσματος Raman του οξειδίου του γραφενίου είναι οι κορυφές D ≈ 1350 cm⁻¹ και G ≈ 1580 cm⁻¹. Η κορυφή G προκύπτει από την εφαπτομενική έκταση των δεσμών C-C στα γραφιτικά επίπεδα. Η κορυφή D αποδίδεται στις ατέλειες του γραφιτικού πλέγματος και χρησιμοποιείται ως μέτρηση του βαθμού ατέλειας.(εικόνα 12)



Εικόνα 12. Φάσμα Raman οξειδίου του γραφενίου

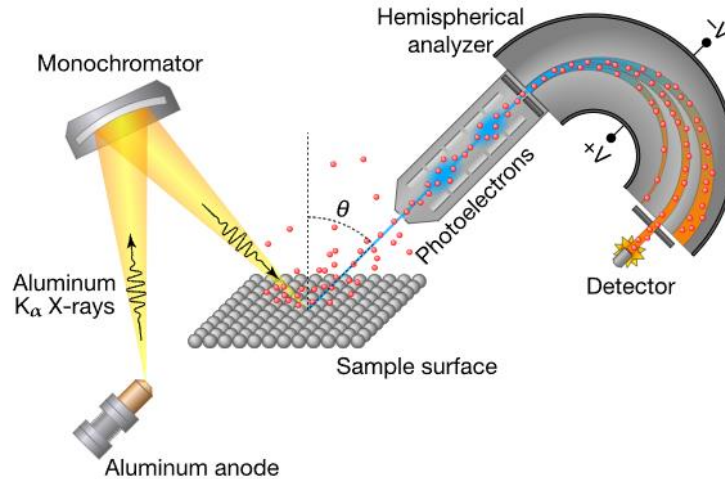
Φασματοσκοπία Φωτοηλεκτρονίων ακτίνων X(XPS)

Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτίνων-X (XPS) είναι μια ποσοτική τεχνική φασματοσκοπίας που μετρά τη σύσταση, τη χημική και την ηλεκτρονιακή κατάσταση των στοιχείων που υπάρχουν σ' ένα υλικό.

Η XPS χρησιμοποιείται εκτενώς για την ταυτοποίηση της χημικής σύστασης και της χημικής κατάστασης των στοιχείων που βρίσκονται στην επιφάνεια. Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες εργαστηριακές πηγές ακτίνων-X είναι του μαγνησίου MgKα με ενέργεια $h\nu = 1253,6 \text{ eV}$ και του αλουμινίου AlKα με $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$, με τα παραγόμενα ηλεκτρόνια να έχουν κινητικές ενέργειες στην περιοχή των $0 - 1250 \text{ eV}$ και $0 - 1480 \text{ eV}$ αντίστοιχα. Επειδή τα ηλεκτρόνια αυτά έχουν πολύ μικρά μήκη εξασθένησης λ , η τεχνική XPS είναι επιφανειακά ευαίσθητη με μέγιστο βάθος ανάλυσης $\sim 10 \text{ nm}$.¹⁰

α) Αρχή λειτουργίας

Τα ηλεκτρόνια που δημιουργούνται από την πρόσκρουση των ακτίνων X στην επιφάνεια του δείγματος, κινούνται προς όλες τις κατευθύνσεις. Ένα μέρος από αυτά συλλέγονται από το βασικότερο τμήμα της πειραματικής διάταξης, τον ενεργειακό αναλυτή ηλεκτρονίων. Εκεί τα ηλεκτρόνια διαχωρίζονται ανάλογα με την κινητική τους ενέργεια και οδηγούνται στον ανιχνευτή για καταμέτρηση. Ο ανιχνευτής παράγει ηλεκτρικό σήμα ανάλογο του αριθμού των ανιχνευόμενων ηλεκτρονίων για κάθε τιμή της κινητικής ενέργειας. Το σήμα αυτό μεταφράζεται σε γραφική μορφή είτε αναλογικά με καταγραφικό, είτε ψηφιακά με ηλεκτρονικό υπολογιστή (εικόνα 13). Από την τεχνική XPS παίρνουμε πληροφορίες για τα ηλεκτρόνια του πυρήνα του ατόμου, τα οποία έχουν μεγάλη ενέργεια σύνδεσης, αλλά μπορούμε να 'δούμε' ηλεκτρόνια και από την ζώνη σθένους, τα οποία έχουν μικρή ενέργεια σύνδεσης



Εικόνα 13. Βασική διάταξη XPS

Δεδομένου ότι η ενέργεια των φωτονίων ($h\nu$) είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια πρόσδεσης των ηλεκτρονίων του ατόμου με τον πυρήνα (E_b), το ηλεκτρόνιο εκπέμπεται από το άτομο με κινητική ενέργεια (E_K) ίση με τη διαφορά της ενέργειας του φωτονίου και της ενέργειας πρόσδεσης

$$E_b \approx h\nu - E_K \quad (7)$$

Όλες οι ενέργειες εκφράζονται σε eV. Μετρώντας την E_K δύναται και ο υπολογισμός της E_b . Οπότε γνωρίζοντας την E_b μπορούμε να προσδιορίσουμε και το άτομο.¹¹

Βιβλιογραφικές αναφορές

- (1) Glinka, C. J. Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science. *Phys. Today* **2001**, 54 (3), 60–61. <https://doi.org/10.1063/1.4761820>.
- (2) Karjodkar, F. Properties of X-Rays. *Essentials Oral Maxillofac. Radiol.* **2014**, 15–15. https://doi.org/10.5005/jp/books/12300_3.
- (3) Ice, G. E.; Barabash, R. I.; Pang, J. W. L. Polychromatic X-Ray Microdiffraction Characterization of Local Crystallographic Structure and Defect Distributions. *Encycl. Mater. Sci. Technol.* **2005**, 1–15. <https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/02065-9>.
- (4) Patterson, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* **1939**, 56 (10), 978–982. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- (5) Sandler S.R., Karo W., Bonesteel J., P. E. M. *Polymer Synthesis and Characterization, A Laboratory Manual*; Academic Press, 1998.
- (6) Bottom, R. Thermogravimetric Analysis. *Princ. Appl. Therm. Anal.* **2008**, 1 (906), 87–118. <https://doi.org/10.1002/9780470697702.ch3>.
- (7) Murasawa, N.; Koseki, H.; Li, X.-R.; Iwata, Y.; Sakamoto, T. Study on Thermal Behaviour and Risk Assessment of Biomass Fuels. *Int. J. Energy Eng.* **2012**, 2 (5), 242–252. <https://doi.org/10.5923/j.ijee.20120205.08>.
- (8) Silverstein R. M., Webster F. X., K. D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- (9) J., L. P. *IR and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*; Elsevier, 2011. <https://doi.org/10.3390/rel9100297>.
- (10) Martin, P. M. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*; Elsevier Ltd., 2009. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00016-8>.
- (11) Andrade, J. D. *Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers*; Plenum Press, 1985.

