

Ο ΡΟΛΟΣ ΤΩΝ ΤΕΡΜΑΤΙΚΩΝ ΟΜΑΔΩΝ ΤΩΝ ΑΛΥΣΙΔΩΝ ΣΤΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ

Δ. Γ. Τσαλίκης^{1,2*}, Ε. Ν. Σκούντζος¹, Π. Στεφάνου³

¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, GR 26504, Ελλάδα

²Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, GR 26504, Ελλάδα

³Τμήμα Μαθηματικών και Στατιστικής, Πανεπιστήμιο Κύπρου, Λευκωσία, Κύπρος

(*tsalakis@chemeng.upatras.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα πολυμερικά νανοσύνθετα αποτελούν μια κατηγορία νανοδομημένων υλικών στα οποία σωματίδια μεγέθους της νανο-κλίμακας ενθέτονται σε πολυμερικές μήτρες, βελτιώνοντας σε μεγάλο βαθμό τις ρεολογικές, μηχανικές, θερμικές, οπτικές (και πολλές άλλες) ιδιότητες του υλικού. Λόγω του υψηλού βαθμού πολυπλοκότητας των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων και των νανοσωματιδίων, οι μοριακοί μηχανισμοί που διέπουν τις ιδιότητες των πολυμερικών νανοσυνθέτων δεν έχουν πλήρως εξυχνιαστεί, γεγονός το οποίο εξηγεί και την ύπαρξη αντικρουόμενων αναφορών στη σύγχρονη βιβλιογραφία σχετικά με τη δομή και τη δυναμική των υλικών αυτών.

Στην παρούσα εργασία επικεντρωθήκαμε στη μελέτη πρότυπων νανοσυνθέτων συστημάτων τα οποία έχουν εκτενώς μελετηθεί πειραματικά. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκαν συστήματα αποτελούμενα από μήτρες πολύ (αιθυλενογλυκόλης) (PEG) ενισχυμένες με σφαιρικά νανοσωματίδια σίλικας (SiO₂). Εκτελέσαμε μεγάλης κλίμακας προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής (ΜΔ) με σκοπό την κατανόηση του καταλυτικού ρόλου των τερματικών ομάδων των αλυσίδων PEG στη δομή και τοπική δυναμική αυτών των νανοσυνθέτων υλικών. Προς την κατεύθυνση αυτή, μελετήθηκαν δύο διαφορετικά είδη αλυσίδων PEG: (α) αυτές που τα τερματικά τους άκρα διαθέτουν χαρακτηριστικές ομάδες υδροξυλίου (OH-) και (β) αυτές που τα τερματικά τους άκρα διαθέτουν χαρακτηριστικές ομάδες μεθυλίου (CH₃-).

Για την όσο το δυνατόν πιο επακριβή και ορθή περιγραφή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων των πολυμερικών αλυσίδων PEG και των νανοσωματιδίων σίλικας, έγινε χρήση ενός ιδιαίτερα λεπτομερούς υβριδικού μοντέλου ώστε να λαμβάνονται εις υπόψιν τα επακριβή γεωμετρικά χαρακτηριστικά και η διεπιφανειακή δομή των σωματιδίων σίλικας σύμφωνα με τα ευρήματα σημαντικών πειραματικών εργασιών^[1-3].

Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τις λεπτομερείς ατομιστικές προσομοιώσεις ΜΔ που εκτελέστηκαν για το δυναμικό παράγοντα δομής, τόσο για τα καθαρά τήγματα όσο και για τα νανοσύνθετα, είναι σε εξαιρετική ποιοτική και ποσοτική συμφωνία με τις αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις μέσω της τεχνικής σκέδασης νετρονίων^[2,3]. Αυτό αναδεικνύει με τον καλύτερο δυνατό τρόπο την ορθότητα του υβριδικού δυναμικού που υιοθετήσαμε, το οποίο είναι σε θέση να προβλέπει επιτυχώς όλο το φάσμα της δυναμικής συμπεριφοράς των νανοσυνθέτων PEG-σίλικας: από το επίπεδο της τοπικής δυναμικής έως το επίπεδο της διαχυτικής συμπεριφοράς (άρα και ολικής χαλάρωσης) των πολυμερικών αλυσίδων.

Η λεπτομερής ανάλυση που πραγματοποιήθηκε αναφορικά με τη δομή του ροφημένου πολυμερικού στρώματος γύρω από τα νανοσωματίδια σίλικας εξηγεί τις σημαντικές διαφορές μεταξύ των δύο πολυμερικών μητρών που μελετήθηκαν όπως και τις έντονες αποκλίσεις στη δυναμική τους συμπεριφορά. Τέλος, αναπτύχθηκε μία νέα έκδοση του μοντέλου Rouse για την περιγραφή της μικρο-δυναμικής συμπεριφοράς αλυσίδων ροφημένων από το ένα τους άκρο σε στερεό υπόστρωμα, οι προβλέψεις του οποίου βρέθηκαν να συμφωνούν σχεδόν απόλυτα με τα ευρήματα των προσομοιώσεων ΜΔ της παρούσας εργασίας όπως και με τα δημοσιευμένα πειραματικά αποτελέσματα^[1, 2].

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Glomann T, Schneider GJ, Allgaier J, Radulescu A, Lohstroh W, Farago B, Richter D. (2010). *Phys. Rev. Lett.* 110: 178001-1-5.
- [2] Glomann T, Hamm A, Allgaier J, Hübner E, Radulescu A, Farago B, Schneider GJ. (2013). *Soft Matter* 9: 10559-1-13.
- [3] Zhuravlev LT. (2000). *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 173: 1-38.