

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, Ελλάδα²Ινστιτούτο Επιστημών Χημικής Μηχανικής, Πάτρα, GR 26504, Ελλάδα³Τμήμα Μαθηματικών και Στατιστικής, Πανεπιστήμιο Κύπρου, Λευκωσία, Κύπρος(*tsaliki@chemeng.upatras.gr)**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν ευρείας κλίμακας, ατομιστικές προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής (Μ.Δ.), με σκοπό τη μελέτη των δομικών και δυναμικών ιδιοτήτων, όπως και των ιδιοτήτων διαμόρφωσης πολυμερικών νανοσυνθέτων υλικών. Ως πολυμερική μήτρα επιλέχθηκε το πολυαιθυλενοξειδίο (CH₂-CH₂-O)_n τερματισμένο στα άκρα του είτε με ομάδες μεθυλίου (PEO) είτε με ομάδες υδροξυλίου (PEG) με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης αυτών στις ιδιότητες του πολυμερούς μετά την ένθεση νανοσωματιδίων σίλικας (SiO₂). Από τη λεπτομερή και εκτενή επεξεργασία των δυναμικών τροχιών που προέκυψαν από τις προσομοιώσεις κατέστη σαφές ότι η παρουσία διαφορετικού τύπου τερματικής ομάδας στα άκρα των αλυσίδων (ομάδα υδροξυλίου ή ομάδα μεθυλίου) επιδρά σημαντικά στις δυναμικές ιδιότητες του νανοσυνθέτου. Πιο συγκεκριμένα, η παρουσία υδροξυλίων στα άκρα έχει ως αποτέλεσμα αφενός τη ρόφηση ενός μεγαλύτερου αριθμού τους στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου SiO₂, αφετέρου τη δημιουργία χαρακτηριστικών διαμορφώσεων ροφημένων τμημάτων των αλυσίδων τύπου «άγκυρας» και «γέφυρας» οι οποίες με τη σειρά τους παρεμποδίζουν σημαντικά την κίνηση και των μη-ροφημένων αλυσίδων. 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 Μ.Δ. της παρούσας εργασίας όπως και με δημοσιευμένα πειραματικά αποτελέσματα

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα πολυμερικά νανοςύνθετα υλικά έχουν προσελκύσει έντονα το ενδιαφέρον της διεθνούς επιστημονικής κοινότητας την τελευταία δεκαετία όχι μόνο λόγω των εξαιρετικών μηχανικών, μαγνητικών, ηλεκτρικών, και οπτικών τους ιδιοτήτων αλλά επίσης και λόγω του ανοιχτού πεδίου έρευνας που προσφέρουν, καθώς πολλά θεμελιώδη ερωτήματα που αφορούν κυρίως στη μίξη των μακρομορίων με τα νανοσωματίδια καθώς επίσης και στα διεπιφανειακά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα παραμένουν ακόμα ανοικτά.^[1-4] Οδηγούμενοι λοιπόν από την ανάγκη να παραχθούν υλικά υψηλών προδιαγραφών αλλά ταυτόχρονα και χαμηλού κόστους, σημαντική προσπάθεια έχει επενδυθεί και συνεχίζει να επενδύεται στην βαθύτερη κατανόηση των δομικών, δυναμικών, θερμοδυναμικών και ρεολογικών ιδιοτήτων ενός μεγάλου φάσματος πολυμερικών νανοσυνθέτων υλικών.

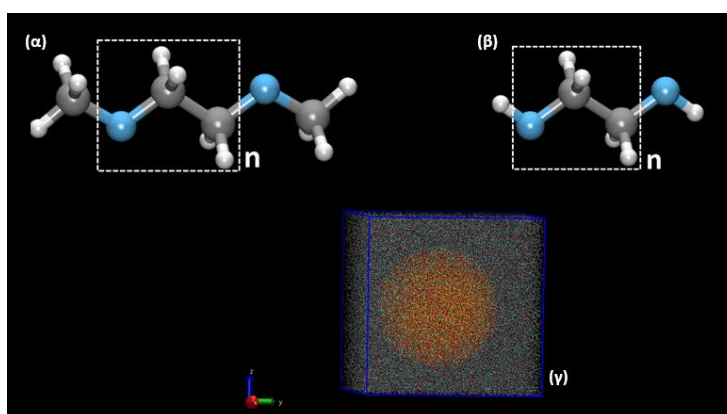
Πολυμερικά νανοςύνθετα υλικά πολυαιθυλενογλυκόλης/νανοσωματιδίων SiO₂ έχουν μελετηθεί στο παρελθόν εκτενώς σε πειραματικό επίπεδο.^[5-8] Στην εργασία των Kim et al.^[5] μελετήθηκε η επίδραση των νανοσωματιδίων στην δυναμικές ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι το ροφημένο στην επιφάνεια της SiO₂ φιλμ συμπεριφέρεται εν τέλει ως ύαλος, επηρεάζοντας δραματικά τη δυναμική του πολυμερούς. Στις εργασίες των Glomann et al.,^[6-7] μέσω λεπτομερών και επακριβών πειραμάτων δυναμικής σκέδασης νετρονίων (Neutron Spin Echo, NSE), παρατηρήθηκε ότι η προσθήκη υδροξυλίων στις τερματικές ομάδες μήτρας πολυαιθυλενογλυκόλης επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες του νανοσυνθέτου υλικού οδηγώντας

σε σημαντική υστέρηση στη δυναμική του συμπεριφορά σε σχέση με την αντίστοιχη πολυμερική μήτρα πολυαιθυλενογλυκόλης τερματισμένης με ομάδες μεθυλίου.

Η λεπτομέρεια και ακρίβεια που χαρακτηρίζει τις ατομιστικές προσομοιώσεις τις καθιστά ένα εξαιρετικό εργαλείο για την κατανόηση των πολύπλοκων φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στη διεπιφάνεια πολυμερούς/νανοσωματιδίου. Μέσω της παρούσας εργασίας αποσκοπούμε στο να αναδείξουμε το σημαντικό ρόλο που παίζουν οι ακραίες τερματικές ομάδες στις ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας πραγματοποιώντας προσομοιώσεις Μ.Δ. πολυσύνθετων συστημάτων δομημένα έτσι ούτως ώστε να μιμούνται επαρκώς τις αντίστοιχες πειραματικές εργασίες.^[6-7]

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, πραγματοποιήθηκαν λεπτομερείς ατομιστικές προσομοιώσεις Μ.Δ. καθαρών τμημάτων πολυαιθυλενογλυκόλης με τις αλυσίδες τερματισμένες είτε με ομάδες μεθυλίου (PEO) είτε με ομάδες υδροξυλίου (PEG) καθώς και νανοσυνθέτων SiO₂ αυτών (PEOSil και PEGSil, αντίστοιχα). Τυπικές απεικονίσεις της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας των συστημάτων PEO και PEG αλλά και του νανοσυνθέτου συστήματος PEGSil παρουσιάζονται στα Σχήματα 1α-1γ.



Σχήμα 1. Απεικονίσεις της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας (α) του PEO και (β) του PEG. (γ) Χαρακτηριστική ατομιστική απεικόνιση του νανοσυνθέτου συστήματος PEGSil μετά το πέρας της προσομοίωσης Μ.Δ.

Μελετήθηκαν αυστηρώς μονοδιάσπαρτα συστήματα, με το μοριακό βάρος (Μ.Β.) των πολυμερικών αλυσίδων σε όλες τις περιπτώσεις να παραμένει ίσο με 2,000 gr mol⁻¹ (42 επαναλαμβανόμενες δομικές μονάδες κατά μήκος του κορμού του πολυμερούς), ενώ η διάμετρος του σφαιρικού νανοσωματιδίου SiO₂ (για τα νανοσύνθετα συστήματα PEOSil και PEGSil που μελετήθηκαν) ήταν ίση με d=12.8 nm. Τεχνικές λεπτομέρειες όλων των συστημάτων συνοψίζονται στον Πίνακα 1. Θα πρέπει να επισημανθεί ότι τα νανοσύνθετα συστήματα που εξετάστηκαν, κατασκευάστηκαν έτσι ούτως ώστε τα χαρακτηριστικά τους να αναπαράγουν πλήρως τα αντίστοιχα πειραματικά.^[6-7]

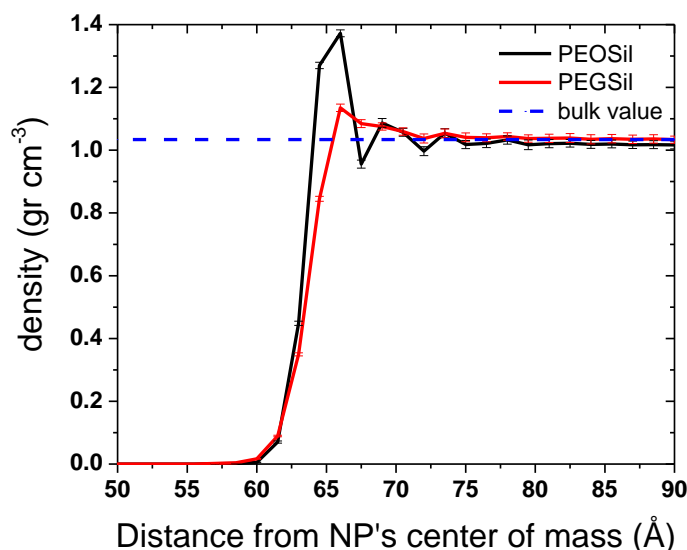
Πίνακας 1. Τεχνικές λεπτομέρειες των συστημάτων που προσομοιώθηκαν.

Ονομασία Συστήματος	Αριθμός Αλυσίδων	Αριθμός νανοσωματιδίων σίλικας	%ν/ν σε νανοσωματίδια σίλικας	Αριθμός προσομοιούμενων ατόμων
PEO	200	0	0	28,800
PEG	200	0	0	25,200
PEOSil	1799	1	14.9	305,887
PEGSil	1750	1	14.9	299,713

Για την ορθή περιγραφή των δεσμικών και μη-δεσμικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων του πολυμερούς υιοθετήθηκε το τύπου ενοποιημένων ατόμων πεδίο δυνάμεων TRAPPE-UA,^[9] τροποποιημένο κατάλληλα για την περίπτωση των PEO^[10] και PEG^[11] αντίστοιχα, καθώς στο παρελθόν έχει δώσει εξαιρετικά αποτελέσματα όσο αφορά στη μελέτη της δυναμικής συμπεριφορά δισυστατικών τηγμάτων γραμμικών και κυκλικών μορίων πολυαιθυλενοξειδίου.^[12-14] Για τη δημιουργία του μεγάλου, άμορφου σφαιρικού νανοσωματιδίου SiO₂ ακολουθήθηκε το πρωτόκολλο προηγούμενων εργασιών,^[15-16] από τις οποίες επίσης υιοθετήθηκαν και οι τιμές των παραμέτρων του δυναμικού που περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ατόμων SiO₂ και πολυμερούς. Όλες οι προσομοιώσεις εκτελέστηκαν στο ισόθερμο-ισοβαρές (NPT) στατιστικό σύνολο σε θερμοκρασία $T=413K$ και πίεση $P=1atm$, μέσω του κώδικα Μ.Δ. GROMACS.^[17]

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Οι προσομοιώσεις Μ.Δ. ατομιστικού επιπέδου αποτελούν ένα εξαιρετικό εργαλείο μελέτης φαινομένων που εξελίσσονται στη νανοκλίμακα του χώρου και του χρόνου. Μέσω των δυναμικών τροχιών που ελήφθησαν από τις προσομοιώσεις, αρχικά υπολογίστηκε και παρουσιάζεται στο Σχήμα 2 η τοπική πυκνότητα του πολυμερούς γύρω από το σφαιρικό νανοσωματίδιο SiO₂ και για τα δύο νανοσύνθετα συστήματα.

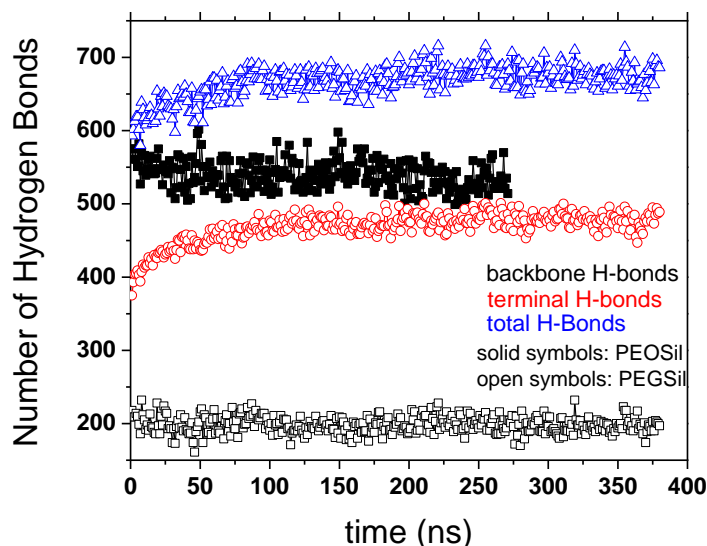


Σχήμα 2. Εξάρτηση της πυκνότητας του πολυμερούς σε σχέση με την απόσταση από το κέντρο μάζας του νανοσωματιδίου και για τα δύο νανοσύνθετα συστήματα (μαύρη και κόκκινη γραμμή για τα PEOSil και PEGSil, αντίστοιχα) και σύγκριση με την πυκνότητα του καθαρού τήγματος (μπλε διακεκομμένη γραμμή) που έχει ίδια τιμή και για τα δύο καθαρά τήγματα PEG και PEO (1.037 gr cm^{-3}) στις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Είναι ξεκάθαρο ότι στην περίπτωση του PEOSil η ρόφηση είναι σημαντικά εντονότερη σε σχέση με το PEGSil καθότι σε απόσταση περίπου 5 Å από την επιφάνεια του νανοσωματιδίου η πυκνότητα του PEO έχει αυξηθεί κατά περίπου 40% σε σχέση με την πυκνότητα του καθαρού τήγματος, σε αντίθεση με το PEGSil όπου η αντίστοιχη ενίσχυση φτάνει μόλις το 10%. Και στις δύο περιπτώσεις, όμως, σε μεγάλες αποστάσεις (σημαντικά μεγαλύτερες για το PEGSil) η τιμή της πυκνότητας καταλήγει ασυμπτωτικά στην πυκνότητα των καθαρών τηγμάτων.

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη του αριθμού των δεσμών υδρογόνου (δεσμοί-H) που αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων της επιφάνειας του νανοσωματιδίου και των ατόμων του πολυμερούς. Διακρίνονται δύο διαφορετικοί τρόποι ανάπτυξης των δεσμών-H:

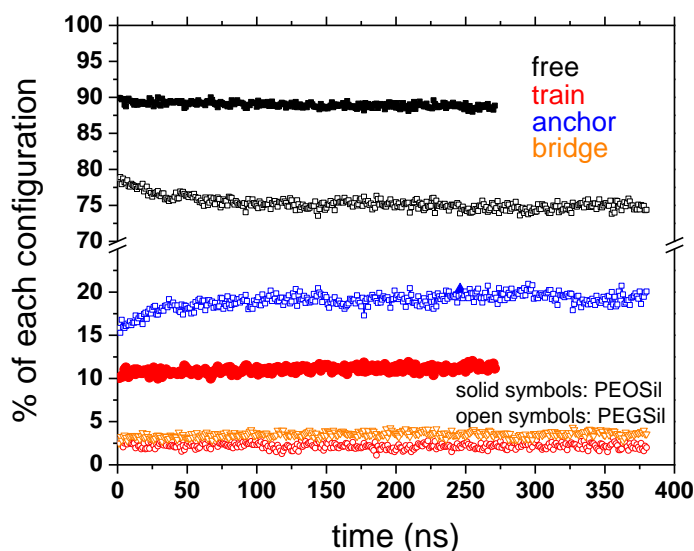
1. Τα υδροξύλια της επιφάνειας του νανοσωματιδίου να δρουν ως δότες των δεσμών-H και τα οξυγόνα του κορμού του πολυμερούς ως δέκτες. Αυτός ο τύπος δεσμού-H (τύπου «κορμού») δύναται να εμφανιστεί και στους δύο τύπους πολυαιθυλενογλυκόλης.
2. Ειδικά για τα μακρομόρια PEG, τα τερματικά τους υδροξύλια να δρουν ως δότες του δεσμού-H και τα οξυγόνα της επιφάνειας του νανοσωματιδίου ως δέκτες (τερματικός).



Σχήμα 3. Χρονική εξέλιξη του αριθμού των δεσμών-H στα δύο νανοσύνθετα. Με συμπαγή σύμβολα επισημαίνονται οι δεσμοί-H που αναπτύσσονται στο PEOSil και με ανοικτά σύμβολα οι δεσμοί-H που αναπτύσσονται στο PEGSil διακρινόμενοι σε τερματικούς (κόκκινο χρώμα) και τύπου «κορμού» (μαύρο χρώμα).

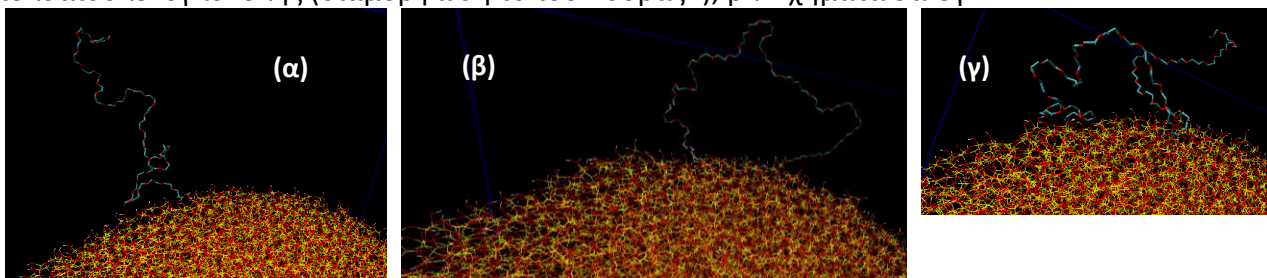
Από το Σχήμα 3 παρατηρείται ότι η μέση τιμή του αριθμού των δεσμών-H είναι σημαντικά μεγαλύτερη στο PEGSil (688 δεσμοί-H) σε σχέση με το PEOSil (521 δεσμοί-H), με την κύρια διαφορά να εντοπίζεται στον αυξημένο αριθμό των τερματικών δεσμών-H (493) σε σχέση με τους τύπου «κορμού» (202). Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι η ρόφηση των αλυσίδων PEG γίνεται κατά κόρον μέσω των άκρων τους, ενώ των αλυσίδων PEO μόνο μέσω του κορμού τους.

Στο επόμενο στάδιο της παρούσας μελέτης ποσοτικοποιήθηκε και παρουσιάζεται στο Σχήμα 4 το ποσοστό των αλυσίδων που ροφούνται στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου, θέτοντας ως κριτήριο την ύπαρξη ενός τουλάχιστον δεσμού-H μεταξύ πολυμερούς- SiO₂.

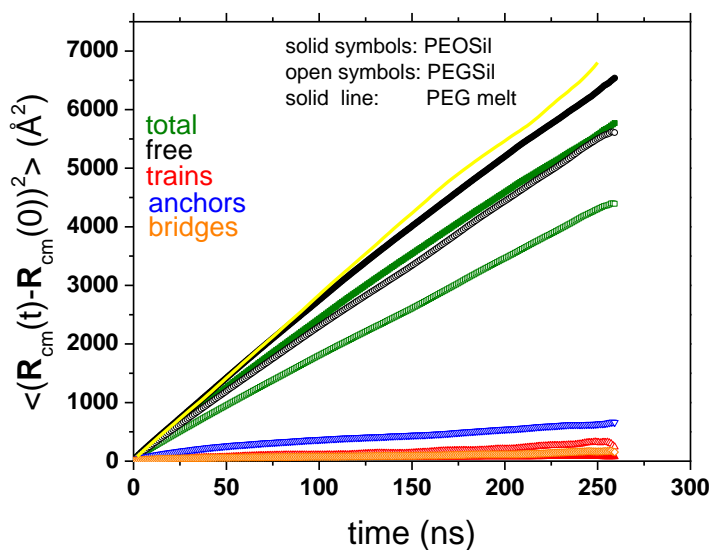


Σχήμα 4. Χρονική εξέλιξη του ποσοστού των ροφημένων αλυσίδων στα δύο νανοσύνθετα συστήματα. Με συμπαγή κόκκινα σύμβολα επισημαίνονται οι ροφημένες αλυσίδες στο PEOSil και με ανοικτά σύμβολα οι δεσμοί-H που αναπτύσσονται στο PEGSil και διακρίνονται σε τύπου «άγκυρας» (μπλε χρώμα), τύπου «γέφυρας» (πορτοκαλί χρώμα), και τύπου «ουράς» (κόκκινο χρώμα). Και για τα δύο συστήματα, με μαύρα σύμβολα επισημαίνονται οι μη-ροφημένες αλυσίδες.

Συγκεκριμένα για το PEGSil διακρίνεται η περίπτωση μια αλυσίδας που έχει ροφηθεί στο νανοσωματίδιο είτε μόνο με το ένα της άκρο (διαμόρφωση τύπου «άγκυρας») είτε και με τα δύο άκρα (διαμόρφωση τύπου «γέφυρας»). Η ρόφηση μιας αλυσίδας μόνο μέσω του κορμού της στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου μπορεί να εμφανιστεί και στους δύο τύπους πολυαιθυλενογλυκόλης (διαμόρφωση τύπου «ουράς»), βλ. Σχήματα 5α-5γ.



Σχήμα 5. Χαρακτηριστικές απεικονίσεις των διαμορφώσεων τύπου: (α) «άγκυρας», (β) «γέφυρας», και (γ) «ουράς».



Σχήμα 6. Μέση τετραγωνική μετατόπιση των αλυσίδων. Με συμπαγή κόκκινα σύμβολα επισημαίνονται οι καμπύλες msd για τις ροφημένες αλυσίδες του PEOSil ενώ με ανοικτά σύμβολα οι δεσμοί-H που αναπτύσσονται στο PEGSil. Αυτοί διακρίνονται σε τύπου «άγκυρας» (μπλε χρώμα), τύπου «γέφυρας» (πορτοκαλί χρώμα), και τύπου «ουράς» (κόκκινο χρώμα). Και για τα δύο συστήματα, με μαύρα και πράσινα σύμβολα επισημαίνονται οι μη-ροφημένες και οι συνολικές αλυσίδες, αντίστοιχα. Με συμπαγή κίτρινη γραμμή επισημαίνεται η μέση τετραγωνική μετατόπιση των αλυσίδων PEG στο καθαρό τήγμα.

Από το Σχήμα 4 γίνεται εμφανές ότι ενώ στην περίπτωση του PEOSil μόνο το 10% των αλυσίδων ροφάται στην επιφάνεια, το ποσοστό αυξάνει σημαντικά και φτάνει περίπου το 25% για την περίπτωση του PEGSil, πιστοποιώντας έτσι την ξεκάθαρη τάση για εντονότερη προσκόλληση των αλυσίδων PEG στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου SiO₂.

Τέλος, υπολογίστηκε και παρουσιάζεται στο Σχήμα 6 η μέση τετραγωνική μετατόπιση (mean squared displacement, msd) του κέντρου μάζας των αλυσίδων για τον κάθε τύπο διαμόρφωσης όπως αναλύθηκε και παραπάνω.

Είναι εμφανές ότι η δυναμική των ροφημένων αλυσίδων (τύπου «ουράς» για το PEOSil και τύπου «ουράς», «άγκυρας» και «γέφυρας» για το PEGSil) περιορίζεται σημαντικά από την παρουσία του νανοσωματιδίου SiO₂, καθότι η μέση τετραγωνική απόσταση που αυτές έχουν διανύσει εμφανίζεται να είναι αισθητά μικρότερη όχι μόνο σε σχέση με τις μη-ροφημένες αλλά και με την αντίστοιχη του τήγματος. Θα πρέπει επίσης να επισημανθεί και η σημαντική υστέρηση που παρατηρείται στη μέση τετραγωνική μετατόπιση των ελεύθερων αλυσίδων PEG σε σχέση με τις αντίστοιχες PEO υποδηλώνοντας ότι η παρουσία των ειδικών διαμορφώσεων τύπου «άγκυρας» και «γέφυρας» δημιουργεί ένα περιβάλλον συμπαγών εμποδίων που παρεμποδίζει αισθητά την κινητικότητα των μη-ροφημένων αλυσίδων PEG, φαινόμενο που δε φαίνεται να παρατηρείται στο PEOSil νανοσύνθετο.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια του παρόντος έργου εκτελέστηκαν κλασσικές προσομοιώσεις Μ.Δ. νανοσυνθέτων συστημάτων πολυαιθυλενογλυκόλης/νανοσωματιδίων SiO₂ με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης των ακραίων τερματικών ομάδων στις ιδιότητες της πολυμερικής μήτρας. Η παρουσία υδροξυλίων στα άκρα του πολυμερούς επιφέρει σημαντική αύξηση του ποσοστού των ροφημένων αλυσίδων στην επιφάνεια του νανοσωματιδίου. Αποτέλεσμα αυτού είναι η έντονη υστέρηση στη διαχυτική συμπεριφορά των αλυσίδων PEG σε σχέση με τις αλυσίδες PEO για τα νανοσύνθετα συστήματα PEGSil και PEOSil, αντίστοιχα.

ΣΤΟΧΟΙ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «Multiscale Simulations of Complex Polymer Systems-MuSiComPS» που χρηματοδοτείται από το Ίδρυμα Limmatt, Ζυρίχη, Ελβετία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Balazs AC, Emrick T, Russell TP. (2006). *Science*, 314(5802):1107–1110.
- [2] Bockstaller M, Mickiewicz R, Thomas E. (2005). *Adv. Matter.*, 17(11):1331–1349.
- [3] Hunter DL, Kamena KW, Paul DR. (2007). *MRS Bull.*, 32(4):323327.
- [4] Zeng Q, Yu A, Lu G. (2008). *Prog. Polym. Sci.*, 33(2):191–269.
- [5] Kim SY, Meyer HW, Saalwächter K, Zukowski CF. (2012). *Macromolecules*, 45(10):4225–4237.
- [6] Glomann T, Hamm A, Allgaier J, Hübner EG, Radulescu A, Farago B, Schneider GJ. (2013). *Soft Matter*, 9:10559–10571.
- [7] Glomann T, Schneider GJ, Allgaier J, Radulescu A, Lohstroh W, Farago B, Richter D. (2013). *Phys. Rev. Lett.*, 110:178001-1–178001-5.
- [8] Anderson BJ, Zukowski CF. (2009). *Macromolecules*, 42(21):8370–8384.
- [9] Martin MG, Siepmann JI. (1998). *J. Phys. Chem. B*, 102(14):2569–2577.
- [10] Fischer J, Paschek D, Geiger A, Sadowski G. (2008). *J. Phys. Chem. B*, 112(8):2388–2398.
- [11] Wick CD, Theodorou DN. (2004). *Macromolecules*, 37(18):7026–7033.
- [12] Bras AR, Pasquino R, Koukoulas T, Tsolou G, Holderer O, Radulescu A, Allgaier J, Mavrantzas VG, Pyckhout-Hintzen W, Wischniewski A, Vlassopoulos D, Richter D. (2011). *Soft Matter*, 7(23):11169–11176.
- [13] Tsalikis DG, Koukoulas T, Mavrantzas VG, Pasquino R, Vlassopoulos D, Pyckhout-Hintzen W, Wischniewski A, Monkenbusch M, Richter D. (2017). *Macromolecules*.
- [14] Tsalikis DG, Koukoulas T, Mavrantzas VG. (2014). *React. and Funct. Pol.*, 80:61-70.
- [15] Barbier D, Brown D, Grillet AC, Neyertz S. (2004). *Macromolecules*, 37(12):4695–4710.
- [16] Brown D, Mélé P, Marceau S, Albérola. (2003). *Macromolecules*, 36(4):1395–1406.
- [17] van Der Spoel D, Lindahl E, Hess B, Groenhof G, Mark A, Berendsen HJC (2005). *J. Comput. Chem.*, 26(16):1701–1718.