



Διεπιφανειακές Αλληλεπιδράσεις και Μοριακή Δυναμική σε Οργανικά-Ανόργανα Νανοσύνθετα Πολυμερικά Υλικά

Κλώνος Παναγιώτης, Πίσσης Πολύκαρπος

Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, ΕΜΠ, Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 157 80, Αθήνα

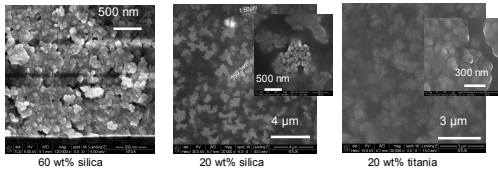
Εισαγωγή

Η παρούσα διδακτορική διατριβή στοχεύει στη μελέτη της επιρροής διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων στη μοριακή δυναμική και τις ιδιότητες σε νανοσύνθετα υλικά πολυμερών. Το ενδιαφέρον γύρω από τη συγκεκριμένη κατηγορία υλικών πηγάζει από τις σημαντικές βελτιώσεις των μακροσκοπικών ιδιοτήτων που επιφέρουν μικρές προσθήκες σωματιδίων στη νανοσκοπική κλίμακα, σε σχέση με παραδοσιακά σύνθετα υλικά. Το γεγονός αυτό έχει άμεσες θετικές συνέπειες στις επιθυμητές εφαρμογές και στο κόστος της διαδικασίας παραγωγής των υλικών. Επιχειρείται, έτσι, ο έλεγχος (tuning) των επιφανειακών ιδιοτήτων των νανοσωματιδίων μέσω της ταυτόχρονης μελέτης και παρασκευής των υλικών, με σκοπό την επίτευξη πλέον κατάλληλων συστημάτων για ειδικές τεχνολογικές και βιοχημικές εφαρμογές.

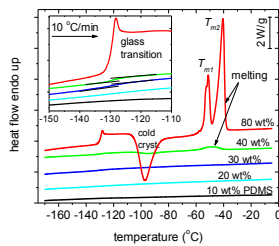
Υλικά και Πειραματικές Τεχνικές

Τα προς μελέτη υλικά αποτελούνται, στην πλειοψηφία τους, από ανόργανα άμορφα νανοσωματίδια (τύπου πυριτίας - silica) είτε διασπαρμένα σε πολυμερική μήτρα (διαφόρων τύπων πολυμερών) [1-5] είτε επικαλυμένα με διαδοχικούς φλοιούς πολυμερών (core-shell structures) [6-8]. Για τη μορφολογική μελέτη των συστημάτων εφαρμόστηκαν τεχνικές Μικροσκοπίας Ηλεκτρονικής Σάρωσης (SEM) και Ατομικής Δύναμης (AFM) και Σκέδασης Ακτίνων-Χ υπό Μεγάλης Γωνίας (WAXD). Οι θερμικές ιδιότητες και αλλαγές φάσης των υλικών μελετήθηκαν με τη Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) και τη Θερμοβαρυντική Ανάλυση (TGA). Η δυναμική διάχυσης μικρών μορίων (νερού) μέσα από τα υλικά μελετήθηκε μέσω τεχνικών Ισοθερμής Υδάτωσης (ESI, DSI). Τέλος η μοριακή δυναμική μελετήθηκε με τις τεχνικές της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας Εναλλασσόμενου Πεδίου (DRS) και των Θερμικών Διηγεμένων Ρευμάτων Αποδόλωσης (TSDC).

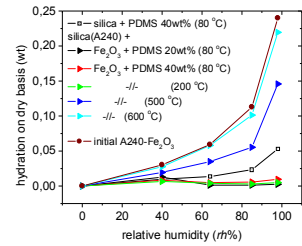
Πειραματικά Αποτελέσματα - Συζήτηση



Εικόνα 1 Μετρήσεις SEM

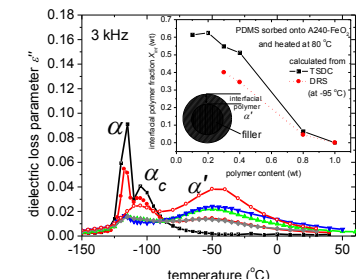


Εικόνα 2 Μετρήσεις DSC

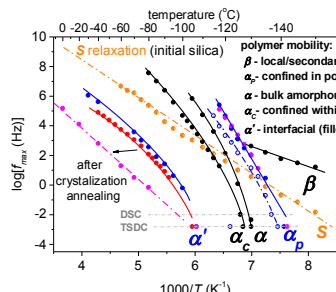


Εικόνα 3 Ισοθερμη Υδάτωση

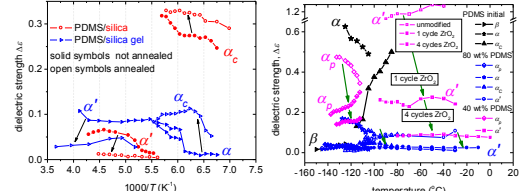
Η καλή διασπορά των νανοσωματιδίων στην πολυμερική μήτρα (Εικόνα 1) και οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις νανοσωματιδίων-πολυμερούς (κυρίως δεσμοί υδρογόνου) οδηγούν σε συστήματα με υψηλή θερμική σταθερότητα των παραγόμενων υλικών (αποτελέσματα TGA) [4-5, 8]. Οι θερμικές μεταβάσεις του πολυμερούς (πολυμερική κρυστάλλωση και υαλώδης μετάβαση) περιορίζονται με την προσθήκη νανοσωματιδίων (Εικόνα 2) [1-8]. Οι μεταβολές καταδεικνύουν την ύπαρξη ενός διεπιφανειακού στρώματος πολυμερούς με περιορισμένη (όχι ελεύθερη) κινητικότητα στην επιφάνεια αλληλεπίδρασης. Η υδροφιλικότητα των νανοσωματιδίων περιορίζεται με την κάλυψη της επιφάνειάς τους από το διεπιφανειακό στρώμα πολυμερούς (Εικόνα 3) [8].



Εικόνα 4 Μετρήσεις DRS, εκτίμηση του διεπιφανειακού στρώματος



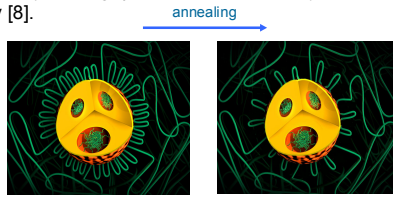
Εικόνα 5 Διάγραμμα ενεργοποίησης (DRS, DSC, TSDC). Μοριακή δυναμική.



Εικόνα 5 Διηλεκτρική ισχύς των μηχανισμών αποκατάστασης. (αριστερά) Μεταβολές με τη θερμική ανόπτηση της κρυστάλλωσης, (δεξιά) μεταβολές με την επιφανειακή τροποποίηση των σωματιδίων.

Συμφωνα με τα αποτελέσματα των Τεχνικών Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας (DRS, TSDC), σε πολύ χαμηλές περιεκτικότητες πολυμερούς το διεπιφανειακό στρώμα κυριαρχεί στην κινητικότητα του πολυμερούς (α' relaxation mechanism, Εικόνα 4) και παρότι διέπεται από περιορισμένη δυναμική καταγράφεται να διατηρεί συνεργασιακό χαρακτήρα (Εικόνα 5). Καταγράφηκαν οι μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης που αντιστοιχούν στις συνεργασιακές μοριακές του πολυμερούς (σχετιζόμενες με την υαλώδη μετάβαση, α_p , α_c , α'' relaxations, Εικόνα 5) και βρέθηκε ότι αυτές επηρεάζονται αμέσως από την εν γένει παρουσία των νανοσωματιδίων (χωρικός περιορισμός του πολυμερούς στην επιφάνεια και τους πόρους) και εμμέσως από την ύπαρξη των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-εγκλείσματος και περιορισμό της ικανότητας κρυστάλλωσης (Εικόνα 5). Πειράματα θερμικής ανόπτησης (Εικόνες 5) στην περιοχή της κρυστάλλωσης έδειξαν την πιθανή αραίωση του διεπιφανειακού στρώματος προς όφελος της ελεύθερης κινητικότητας μακριά από τη διεπιφάνεια (Εικόνα 6). Σε παρόμοιο αποτέλεσμα οδήγησε η τροποποίηση προσθήκη μικρότερων κρυσταλλινών ζirkονίας η οποία φαίνεται ότι εξομαλύνει την επιφάνεια των σωματιδίων πυριτίας και έτσι περιορίζει το βαθμό αλληλεπίδρασης πολυμερούς - σωματιδίων [8].

Τέλος, η συστηματική ανάλυση των αποτελεσμάτων κατάλληλων σχεδιασμένων μετρήσεων δίνει επιπλέον πληροφορίες για τη δομή των πολυμερικών αλυσίδων μέσα στο διεπιφανειακό στρώμα, επιβεβαιώνοντας πειραματικά αποτελέσματα ειδικών τεχνικών υπολογιστικής προσομοίωσης. Το διεπιφανειακό στρώμα απαρτίζεται από 2 πληθυσμούς του ίδιου πολυμερούς: (α) εκτεταμένες αλυσίδες (tails) που δεν παρουσιάζουν συνεργασιακές κινήσεις και (β) ομάδες αναπλωμένες αλυσίδων (loops) που μπορούν να κινηθούν να κινηθούν συνεργασιακά σε απόσταση λίγων nm από την επιφάνεια των σωματιδίων (Εικόνα 6).



Εικόνα 6

Βιβλιογραφία

[1] Klonos P. *et al.* Polymer **2010**, 51, 5490-5499.
[2] Klonos P. *et al.* Journal of Non-Crystalline Solids **2011**, 357, 610-614.
[3] Klonos P. *et al.* IEEE Transact on Dielect and Electric Insul **2012**, 19, 1283-1290.
[4] Stamatopoulou C. *et al.* J of Polym Sci B Polym Phys **2014**, 52, 397-408.
[5] Bolbukh Yu. *et al.* J Therm Anal and Calorim **2012**, 108, 1111-1119.
[6] Klonos P. *et al.* Colloid Surf A Physicochem and Engin Asp **2010**, 360, 220-231.
[7] Klonos P. *et al.* Journal of Applied Polymer Science **2012**, 128, 1601-1615.
[8] Galaburda M.V. *et al.* Applied Surface Science **2014**, 305, 67-76.

ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ **ΕΣΠΑ 2007-2013** **ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ**
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης