

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής, υπό τον τίτλο *‘Διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις και μοριακή δυναμική σε οργανικά-ανόργανα νανοσύνθετα πολυμερικά υλικά’*, είναι η συστηματική μελέτη της επίδρασης των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων μεταξύ ενός πολυμερούς (συγκεκριμένα, του πολυδιμεθυλοσιλοξανίου, PDMS) και της στερεάς επιφάνειας διαφόρων τύπων νανοσωματιδίων μεταλλικών οξειδίων (πυριτίας, τιτανίας) στη μοριακή δυναμική και της θερμικές μεταβάσεις του πολυμερούς. Μελετώνται κυρίως τα χαρακτηριστικά του πολυμερούς που αλληλεπιδρά απευθείας με τα νανοσωματίδια. Το κλάσμα αυτό του πολυμερούς ονομάζεται *‘διεπιφανειακό πολυμερές’* ή *‘διεπιφανειακό στρώμα’* και θεωρείται ευρέως ότι η παρουσία του ευθύνεται για τις σημαντικά βελτιωμένες ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τα νανοσύνθετα (ΝΣ) πολυμερικά υλικά, σε σύγκριση με τα παραδοσιακά σύνθετα υλικά. Έχει προταθεί τα τελευταία χρόνια ότι οι τροποποιημένες ιδιότητες του διεπιφανειακού πολυμερούς κυριαρχούν στον καθορισμό των τελικών ιδιοτήτων του ΝΣ. Εκτός των φυσικών ιδιοτήτων του εκάστοτε πολυμερούς (π.χ. τη δομή του), τα χαρακτηριστικά της προς αλληλεπίδραση στερεής επιφάνειας παίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων. Έχει επίσης αναφερθεί ότι το μέγεθος και η επιφανειακή καμπυλότητα των νανοσωματιδίων επηρεάζουν την ισχύ της αλληλεπίδρασης. Στην παρούσα μελέτη, παρουσιάζουμε αποτελέσματα που αναδεικνύουν πώς, τουλάχιστον για τα ΝΣ που βασίζονται στο PDMS, η επιφανειακή τραχύτητα (νανομετρικής κλίμακας) των νανοσωματιδίων και η ευκαμψία της πολυμερικής αλυσίδας κυριαρχούν στον καθορισμό των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων συγκριτικά με άλλες παραμέτρους, όπως ο τύπος και το μέγεθος των νανοσωματιδίων. Η εξάρτηση των ιδιοτήτων του διεπιφανειακού πολυμερούς (δυναμική των πολυμερικών αλυσίδων, συνεργασιμότητα στην κίνηση, διαμορφώσεις των αλυσίδων) από την επιφανειακή

τραχύτητα των σωματιδίων δεν είχε μέχρι τώρα μελετηθεί σε σημαντικό βαθμό στη βιβλιογραφία.

Η παρούσα μελέτη περιλαμβάνει μετρήσεις μορφολογίας, θερμικών μεταβάσεων και διηλεκτρικής συμπεριφοράς σε ΝΣ συστήματα PDMS/πυριτίας και PDMS/τιτανίας (α) διαφόρων περιεκτικοτήτων σε έγκλεισμα (σωματίδια), (β) μεγάλου εύρους επιφανειακής τραχύτητας και μεγέθους σωματιδίων, (γ) διαφόρων μοριακών βαρών και δομής του πολυμερούς (γραμμικό/σταυροδεμένο), και (δ) σε διάφορα επίπεδα υδάτωσης των υλικών. Για την αποτίμηση των επιπέδων υδάτωσης εφαρμόστηκαν τεχνικές ισόθερμης υδάτωσης-αφυδάτωσης σε ισορροπία (σε θερμοκρασία δωματίου). Τα προς μελέτη υλικά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο σειρές. Τα υλικά της πρώτης σειράς θεωρούνται ‘συμβατικά’ νανοςύνθετα (ΝΣ) και είναι δοκίμια στα οποία έχουν συντεθεί και διασπαρεί νανοσωματίδια πυριτίας (SiO_2) και τιτανίας (TiO_2), διαμέτρου 5 και 20–40 nm, αντιστοίχως, παρουσία (*in situ*) δικτύων PDMS (μοριακού βάρους $MB \sim 18000$) μέσω τεχνικών λύματος πηκτής (sol-gel technique). Τα υλικά της δεύτερης σειράς θεωρούνται ΝΣ τύπου ‘πυρήνα-φλοιού’ και είναι δοκίμια στα οποία γραμμικό PDMS ($MB \sim 2000$ και ~ 8000) έχει προσροφηθεί με φυσικό τρόπο (ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου) σε συσσωματώματα νανοσωματιδίων μεταλλικών οξειδίων, οι επιφάνειες των οποίων χαρακτηρίζονται από μεγάλο εύρος νανομετρικής τραχύτητας (ειδική επιφάνεια, S_{BET}). Τα νανοσωματίδια είναι τιτανία (αρχικά σωματίδια διαμέτρου ~ 70 nm, συσσωματώματα ~ 800 nm, $S_{BET} \sim 25$ m²/g) και διάφοροι τύποι πυριτίας (αρχικά σωματίδια 8–85 nm, συσσωματώματα 300–600 nm, $S_{BET} \sim 55$ –342 m²/g). Επίσης, μελετήθηκαν φαινόμενα χωρικού περιορισμού του πολυμερούς (confinement effects) σε δοκίμια στα οποία το PDMS είναι προσροφημένο σε πόρους κυλινδρικού τύπου (διαμέτρων 6–20 nm) silica-gel υψηλής S_{BET} (~ 384 m²/g). Για επιλεγμένα δοκίμια, οι επιφάνειες τροποποιήθηκαν μερικώς μέσω χημικής ανάπτυξης μικρών νανοσωματιδίων ζirkονίας (ZrO_2) με σκοπό την χειραγώγηση της αλληλεπίδρασης σωματιδίου-πολυμερούς.

Η μορφολογία των υλικών εξετάστηκε με χρήση μικροσκοπίας ηλεκτρονιακής σάρωσης (SEM). Οι θερμικές μεταβάσεις (με έμφαση στην υαλώδη μετάβαση) καταγράφηκαν εφαρμόζοντας την τεχνική της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC), ενώ η μοριακή δυναμική εξετάστηκε λεπτομερώς με τη χρήση δύο τεχνικών διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, των θερμικώς διεγερόμενων ρευμάτων αποπόλωσης (TSDC) και της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασομένου πεδίου (DRS), σε ευρεία περιοχή συχνοτήτων (10^{-4} to 10^6 Hz) και θερμοκρασιών (-150 to 60 °C). Οι παραπάνω μετρήσεις διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας πειραματικές διατάξεις στον Τομέα Φυσικής του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ). Τα αποτελέσματά μας διερευνώνται και σε σχέση με αποτελέσματα

μετρήσεων ισόθερμης ρόφησης-εκρόφησης αερίου αζώτου (Incremental Pore Size Distribution analysis, IPSD), σκέδασης ακτίνων-X υπό ευρεία γωνία (WAXD) και φασματοσκοπίας υπερύθρου (FTIR), οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στα ίδια υλικά στα εργαστήρια που παρασκευάστηκαν.

Τα σημαντικότερα αποτελέσματα αυτής της διδακτορικής διατριβής συζητούνται αναλυτικά, σε συσχέτιση με σημαντικά ανοιχτά θέματα της πρόσφατης βιβλιογραφίας. Διεξοδικές μετρήσεις υπό διάφορα θερμικά πρωτόκολλα δείχνουν ότι η καλή διασπορά των νανοσωματιδίων εντός της πολυμερικής μήτρας και οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις πολυμερούς/νανοσωματιδίων περιορίζουν την κρυστάλλωση αλλά και τις συνεργασιακές κινήσεις (υαλώδης μεταβαση) του πολυμερούς. Παράλληλα με τη θερμοδομετρία, οι διηλεκτρικές τεχνικές προσφέρουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την συνολική συνεργασιακή δυναμική του πολυμερούς (δυναμική υαλώδους μετάβασης), η οποία βρέθηκε να εκφράζεται από τρεις διακριτές συνεισφορές (τρεις μηχανισμοί διηλεκτρικής χαλάρωσης). Αυτές οι συνεισφορές προέρχονται από το τμήμα (α) του άμορφου ανεπηρέαστου (bulk) πολυμερούς (μηχανισμός α), (β) του πολυμερούς περιορισμένης κινητικότητας μεταξύ κρυσταλλικών περιοχών (μηχανισμός α_c) και (γ) του διεπιφανειακού πολυμερούς με συνεργασιακή δυναμική (μηχανισμός α_{int}).

Σε σύγκριση με τα συστήματα PDMS/πυριτίας, στα συμβατικά ΝΣ PDMS/τιτανίας ο μηχανισμός α_{int} καταγράφεται σε χαμηλότερες συχνότητες / υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ το πάχος του διεπιφανειακού στρώματος είναι μεγαλύτερο. Οι μεταβολές σχετίζονται, πιθανώς, με την ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου που είναι ισχυρότεροι μεταξύ PDMS και τιτανίας σε σχέση με τους αντίστοιχους δεσμούς PDMS–πυριτίας. Αυτή η πρώτη προσέγγιση μπορεί να αιτιολογηθεί με βάση τη διαφορετική ηλεκτροχημική κατάσταση των επιφανειακών υδροξυλίων στα δύο οξείδια (τα –OH της τιτανίας είναι πιο όξινα). Συγκρίνοντας με την πρόσφατη βιβλιογραφία, τα αποτελέσματά μας μπορούν να εξηγηθούν επίσης με βάση το μεγαλύτερο μέγεθος των νανοσωματιδίων τιτανίας. Ωστόσο, τα αποτελέσματα σε ΝΣ τύπου πυρήνα–φλοιού τιτανίας και πυριτίας, χαμηλής τραχύτητας (*S_{BET}*) δείχνουν ομοιότητες μεταξύ τους στα χαρακτηριστικά του μηχανισμού α_{int} (δυναμική, ισχύς, συνεργασιμότητα) και είναι, επίσης, όμοια με εκείνα των συμβατικών ΝΣ PDMS/τιτανίας, ανεξαρτήτως του μεγέθους των αρχικών σωματιδίων. Επιπροσθέτως, τα αποτελέσματα σε δοκίμια που είχαν υποστεί θερμική ανόπτηση (προς ενίσχυση της κρυσταλλικότητας) και αυτών που υπέστησαν αφυδάτωση έδειξαν υποβάθμιση της δυναμικής και της ισχύος του μηχανισμού α_{int}. Επίσης, η παρουσία του διεπιφανειακού πολυμερούς στα ΝΣ έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση της ενδογενούς πόλωσης των υλικών

(π.χ. αυξημένες τιμές του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής διαπερατότητας, ϵ' , σε χαμηλές θερμοκρασίες) πέραν της προσθετικότητας, ενώ η διηλεκτρική ισχύς των μηχανισμών, $\Delta\epsilon$, ελαττώνεται συστηματικά με τη θερμοκρασία για χαμηλές τιμές S_{BET} και αυξάνει για υψηλές τιμές S_{BET} . Υπενθυμίζουμε ότι η $\Delta\epsilon$ περιγράφει τον πληθυσμό των αντίστοιχων ευκίνητων μοριακών ομάδων. Σχετικά με την επίδραση του μοριακού βάρους (MB , μέσο μήκος μακρομορίων) του PDMS, το διεπιφανειακό πολυμερές είναι λιγότερο στην περίπτωση των βραχύτερων πολυμερικών αλυσίδων (μικρότερο MB), ενώ η δυναμική του καταγράφεται καθυστερημένη, σε σχέση με την περίπτωση μακρύτερων αλυσίδων (υψηλότερο MB). Έτσι, συνδυάζοντας όλες τις επιδράσεις στη συνολική διηλεκτρική συμπεριφορά των υλικών (κάτι που δεν γίνεται συνήθως στη βιβλιογραφία), ερμηνεύουμε τα αποτελέσματα επιστρατεύοντας ένα σύγχρονο μοντέλο. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, το PDMS (πολυμερές με πολύ εύκαμπτες πολυμερικές αλυσίδες) μπορεί να διαμορφωθεί με 2 (τουλάχιστον) τρόπους στη διεπιφάνεια με τα σωματίδια, συγκεκριμένα μέσω (α) διαμορφώσεων τύπου εκτεταμένης ουράς (tail), και (β) διαμορφώσεων τύπου βρόχου (loop) με πολλαπλά σημεία επαφής με τη διεπιφάνεια. Οι διαμορφώσεις αυτές, ιδίως οι τύπου βρόχου, οδηγούν σε υψηλότερη πυκνότητα και συνεργασιμότητα του διεπιφανειακού πολυμερούς. Είναι προφανές ότι και οι δύο τύποι διαμορφώσεων χαρακτηρίζονται από αυξημένο προσανατολισμό (τάξη) και πολωσιμότητα, συγκρινόμενοι με τις διαμορφώσεις του πολυμερούς μακριά από τη διεπιφάνεια (bulk). Αυτό εξηγεί πιθανώς την παρατηρούμενη αυξημένη διηλεκτρική απόκριση των ΝΣ πέραν της προσθετικότητας. Ο λόγος των πληθυσμών βρόχοι / ουρές αυξάνει με την τραχύτητα (S_{BET}). Επίσης, η αύξηση στην επιφανειακή τραχύτητα οδηγεί, στην παρούσα μελέτη, στην αύξηση του αριθμού των προσβάσιμων θέσεων πρόσδεσης / αλληλεπίδρασης μεταξύ πολυμερούς και νανοσωματιδίων, και, έτσι, στην σταδιακά αυξανόμενη πυκνότητα του διεπιφανειακού πολυμερικού στρώματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του μήκους συνεργασιμότητας των διεπιφανειακών αλυσίδων, άρα, στο πλαίσιο της θεωρίας Adam–Gibbs, η διεπιφανειακή δυναμική επιταχύνεται και η συνεργασιμότητα αυξάνει, σε συμφωνία με τα αποτελέσματά μας για το μηχανισμό α_{im} . Επίσης, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο λόγος ουρές / βρόχοι είναι, πιθανώς, μεγαλύτερος στην περίπτωση κοντών πολυμερικών αλυσίδων PDMS (μικρό μοριακό βάρος του πολυμερούς), σε σχέση με τις μακρύτερες αλυσίδες, λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσης ελεύθερων άκρων. Συμπερασματικά, καταλήγουμε στο ότι ο αριθμός και η προσβασιμότητα των σημείων επαφής (επιφανειακές ιδιότητες των σωματιδίων) και η δομή και ευκαμψία των πολυμερικών αλυσίδων (τοπολογία του

πολυμερούς στις επιφάνειες των σωματιδίων) κυριαρχούν στη διαμόρφωση των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων.

Τέλος, οι μετρήσεις του πολυμερούς υπό 2-D χωρικό περιορισμό (διασωματιδιακοί πόροι τύπου κυλίνδρου, διαμέτρου 6-20 nm), ανέδειξαν ένα επιπλέον βήμα υαλώδους μετάβασης (DSC) σε χαμηλές θερμοκρασίες και έναν γρήγορο επιπλέον μηχανισμό διηλεκτρικής χαλάρωσης (α_p , DRS). Οι δύο αυτές συνεισφορές φαίνονται να είναι ευαίσθητες στον επιπλέον χωρικό περιορισμό του πολυμερούς, όμως, δεν επηρεάζονται καθόλου από την θερμική ανόπτηση του υλικού (που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του βαθμού κρυσταλλικότητας).

Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος II . Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.

