

Τώρα, που αυτή η εργασία έχει φτάσει στο τέλος της, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους εκείνους που συνέβαλαν ουσιαστικά στην ολοκλήρωσή της, τόσο τους καθηγητές και συνεργάτες, όσο και τους φίλους.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Δ. Βλασσόπουλο, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Υλικών του Πανεπιστημίου Κρήτης για την υπόδειξη του θέματος, τη συνεχή επιστημονική επίβλεψή του και το μεγάλο ενδιαφέρον του σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης και συγγραφής αυτής της εργασίας.

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω τον επικεφαλής της Ομάδας Πολυμερών Καθηγητή κ. Γ. Φυτά για την φιλοξενία που μου πρόσφερε στον χώρο των εργαστηρίων της ομάδας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. G. Meier και τον Δόκτορα κ. R. Sigel του Ινστιτούτου Max-Planck στο Mainz της Γερμανίας για την διεξαγωγή των μετρήσεων με την τεχνική της Σκέδασης Νετρονίων Υπό Μικρή Γωνία (SANS), όπως επίσης και για τις χρήσιμες συμβουλές τους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ε. Στειακάκη, ο οποίος με βοήθησε σημαντικά, ιδιαίτερα κατά το ξεκίνημα της προσπάθειάς μου, αλλά και όλα τα υπόλοιπα μέλη της Ομάδας Πολυμερών για την όμορφη σχέση την οποία αναπτύξαμε όλον αυτόν τον καιρό.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>1</b>	<b>Εισαγωγή</b>	<b>1</b>
	1.1 Κίνητρο	1
	1.2 Αντικείμενο μελέτης	4
<b>2</b>	<b>Αστεροειδή Πολυμερή</b>	<b>7</b>
	2.1 Εισαγωγή	7
	2.2 Οι βασικότερες κλίμακες μεγέθους ενός αστεροειδούς πολυμερούς	10
	2.3 Η δομή μιας μεμονωμένης πολύκλωνης αστεροειδούς αλυσίδας	11
	2.4 Επίδραση της συγκέντρωσης στα διαλύματα αστεροειδών πολυμερών	13
	2.5 Δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ αστεροειδών πολυμερών	15
<b>3</b>	<b>Δενδριτικά Πολυμερή</b>	<b>20</b>
	3.1 Εισαγωγή	20
	3.2 Γενικές ιδιότητες των δενδριτικών πολυμερών και σύγκριση με τα γραμμικά πολυμερή	22
	3.3 Δενδριτικά Διακλαδωμένα Πολυστυρένια	24
	3.4 Σφαιρικά πολυμερικά μόρια εξεταζόμενα ως χαλαρά κολλοειδή σωματίδια	26
<b>4</b>	<b>Πειραματικές τεχνικές</b>	<b>30</b>
	4.1 Ρεολογία	30
	4.1.1 Εισαγωγή	30
	4.1.2 Κλασικά μοντέλα για ελαστική και ιξώδη παραμόρφωση	31
	4.1.3 Ρεολογικές μετρήσεις	32
	4.2 Δυναμική σκέδαση φωτός	35
	4.2.1 Εισαγωγή	35
	4.2.2 Τεχνικές οπτικής μείξης	38
	4.2.3 Σκέδαση από αραιά διαλύματα	39

<b>5 Μελέτη διμερών μειγμάτων αστεροειδών πολυμερών</b>	<b>41</b>
5.1 Εισαγωγή	41
5.2 Διαλύματα μειγμάτων του πολύκλωνου αστεροειδούς πολυμερούς LS6 και αστεροειδών πολυμερών μικρότερου αριθμού κλάδων	44
5.3 Διαλύματα μειγμάτων του πολύκλωνου αστεροειδούς πολυμερούς LS5 και αστεροειδών πολυμερών μικρότερου αριθμού κλάδων	50
5.4 Διαλύματα μειγμάτων του πολύκλωνου αστεροειδούς πολυμερούς LS4 και αστεροειδών πολυμερών μικρότερου αριθμού κλάδων	58
5.5 Σύνοψη	65
<b>6 Μελέτη των Ρεολογικών Ιδιοτήτων Διαλυμάτων Δενδριτικά Διακλαδωμένων Πολυστυρενίων</b>	<b>68</b>
6.1 Μελέτη των δενδριμερών πολυμερών	68
6.2 Σύγκριση των τιμών της υδροδυναμικής και γυροσκοπικής ακτίνας των δενδριτικά διακλαδωμένων πολυστυρενίων σε αθερμικό διαλύτη	73
6.3 Μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων των δενδριμερών πολυμερών	77
6.4 Η επίδραση της θερμοκρασίας στο ιξώδες των δενδριμερών πολυμερών	84
6.5 Μελέτη μειγμάτων δενδριμερών πολυμερών και γραμμικών αλυσίδων	86
6.6 Σύνοψη	94
<b>7 Σύνοψη – Μελλοντικές κατευθύνσεις</b>	<b>98</b>
7.1 Αποτίμηση αποτελεσμάτων	98
7.2 Μελλοντικές κατευθύνσεις	100

# Κεφάλαιο 1

## Εισαγωγή

*Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται αναφορά στα κίνητρα που μας οδήγησαν στη μελέτη των δενδριμερών πολυμερών και των πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών. Θα ακολουθήσει μια πολύ σύντομη περιγραφή των πιο σημαντικών ιδιοτήτων των δύο αυτών συστημάτων. Τα ξεχωριστά αυτά και τόσο διαφορετικά μακρομοριακά συστήματα ανήκουν και τα δύο σε μια κατηγορία υλικών ανάμεσα στα πολυμερή και τα κολλοειδή, με αποτέλεσμα οι ρεολογικές τους ιδιότητες να παρουσιάζουν εξαιρετικό ενδιαφέρον.*

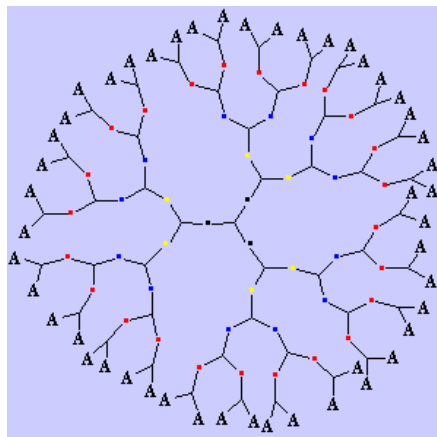
### 1.1 Κίνητρο

Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί μια σειρά καινούργιων και περίπλοκων συνθετικών μεθόδων [1,2]. Με τη βοήθεια αυτών των μεθόδων αποκαλύπτεται ότι μπορούμε να ελέγξουμε την αρχιτεκτονική των πολυμερών για την δημιουργία καινούργιων συστημάτων. Μια νέα κατηγορία υλικών, η οποία έχει κάνει την εμφάνιση της τα τελευταία αυτά χρόνια είναι τα δενδριτικά πολυμερή.

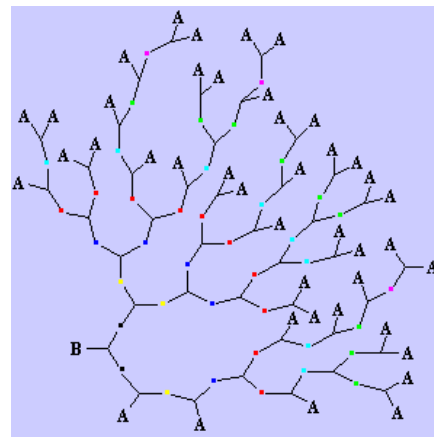
Τα δενδριτικά πολυμερή χωρίζονται σε δύο κατηγορίες: τα δενδριμερή (dendrimers) και τα υπερδιακλαδωμένα (hyperbranched) πολυμερή.

Τα δενδριμερή πολυμερή είναι μακρομόρια καλά καθορισμένης αρχιτεκτονικής, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα, τα οποία συνθέτονται από διαδοχικά καλά

ελεγμένα βήματα. Τα συστήματα αυτά έχουν κάνει την εμφάνιση τους τα τελευταία χρόνια και ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία που περιγράφεται από τον όρο χαλαρή συμπυκνωμένη ύλη (soft condensed matter). Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν συστήματα που έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό ότι αποτελούνται από μεσοσκοπικών διαστάσεων σωματίδια, με χαρακτηριστικό μέγεθος 1nm - 1μm,



Δενδριμερή πολυμερή



Υπερδιακλαδωμένα πολυμερή

διασπαρμένα σε διαλύτη, του οποίου τα μόρια είναι πολύ μικρότερα σε μέγεθος. Άλλα συστήματα τα οποία ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία είναι τα πολυμερή, τα κολλοειδή, οι υγροί κρύσταλλοι, τα γαλακτώματα κ.α. Ένα από τα κίνητρα που οδήγησαν σε αυτήν την προσπάθεια ήταν να μελετηθεί η συμπεριφορά και οι ιδιότητες καινούργιων, όχι ευρύτατα γνωστών συστημάτων, τα οποία ενώ ανήκουν στην ευρεία κατηγορία της χαλαρής συμπυκνωμένης ύλης, έχουν σημαντικές διαφορές στην δομή τους σε σχέση με τα υπόλοιπα συστήματα της κατηγορίας. Επομένως, αφ' ενός μπορούμε να προσδιορίσουμε τα γενικά τους χαρακτηριστικά τους και αφ' ετέρου, λόγω της ιδιαιτερότητας της δομής τους, έχει ανανεωθεί το ενδιαφέρον μας για περαιτέρω μελέτη.

Η μοριακή δομή των πολυμερικών μορίων παίζει καθοριστικό ρόλο στην διαμόρφωση των ιδιοτήτων τους. Η κατανόηση και η πρόβλεψη των ιδιοτήτων που οφείλονται σε μια αυθαίρετα διακλαδωμένη δομή και σε μείγματα πολυμερών διαφορετικής δομής αποτελεί πρόκληση για εκείνους που ασχολούνται με τα πολυμερή. Τα δενδριμερή πολυμερή παρουσιάζουν χαμηλό ιξώδες συγκρινόμενα με άλλα πολυμερή αντίστοιχου μοριακού βάρους και αυτή τους η ιδιότητα τα έχει κάνει υποψήφιους τροποποιητές του ιξώδους των μειγμάτων τους με πολυμερή απλούστερης μοριακής δομής. Αυτό ήταν και το κίνητρό μας για την μελέτη μειγμάτων δενδριμερών πολυμερών με γραμμικές αλυσίδες, δύο είδη συστημάτων με μεγάλη διαφορά στον βαθμό διακλάδωσης.

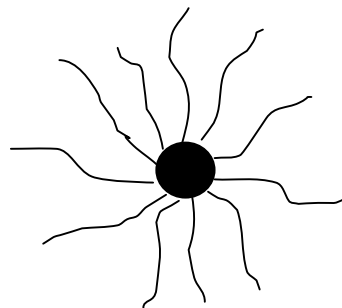
Τέλος, από πρακτικής πλευράς, ο συνδυασμός των διαφορετικών κολλοειδών και πολυμερικών χαρακτηριστικών σε ένα μεσοσκοπικό σύστημα, τα δενδριμερή πολυμερή, μπορεί να ανοίξει τον δρόμο για τον μοριακό σχεδιασμό καινούργιων υλικών.

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας, μελετήθηκαν τα αστεροειδή πολυμερή με μεγάλο αριθμό κλάδων (Σχήμα 2), τα οποία έχουν εμφανιστεί ως μια καινούργια τάξη

υπερχαλαρών κολλοειδών σωματιδίων, που χαρακτηρίζονται από μεγάλο εύρους αλληλεπιδράσεις με απώσεις τύπου Yukawa σε μεγάλες αποστάσεις και λογαριθμικές σε κοντινές αποστάσεις [4,5]. Προηγούμενη μελέτη [6] έχει δείξει κάποια μη αναμενόμενα αποτελέσματα σε διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών όπου με την προσθήκη γραμμικών αλυσίδων άλλαζε την φασική κατάσταση των αστεριών. Εμείς, μελετήσαμε την επίδραση της προσθήκης αστεροειδών πολυμερών με μικρό αριθμό κλάδων, σε διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών. Η μεγάλη πρόκληση σε αυτή την μελέτη, είναι να κατανοήσουμε τη φασική συμπεριφορά των μειγμάτων μικρών και μεγάλων αστεριών και να ανακαλύψουμε τον τρόπο να πετύχουμε τον μοριακό έλεγχο αυτών των μειγμάτων με την ρύθμιση της δυναμικής τους ανταπόκρισης σε εξωτερικά ερεθίσματα, όπως στην αλλαγή της ποιότητας του διαλύτη.

Η επίτευξη ενός τέτοιου ελέγχου, θα έχει ένα πολύ σημαντικό τόσο επιστημονικό όσο και τεχνολογικό αποτέλεσμα, αφού θα επιτρέψει τον σχεδιασμό χαλαρών υλικών με επιθυμητές ιδιότητες για μια πληθώρα περιπτώσεων.

Τα αστεροειδή πολυμερή έχουν προσελκύσει τεράστιο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια και για έναν ακόμα πολύ σημαντικό λόγο. Από τεχνολογικής πλευράς, τα αστεροειδή πολυμερή είναι πολύ σημαντικά σε βιομηχανικές



### **Πολύκλωνο αστεροειδές πολυμερές**

εφαρμογές, όπως για παράδειγμα σε εφαρμογές στη βιομηχανία πετρελαίου, ως υλικά για επικάλυψη κ.α.

## **1.2 Αντικείμενο μελέτης**

### **I. Δενδριμερή πολυμερή**

Τα δενδριμερή πολυμερή όπως έχουμε ήδη αναφέρει ανήκουν στην κατηγορία των δενδριτικών μακρομορίων, τα οποία συνθέτονται από διαδοχικούς πολυμερικούς κλάδους. Τα δενδριμερή είναι διακλαδωμένα μακρομόρια με καλά ορισμένη δομή.

Ξεκινώντας από ένα τριμερές μονομερές, το οποίο αποτελεί την μηδενική γενεά του πολυμερούς, διαδοχικά κελύφη τριμερών μονάδων συνδέονται μέσω ενός πολύ καλά καθορισμένου τρόπου. Κάθε καινούργιο κέλυφος που προστίθεται στα προηγούμενα αποτελεί και μια καινούργια γενεά. Έτσι, δημιουργείται μια δομή σαν δέντρο, η οποία μπορεί να θεωρηθεί, από πλευράς ιδιοτήτων, ως ένα ενδιάμεσο στάδιο μεταξύ των κολλοειδών και των πολυμερών. Τα δενδριμερή πολυμερή με μικρό αριθμό γενεών και σχετικά μικρό μοριακό βάρος, λόγω των ιδιοτήτων τους τα συγκρίνουν με τα αστεροειδή αλλά και με μικρής διακλάδωσης πολυμερή [7]. Ενώ, τα δενδριμερή πολυμερή με μεγάλο αριθμό γενεών και κατά συνέπεια μεγάλο μοριακό βάρος, περιμένουμε να συμπεριφέρονται σαν πυκνές κολλοειδείς δομές, λόγω της ύπαρξης χωρικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ομάδων που βρίσκονται στην περιφέρεια του μορίου. [7]

Τα δενδριτικά διακλαδωμένα υλικά που μελετήσαμε έχουν σταθερό αριθμό γενεών, περίπου ίσο με πέντε, αλλά διαφορετικά μοριακά βάρη. Η μοριακή τους αρχιτεκτονική εκτιμάται να μοιάζει με την επονομαζόμενη δέντρο Cayley. Με τη βοήθεια ρεολογικών μετρήσεων έγινε η μελέτη των ιδιοτήτων μιας σειράς δειγμάτων με μοριακά βάρη κυμαινόμενα από 70000 έως 1313000 g/mol και συγκεκριμένα η μέτρηση του ιξώδους των διαλυμάτων τους σε θ-διαλύτη (DOP) σε διάφορες συγκεντρώσεις, κάτω και πάνω από τη συγκέντρωση εμπλοκής,  $c^*$ . Κατόπιν έγινε η σύγκριση των μετρήσεων μας με αντίστοιχες μετρήσεις που έχουν ήδη γίνει σε διάφορα συστήματα, όπως είναι τα αστεροειδή πολυμερή, με μικρό αριθμό κλάδων, οι σκληρές σφαίρες κ.α. [9]. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι πράγματι τα συγκεκριμένα πολυμερή επιδεικνύουν ένα χαρακτήρα μεταξύ των πολυμερών και των κολλοειδών.

Επίσης, πραγματοποιήθηκε η μελέτη μειγμάτων γραμμικών και δενδριμερών πολυμερών και η σύγκριση των αποτελεσμάτων αυτών με τα αποτελέσματα των μετρήσεων μας σε μεμονωμένα γραμμικά και δενδριμερή πολυμερή.

## II. Αστεροειδή πολυμερή

Τα αστεροειδή πολυμερή είναι μακρομόρια, τα οποία αποτελούνται από  $f$  πολυμερικές αλυσίδες ενωμένες χημικά σε ένα κοινό κέντρο. Τα αστεροειδή πολυμερή με μικρό αριθμό κλάδων παρουσιάζουν παρόμοιες ιδιότητες με γραμμικά πολυμερή αντίστοιχου μοριακού βάρους. Η αύξηση, όμως του αριθμού των κλάδων τους, οδηγεί σε αύξηση της σφαιρικότητάς τους, με αποτέλεσμα για μεγάλο  $f$  να έχουμε σφαιρικά σωματίδια. Εξαιτίας της μη ομοιογενούς κατανομής της πυκνότητας των μονομερών τους [8], η οποία οφείλεται στον τρόπο σύνθεσης τους, τα συστήματα αυτά αναπαριστούν χαλαρές σφαίρες οι οποίες αποτελούνται από ένα κεντρικό πυρήνα (*core*) και ένα εμβολιασμένο πολυμερικό κέλυφος (*corona*). Ανάλογα με τον αριθμό  $f$  των εμβολιασμένων γραμμικών αλυσίδων (κλάδοι) και το μοριακό τους βάρος, ο λόγος του μεγέθους του πυρήνα προς το κέλυφος μπορεί να μεταβληθεί δίνοντας μας έτσι τη δυνατότητα να ελέγχουμε το απωστικό δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστημάτων αυτών μεταξύ του ορίου των σκληρών σφαιρών και των πολυμερών [4, 9] Λόγω της μορφής

αυτής του απωστικού τους δυναμικού τα σωματίδια αυτά αναφέρονται ως χαλαρές σφαίρες (soft spheres).

Σε αυτό το μέρος της εργασίας μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης αστεροειδών πολυμερών με μικρό αριθμό κλάδων και διαφόρων μοριακών βαρών σε διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών. Τα διαλύματα των πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών είναι σε σταθερές συγκεντρώσεις πάνω από την συγκέντρωση εμπλοκής και δημιουργούν πήκτωμα. Με την προσθήκη των αστεροειδών πολυμερών, με το μικρό αριθμό κλάδων, στα διαλύματα των πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών παρατηρήθηκε η τήξη του πηκτώματος και η δημιουργία αραιών διαλυμάτων. Το σημείο που παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι ότι η τήξη του πηκτώματος παρουσιάζεται με την προσθήκη πολύ μικρών ποσοτήτων αστεροειδών πολυμερών με μικρό αριθμό κλάδων και με μικρό μοριακό βάρος κλάδου, ενώ είναι απαραίτητη η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας αστεροειδούς πολυμερούς, μεγαλύτερου μοριακού βάρους σε διάλυμα του πολύκλωνου αστεροειδούς πολυμερούς, σταθερής συγκεντρώσεως του πολύκλωνου, για την επίτευξη του ίδιου αποτελέσματος.



## **Βιβλιογραφία**

- [1] J. Roovers, P. Toporowski, *Macromolecules* 22 (1989) 1897
- [2] D. M. Knauss, H. A. Al-Muallem, T. Huang, D. T. Wu, *Macromolecules* 33 (2000) 3557
- [3] A. Hult, M. Johansson, E. Malmstrom, *Adv. Polym. Sci.* 142 (1999) 1
- [4] C. N. Likos, H. Löwen, M. Watzlawek, B. Abbas, O. Jucknischke, J. Allgaier, and D. Richter, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 4450
- [5] D. Vlassopoulos, et al. *J. Phys. : Condens. Matter* R855 (2001) 13
- [6] E. Stiakakis, D. Vlassopoulos, C. N. Likos, J. Roovers, and G. Meier, προς δημοσίευση
- [7] C. N. Likos, M. Schmidt, H. Löwen, M. Ballauff, D. Pötschke, P. Lindner, *Macromolecules* 34 (2001) 2914
- [8] M. Daoud, J. P. Cotton, *J. Phys.* 43 (1982) 225
- [9] D. Vlassopoulos, G. Fytas, S. Pispas, N. Hadjichristidis, *Physica B* 296 (2001) 184

## Κεφάλαιο 2

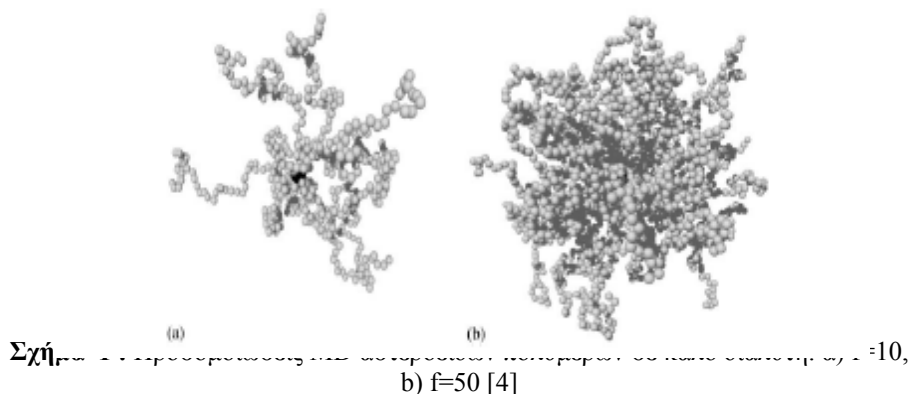
### **Αστεροειδή πολυμερή**

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιάσουμε τα αστεροειδή πολυμερή. Τα συστήματα αυτά βρίσκονται ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες και στα σκληρά κολλοειδή σωματίδια, από πλευράς ιδιοτήτων, και παρέχουν μία φυσική γέφυρα ανάμεσα σε αυτές τις δύο μεγάλες κατηγορίες πολυμερών. Αναλυτικότερα, θα αναφερθούμε στις βασικότερες κλίμακες μεγέθους ενός αστεροειδούς πολυμερούς και θα δούμε μερικά στοιχεία για την δομή μιας μεμονωμένης πολύκλωνης αστεροειδούς αλυσίδας. Έπειτα θα δούμε την επίδραση που έχει η συγκέντρωση στα διαλύματα των αστεροειδών πολυμερών και θα αναφερθούμε και στο δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ αστεροειδών πολυμερών.

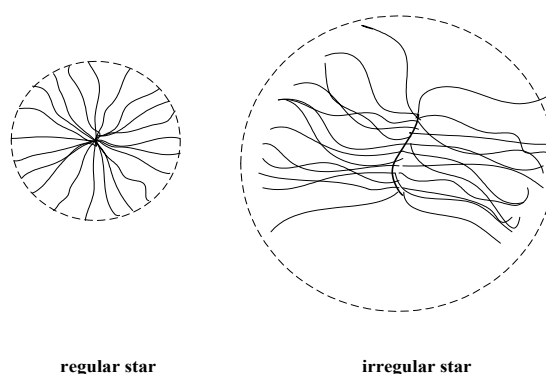
#### **2.1 Εισαγωγή**

Τα αστεροειδή πολυμερή είναι μακρομοριακές ποσότητες, οι οποίες αποτελούνται από  $f$  γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες ενωμένες χημικά σε ένα κοινό κέντρο [1]. Τα αστεροειδή πολυμερή με μικρό αριθμό κλάδων ( $f < 32$ ) έχουν μελετηθεί εκτενώς σε διαλύματα και τήγματα τόσο πειραματικά όσο και θεωρητικά. Η δυναμική αυτών των συστημάτων ουσιαστικά καθορίζεται από την διαδικασία χαλάρωσης του κλάδου. Σε αντίθεση, τα πολύκλινα αστεροειδή πολυμερή (π.χ.  $f=128$ ) έχουν

μελετηθεί αρκετά λιγότερο [1,2] παρά την αναμενόμενη περίπλοκη μορφολογία και πλούσια δυναμική συμπεριφορά, τόσο σε διαλύματα όσο και σε τήγματα (Σχήμα1).



Τα αστεροειδή πολυμερή χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τα κανονικά (*regular stars*) και τα μη κανονικά αστεροειδή πολυμερή (*irregular stars*). Ο διαχωρισμός τους σε αυτές τις δύο κατηγορίες οφείλεται σε μια μικρή διαφοροποίηση της εσωτερικής δομής του πολυμερούς. Τα κανονικά αστεροειδή πολυμερή, όπως βλέπουμε και στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 2), λόγω του τρόπου παρασκευής τους αποτελούνται από ένα πολύ μικρό πυρήνα στο κέντρο τους, ο οποίος μπορεί να θεωρηθεί αμελητέος στην περίπτωση κλάδων με μεγάλο μοριακό βάρος. Από την άλλη μεριά, μη κανονικά αστεροειδή πολυμερή ονομάζονται τα πολυμερή που αποτελούνται από μια “ραχοκοκαλιά” (backbone) στο κέντρο τους και οι πολυμερικές γραμμικές αλυσίδες είναι χημικά ενωμένες πάνω σε αυτή. Ακριβώς, όμως επειδή αυτή η “ραχοκοκαλιά” κατέχει ένα πολύ μικρό ποσοστό της συνολικής μάζας του μορίου θεωρούμε ότι τελικά ανακτούν το ολικό σφαιρικό σχήμα ενός αστεροειδούς πολυμερούς.

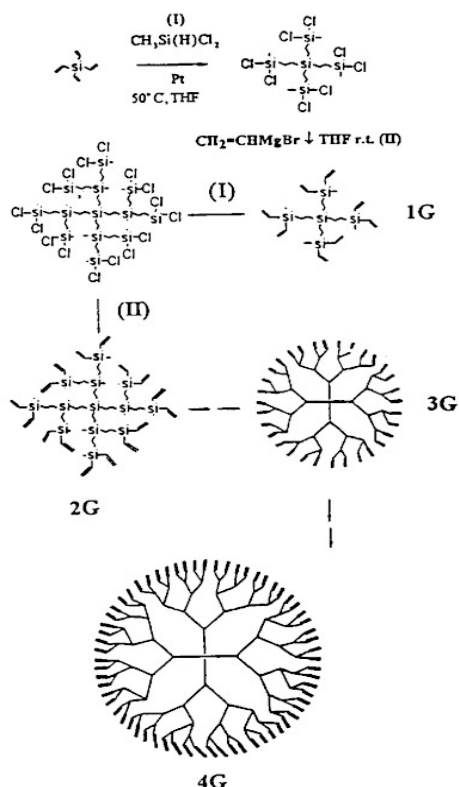


**Σχήμα 2 :** Κανονικά και μη κανονικά αστεροειδή πολυμερή

Λόγω του τρόπου σύνθεσης των πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών (κανονικών και μη κανονικών) μπορούμε να έχουμε σχεδόν μονοδιάσπαρτα πολυμερή σε σχέση με τον αριθμό και το μήκος των κλάδων τους. Άρα, αυτά τα συστήματα έχουν πολύ καλά καθορισμένη αρχιτεκτονική και σε συνδυασμό με τη βαθμίδα της συγκέντρωσης των μονομερών τους, όπως θα διαπιστώσουμε αργότερα, γίνονται

πρότυπα για την μελέτη πιο πολύπλοκων αρχιτεκτονικά χαλαρών (χαλαρές αλληλεπιδράσεις) συστημάτων (π.χ κολλοειδών σφαιρών) με μεσοσκοπικές διαστάσεις [1,2].

Κανονικά αστεροειδή πολυμερή με 3, 4, 6, 8, 12 κ.τ.λ. κλάδους έχουν παρασκευαστεί με χρήση πολυλειτουργικών χλωροσιλανίων (Si-Cl) ως συνδετικό μέσο. Οι ιδιότητες αυτών των αστεροειδών πολυμερών είναι ευρύτατα γνωστές. Πρόσφατα, πραγματοποιήθηκε και η σύνθεση ενός αστεροειδούς πολυμερούς με 18 κλάδους. Όσο, όμως αυξάνει ο αριθμός των κλάδων, η απαιτούμενη καθαρότητα των πολυλειτουργικών Si-Cl είναι δύσκολο να επιτευχθεί. Μια πρακτική μέθοδος για την παρασκευή αστεροειδών πολυμερών με περισσότερους από 20 κλάδους βασίζεται στην χημεία του χλωροσιλανίου. Ένας δενδροειδής πυρήνας χλωροσιλανίου δημιουργείται και στα ελεύθερα τελικά άκρα γραμμικές αλυσίδες είναι χημικά ενωμένες, δημιουργώντας έτσι ένα μόριο με σχήμα αστεριού. Έτσι, από έναν πρώτης γενεάς δενδροειδή πυρήνα μπορούμε να πάρουμε αστεροειδή πολυμερή με 32 κλάδους, από δεύτερης γενεάς πυρήνα παίρνουμε 64 κλάδους, από τρίτης γενεάς πυρήνα 128 κλάδους κ.ο.κ. [5].



Σχήμα 3 : Σχημο

ε ρίζες χλωροσιλανίων που

οδηγούν σε δενδροειδείς πυρήνες [7]

Ο αριθμός των κλάδων για τα κανονικά αστεροειδή πολυμερή καθορίζεται από τη σχέση:

$$\bar{f} = \frac{(M_w)_{star}}{(M_n)_{arm}} \quad [2.1]$$

δηλαδή από τον λόγο του συνολικού μοριακού βάρους του πολυμερούς ως προς το μοριακό βάρος του κάθε κλάδου [7].

Στην περίπτωση της σύνθεσης μη κανονικών αστεροειδών πολυμερών, όπως είναι τα αστεροειδή πολυβουταδιένια μεγάλου αριθμού κλάδων [6], η εξαγωγή του  $f$  διαφέρει. Λαμβάνουμε υπ' όψη μας στον υπολογισμό, ότι αυτά τα αστεροειδή πολυμερή περιέχουν και την μικρή, κεντρική “ραχοκοκαλιά”, backbone. Έτσι, ο αριθμός των κλάδων δίνεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\bar{f} = \frac{(M_w)_{star} - M_c}{(M_n)_{arm}} \quad [2.2]$$

όπου  $M_c$  το μοριακό βάρος της “ραχοκοκαλιάς”. Ο αριθμός των κλάδων αυτών των πολυμερών φτάνει τους 270. Αν και η σύνθεση αυτών των πολυμερών είναι όμοια με εκείνη για την παρασκευή των comb πολυμερών, η μικρού μεγέθους “ραχοκοκαλιά” είναι υπεύθυνη για την αστεροειδή μορφή αυτών των πολυμερών.

## 2.2 Οι βασικότερες κλίμακες μεγέθους ενός αστεροειδούς πολυμερούς

Μπορούμε, αρχικά να αναφέρουμε κάποια πράγματα για τις κλίμακες με τις οποίες χαρακτηρίζουμε τα μεγέθη ενός αστεροειδούς πολυμερούς. Ένα μέγεθος το οποίο είναι πολύ γνωστό και το οποίο μπορεί να μετρηθεί απευθείας μέσω πειραμάτων στατικής σκέδασης είναι η γυροσκοπική ακτίνα,  $R_g$ , η οποία εκφράζει την απόσταση μεταξύ των άκρων των αλυσίδων. Αν θεωρήσουμε ως  $r_i$  την στιγμιαία θέση του μονομερούς  $i$  σε ένα αστεροειδές πολυμερές, τότε η γυροσκοπική ακτίνα θα δίνεται από τον τύπο [8]:

$$R_g = \left[ \frac{1}{(Nf)^2} \sum_{i=1}^{Nf} \langle (r_i - r_{cm})^2 \rangle \right]^{1/2} \quad [2.3]$$

όπου το σύμβολο  $\langle \dots \rangle$  δηλώνει την μέση τιμή σε όλες τις διαμορφώσεις των μονομερών και το  $r_{cm}$  το κέντρο της μάζας του αστεροειδούς πολυμερούς, και δίνεται από τον τύπο:

$$r_{cm} = \frac{1}{Nf} \sum_{j=1}^{Nf} r_j \quad [2.4]$$

Από τις δύο αυτές εξισώσεις προκύπτει ότι:

$$R_g = \left[ \frac{1}{2(Nf)^2} \sum_{i=1}^{Nf} \sum_{j=1}^{Nf} \langle (r_i - r_j)^2 \rangle \right]^{1/2} \quad [2.5]$$

Ένα άλλο μέγεθος, το οποίο το χρησιμοποιούμε ευρύτατα στις αναλύσεις των πειραματικών μας μετρήσεων και που μπορούμε να το μετρήσουμε μέσω τις δυναμικής σκέδασης φωτός είναι η υδροδυναμική ακτίνα του αστεροειδούς πολυμερούς,  $R_h$ . Την υδροδυναμική ακτίνα μπορούμε να την υπολογίσουμε μέσω της σχέσης των Stokes - Einstein:

$$R_h = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta_s \cdot D_0} \quad [2.6]$$

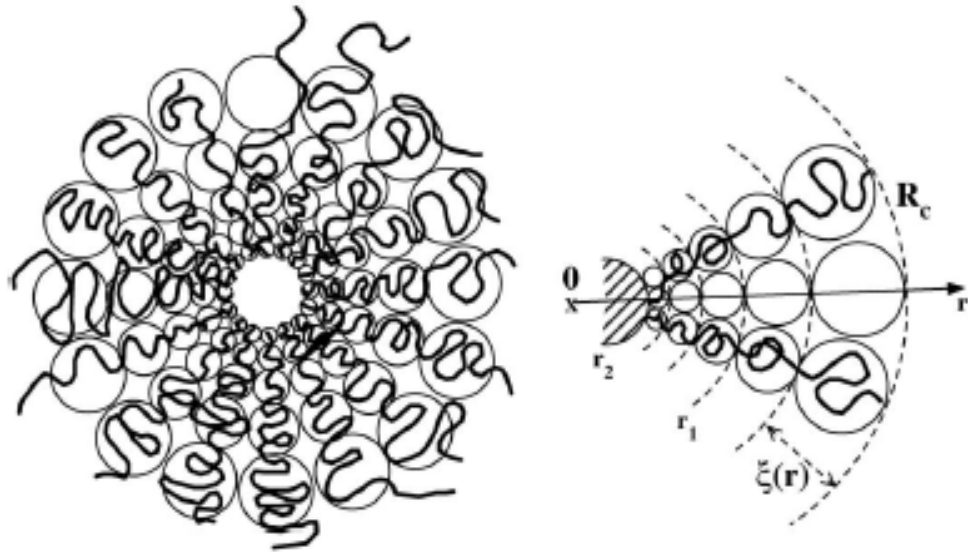
όπου  $k_B$  η σταθερά Boltzmann,  $T$  η θερμοκρασία,  $D_0$  ο συντελεστής διάχυσης και  $\eta_s$  το ιξώδες του διαλύτη. Εξ'ορισμού η υδροδυναμική ακτίνα είναι ουσιαστικά η ακτίνα μιας υποθετικής σφαίρας η οποία διαχέεται με ίση ταχύτητα με την ταχύτητα διάχυσης του σωματίδιου το οποίο εξετάζουμε.

Η υδροδυναμική ακτίνα,  $R_h$ , είναι μεγαλύτερη από την γυροσκοπική ακτίνα,  $R_G$  όταν αναφερόμαστε σε σφαιρικά σωματίδια. Στην περίπτωση των αστεροειδών πολυμερών ο λόγος  $R_h/R_G$  έχει μια μικρή εξάρτηση από τον αριθμό των κλάδων και κυμαίνεται από 1.2 έως 1.4.

### 2.3 Η δομή μιας μεμονωμένης πολύκλωνης αστεροειδούς αλυσίδας.

Μέχρι τώρα δεν έχουμε αναφέρει κάτι για την διαμόρφωση ενός αστεροειδούς πολυμερούς και κυρίως για την συγκέντρωση των μονομερών,  $\phi(r)$ . Αναφορά γίνεται στο “*πρότυπο μοντέλο των blobs*” ενός αστεροειδούς πολυμερούς, το οποίο παρουσιάστηκε από τους M. Daoud και J.P. Cotton [9]. Το γεωμετρικό αυτό μοντέλο απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 4):

Σύμφωνα με το μοντέλο, το εσωτερικό ενός αστεροειδούς πολυμερούς θεωρείται ως μια διαδοχή ομόκεντρων κελυφών αποτελούμενων από μικρές, αυξανόμενες σε μέγεθος, σφαίρες (blobs). Κάθε μια από αυτές τις σφαίρες έχει μέγεθος  $\xi(r)$ . Αυτές οι υποθετικές μικρές σφαίρες βρίσκονται η μια δίπλα στην άλλη και μέσα σε κάθε μια από αυτές η αλυσίδα συμπεριφέρεται σαν να ήταν ελεύθερη, δηλαδή για παράδειγμα δεν υπάρχουν επιδράσεις από τις γειτονικές αλυσίδες.



Λαμβάνοντας υπόψη καθαρά κάποιους κανόνες γεωμετρίας συνεπάγεται, ότι το μέγεθος μιας τέτοιας σφαίρας εξαρτάται από την απόσταση από τον πυρήνα αλλά και από τον αριθμό των κλάδων του αστεροειδούς πολυμερούς. Έτσι,

$$\xi(r) \sim r f^{-1/2} \quad [2.7]$$

Πρέπει επίσης να αναφέρουμε ότι, το μέγεθος,  $\xi$ , των υποθετικών σφαιρών (blobs) καθορίζεται από την τάση για μέγιστη εντροπική διαμόρφωση, λαμβάνοντας υπόψη τους τοπολογικούς περιορισμούς, με αποτέλεσμα να αποτελεί ένα μέτρο συσχέτισης των αστεροειδών πολυμερών.

Σύμφωνα με το μοντέλο των M. Daoud και J. P. Cotton, η αστεροειδής πολυμερική αλυσίδα μόνη της σε καλό διαλύτη αποτελείται από τρεις περιοχές (Σχήμα 4): α) Μία εσωτερική περιοχή ακτίνας  $r_2$  η οποία είναι απροσπέλαστη για άλλα μόρια πολυμερούς και διαλύτη. Αυτή η περιοχή είναι ο πυρήνας του αστεριού. β) Μια ενδιάμεση περιοχή ακτίνας  $r_1$ , που μοιάζει με διάλυμα υψηλής συγκέντρωσης (σαν περιοχή τήγματος) και είναι απροσπέλαστη για τα άλλα μόρια του πολυμερούς όχι όμως και για τα μόρια του διαλύτη και γ) μια εξωτερική περιοχή ακτίνας  $R_c$  που μοιάζει με διάλυμα ημιραιής συγκέντρωσης, όπου η προσπέλαση των άλλων μορίων του πολυμερούς είναι δυνατή. Αυτές οι τρεις περιοχές μπορούν αλλιώς να ονομαστούν: ο πυρήνας, η “μη φουσκωμένη” περιοχή και η “φουσκωμένη” περιοχή αντίστοιχα.

Καταλαβαίνουμε, λοιπόν, ότι ο χώρος που είναι επιτρεπτός για δεδομένο κλάδο της αστεροειδούς πολυμερικής αλυσίδας (ακτίνα του αστεριού) να κινηθεί ελεύθερα, αυξάνεται με την αύξηση της απόστασης,  $r$ , από το κέντρο του αστεριού. Είναι φυσιολογικό να περιμένουμε, ότι η ακτινική εξάρτηση της κατά όγκο συγκέντρωσης των μονομερών,  $\phi(r)$ , θα είναι φθίνουσα συνάρτηση της απόστασης  $r$ .

### I. Ο πυρήνας ( $0 < r < r_2$ )

Στην περιοχή του πυρήνα η συγκέντρωση είναι ίση με τη μονάδα, το μέγεθος των σφαιρών,  $\xi$ , είναι ίσο με το μέγεθος των μονομερών και οι αλυσίδες είναι τελείως τεντωμένες. Έτσι, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι οι  $f$  κλάδοι του πολυμερούς είναι στην πραγματικότητα εμβολιασμένοι σε μια σφαίρα ακτίνας  $r_2$ . Η ακτίνα αυτή του πυρήνα μπορεί να εκτιμηθεί λαμβάνοντας υπόψη ως ελάχιστη επιφάνεια της υποθετικής σφαίρας, επιφάνεια ίση με  $b^2$ . Έτσι:

$$4\pi r_2^2 = fb^2 \Rightarrow r_c = r_2 = b \left( \frac{f}{4\pi} \right)^{1/2} \quad [2.8]$$

### II. Η περιοχή εκτός πυρήνα ( $r_2 < r < R_c$ )

Σύμφωνα με το μοντέλο των M. Daoud και J.P. Cotton η γυροσκοπική ακτίνα ενός αστεριού,  $R_g$ , με άλλα λόγια το μέγεθος του αστεροειδούς πολυμερούς δίνεται από τη σχέση:

$$R_g = R \sim N^\nu \cdot f^{(1-\nu)/2} \quad (\nu=3/5) \Rightarrow R_g = R \sim N^{3/5} \cdot f^{1/5} \quad [2.9]$$

όπου  $\nu=3/5$  ο εκθέτης του Flory στην περίπτωση καλού διαλύτη [9].

Σε αυτή λοιπόν την περιοχή όπου  $r > R_c \sim f^{1/2}$  και η κατ' όγκο συγκέντρωση των μονομερών είναι μικρότερη της μονάδας,  $\varphi(r) < 1$ , ισχύει:

$$\varphi(r) \sim f^{[(3\nu-1)/2\nu]} \cdot r^{[(1-3\nu)/\nu]} \quad [2.10]$$

Έτσι το προφίλ της κατ' όγκο συγκέντρωσης των μονομερών μπορεί προσεγγιστικά να γραφεί σαν [9] :

$$\varphi(r) \cong \left\{ \begin{array}{ll} (r_c/r)^{3-1/\nu} & , R > r > r_c \\ 1 & , r < r_c \end{array} \right\} \quad [2.11]$$

## 2.4 Επίδραση της συγκέντρωσης στα διαλύματα αστεροειδών πολυμερών

Μέχρι τώρα έχουμε ασχοληθεί μόνο με την περίπτωση μεμονωμένων αστεροειδών πολυμερών σε διάλυμα (σε αθερμικό διαλύτη) [14]. Τώρα ας υποθέσουμε ότι έχουμε  $N_s$  αστεροειδή πολυμερή μέσα σε όγκο  $\Omega$ , έχοντας έτσι μια μέση πυκνότητα  $\rho = N_s/\Omega$ . Γνωρίζουμε, επίσης ότι μπορούμε να διαχωρίσουμε τα διαλύματα των αστεροειδών πολυμερών σε αραιά, ημιαραιά και πυκνά



διαλύματα. Η ποσότητα που διαχωρίζει τις δύο πρώτες περιοχές ονομάζεται *πυκνότητα αλληλοεπικάλυψης* (εμπλοκής)  $\rho^*$ , και εκφράζει ουσιαστικά την πυκνότητα κατά την οποία τα αστεροειδή πολυμερή αρχίζουν να αλληλεπικαλύπτονται μέσα στην περιοχή της στεφάνης τους και μπορεί να εκτιμηθεί από τη σχέση  $\rho^* \cdot R_c^3 \cong 1$ , ενώ η σχέση που συνδέει την συγκέντρωση των μονομερών,  $c_{mon}$ , με την πυκνότητα των αστεροειδών,  $\rho$ , είναι η εξής:  $c_{mon} = N \cdot f \cdot \rho$ . Επίσης, γνωρίζουμε ότι για την περίπτωση καλού διαλύτη ισχύει  $R_c \sim N^{3/5} \cdot f^{1/5}$ . Μπορούμε, λοιπόν, να εξάγουμε μια αντίστοιχη σχέση για την πυκνότητα εμπλοκής,  $\rho^*$ :

$$\rho^* \sim N^{-9/5} \cdot f^{-3/5} \quad [2.12]$$

Η συμπεριφορά των διαλυμάτων αστεροειδών πολυμερών ως συνάρτηση της συγκέντρωσης μελετήθηκε ευρέως θεωρητικά με το “μοντέλο των blobs” αρχικά από τους M. Daoud και J.P. Cotton [8] και έπειτα από τους Witten και Pincus [15] και Witten et al. [16].

Σύμφωνα λοιπόν με τους M. Daoud και J.P. Cotton [9], σε συγκεντρώσεις πάνω από τη συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης,  $c > c^*$ , τα διαλύματα των αστεροειδών πολυμερών εμφανίζονται ως εξής: γύρω από κάθε αστέρι υπάρχει μια περιοχή μεγέθους:

$$\chi \propto c^{-3/4} f^{1/2} \quad [2.13]$$

μέσα στην οποία το αστέρι έχει την συμπεριφορά μιας μεμονωμένης αστεροειδούς αλυσίδας. Στην περίπτωση όπου η συγκέντρωση του διαλύματος ισούται με τη συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης,  $c = c^*$ , η παράμετρος αυτή  $\chi$ , είναι προφανώς της τάξεως της ακτίνας του κελύφους,  $R_c \equiv R$ . Πάντως, για αποστάσεις μεγαλύτερες από την απόσταση  $\chi$ , υπάρχει ένα στρίμωγμα (screening) των αλληλεπιδράσεων και όλα τα blobs από διαφορετικά αστεροειδή πολυμερή έχουν το ίδιο μέγεθος  $\xi(c)$ , όπου  $\xi$  είναι το χαρακτηριστικό μήκος πυκνής διάταξης των ημιαραιών διαλυμάτων των πολυμερικών γραμμικών αλυσίδων. Η εξάρτηση του  $\xi$  από τη συγκέντρωση δίνεται από την εξίσωση:

$$\xi(c) \sim \chi \cdot f^{-1/2}$$

[2.14]

Οι Witten et al [16] μελέτησαν το θέμα της εξάρτησης της οσμωτικής πίεσης,  $\Pi$ , του διαλύματος από την συγκέντρωση. Για συγκεντρώσεις διαλυμάτων μικρότερες

από τη συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης, στην περιοχή δηλαδή των αραιών διαλυμάτων, η οσμωτική πίεση  $\Pi(\rho)$  ακολουθεί τον νόμο του van' t Hoff, όπου:

$$\Pi = \rho \cdot k_B \cdot T \quad (c < c^*) \quad [2.15]$$

Στην περίπτωση όπου η συγκέντρωση του διαλύματος είναι μεγαλύτερη από την συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης,  $c > c^*$ , το διάλυμα φαίνεται σαν ένα ημιαραιό πολυμερικό διάλυμα με μέγεθος των blobs ίσο με  $\xi$  και έτσι η οσμωτική πίεση θα δίνεται από τη σχέση

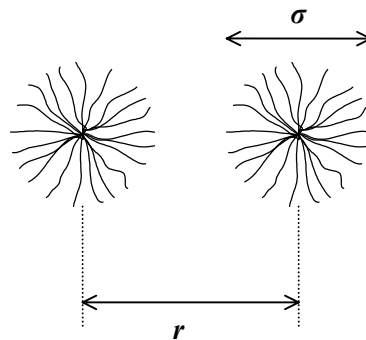
$$\Pi = k_B \cdot T \cdot \xi^{-3} \quad (c > c^*) \quad [2.16]$$

Η τελευταία σχέση ισχύει μόνο στην περίπτωση όπου η συγκέντρωση του διαλύματος είναι πολύ μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση εμπλοκής,  $c^*$ . Στην περίπτωση, όμως που η συγκέντρωση του διαλύματος είναι περίπου ίση με συγκέντρωση εμπλοκής,  $c \cong c^*$ , τα αστέρια δεν έχουν αρχίσει να επικαλύπτονται και έτσι οι παραπάνω εκφράσεις για την οσμωτική πίεση,  $\Pi$ , όπως είναι φυσικό έχουν μια ασυμφωνία. Έτσι, η πρώτη εξίσωση δίνει  $\Pi(c^*) \cong k_B T R^{-3}$ , ενώ η οσμωτική πίεση για τη δεύτερη περίπτωση δίνεται από τον τύπο  $\Pi(c^*) \cong k_B T R^{-3} f^{3/2}$ . Στο πέρασμα, λοιπόν από την αραιή στην ημιαραιή περιοχή, η πίεση αυξάνεται κατά έναν παράγοντα  $f^{3/2}$  ενώ η συγκέντρωση αλλάζει κατά έναν παράγοντα της τάξεως της μονάδας. Για να περάσει, λοιπόν, κάποιος από την αραιή στην ημιαραιή περιοχή, οι Witten et al. [16] έδειξαν ότι πρέπει να παρέχει αρκετή οσμωτική πίεση, ούτως ώστε να υπερβεί την οσμωτική πίεση στο εσωτερικό κάθε αστεροειδούς πολυμερούς. Φυσικά, όσο αυξάνεται το  $f$  τόσο αυξάνεται και η διαφορά αυτή στις πιέσεις. Υποστήριξαν ακόμα, ότι αυτή η διαφορά συνεπάγεται και μια αντίστοιχη πτώση και στην οσμωτική συμπίεστικότητα,  $\chi_{osm}$ , όπου  $\chi_{osm} = (c \partial \Pi / \partial c)^{-1}$ . Δεν θα επεκταθούμε στην ανάλυση αυτών των αποτελεσμάτων, πάντως το τελικό συμπέρασμα είναι, ότι αναμένεται τα αστέρια με μεγάλο αριθμό κλάδων να οργανώνονται πιο εύκολα σε σχέση με τα αστέρια με μικρό αριθμό κλάδων [16].

### 2.5 Δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ αστεροειδών πολυμερών

Θα θέλαμε τώρα να μελετήσουμε τις ιδιότητες ενός διαλύματος αστεροειδούς πολυμερούς εισάγοντας την έννοια του δυναμικού αλληλεπίδρασης. Ενώ λοιπόν, οι πολυμερικές διαμορφώσεις ενός μεμονωμένου αστεριού έχουν μελετηθεί αρκετά και έχουν γίνει καλά κατανοητές, τα διαλύματα αστεροειδών πολυμερών σε συγκεντρώσεις πάνω από τη συγκέντρωση εμπλοκής,  $c > c^*$ , είναι πολύ πιο δύσκολο

να μελετηθούν λόγω των επιπρόσθετων δυναμικών αλληλεπιδράσεων, που δημιουργούνται ανάμεσα στα αστεροειδή πολυμερή. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις γίνονται σημαντικές όταν η απόσταση,  $r$ , ανάμεσα στα κέντρα δύο αστεροειδών πολυμερών γίνει ίση με την απόσταση που ονομάζουμε διάμετρο του αστεριού,  $\sigma$ . Η διάμετρος του αστεριού περιγράφει ουσιαστικά τη χωρική επέκταση της πυκνότητας του μονομερούς γύρω από ένα μεμονωμένο αστεροειδές πολυμερές [10] (Σχήμα 5).



**Σχήμα 5:** Δύο αστεροειδή πολυμερή σε απόσταση  $r$  μεταξύ τους

Αυτό οδηγεί κατευθείαν σε μια πυκνότητα αλληλοεπικάλυψης:  $\rho^* \equiv 1/\sigma^3$  της αριθμητικής πυκνότητας,  $\rho$ , του πυρήνα. Για πυκνότητες κοντά σε αυτή τη πυκνότητα αλληλοεπικάλυψης,  $\rho^*$ , υπάρχει μια δυναμική άπωση μεταξύ των αστεροειδών πολυμερών, η οποία προκύπτει από την αύξηση της οσμωτικής πίεσης που αναπτύσσεται μεταξύ δύο αστεριών. Αυτή η άπωση είναι καθαρά εντροπικής φύσεως και οι Witten και Pincus [11] ήταν οι πρώτοι που την διατύπωσαν σε μορφή εξίσωσης. Το δυναμικό αλληλεπίδρασης ανάμεσα σε δύο αστεροειδή πολυμερή,  $V(r)$ , βρέθηκε να έχει μια λογαριθμική εξάρτηση από την απόσταση  $r$  και η εξάρτηση του από τον αριθμό των κλάδων του αστεροειδούς πολυμερούς να είναι  $f^{3/2}$ . Έτσι, το απωστικό δυναμικό έχει την εξής μορφή:

$$V(r) = -k_B T \gamma f^{3/2} \ln\left(\frac{r}{\sigma}\right) \quad [2.17]$$

όπου  $k_B$  είναι η σταθερά του Boltzmann,  $T$  η θερμοκρασία και  $\gamma$  είναι ένας άγνωστος αριθμητικός παράγοντας. Πρέπει να επισημάνουμε ότι αυτό το αποτέλεσμα αποκομίστηκε μόνο για μεγάλο αριθμό κλάδων,  $f$ , και για μικρές αποστάσεις  $r \leq \sigma$ . Αφού, το δυναμικό έχει μια μικρή εξάρτηση από την απόσταση,  $r$ , τα αστεροειδή πολυμερή μπορούμε να τα θεωρήσουμε ως υπερχαλαρά (ultrasoft) κολλοειδή σωμάτια, των οποίων η αλληλεπίδραση είναι πολύ διαφορετική από τις συνηθισμένες “μαλακές” σφαίρες που έχουν περιγραφεί για παράδειγμα από ένα αντίστροφης-δύναμης δυναμικό [12,13].

Όμως αυτό το δυναμικό δεν μας δίνει μια ολοκληρωμένη εικόνα. Προκύπτουν τρία ερωτήματα που μένουν αναπάντητα. Όπως, ποια είναι η τιμή του παράγοντα  $\gamma$ ;

Για ποια τιμή του  $\sigma$  παύει να ισχύει η λογαριθμική αλληλεπίδραση; Και, τι συμβαίνει στην περίπτωση όπου η απόσταση μεταξύ των κέντρων των αστεροειδών πολυμερών,  $r$ , είναι μεγαλύτερη από την διάμετρο της κορώνας,  $\sigma$ ;

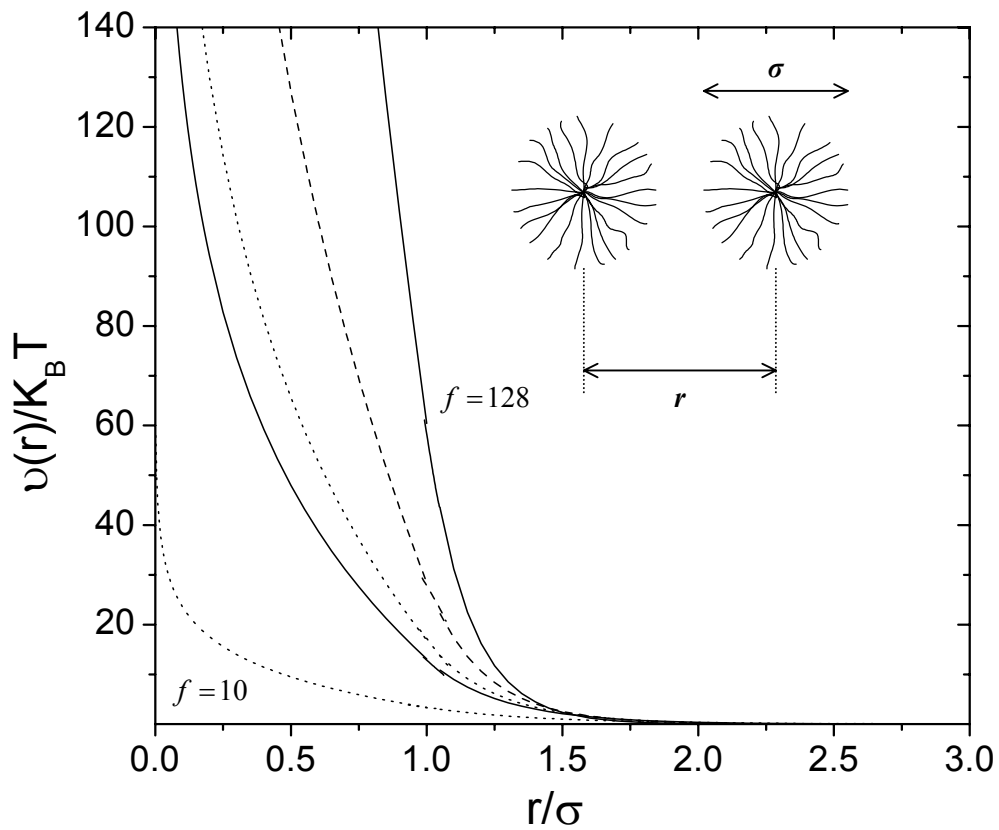
Σε αυτά τα ερωτήματα προσπάθησαν να δώσουν απαντήσεις οι Likos et al. [10], οι οποίοι εισήγαγαν ένα ωφέλιμο απωστικό δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ των κέντρων των αστεροειδών πολυμερών για αυθαίρετο  $f$ .

Το δυναμικό που προτάθηκε δίνεται από τους παρακάτω τύπους:

$$\begin{aligned} \frac{V(r)}{k_B T} &= \frac{5}{18} f^{3/2} \left[ -\ln\left(\frac{r}{\sigma}\right) + \frac{1}{1+\sqrt{f}/2} \right] && \text{για } r \leq \sigma \\ &= \frac{5}{18} f^{3/2} \frac{1}{1+\sqrt{f}/2} \left(\frac{\sigma}{r}\right) \exp\left[-\frac{\sqrt{f}(r-\sigma)}{2\sigma}\right] && \text{για } r \geq \sigma \end{aligned} \quad [2.18]$$

Το δυναμικό,  $V(r)$ , είναι μια σύνδεση μεταξύ ενός δυναμικού τύπου Yukawa, κατάλληλου για την περιοχή  $r > \sigma$ , και μιας λογαριθμικής συμπεριφοράς, κατάλληλη για την περιοχή  $r > \sigma$ , πολλαπλασιασμένες με μια σταθερά έτσι ώστε το δυναμικό να ισχύει και στην περιοχή  $r = \sigma$ . Η λογαριθμική μορφή αυτής της αλληλεπίδρασης ισχύει στην περίπτωση όπου, η απόσταση ανάμεσα στις εξωτερικές σφαίρες (blobs) των αστεροειδών πολυμερών είναι τέτοια ώστε οι σφαίρες αυτές να επικαλύπτονται εντελώς [10].

Η συμπεριφορά του δυναμικού,  $V(r)$ , απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 1) για διάφορες τιμές του  $f$  και ισχύει για την περίπτωση των αστεροειδών πολυμερών σε καλό διαλύτη (αθερμικό), όπου η θερμοκρασία είναι μια θερμοδυναμική παράμετρος, η οποία δεν λαμβάνεται υπόψη. Πάντως, μια άλλη θερμοδυναμική παράμετρος εμφανίζεται στη θέση της θερμοκρασίας και φαίνεται να ελέγχει την αλληλεπίδραση και αυτή είναι ο αριθμός των κλάδων,  $f$ . Όπως μπορούμε να δούμε η αλληλεπίδραση έχει ένα υπερχαλαρό λογαριθμικό τμήμα, που επιδεικνύει μια απόκλιση για  $r \rightarrow 0$  πολύ αργή. Έτσι, το δυναμικό γίνεται όλο και πιο απότομο όσο το  $f$  μεγαλώνει και τελικά η αλληλεπίδραση ανάγεται σε ένα δυναμικό σκληρών σφαιρών για  $f \rightarrow \infty$ . Όπως καταλαβαίνουμε, λοιπόν, ο αριθμός των κλάδων λειτουργεί σαν μια παράμετρος ελέγχου, η οποία μας επιτρέπει να ελέγχουμε το πόσο απότομη είναι η αλληλεπίδραση, παρεμβάλλοντας με αυτό τον τρόπο στη χαλαρότητα του δυναμικού.



**Διάγραμμα 1:** Γραφική παράσταση του ωφέλιμου απωστικού δυναμικού αλληλεπίδρασης αστεριού - αστεριού της εξίσωσης 3.11 για διαφορετικό αριθμό κλάδων  $f = 10 \rightarrow 128$ . Όπως χαρακτηριστικά φαίνεται αυξάνοντας την τιμή του  $f$  το δυναμικό γίνεται όλο και πιο απότομο για  $r \rightarrow 0$  όπου για  $f \rightarrow \infty$  έχουμε την συμπεριφορά σκληρών σφαιρών

**Βιβλιογραφία**

- [1] D. Vlassopoulos, G. Fytas, T. Pakula, J. Roovers, *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) R855.
- [2] W. Burchard, *Adv. Polym. Sci.* 143 (1999) 113.
- [3] G. S. Grest, L. J. Fetters, J. S. Huang, D. Richter, *Adv. Chem. Phys.* **XCIV (1996) 67.**
- [4] A. Jusufi, Diploma thesis, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 1998
- [5] J. Roovers, P. Toporowski, J. Martin, *Macromolecules* 22 (1989) 1897
- [6] G. S. Grest, L. J. Fetters, J. S. Huang, D. Richter, *Adv. Chem. Phys.* **XCIV (1996) 65.**
- [7] L. Zhou, N. Hadjichristidis, J. Roovers, P. M. Toporowski, *Rubber Chemistry and Technology* 65 (1992) 303.
- [8] J. J. Freire, J. Pla, A. Rey, R. Prats, *Macromolecules* 19 (1986) 452
- [9] M. Daoud, J. P. Cotton, *J. Physique* 43 (1982) 531.
- [10] C. N. Likos, M. Watzlawek, B. Abbas, O. Jucknischke, J. Allgaier, D. Richter, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 4450.
- [11] T. A. Witten, P. A. Pincus, *Macromolecules* 19 (1986) 2509.
- [12] J. P. Hansen, I. R. MacDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic, New York, 1986), 2<sup>nd</sup> ed.
- [13] H. Löwen, *Phys. Rep.* 237 (1994) 249
- [14] A. Jusufi, M. Watzlawek, H. Löwen, *Macromolecules* 32 (1999) 4470
- [15] T. A. Witten, P. A. Pincus, M. E. Cates, *Europhys. Lett.* 2 (1986) 137
- [16] T. A. Witten, P. A. Pincus, *Macromolecules* 19 (1986) 2509

## Κεφάλαιο 3

### Δενδριτικά Πολυμερή

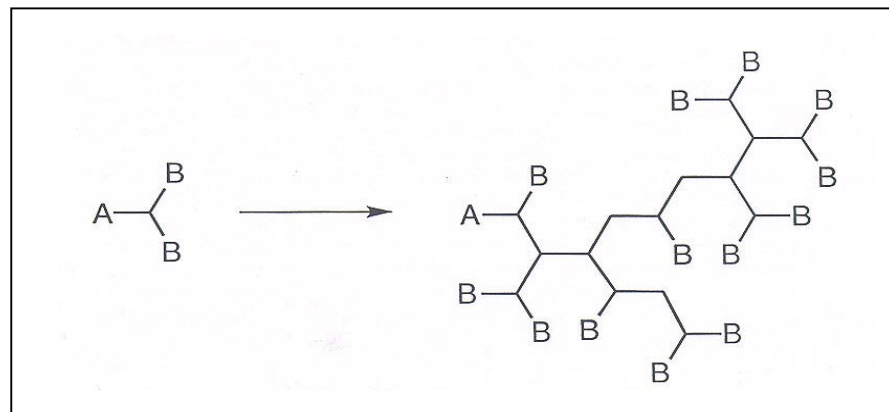
*Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιάσουμε, αρκετά συνοπτικά ένα σχετικά καινούργιο τύπο υπερ-διακλαδωμένων πολυμερών, τα δενδριτικά πολυμερή. Θα αναφερθούμε στις διαφορές τους σε σχέση με τις γραμμικές αλυσίδες και τέλος, θα παρουσιάσουμε τα υλικά που μελετήσαμε στο δεύτερο μέρος της εργασίας αυτής.*

#### 3.1 Εισαγωγή

Τα πολυμερή χωρίζονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες με βάση την αρχιτεκτονική τους: τα γραμμικά μακρομόρια, τα μακρομόρια με σταυροδεσμούς και τα διακλαδωμένα μακρομόρια. Κατά την διάρκεια των τελευταίων 15 ετών η εξέλιξη στο χώρο της σύνθεσης των υπερ-διακλαδωμένων πολυμερών [1] οδήγησε στην δημιουργία μιας σύνθετης τάξης πολυμερών, τα δενδριτικά πολυμερή [2]. Η σύνθεση των δενδριτικών πολυμερών προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Vogtle (1978) [3] και βελτιώθηκε στα μέσα της δεκαετίας του '80 από τους Tomalia [4], Fréchet [5] κ.α. Τα πολυμερή αυτά αποτελούνται από υπερ-διακλαδωμένες δομές, με ένα εκθετικά αυξανόμενο αριθμό τελικών ομάδων και συνήθως επιδεικνύουν μια πολύ ευρεία κατανομή μοριακών βαρών. Η οικογένεια των δενδριτικών μακρομορίων χωρίζεται σε δύο κατηγορίες: τα δενδριμερή και τα υπερδιακλαδωμένα πολυμερή.

Τα δενδριμερή πολυμερή παρασκευάζονται μέσω αντιδράσεων πολλαπλών βημάτων, ενώ τα υπερδιακλαδωμένα πολυμερή παρασκευάζονται μέσω ενός βήματος αυτοπολυμερισμού των  $AB_x$  τύπου πολυλειτουργικών ομάδων [6]. Λόγω του τρόπου παρασκευής τους, υπάρχουν κάποιες διαφορές στη δομή αυτών των υλικών. Τα δενδριμερή πολυμερή εμφανίζουν μια καλά καθορισμένη δομή και έχουν σφαιρικό σχήμα ενώ τα υπερδιακλαδωμένα πολυμερή δεν εμφανίζουν τόσο συμμετρικές δομές. Αυτή η μη συμμετρική δομή των υπερδιακλαδωμένων πολυμερών προκύπτει κατά την σύνθεση τους, από την άνιση ανάπτυξη των κλάδων τους προς διάφορες κατευθύνσεις, λόγω της λιγότερο ελεγχόμενης συνθετικής διαδικασίας. Τα υπερδιακλαδωμένα πολυμερή συμπεριλαμβάνουν και γραμμικές μονάδες στην μοριακή τους δομή, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν μια ευρύτερη κατανομή μεγεθών και σχημάτων, σε σχέση με τα δενδριμερή πολυμερή [7]. Πάντως, οι διαφορές που εμφανίζουν τα υπερδιακλαδωμένα πολυμερή σε σχέση με τα δενδριμερή δεν είναι ικανές να αλλοιώσουν τον τυπικό δενδριτικό χαρακτήρα τους.

Η τυπική, απλουστευμένη δομή ενός δενδριμερούς πολυμερούς προπαρασκευασμένου από ένα  $AB_2$  μονομερές απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα:



**Σχήμα 1:** Τυπική δομή δενδριμερούς πολυμερούς

Παρατηρούμε ότι η δημιουργία του δενδριμερούς ξεκινάει από ένα τριμερές μονομερές, το οποίο καθορίζει την μηδενική γενεά, και σε κάθε άκρο προστίθενται κάθε φορά δύο κλάδοι δημιουργώντας τις επόμενες γενεές. Λόγω του τρόπου παρασκευής τους, η μέση κατανομή της ακτινικής πυκνότητας των δενδριμερών πολυμερών είναι σταθερή σε όλη την έκταση του πολυμερούς, ιδιαίτερα όταν αναφερόμαστε σε δενδριμερή με αριθμό γενεών μεγαλύτερο ή ίσο του 5. Θεωρούμε, λοιπόν ότι η εσωτερική δομή του μορίου είναι ομοιογενής, έχουν δηλαδή μια καλά καθορισμένη δομή και ανακτούν ένα σφαιρικό τελικό σχήμα.



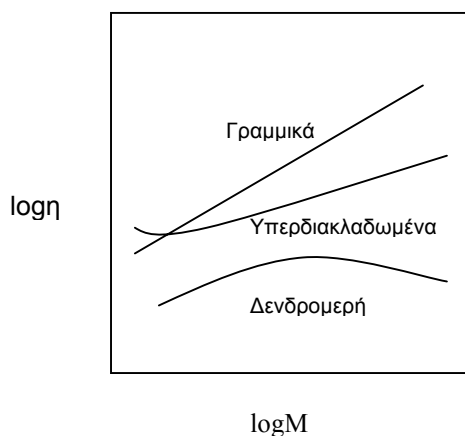
### 3.2 Γενικές ιδιότητες των δενδριτικών πολυμερών και σύγκριση με τα γραμμικά πολυμερή

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των δενδριτικών πολυμερών καθορίζονται από το σχήμα και το μέγεθος του μορίου αλλά και από τον αριθμό των γενεών του πολυμερούς (Σχήμα 2) [7].



**Σχήμα 2:** Μόριο δενδριμερούς πολυμερούς με τέσσερις γενεές

Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι το ιξώδες των διαλυμάτων των δενδριτικών μακρομορίων είναι μικρότερο από εκείνο των συνηθισμένων γραμμικών πολυμερών του ίδιου μοριακού βάρους [8,9,10]. Η χαμηλή τιμή του ιξώδους υποδηλώνει ότι τα δενδριτικά πολυμερή εμφανίζουν λιγότερους εναγκαλισμούς, ή και καθόλου [11] λόγω της συμπιεσμένης δομής τους. Η σχέση ανάμεσα στο εσωτερικό ιξώδες (intrinsic viscosity) και το συνολικό μοριακό βάρος για τα είδη των πολυμερών που προαναφέραμε, απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 3).



**Σχήμα 3:** Σχηματική αναπαράσταση της σχέσης του  $\log[\eta]$  ως προς  $\log M$  για διάφορα είδη μακρομορίων

Όπως μπορούμε να δούμε στο Σχήμα 3, τα δενδριμερή πολυμερή παρουσιάζουν μια ασυνήθιστη, με σχήμα καμπάνας, καμπύλη, η οποία αποδίδεται στην συμμετρική σφαιρική δομή τους. Βλέπουμε, ότι η τιμή του ιξώδους των δενδριμερών λαμβάνει την μέγιστη τιμή της για κάποιο συνολικό μοριακό βάρος, με περαιτέρω όμως αύξηση του η τιμή του ιξώδους μειώνεται. Αυτή η συμπεριφορά έχει αποδοθεί στην σταδιακή αλλαγή του σχήματος του πολυμερούς με την αύξηση του συνολικού μοριακού του βάρους, από μια εκτεταμένη σε μια πιο συμπαγή σφαιρική δομή [10]. Μπορούμε ακόμα, να παρατηρήσουμε ότι η κλίση της καμπύλης των υπερδιακλαδωμένων πολυμερών είναι μικρότερη από εκείνη των γραμμικών πολυμερών, αν και στις δύο περιπτώσεις το ιξώδες αυξάνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους. Γενικά, γνωρίζουμε ότι στην εξίσωση των Mark-Houwink-Sakurada ( $\eta = k M^a$ ) ο εκθέτης  $a$  παίρνει τιμές από 0.5 έως 1 στην περίπτωση των γραμμικών πολυμερών. Έχει όμως αναφερθεί, ότι σε πολλά είδη υπερδιακλαδωμένων πολυμερών, η τιμή του  $a$  είναι μικρότερη από 0.5, υποδηλώνοντας ένα σφαιρικό σχήμα για τα μόρια στο διάλυμα [12]. Τα δενδριμερή πολυμερή, από την άλλη πλευρά, ανακτούν το σφαιρικό σχήμα τους μεταξύ της τρίτης και της τέταρτης γενεάς τους. Αν έχουν λιγότερες γενιές από τρεις εμφανίζονται με μια πιο εκτεταμένη δομή. Επίσης, αποτελέσματα από μετρήσεις GPC, έδειξαν ότι τα διαλύματα των υπερδιακλαδωμένων πολυμερών παρουσιάζουν μια πιο συμπαγή μορφή σε σύγκριση με τα γραμμικά πολυμερή του ίδιου συνολικού μοριακού βάρους. Το αντίστοιχο ισχύει και στην περίπτωση συγκρίσεως των δενδριμερών με τα υπερδιακλαδωμένα πολυμερή. Γνωρίζουμε ότι τα δενδριμερή πολυμερή έχουν μια πιο καλά οργανωμένη και ομοιογενή δομή σε σύγκριση με τα υπερδιακλαδωμένα πολυμερή, τα οποία περιέχουν και γραμμικά τμήματα στο μόριο τους, και συνεπώς εμφανίζουν χαμηλότερο ιξώδες.

Ένα άλλο σημαντικό στοιχείο είναι ότι, η υδροδυναμική ακτίνα,  $R_h$ , των δενδριμερών πολυμερών παίρνει μικρότερες τιμές από την ακτίνα γραμμικών αλυσίδων ίδιου συνολικού μοριακού βάρους (στον ίδιο διαλύτη). Αυτή η διαφορά ανάμεσα στα δενδριτικά πολυμερή και τις γραμμικές αλυσίδες είναι κάτι που θα μπορούσαμε να περιμένουμε γιατί τα δενδριτικά πολυμερή είναι πιο συμπαγή, όπως ήδη αναφέρθηκε, με αυξημένες χωρικές (steric) αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κλάδων τους που δεν επιτρέπουν μια πολύ εκτενή διαμόρφωση. Από την άλλη πλευρά, οι γραμμικές αλυσίδες μπορούν να έχουν μια πιο εκτεταμένη δομή.

Ένα ακόμα στοιχείο που πρέπει να τονίσουμε, όσον αφορά τα δενδριμερή πολυμερή, είναι ότι οι ιδιότητες τους βασίζονται περισσότερο στο μήκος των αλυσίδων μεταξύ των σημείων διακλάδωσης, δηλαδή στο μοριακό βάρος του κάθε κλάδου ( $M_B$ ), παρά στο ολικό μέγεθος τους, συνολικό μοριακό βάρος ( $M_w$ ), για αριθμό γενεών μέχρι 5. Με άλλα λόγια, τα δενδριμερή πολυμερή με μικρό μοριακό βάρος κλάδου, μικρότερο

από το μοριακό βάρος εναγκαλισμού του πολυμερούς,  $M_e$ , συμπεριφέρονται σαν μη-εναγκαλισμένα πολυμερή, ανεξάρτητα από το γεγονός ότι μπορεί να έχουν πολύ μεγαλύτερο συνολικό μοριακό βάρος από το  $M_e$  του γραμμικού πολυμερούς [15]. Στην περίπτωση όμως μεγάλου αριθμού γενεών,  $G > 6$ , η επίδραση του αριθμού των γενεών είναι πολύ σημαντική, με αποτέλεσμα τα δένδριμερή να συμπεριφέρονται περισσότερο ως κolloειδή με χαλαρές αλληλεπιδράσεις, ανεξαρτήτως μοριακού βάρους κλάδου [16].

### 3.3 Δενδριτικά Διακλαδωμένα Πολυστυρένια

Η σύνθεση των δενδριτικά διακλαδωμένων πολυστυρενίων που χρησιμοποιήσαμε πραγματοποιήθηκε με την χρήση μιας καλά ελεγχόμενης μεθόδου ανιονικού πολυμερισμού, η οποία βασίζεται στην συγκλίνουσα τεχνική σύνθεσης δένδριμερών [15]. Η εισαγωγή του στυρενίου κατά την σύνθεση των υψηλά διακλαδωμένων μορίων έγινε με την προσθήκη ενός συνδετικού μέσου σε αναλογία 5 προς 1 για το PS1:5, 10 προς 1 για το PS1:10 κ.τ.λ. για να υπάρξει μείωση των χωρικών προβλημάτων που θα εμπόδιζαν την αύξηση του δενδριτικού πυρήνα. Με αυτή τη μέθοδο έχουμε μια αύξηση στο μοριακό βάρος των κλάδων των δένδριμερών,  $M_B$ .

Ο αριθμός των γενεών,  $G$ , αυτών των συστημάτων μπορεί να υπολογισθεί από την παρακάτω σχέση:

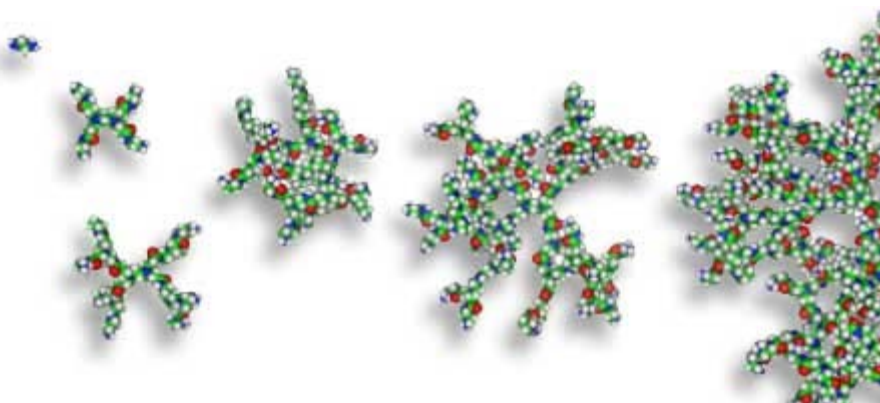
$$G = \frac{\log(M_W) - \log(M_0 + M_B)}{\log 2} \quad [3.1]$$

όπου  $M_W$  είναι το ολικό μοριακό βάρος του πολυμερούς,  $M_0$  είναι το μοριακό βάρος των αρχικών αλυσίδων και  $M_B$  το μοριακό βάρος του κλάδου. Το μοριακό βάρος των αρχικών αλυσίδων είναι σταθερό για όλα τα δένδριμερή της σειράς και ισούται με 1000g/mol, ενώ το μοριακό βάρος του κλάδου υπολογίζεται από το γινόμενο του αριθμού των μονομερών επί το μοριακό βάρος του στυρενίου (104g/mol). Το σημαντικό σε αυτά τα συστήματα είναι ότι έχουν σταθερό αριθμό γενεών,  $G \cong 5$ , ενώ διαφέρουν ως προς το μέγεθος των κλάδων τους,  $M_B = 350\text{-}13900\text{g/mol}$ . Το μοριακό βάρος πάνω από το οποίο το πολυστυρένιο δημιουργεί εναγκαλισμούς ισούται με  $M_e = 18700\text{g/mol}$ , σε θερμοκρασία αναφοράς  $25^\circ\text{C}$ . Θεωρούμε λοιπόν ότι τα συστήματα αυτά δεν εμφανίζουν εναγκαλισμούς στους κλάδους τους, γι' αυτό το λόγο περιμένουμε να έχουν σχετικά χαμηλά ιξώδη σε σχέση με το συνολικό μοριακό τους βάρος. Σε μια πρόσφατη μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων των τηγμάτων των συγκεκριμένων δειγμάτων [17] επαληθεύτηκε η αρχική μας θεώρηση. Πράγματι αυτά τα υψηλά διακλαδωμένα

συστήματα έδειξαν ότι δεν εμφανίζουν εναγκαλισμούς, ακόμα και το PS1:200, το δενδριμερές με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος. Η πολυδιασπορά των πολυστυρενίων, όσον αφορά το συνολικό μοριακό βάρος, διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα και κυμαίνεται από 1.1 έως και 1.4 .

Λόγω του τρόπου παρασκευής τους καταλαβαίνουμε ότι η μέση ακτινική πυκνότητα τους είναι σταθερή σε όλη την έκταση του μορίου, στοιχείο που τους δίνει την δυνατότητα να συμπεριληφθούν στην γενικότερη κατηγορία των δενδριμερών. Η διαφορά των δειγμάτων που μελετήσαμε σε σχέση με τα “πραγματικά” δενδριμερή, είναι ότι η σύνθεση τους επιτρέπει τον έλεγχο του μοριακού βάρους του κλάδου κατά τρόπο ανεξάρτητο από τον αριθμό των δενδριτικών γενεών, ενώ στην περίπτωση των δενδριμερών οι δύο αυτοί παράγοντες είναι αλληλένδετοι. Έτσι, αντίστοιχες μέθοδοι σύνθεσης που έχουν αναφερθεί στην παρασκευή δενδριμερών, αναφέρουν ότι η αύξηση του μήκους μεταξύ των κλάδων του δενδριμερούς επιτρέπει την επίτευξη της σύνθεσης μορίων μεγαλύτερων γενεών [18].

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται ένα σκίτσο το οποίο δείχνει την αύξηση του μεγέθους ενός δενδριμερούς πολυμερούς με την αύξηση των γενεών του ( $G=0$  έως  $G=5$ ). Μπορούμε να παρατηρήσουμε πως αλλάζει το σχήμα δενδρομερούς με την αύξηση του αριθμού των γενεών, υποδηλώνοντας την ανάκτηση ενός σφαιρικού σχήματος του μορίου μετά την απόκτηση της τρίτης γενιάς. Για αυτό το λόγο δεν μπορούμε να συγκρίνουμε τα συστήματα που μελετάμε με άλλα συστήματα δενδριμερών μικρότερου αριθμού γενεών, παρά μόνο με μακρομόρια αντίστοιχου συνολικού μοριακού βάρους.



**Σχήμα 4:** Σχηματική αναπαράσταση της αύξησης των γενεών ενός δενδριμερούς

Από την σύγκριση των μορίων με τις δύο ακραίες δομές διακλάδωσης, γραμμικές αλυσίδες και πολυμερή δενδρικής διακλάδωσης, περιμένουμε αντίστοιχα αποτελέσματα με αυτά που αναφέραμε παραπάνω. Περιμένουμε, λοιπόν, το ιξώδες των γραμμικών πολυμερών να είναι υψηλότερο από το ιξώδες του δενδριμερούς, ίδιου συνολικού μοριακού βάρους, λόγω της έλλειψης διακλαδώσεων στα μόρια του υπερδιακλαδωμένου πολυμερούς.

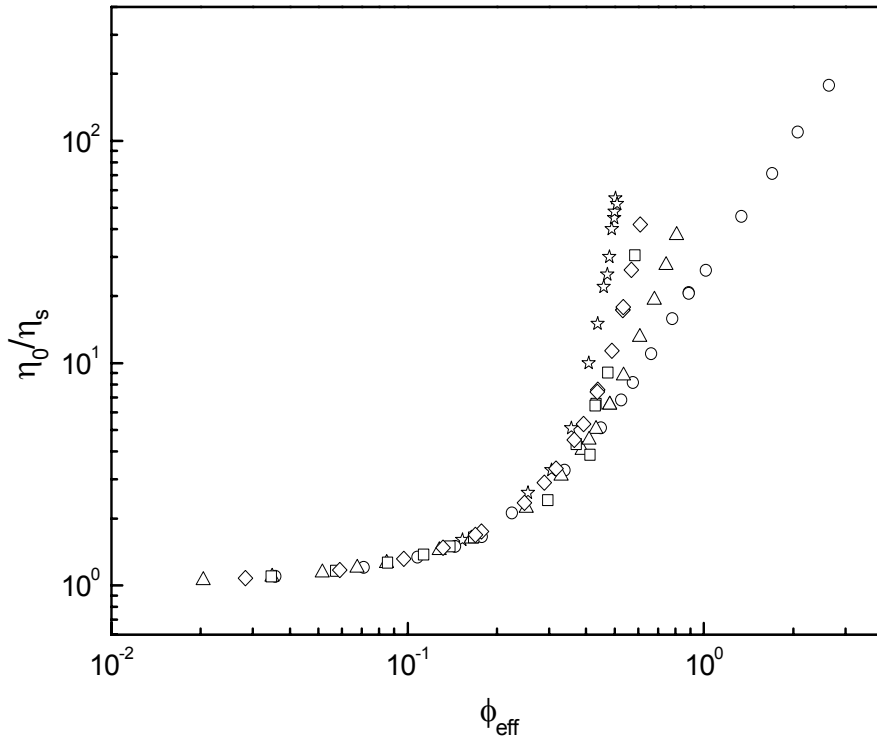
### **3.4 Σφαιρικά πολυμερικά μόρια εξεταζόμενα ως χαλαρά κολλοειδή σωματίδια**

Τα υπερδιακλαδωμένα πολυμερή ανήκουν στην οικογένεια των διακλαδωμένων πολυμερών, στην ευρύτερη οικογένεια στην οποία ανήκουν και τα αστεροειδή πολυμερή. Τα αστεροειδή πολυμερή έχουν μελετηθεί περισσότερο από τα υπερδιακλαδωμένα πολυμερή, με αποτέλεσμα να γνωρίζουμε αρκετά περισσότερα πράγματα για αυτά, όπως έχουμε ήδη αναφέρει. Το κλειδί που καθορίζει τη συμπεριφορά αυτών των συστημάτων είναι το ανομοιογενές προφίλ της πυκνότητας τους.

Τα αστεροειδή πολυμερή, υπενθυμίζουμε ότι έχουν σφαιρική συμμετρία, είναι πολύ πυκνά στο κέντρο και λιγότερο πυκνά καθώς απομακρυνόμαστε από τον πυρήνα. Λόγω, λοιπόν της δομής τους εμφανίζουν μια ενδιάμεση συμπεριφορά μεταξύ κολλοειδών, με χαρακτήρα σκληρών σφαιρών, και πολυμερών [13]. Αυτή η ενδιάμεση περιοχή δεν έχει μελετηθεί συστηματικά και για αυτό το λόγο, τα αστεροειδή πολυμερή χρησιμοποιούνται σαν πρότυπα για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης δομής και δυναμικής χαλαρών υλικών με μεσοσκοπικές διαστάσεις.

Το παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 5) απεικονίζει την μεταβολή του σχετικού ιξώδους συναρτήσει της συγκεντρώσεως για διάφορα αστεροειδή πολυμερή, κολλοειδή σωματίδια και σκληρές σφαίρες [14]. Μπορούμε να παρατηρήσουμε, ότι τα αστεροειδή πολυμερή με μεγάλο αριθμό κλάδων αντιστοιχούν σε λιγότερο χαλαρές σφαίρες και επιδεικνύουν μια πολύ μεγάλη εξάρτηση από τη συγκέντρωση στις υψηλές συγκεντρώσεις, η οποία μας θυμίζει την συμπεριφορά σκληρών σφαιρών.

Καθώς μικραίνουμε τον αριθμό των κλάδων των αστεριών, φτάνουμε στο όριο των γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων στην περίπτωση του αστεροειδούς πολυμερούς με αριθμό κλάδων ίσο με 32. Καταλαβαίνουμε, λοιπόν ότι τα αστεροειδή πολυμερή με το μικρότερο αριθμό κλάδων και το μεγαλύτερο μέγεθος των κλάδων αυτών, είναι εκείνα που πλησιάζουν περισσότερο τον πολυμερικό χαρακτήρα.



**Σχήμα 5:** Γραφική αναπαράσταση του σχετικού ιξώδους (ιξώδες διαλύματος κανονικοποιημένο με το ιξώδες του διαλύτη,  $\eta_{rel} = \eta_0/\eta_s$ ) σαν συνάρτηση της δραστηκής κατά όγκο συγκέντρωσης,  $\phi_{eff}$  (ισοδύναμο με την κανονικοποιημένη συγκέντρωση κατά βάρος,  $c/c^*$ , των αστεριών χρησιμοποιώντας την υδροδυναμική τους ακτίνα) για διαφορετικά αστερία: 32/80(O), 64/07(Δ), 128/07(◇), 128/80(□), το όριο των σκληρών σφαιρών αναπαριστάται από σωματίδια PMMA διαστάσεων 640nm διασπαρμένα σε δεκαλίνη (☆)

Αξίζει επίσης να παρατηρήσουμε στο παραπάνω διάγραμμα το σχήμα των καμπυλών των διαφόρων δειγμάτων. Ο τρόπος με τον οποίο αυξάνεται το ιξώδες στην περίπτωση των σκληρών σφαιρών διαφέρει από την περίπτωση των πολυμερών. Πράγματι, παρατηρούμε ότι η αύξηση του ιξώδους είναι περισσότερο απότομη με την αύξηση της συγκέντρωσης στην περίπτωση των σκληρών σφαιρών, ενώ είναι ηπιότερη στην περίπτωση των αστεροειδών πολυμερών που εκφράζουν πολυμερικό χαρακτήρα. Η αύξηση του σχετικού ιξώδους συναρτήσεως του κανονικοποιημένης συγκεντρώσεως στην περίπτωση των σκληρών σφαιρών, μπορεί να περιγραφεί από την εμπειρική εξίσωση των Krieger-Dougherty:  $\eta_0/\eta_s = [1 - \phi_{eff}/\phi_m]^{-2.5\phi_m}$ , όπου  $\phi_m$  η παράμετρος προσαρμογής. Τέλος, παρατηρούμε ότι στις πολύ μικρές συγκεντρώσεις όλες οι πειραματικές μετρήσεις συγκλίνουν στις ίδιες τιμές και έτσι έχουμε ουσιαστικά μια κοινή ευθεία, η οποία πιστοποιεί την ισχύ της εξίσωσης Einstein για αραιά πολυμερικά διαλύματα σφαιρικών σωματιδίων:  $\eta_{rel} = 1 + 2.5\phi_{eff}$ .

Όπως ήδη αναφέραμε, τα δενδριμερή πολυμερή μπορούν να θεωρηθούν ως ένα ενδιάμεσο στάδιο, μεταξύ των κολλοειδών και των πολυμερών, ανάλογα με τον αριθμό των γενεών τον οποίο έχουν,  $G$ , θεωρώντας το μοριακό βάρος του κλάδου σταθερό,

M<sub>B</sub>. Τα υψηλής διακλάδωσης πολυμερή τα οποία εμείς μελετήσαμε (με σταθερό αριθμό γενεών αλλά διαφορετικό μοριακό βάρος κλάδου), θεωρήσαμε ότι θα συμπεριφέρονται ανάλογα και ότι θα ανήκουν στην ενδιάμεση περιοχή με βάση τα χαρακτηριστικά τους και τις ιδιότητες τους που ήδη αναφέραμε. Μετρήσαμε λοιπόν, το ιξώδες μηδενικής διάτμησης τους,  $\eta_0$ , σε διάφορες συγκεντρώσεις για να τα συμπεριλάβουμε σε αυτό το διάγραμμα. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μας διατυπώνονται αναλυτικά στο κεφάλαιο 6.

Βιβλιογραφία

- [1] E. T. F. Geladé, B. Goderis, C. G. de Koster, N. Meijerink, and R. A. T. M. van Benthem, *Macromolecules* (2000)
- [2] M. Jikei, M. Kakimoto, *Prog. Polym. Sci.* 26 (2001) 1233
- [3] A. Archut, S. Gestermann, R. Hesse, C. Kauffmann, F. Vögtle, *Synlett* (1996) 546
- [4] D. A. Tomalia, A.M. Naylor, W. A. Goddard, *Angew Chem, Int Ed Engl* 29 (1990) 138
- [5] J. M. J. Fréchet *Science* 263 (1994) 1710
- [6] O. A. Matthews, A. N. Shipway, J. F. Stoddartm, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 1
- [7] C. M. Nunez, B. Chiou, A. L. Andrady, S. A. Khan, *Macromolecules* 33 (2000) 1720
- [8] P. F. W. Simon, A. H. E. Müller , and T. Pakula, *Macromolecules* 34 (2001) 1677
- [9] K. Inoue, *Prog. Polym. Sci.* 25 (2000) 453
- [10] Y. H. Kim, O. W. Webster, *Macromolecules* 25 (1992) 5561
- [11] G. R. Newkome, C. N. Moorerfield, F. Vögtle, “Dendritic Molecules, Concepts, Syntheses, Prespectives”, VCH, Weinheim, 1996
- [12] T. H. Moorey, S. R. Turner, M Rubinstein J. M. J. Fréchet, C. J. Hawker, K. L. Wooley, *Macromolecules* 25 (1992) 2401
- [13] R.Seghrouchni, G.Petekidis, D.Vlassopoulos, G.Fytas, A.N.Semenov, J.Roovers and G.Fleischer, *Europhys. Lett.*, 42 (1998) 271.; D.Vlassopoulos, T.Pakula, G.Fytas, J.Roovers, K.Karatatos and N.Hadjichristidis, *Europhys. Lett.*, 39 (1997) 617.; T.Pakula, D.Vlassopoulos, G.Fytas, J.Roovers, *Macromolecules*, 31 (1998) 8931.
- [14] D. Vlassopoulos, G. Fytas, S. Pispas, N. Hadjichristidis, *Physica B.* 296 (2001) 184
- [15] D. M. Knauss, H. A. Al-Muallem, T. Huang, D. T. Wu, *Macromolecules* 33 (2000) 3557
- [16] C. N.Likos, M. Schmidt, H. Löwen, M. Ballauff, D. Pötschke, P. Lindner, *Macromolecules* 34 (2001) 2914
- [17] J. R. Dorgan, D. M. Knauss, D. Vlassopoulos, προς εκτύπωση
- [18] J. S. Moore, Z. Xu, *Macromolecules* 24 (1991) 5893



## Κεφάλαιο 4

### **Πειραματικές τεχνικές**

*Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή είναι η Ρεολογία και η Δυναμική σκέδαση φωτός. Στην συνέχεια δίνεται μία σύντομη περιγραφή των βασικών αρχών των τεχνικών αυτών καθώς και των πειραματικών διατάξεων που χρησιμοποιήθηκαν. Για την ανάλυση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκαν αποτελέσματα από συμπληρωματικές μετρήσεις των δειγμάτων μας με την τεχνική της σκέδασης νετρονίων υπό μικρή γωνία. Λεπτομέρειες για τις συγκεκριμένες μετρήσεις δίνονται στο σχετικό κεφάλαιο.*

#### **4.1 Ρεολογία**

##### **4.1.1 Εισαγωγή**

Ρεολογία είναι η επιστήμη που μελετάει την παραμόρφωση και τη ροή της ύλης. Μια ρεολογική μέτρηση, ουσιαστικά μας παρέχει μια σχέση μεταξύ της παραμόρφωσης ενός υλικού και της μηχανικής απόκρισης του. [1].

Η πειραματική συσκευή με την οποία πραγματοποιούμε τις ρεολογικές μετρήσεις ονομάζεται ρεόμετρο. Το ρεόμετρο μετράει τις ρεολογικές ιδιότητες ενός ρευστού ως συνάρτηση του ρυθμού ή της συχνότητας της παραμόρφωσης. Στην περίπτωση των ρευστών οι πιο απλές διατάξεις επιβάλλουν μια διατμητική παραμόρφωση και μετράνε την προκύπτουσα μηχανική απόκριση,  $\tau$ , ή επιβάλλουν μια διατμητική τάση και μετράνε την

παραμόρφωση (Εικόνα 1). Οι πιο απλές γεωμετρίες που επιβάλλουν την διατμητική ροή είναι: η γεωμετρία παραλλήλων πλακών (plate and plate geometry), η γεωμετρία κώνου και πλάκας (cone and plate geometry), η γεωμετρία ομοαξονικών κυλίνδρων (Couette geometry) κ.α. Η κάθε μια γεωμετρία χρησιμοποιείται και σε διαφορετικές περιπτώσεις ανάλογα με τις ιδιαιτερότητες των υλικών που χρησιμοποιούμε. Εμείς θα ασχοληθούμε με πειράματα κατά τα οποία έχουμε επιβολή της διατμητικής παραμόρφωσης και μέτρηση της προκύπτουσας μηχανικής απόκρισης.



Εικόνα 1: Ρεόμετρο

#### 4.1.2 Κλασικά μοντέλα για ελαστική και ιξώδη παραμόρφωση

Η ρεολογία, όπως ήδη αναφέραμε, είναι η επιστήμη η οποία μελετάει την παραμόρφωση και τη ροή των υλικών με όρους της ελαστικότητας και του ιξώδους του ίδιου του υλικού. Οι όροι, οι οποίοι συνδέουν την επιβαλλόμενη διάταση  $\gamma$  (διατμητική παραμόρφωση) ή του ρυθμού χρονικής μεταβολής της,  $\dot{\gamma}$ , με την μηχανική απόκριση,  $\tau$ , (διατμητική τάση-δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας) του υπό εξέταση υλικού είναι η ελαστικότητα (elasticity) και το ιξώδες (viscosity). Το ιξώδες, είναι ένα μέτρο της αντίστασης του υλικού στη ροή, ενώ ελαστικότητα είναι η ικανότητα του υλικού να αποθηκεύει την ενέργεια, λόγω της παραμόρφωσης, και να ανακτά το αρχικό του σχήμα μετά το πέρας αυτής.

Ο νόμος του Hooke περιγράφει την μηχανική ανταπόκριση ενός ιδανικού στερεού, συνδέοντας την εφαρμοζόμενη παραμόρφωση στην προκύπτουσα δύναμη μέσω της σχέσης  $\tau = G\gamma$ , όπου  $G$  είναι το μέτρο ελαστικότητας. Η γραμμική περιοχή μέσα στην οποία το  $G$  είναι ανεξάρτητο του  $\gamma$  ονομάζεται περιοχή Hooke του υλικού. Η αντίστοιχη σχέση για ιξώδη ρευστά συνδέει γραμμικά την τάση με τον ρυθμό της παραμόρφωσης δίνεται από τον νόμο του Newton όπου  $\tau = \eta \dot{\gamma}$ . Εδώ ο συντελεστής αναλογίας είναι το ιξώδες και τα ρευστά που ακολουθούν αυτό το νόμο ονομάζονται Νευτωνικά. Τα συνήθη ασυμπιεστά ρευστά μικρού μοριακού βάρους, όπως το νερό, υπακούουν σε αυτό τον νόμο. Για τα Νευτωνικά ρευστά το ιξώδες είναι μια ιδιότητα της οποίας η τιμή εξαρτάται από τη φύση του ρευστού και από τις εξωτερικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Τα περισσότερα, όμως πολυμερικά υλικά παρουσιάζουν μια ενδιάμεση

συμπεριφορά μεταξύ ιδανικού ελαστικού στερεού και ιδανικού ιζώδους ρευστού και τα οποία συχνά περιγράφονται στην βιβλιογραφία με τον γενικό όρο ιζωδοελαστικά ρευστά [2].

#### 4.1.3 Ρεολογικές μετρήσεις

Οι ρεολογικές μετρήσεις χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες, με βάση τον τρόπο με τον οποίο εφαρμόζεται η διατμητική παραμόρφωση στο δείγμα: τα στατικά (*steady*), τα δυναμικά (*dynamic*) και τα μεταβατικά (*transient*) πειράματα.

Σε ένα στατικό πείραμα χρησιμοποιείται η συνεχής περιστροφή για την εφαρμογή της παραμόρφωσης και την δημιουργία ενός συνεχούς ρυθμού διάτμησης. Η προκύπτουσα διατμητική τάση μετρείται όταν το δείγμα φτάσει σε ένα στάδιο σταθερότητας (*steady state*). Σε ένα δυναμικό πείραμα, η πλάκα που κινείται κάνει μια ταλαντωτική κίνηση, με συχνότητα που καθορίζουμε εμείς οι ίδιοι και μετά την εφαρμογή της παραμόρφωσης μετρείται και πάλι η προκύπτουσα διατμητική τάση. Τέλος, σε ένα μεταβλητό πείραμα μετρείται η ανταπόκριση του υλικού σαν συνάρτηση του χρόνου μετά από την επιβολή μιας στιγμιαίας αλλαγής είτε της διατμητικής παραμόρφωσης, είτε του ρυθμού μεταβολής της, είτε, τέλος, της επιβαλλόμενης διατμητικής τάσης. Στην εργασία αυτή πραγματοποιήσαμε τα δύο από τα τρία είδη πειραμάτων: πειράματα μικρής ημιτονοειδούς διατμητικής παραμόρφωσης και στατικά πειράματα σάρωσης ρυθμού διάτμησης (*steady rate sweep*).

Ένας τρόπος για την εξερεύνηση των ρυθμών των δομικών ανακατατάξεων μέσα σε ένα πολυμερικό ρευστό, όπου η μικροδομή του ρευστού δεν παραμορφώνεται σημαντικά από τη θέση ισορροπίας, είναι η επιβολή μιας μικρού πλάτους ταλαντωτικής διατμητικής παραμόρφωσης [3]. Αυτού του είδους η παραμόρφωση μπορεί να επιτευχθεί τόσο με τη γεωμετρία παραλλήλων πλακών, όσο και με τη γεωμετρία κώνου-πλάκας<sup>1</sup> με την περιστροφή της κάτω πλάκας γύρω από τον άξονα της, με γωνιακή ταχύτητα  $\Omega(t) = (\Omega_0/\omega)\cos(\omega t)$ , όπου  $\omega$  είναι η συχνότητα της ταλάντωσης. Επομένως, ο ρυθμός παραμόρφωσης,  $\dot{\gamma}$ , είναι συνημιτονοειδής συνάρτηση του χρόνου, όπως προκύπτει από τη σχέση  $\dot{\gamma} = (r\Omega)/h$ , με την διάταξη  $\gamma$  να είναι ίση με  $\gamma = (\Omega_0 r/\omega h)\sin(\omega t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$ . Όπου  $\gamma_0$  είναι το πλάτος της διατμητικής παραμόρφωσης που υπόκειται το υπό εξέταση υλικό μας.

Εάν το πλάτος της παραμόρφωσης,  $\gamma_0$ , είναι αρκετά μικρό, τυπικά  $\gamma_0 \ll 1$ , έτσι ώστε η δομή του υπό εξέταση ρευστού να μην διαταράσσεται από την ισορροπία, τότε η μετρούμενη, αποκρινόμενη στην διατμητική παραμόρφωση, τάση ελέγχεται από τους ρυθμούς των αυθόρμητων ανακατατάξεων ή χαλαρωτικών διαδικασιών που είναι παρόν στο ρευστό μας στην κατάσταση ισορροπίας. Η διατμητική τάση  $\tau(t)$  η οποία παράγεται από μικρού πλάτους παραμόρφωση είναι ανάλογη του πλάτους της επιβαλλόμενης παραμόρφωσης,  $\gamma_0$ , και μεταβάλλεται ημιτονοειδώς με το χρόνο. Τα μέγιστα και ελάχιστα αυτής της ημιτονοειδούς

μεταβολής του σήματος της τάσης δεν συμπίπτουν κατά ανάγκη με τα μέγιστα και ελάχιστα της διάτασης (διατμητικής παραμόρφωσης).

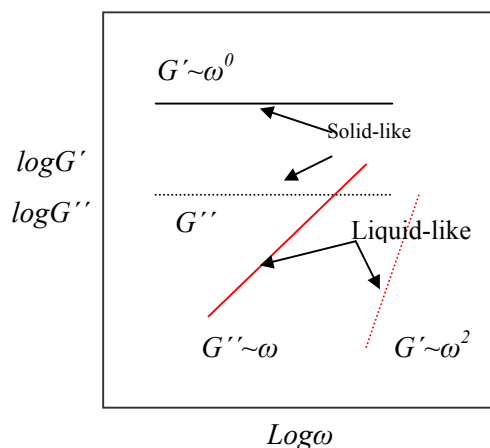
Γενικά, η ημιτονοειδώς μεταβαλλόμενη τάση μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω σχέση :

$$\tau(t) = \gamma_o \cdot [G'(\omega) \cdot \sin(\omega \cdot t) + G''(\omega) \cdot \cos(\omega \cdot t)] \quad [5.1]$$

όπου, ο όρος που είναι ανάλογος με το  $G'(\omega)$  είναι σε φάση με την διάταση  $\gamma$  και ονομάζεται μέτρο αποθήκευσης, ενώ ο όρος που είναι ανάλογος με το  $G''(\omega)$  είναι σε φάση με τον ρυθμό παραμόρφωσης,  $\dot{\gamma}$ , και ονομάζεται μέτρο απώλειας. Το μέτρο αποθήκευσης αντιπροσωπεύει την αποθήκευση της ελαστικής ενέργειας, ενώ το μέτρο απώλειας αντιπροσωπεύει την απώλεια της μηχανικής ενέργειας σε θερμική. Η μιγαδική σταθερά  $G^*$  ορίζεται σαν  $G^* = G' + iG''$ , ενώ το λεγόμενο «μιγαδικό ιξώδες» ορίζεται από την σχέση  $\eta^* = G^*/\omega$ . Σε ένα λοιπόν ιξωδοελαστικό ρευστό, από το οποίο περιμένουμε τόσο ελαστική όσο και ιξώδη συμπεριφορά, το μέτρο  $G'$  αντιπροσωπεύει το ελαστικό μέρος του υλικού ενώ το  $G''$  αντιπροσωπεύει το ιξώδες μέρος του.

Όταν ο λόγος  $G''/G'$  είναι πολύ μεγαλύτερος της μονάδας ( $\gg 1$ ) το υπό εξέταση υλικό έχει συμπεριφορά υγρού, ενώ όταν ο λόγος αυτός είναι μικρότερος ( $\ll 1$ ) το υπό εξέταση υλικό έχει συμπεριφορά στερεού. Τα μέτρα απώλειας και αποθήκευσης,  $G'$  και  $G''$  αντίστοιχα, για τυπικές συμπεριφορές υγρού και στερεού φαίνονται στο σχήμα 1.

Συγκεκριμένα όταν το σύστημα μας συμπεριφέρεται σαν υγρό τότε  $G' < G''$  με το  $G'$  και  $G''$  να έχουν την ακόλουθη εκθετική εξάρτηση από την συχνότητα  $\omega$ :  $G' \sim \omega^2$  και  $G'' \sim \omega$ . Η περιοχή χαμηλών συχνοτήτων, όπου το σύστημα μας συμπεριφέρεται σαν υγρό και τα μέτρα απώλειας και αποθήκευσης  $G'$  και  $G''$  υπακούουν στους παραπάνω εκθετικούς νόμους ονομάζεται περιοχή ροής (*terminal zone*). Ενώ, λέμε ότι το σύστημα μας συμπεριφέρεται σαν στερεό όταν  $G'' < G'$ , με το  $G'$  να είναι σχεδόν ανεξάρτητο από την συχνότητα. Η περιοχή μικρού πλάτους διάτασης στην οποία η διατμητική τάση δίνεται από την σχέση 5.1 ονομάζεται γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή.



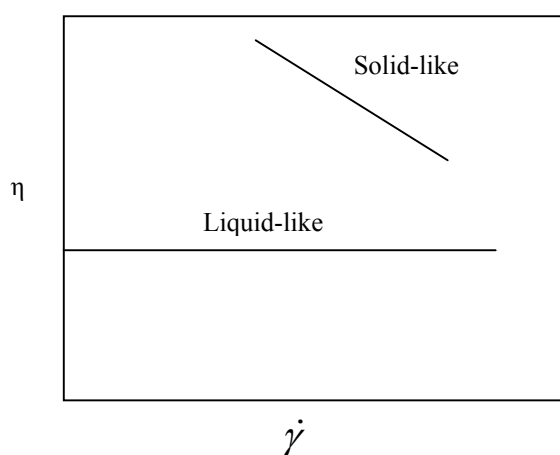
<sup>1</sup> Οι δύο γεωμετρίες που χρησιμοποιήσαμε για την διεξαγωγή των πειραμάτων μας.

### Σχήμα 1

Για την περίπτωση των πειραμάτων σταθερού ρυθμού διάτμησης (steady-shear rate) ο ρυθμός διάτμησης που επιβάλλεται στο ρευστό, διαφέρει ανάλογα με τη γεωμετρία και καθορίζεται από την ταχύτητα περιστροφής της πλάκας και από τις διαστάσεις της γεωμετρίας. Στην περίπτωση των παράλληλων πλακών, ο ρυθμός διατμητικής παραμόρφωσης ισούται με την ταχύτητα,  $V$ , της κινούμενης πλάκας διαιρεμένος με την απόσταση μεταξύ των δύο πλακών,  $h$ , δηλαδή  $\dot{\gamma} = V/h$ . Στην περίπτωση της γεωμετρίας κώνου-πλάκας, η αντίστοιχη σχέση είναι  $\dot{\gamma} = \Omega / \tan\alpha$ , όπου  $\Omega$  είναι η σταθερή γωνιακή ταχύτητα περιστροφής της κινούμενης πλάκας και  $\alpha$  είναι η γωνία του κώνου, η οποία είναι συνήθως μικρότερη των 0.1 rad, ενώ στην δική μας περίπτωση η γωνία του κώνου ήταν πάντα ίση με 0.04 rad.

Η διατμητική τάση,  $\tau$ , είναι η δύναμη την οποία ένα ρευστό ασκεί σε μια επιφάνεια, ανά μονάδα επιφανείας, σε διεύθυνση παράλληλη στην ροή. Το διατμητικό ιξώδες,  $\eta$ , ορίζεται ως το λόγο της διατμητικής τάσης ως προς το ρυθμό της διατμητικής παραμόρφωσης, δηλαδή  $\eta = \tau / \dot{\gamma}$ .

Το παρακάτω σχήμα (Σχήμα 2) απεικονίζει τις καμπύλες του διατμητικού ιξώδους,  $\eta$ , ως προς το ρυθμό διάτμησης,  $\dot{\gamma}$ , για πολυμερικά ρευστά, με στερεή ή υγρή συμπεριφορά. Για ένα πολυμερικό ρευστό με συμπεριφορά στερεού, η τιμή ισορροπίας (steady state) της διατμητικής τάσης είναι ανεξάρτητη του ρυθμού διάτμησης, με αποτέλεσμα το ιξώδες να μειώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης ως προς  $1/\dot{\gamma}$ . Αυτή η συμπεριφορά ονομάζεται διατμητική λέπτυνση. Στην περίπτωση όμως, ενός πολυμερικού ρευστού με υγρή συμπεριφορά το ιξώδες παραμένει σταθερό, πράγμα το οποίο σημαίνει ότι η διατμητική τάση αυξάνει γραμμικά με το ρυθμό διάτμησης,  $\tau \sim \dot{\gamma}$ .



Σχήμα 2

Χρησιμοποιήσαμε τα δύο παραπάνω είδη πειραμάτων για τον ίδιο σκοπό, την μέτρηση του zero-shear ιξώδους, το οποίο μετρείται σε πολύ χαμηλές συχνότητες και σε πολύ χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης.

## 4.2 Δυναμική σκέδαση φωτός

### 4.2.1 Εισαγωγή

Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά εργαλεία για την διερεύνηση της δομής αλλά και της δυναμικής της ύλης [4]. Κατά συνέπεια, οι μέθοδοι, οι βασιζόμενες στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το φως, αποτελούν μια ευρεία κατηγορία τεχνικών, η οποία βρίσκεται μεγάλη εφαρμογή και στον τομέα των πολυμερών. Ορισμένες από τις ιδιότητες των πολυμερών μπορούν να μελετηθούν με τη βοήθεια αυτών των μεθόδων. Η τεχνική σκέδασης του φωτός λέιζερ είναι στις μέρες μας, πολύ σημαντική αφού μας παρέχει πληροφορίες για το μέγεθος, το σχήμα, τη διάχυση, τη δομή και τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς και διαλύτη [4].

Όταν το φως πέσει πάνω στην ύλη είτε απορροφάται, είτε σκεδάζεται, δίνοντας και στις δύο περιπτώσεις πληροφορίες για τους ηλεκτρονικούς, ταλαντωτικούς και περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας των μορίων. Από αυτή την αλληλεπίδραση τα φωτόνια κερδίζουν ή χάνουν ενέργεια εμφανίζοντας έτσι στο φάσμα συχνοτήτων, συντονισμούς που αντιστοιχούν στις μεταβάσεις αυτές.

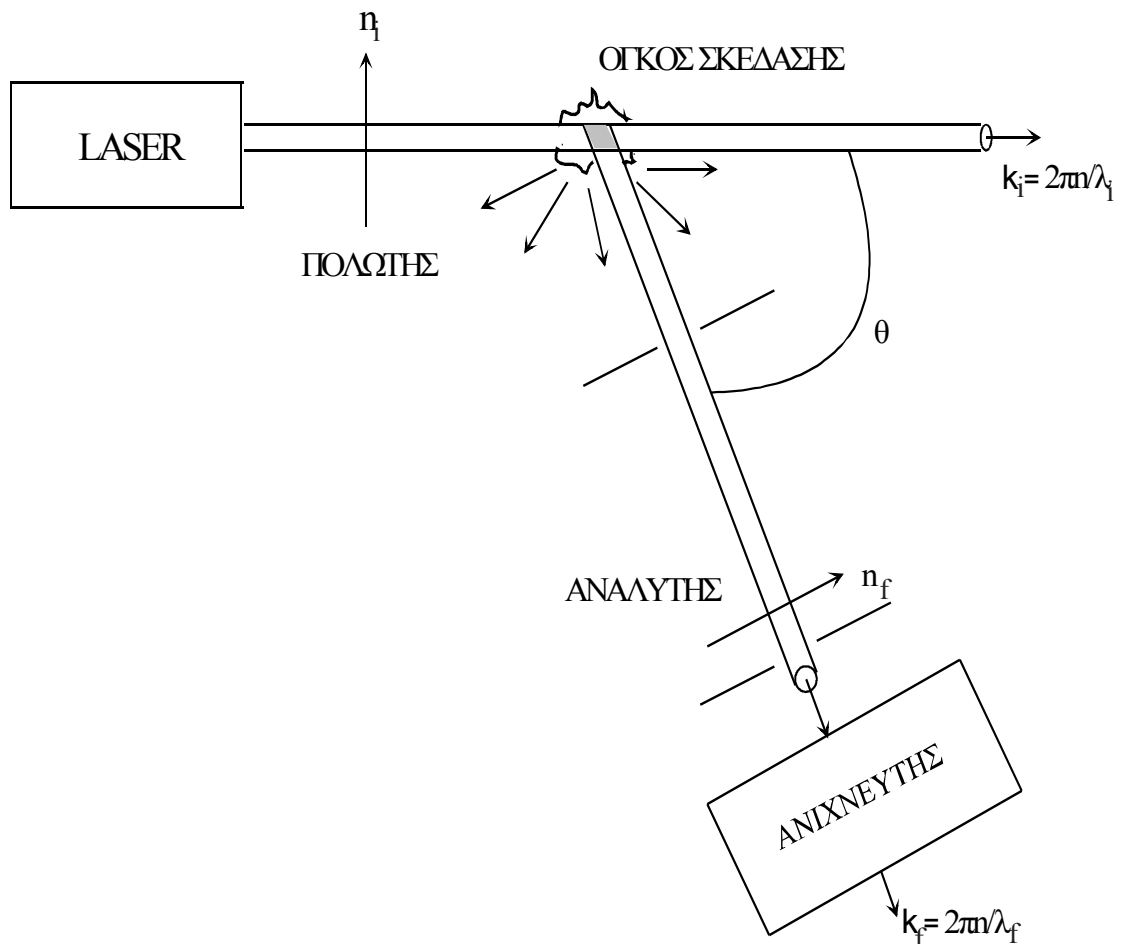
Όταν η ακτινοβολία πέσει πάνω στην ύλη, το ηλεκτρικό πεδίο της επάγει μια ταλαντούμενη διπολική ροπή στα ηλεκτρόνια των μορίων (πολώνει δηλαδή τα μόρια), τα οποία στην συνέχεια δρουν σαν δευτερογενείς πηγές φωτός και ακτινοβολούν προς όλες τις κατευθύνσεις (σκεδάζουν). Οι μεταπτώσεις στην συχνότητα, την γωνιακή κατανομή, την πόλωση και την ένταση της σκεδαζόμενου φωτός καθορίζονται από το μέγεθος, το σχήμα και τις αλληλεπιδράσεις του υλικού που σκεδάζει [4].

Η βασική θεωρία της σκέδασης Rayleigh, ανελαστική σκέδαση φωτός, αναπτύχθηκε στις αρχές του περασμένου αιώνα από τους Rayleigh, Mie, Smoluchowski, Einstein και Debye. Αρχικά μελετήθηκε πειραματικά (1869) και θεωρητικά (1899-1918) η σκέδαση από αέρια, ενώ αργότερα η θεωρία επεκτάθηκε στη σκέδαση από μεγάλα σωματίδια. Στην περίπτωση της σκέδασης από συμπυκνωμένη ύλη, τα αποτελέσματα υπερεκτιμούσαν την πραγματική σκέδαση πάνω από μια τάξη μεγέθους. Οι Smoluchowski (1908) και Einstein (1910) ανέπτυξαν την θεωρία διακυμάνσεων της σκέδασης φωτός, θεωρώντας το σκεδάζον μέσο σαν ένα συνεχές μέσο, όπου οι θερμικές διακυμάνσεις προκαλούν τοπικές ανομοιογένειες, και κατά συνέπεια διακυμάνσεις στην πυκνότητα και την διηλεκτρική σταθερά του μέσου. Σύμφωνα με την παραπάνω θεωρία (*fluctuation theory of light scattering*), η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός μπορεί να υπολογιστεί από την μέση τιμή του τετραγώνου των διακυμάνσεων. Εάν δεν υπάρξουν διακυμάνσεις στο υλικό τότε δεν θα υπάρξει σκέδαση του φωτός, παρά μόνο προς την ευθεία κατεύθυνση, εφόσον θα έχουμε αλληλοαναίρεση των σκεδαζόμενων κυματοπακέτων που

προέρχονται από διαφορετικές περιοχές του υλικού με το ίδιο πλάτος αλλά κατά ζεύγη αντίθετες φάσεις [4].

Όπως όλες οι τεχνικές σκέδασης, έτσι και η σκέδαση του φωτός δίνει πληροφορίες στον αντίστροφο χώρο και όχι στον πραγματικό. Η δυναμική σκέδαση φωτός (*Dynamic Light Scattering, DLS*) καταγράφει την διαδικασία χαλάρωσης των διακυμάνσεων σε μια χωρική συνιστώσα *Fourier*, στοιχείο με μήκος κύματος  $2\pi/q$ , όπου  $q$  το διάνυσμα σκέδασης. Το μήκος αυτό συνδέεται και με έναν χαρακτηριστικό χρόνο, που είναι ο χρόνος που χρειάζεται το σωματίο για να διανύσει την απόσταση  $2\pi/q$ . Όταν δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις, στην περιοχή των χαμηλών διανυσμάτων σκέδασης ανιχνεύονται μεγάλης κλίμακας, αργές κινήσεις, ενώ στην περιοχή των υψηλών  $q$ , μικρής κλίμακας γρήγορες κινήσεις. Καθώς το διάνυσμα σκέδασης εξαρτάται από τη γωνία σκέδασης και το μήκος κύματος του φωτός, οι αποστάσεις που ανιχνεύονται περιορίζονται από τη μέγιστη γωνία σκέδασης  $\theta=180^\circ$ .

Γενικά σε ένα πείραμα Δυναμικής σκέδασης, σκέδασης *Rayleigh*, ακτινοβολία από ένα λέιζερ πέφτει στο υλικό αφού περάσει από ένα πολωτή, για να καθοριστεί η πόλωση της εισερχόμενης δέσμης. Το σκεδαζόμενο φως περνάει από ένα αναλυτή, ώστε να επιλεγεί η πόλωση του, και έπειτα προσπίπτει στον ανιχνευτή, η θέση του οποίου ορίζει την γωνία σκέδασης,  $\theta$ . Η τομή της εισερχόμενης και της σκεδαζόμενης δέσμης καθορίζει τον όγκο σκέδασης,  $V$ . Μια τυπική διάταξη για πειράματα Δυναμικής Σκέδασης Φωτός απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα, (Σχήμα 3) [4]:



**Σχήμα 3:** Τυπική διάταξη για πειράματα σκέδασης φωτός [5]

Οι μετρούμενες ποσότητες είναι η ολική σκεδαζόμενη ένταση συναρτήσει του χρόνου,  $I(q,t)$  ή το φάσμα της  $I(q,\omega)$  και στη συνέχεια λαμβάνουμε τη συνάρτηση αυτοσυσχέτισής της :

$$G^{(2)}(q,t) \equiv \langle I_s(q,0) I_s(q,t) \rangle \quad [4.2]$$

Ο ρυθμός με τον οποίο η  $I(t)$  ταλαντώνεται γύρω από τη μέση της τιμή εξαρτάται από τον ρυθμό με τον οποίο κινούνται οι σκεδαστές, ο οποίος χαρακτηρίζεται από έναν γενικευμένο συντελεστή διάχυσης,  $D$ . Η τιμή του  $D$ , καθορίζεται βασικά από τη μέτρηση της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης.

Η σκεδαζόμενη ένταση συνήθως μπορεί να μετρηθεί σε δύο γεωμετρίες, την πολωμένη ( $VV$ ) όπου αμφότερες η προσπίπτουσα στο δείγμα και η μετρούμενη από τον ανιχνευτή ακτινοβολία είναι πολωμένες κάθετα στο επίπεδο σκέδασης και την αποπολωμένη γεωμετρία ( $VH$ ) όπου η προσπίπτουσα δέσμη είναι πολωμένη κάθετα και η σκεδαζόμενη δέσμη οριζόντια (στο επίπεδο σκέδασης). Η πολωμένη γεωμετρία δίνει πληροφορίες για τις διακυμάνσεις στη συγκέντρωση ή στην πυκνότητα που υπάρχουν στο υλικό, ενώ η αποπολωμένη γεωμετρία για τις



διακυμάνσεις στον προσανατολισμό. Όλες οι μετρήσεις που έγιναν στην εργασία αυτή πραγματοποιήθηκαν σε πολωμένη γεωμετρία.

#### 4.2.2 Τεχνικές οπτικής μείξης

Με τις τεχνικές οπτικής μείξης έγινε δυνατή η εφαρμογή της σκέδασης φωτός στην μελέτη της δυναμικής αργών διαδικασιών, όπως για παράδειγμα της διάχυσης των μακρομορίων. Σε αυτή την τεχνική το σκεδαζόμενο φως πέφτει απευθείας στον ανιχνευτή, ο οποίος μετράει την ένταση του φωτός (τον αριθμό των φωτονίων) που είναι ανάλογη του τετραγώνου του ηλεκτρικού πεδίου,  $I(t) \propto |E(t)|^2$ . Η έξοδος του φωτοπολλαπλασιαστή (ανιχνευτής) συνδέεται με έναν υπολογιστή εφοδιασμένο με μια ειδική κάρτα (συσχετιστής φωτονίων) για τον υπολογισμό της χρονικής συνάρτησης αυτοσυσχέτισης της έντασης,  $\langle I(t)I(0) \rangle$ . Τα βήματα που ακολουθεί ο συσχετιστής είναι τα εξής: αρχικά απαριθμεί τους φωτοηλεκτρονικούς παλμούς,  $n(t)$ , ανά τακτά χρονικά διαστήματα  $t_s$ , κατά την διάρκεια του πειράματος. Έπειτα, καθυστερεί την δειγματοληψία για χρονικό διάστημα ίσο με ακέραιο πολλαπλάσιο του χρόνου  $t_s$ . Κατόπιν, πολλαπλασιάζει τα δεδομένα που λαμβάνει απευθείας με τα καθυστερημένα δείγματα δεδομένων και τέλος, αθροίζει τα γινόμενα που προκύπτουν.

Η μετρούμενη ποσότητα σε πειράματα Φασματοσκοπίας Συσχέτισης Φωτονίων είναι η κανονικοποιημένη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της σκεδαζόμενης έντασης,  $G^{(2)}(q,t)$  και υπολογίζεται μέσω ενός κατάλληλου υπολογιστικού προγράμματος. Έτσι,

$$G^2(q,t) = \frac{\langle I(q,t)I(q,0) \rangle}{\langle I(q,0) \rangle^2} \quad [4.3]$$

ο χρόνος  $t$  δίνεται από την σχέση  $t = n \cdot \tau$ , όπου  $n$  είναι ο αριθμός των καναλιών καθυστέρησης του συσχετιστή φωτονίων. Η συνάρτηση που μας ενδιαφέρει θεωρητικά είναι η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του σκεδαζόμενου ηλεκτρικού πεδίου  $G^{(1)}(q,t)$ . Πειραματικά, αυτή η ποσότητα εξάγεται από την μετρούμενη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης  $G^{(2)}(q,t)$  μέσω της συνθήκης Siegert:

$$G^{(2)}(q,t) = 1 + f^* (\alpha G^{(1)}(q,t))^2 \quad [4.4]$$

όπου  $f^*$  είναι ένας παράγοντας που εξαρτάται από την πειραματική διάταξη και συνδέεται με τον όγκο σκέδασης και τις περιοχές συμφωνίας που περιέχει. Το  $\alpha$  εκφράζει το ποσοστό της σκεδαζόμενης έντασης με δυναμική που είναι μετρήσιμη με την φασματοσκοπία συσχέτισης φωτονίων. Το μεγάλο πλεονέκτημα της Φασματοσκοπίας Συσχέτισης Φωτονίων είναι η κλίμακα χρόνων της, η οποία

κυμαίνεται μεταξύ  $10^{-6}$ - $10^3$ s, δίνοντας έτσι τη δυνατότητα ταυτόχρονης μέτρησης διαδικασιών χαλάρωσης με πολύ διαφορετικούς χαρακτηριστικούς χρόνους.

#### 4.2.3 Σκέδαση από αραιά διαλύματα

*Τυπικά σε ένα διάλυμα μακρομορίων ισχύουν:*

- α) Η πολωσιμότητα των μακρομορίων σε σύγκριση με αυτή των μορίων του διαλύτη είναι τεράστια. Έτσι τα μακρομόρια σκεδάζουν πολύ περισσότερο από τον διαλύτη.
- β) Τα μακρομόρια κινούνται πολύ πιο αργά από τα μόρια του διαλύτη. Λόγω της διαφοράς αυτής θεωρείται ότι υπάρχει ανεξαρτησία των δύο κινήσεων.  
Επιπλέον για τα αραιά διαλύματα, θεωρείται ότι υπάρχει στατιστική ανεξαρτησία μεταξύ των σκεδαστών λόγω του γεγονότος ότι σπάνια αλληλοσυγκρούονται [4].

**Βιβλιογραφία**

- [1] R. G. Larson, The Structure and Rheology of Complex Fluids, New York, 1999
- [2] H. A. Barnes, J. F. Hutton and K. Walters An Introduction to Rheology, Elsevier Amsterdam, 1989
- [3] C. W. Macosko, Rheology Principles, Measurements and Applications, 1994
- [4] Berne, B.; Pecora, R. Dynamic Light Scattering, Willey Interscience Publications, New York, 1976.
- [5] Αρκετές πληροφορίες για την τεχνική δυναμικής σκέδασης φωτός βρίσκονται στη διδακτορική διατριβή της Κ. Χρυσοπούλου, Επίδραση της Μακρομοριακής Αρχιτεκτονικής στην Δυναμική Συσταδικών Συμπολυμερών, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Φυσικό, Πανεπιστήμιο Πάτρας.

## Κεφάλαιο 5

### Μελέτη διμερών μειγμάτων αστεροειδών πολυμερών

Τα αστεροειδή πολυμερή με μεγάλο αριθμό κλάδων,  $f \approx 270$ , σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από την συγκέντρωση εμπλοκής δημιουργούν πηκτώματα. Η προσθήκη αστεροειδών πολυμερών με μικρό αριθμό κλάδων στα πηκτώματα αυτά είχε ως αποτέλεσμα την μετάβαση τους σε υγρό. Συγκεκριμένα επικεντρωθήκαμε στην επίδραση του μοριακού βάρους των αστεροειδών πολυμερών με μικρότερο αριθμό κλάδων από τα πολύκλινα αστεροειδή πολυμερή.

#### **5.1 Εισαγωγή**

Ήδη έχει πραγματοποιηθεί μια μελέτη της φασικής συμπεριφοράς πυκνών διαλυμάτων αστεριών υπό την επίδραση επιπρόσθετων γραμμικών αλυσίδων [1]. Τα αστεροειδή πολυμερή σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από την συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης σε καλό διαλύτη δημιουργούν πήκτωμα. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι η παρουσία των γραμμικών αλυσίδων στο διάλυμα των αστεριών, σε διάφορες συγκεντρώσεις και μοριακά βάρη, μειώνει την τιμή του πλατό του μέτρου

αποθήκευσης,  $G'_p$ , και προκαλεί τελικά την μετάβαση του πηκτώματος του αστεριού σε ιξώδες ρευστό. Επιπλέον προσθήκη γραμμικών αλυσίδων στο ρευστοποιημένο μείγμα προκαλεί την μείωση του ιξώδους του, την περαιτέρω δηλαδή εξασθένηση του. Παρατηρήθηκε ακόμα, ότι η προσθήκη γραμμικών αλυσίδων πολύ μεγάλου μοριακού βάρους οδήγησε στην επαναπήκτωση του ρευστού μείγματος.

Εύλογα γεννήθηκε το ερώτημα για την επίδραση της παρουσίας αστεροειδών πολυμερών, με μικρό αριθμό κλάδων  $f$ , σε πυκνά διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών. Χρησιμοποιήσαμε τρία διαφορετικά αστεροειδή πολυμερή από μια συγκεκριμένη σειρά μη κανονικών πολυμερών. Η σειρά αυτή αποτελείται από μη κανονικά αστεροειδή πολυμερή 1,4-πολυβουταδιένια, με μέσο αριθμό κλάδων,  $\bar{f}$ , ίσο με 270 που έχουν παρασκευαστεί με χρήση χημείας της υδροπυριτίωσης [1]. Τα χαρακτηριστικά αυτών των αστεροειδών πολυμερών καταγράφονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1: Μοριακά χαρακτηριστικά πολύκλωνων αστεροειδών Πολυβουταδιενίων

Κωδικός Δείγματος	$f$	$M_w$ [g/mol]	$M_a$ [g/mol]	$R_h$ [nm]	$c^*$ [g/ml]
<u>LS4</u>	267	$4.9 \cdot 10^6$	18300	38.3	0.035
<u>LS5</u>	269	$7.9 \cdot 10^6$	29300	50.7	0.024
<u>LS6</u>	263	$11.2 \cdot 10^6$	42300	63.2	0.017

όπου  $M_w$  το ολικό μοριακό βάρος του αστεριού,  $M_a$  το μοριακό βάρος του κλάδου του αστεριού και  $c^*$  η συγκέντρωση εμπλοκής του.

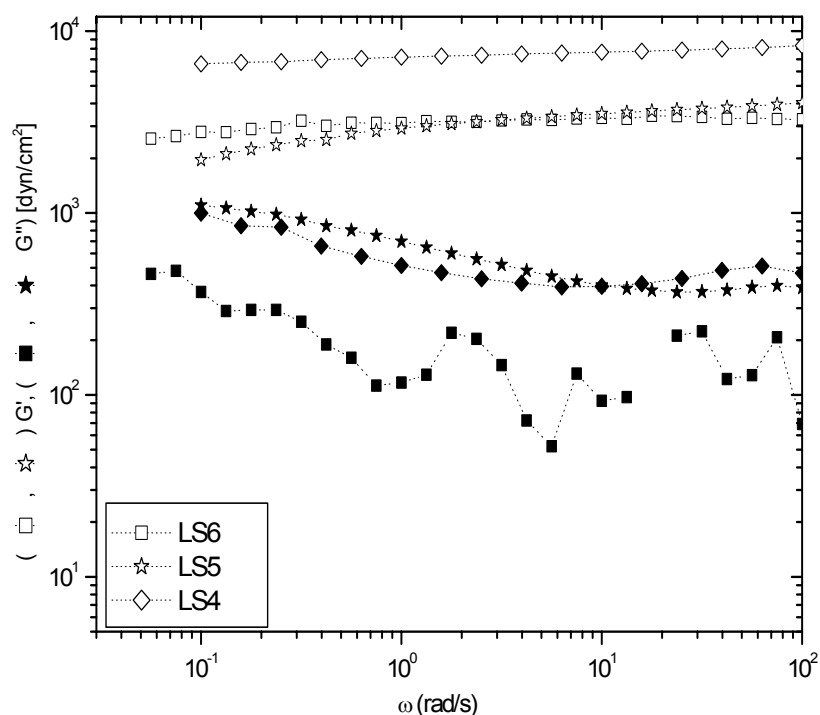
Οι μικρές αποκλίσεις που παρατηρούμε στον αριθμό των κλάδων,  $f$ , από τη μέση τιμή,  $\bar{f}$ , οφείλονται στο σφάλμα που υπάρχει κατά τον καθορισμό του μοριακού βάρους του αστεριού,  $M_w$ , ή του κλάδου του,  $M_a$  (Σχέση 2.2). Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης εμπλοκής,  $c^*$ , έγινε με βάση την εξίσωση:

$$c^* = \frac{f \cdot M_a}{\frac{4}{3} \pi R_h^3 N_A} \quad [5.1]$$

όπου  $R_h$  η υδροδυναμική ακτίνα του αστεροειδούς πολυμερούς και  $N_A$  ο αριθμός του Avogadro.

Σε συγκεντρώσεις επάνω από τη συγκέντρωση εμπλοκής τα διαλύματα των αστεροειδών πολυμερών σε καλό διαλύτη (τολουόλιο) δημιουργούν πήκτωμα. Παρασκευάσαμε τρία διαλύματα των αστεροειδών πολυμερών σε τολουόλιο, σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, με κοινό χαρακτηριστικό τον λόγο της συγκέντρωσης ως προς την συγκέντρωση εμπλοκής, δηλαδή  $c/c^*=1.4$  (σταθερό), γνωρίζοντας ότι για την τιμή αυτή, ήδη το LS6 εμφανίζει πήκτωμα [1].

Η τεχνική που χρησιμοποιήσαμε είναι η Διαμητική Ρεολογία, στην οποία αναφερθήκαμε εκτενώς στο προηγούμενο κεφάλαιο. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ρεόμετρο τύπου ARES 100 FTRN1 με γεωμετρία κώνου-πλάκας διαμέτρου 25mm και γωνίας κώνου 0.04rad, σε θερμοκρασία 20°C. Λόγω της μεγάλης πηκτικότητας του διαλύτη χρησιμοποιήσαμε σε όλες τις μετρήσεις μια παγίδα νερού γύρω από τις πλάκες για την αποφυγή της εξάτμισης του δείγματος. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται χαρακτηριστικές δυναμικές ρεολογικές μετρήσεις των τριών διαλυμάτων των αστεροειδών πολυμερών (Σχήμα 1). Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε και στις τρεις περιπτώσεις έχουμε την δημιουργία πηκτώματος, το οποίο χαρακτηρίζεται από τις σχεδόν ανεξάρτητες τιμές των  $G'$ ,  $G''$  σε σχέση με την συχνότητα, με  $G'' < G'$  για ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων ( $\omega=100-0.01\text{rad/s}$ ). Οι μετρήσεις επαναλήφθηκαν μετά από κάποιο χρονικό διάστημα και μας έδωσαν τα ίδια αποτελέσματα πιστοποιώντας έτσι την επαναληψιμότητα τους.



**Σχήμα 1:** Δυναμικές μετρήσεις σάρωσης συχνοτήτων σε διαλύματα αστεροειδών πολυμερών σε θερμοκρασία  $T=20^{\circ}\text{C}$  ( $c_{\text{LS6}}=2.5\% \text{ wt}$ ,  $c_{\text{LS5}}=3.4\% \text{ wt}$  και  $c_{\text{LS4}}=4.9\% \text{ wt}$ ). (Ανοιχτά σύμβολα  $G'$ , κλειστά σύμβολα  $G''$ )

Παρατηρούμε ότι το πήκτωμα του LS4 παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή του πλατό του μέτρου αποθήκευσης,  $G'_p$ , σε σχέση με τα άλλα δύο πηκτώματα.

Στην συνέχεια προσθέσαμε στο κάθε σύστημα αστεροειδή πολυμερή με διαφορετικό, και συγκεκριμένα μικρότερο, αριθμό κλάδων και παρασκευάσαμε διάφορα διαλύματα σε τολουόλιο, κρατώντας πάντα την συγκέντρωση του πολύκλωνου αστεροειδούς πολυμερούς σταθερή.

## 5.2 Διαλύματα μειγμάτων του πολύκλωνου αστεροειδούς πολυμερούς LS6 και αστεροειδών πολυμερών μικρότερου αριθμού κλάδων

Όπως είδαμε στην προηγούμενη παράγραφο, το διάλυμα του LS6 συγκεντρώσεως  $c=2.5\%wt$  σε τολουόλιο δημιουργεί πήκτωμα. Θελήσαμε, λοιπόν, να μελετήσουμε τα αποτελέσματα της προσθήκης αστεροειδών πολυμερών με μικρότερο αριθμό κλώνων σε πυκνό διάλυμα LS6 σε τολουόλιο. Τα υπό εξέταση συστήματα μπορούν να θεωρηθούν σαν διαλύματα του πολύκλωνου αστεριού σε διαλύτη που περιέχει τολουόλιο και αστέρια μικρού αριθμού κλάδων και του οποίου την σύσταση μπορούμε να μεταβάλουμε κατά βούληση. Έτσι, χρησιμοποιήσαμε αστεροειδή πολυμερή διαφορετικών μοριακών βαρών και διαφορετικού αριθμού κλάδων [2], των οποίων τα χαρακτηριστικά αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2: Μοριακά χαρακτηριστικά αστεροειδών Πολυβουταδιενίων

Δείγμα	f	$M_w$ [g/mol]	$M_a$ [g/mol]	$R_h$ [nm]	$c^*$ [g/ml]
<u>Pbd3210</u>	31	301000	9710	11.5	0.08
<b>Pbd2518</b>	19	541000	28400	20.0	0.03
<b>Pbd6460</b>	61	2890000	47400	49.6	0.02

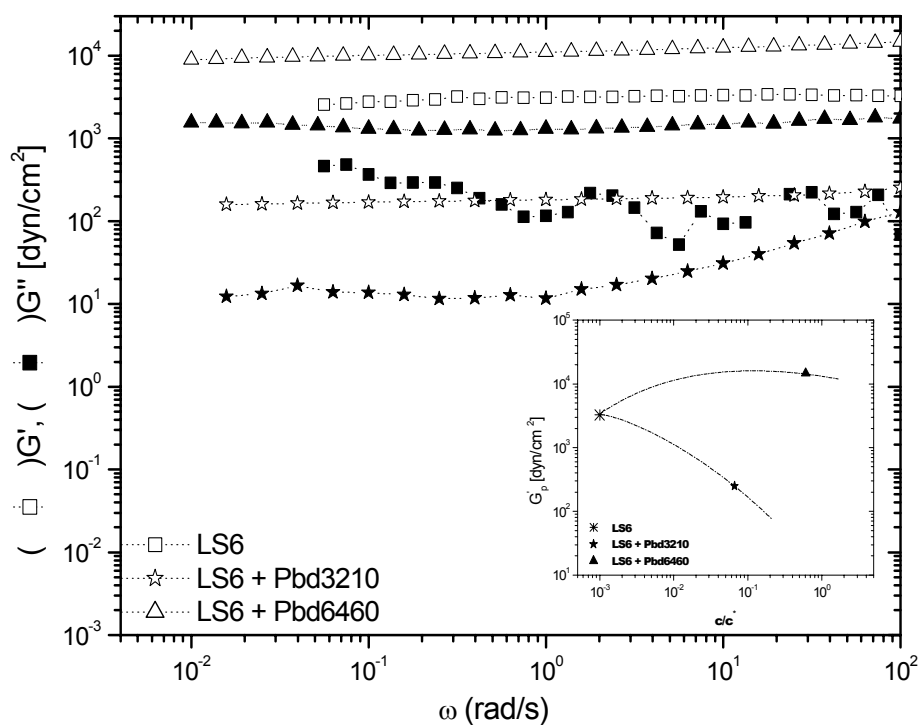
Παρασκευάσαμε διαλύματα μειγμάτων LS6 και ενός αστεροειδούς πολυμερούς μικρότερου αριθμού κλάδων σε τολουόλιο, κρατώντας πάντα σταθερή τη συγκέντρωση του πολύκλωνου αστεριού και μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του προστιθέμενου και πραγματοποιήσαμε δυναμικές ρεολογικές μετρήσεις σε θερμοκρασία 20°C.

Στην περίπτωση προσθήκης του Pbd3210, σε συγκέντρωση  $c_{Pbd3210}=0.6\%wt$ , στο διάλυμα του LS6 πραγματοποιήσαμε τυπικές δυναμικές μετρήσεις σάρωσης συχνοτήτων και παρατηρήσαμε, ότι το σύστημα μας διατήρησε την τυπική συμπεριφορά του πηκτώματος (Σχήμα 2), με  $G' > G''$  και  $G'$ ,  $G''$  ανεξάρτητα της συχνότητας για ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων. Επίσης, παρατηρούμε ότι η τιμή του  $G'_p$  του πηκτώματος ( $G'_p = G'(\omega \rightarrow \infty)$ ), η τιμή δηλαδή του πλατό του μέτρου αποθήκευσης έχει μειωθεί με

την προσθήκη του αστεροειδούς πολυμερούς, ενδεικτικό στοιχείο της εξασθένησης του πηκτώματος.

Αντίστοιχο ήταν και το αποτέλεσμα των μετρήσεων μας για την περίπτωση του μείγματος του LS6 με το Pbd6460 σε τολουόλιο. Η συγκέντρωση του προστιθέμενου αστεροειδούς πολυμερούς ήταν ίση με  $c_{\text{Pbd6460}}=0.7\%wt$ . Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μας και πάλι πιστοποίησαν την παρουσία πηκτώματος με τη διαφορά ότι σε αυτήν περίπτωση δεν παρατηρήθηκε μείωση του  $G'_p$ , αντιθέτως η τιμή του αυξήθηκε υπονοώντας έτσι μια ενίσχυση του πηκτώματος.

Η απεικόνιση αυτών των αποτελεσμάτων μπορεί να γίνει συγκεντρωτικά στο ένθετο του σχήματος 2. Η γραφική παράσταση του  $G'_p$  συναρτήσει της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης,  $c/c^*$ , του προστιθέμενου αστεροειδούς πολυμερούς μας δείχνει την εξάρτηση των δύο μεγεθών για τα συγκεκριμένα συστήματα για τις μετρήσεις που πραγματοποιήσαμε.

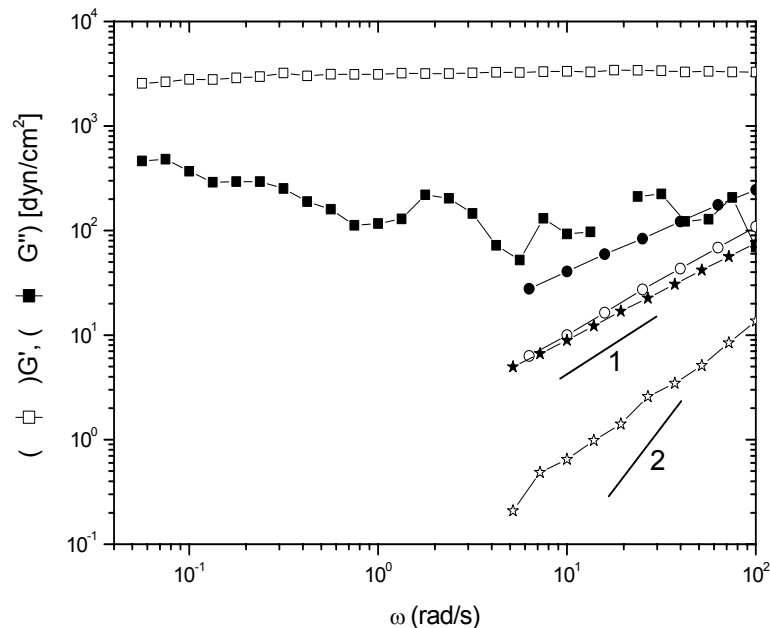


**Σχήμα 2:** Δυναμικές μετρήσεις σάρωσης συχνότητων σε διάλυμα LS6 ( $c_{\text{LS6}}=2.5\%wt$ ) και σε μείγματα LS6 και Pbd3210 ( $c_{\text{LS6}}=2.5\%wt$  και  $c_{\text{Pbd3210}}=0.6\%wt$ ) και LS6 και Pbd6460 ( $c_{\text{LS6}}=2.5\%wt$  και  $c_{\text{Pbd6460}}=0.7\%wt$ ) σε θερμοκρασία  $20^\circ\text{C}$ . (Ανοιχτά σύμβολα  $G'$ , κλειστά σύμβολα  $G''$ ) Στο ένθετο απεικονίζεται το μέτρο του  $G'_p$  ως προς την κανονικοποιημένη συγκέντρωση του προστιθέμενου αστεροειδούς πολυμερούς. Οι διακεκομμένες γραμμές βοηθούν στην καθοδήγηση του ματιού.

Στη συνέχεια, στο διάλυμα του LS6 σε τολουόλιο προσθέσαμε ένα αστεροειδές πολυμερές με μικρότερο αριθμό κλάδων και με τιμή συνολικού μοριακού βάρους μεταξύ των τιμών των δύο προηγούμενων αστεροειδών πολυμερών. Πραγματοποιήσαμε και



πάλι δυναμικές ρεολογικές μετρήσεις στην ίδια θερμοκρασία, όμως σε αυτή την περίπτωση τα αποτελέσματα ήταν διαφορετικά (Σχήμα 3).



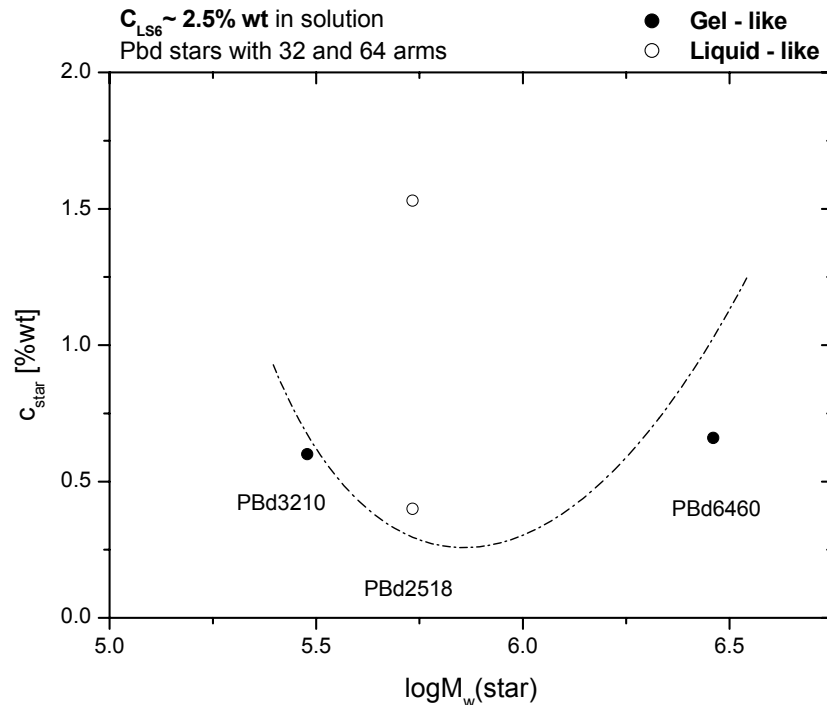
**Σχήμα 3:** Δυναμικές μετρήσεις σάρωσης συχνοτήτων σε διάλυμα LS6 ( $c_{LS6}=2.5\%wt$ ) και σε μείγματα LS6 και Pbd2518 ( $c_{LS6}=2.5\% wt$  και  $c_{Pbd2518}=0.4\% wt$ , (○) και  $1.5\% wt$  (★)) σε θερμοκρασία  $20^{\circ}C$ . (Ανοιχτά σύμβολα  $G'$ , κλειστά σύμβολα  $G''$ )

Συγκεκριμένα στο παραπάνω διάγραμμα απεικονίζονται τυπικές δυναμικές μετρήσεις σάρωσης συχνοτήτων σε διάλυμα LS6 σε τολουόλιο και σε διαλύματα μειγμάτων LS6 και Pbd2518, σε σταθερή συγκέντρωση του πολύκλωνου αστεροειδούς πολυμερούς και σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις του Pbd2518. Ενώ αρχικά το σύστημά μας δημιουργεί πήκτωμα, με την προσθήκη μικρής ποσότητας αστεροειδούς πολυμερούς ( $c_{Pbd2518}=0.4\%wt$ ) αποκτά συμπεριφορά ιξώδους ρευστού. Η μετάβαση αυτή συνοδεύεται από μια απότομη μείωση των μέτρων απώλειας και αποθήκευσης με τελικό αποτέλεσμα  $G'' > G'$ . Στην περίπτωση αυτή οι κλίσεις για τα  $G'$ ,  $G''$  δεν είναι 2 και 1 αντίστοιχα, αντιθέτως παρατηρούμε ότι οι κλίσεις είναι σχεδόν παράλληλες, το οποίο πιθανά να συμβαίνει σε ένα μικρό εύρος συχνοτήτων όταν έχουμε μεγάλη πολυδιασπορά των σωματιδίων που περιλαμβάνει το σύστημα, χωρίς αυτό όμως να επηρεάζει την ιξώδη συμπεριφορά του. Περαιτέρω αύξηση της συγκεντρώσεως του Pbd2518 ( $c_{Pbd2518}=1.5\%wt$ ) δεν έφερε αλλαγή στην συμπεριφορά του μείγματος. Έγινε επανάληψη των μετρήσεων μετά από τακτά χρονικά διαστήματα και τα αποτελέσματα παρέμειναν τα ίδια.

Πρέπει να αναφέρουμε ότι σε όλες τις μετρήσεις μας και με τα τρία διαφορετικά συστήματα ενώ η συγκέντρωση του πολύκλωνου αστεροειδούς πολυμερούς, LS6, είναι μεγαλύτερη από την συγκέντρωση εμπλοκής του, οι συγκεντρώσεις των προστιθέμενων αστεριών είναι μικρότερες των αντίστοιχων συγκεντρώσεων εμπλοκής. Τα

αποτελέσματα δηλώνουν ότι αν το διάλυμα διατηρεί το πήκτωμα ή αν έχουμε την μετάβαση του σε ρευστό, εξαρτάται από το προστιθέμενο αστεροειδές πολυμερές.

Μπορούμε να συνοψίσουμε τα αποτελέσματα μας στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 4).

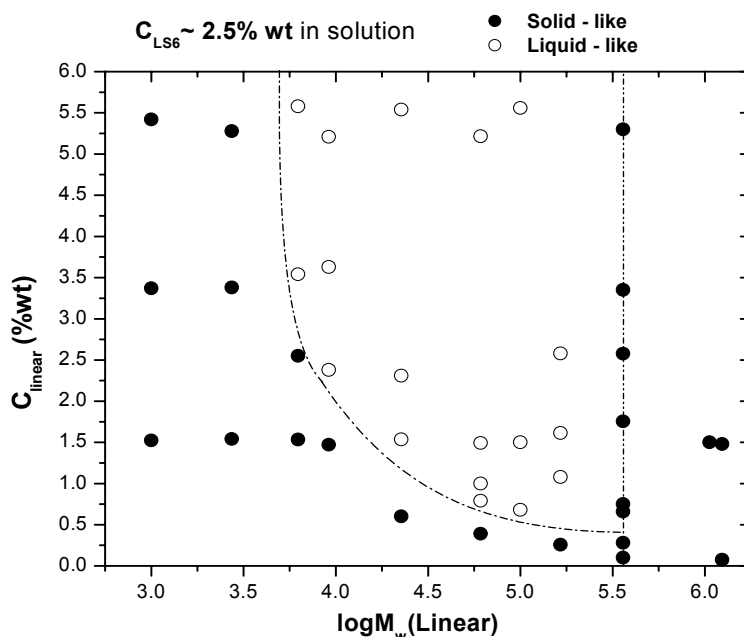


**Σχήμα 4: Κινητικό διάγραμμα φάσεως των αστεριού-αστεριού πολυμερικών μειγμάτων. Τα ανοιχτά σύμβολα δηλώνουν το ιξώδες ρευστό, ενώ τα κλειστά το πήκτωμα**

Το συγκεντρωτικό διάγραμμα των μετρήσεων μας είναι ένα κινητικό διάγραμμα φάσεως, το οποίο παριστάνει την συγκέντρωση των αστεροειδών πολυμερών με το μικρό αριθμό κλάδων συναρτήσει του συνολικού μοριακού τους βάρους,  $M_w$ , και δηλώνει την φυσική κατάσταση του μείγματος με σταθερή συγκέντρωση του πολύκλωνου αστεροειδούς πολυμερούς (2.5%wt) και διαφορετικά μοριακά βάρη και συγκεντρώσεις των αστεροειδών πολυμερών με τον μικρότερο αριθμό κλάδων. Μπορούμε να πούμε, παρόλο που στην περίπτωση αυτή τα αποτελέσματα μας είναι πολύ λίγα, ότι για το PBd3210 (το αστεροειδές πολυμερές με το μικρότερο συνολικό μοριακό βάρος) και το PBd6460 (το αστεροειδές πολυμερές με το μεγαλύτερο συνολικό μοριακό βάρος) το μείγμα διατηρεί την τυπική συμπεριφορά του πηκτώματος, ενώ στην περίπτωση του PBd2518 (το αστεροειδές πολυμερές με το ενδιάμεσο συνολικό μοριακό βάρος) το μείγμα παρουσιάζει μια διαφορετική συμπεριφορά ακόμα και με την προσθήκη μικρής ποσότητας αστεριού ( $c=0.4\%wt$ ). Από αυτές τις μετρήσεις διαφαίνεται ότι το χαρακτηριστικό που διαφοροποιεί την μετάβαση του πηκτώματος σε υγρό είναι το συνολικό μοριακό βάρος του προστιθέμενου αστεροειδούς πολυμερούς. Παρατηρούμε ότι στην περίπτωση του μείγματος LS6 και PBd3210, όπου η διαφορά του συνολικού

μοριακού βάρους των δύο αστεριών είναι η μεγαλύτερη που μελετήθηκε, δεν έχουμε την εμφάνιση της μετάβασης στις συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν. Μπορούμε να πούμε ότι το μείγμα αυτό παρουσιάζεται σαν ένα κάτω όριο για την περίπτωση του LS6, αφού με την προσθήκη αστεριού με λίγο μεγαλύτερο συνολικό μοριακό βάρος επιτυγχάνεται η μετάβαση. Αντίστοιχα, το μείγμα του LS6 και Pbd6460 εμφανίζεται ως ένα άνω όριο του διαγράμματος φάσεως. Βέβαια, η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας αστεριού δεν αποκλείεται να προκαλέσει την μετάβαση του πηκτώματος σε ρευστό, χωρίς όμως να μπορέσουμε να είμαστε απόλυτοι ότι αυτή θα συμβεί. Η διακεκομμένη καμπύλη στο Σχήμα 4 διαχωρίζει την περιοχή του πηκτώματος από την περιοχή στην οποία εμφανίζονται τα ιξώδη ρευστά.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η σύγκριση των αποτελεσμάτων αυτών με τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε πυκνά διαλύματα αστεριών υπό την επίδραση επιπρόσθετων γραμμικών αλυσίδων [1]. Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 5) απεικονίζεται το κινητικό διάγραμμα φάσεως των πολυμερικών μειγμάτων (αστεροειδούς πολυμερούς και γραμμικών αλυσίδων) το οποίο παριστάνει την συγκέντρωση της προστιθέμενης γραμμικής αλυσίδας συναρτήσει του μοριακού της βάρους. Η συγκέντρωση του αστεροειδούς πολυμερούς διατηρείται σταθερή,  $c_{LS6} \sim 2.5\%wt$ , ενώ μεταβάλλεται η συγκέντρωση και το μοριακό βάρος των γραμμικών αλυσίδων.



**Σχήμα 5: Κινητικό διάγραμμα φάσεως των αστεριού-γραμμικών πολυμερικών μειγμάτων. Τα ανοιχτά σύμβολα δηλώνουν το ιξώδες ρευστό, ενώ τα κλειστά το πήκτωμα [1]**

Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι με την προσθήκη γραμμικών αλυσίδων μικρού μοριακού βάρους το μείγμα παραμένει πήκτωμα ακόμη και σε μεγάλες συγκεντρώσεις, μέχρι και  $c_{linear} = 5.5\%wt$ . Με την αύξηση του μοριακού βάρους και/ή της συγκεντρώσεως οδηγούμαστε στην μετάβαση του σε ρευστό με την προσθήκη γραμμικών αλυσίδων με

μοριακό βάρος μέχρι και 360000g/mol, πάνω από το οποίο παρατηρείται το φαινόμενο της επαναπήκωσης του ρευστού μείγματος [1].

Μπορούμε να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα των δύο μελετών με βάση τα χαρακτηριστικά των προστιθέμενων συστημάτων: α) το συνολικό μοριακό βάρος και β) την υδροδυναμική ακτίνα του προστιθέμενου συστήματος. Για να κάνουμε την σύγκριση των δύο διαφορετικών συστημάτων, γραμμικών αλυσίδων και αστεροειδών πολυμερών, θεωρούμε ότι το μοριακό βάρος μιας γραμμικής αλυσίδας είναι περίπου ίσο με το διπλάσιο του μοριακού βάρους του κλάδου του αστεροειδούς πολυμερούς,  $M_{w(\text{linear})} \cong 2(M_a)_{\text{star}}$ . Έτσι συγκρίνουμε την περίπτωση της προσθήκης του Pbd3210 στο διάλυμα του LS6 με την προσθήκη της γραμμικής αλυσίδας με μοριακό βάρος 22600g/mol. Παρατηρούμε ότι το πήκτωμα διατηρείται με την προσθήκη του αστεροειδούς πολυμερούς σε συγκέντρωση  $c_{\text{Pbd3210}}=0.6\%wt$ , ενώ με την προσθήκη των γραμμικών αλυσίδων έχουμε την διατήρηση του σε συγκέντρωση μέχρι και  $c_{\text{linear}}=1.3\%wt$ . Για την περίπτωση της προσθήκης του Pbd2518 στο διάλυμα παρατηρούμε ότι σε συγκέντρωση  $c_{\text{Pbd2518}}=0.4\%wt$  έχουμε την μετάβαση του πηκτώματος σε ρευστό, ενώ χρειάστηκε διπλάσια ποσότητα προσθήκης της αντίστοιχης γραμμικής αλυσίδας,  $M_w=61000g/mol$ , για να πραγματοποιηθεί. Αυτό είναι λογικό γιατί οι γραμμικές αλυσίδες είναι πιο χαλαρές, (έχουν περισσότερους βαθμούς ελευθερίας και μεγαλύτερη εντροπία) με αποτέλεσμα να μπορούν να διεισδύσουν μερικώς μέσα στο μεγάλο αστέρι χωρίς να προκαλέσουν αλλαγή στην οργάνωση του πηκτώματος, παρά μόνο μια μεταβολή στην βαθμίδα της οσμωτικής πίεσης. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης της γραμμικής αλυσίδας επιφέρει την μείωση των συσχετίσεων μεταξύ των μορίων του αστεριού και τελικά την μετάβαση σε ρευστό. Το ίδιο φαινόμενο συμβαίνει και με την σύγκριση των προστιθέμενων συστημάτων με βάση την υδροδυναμική τους ακτίνα. Ανάλογη υδροδυναμική ακτίνα με το Pbd2518 έχει η γραμμική αλυσίδα μοριακού βάρους  $M_w=360000g/mol$ . Στα αποτελέσματα που έδωσε η προσθήκη της γραμμικής αλυσίδας στο πήκτωμα του LS6 δεν παρατηρήθηκε η δημιουργία ρευστού σε συγκεντρώσεις μέχρι και  $c_{\text{linear}}=5.5\%wt$  (περιοχή επανεμφάνισης του πηκτώματος).

Στην περίπτωση προσθήκης του Pbd6460 στο πυκνό διάλυμα του LS6 παρατηρούμε το αντίθετο φαινόμενο από το προηγούμενο παράδειγμα. Βλέπουμε δηλαδή ότι η μετάβαση σε ρευστό πραγματοποιείται με την προσθήκη μικρής ποσότητας γραμμικών αλυσίδων,  $M_w=100000g/mol$  (για  $c_{\text{linear}}=0.6\%$ ), ενώ το πήκτωμα διατηρείται με την προσθήκη ίδιας ποσότητας αστεροειδούς πολυμερούς. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί με βάση τον λόγο των μεγεθών των συστατικών των μειγμάτων. Στην περίπτωση προσθήκης αστεροειδούς πολυμερούς Pbd6460 στο διάλυμα του LS6, ο λόγος της υδροδυναμικής ακτίνας του προστιθέμενου πολυμερούς

προς την υδροδυναμική ακτίνα του πολύκλωνου αστεροειδούς πολυμερούς ισούται με  $(R_h)_{Pbd6460}/(R_h)_{LS6}=0.8$ , ενώ το αντίστοιχο  $(R_h)_{linear}/(R_h)_{LS6}=0.15$ . Παρατηρήσαμε σε μετρήσεις που έγιναν και σε άλλα συστήματα, LS5 και LS4, ότι όταν ο λόγος των υδροδυναμικών ακτινών των συστατικών του μείγματος πρόσθετου αστεριού-πολύκλωνου αστεριού αυξάνει και πλησιάζει την μονάδα χρειαζόμαστε μεγάλη ποσότητα προτιθέμενου πολυμερούς για να πραγματοποιηθεί η μετάβαση του συστήματος, ενώ κάτι τέτοιο δεν παρατηρήθηκε για την περίπτωση της προσθήκης της γραμμικής αλυσίδας.

### 5.3 Διαλύματα μειγμάτων του πολύκλωνου αστεροειδούς πολυμερούς LS5 και αστεροειδών πολυμερών μικρότερου αριθμού κλάδων

Το επόμενο σύστημα που μελετήσαμε ήταν το πολυμερές με κωδικό LS5 (Πίνακας 1), ένα πολύκλωνο αστεροειδές πολυμερές με μικρότερο μοριακό βάρος και υδροδυναμική ακτίνα από το προηγούμενο σύστημα, LS6. Είδαμε ότι το διάλυμα του LS5 συγκέντρωσης  $c=2.4\%wt$  σε τολουόλιο δημιουργεί πήκτωμα. Θελήσαμε να μελετήσουμε τα αποτελέσματα της προσθήκης αστεροειδών πολυμερών μικρότερου αριθμού κλάδων σε διαλύματα LS5 σε τολουόλιο. Χρησιμοποιήσαμε αστεροειδή πολυμερή διαφορετικών μοριακών βαρών και διαφορετικού αριθμού κλάδων [2], των οποίων τα χαρακτηριστικά αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα:

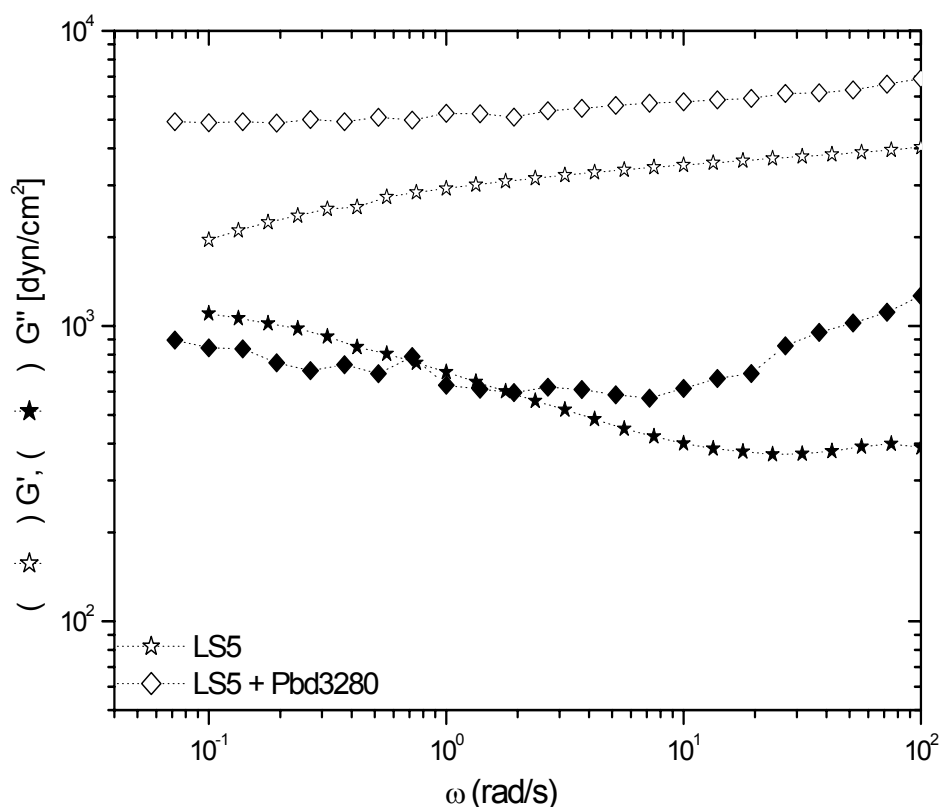
Πίνακας 3: Μοριακά χαρακτηριστικά αστεροειδών Πολυβουταδιενίων

Δείγμα	f	$M_w$ [g/mol]	$M_a$ [g/mol]	$R_h$ [nm]	$c^*$ [g/ml]
<u>Pbd3210</u>	31	301000	9710	11.5	0.08
<b>Pbd3718</b>	18	762000	42333	25.3	0.02
<b>Pbd3237</b>	35	1330000	38000	27.2	0.03
<b>Pbd3280</b>	34	3010000	88529	44.5	0.01

Το κάθε σύστημα που μελετήσαμε αποτελείτο από το LS5, σε σταθερή συγκέντρωση  $c=3.4\%wt$  και ένα αστεροειδές πολυμερές μικρότερου αριθμού κλάδων, του οποίου την συγκέντρωση μεταβάλαμε, πάνω και κάτω από τη συγκέντρωση εμπλοκής του. Ο διαλύτης ήταν το τολουόλιο και όλες οι δυναμικές ρεολογικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία  $T=20^{\circ}C$ .

Στην περίπτωση προσθήκης του αστεροειδούς πολυμερούς με το μεγαλύτερο  $M_w$ , το Pbd3280 σε συγκέντρωση  $c_{Pbd3280}=1\%wt$  στο διάλυμα του LS5, πραγματοποιήσαμε

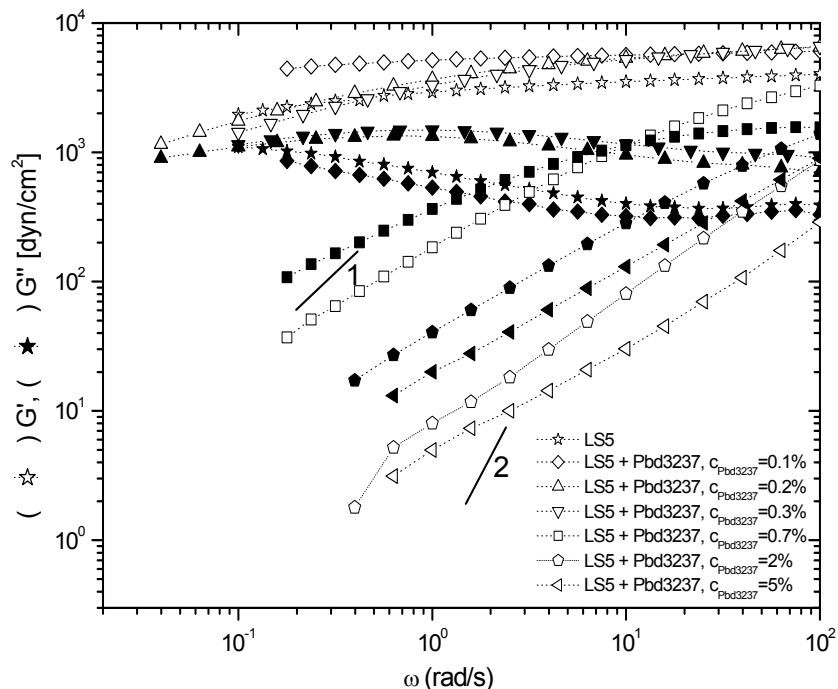
και πάλι τυπικές δυναμικές μετρήσεις σάρωσης συχνοτήτων και παρατηρήσαμε, ότι το σύστημα μας διατήρησε την τυπική συμπεριφορά του πηκτώματος (Σχήμα 6), με  $G' > G''$  και  $G', G''$  ανεξάρτητα της συχνότητας για ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων. Επίσης, παρατηρήσαμε ότι η τιμή του  $G'_p$ , η τιμή δηλαδή του πλατό του μέτρου αποθήκευσης, έχει αυξηθεί λίγο με την προσθήκη του αστεροειδούς πολυμερούς, που σημαίνει ότι η ισχύς του πηκτώματος αυξήθηκε.



**Σχήμα 6:** Δυναμικές μετρήσεις σάρωσης συχνοτήτων σε διάλυμα LS5 ( $c_{LS5}=3.4\%wt$ ) και σε μείγμα LS5 και Pbd3280 ( $c_{LS5}=3.4\%wt$  και  $c_{Pbd3280}=1\%wt$ ) σε θερμοκρασία  $20^{\circ}C$ . (Ανοιχτά σύμβολα  $G'$ , κλειστά σύμβολα  $G''$ )

Στην συνέχεια στο διάλυμα του LS5 ( $c=3.4\%wt$ ) σε τολουόλιο προσθέσαμε ένα αστεροειδές πολυμερές με μικρότερο συνολικό μοριακό βάρος και μοριακό βάρος κλάδου, Pbd3237, σε διάφορες συγκεντρώσεις ( $c_{Pbd3237}=0.1-5.1\%wt$ ). Τα αποτελέσματα των δυναμικών μετρήσεων σάρωσης συχνοτήτων απεικονίζονται στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 7). Με την προσθήκη μικρής ποσότητας Pbd3237 ( $c_{Pbd3237}=0.1-0.3\%wt$ ) το σύστημα μας διατηρεί την τυπική συμπεριφορά ενός πηκτώματος με  $G' > G''$  και  $G', G''$  σχεδόν ανεξάρτητα της συχνότητας για ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων ( $\omega=100-0.1$  rad/s). Οι τιμές του  $G'_p$  εμφανίζονται και πάλι υψηλότερες από ότι στην περίπτωση του διαλύματος LS5 σε τολουόλιο. Με περαιτέρω αύξηση της συγκεντρώσεως του αστεριού ( $c_{Pbd3237}=0.7-5.1\%wt$ ) η συμπεριφορά του συστήματος μας αλλάζει δραστικά από ελαστικό στερεό (για  $c_{Pbd3237}=0.3\%wt$ ) σε ιξώδες ρευστό (για

$c_{\text{Pbd3237}}=0.7\%wt$ ) όπου  $G' < G''$  και  $G' \sim \omega^2$ ,  $G'' \sim \omega$ . Μετρήσαμε το ιξώδες μηδενικής διάτμησης (zero shear viscosity,  $\eta_0$ ) του διαλύματος και είδαμε ότι με την αύξηση της συγκεντρώσεως του Pbd3237 είχαμε μείωση της τιμής του ιξώδους. Στο σχήμα 7 παρατηρούμε ότι δεν πιάνουμε τις χαρακτηριστικές κλίσεις στην περίπτωση του ιξώδους ρευστού, κάτι που συμβαίνει κυρίως όταν υπάρχει μεγάλη πολυδιασπορά μεταξύ των μορίων των συστημάτων μας.



**Σχήμα 7:** Δυναμικές μετρήσεις σάρωσης συχνότητας σε διάλυμα LS5 ( $c_{\text{LS5}}=3.4\%wt$ ) και σε μείγματα LS5 και Pbd3237 ( $c_{\text{LS5}}=3.4\%wt$  και  $c_{\text{Pbd3237}}=0.1-5\%wt$ ) σε θερμοκρασία  $20^\circ\text{C}$ . (Ανοιχτά σύμβολα  $G'$ , κλειστά σύμβολα  $G''$ )

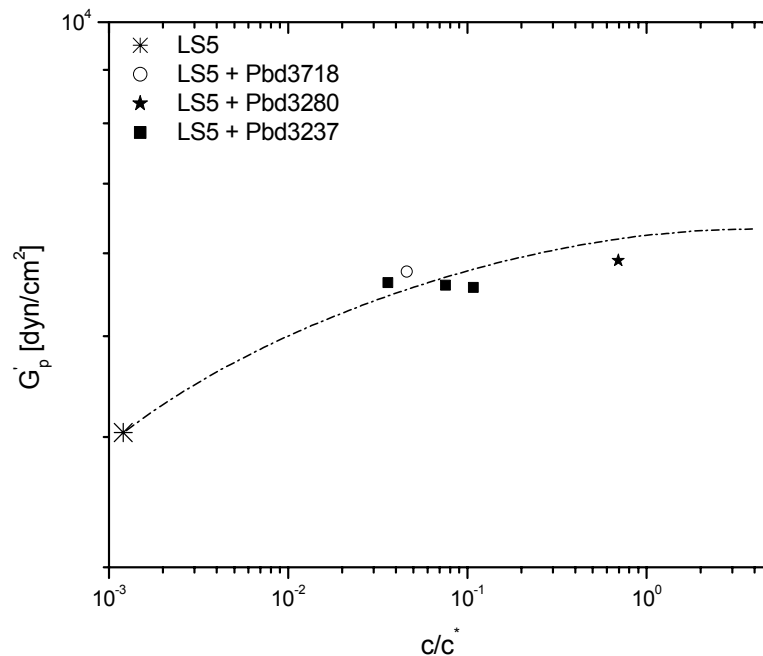
Στην πορεία προσθέσαμε στο διάλυμα σταθερής συγκεντρώσεως του LS5 ένα αστεροειδές πολυμερές μικρότερου ακόμα συνολικού μοριακού βάρους. Συγκεκριμένα, παρασκευάσαμε διαλύματα με LS5 ( $c_{\text{LS5}}=3.4\%wt$ ) και Pbd3718 σε διάφορες συγκεντρώσεις ( $c_{\text{Pbd3718}}=0.1-5\%wt$ ) σε τολουόλιο. Μετά την πραγματοποίηση των δυναμικών μετρήσεων σάρωσης συχνότητας παρατηρήσαμε ότι η συμπεριφορά αυτού του συστήματος ήταν ανάλογη με τη συμπεριφορά του προηγούμενου (LS5 και Pbd3237σε τολουόλιο). Με την προσθήκη του αστεροειδούς πολυμερούς μικρότερου αριθμού κλώνων σε συγκέντρωση  $c_{\text{Pbd3718}}=0.1\%wt$  το αρχικό πήκτωμα διατηρήθηκε με τη διαφορά ότι η τιμή του  $G'_p$  είχε παρουσιάσει μια αύξηση σε σχέση με το αρχικό διάλυμα του LS5, όπως συνέβη και στην διατήρηση των πηκτωμάτων στα δύο προηγούμενα συστήματα. Με περαιτέρω αύξηση της συγκεντρώσεως του Pbd3718 ( $c_{\text{Pbd3718}}=0.2-5\%wt$ ) παρατηρήσαμε μια ραγδαία μείωση των μέτρων απώλειας,  $G'$ , και αποθήκευσης,  $G''$ , με  $G' < G''$  και  $G' \sim \omega^2$ ,  $G'' \sim \omega$ , ενδεικτική της μετάβασης από το πήκτωμα στο ιξώδες ρευστό. Η διαφορά των αποτελεσμάτων αυτού του συστήματος,

όπου το αστεροειδές πολυμερές το οποίο προσθέσαμε έχει μικρότερο συνολικό μοριακό βάρος,  $M_w$ , από το Pbd3237 του προηγούμενου συστήματος, είναι ότι η μετάβαση σε ρευστό έγινε με την προσθήκη μικρότερης ποσότητας αστεροειδούς πολυμερούς μικρότερου αριθμού κλώνων από ότι χρειάστηκε για την μετάβαση του πηκτώματος του προηγούμενου συστήματος. Μετρήσαμε το ιξώδες των διαλυμάτων που προέκυψαν και παρατηρήσαμε για άλλη μια φορά την μείωση του ιξώδους με την αύξηση της συγκεντρώσεως του αστεροειδούς πολυμερούς μικρότερου αριθμού κλώνων.

Τέλος, προσθέσαμε στο διάλυμα σταθερής συγκεντρώσεως του LS5 ένα αστεροειδές πολυμερές με ακόμα μικρότερο συνολικό μοριακό βάρος. Συγκεκριμένα, παρασκευάσαμε διαλύματα με LS5 ( $c_{LS5}=3.4\%wt$ ) και Pbd3210 σε διάφορες συγκεντρώσεις ( $c_{Pbd3210}=0.05-2.7\%wt$ ) σε τολουόλιο. Μετά την πραγματοποίηση των δυναμικών μετρήσεων σάρωσης συχνοτήτων παρατηρήσαμε ότι με την προσθήκη πολύ μικρής ποσότητας Pbd3210 ( $c_{Pbd3210}=0.05\%wt$ ) το σύστημα υφίσταται μια μετάβαση από ελαστικό στερεό σε ιξώδες ρευστό, με  $G' < G''$ . Το ιξώδες μηδενικής διάτμησης του ρευστού με την αύξηση της συγκεντρώσεως του αστεροειδούς πολυμερούς μικρότερου αριθμού κλώνων παρουσίαζε επιπλέον μείωση, όπως και στα δύο προηγούμενα συστήματα. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της προσθήκης του Pbd3210 στο πήκτωμα που δημιούργησε το LS5 και στο αντίστοιχο πήκτωμα του LS6 παρατηρούμε ότι, στην περίπτωση του LS5 η μετάβαση του πηκτώματος σε ρευστό πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη πολύ μικρής ποσότητας αστεριού, ενώ με την προσθήκη συγκεντρώσεως  $c_{Pbd3210}=0.6\%wt$  στο πήκτωμα του LS6 δεν δημιουργήθηκε το ρευστό. Μπορούμε να προτείνουμε μια εξήγηση για την διαφορετική αυτή συμπεριφορά. Τα δύο πολύκλινα αστεροειδή πολυμερή έχουν ίσο αριθμό κλάδων,  $f$ , αλλά διαφέρουν ως προς το μοριακό βάρος του κάθε κλάδου,  $M_a$ . Το LS6 έχει μεγαλύτερο μοριακό βάρος κλάδου με αποτέλεσμα να επιτρέπει στο Pbd3210 να διεισδύσει μερικώς στο εσωτερικό του χωρίς να προκαλέσει αλλαγή στην οργάνωση του, για αυτό έχουμε και την διατήρηση του πηκτώματος σε συγκέντρωση του προστιθέμενου πολυμερούς έως και  $0.6\%wt$ . Η μετάβαση σε ρευστό σε αυτή την περίπτωση χρειάζεται για να επιτευχθεί την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας αστεροειδούς πολυμερούς μικρότερου αριθμού κλάδων. Βέβαια είναι πιθανό, το σύστημα να είχε μεγαλύτερους χρόνους χαλάρωσης με αποτέλεσμα να χρειάζεται περισσότερο χρόνο για την δημιουργία του ρευστού, κάτι που δεν προλάβουμε να δούμε στο εύρος των συχνοτήτων που μελετήσαμε το μείγμα. Από την άλλη πλευρά το LS5, το οποίο έχει μικρότερο μοριακό βάρος κλάδου, δεν αφήνει το Pbd3210 να διεισδύσει, με αποτέλεσμα την εμφάνιση του φαινομένου της απομάκρυνσης (depletion) και την δημιουργία του ρευστού. Καταλαβαίνουμε λοιπόν, ότι εκτός από τα χαρακτηριστικά του προστιθέμενου αστεροειδούς πολυμερούς σημαντικό ρόλο παίζουν και τα χαρακτηριστικά του αστεριού που δημιουργεί το πήκτωμα.

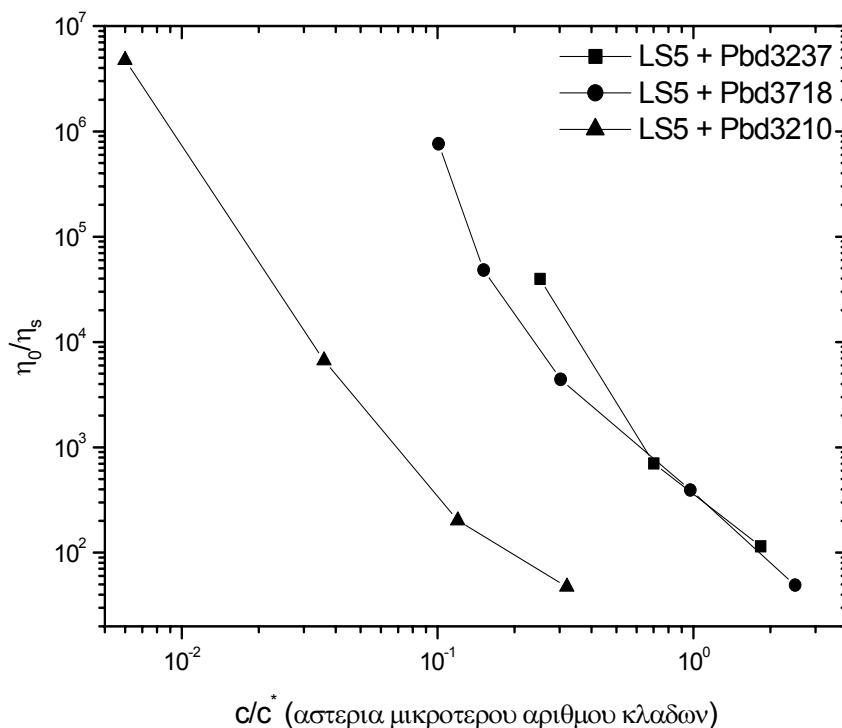


Μπορούμε να συνοψίσουμε τα αποτελέσματα μας στα παρακάτω σχήματα. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται το μέτρο του πλατό των πηκτωμάτων,  $G'_p$ , ως προς τη κανονικοποιημένη συγκέντρωση του προστιθέμενου αστεροειδούς πολυμερούς με μικρότερο αριθμό κλώνων,  $c/c^*$ . Μπορούμε να δούμε καθαρά την αύξηση του  $G'_p$  με την προσθήκη των αστεροειδών πολυμερών μικρότερου αριθμού κλώνων σε σχέση με την αρχική τιμή του πηκτώματος του διαλύματος του LS5 σε τολουόλιο σε  $c=3.4\%wt$ . Εμείς θα περιμέναμε μια μείωση στην τιμή του  $G'_p$ , η οποία θα σήμαινε την εξασθένιση του πηκτώματος και θα είχε ως άμεση συνέπεια την μετάβαση του σε ρευστό. Παρατηρούμε όμως στην περίπτωση της προσθήκης του Pbd3237 στο διάλυμα του LS5, ότι με την επιπλέον προσθήκη του αστεριού το  $G'_p$  μειώνεται και οδηγούμαστε στην δημιουργία του ρευστού.



**Σχήμα 8:** Το μέτρο του  $G'_p$  των πηκτωμάτων ως προς την κανονικοποιημένη συγκέντρωση του προστιθέμενου αστεροειδούς πολυμερούς για διάφορα μείγματα αστεριού-αστεριού σε σταθερή συγκέντρωση του πολύκλωνου αστεροειδούς πολυμερούς και σε διάφορες συγκεντρώσεις των αστεροειδών πολυμερών με το μικρότερο αριθμό κλάδων. Η διακεκομμένη καμπύλη είναι για την καθοδήγηση του ματιού

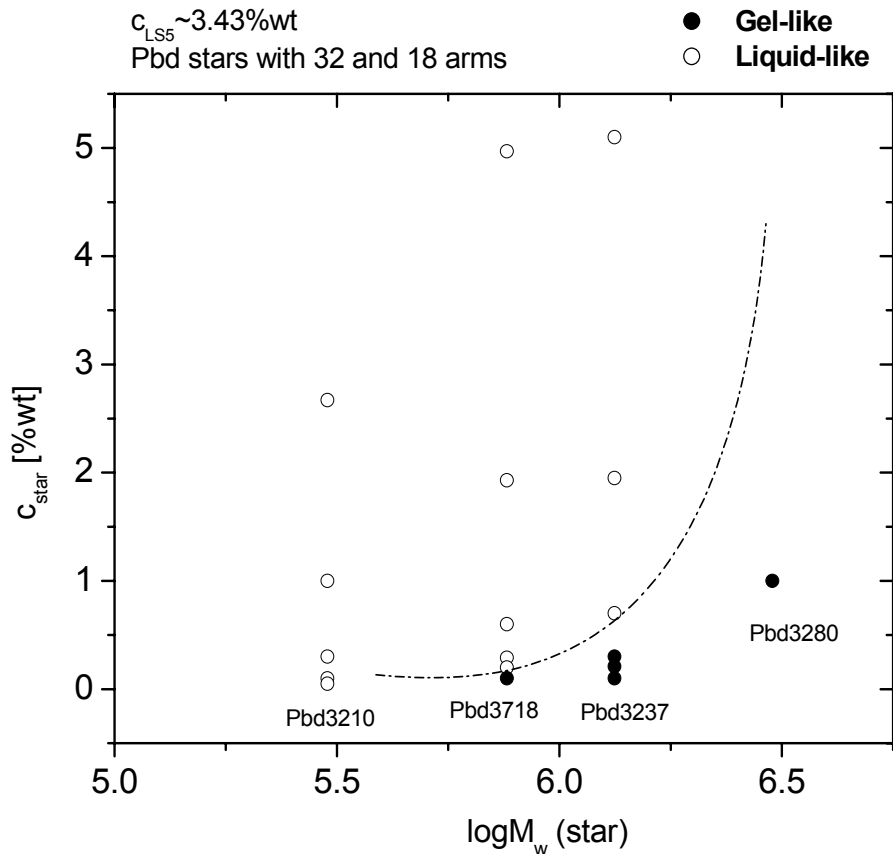
Ένα αντίστοιχο σχήμα για την περίπτωση των ρευστών που προκύπτουν από την ανάμιξη των δύο αστεροειδών πολυμερών είναι το παρακάτω:



**Σχήμα 9:** Το σχετικό ιξώδες του ρευστών συναρτήσει της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης των αστεροειδών πολυμερών μικρότερου αριθμού κλάδων

Το Σχήμα 9 είναι η γραφική απεικόνιση του ιξώδους του διαλύματος,  $\eta_0$ , διαιρεμένο με το ιξώδες του διαλύτη,  $\eta_s$ , ως προς την συγκέντρωση των αστεροειδών πολυμερών μικρότερου αριθμού κλάδων διαιρεμένη με την αντίστοιχη συγκέντρωση εμπλοκής τους. Σε αυτά τα συστήματα θεωρούμε ως διαλύτη το διάλυμα του προστιθέμενου αστεροειδούς πολυμερούς σε τολουόλιο, του οποίου έχουμε μετρήσει ξεχωριστά το ιξώδες του σε πολύ χαμηλές συχνότητες μέσω των τυπικών μετρήσεων σάρωσης συχνότητας. Παρατηρούμε ότι οι καμπύλες που αντιστοιχούν στα δύο από τα τρία συστήματα τα οποία μελετήσαμε σχεδόν ταυτίζονται, ενώ η καμπύλη του συστήματος του LS5 και Pbd3210 είναι απομακρυσμένη από τις άλλες δύο. Επίσης, θα περίμενε κάποιος ότι με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας αστεροειδούς πολυμερούς θα υπήρχε αύξηση του ιξώδους του διαλύματος. Εμείς όμως παρατηρούμε το αντίθετο. Κατά κάποιο τρόπο με την περαιτέρω προσθήκη του αστεροειδούς πολυμερούς μικρότερου αριθμού κλάδων στο διάλυμα του LS5, έχουμε την εξασθένιση του προκύπτοντος ρευστού.

Ένας συνδυασμός όλων των παραπάνω αποτελεσμάτων από τις δυναμικές ρεολογικές μετρήσεις που πραγματοποιήσαμε παρουσιάζεται στο παρακάτω κινητικό διάγραμμα φάσεως (Σχήμα 10).



**Σχήμα 10 :** Κινητικό διάγραμμα φάσεως των πολυμερικών μειγμάτων σε τολουόλιο, σε όρους της συγκέντρωσης των αστεροειδών πολυμερών μικρότερου αριθμού κλάδων ως προς το ολικό μοριακό βάρος τους. Τα ανοιχτά σύμβολα δηλώνουν τα ιζώδη ρευστά, ενώ τα κλειστά τα πηκτώματα. Η διακεκομμένη καμπύλη είναι οδηγός για το μάτι

Το κινητικό διάγραμμα φάσεως μας υποδεικνύει τη φυσική κατάσταση των μειγμάτων σταθερής συγκεντρώσεως του LS5 ( $c_{LS5}=3.4\%wt$ ) και για διάφορες συγκεντρώσεις των αστεροειδών πολυμερών μικρότερου αριθμού κλάδων. Μπορούμε να αναφερθούμε σε μια συγκεκριμένη περιοχή συγκεντρώσεων από 0.05%wt έως 1%wt. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με βάση το συνολικό μοριακό βάρος του αστεριού που προσθέτουμε, μπορούμε να πούμε ότι τα αστεροειδή πολυμερή με τα μικρότερα μοριακά βάρη (Pbd3210 και Pbd3718) είναι εκείνα που καταφέρνουν να προκαλέσουν ευκολότερα, με την προσθήκη μικρότερης ποσότητας, την μετάβαση του αρχικού πηκτώματος του LS5 σε τολουόλιο σε ρευστό. Από την άλλη πλευρά, η προσθήκη σχετικά μεγάλης ποσότητας του αστεροειδούς πολυμερούς με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος,  $c_{Pbd3280}=1\%wt$ , δεν ήταν ικανή να προκαλέσει την μετάβαση αυτή. Επίσης, αν συγκρίνουμε την επίδραση που έχει η προσθήκη των αστεροειδών πολυμερών με περίπου ίσο αριθμό κλάδων στο αρχικό πήκτωμα (Pbd3210, Pbd3237 και Pbd3280) παρατηρούμε ότι σε αυτή την περίπτωση καθοριστικό ρόλο παίζει το μοριακό βάρος του κλάδου του αστεριού,  $M_a$ . Έτσι και πάλι, πιο εύκολη είναι η εμφάνιση της μετάβασης με την προσθήκη του αστεριού με το μικρότερο μοριακό βάρος κλάδου. Μπορούμε να δώσουμε μια εξήγηση για αυτή την επίδραση του μοριακού βάρους. Γνωρίζουμε ότι το

μοριακό βάρος του κλάδου του αστεριού και η γυροσκοπική ακτίνα του συνδέονται μέσω της σχέσης:  $R_g \sim f^{1/5} M_a^{3/5}$ . Θεωρούμε το πολύκλωνο αστεροειδές πολυμερές, LS5, ως μια σφαίρα διαμέτρου  $\sigma=50.7\text{nm}$  και αριθμητικής πυκνότητας  $\rho=0.32\sigma^{-3}$ , έτσι η μέση απόσταση μεταξύ δύο πολύκλωνων αστεριών είναι  $a=\rho^{-1/3}=74.1\text{nm}$  και οι κενές θέσεις μεταξύ των αστεριών έχουν μέγεθος  $\delta=a-\sigma=23.4\text{nm}$ . Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα αστεροειδή πολυμερή μικρότερου αριθμού κλάδων με  $R_g < \delta$  να μπορούν να τοποθετηθούν στις “κενές” θέσεις και να συμπεριφέρονται ως μεμονωμένα αστέρια, ενώ αυτά με  $R_g > \delta$ , να δημιουργούν κάποιο είδος δικτύου. Πράγματι, τα αστεροειδή πολυμερή Pbd3210, Pbd3718 και Pbd3237 έχουν μικρότερη γυροσκοπική ακτίνα από 23.4nm, έτσι μπορούν να τοποθετηθούν ανάμεσα στα πολύκλωνα αστέρια με άμεση συνέπεια την μείωση του εύρους της άπωσης μεταξύ των πολύκλωνων αστεριών και την δημιουργία του ρευστού. Στην περίπτωση της προσθήκης του Pbd3280 στο πήκτωμα, όπου  $(R_g)_{\text{Pbd3280}} > \delta$ , παρατηρήσαμε ότι χρειάστηκε η προσθήκη επιπλέον ποσότητας για να μπορέσει να επηρεάσει τα μόρια του LS5 και να πραγματοποιηθεί η μετάβαση.

Μια άλλη παράμετρος που παίζει σημαντικό ρόλο στην ύπαρξη της μετάβασης είναι η συγκέντρωση του προστιθέμενου αστεριού,  $c_{\text{star}}$ . Παρατηρούμε ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του μικρότερου αριθμού κλάδων αστεριού, κάτω και επάνω από την συγκέντρωση εμπλοκής, έχουμε την εμφάνιση της μετάβασης. Με την αύξηση της συγκέντρωσης του προστιθέμενου αστεριού μειώνεται η ισχύς του πηκτώματος, λόγω της μείωσης των συσχετίσεων μεταξύ των μορίων του πολύκλωνου αστεροειδούς πολυμερούς και εμφανίζεται η δημιουργία του ρευστού μείγματος. Αρχικά, με την προσθήκη μικρής ποσότητας αστεριού έχουμε την τακτοποίηση των μορίων τους σε κενές θέσεις ανάμεσα στα αστέρια, χωρίς να επιφέρουν καμία μεταβολή στην χωρική δομή του συστήματος. Με την αύξηση όμως της συγκέντρωσης του αστεριού μειώνονται οι χωρικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολύκλωνων αστεριών, με αποτέλεσμα την μετάβαση σε ρευστό λόγω του μηχανισμού απομάκρυνσης (depletion) [4].

Σημαντικό ρόλο φαίνεται, τέλος, να παίζει και ο λόγος της υδροδυναμικής ακτίνας του προστιθέμενου αστεροειδούς πολυμερούς ως προς την υδροδυναμική ακτίνα του LS5, όσον αφορά την μετάβαση του πηκτώματος σε ρευστό <sup>1</sup>. Όλα τα προστιθέμενα αστεροειδή πολυμερή είχαν μικρότερη υδροδυναμική ακτίνα από το LS5 υπήρξαν όμως ορισμένες διαφοροποιήσεις ως προς την ποσότητα που χρειάζεται για να πραγματοποιηθεί η τήξη σε κάθε περίπτωση. Παρατηρούμε ότι το αστεροειδές πολυμερές με την μικρότερη υδροδυναμική ακτίνα, Pbd3210, είναι αυτό που προκαλεί, με μεγαλύτερη ευκολία, δηλαδή με την προσθήκη πολύ μικρής ποσότητας, την μετάβαση. Με την προσθήκη αστεροειδών πολυμερών μεγαλύτερης ακτίνας, απαιτείται η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας αστεριού στο σύστημα για να γίνει η μετάβαση, χωρίς όμως αυτή να αποτρέπεται. Έτσι, παρατηρήσαμε ότι η δημιουργία του ρευστού

πραγματοποιήθηκε με μεγαλύτερη ευκολία στις περιπτώσεις όπου ο λόγος της υδροδυναμικής ακτίνας του προστιθέμενου αστεριού προς την υδροδυναμική ακτίνα του πολύκλωνου αστεροειδούς πολυμερούς,  $(R_h)_{star}/(R_h)_{LS5}$ , είναι μικρότερος από 0.5. Όταν ο λόγος έγινε μεγαλύτερος από 0.5 (στην περίπτωση της προσθήκης του Pbd3280 στο LS5 ισούται με 0.9) χρειάστηκε να προσθέσουμε μεγαλύτερη ποσότητα αστεριού για να πραγματοποιηθεί η μετάβαση σε ρευστό. Γενικά, παρατηρούμε ότι με την αύξηση του λόγου των ακτινών,  $(R_h)_{star}/(R_h)_{LS5}$ , αυξάνεται και η ποσότητα που πρέπει να προστεθεί στο σύστημα για να προκληθεί η μετάβαση. Όπως αναφέραμε και παραπάνω, πιθανή εξήγηση για την μετάβαση του μείγματος από πήκτωμα σε ρευστό, υπό την παρουσία αστεροειδών πολυμερών με μικρό μοριακό βάρος (και μικρή υδροδυναμική ακτίνα), είναι η εμφάνιση του φαινομένου απομάκρυνσης (depletion) λόγω της παρουσίας των αστεριών μικρότερου αριθμού κλάδων στο διάλυμα του πολύκλωνου αστεροειδούς πολυμερούς και η πρόκληση της μείωσης των χωρικών αλληλεπιδράσεων του τελευταίου. Παρατηρούμε ότι η τοποθέτηση μας ενισχύεται και από τη δυσκολία που συναντά στη δημιουργία του ρευστού η προσθήκη του Pbd3280, αστεροειδούς πολυμερούς με τον μεγαλύτερο λόγο ακτινών,  $(R_h)_{3280}/(R_h)_{LS5} > 0.8$ , με αποτέλεσμα να αυτή να αποτρέπεται μέχρι την συγκέντρωση  $c_{Pbd3280} = 1\%$  που μελετήσαμε. Επίσης, πρέπει να τονίσουμε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά των ακτινών των αστεροειδών πολυμερών, τόσο περισσότερο μειώνονται οι χωρικές συσχετίσεις μέσα στο ρευστό, με αποτέλεσμα την περαιτέρω εξασθένιση του [4].

#### **5.4 Διαλύματα μειγμάτων του πολύκλωνου αστεροειδούς πολυμερούς LS4 και αστεροειδών πολυμερών μικρότερου αριθμού κλάδων**

Το τελευταίο σύστημα που μελετήσαμε ήταν το αστεροειδές πολυμερές με κωδικό LS4, τα χαρακτηριστικά του οποίου αναφέρονται στον Πίνακα 1. Το LS4 έχει το μικρότερο μοριακό βάρος σε σχέση με τα άλλα δύο μη κανονικά αστεροειδή πολυμερή και όπως είδαμε το διάλυμα του, συγκεντρώσεως  $c = 4.9\%wt$ , σε τολουόλιο δημιουργεί επίσης πήκτωμα. Θελήσαμε να μελετήσουμε τα αποτελέσματα της προσθήκης αστεροειδών πολυμερών μικρότερου αριθμού κλάδων σε διαλύματα LS4 σε τολουόλιο. Χρησιμοποιήσαμε αστεροειδή πολυμερή διαφορετικών μοριακών βαρών και διαφορετικού αριθμού κλάδων [2], των οποίων τα χαρακτηριστικά αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα:

---

<sup>1</sup> Η σχέση που συνδέει την υδροδυναμική ακτίνα του αστεριού,  $R_h$ , με το μοριακό βάρος του κλάδου,  $M_a$ , και τον αριθμό των κλάδων,  $f$ , είναι:  $R_h \cong 1.2 R_g \sim f^{1/5} M_a^{3/5}$

Πίνακας 4: Μοριακά χαρακτηριστικά αστεροειδών Πολυβουταδιενίων

Δείγμα	f	$M_w$ [g/mol]	$M_a$ [g/mol]	$R_h$ [nm]	$c^*$ [g/ml]
<b>Pbd6401.5</b>	56	74100	1300	5.8	0.15
<b>Pbd6405</b>	57	257600	4600	12.3	0.05
<b>Pbd6430</b>	56	$1.34 \cdot 10^6$	23900	31.2	0.02
<b>Pbd12828</b>	114	$2.98 \cdot 10^6$	26100	38.3	0.02
<b>Pbd6480</b>	59	$4.20 \cdot 10^6$	71100	62.0	0.01

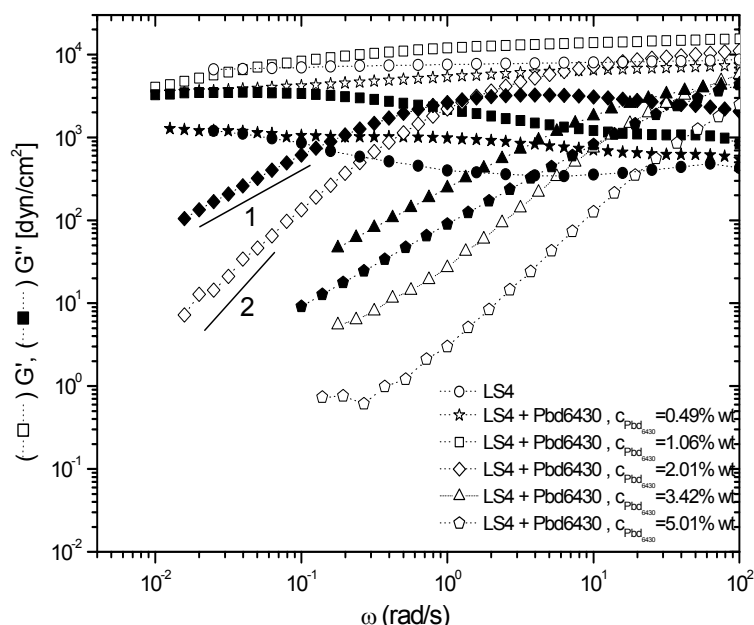
Πραγματοποιήσαμε δυναμικές μετρήσεις σάρωσης συχνοτήτων και σε αυτό το σύστημα κρατώντας και πάλι την συγκέντρωση του μη κανονικού αστεροειδούς πολυμερούς σταθερή ( $c_{LS4}=4.95\%wt$ ) και μεταβάλλοντας τις συγκεντρώσεις των αστεροειδών πολυμερών με το μικρό αριθμό κλάδων.

Τα αποτελέσματα των ρεολογικών μετρήσεων που πραγματοποιήσαμε ήταν αντίστοιχα με τα αποτελέσματα που μας έδωσαν και τα προηγούμενα συστήματα. Έτσι, με την προσθήκη ενός αστεροειδούς πολυμερούς, μεγάλου μοριακού βάρους, στο πήκτωμα που δημιουργούσε το LS4 παρατηρήσαμε την μετάβαση του σε ρευστό μόνο σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις του προστιθέμενου αστεροειδούς πολυμερούς. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της προσθήκης του αστεροειδούς πολυμερούς Pbd6480, το οποίο ήταν το αστεροειδές πολυμερές με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος (Πίνακας 4), στο διάλυμα του LS4 ( $c_{LS4}=4.95\%wt$ ) με την βοήθεια των δυναμικών μετρήσεων σάρωσης συχνοτήτων που πραγματοποιήσαμε παρατηρήσαμε την μετάβαση σε συγκέντρωση  $c_{Pbd6480}=15.2\%wt$ , ενώ είχαμε την διατήρηση του ηκτώματος σε συγκεντρώσεις  $c_{Pbd6480}=0.5-8\%wt$ . Οι τιμές του  $G'_p$  του συστήματος για τις διάφορες συγκεντρώσεις ήταν μικρότερες από την αντίστοιχη τιμή του αρχικού ηκτώματος, ενώ με την αύξηση της συγκεντρώσεως του Pbd6480 παρουσιάστηκε μείωση στις τιμές του  $G'_p$ . Αντίστοιχα αποτελέσματα πήραμε και από τις μετρήσεις του μείγματος LS4 και Pbd12828 σε τολουόλιο. Η διατήρηση του ηκτώματος παρουσιάστηκε σε όλες τις μετρήσεις που πραγματοποιήσαμε για  $c_{Pbd12828}=0.5-5\%wt$ . Η τιμή του  $G'_p$  σε αυτό το σύστημα παρουσιάστηκε αυξημένη σε σχέση με την τιμή του αρχικού ηκτώματος και μάλιστα με την αύξηση της συγκεντρώσεως του προστιθέμενου αστεριού παρατηρήσαμε αύξηση και στην τιμή του πλατό του μέτρου αποθήκευσης. Με βάση όμως τα προηγούμενα αποτελέσματα, περιμένουμε η προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας Pbd6430 να επιφέρει την μετάβαση του διαλύματος σε ρευστό.

Το επόμενο βήμα ήταν να προσθέσουμε στο αρχικό διάλυμα του LS4 ένα αστεροειδές πολυμερές με μοριακό βάρος ακόμα μικρότερο και να μελετήσουμε τα αποτελέσματα αυτής της προσθήκης. Έτσι, διαλέξαμε το Pbd6430 και πραγματοποιήσαμε τυπικές δυναμικές μετρήσεις

σάρωσης συχνοτήτων (Σχήμα 11). Στο διάγραμμα μπορούμε να δούμε την διατήρηση αρχικά του πηκτώματος ( $c_{Pbd6430}=0.5-1\%wt$ ) με  $G' > G''$  και  $G'$ ,  $G''$  ανεξάρτητα της συχνότητας για ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων ( $\omega=100-0.01$  rad/s). Οι τιμές του  $G'_p$  παρουσιάζονται λίγο αυξημένες σε σχέση με το αρχικό διάλυμα. Με την αύξηση της συγκεντρώσεως του Pbd6430 ( $c_{Pbd6430}=2\%wt$ ) παρατηρήσαμε μια απότομη μείωση των μέτρων απώλειας,  $G'$ , και αποθήκευσης,  $G''$ , με  $G' < G''$  και  $G' \sim \omega^2$ ,  $G'' \sim \omega$  ενδεικτική της μετάβασης από το πήκτωμα στο ιξώδες ρευστό. Περαιτέρω αύξηση της συγκεντρώσεως του Pbd6430 ( $c_{Pbd6430}=2-5\%wt$ ) δεν επέφερε αλλαγή στην συμπεριφορά του συστήματος με τις τιμές των  $G'$ ,  $G''$  να μειώνονται με πολύ μικρότερο ρυθμό σε σχέση με αυτόν στην περιοχή της μετάβασης. Το ιξώδες μηδενικής διάτμησης των ρευστών, το οποίο παρουσίασε μείωση με την αύξηση της συγκεντρώσεως του αστεροειδούς πολυμερούς μικρότερου αριθμού κλάδων, είναι ενδεικτικό στοιχείο της περαιτέρω εξασθένησης του ρευστού.

Τέλος, παρασκευάσαμε δύο διαφορετικά μείγματα διαλυμάτων με την προσθήκη στο LS4 δύο αστεροειδών πολυμερών, Pbd6405 και Pbd6401.5, με πολύ μικρό ολικό μοριακό βάρος. Τα αποτελέσματα των δυναμικών μετρήσεων σάρωσης συχνοτήτων που πραγματοποιήσαμε ήταν αναμενόμενα. Η μετάβαση του αρχικού πηκτώματος σε ρευστό πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη πολύ μικρής ποσότητας των αστεροειδών πολυμερών μικρότερου αριθμού κλάδων (για  $c_{Pbd6405}=0.2\%wt$  και  $c_{Pbd6401.5}=0.4\%wt$ ).



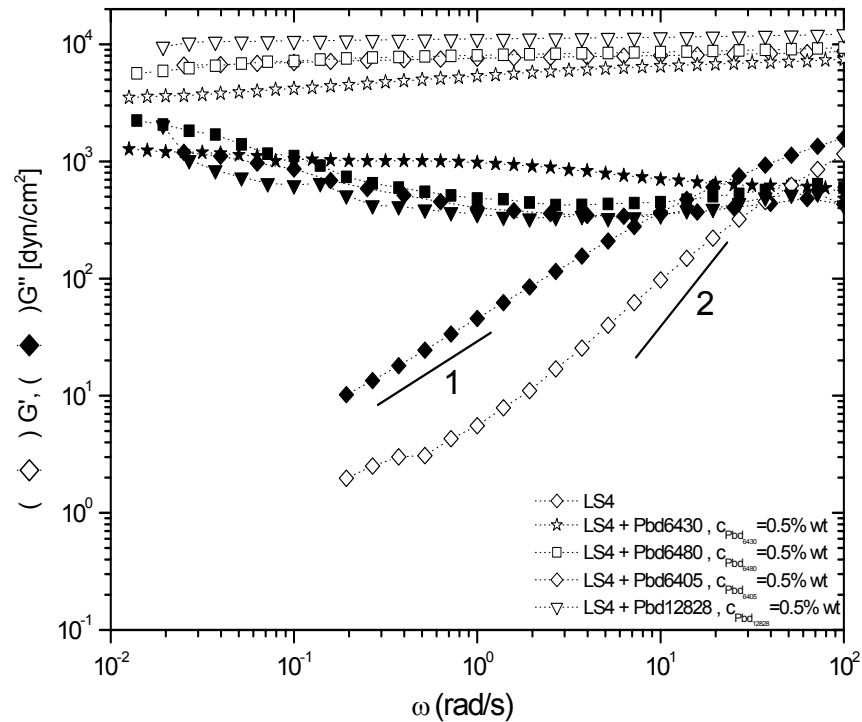
**Σχήμα 11 :** Δυναμικές μετρήσεις σάρωσης συχνοτήτων σε διάλυμα LS4 και Pbd6430 σε τολουόλιο, σε θερμοκρασία  $T=20^{\circ}C$ . (Ανοιχτά σύμβολα  $G'$ , κλειστά σύμβολα  $G''$ )

Στο Σχήμα 12 παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα της προσθήκης στο αρχικό πήκτωμα του LS4 σε τολουόλιο των παραπάνω αστεροειδών πολυμερών (Πίνακας 4) σε κοινή συγκέντρωση  $c=0.5\%wt$ . Παρατηρούμε ότι η προσθήκη ίσης ποσότητας αστεροειδών πολυμερών διατηρεί την ύπαρξη του πηκτώματος σε όλα τα συστήματα, εκτός από την περίπτωση του αστεροειδούς πολυμερούς με το μικρότερο μοριακό βάρος, όπου έχουμε την μείωση των μέτρων αποθήκευσης και απώλειας και την μετάβαση από το πήκτωμα στο ρευστό. Πραγματοποιώντας αυτήν την σύγκριση, φαίνεται καθαρά η επίδραση του συνολικού μοριακού βάρους των προστιθέμενων αστεροειδών πολυμερών (αφού αναφερόμαστε σε αστέρια διαφορετικού αριθμού κλάδων). Για αυτά τα συστήματα δεν μπορούμε να αναφερθούμε στην επίδραση του μεγέθους της υδροδυναμικής ακτίνας, γιατί όλα τα προστιθέμενα αστέρια έχουν μικρότερη υδροδυναμική ακτίνα από το LS4.

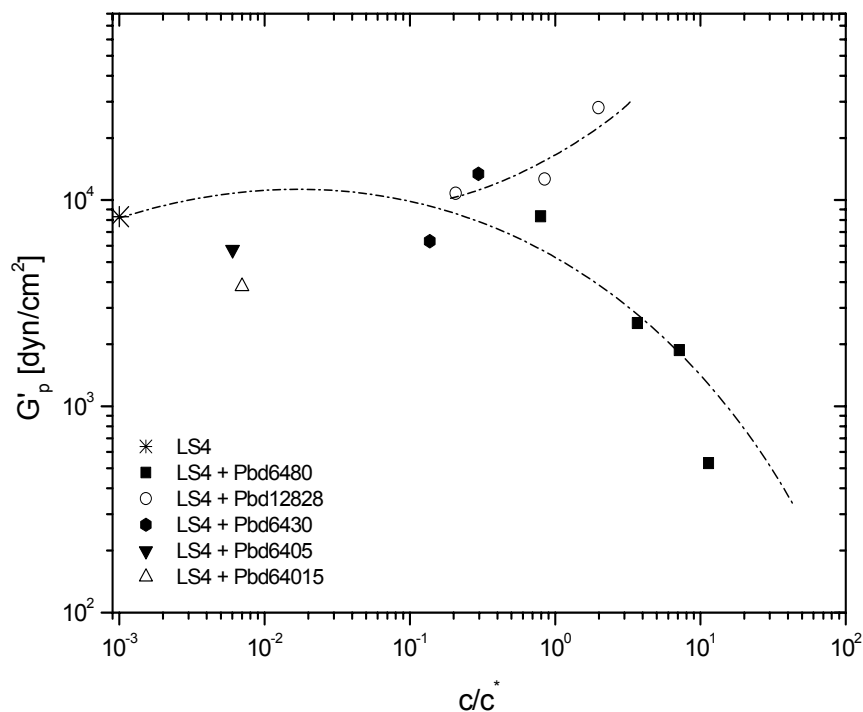
Μπορούμε να συνοψίσουμε τα αποτελέσματα μας όσον αφορά τα πηκτώματα στο Σχήμα 13, όπου έχουμε την γραφική παράσταση του μέτρου του πλατό των πηκτωμάτων,  $G'_p$ , ως προς τη κανονικοποιημένη συγκέντρωση του προστιθέμενου αστεροειδούς πολυμερούς,  $c/c^*$ . Μπορούμε να δούμε τα αποτελέσματα στα οποία αναφερθήκαμε αναλυτικά προωτέρω, την αύξηση ή την μείωση του  $G'_p$  με την προσθήκη των αστεροειδών πολυμερών σε σχέση με την αρχική τιμή του πηκτώματος του διαλύματος του LS4 σε τολουόλιο σε  $c=4.9\%wt$ . Στην περίπτωση του αστεροειδούς πολυμερούς Pbd6480 στο διάλυμα του LS4 το μέτρο του  $G'_p$  μειώνεται με την αύξηση της συγκεντρώσεως του αστεριού και αυτό υποδεικνύει ότι έχουμε την εξασθένιση του πηκτώματος και τελικά την μετάβαση του σε ρευστό σε αρκετά υψηλή συγκέντρωση ( $c_{Pbd6480}=15.2\%wt$ ). Αντιθέτως, στην περίπτωση της προσθήκης του Pbd12828 στο διάλυμα του LS4 έχουμε την αύξηση του μέτρου του  $G'_p$  με την αύξηση της συγκεντρώσεως του κανονικού αστεριού, αποτέλεσμα που δεν δικαιολογεί την μετέπειτα εμφάνιση του υγρού.

Ένα αντίστοιχο σχήμα για την περίπτωση των ρευστών που προκύπτουν από την ανάμιξη των δύο αστεροειδών πολυμερών είναι το παρακάτω (Σχήμα 14). Το Σχήμα 14 είναι η γραφική απεικόνιση του ιξώδους του διαλύματος,  $\eta_0$ , διαιρεμένο με το ιξώδες του διαλύτη,  $\eta_s$ , ως προς την συγκέντρωση των αστεροειδών πολυμερών μικρότερου αριθμού κλάδων διαιρεμένη με την αντίστοιχη συγκέντρωση εμπλοκής τους. Σε αυτά τα συστήματα θεωρούμε και πάλι ως διαλύτη το διάλυμα του προστιθέμενου αστεροειδούς πολυμερούς σε τολουόλιο, για το οποίο έχουμε μετρήσει ξεχωριστά το ιξώδες του σε πολύ χαμηλές συχνότητες μέσω των τυπικών μετρήσεων σάρωσης συχνότητας. Παρατηρούμε ότι στα δύο από τα τρία συστήματα τα οποία μελετήσαμε έχουμε σχεδόν επικάλυψη των καμπυλών τους, ενώ η καμπύλη του συστήματος του LS4 και Pbd6430 είναι απομακρυσμένη από τις άλλες δύο.



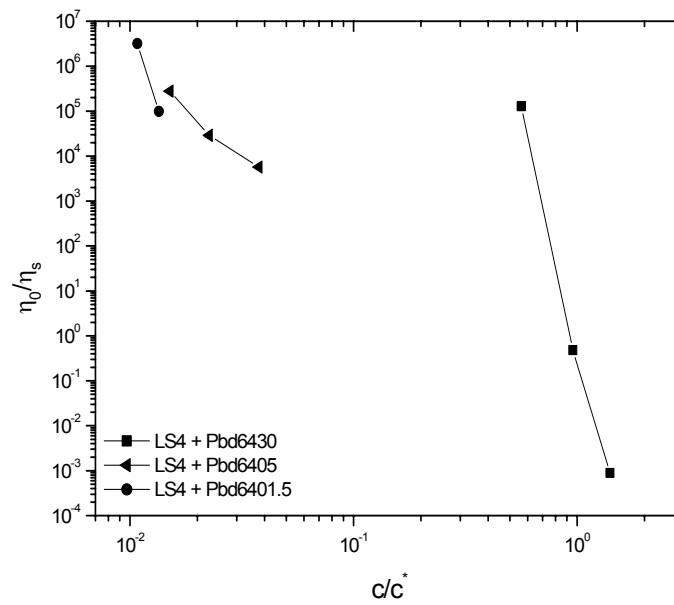


**Σχήμα 12:** Δυναμικές μετρήσεις σάρωσης συχνοτήτων σε διαλύματα LS4 και αστεροειδών πολυμερών, σταθερής συγκέντρωσης, σε τολουόλιο, σε θερμοκρασία  $T=20^{\circ}\text{C}$ . (Ανοιχτά σύμβολα  $G'$ , κλειστά σύμβολα  $G''$ )



**Σχήμα 13:** Το μέτρο του  $G'_p$  των πηκτωμάτων ως προς την κανονικοποιημένη συγκέντρωση του προσπιθέμενου αστεροειδούς πολυμερούς για διάφορα μείγματα αστεριού-αστεριού σε σταθερή συγκέντρωση του πολύκλωνου αστεροειδούς πολυμερούς και σε διάφορες συγκεντρώσεις των προσπιθέμενων αστεροειδών πολυμερών. Οι διακεκομμένες γραμμές είναι για καθοδήγηση του ματιού

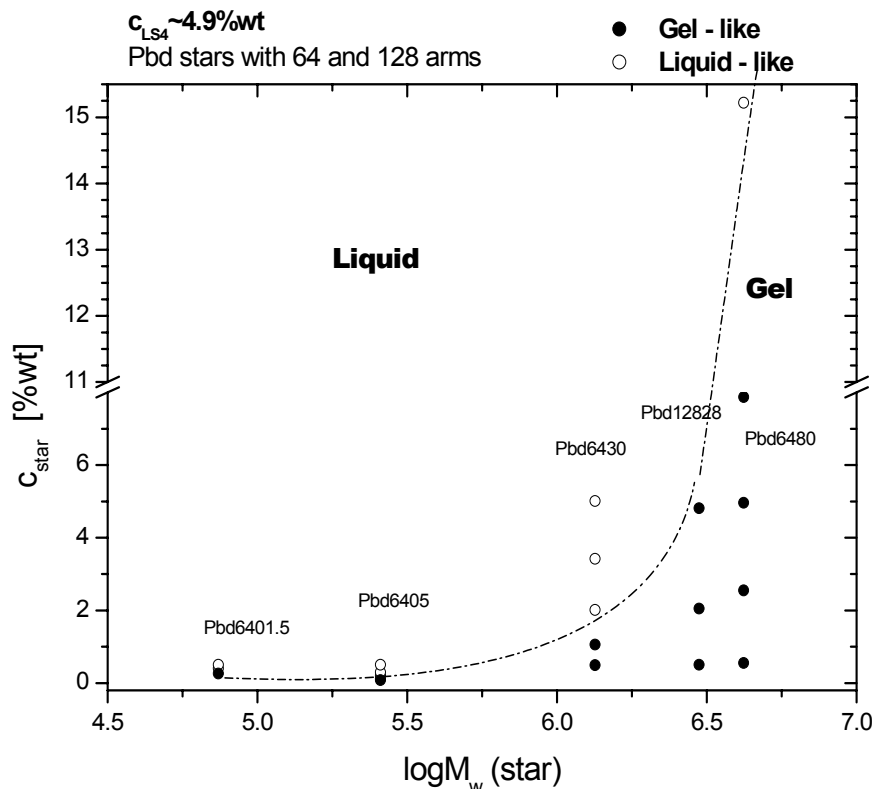
Σε αντίθεση με την περίπτωση του συστήματος του LS5, όπου η καμπύλη η οποία βρισκόταν απομακρυσμένη σε σχέση με τις άλλες δύο αντιπροσώπευε το μείγμα με την προσθήκη του αστεροειδούς με το μικρότερο μοριακό βάρος (Pbd3210), σε αυτή την περίπτωση απομακρυσμένη είναι η καμπύλη του μείγματος του LS4 και του αστεροειδούς πολυμερούς με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος (Pbd6430) από τα συστήματα από τα οποία μας έδωσαν την μετάβαση του πηκτώματος σε ρευστό.



**Σχήμα 14:** Το σχετικό ιξώδες του ρευστών συναρτήσει της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης των προστιθέμενων αστεροειδών πολυμερών

Ένας συνδυασμός των παραπάνω αποτελεσμάτων από τις δυναμικές ρεολογικές μετρήσεις που πραγματοποιήσαμε παρουσιάζεται στο παρακάτω κινητικό διάγραμμα φάσεως (Σχήμα 15). Το κινητικό διάγραμμα φάσεως μας υποδεικνύει τη φυσική κατάσταση των μειγμάτων σταθερής συγκέντρωσης του LS4 ( $c_{LS4}=4.9\%wt$ ) και για διάφορες συγκεντρώσεις των αστεροειδών πολυμερών μικρότερου αριθμού κλάδων. Την διακεκομμένη γραμμή την θεωρούμε ως ένα νοητό όριο πάνω από το οποίο είναι η περιοχή των ιξωδών ρευστών, ενώ κάτω από αυτό είναι η περιοχή των πηκτωμάτων. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα με βάση το συνολικό μοριακό βάρος του αστεριού που προσθέτουμε, μπορούμε να πούμε ότι τα αστεροειδή πολυμερή μικρότερου αριθμού κλάδων με τα μικρότερα μοριακά βάρη (Pbd6401.5 και Pbd6405) είναι και πάλι εκείνα που καταφέρνουν με την προσθήκη μικρότερης ποσότητας να προκαλέσουν την μετάβαση του αρχικού πηκτώματος του LS4 σε τολουόλιο σε ρευστό. Από την άλλη πλευρά η αύξηση του μοριακού βάρους προϋποθέτει την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας αστεροειδούς πολυμερούς για την πρόκληση της μετάβασης αυτής. Έτσι, στην περιοχή των κανονικών αστεροειδών πολυμερών με μοριακό βάρος μεγαλύτερο του  $2.98 \cdot 10^6 g/mol$  και σε συγκεντρώσεις έως και  $5\%wt$  έχουμε την διατήρηση του πηκτώματος. Ενώ και το αστεροειδές πολυμερές με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος, Pbd6480, σε συγκέντρωση  $c_{Pbd6480}=8\%wt$  δεν ήταν

ικανό να προκαλέσει την μετάβαση του πηκτώματος. Με την αύξηση, λοιπόν, είτε της συγκεντρώσεως, είτε του μοριακού βάρους των αστεροειδών πολυμερών μικρότερου αριθμού κλάδων που προσθέτουμε στο αρχικό διάλυμα, έχουμε την μετάβαση από πήκτωμα σε ρευστό.



**Σχήμα 15 :** Κινητικό διάγραμμα φάσεως των πολυμερικών μειγμάτων σε τολουόλιο, σε όρους της συγκέντρωσης των προστιθέμενων αστεροειδών πολυμερών ως προς το ολικό μοριακό βάρος τους. Τα ανοιχτά σύμβολα δηλώνουν τα ιζώδη ρευστά, ενώ τα κλειστά τα πηκτώματα. Η διακεκομμένη καμπύλη είναι για να οδηγή το μάτι

Παρατηρούμε και σε αυτή την περίπτωση των μειγμάτων αντίστοιχα αποτελέσματα με τις δύο προηγούμενες περιπτώσεις. Εφόσον, λοιπόν, τα αποτελέσματα μας επαληθεύονται και πιστοποιούνται από διαφορετικά συστήματα με κοινά χαρακτηριστικά, καταλαβαίνουμε ότι πράγματι η προσθήκη αστεροειδών πολυμερών μικρότερου αριθμού κλάδων σε διαλύματα μη κανονικών αστεροειδών πολυμερών, τα οποία σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από την συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης τους δημιουργούν πήκτωμα, έχει ως αποτέλεσμα την μετάβαση του πηκτώματος σε ρευστό, κάτω από ορισμένες προϋποθέσεις.

## 5.5 Σύνοψη

Ανακεφαλαιώνοντας, θα μπορούσαμε να πούμε ότι τα πυκνά διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών φαίνεται να επηρεάζονται σημαντικά από την παρουσία αστεροειδών πολυμερών μικρότερου αριθμού κλάδων. Οι παράμετροι που καθορίζουν την μετάβαση του αρχικού πηκτώματος σε ρευστό είναι: α) το συνολικό μοριακό βάρος και β) η συγκέντρωση του προστιθέμενου αστεροειδούς πολυμερούς.

Το συμπέρασμα που εξάγαμε είναι ότι επιτυγχάνεται εύκολα η δημιουργία του ρευστού με την προσθήκη μικρής ποσότητας αστεριού μικρού μοριακού βάρους. Με την αύξηση του μοριακού βάρους του προστιθέμενου αστεριού αυξανόταν και η ποσότητα που έπρεπε να προστεθεί στο διάλυμα για να έχουμε την εμφάνιση του ρευστού. Η άλλη σημαντική παράμετρος που καθόρισε την μετάβαση του πηκτώματος σε ρευστό και έπειτα την περαιτέρω εξασθένηση του ρευστού ήταν η συγκέντρωση του προστιθέμενου αστεροειδούς πολυμερούς. Με την αύξηση της συγκεντρώσεως, λοιπόν, παρατηρήσαμε την εμφάνιση της μετάβασης σε περιπτώσεις όπου δεν αρκούσε η προσθήκη μικρής ποσότητας αστεριού. Αν θεωρήσουμε ότι αναφερόμαστε σε αρχικά πηκτώματα ίδιας τιμής του μέτρου ελαστικότητας, μπορούμε να συνοψίσουμε τα αποτελέσματα μας, ως εξής. Αρχικά, στην περίπτωση όπου είχαμε την προσθήκη αστεροειδούς πολυμερούς μικρού μοριακού βάρους και με λόγο υδροδυναμικών ακτινών  $(R_h)_{star}/(R_h)_{LS} \leq 0.2$  δεν παρατηρήθηκε η μετάβαση σε ρευστό, με την αύξηση της τιμής του λόγου σε  $0.2 < (R_h)_{star}/(R_h)_{LS} \leq 0.3$  χρειαζόμασταν την προσθήκη μικρής ποσότητας αστεριού για την εμφάνιση της μετάβασης, δηλαδή  $c_{star} = 0.1\%wt$ . Με την περαιτέρω αύξηση του μοριακού βάρους και για μικρή τιμή του λόγου των ακτινών,  $0.3 < (R_h)_{star}/(R_h)_{LS} < 0.7$ , η απαιτούμενη ποσότητα που θα προκαλούσε την εμφάνιση του ρευστού ήταν μεγαλύτερη,  $c_{star} = 0.1-1.5\%wt$ . Στην περίπτωση, τέλος, όπου το προστιθέμενο πολυμερές είχε μεγάλο μοριακό βάρος και ο λόγος των υδροδυναμικών ακτινών ήταν μεγαλύτερος της μονάδας,  $(R_h)_{star}/(R_h)_{LS} \geq 1$ , η συγκέντρωση η οποία θα ήταν ικανή να πραγματοποιήσει την μετάβαση ήταν μεγαλύτερη από την συγκέντρωση εμπλοκής του,  $c_{star} > c_{star}^*$  (για παράδειγμα η περίπτωση της προσθήκης Pbd6480 στο πηκτώμα που δημιουργεί το LS4, όπου το συνολικό μοριακό βάρος του προστιθέμενου αστεριού είναι  $4.2 \cdot 10^6$  g/mol απαιτήθηκε η προσθήκη του αστεριού σε συγκέντρωση μεγαλύτερη της συγκέντρωσης εμπλοκής του για την δημιουργία του ρευστού).

Τέλος, από την σύγκριση των αποτελεσμάτων της μελέτης των διμερών μειγμάτων αστεροειδών πολυμερών και της μελέτης των μειγμάτων αστεροειδών πολυμερών και γραμμικών αλυσίδων φτάσαμε στο συμπέρασμα ότι η δημιουργία του ρευστού αποδείχτηκε δυσκολότερη υπόθεση για μια γραμμική αλυσίδα από ότι για ένα αστεροειδές πολυμερές. Αυτό σημαίνει ότι η πραγματοποίηση της μετάβασης του πηκτώματος σε ρευστό απαιτήσε μικρότερη ποσότητα προσθήκης αστεριών από ότι προσθήκης γραμμικών αλυσίδων, ανάλογου μοριακού βάρους. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: οι γραμμικές αλυσίδες είναι πιο χαλαρές, (έχουν περισσότερους βαθμούς ελευθερίας και μεγαλύτερη εντροπία) με αποτέλεσμα

να μπορούν να διεισδύσουν μερικώς μέσα στο πολύκλωνο αστεροειδές πολυμερές χωρίς να προκαλέσουν αλλαγή στην οργάνωση του πηκτώματος του, παρά μόνο μια μεταβολή στην βαθμίδα της οσμωτικής πίεσης. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης της γραμμικής αλυσίδας επιφέρει την μείωση των συσχετίσεων μεταξύ των μορίων του αστεριού και τελικά την εμφάνιση της μετάβασης. Πρέπει, όμως να τονίσουμε ότι, σημαντικός παράγοντας ελέγχου του φαινομένου είναι και εδώ ο λόγος των μεγεθών των προστιθέμενων πολυμερών ως προς το μέγεθος των μορίων του αρχικού πηκτώματος,  $(R_h)_{\text{προστιθ.}}/(R_h)_{\text{LS6}}$ . Έτσι, όταν ο λόγος των ακτινών γίνεται  $(R_h)_{\text{star}}/(R_h)_{\text{LS}} \geq 0.8$  (περίπτωση των αστεροειδών πολυμερών), τότε η ποσότητα που απαιτείται για την μετάβαση του πηκτώματος σε ρευστό είναι πολύ μεγαλύτερη από την ποσότητα που απαιτείται για την αντίστοιχη μετάβαση από την γραμμική αλυσίδα του αντίστοιχου μοριακού βάρους, όπου ο αντίστοιχος λόγος για τις γραμμικές αλυσίδες είναι  $(R_h)_{\text{linear}}/(R_h)_{\text{LS6}}=0.15$ .

**Βιβλιογραφία**

- [1] *M. Stiakakis, D. Vlassopoulos, C. N. Likos, J. Roovers, G. Meier, Phys. Rev. Lett, προς δημοσίευση.*
- [2] *J. Roovers, P. Toporowski, J. Martin, Macromolecules, 22 (1989) 1897*
- [3] *D. Vlassopoulos, G. Fytas, T. Pakula, J. Roovers, J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) R855.*
- [4] *C. von Ferber, A. Jusufi, M. Watzlawek, C. N. Likos, H. Löwen, Phys. Rev. E, 62 (2000) 6949*

## Κεφάλαιο 6

### Μελέτη των Ρεολογικών Ιδιοτήτων Διαλυμάτων Δενδριτικά Διακλαδωμένων Πολυστυρενίων

Μελετήσαμε τις ρεολογικές ιδιότητες διαλυμάτων δενδριτικά διακλαδωμένων πολυστυρενίων σε διάφορες θερμοκρασίες σε φθαλικό διοκτύλιο (DOP). Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε η προσθήκη γραμμικών αλυσίδων σε διαλύματα των δενδριτικά διακλαδωμένων πολυστυρενίων και μετρήθηκε το ιξώδες των μειγμάτων στον ίδιο διαλύτη.

#### **6.1 Μελέτη των δενδριμερών πολυμερών**

Σε αυτό το μέρος της εργασίας μας χρησιμοποιήσαμε μια καινούργια σειρά δενδριτικά διακλαδωμένων πολυστυρενίων και μελετήσαμε τις ρεολογικές ιδιότητες των διαλυμάτων τους σε φθαλικό διοκτύλιο (DOP, Dioctyl Phthalate).

Η σύνθεση των δενδριτικά διακλαδωμένων πολυμερών που χρησιμοποιήσαμε πραγματοποιήθηκε, όπως ήδη αναφέραμε, με την χρήση μιας καλά ελεγχόμενης μεθόδου ανιονικού πολυμερισμού, η οποία βασίζεται στην συγκλίνουσα τεχνική σύνθεσης δενδριμερών [1]. Το χαρακτηριστικό αυτών των συστημάτων είναι ότι ο αριθμός των γενεών,  $G$ , διατηρείται σταθερός και ίσος με 5, ενώ έχουμε μια αύξηση στο

μοριακό βάρος των κλάδων των μακρομορίων,  $M_B$ . Λόγω της μικρής πολυδιασποράς και της ομοιομορφίας (self similarity) των μορίων σε όλες τις κλίμακες μήκους, η οποία προέρχεται από τον τρόπο σύνθεσής τους, μπορούμε να θεωρήσουμε τα συστήματά μας ως δενδριμερή. Τα χαρακτηριστικά των δενδριμερών πολυστερενίων που μελετήσαμε αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 1: Μοριακά χαρακτηριστικά των Δενδριτικά Διακλαδωμένων Πολυστερενίων

Κωδικός Δείγματος	$M_w$ [Kg/mol]	$R_h$ [nm]	$c^*$ [g/ml]	G
PS 1:5	70.0	4.5	0.30	4.5
PS 1:10	95.0	5.8	0.23	4.8
PS 1:20	213.0	8.1	0.16	5.6
PS 1:50	320.0	9.8	0.13	5.3
PS 1:100	740.1	14.1	0.10	5.6
PS 1:137	862.8	15.2	0.09	5.2
PS 1:200	1313.0	20.8	0.06	5.1

όπου  $M_w$  είναι το συνολικό μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος,  $R_h$  η υδροδυναμική του ακτίνα σε φθαλικό διοκτύλιο στους 20°C,  $c^*$  η συγκέντρωση εμπλοκής και G ο αριθμός των γενεών του δενδριμερούς πολυμερούς.

Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης εμπλοκής έγινε με βάση την εξίσωση:

$$c^* = \frac{M_w}{\frac{4}{3}\pi R_h^3 N_A} \quad [6.1]$$

όπου  $N_A$  ο αριθμός του Avogadro.

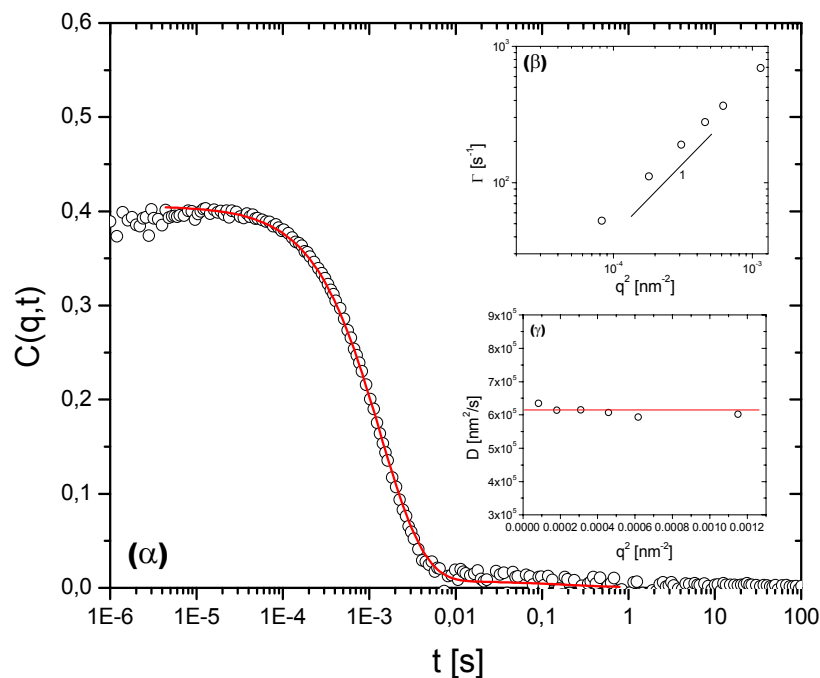
Η μέτρηση της υδροδυναμικής ακτίνας των δενδριμερών πολυμερών έγινε με χρήση της Δυναμικής Σκέδασης Φωτός. Όλες οι μετρήσεις Δυναμικής Σκέδασης Φωτός έγιναν χρησιμοποιώντας την τεχνική της Φασματοσκοπίας Συσχέτισης Φωτονίων, στην πειραματική διάταξη που έχει περιγραφεί στο Κεφάλαιο 4. Παρασκευάσαμε πολύ αραιά διαλύματα συγκέντρωσης  $c=0.1\%$ wt σε διαλύτη φθαλικό διοκτύλιο και λάβαμε υπόψη μας ότι στα πολύ αραιά διαλύματα οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες. Έτσι, υπολογίσαμε την υδροδυναμική ακτίνα μέσω του μετρούμενου συντελεστή μεταφορικής διάχυσης,  $D$ , θεωρώντας ότι ισχύει η σχέση των Stokes-Einstein για σφαίρες αιωρούμενες σε ένα συνεχές μέσο:

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_0} \quad [6.2]$$



όπου  $k_B$  η σταθερά του Boltzmann,  $T$  η θερμοκρασία και  $\eta$  το ιξώδες του διαλύτη. Οι μετρήσεις έγιναν σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, στους  $20^\circ\text{C}$  και στους  $45^\circ\text{C}$ .

Μια τυπική μέτρηση απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα όπου φαίνεται η χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας  $C(q,t)$  για το δενδριμερές πολυμερές PS1:5 σε συγκέντρωση  $c=0.08\%wt$  σε DOP για γωνία σκέδασης  $\theta=150^\circ$  (αντιστοιχεί σε κυματοδιάνυσμα σκέδασης  $q=0.034\text{nm}^{-1}$ ) σε θερμοκρασία  $T=20^\circ\text{C}$ .

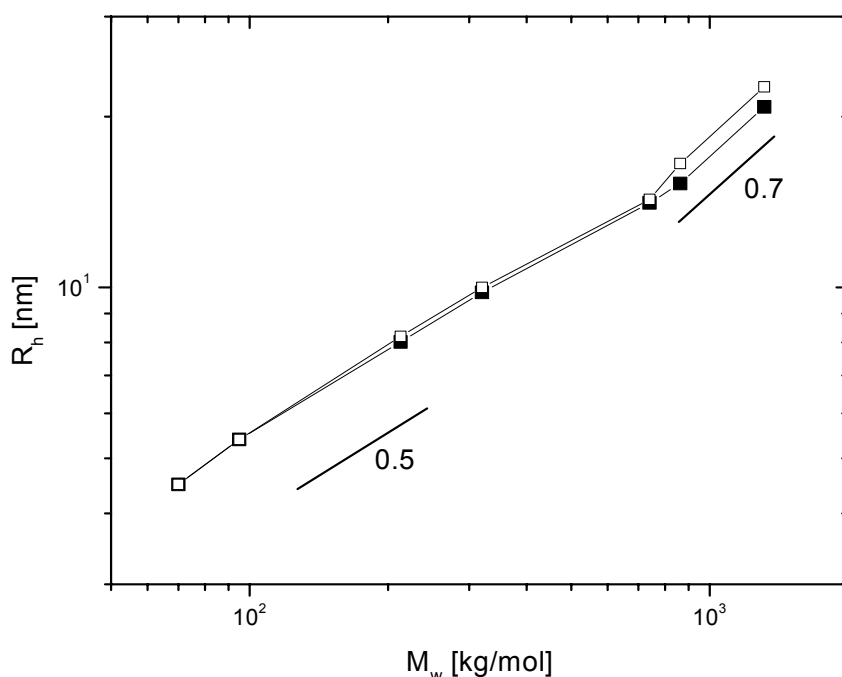


**Σχήμα 1 :** (α) Χρονική συνάρτηση αυτο-συσχέτισης του σκεδαζόμενου πεδίου σε  $q=0.034\text{nm}^{-1}$  (β) Ο ρυθμός χαλάρωσης σαν συνάρτηση του  $q^2$  με κλίση 1, ένδειξη ότι η διαδικασία είναι κίνηση διάχυσης (γ) Εξαγωγή του συντελεστή μεταφορικής διάχυσης  $D$  από την προέκταση του  $\Gamma/q^2$  σε  $q \rightarrow 0$  (κόκκινη γραμμή) για διάλυμα PS1:5 σε DOP συγκέντρωσης  $0.08\%wt$  σε θερμοκρασία  $T=20^\circ\text{C}$

Η  $C(q,t)$  μπορεί να περιγραφεί σαν μια απλή εκθετική χαλάρωση όπου η προσαρμογή με μια συνάρτηση της μορφής  $C(q,t)=ae^{-t/\tau}$  (κόκκινη γραμμή του διαγράμματος) μας δίνει την ένταση ( $\propto a$ ) και τον χρόνο χαλάρωσης της κίνησης, η οποία σχετίζεται με την μεταφορική κίνηση των δενδριμερών στο διάλυμα. Η γραφική παράσταση του ρυθμού χαλάρωσης,  $\Gamma=1/\tau$ , συναρτήσει του  $q^2$  (άνω ένθετο στο σχήμα 1) μας δίνει κλίση ίση με τη μονάδα, τυπικό αποτέλεσμα για αραιά διαλύματα και ένδειξη της διαχυτικής συμπεριφοράς της διαδικασίας. Στο κάτω ένθετο απεικονίζεται η γραφική παράσταση του συντελεστή μεταφορικής διάχυσης,  $D=\Gamma/q^2$ , συναρτήσει του  $q^2$  και από την προέκταση του  $D$  για  $q \rightarrow 0$  παίρνουμε την τιμή την οποία χρησιμοποιούμε στην εξίσωση Stokes-Einstein για τον υπολογισμό της υδροδυναμικής ακτίνας του δενδριμερούς πολυμερούς.

Ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία υπολογίσαμε την  $R_h$  για όλα τα δενδριμερή συστήματα. Μετρήσαμε τα συστήματα μας σε δύο διαφορετικές

θερμοκρασίες, γνωρίζοντας ότι ο διαλύτης μας, το DOP, είναι θ-διαλύτης για τις γραμμικές αλυσίδες στους 21°C, για να δούμε αν αλλάζει η ποιότητα του διαλύτη. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων μας απεικονίζονται στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 2). Μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι οι τιμές της υδροδυναμικής ακτίνας για τα δένδριμερή πολυμερή με τα μικρότερα μοριακά βάρη ( $M_w=70000\text{g/mol}$  και  $95000\text{g/mol}$ ), όπου  $R_h=4.5\text{nm}$  και  $5.4\text{nm}$  αντίστοιχα, δεν παρουσιάζουν κάποια αλλαγή του  $R_h$  με την θερμοκρασία. Με την αύξηση όμως του συνολικού μοριακού βάρους των πολυμερών παρατηρούμε μια αύξηση της μετρούμενης ακτίνας της τάξεως μέχρι και 9%. Στην περίπτωση για παράδειγμα του PS1:200 έχουμε μια αύξηση στην ακτίνα από 20.8nm σε 22.5nm, η οποία είναι η μεγαλύτερη αύξηση που παρατηρείται.



**Σχήμα 2 :** Γραφική παράσταση της υδροδυναμικής ακτίνας των δένδριμερών πολυμερών σε DOP συναρτήσει του μοριακού βάρους σε δύο θερμοκρασίες ( $T=20^\circ\text{C}$  (■) και  $T=45^\circ\text{C}$  (□))

Η κλίση της ευθείας, υπολογίστηκε με γραμμική προσαρμογή των σημείων, για τα δένδριμερή PS1:5 έως και PS1:50, ισούται με 0.5, δηλαδή η σχέση που συνδέει την υδροδυναμική ακτίνα με το μοριακό βάρος είναι  $R_h \sim M_w^{0.5}$ , ενώ για τα δένδριμερή με τα τρία μεγαλύτερα μοριακά βάρη (PS1:100 έως PS1:200) η κλίση της ευθείας ήταν 0.7, δηλαδή  $R_h \sim M_w^{0.7}$ , στους 20°C. Στους 45°C οι τιμές της κλίσεως δεν είχαν σημαντική διαφορά σε σχέση με την χαμηλότερη θερμοκρασία. Θεωρητικές μελέτες και υπολογιστικές προσομοιώσεις έχουν δώσει διάφορες τιμές για τον εκθέτη. Οι Lescanec και Muthukumar [2] χρησιμοποιώντας ένα μοντέλο κινητικής ανάπτυξης καθόρισαν ότι  $R_h \sim M_w^{0.5}$  για την περίπτωση πολυμερών δένδριτικής δομής με αριθμό γενεών μικρότερο ή ίσο του 5, ενώ  $R_h \sim M_w^{0.2}$  για αριθμό γενεών 6 έως 9. Έτσι μπορούμε πρακτικά να θεωρήσουμε ότι η σχέση την οποία εξάγαμε συμφωνεί με τα

αποτελέσματα της θεωρητικής μελέτης για τα δενδριμερή με συνολικό μοριακό βάρος μέχρι και  $M_w=320\text{Kg/mol}$ . Επίσης, άλλες μελέτες που έγιναν από τους Scherrenberg et al. [3] σε μια συγκεκριμένη σειρά δενδριμερών έδειξαν ότι η εξάρτηση της υδροδυναμικής ακτίνας από το συνολικό μοριακό βάρος του δενδριμερούς ήταν  $R_h \sim M_w^{0.37}$  αλλά και τα αποτελέσματα μελετών των Stechemesser και Eimer [4] για δενδριμερή σε μεθανόλη έδειξαν ότι  $R_h \sim M_w^{0.33}$ . Η μεγαλύτερη τιμή του εκθέτη υποδηλώνει μια λιγότερο πυκνή δομή, αφού διακλαδωμένα πολυμερή του ίδιου μοριακού βάρους καταλαμβάνουν μεγαλύτερο χώρο. Έτσι εξηγείται και το γεγονός ότι μόνο τα δενδριμερή με τα μεγαλύτερα μοριακά βάρη κλάδων είναι εκείνα που παρουσιάζουν μια μεγαλύτερη τιμή του εκθέτη λόγω της πιο αραιής δομής τους.

Γνωρίζουμε ότι ο διαλύτης που χρησιμοποιήσαμε, το φθαλικό διοκτύλιο, είναι θ διαλύτης στους  $21^\circ\text{C}$  για τις γραμμικές αλυσίδες πολυστυρενίου, θα περιμέναμε λοιπόν μια σημαντική αύξηση στις τιμές των ακτινών με την αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία τελικά δεν παρατηρήθηκε. Μελέτες σε δενδριτικά διακλαδωμένα πολυστυρένια σε καλό και θ διαλύτη [5] ανέφεραν μείωση της θ-θερμοκρασίας σε σχέση με τα γραμμικά ομόλογά τους λόγω της διακλάδωσης των πολυμερών. Επίσης, σε μια άλλη μελέτη [6] παρατηρήθηκε μείωση της θ-θερμοκρασίας τόσο σε αστεροειδή όσο και σε δενδριμερή πολυμερή σε σχέση με την θ-θερμοκρασία για τις γραμμικές αλυσίδες. Βέβαια μεγαλύτερη μείωση της θερμοκρασίας παρατηρήθηκε στην περίπτωση των δενδριμερών πολυμερών, λόγω των περισσότερων διακλαδώσεων. Η μείωση της θ-θερμοκρασίας στην περίπτωση των δενδριμερών και συνεπώς η εμφάνιση της ποιότητας του καλού διαλύτη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες θεωρούμε ότι οφείλεται στις ενδομοριακές χωρικές συσχετίσεις που αναπτύσσονται στα μόρια αυτά λόγω της υψηλά διακλαδωμένης δομής, οι οποίες ουσιαστικά δεν το αφήνουν να αναπτυχθεί. Δεν πρέπει να ξεχνάμε ότι παρόλο που αυτά τα συστήματα έχουν υψηλά συνολικά μοριακά βάρη, το μοριακό βάρος των κλάδων τους, δηλαδή το μοριακό βάρος μεταξύ δύο σημείων διακλάδωσης, είναι μικρό σε σχέση με το συνολικό μοριακό βάρος του πολυμερούς και επιπλέον ο κάθε κλάδος, εκτός της τελικής αλυσίδας, είναι περιορισμένος στα δύο άκρα του λόγω περαιτέρω διακλάδωσης. Έτσι, θεωρούμε ότι δεν παρατηρούμε κάποια σημαντική αύξηση στις τιμές των υδροδυναμικών ακτινών των συστημάτων μας επειδή πραγματοποιήσαμε τις μετρήσεις μας σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από την θ-θερμοκρασία για τα δενδριμερή. Σε αυτή την περιοχή των θερμοκρασιών ( $20^\circ\text{C}$ - $45^\circ\text{C}$ ) το DOP συμπεριφέρεται ως καλός διαλύτης, με αποτέλεσμα να μην αυξάνεται αισθητά το μέγεθος του μορίου με την αύξηση της θερμοκρασίας ενώ η επιπλέον ενέργεια που αποκτούν τα μόρια με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την κινητικότητα (fluctuations) του κλάδου χωρίς όμως να τον διογκώνει.

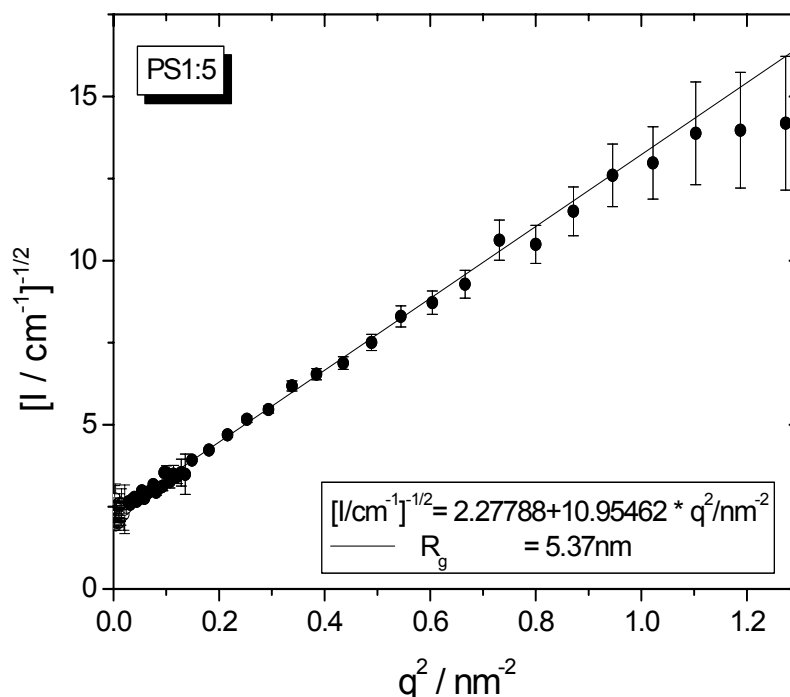
## 6.2 Σύγκριση των τιμών της υδροδυναμικής και γυροσκοπικής ακτίνας των δενδριτικά διακλαδωμένων πολυστυρενίων σε αθερμικό διαλύτη

Μια ακόμα ένδειξη της ποιότητας του διαλύτη έρχεται από την σύγκριση των τιμών των υδροδυναμικών ακτινών των συστημάτων σε DOP με τις τιμές των ακτινών σε έναν πιστοποιημένα καλό διαλύτη (σχεδόν αθερμικός) για το πολυστυρένιο, το τολουόλιο. Έγιναν μετρήσεις Δυναμικής Σκέδασης Φωτός σε πολύ αραιά διαλύματα των δενδριτικά διακλαδωμένων πολυστυρενίων σε τολουόλιο σε θερμοκρασία 20°C. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών παρουσίασαν τις τιμές των υδροδυναμικών ακτινών των δενδριμερών λίγο αυξημένες σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές σε DOP. Η σχέση που συνδέει την υδροδυναμική ακτίνα με το μοριακό βάρος είναι και σε αυτή την περίπτωση  $R_h \sim M_w^{0.5}$  για τα δείγματα με τα μικρότερα μοριακά βάρη (Σχήμα 3). Αυτό το αποτέλεσμα πιστοποιεί ότι το DOP είναι καλός διαλύτης για τα δενδριμερή στο εύρος των θερμοκρασιών που μελετήσαμε, αφού ισχύει  $R_h \sim M_w^{0.5}$ , παράλληλα όμως καταλαβαίνουμε ότι είναι κατώτερης ποιότητας διαλύτης σε σχέση με το τολουόλιο αφού οι τιμές των ακτινών παρουσιάζονται μειωμένες συγκρινόμενες με εκείνες του αθερμικού διαλύτη.

Η τεχνική σκέδασης νετρονίων υπό μικρή γωνία (SANS) χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της γυροσκοπικής ακτίνας,  $R_g$ , των δενδριτικά διακλαδωμένων πολυστυρενίων σε δευτεριωμένο τολουόλιο. Συγκεκριμένα, μετρήσεις SANS λόγω του εύρους μήκους που μπορούν να ανιχνεύσουν (0.01nm μέχρι μερικές εκατοντάδες nm) αποτελούν ιδανικά πειράματα για την μελέτη των στατικών ιδιοτήτων των διακλαδωμένων μορίων. Η σκεδαζόμενη ένταση  $I(q)$  είναι ουσιαστικά το γινόμενο  $S(q)P(q)$ . Η ποσότητα  $S(q)$  αναπαριστά τον ενδομοριακό παράγοντα δομής ο οποίος καθορίζεται από το δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων και ουσιαστικά συνδέει το πείραμα με τη θεωρία, ενώ η ποσότητα  $P(q)$  αναπαριστά τον παράγοντα μορφής του μορίου και καθορίζεται από τη δομή του. Στα πολύ αραιά διαλύματα όπου οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων μπορούν να αγνοηθούν η ποσότητα  $S(q)=1$  και ουσιαστικά η σκεδαζόμενη ένταση  $I(q) \sim P(q)$ . Στο όριο  $q \rightarrow 0$  (θερμοδυναμικό όριο) δεν ανιχνεύεται τίποτα άλλο εκτός από τον αριθμό των σκεδαστών στο δείγμα και επομένως μας παρέχεται πληροφορία για την μέση πυκνότητα ή ισοδύναμα για το μοριακό βάρος των μορίων. Σε μεγαλύτερα διανύσματα σκέδασης όπου  $q \sim R_g^{-1}$ , περιοχή Guinier, τα μόρια μπορούν να αναπαρασταθούν από διαχεόμενα, σφαιρικά αντικείμενα μεγέθους  $R_g$  και επομένως πληροφορία για την γυροσκοπική ακτίνα του μορίου μπορεί να εξαχθεί.

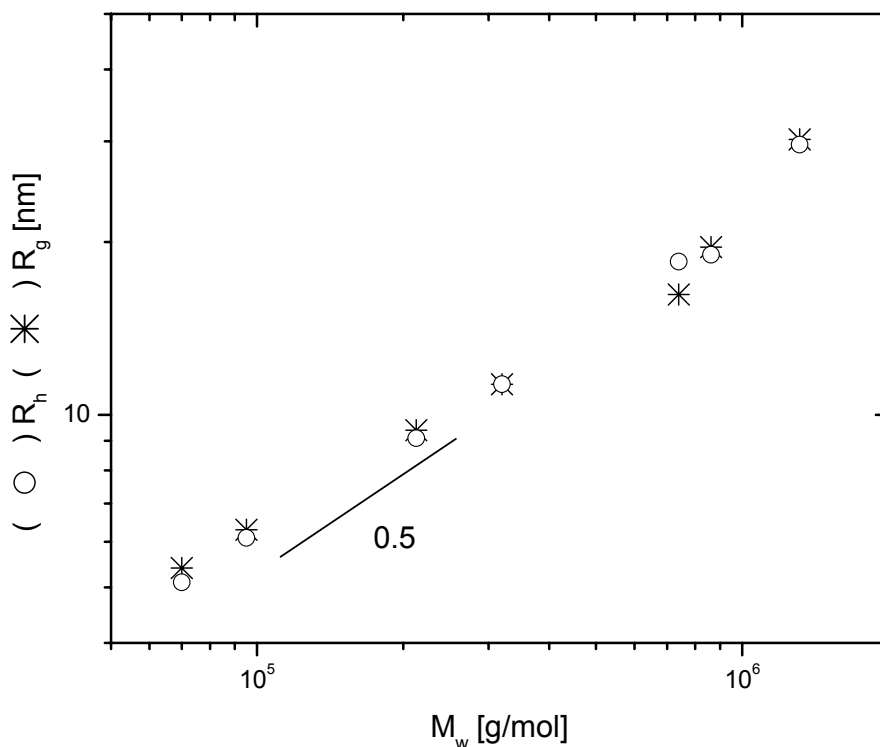
Στη σκέδαση νετρονίων, τα νετρόνια και πρωτόνια σκεδάζουν νετρόνια με διαφορετικό τρόπο, δίνοντάς μας τη δυνατότητα να χρησιμοποιήσουμε την τεχνική του χρωματισμού (labeling). Συγκεκριμένα επειδή τα νετρόνια έχουν θετικό μήκος σκέδασης (scattering length) σε σχέση με τα πρωτόνια που έχουν αρνητικό μήκος

σκέδασης, δηλαδή η κυματοσυνάρτηση των προσπιπτόντων νετρονίων της δέσμης αλλάζει φάση όταν σκεδάζεται από νετρόνια, πραγματοποιώντας επιλεκτική αντικατάσταση των ατόμων υδρογόνου με άτομα δευτερίου μας δίνεται η δυνατότητα σε διαλύματα μακρομορίων υδρογονανθράκων να ελέγχουμε την πυκνότητα του μήκους σκέδασης των σκεδαστών ή μέρους από αυτών σε σχέση με το διαλύτη, χωρίς να επηρεάζουμε τις χημικές ιδιότητες της υπό μελέτης ουσίας. Η συγκεκριμένη μέθοδος εφαρμόστηκε στα υπό εξέταση διαλύματά με χρήση δευτεριωμένου τολουολίου στο Ινστιτούτο Κολλοειδών και Διεπιφανειών Max Planck (Max Planck Institute of Colloids and Interfaces) δίνοντάς μας πληροφορίες για τις τιμές της γυροσκοπικής ακτίνας ( $R_g$ ) των μακρομορίων μας. Οι τιμές της γυροσκοπικής ακτίνας των δειγμάτων υπολογίστηκαν από τα αντίστοιχα διαγράμματα Berry [7]. Στο Σχήμα 3 απεικονίζεται το διάγραμμα Berry για το δείγμα PS1:5. Γνωρίζοντας ότι ο παράγοντας μορφής δίνεται από τον τύπο:  $P(q)=1-q^2R_g^2/3$ , ο οποίος ισχύει και στην περίπτωση των εύκαμπτων μορίων και χρησιμοποιείται για να καθορίσει την τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας, από την γραμμική προσαρμογή των σημείων να υπολογίσουμε την τιμή της ακτίνας, όπου στην συγκεκριμένη περίπτωση  $R_g=5.37\text{nm}$ .



**Σχήμα 3** : Γραφική παράσταση του αντίστροφου της ρίζας της σκεδαζόμενης σκέδασης,  $I$ , συναρτήσει του τετραγώνου του κυματοδιανύσματος,  $q^2$ , για διάλυμα δενδρικό διακλαδωμένου πολυστυρενίου PS1:5 σε δευτεριωμένο τολουόλιο συγκέντρωσης  $c=1\%wt$  σε θερμοκρασία  $20^\circ\text{C}$

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της υδροδυναμικής και της γυροσκοπικής ακτίνας,  $R_h$  και  $R_g$ , απεικονίζονται γραφικά στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 4).

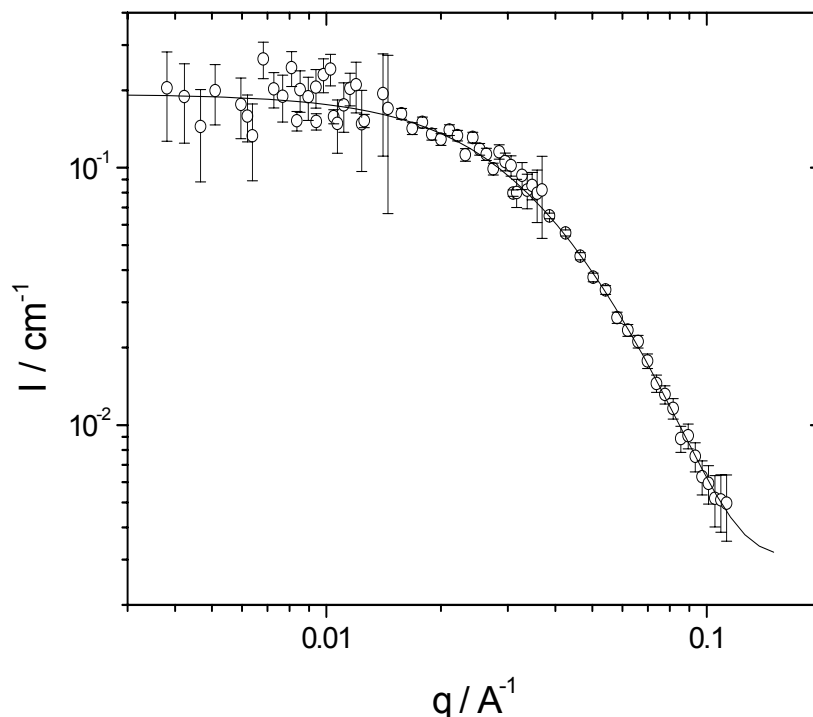


**Σχήμα 4 :** Γραφική παράσταση της υδροδυναμικής ακτίνας,  $R_h$  (O) και της γυροσκοπικής ακτίνας,  $R_g$  (\*) των δενδρική διακλαδωμένων πολυστυρενίων συναρτήσει του μοριακού βάρους σε τολουόλιο και δευτεριωμένο τολουόλιο αντίστοιχα

Ο λόγος των δύο ακτινών,  $R_g/R_h$ , όπως μπορούμε να δούμε στο σχήμα, είναι περίπου ίσος με την μονάδα ( $0.95 < R_g/R_h < 1.15$ ). Η τιμή του λόγου των ακτινών για την περίπτωση των σκληρών σφαιρών είναι 0.78 ενώ για τις πολυμερικές αλυσίδες 1.47, ανεξάρτητη από το μέγεθος και το μοριακό βάρος του πολυμερούς αντίστοιχα [8]. Στην περίπτωση που ο λόγος των ακτινών είναι σταθερός σημαίνει ότι οι δομές είναι ουσιαστικά όμοιες (self-similar) [9]. Έχουμε, λοιπόν, μια ένδειξη ότι στην δική μας περίπτωση τα μόρια έχουν μια συμπεριφορά μεταξύ των σκληρών σφαιρών και των γραμμικών αλυσίδων και ότι είναι συστήματα μεγάλης ομοιότητας. Επίσης έχει αναφερθεί από τους Muthukumar [2] και Nunez [10] ότι οι υψηλά διακλαδωμένες δομές, όπως τα δενδριμερή, εμφανίζουν περίπου ίδιες τιμές υδροδυναμικής και γυροσκοπικής ακτίνας. Έτσι, ο λόγος των δύο ακτινών ισούται με την μονάδα όπως προέκυψε και από τα δικά μας αποτελέσματα.

Στο Σχήμα 5 απεικονίζεται μια τυπική μέτρηση της σκεδαζόμενης έντασης,  $I(q)$ , συναρτήσει του κυματοδιανύσματος σκέδασης,  $q$ , σε αραιό διάλυμα PS1:5 σε δευτεριωμένο τολουόλιο. Από την προσαρμογή των δεδομένων με την συνάρτηση  $I = I_0 e^{-q^2 R_g^2 / 3}$  για την περιοχή Guinier, μπορούμε να εξαγάγουμε την τιμή του πλατό της σκεδαζόμενης έντασης, δηλαδή την τιμή για διάνυσμα σκέδασης ίσο με μηδέν,  $I(q=0)$  αλλά και την τιμή της γυροσκοπικής ακτίνας,  $R_g$ , όπου για τα δείγματα

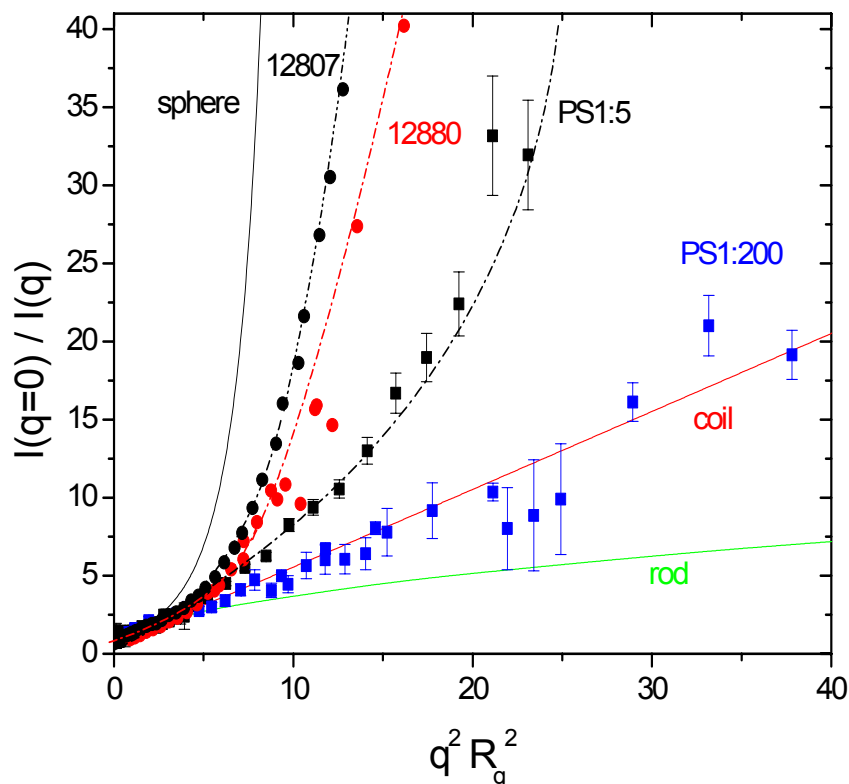
PS1:5 - PS1:100 τα αποτελέσματα συμπίπτουν με τα αποτελέσματα από τα διαγράμματα Berry.



**Σχήμα 5:** Πείραμα σκέδασης νετρονίων μικρής γωνίας σε πολύ αραιό διάλυμα PS1:5 σε δευτεριωμένο τολουόλιο. Γραφική παράσταση της σκεδαζόμενης έντασης  $I(q)$  συναρτήσει του κυματοδιανύσματος  $q$ . Η καμπύλη γραμμή είναι προσαρμογή στα δεδομένα.

Στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 6) απεικονίζεται γραφικά η τιμή της σκεδαζόμενης έντασης για  $q \rightarrow 0$  διαιρεμένη με την σκεδαζόμενη ένταση  $I(q)$  ως προς το τετράγωνο του  $qR_g$  για τα δείγματα PS1:5 και PS1:200. Στο διάγραμμα συμπεριλαμβάνονται και οι θεωρητικές καμπύλες που δείχνουν την εξάρτηση του  $I(q=0)/I(q)$  από το  $q^2R_g^2$  για την περίπτωση μιας σφαίρας, ενός κουβαριού (coil) και ενός ραβδόμορφου πολυμερούς [11] για να γίνει η σύγκριση με τα αποτελέσματα των μετρήσεων των δενδριτικά διακλαδωμένων πολυστυρενίων. Στο διάγραμμα μπορούμε να δούμε ότι το δείγμα με το μικρότερο συνολικό μοριακό βάρος (PS1:5) είναι εκείνο που έχει σχήμα πιο κοντά σε σφαίρα, ενώ το δενδριτικά διακλαδωμένο πολυμερές με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος (PS1:200) φαίνεται να έχει ένα πιο εκτεταμένο σχήμα. Στο Σχήμα 5 συμπεριλαμβάνονται ακόμα και δύο δείγματα αστεροειδών πολυμερών, PBd12807 σε δευτεριωμένο μεθυλοκυκλοεξάνιο [12] και PBd12880 σε δευτεριωμένο τετραδεκάνιο [13] και πάλι για σύγκριση των αποτελεσμάτων αυτών με τα αποτελέσματα που πήραμε από τις μετρήσεις σκέδασης νετρονίων σε μικρές γωνίες σε πολύ αραιά διαλύματα των δενδριτικά διακλαδωμένων πολυστυρενίων. Όπως μπορούμε να δούμε, τα αστεροειδή πολυμερή φαίνεται να έχουν ένα περισσότερο σφαιρικό

σχήμα από τα δενδριμερή. Πρέπει να αναφέρουμε, ότι αντίστοιχες μετρήσεις έγιναν και για τα υπόλοιπα πέντε δείγματα των δενδριτικά διακλαδωμένων πολυστυρενίων, οι οποίες έδειξαν ότι με την αύξηση του μοριακού βάρους των μορίων είχαμε μια απόκλιση του σχήματος τους σε μια πιο εκτεταμένη διαμόρφωση με άκρο το PS1:200.



**Σχήμα 6:** Γραφική παράσταση της σκεδαζόμενη έντασης  $I(q=0)/I(q)$  συναρτήσει του  $q^2 R_g^2$ . Η καμπύλες γραμμές αναπαριστούν την θεωρητική εξάρτηση του  $I(q=0)/I(q)$  από το γινόμενο  $q^2 R_g^2$  για την περίπτωση μιας σφαίρας, ενός κουβαριού (coil) και ενός ραβδόμορφου πολυμερούς.

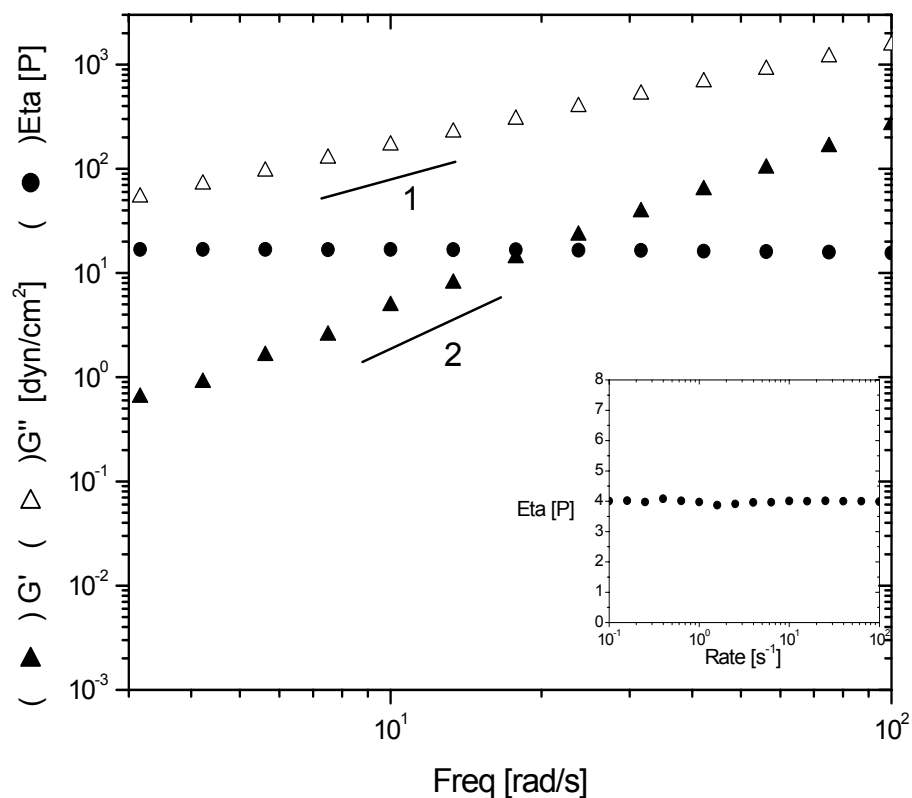
### 6.3 Μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων των δενδριμερών πολυμερών

Παρασκευάσαμε διαλύματα δενδριμερών πολυμερών, μοριακών βαρών από 70000g/mol έως 1313000g/mol σε DOP, σε συγκεντρώσεις από 40%wt έως και 0.2%wt και μετρήσαμε το ιξώδες μηδενικής διάτμησης των διαλυμάτων. Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ρεόμετρο τύπου ARES 100 FTRN1 με γεωμετρία παραλλήλων πλακών διαμέτρου 25mm σε θερμοκρασίες 20°C, 25°C, 35°C και 45°C. Το ιξώδες μηδενικής διάτμησης,  $\eta_0$ , μετρήθηκε μέσω επανειλημμένων πειραμάτων Δυναμικής Σάρωσης Συχνοτήτων (Dynamic Frequency Sweep) σε συνθήκες γραμμικής παραμόρφωσης (που εξασφαλίστηκαν με μετρήσεις Δυναμικής Σάρωσης Παραμορφώσεων, Dynamic Strain Sweep), ενώ η δυναμική ισορροπία του υλικού



διασφαλίστηκε με πειράματα Δυναμικής Σάρωσης Χρόνων (Dynamic Time Sweep). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων πιστοποιήθηκαν και με μετρήσεις Στατικής Σάρωσης Ρυθμών (Steady Rate Sweep).

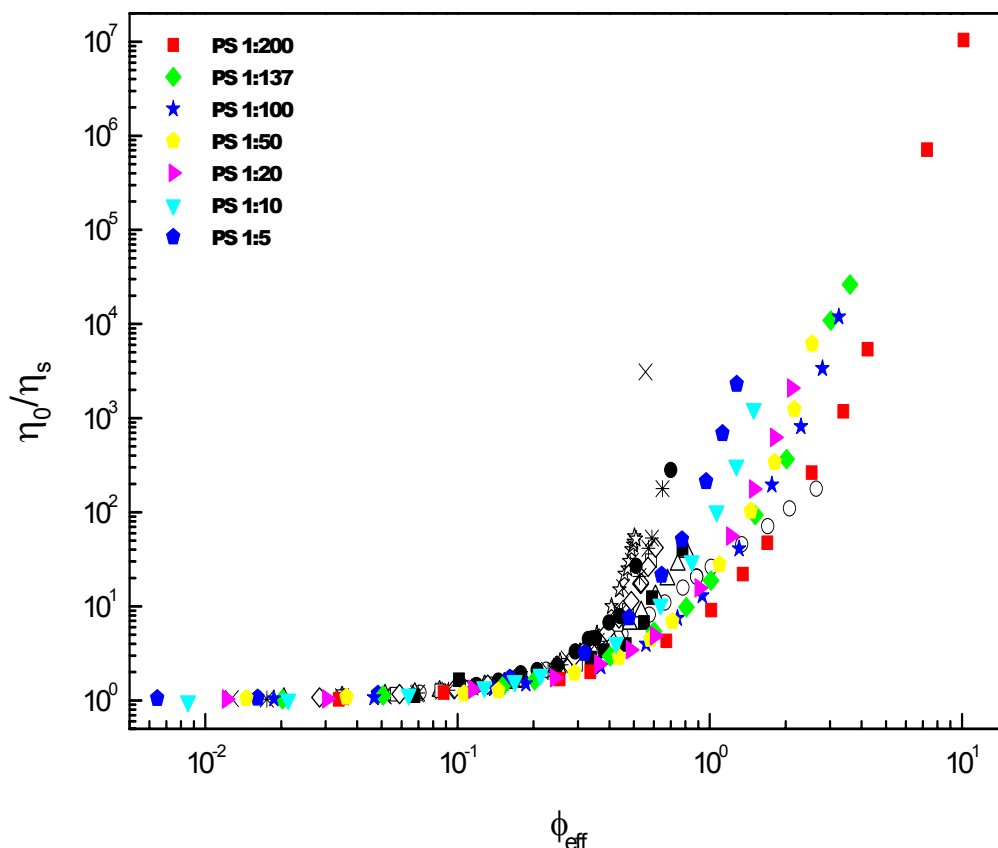
Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 7) παρουσιάζεται μια χαρακτηριστική ρεολογική μέτρηση για την εξαγωγή του ιξώδους μηδενικής διάτμησης,  $\eta_0$ .



**Σχήμα 7:** Δυναμική μέτρηση σάρωσης συχνότητων σε διάλυμα PS1:200 σε συγκέντρωση  $c=8\%wt$  σε διαλύτη DOP σε θερμοκρασία  $T=20^{\circ}C$ . ( $G'$ (▲),  $G''$ (△) και ιξώδες (●)) Στο ένθετο απεικονίζεται μια στατική μέτρηση σάρωσης ρυθμών διάτμησης του ίδιου διαλύματος στους  $45^{\circ}C$

Όπως μπορούμε να δούμε στο σχήμα, το σύστημα μας έχει την τυπική συμπεριφορά ενός ιξώδους ρευστού ( $G' \sim \omega^2$ ,  $G'' \sim \omega$  και  $G'' > G'$ ), ενώ το ιξώδες του διατηρείται σταθερό σε όλη την διάρκεια της μέτρησης. Την τιμή για το ιξώδες μηδενικής διάτμησης,  $\eta_0$ , την λαμβάνουμε σε πολύ χαμηλές συχνότητες. Αντίστοιχα, στο ένθετο του σχήματος, παρατηρούμε και πάλι την σταθερότητα του ιξώδους συναρτήσει του ρυθμού διάτμησης και λαμβάνουμε την τιμή του  $\eta_0$  σε πολύ χαμηλούς ρυθμούς διάτμησης.

Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των ρεολογικών μετρήσεών μας για όλα τα δείγματα των δένδριμερών και σε όλες τις συγκεντρώσεις, σε θερμοκρασία  $20^{\circ}C$  έχουν συμπεριληφθεί στην γραφική παράσταση του κεφαλαίου 3 (Σχήμα 1) και απεικονίζονται στο Σχήμα 8:



**Σχήμα 8:** Γραφική αναπαράσταση του σχετικού ιξώδους (ιξώδες διαλύματος κανονικοποιημένο με το ιξώδες του διαλύτη,  $\eta_0/\eta_s$ ) σαν συνάρτηση της δραστηκής κατά όγκο συγκέντρωσης,  $\phi_{\text{eff}}$  (ισοδύναμη με την κανονικοποιημένη συγκέντρωση κατά βάρος,  $c/c^*$ , των δενδριμερών χρησιμοποιώντας την υδροδυναμική τους ακτίνα) για όλα τα δενδριμερή της σειράς σε θερμοκρασία  $T=20^\circ\text{C}$ . Συμπεριλαμβάνονται ακόμη τα αστεροειδή πολυμερή: 32/80 ( $\circ$ ), 64/07 ( $\triangle$ ), 128/07 ( $\diamond$ ), 128/80 ( $\square$ ), ενώ το όριο των σκληρών σφαιρών αναπαριστάται από σωματίδια PMMA διαστάσεων 640nm διασπαρμένα σε δεκαλίνη ( $\star$ )

Μπορούμε να κάνουμε κάποιες παρατηρήσεις στο παραπάνω διάγραμμα. Με την αύξηση της κανονικοποιημένης συγκεντρώσεως,  $\phi_{\text{eff}}$ , των δενδριμερών πολυμερών έχουμε αύξηση του σχετικού ιξώδους,  $\eta_0/\eta_s$ , χωρίς όμως να επιδεικνύεται κάποια σημαντική εξάρτηση του σχετικού ιξώδους από την κανονικοποιημένη συγκέντρωση στις χαμηλές συγκεντρώσεις. Παρατηρούμε, ότι τα δενδριμερή πολυμερή στις χαμηλές συγκεντρώσεις συγκλίνουν σε μια κοινή ευθεία, πιστοποιώντας την ισχύ της εξίσωσης Einstein για αραιά πολυμερικά διαλύματα σφαιρικών σωματιδίων. Στις υψηλές συγκεντρώσεις όμως, η αύξηση του ιξώδους συναρτήσει της συγκεντρώσεως είναι πολύ μεγάλη, για τα δείγματα που επιδεικνύουν χαρακτήρα πιο κοντά στις σκληρές σφαίρες. Από την άλλη πλευρά, για τα δείγματα με χαρακτήρα μεταξύ κολλοειδών και πολυμερών αυτή η αύξηση του σχετικού ιξώδους συναρτήσει της κανονικοποιημένης συγκεντρώσεως δεν είναι τόσο μεγάλη.

Παρατηρούμε, επίσης, ότι η κενή περιοχή που υπήρχε ανάμεσα στις κολλοειδείς σφαίρες και τα πολυμερή φαίνεται να καλύπτεται από τα δενδριμερή πολυμερή. Η δενδριτική διακλαδωμένη δομή τους επιδεικνύει μια συμπεριφορά ανάμεσα σε αυτά τα

άκρα. Μπορούμε να διακρίνουμε τρεις περιοχές εμφάνισης των δένδριμερών. Το δένδριμερές με το μεγαλύτερο συνολικό μοριακό βάρος, PS1:200, δείχνει μια περισσότερο πολυμερική συμπεριφορά, φτάνοντας στο όριο των γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων και των αστεροειδών πολυμερών με αριθμό κλάδων ίσο με 32. Τα δένδριμερή με τα ενδιάμεσα συνολικά μοριακά βάρη, PS1:137 έως PS1:20, συμπίπτουν σε μια ενδιάμεση περιοχή, ενώ τα δύο δένδριμερή με τα μικρότερα συνολικά μοριακά βάρη, PS1:10 και PS1:5, επιδεικνύουν περισσότερο το χαρακτήρα σκληρών σφαιρών σε σχέση με τα υπόλοιπα δένδριμερή της σειράς. Φαίνεται ξεκάθαρα στο διάγραμμα ότι τα τελευταία δένδριμερή δεν πλησιάζουν τα δείγματα του PMMA, τα οποία παρουσιάζουν χαρακτήρα σκληρών σφαιρών, συγκρινόμενα όμως με τα υπόλοιπα είναι αυτά που βρίσκονται πιο κοντά σε αυτό το όριο.

Είναι λογικό να περιμένουμε ποιοτικά αυτήν την εξάρτηση του σχετικού ιξώδους από την κανονικοποιημένη συγκέντρωση για τα δείγματα που μελετήσαμε. Και αυτό γιατί γνωρίζουμε ότι έχουν όλα περίπου τον ίδιο αριθμό γενεών,  $G$ , διαφέρουν όμως ως προς το μοριακό βάρος των κλάδων τους,  $M_B$ , το οποίο παίζει καθοριστικό ρόλο στο πόσο χαλαρά είναι αυτά τα συστήματα. Τα συστήματα με τα μικρότερα μοριακά βάρη κλάδων (PS1:5 έως PS1:20) έχουν μια πιο συμπαγή δομή και έτσι εμφανίζουν ένα χαρακτήρα πιο κοντά στις σκληρές σφαίρες. Από την άλλη πλευρά, τα δένδριμικά συστήματα που μελετήσαμε με τα μεγαλύτερα μοριακά βάρη κλάδων έχουν περισσότερους βαθμούς ελευθερίας και μεγαλύτερη εντροπία, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται πιο χαλαρά και με ένα πολυμερικό χαρακτήρα.

Στην γραφική παράσταση του σχετικού ιξώδους,  $\eta_r$ , συναρτήσεως της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης,  $\phi_{eff}$ , (Σχήμα 8) έχει παρατηρηθεί ότι η τιμή του  $\phi_{eff}$  για την οποία το  $\eta_r$  παρουσιάζει μια απότομη αύξηση ισούται στην περίπτωση των σκληρών σφαιρών με 0.63 και αντιπροσωπεύει κλάσμα όγκου στενής στοιβάδας (close packing volume fraction). Αυτό σημαίνει ότι το χαλαρό στρώμα ισορροπίας (equilibrium layer) του πολυμερούς συμπιέζεται μέχρι κάποιο βαθμό και έπειτα έχουμε την απότομη αύξηση του σχετικού ιξώδους. Στην περίπτωση των δένδριμερών πολυμερών, βλέπουμε ότι η αντίστοιχη τιμή της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης, κατά την οποία παρουσιάζει απότομη αύξηση το σχετικό ιξώδες, είναι σημαντικά μεγαλύτερη και μπορούμε να την υπολογίσουμε κάνοντας προσαρμογή στις πειραματικές καμπύλες του σχήματος 8 με την παρακάτω εξίσωση των Krieger-Dougherty, η οποία περιγράφει εμπειρικά το ιξώδες κολλοειδών συστημάτων:

$$\frac{\eta_0}{\eta_s} = \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_p} \right)^{-2.5 \cdot \phi_p} \quad [6.3]$$

όπου  $\varphi=c/c^*$  και  $\varphi_p$  η παράμετρος προσαρμογής [14]. Αυτή η εξίσωση χρησιμοποιείται για να καθορίσει το δραστικό κλάσμα όγκου στο οποίο το ιξώδες αυξάνει απότομα,  $\varphi_p$ , θεωρώντας τα σωματίδια ως σκληρές σφαίρες. Έτσι, για όλα τα σωματίδια τα οποία είναι πιο χαλαρά από τις σκληρές σφαίρες η παράμετρος προσαρμογής παίρνει τιμές μεγαλύτερες από 0.63, δηλαδή  $\varphi_p > 0.63$ . Με αυτή λοιπόν την εξίσωση κάναμε προσαρμογή μόνο στις καμπύλες που παρουσίασαν χαρακτήρα πιο κοντά στις σκληρές σφαίρες. Τα αποτελέσματα των προσαρμογών μας έδωσαν τιμές  $1.28 < \varphi_p (=c_p/c^*) < 3.87$ , οι οποίες έδειξαν ότι ακόμα και τα δενδριμερή που εμφάνισαν πιο απότομες πειραματικές καμπύλες (Σχήμα 8) παρουσίασαν στην πραγματικότητα συμπεριφορά χαλαρών σφαιρών. Στις υπόλοιπες καμπύλες η αύξηση του σχετικού ιξώδους συναρτήσεως της κανονικοποιημένης συγκεντρώσεως,  $\varphi_{eff}$ , είναι πολύ πιο ομαλή, με αποτέλεσμα η προσαρμογή να μην δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα.

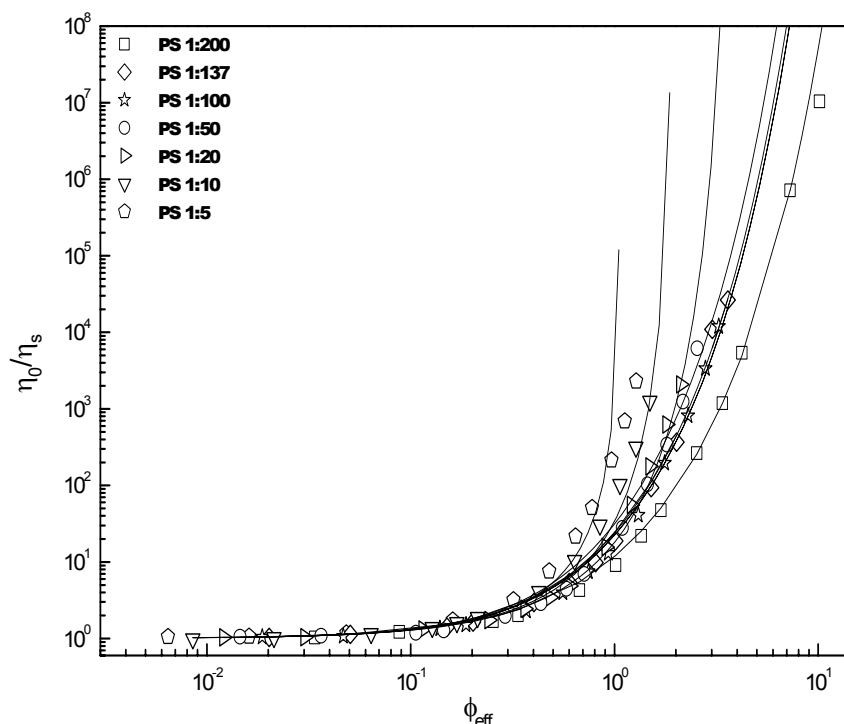
Αποφασίσαμε, λοιπόν, στα δείγματα που επέδειξαν πολυμερικό χαρακτήρα, δηλαδή τα PS1:50 έως και PS1:200 (Σχήμα 8) να εφαρμόσουμε την εξίσωση του Martin, μια εξίσωση η οποία μας δίνει μια πιο ομαλή αύξηση του σχετικού ιξώδους συναρτήσεως της συγκεντρώσεως:

$$\frac{\eta_0}{\eta_s} = 1 + 2.5 \cdot \varphi \cdot e^{2.5 \cdot \kappa \cdot \varphi} \quad [6.4]$$

όπου  $\kappa$  η παράμετρος προσαρμογής η οποία παίρνει τιμές από 0 έως 1, ενώ για  $\kappa=1$  είναι το όριο των σκληρών σφαιρών. Η παράμετρος  $\kappa$  είναι μια σταθερά που εκφράζει ένα μέτρο των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-πολυμερούς και παίρνει συγκεκριμένες τιμές ανάλογα με την ποιότητα του διαλύτη. Αναφέρεται στην βιβλιογραφία ότι στην περίπτωση των γραμμικών αλυσίδων ισοπρενίου σε  $\theta$ -διαλύτη η παράμετρος  $\kappa$  ισούται με 0.7, ενώ σε καλό διαλύτη  $\kappa=0.2$ , η μείωση δηλαδή της τιμής της παραμέτρου εκφράζει την αύξηση της ποιότητας του διαλύτη [15].

Οι καμπύλες των προσαρμογών απεικονίζονται στο παρακάτω διάγραμμα (Σχήμα 9) με τις συνεχείς γραμμές και οι τιμές των παραμέτρων αναγράφονται στον Πίνακα 2.

Όπως μπορούμε να δούμε στον πίνακα αυτό οι τιμές της παραμέτρου  $\kappa$  της εξίσωσης Martin κυμαίνονται από 0.6 έως 0.9, παρουσιάζονται δηλαδή λίγο αυξημένες σε σχέση με την τιμή της παραμέτρου για τις γραμμικές αλυσίδες σε καλό διαλύτη. Τα δενδριτικά διακλαδωμένα πολυμερή τα οποία επιδεικνύουν πολυμερικό χαρακτήρα είναι τα PS1:100 και PS1:137, ενώ όπως ήταν αναμενόμενο και από την μορφή της καμπύλης του, το PS1:5 είναι αυτό με χαρακτήρα πιο κοντά στις σκληρές σφαίρες, χωρίς όμως αυτές οι διαφορές να είναι πολύ μεγάλες όπως φαίνεται και στο σχήμα.



**Σχήμα 9:** Γραφική αναπαράσταση του σχετικού ιξώδους (ιξώδες διαλύματος κανονικοποιημένο με το ιξώδες του διαλύτη,  $\eta_0/\eta_s$ ) σαν συνάρτηση της δραστηκής κατά όγκο συγκέντρωσης,  $\phi_{\text{eff}}$  (ισοδύναμη με την κανονικοποιημένη συγκέντρωση κατά βάρος,  $c/c^*$ , των δενδριμερών χρησιμοποιώντας την υδροδυναμική τους ακτίνα) για όλα τα δενδριμερή της σειράς σε θερμοκρασία  $T=20^\circ\text{C}$ . Οι συνεχείς γραμμές είναι οι προσαρμογές με τις εξισώσεις των Krieger-Dougherty και του Martin για τα PS1:5 έως PS1:20 και τα PS1:50 έως PS1:200 αντίστοιχα

**Πίνακας 2:** Τιμές παραμέτρων προσαρμογής στους  $20^\circ\text{C}$

Κωδικός Δείγματος	Παράμετρος Προσαρμογής (Krieger-Dougherty)	Κωδικός Δείγματος	Παράμετρος Προσαρμογής (Martin)
PS1:5	1.28	PS1:50	0.89
PS1:10	2.76	PS1:100	0.68
PS1:20	3.87	PS1:137	0.73
—	—	PS1:200	0.62

Μπορούμε γενικά να παρατηρήσουμε στο Σχήμα 7 ότι η εξίσωση Martin μας δίνει ικανοποιητικές προσαρμογές των καμπυλών, ενώ τα αποτελέσματα που παίρνουμε για τα δενδριμερή με χαρακτήρα πιο κοντά στις σκληρές σφαίρες δεν είναι ικανοποιητικά. Ειδικά για την περίπτωση του PS1:5 βλέπουμε ότι η προσαρμογή με την εξίσωση Krieger-Dougherty δίνει μια πιο απότομη κλίση στην καμπύλη από την κλίση που έχουν τα πειραματικά αποτελέσματά μας. Ουσιαστικά τα αποτελέσματα για το PS1:5 επιδεικνύουν όπως αναφέραμε και παραπάνω ένα χαρακτήρα χαλαρών σφαιρών, κάτι που μπορούμε να το συμπεράνουμε και από την σύγκριση των αποτελεσμάτων που

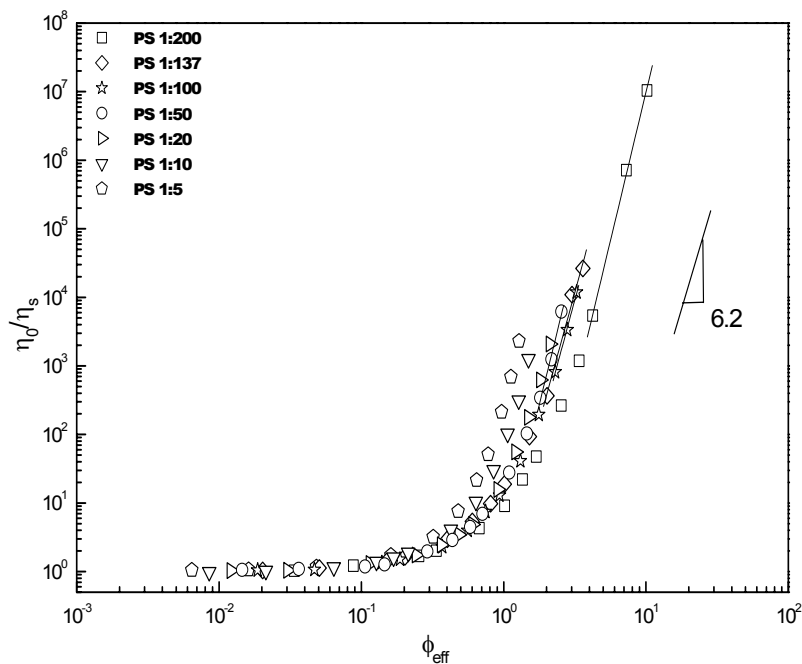
παίρνουμε από το PS1:5 με τα αποτελέσματα των μετρήσεων σωματιδίων PMMA διαστάσεων 640nm διασπαρμένα σε δεκαλίνη (στο Σχήμα 8 συμβολίζονται με ☆), τα οποία επιδεικνύουν καθαρά χαρακτήρα σκληρών σφαιρών.

Η εξάρτηση του σχετικού ιξώδους από την κανονικοποιημένη συγκέντρωση για τα πολυμερή είναι της μορφής:

$$\eta_r \sim \left( \frac{c}{c^*} \right)^{3/(3\nu-1)} \quad [6.5]$$

όπου στην περίπτωση γραμμικών πολυμερών σε καλό διαλύτη ο εκθέτης ισούται με 4.5 ενώ σε θ-διαλύτη με 6.8 [16]. Στο Σχήμα 10 απεικονίζονται τα αποτελέσματα των γραμμικών προσαρμογών (linear fits) που εφαρμόσαμε στα αποτελέσματα των δενδριμερών πολυμερών.

Οι τιμές των εκθετικών που παίρνουμε από τις γραμμικές προσαρμογές κυμαίνονται από 7.6 έως 8.7 στη θερμοκρασία των 20°C. Στην θερμοκρασία των 45°C οι αντίστοιχες κλίσεις είναι μικρότερες και κυμαίνονται από 6.2 έως 7.4 (για τα PS1:200 έως PS1:50 αντίστοιχα). Παρατηρούμε με την αύξηση της θερμοκρασίας την μείωση των τιμών, το οποίο σημαίνει την βελτίωση της ποιότητας του διαλύτη [2]. Αυτό το αποτέλεσμα είναι ένα ακόμη στοιχείο που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ίσως ο διαλύτης μας να πλησιάζει σε κάποια θερμοκρασία την ποιότητα του αθερμικού διαλύτη για τα διακλαδωμένα πολυστυρένια που μελετάμε.



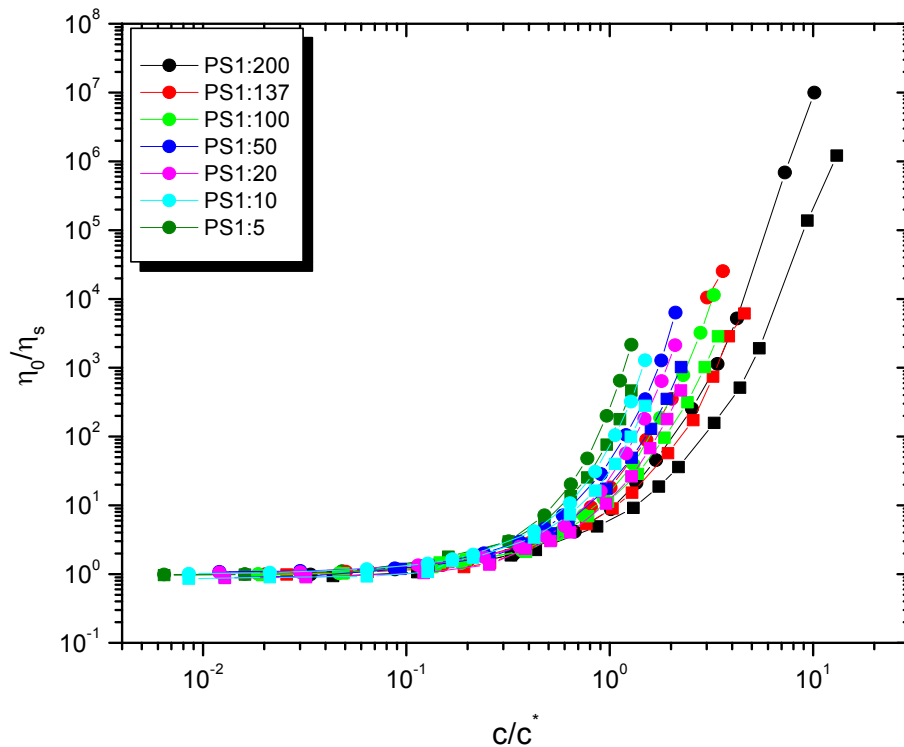
**Σχήμα 10:** Γραφική αναπαράσταση του σχετικού ιξώδους (ιξώδες διαλύματος κανονικοποιημένο με το ιξώδες του διαλύτη,  $\eta_0/\eta_s$ ) σαν συνάρτηση της δραστηκής κατά όγκο συγκέντρωσης,  $\phi_{\text{eff}}$  (ισοδύναμη με την κανονικοποιημένη συγκέντρωση κατά βάρος,  $c/c^*$ , των δενδριμερών χρησιμοποιώντας την υδροδυναμική τους ακτίνα) για όλα τα δενδριμερή της σειράς σε θερμοκρασία  $T=20^\circ\text{C}$ . Οι συνεχείς γραμμές είναι οι γραμμικές προσαρμογές των καμπυλών.

#### 6.4 Η επίδραση της θερμοκρασίας στο ιξώδες των δενδριμερών πολυμερών

Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, οι ρεολογικές μετρήσεις των διαλυμάτων των δενδριμερών πολυστυρενίων σε διαλύτη DOP πραγματοποιήθηκαν εκτός από τη θερμοκρασία των 20°C και σε άλλες τρεις θερμοκρασίες. Μπορούμε να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα των δύο ακραίων θερμοκρασιών (T=20°C και T=45°C) στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 11).

Από το σχήμα μπορούμε να δούμε ότι και στην μεγαλύτερη θερμοκρασία τα αποτελέσματα είναι ανάλογα με εκείνα των 20°C. Αυτό όμως που παρατηρούμε είναι ότι έχουμε χαμηλότερες τιμές του σχετικού ιξώδους στην θερμοκρασία των 45°C σε σύγκριση με τις τιμές που παίρνουμε στην θερμοκρασία των 20°C, για τιμές της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης μεγαλύτερες του 0.7, δηλαδή για  $c/c^* > 0.7$ . Αντιθέτως, στην περιοχή των χαμηλότερων συγκεντρώσεων οι τιμές των ιξωδών που μετράμε για τις δύο θερμοκρασίες μετά την κανονικοποίηση συμπίπτουν σχεδόν για όλα τα δείγματα, δηλαδή για  $0.01 < c/c^* < 0.7$ . Για τα δενδριμερή πολυστυρένια με τα μεγαλύτερα μοριακά βάρη (PS1:137 και PS1:200) η περιοχή σύμπτωσης των τιμών είναι μεγαλύτερη, δηλαδή για  $0.01 < c/c^* < 1$ . Αυτή η συμπεριφορά ήταν αναμενόμενη γιατί τα πολυστυρένια με τα μεγαλύτερα μοριακά βάρη κλάδων,  $M_B$ , εμφανίζουν μια μεγαλύτερη περιοχή συγκεντρώσεων, μέσα στην οποία μπορεί το πολυμερές να συμπιεστεί, το οποίο έχει άμεση συνάρτηση με το πόσο μαλακό είναι το υλικό και φυσικά με την τιμή της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης για την οποία το σχετικό ιξώδες αποκλίνει. Για τον αντίστοιχο λόγο τα πολυστυρένια με τα μικρότερα μοριακά βάρη ακόμα και με την αύξηση της θερμοκρασίας δεν είχαν μεγάλη δυνατότητα συμπίεσης στις υψηλές συγκεντρώσεις. Ουσιαστικά, με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξήθηκε η χαλαρότητα των κλάδων των πολυμερών, κάτι που είναι λογικό εφόσον αυξάνονται οι βαθμοί ελευθερίας και η εντροπία του πολυμερούς, με αποτέλεσμα την αύξηση της ικανότητας ελιγμού των κλάδων όχι όμως και του μεγέθους τους (εκτός των τελικών κλάδων τους) για αυτό το λόγο υπάρχει διαφορετική ικανότητα συμπίεσης των δενδριμερών, ανάλογα το  $M_B$ , η οποία έχει ως συνέπεια την διαφορετική περιοχή σύμπτωσης των συστημάτων.

Εφαρμόσαμε και πάλι τις εξισώσεις των Krieger-Dougherty και Martin και οι τιμές των παραμέτρων προσαρμογής που πήραμε καταγράφονται στον Πίνακα 3. Αυτή τη φορά εφαρμόσαμε την εξίσωση των Krieger-Dougherty μόνο για τα δείγματα με τα δύο μικρότερα συνολικά μοριακά βάρη, PS1:5 και PS1:10, γιατί η τιμή που πήραμε για το PS1:20 ήταν πολύ μεγάλη. Έτσι, εφαρμόσαμε την εξίσωση Martin σε όλα τα υπόλοιπα δείγματα με ικανοποιητικά αποτελέσματα.



**Σχήμα 11:** Γραφική αναπαράσταση του σχετικού ιξώδους σαν συνάρτηση της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης κατά βάρος,  $c/c^*$ , των δενδριμερών χρησιμοποιώντας την υδροδυναμική τους ακτίνα για όλα τα δενδριμερή της σειράς σε θερμοκρασίες  $T=20^{\circ}\text{C}$  (●) και  $T=45^{\circ}\text{C}$  (■).

Πίνακας 3: Τιμές παραμέτρων προσαρμογής στους  $45^{\circ}\text{C}$ .

Κωδικός Δείγματος	Παράμετρος Προσαρμογής (Krieger-Dougherty)	Κωδικός Δείγματος	Παράμετρος Προσαρμογής (Martin)
PS1:5	1.30	PS1:20	0.84
PS1:10	4.60	PS1:50	0.65
_____	_____	PS1:100	0.57
_____	_____	PS1:137	0.60
_____	_____	PS1:200	0.52

Όπως ήταν φυσικό οι τιμές που πήραμε από την εξίσωση του Martin ήταν μικρότερες σε σχέση με τις τιμές για την θερμοκρασία των  $20^{\circ}\text{C}$ , αφού τα δείγματα παρουσίασαν καμπύλες με μεγαλύτερες κλίσεις. Το δενδριμερές πολυμερές PS1:20, όπως ήταν αναμενόμενο αφού έχει το μικρότερο συνολικό μοριακό βάρος από τα υπόλοιπα τέσσερα πολυστυρένια, έδειξε έναν πιο έντονο χαρακτήρα σκληρών σφαιρών σε σχέση με τα υπόλοιπα δενδριμερή στα οποία εφαρμόσαμε την εξίσωση Martin, με την τιμή της παραμέτρου να πλησιάζει την μονάδα,  $\kappa=0.84$ . Οι τιμές της παραμέτρου που πήραμε από την εξίσωση Krieger-Dougherty για τα PS1:5 και PS1:10 ήταν κάπως υψηλότερες από εκείνες των  $20^{\circ}\text{C}$ . Όμως και αυτό ήταν αναμενόμενο γιατί η αύξηση



που παρουσίασε το σχετικό ιξώδες συναρτήσει της κανονικοποιημένης συναρτήσεως ήταν πιο αργή από ότι στους 20°C.

Τα αποτελέσματα που εξάγαμε πιστοποιούν την αλλαγή της ποιότητας του διαλύτη με την αύξηση της θερμοκρασίας. Σύμφωνα με τον W.W.Graessley [17] η αύξηση του σχετικού ιξώδους συναρτήσει της κανονικοποιημένης συγκεντρώσεως είναι πιο γρήγορη στην περίπτωση ενός καλού διαλύτη από την περίπτωση ενός αθερμικού διαλύτη και αυτό οφείλεται στις αυξημένες συσχετίσεις μεταξύ των πολυμερικών μορίων στους θερμοδυναμικά φτωχότερους διαλύτες. Έτσι, πράγματι με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρούμε την βελτίωση της ποιότητας του διαλύτη για τα δενδριμερή πολυστυρένια που μελετήσαμε. Αυτή η παρατήρηση ενισχύεται και με την μείωση των τιμών της παραμέτρου  $k$  της εξίσωσης Martin στην θερμοκρασία των 45°C σε σχέση με την θερμοκρασία των 20°C. Οι υψηλότερες τιμές της παραμέτρου  $k$  υποδεικνύουν ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυμερικών μορίων υπερισχύουν των αλληλεπιδράσεων μεταξύ πολυμερούς-διαλύτη, δηλαδή περίπτωση θ-διαλύτη. Αντίστοιχα, με την μείωση της τιμής της παραμέτρου υποδεικνύεται ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων πολυμερούς και διαλύτη αυξάνονται με αποτέλεσμα την βελτίωση της ποιότητας του διαλύτη [18]. Ουσιαστικά η μείωση της παραμέτρου  $k$  που παρατηρούμε εμείς έχει την έννοια της περαιτέρω βελτίωσης του διαλύτη από καλό σε αθερμικό. Βέβαια, πρέπει να σημειώσουμε ότι οι τιμές της παραμέτρου  $k$  που πήραμε από την εξίσωση Martin για την θερμοκρασία των 45°C είναι μεγαλύτερες από τις τιμές που θα παίρναμε στην περίπτωση γραμμικών αλυσίδων σε καλό διαλύτη, κάτι που οφείλεται στις μικρότερες τιμές του σχετικού ιξώδους των δενδριμερών λόγω της διακλαδωμένης δομής τους.

### **6.5 Μελέτη μειγμάτων δενδριμερών πολυμερών και γραμμικών αλυσίδων**

Ήδη έχουμε αναφερθεί στην ιδιαιτερότητα της δομής των δενδριμερών πολυμερών. Μελετήσαμε τις ρεολογικές ιδιότητες των διαλυμάτων τους σε DOP και παρατηρήσαμε ότι αν και επιδεικνύουν μεγάλα μοριακά βάρη και υψηλά διακλαδωμένες δομές, έχουν σχετικά χαμηλά ιξώδη και δεν παρατηρήθηκε ποτέ η δημιουργία πηκτώματος.

Δημιουργήθηκε, λοιπόν η σκέψη να μελετήσουμε την επίδραση επιπρόσθετων δενδριμερών πολυμερών σε διαλύματα γραμμικών αλυσίδων σε DOP. Για αυτό το σκοπό διαλέξαμε τα δύο δενδριμερή με τις περισσότερες ακραίες συμπεριφορές για να μπορέσουμε να έχουμε μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα. Διαλέξαμε, λοιπόν το PS1:200 που έχει το μεγαλύτερο συνολικό μοριακό βάρος και επιδεικνύει ένα χαρακτήρα πιο κοντά στα πολυμερή και το PS1:5, το δενδριμερές με το μικρότερο μοριακό βάρος, που

επιδεικνύει έναν χαρακτήρα πιο κοντά στις σκληρές σφαίρες σε σχέση με τα υπόλοιπα δενδριμερή της σειράς. Παρασκευάσαμε διαλύματα μειγμάτων δενδριμερών και γραμμικών αλυσίδων πολυστυρενίου σε DOP. Τα χαρακτηριστικά των γραμμικών αλυσίδων που αναμίξαμε με το δενδριμερές PS1:200 αναφέρονται στον Πίνακα 4, ενώ τα χαρακτηριστικά των γραμμικών αλυσίδων που αναμίξαμε με το δενδριμερές PS1:5 αναφέρονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 4: Μοριακά χαρακτηριστικά των γραμμικών Πολυστυρενίων που αναμίχθηκαν με το PS1:200

<b>M<sub>w</sub></b> [g/mol]	<b>R<sub>h</sub></b> [nm]	<b>c*</b> [g/ml]
<b>22200</b>	3.5	0.20
<b>1210700</b>	23.1	0.04

Πίνακας 5: Μοριακά χαρακτηριστικά των γραμμικών Πολυστυρενίων που αναμίχθηκαν με το PS1:5

<b>M<sub>w</sub></b> [g/mol]	<b>R<sub>h</sub></b> [nm]	<b>c*</b> [g/ml]
<b>10030</b>	2.5	0.25
<b>73000</b>	6.0	0.13

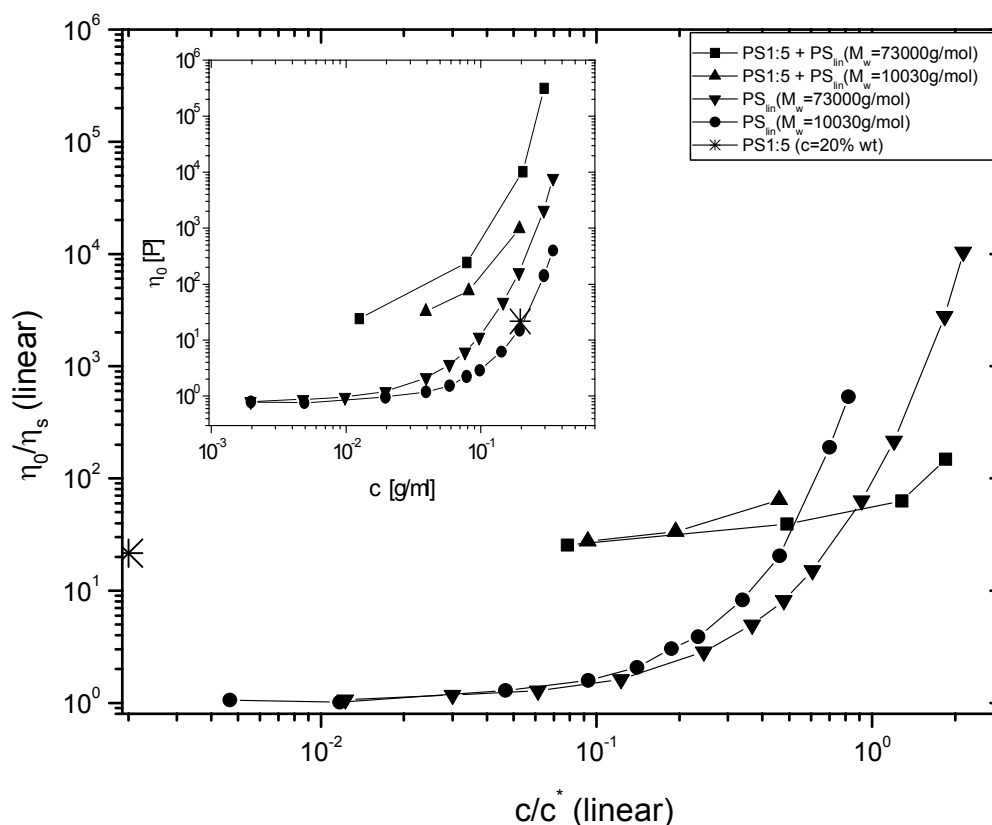
Η μέτρηση της υδροδυναμικής ακτίνας των γραμμικών πολυμερών έγινε, όπως και στην περίπτωση των δενδριμερών, με χρήση της Δυναμικής Σκέδασης Φωτός. Πρέπει να αναφέρουμε ότι μετρήσαμε την υδροδυναμική ακτίνα των γραμμικών αλυσίδων μοριακού βάρους 1210700g/mol και εξάγαμε τις τιμές των ακτινών των υπολοίπων γραμμικών αλυσίδων χρησιμοποιώντας τον τύπο  $R_h \sim M_w^{0.5}$  για θ-διαλύτη. Το αποτέλεσμα της πειραματικής μέτρησης επιβεβαιώνεται και από τους T.Nose, B.Chu [19] όπου για γραμμικό πολυστυρένιο μοριακού βάρους 179300g/mol η τιμή της υδροδυναμικής ακτίνας σε θ-διαλύτη υπολογίσθηκε ίση με 9.11nm και ακολουθεί την σχέση  $R_h \sim M_w^{0.5}$  για θ-διαλύτη. Επίσης, αναφορές σε αντίστοιχα αποτελέσματα γίνονται και από τους A.Z.Akcasu, C.C.Han [20] κ.α.

Για την επίδραση του δενδριμερούς στο διάλυμα των γραμμικών αλυσίδων, ελέγξαμε τον ρόλο του μοριακού βάρους των γραμμικών αλυσίδων σε σχέση με το συνολικό μοριακό βάρος του δενδριμερούς πολυμερούς. Έτσι, επιλέξαμε μια γραμμική αλυσίδα με μοριακό βάρος όσο γίνεται πιο κοντά στο συνολικό μοριακό βάρος του δενδριμερούς και μια γραμμική αλυσίδα με αρκετά μικρότερο μοριακό βάρος και μελετήσαμε τα αποτελέσματα της προσθήκης των δενδριμερών πολυμερών στα διαλύματά τους.

Στα μείγματα που παρασκευάσαμε κρατήσαμε την συγκέντρωση του δενδριμερούς σταθερή και μεταβάλαμε τις συγκεντρώσεις των γραμμικών αλυσίδων στο διάλυμα. Το PS1:200 ήταν σε συγκέντρωση 15%wt και το PS1:5 σε συγκέντρωση 20%wt στο μείγμα. Το ιξώδες μηδενικής διάτμησης,  $\eta_0$ , των μειγμάτων μετρήθηκε μέσω πειραμάτων Δυναμικής Σάρωσης Συχνοτήτων, τα οποία επαναλάβαμε σε τακτά χρονικά διαστήματα. Επίσης, παρασκευάσαμε και διαλύματα των γραμμικών αλυσίδων σε DOP και μετρήσαμε το ιξώδες μηδενικής διάτμησης,  $\eta_0$ , των διαλυμάτων.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεών μας για τα μείγματα του PS1:5 και των γραμμικών αλυσίδων απεικονίζονται γραφικά στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 12).

Τα υπό εξέταση συστήματα μπορούν να θεωρηθούν ως διαλύματα του εκάστοτε δενδριμερούς σε διαλύτη ο οποίος περιέχει DOP και γραμμικές αλυσίδες και του οποίου η σύσταση μεταβάλλεται. Έτσι, θεωρούμε ότι το ιξώδες του διαλύτη, για μια συγκεκριμένη σύσταση DOP–γραμμικής αλυσίδας, ισούται με την αντίστοιχη τιμή του ιξώδους του διαλύματος της γραμμικής αλυσίδας σε DOP. Η κανονικοποιημένη τιμή της συγκεντρώσεως του μείγματος ( $c/c^*$  (linear)), ισούται με την συγκέντρωση της γραμμικής αλυσίδας στο μείγμα ως προς την συγκέντρωση εμπλοκής της,  $c_{\text{linear}}/c^*_{\text{linear}}$ .



**Σχήμα 12:** Γραφική αναπαράσταση του σχετικού ιξώδους συναρτήσεως της κανονικοποιημένης συγκεντρώσεως κατά βάρος των μειγμάτων για τα μείγματα του PS1:5 και των γραμμικών αλυσίδων και για τα διαλύματα των γραμμικών αλυσίδων σε DOP, σε θερμοκρασία  $T=20^\circ\text{C}$ . Η τιμή του PS1:5 σε DOP σε συγκέντρωση  $c=20\%wt$  συμβολίζεται με \*. Οι συνεχείς γραμμές είναι οι γραμμικές προσαρμογές των καμπυλών. Στο ένθετο απεικονίζεται η γραφική αναπαράσταση του ιξώδους συναρτήσεως της συγκεντρώσεως για τα ίδια δείγματα.

Μπορούμε να κάνουμε ορισμένες παρατηρήσεις στο παραπάνω διάγραμμα. Αρχικά, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι οι τιμές του σχετικού ιξώδους ως προς την κανονικοποιημένη συγκέντρωση του μείγματος του PS1:5 τόσο με την γραμμική αλυσίδα με το μικρότερο μοριακό βάρος ( $M_w=10030\text{g/mol}$ ) όσο και με την γραμμική αλυσίδα με το μεγαλύτερο μοριακό βάρος ( $M_w=73000\text{g/mol}$ ) δεν υπήρξαν μικρότερες από την αντίστοιχη τιμή του σχετικού ιξώδους του διαλύματος του δενδριμερούς σε DOP,  $c_{\text{PS1:5}}=20\%\text{wt}$ , ακόμα και στην περίπτωση της προσθήκης του δενδριμερούς σε διαλύματα γραμμικών αλυσίδων πολύ μικρών συγκεντρώσεων ( $c_{\text{linear}}=1\%\text{wt}$ ). Η τιμή του ιξώδους του διαλύματος του PS1:5 σε DOP ήταν το κατώτερο όριο. Βέβαια, πρέπει να επισημάνουμε ότι με την προσθήκη του δενδριμερούς σε διάλυμα γραμμικών αλυσίδων υψηλής συγκεντρώσεως ( $c_{\text{linear}}=20\%\text{wt}$ ) η κανονικοποίηση των μετρήσεων έδειξε ότι δεν είχαμε μεγάλη αύξηση της τιμής του σχετικού ιξώδους του μείγματος, δηλαδή εμφανίζει περισσότερο πολυμερικό χαρακτήρα. Είναι σημαντικό να επισημάνουμε ότι το μείγμα του PS1:5 με τις γραμμικές αλυσίδες μοριακού βάρους  $73000\text{g/mol}$  παρουσιάζει μικρότερες τιμές του σχετικού ιξώδους συναρτήσει της κανονικοποιημένης συγκεντρώσεως σε σχέση με το μείγμα του PS1:5 με τις γραμμικές αλυσίδες με το μικρότερο συνολικό μοριακό βάρος. Θα περιμέναμε οι δύο καμπύλες να ταυτίζονταν, λόγω της κανονικοποίησης των αποτελεσμάτων. Αυτή, λοιπόν η διαφορά μας κάνει να πιστεύουμε ότι το μείγμα με τον “πυκνότερο” διαλύτη εμφανίζει ένα περισσότερο πολυμερικό χαρακτήρα, ίσως λόγω κάποιων αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ αυτών των δύο διαφορετικών δομών.

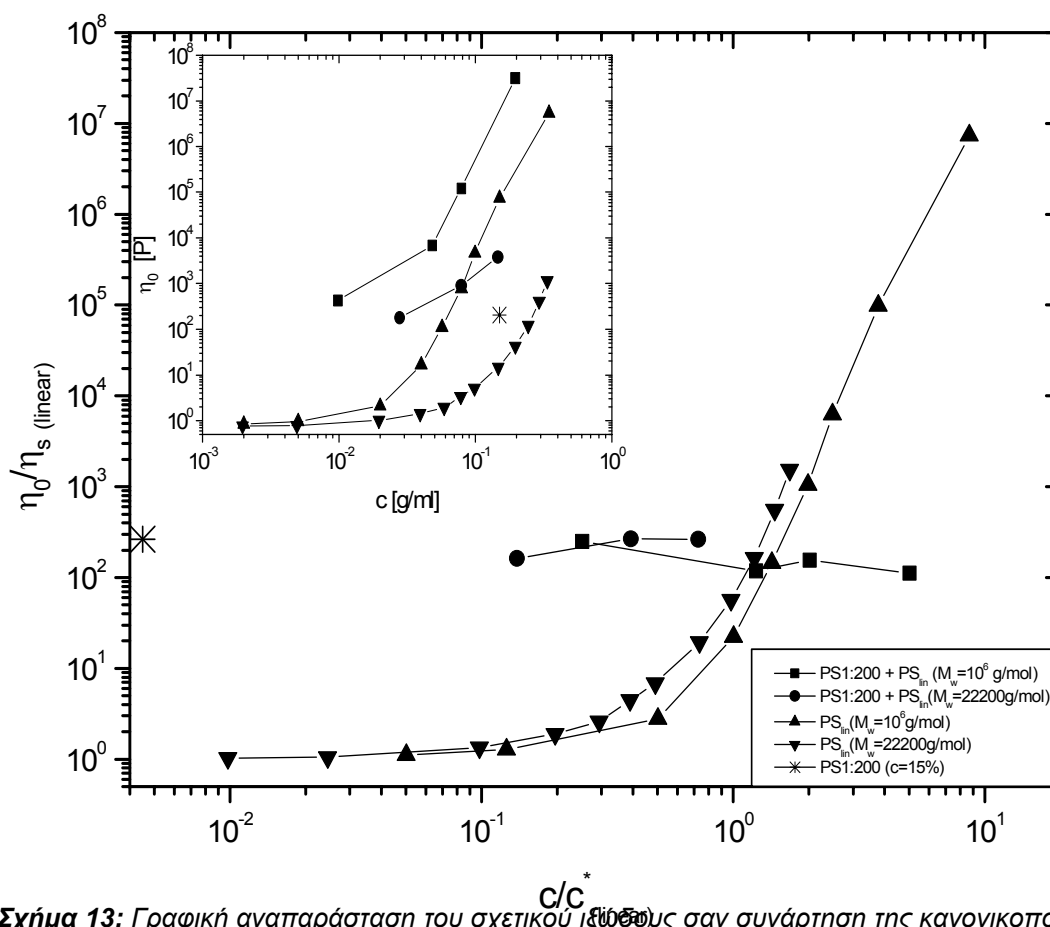
Στο Σχήμα 12 παρατηρούμε ότι η προσθήκη σταθερής ποσότητας του δενδριμερούς γίνεται σε διαλύματα των γραμμικών αλυσίδων μοριακού βάρους  $73000\text{g/mol}$  συγκεντρώσεων από  $1-30\%\text{wt}$ , δηλαδή συγκεντρώσεων κάτω και πάνω από την συγκέντρωση εμπλοκής των αλυσίδων. Σε συγκεντρώσεις κάτω από την συγκέντρωση εμπλοκής των γραμμικών αλυσίδων παρατηρούμε ότι το ιξώδες του μείγματος είναι μεγαλύτερο από το ιξώδες των γραμμικών αλυσίδων σε DOP και περίπου ίσο με το ιξώδες του δενδριμερούς σε DOP σε αντίστοιχη συγκέντρωση. Με την αύξηση της συγκεντρώσεως των γραμμικών αλυσίδων στο μείγμα παρατηρούμε μια μείωση της διαφοράς του σχετικού ιξώδους του διαλύματος με το σχετικό ιξώδες των γραμμικών αλυσίδων, με αποτέλεσμα όταν η συγκέντρωση των γραμμικών αλυσίδων γίνει ίση ή μεγαλύτερη από την συγκέντρωση εμπλοκής τους το σχετικό ιξώδες του μείγματος να είναι πολύ μικρότερο από το ιξώδες ίδιας συγκεντρώσεως γραμμικών αλυσίδων σε DOP. Αυτό είναι λογικό να συμβεί, αφού ουσιαστικά το σφαιρικό δενδριμερές διασπά, κατά κάποιο τρόπο, τους εναγκαλισμούς που έχουν δημιουργήσει οι γραμμικές αλυσίδες, με αποτέλεσμα τον φυσικό διαχωρισμό τους και την απότομη μείωση του ιξώδους του μείγματος. Αντίστοιχα παρατηρούμε ότι, επειδή

στα διαλύματα γραμμικών αλυσίδων μοριακού βάρους 10030 g/mol η προσθήκη του δενδριμερούς έγινε σε συγκεντρώσεις κάτω από την συγκέντρωση εμπλοκής των αλυσίδων, το ιξώδες του μείγματος είναι μεγαλύτερο από το ιξώδες των γραμμικών αλυσίδων σε DOP. Αντίστοιχα συμπεράσματα αναφέρονται και στην βιβλιογραφία από μια μελέτη του C.M. Nunez [8], όπου παρατηρήθηκε μείωση στο ιξώδες γραμμικών αλυσίδων σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από την συγκέντρωση εμπλοκής τους με την προσθήκη υπερδιακλαδωμένου πολυμερούς. Ουσιαστικά η προσθήκη δενδριτικά διακλαδωμένων πολυμερών σε διαλύματα γραμμικών αλυσίδων δημιουργεί χωρικές ανομοιογένειες στο φυσικό δίκτυο των αλυσίδων με αποτέλεσμα την μείωση του σχετικού ιξώδους του μείγματος, ενώ σε μείγματα όπου οι αλυσίδες βρίσκονται σε συγκεντρώσεις μικρότερες της συγκέντρωσης εμπλοκής τους η προσθήκη του δενδριτικά διακλαδωμένου πολυμερούς αυξάνει το σχετικό ιξώδες, όπως ήταν αναμενόμενο.

Στο ένθετο του διαγράμματος μπορούμε να δούμε την γραφική παράσταση του ιξώδους συναρτήσει της συγκεντρώσεως των μειγμάτων, των διαλυμάτων των γραμμικών αλυσίδων και την τιμή του PS1:5 σε συγκέντρωση  $c_{PS1:5}=20\%wt$ . Για την περίπτωση των μειγμάτων η τετμημένη του διαγράμματος είναι η συγκέντρωση της γραμμικής αλυσίδας στο μείγμα. Παρατηρούμε ότι οι τιμές του ιξώδους των διαλυμάτων των γραμμικών αλυσίδων αυξάνουν με την αύξηση του μοριακού τους βάρους. Έτσι, οι γραμμικές αλυσίδες με μοριακό βάρος 73000g/mol επιδεικνύουν μεγαλύτερες τιμές του ιξώδους από τις τιμές του ιξώδους για τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των γραμμικών αλυσίδων μοριακού βάρους 10030g/mol σε DOP. Επίσης, παρατηρούμε ότι το δενδριμερές πολυμερές αν και έχει υψηλά διακλαδωμένη δομή η τιμή του ιξώδους που παρουσιάζει σε συγκέντρωση  $c=20\%wt$  είναι πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη τιμή του ιξώδους των γραμμικών αλυσίδων αντίστοιχου μοριακού βάρους ( $M_w=73000g/mol$ ) στον ίδιο διαλύτη, ενώ είναι περίπου ίση με την τιμή του ιξώδους για την αντίστοιχη συγκέντρωση των γραμμικών αλυσίδων με μοριακό βάρος 10030g/mol. Αυτό συμβαίνει γιατί παρόλο που τα δενδριμερή πολυμερή έχουν πολύ μεγάλο συνολικό μοριακό βάρος,  $M_w$ , το μοριακό βάρος των κλάδων τους,  $M_B$ , είναι πολύ μικρότερο από το μοριακό βάρος εναγκαλισμού του πολυστυρενίου ( $M_e=18700g/mol$  [1]) με αποτέλεσμα να μην εμφανίζουν εναγκαλισμούς και έτσι το ιξώδες τους να είναι σχετικά χαμηλό. Μπορούμε τέλος να παρατηρήσουμε ότι οι τιμές του ιξώδους των διαλυμάτων δεν είναι ίσες με το άθροισμα των επιμέρους τιμών των συστατικών του μείγματος, αντιθέτως είναι κατά πολύ μεγαλύτερες. Αυτό συμβαίνει γιατί με την αύξηση της συγκεντρώσεως των γραμμικών αλυσίδων στο μείγμα ουσιαστικά μειώνεται η κινητικότητα του διαλύτη, γίνεται πιο πυκνός με αποτέλεσμα να αυξάνεται κατά πολύ το ιξώδες του διαλύματος.

Επίσης, στην περίπτωση των μειγμάτων γίνονται περισσότερο έντονες οι αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων των συστατικών του μείγματος. Έτσι, εκτός από τις αλληλεπιδράσεις του δενδριμερούς με τα μόρια του διαλύτη και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του δενδριμερούς, έχουμε και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του δενδριμερούς και των γραμμικών αλυσίδων αλλά και των μορίων των γραμμικών αλυσίδων μεταξύ τους.

Αντίστοιχα, τα αποτελέσματα των μετρήσεων μας για το PS1:200 και τα μείγματα του, αλλά και τα αποτελέσματα των διαλυμάτων των γραμμικών αλυσίδων σε DOP απεικονίζονται στο Σχήμα 13:



**Σχήμα 13:** Γραφική αναπαράσταση του σχετικού ιξώδους σαν συνάρτηση της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης κατά βάρος των μειγμάτων για τα μείγματα του PS1:200 και των γραμμικών αλυσίδων και για τα διαλύματα των γραμμικών αλυσίδων σε DOP, σε θερμοκρασία  $T=20^{\circ}\text{C}$ . Η τιμή του PS1:200 σε DOP σε συγκέντρωση  $c=15\%$ wt συμβολίζεται με \*. Οι συνεχείς γραμμές είναι οι γραμμικές προσαρμογές των καμπυλών. Στο ένθετο απεικονίζεται η γραφική αναπαράσταση του ιξώδους σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης των ίδιων δειγμάτων.

Όπως μπορούμε να δούμε, για την γραφική παράσταση του ιξώδους ως προς την συγκέντρωση στο ένθετο του διαγράμματος, ισχύουν τα ίδια συμπεράσματα που εξαγάγαμε και για την περίπτωση των μειγμάτων του PS1:5 και των γραμμικών αλυσίδων σε DOP. Παρατηρούμε ότι οι τιμές του ιξώδους των μειγμάτων αυξάνουν με την αύξηση του μοριακού βάρους των γραμμικών αλυσίδων, όπως επίσης ότι το

δενδριμερές πολυμερές αν και έχει υψηλά διακλαδωμένη δομή και πολύ μεγάλο συνολικό μοριακό βάρος, παρουσιάζει τιμή του ιξώδους σε συγκέντρωση  $c=15\%wt$  κατά πολύ μικρότερη από τις τιμές των γραμμικών αλυσίδων αντίστοιχης συγκεντρώσεως. Τα αποτελέσματα, όμως, που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον και τα οποία διαφέρουν από τα αντίστοιχα αποτελέσματα των μειγμάτων του PS1:5 είναι η γραφική παράσταση του σχετικού ιξώδους,  $\eta_0/\eta_s$ , συναρτήσει της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης των γραμμικών αλυσίδων,  $c/c^*$ , όπου ως ιξώδες του διαλύτη των διαλυμάτων,  $\eta_s$ , θεωρούμε το ιξώδες των γραμμικών αλυσίδων σε DOP. Παρατηρούμε, λοιπόν ότι με την προσθήκη σταθερής συγκεντρώσεως δενδριμερούς PS1:200 ( $c_{PS1:200}=15\%wt$ ) σε διαλύματα γραμμικών αλυσίδων, μοριακού βάρους  $1210700g/mol$ , συγκεντρώσεων  $c_{linear}=1-20\%wt$  δεν έχουμε αύξηση του σχετικού ιξώδους,  $\eta_r$ , του μείγματος συναρτήσει της κανονικοποιημένης συγκεντρώσεως, αντιθέτως το  $\eta_r$  παραμένει σταθερό και σχεδόν ίσο με την αντίστοιχη τιμή του PS1:200 σε DOP. Το ίδιο αποτέλεσμα έχουμε και με την προσθήκη του PS1:200 σε διαλύματα της γραμμικής αλυσίδας με το μικρό μοριακό βάρος ( $M_w=22200g/mol$ ) συγκεντρώσεων  $c_{linear}=3-15\%wt$ . Βέβαια, με την προσθήκη μεγαλύτερης ποσότητας του δενδριμερούς σε διαλύματα γραμμικών αλυσίδων υψηλότερης συγκεντρώσεως ίσως να επιτύχουμε την αύξηση του σχετικού ιξώδους του μείγματος συναρτήσει της κανονικοποιημένης συγκεντρώσεως και απλά να θεωρήσουμε ότι έχουμε την εμφάνιση μεγαλύτερου πλατό.

Η προσθήκη του PS1:200 στα διαλύματα των γραμμικών αλυσίδων επιδεικνύει τα ίδια αποτελέσματα με τα αποτελέσματα των μειγμάτων του PS1:5 όσον αφορά την αλλαγή του ιξώδους σε σχέση με το ιξώδες των γραμμικών αλυσίδων σε DOP (Σχήμα 13). Έτσι, με την προσθήκη του δενδριμερούς σε διαλύματα γραμμικών αλυσίδων συγκεντρώσεων κάτω από την συγκέντρωση εμπλοκής τους, το ιξώδες του μείγματος παρουσιάζεται μεγαλύτερο από το ιξώδες της αλυσίδας, για την ίδια συγκέντρωση, σε DOP. Αντιθέτως, η προσθήκη του δενδριμερούς σε διαλύματα γραμμικών αλυσίδων συγκεντρώσεων πάνω από την συγκέντρωση εμπλοκής τους έχει ως αποτέλεσμα την μείωση του ιξώδους του μείγματος σε σχέση με το ιξώδες της αλυσίδας σε διάλυμα ίδιας συγκεντρώσεως στον ίδιο διαλύτη. Στην περίπτωση της προσθήκης του δενδριμερούς στο διάλυμα των γραμμικών αλυσίδων με το μικρότερο μοριακό βάρος,  $M_w=22200g/mol$ , σε DOP παρατηρήσαμε την αύξηση του ιξώδους του μείγματος σε σχέση με το ιξώδες της αλυσίδας σε DOP, εφόσον η προσθήκη του δενδριμερούς πραγματοποιήθηκε σε διαλύματα γραμμικών αλυσίδων σε συγκεντρώσεις μικρότερες από την συγκέντρωση εμπλοκής τους.

Θα προσπαθήσουμε να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα που πήραμε από τις μετρήσεις του ιξώδους των διαλυμάτων των μειγμάτων των δύο διαφορετικών δενδριμερών.

Υπάρχουν δύο πολύ σημαντικές διαφορές ανάμεσα σε αυτά τα μείγματα, τις οποίες πρέπει να λάβει κάποιος υπόψη για να μπορέσει να κατανοήσει τα αποτελέσματα. Η πρώτη διαφορά, την οποία αναφέραμε στην αρχή της παραγράφου, είναι ότι τα δύο δένδριμερή τα οποία χρησιμοποιήσαμε για την παρασκευή των μειγμάτων είναι οι δύο ακραίες περιπτώσεις των συστημάτων που μελετήσαμε. Το PS1:5 είναι το πολυμερές με τον πιο κοντά στις σκληρές σφαίρες χαρακτήρα, ενώ το PS1:200 είναι αυτό που έχει τον πιο πολυμερικό χαρακτήρα από όλα τα υπόλοιπα συστήματα που μελετήσαμε. Η δεύτερη σημαντική διαφορά είναι στην τιμή της συγκέντρωσής του δένδριμερούς την οποία διατηρήσαμε σταθερή σε όλα τα μείγματα μας. Το δένδριμερές PS1:200 είναι πολύ “χαλαρό” πολυμερές και βρίσκεται σε συγκέντρωση μέσα στο μείγμα πάνω από την συγκέντρωση εμπλοκής του,  $C_{PS1:200} > C_{PS1:200}^*$ , όπου τα μόρια του αρχίζουν να ακουμπάνε, ενώ το PS1:5 βρίσκεται σε συγκέντρωση μικρότερη από την συγκέντρωση εμπλοκής του στο μείγμα,  $C_{PS1:5} < C_{PS1:5}^*$ . Η διαφορετική, λοιπόν συμπεριφορά των μειγμάτων που παρατηρήσαμε σίγουρα εξαρτάται και από αυτούς τους παράγοντες. Στην περίπτωση της προσθήκης του PS1:200 το σχετικό ιξώδες παρέμεινε σταθερό και περίπου ίσο με την τιμή του σχετικού ιξώδους του διαλύματος του δένδριμερούς σε DOP. Αυτό θεωρούμε ότι οφείλεται στην συγκέντρωση του δένδριμερούς στα μείγματα. Επειδή, η προσθήκη του δένδριμερούς έγινε σε μεγάλη συγκέντρωση στα μείγματα είχε ως αποτέλεσμα στην μια περίπτωση, σε συγκεντρώσεις των γραμμικών αλυσίδων μικρότερες από την συγκέντρωση εμπλοκής τους, να εξισώσει την τιμή του σχετικού ιξώδους με τη δική του στο διάλυμα, ενώ στην άλλη περίπτωση προκάλεσε την διάσπαση άφθονων εναγκαλισμών καταλήγοντας στην ίδια τιμή του σχετικού ιξώδους, που ήταν και το όριο. Στην περίπτωση της προσθήκης του PS1:5 στα διαλύματα των γραμμικών αλυσίδων παρατηρούμε, ότι η συγκέντρωση στην οποία πραγματοποιήθηκε η προσθήκη δεν ήταν ικανή να δημιουργήσει σοβαρές χωρικές ανομοιογένειες στο δίκτυο των γραμμικών αλυσίδων, ούτως ώστε να επιτευχθεί η σταθερότητα του σχετικού ιξώδους του μείγματος.

Τα συγκεντρωτικά συμπεράσματα τα οποία προκύπτουν από αυτές τις παραπάνω παρατηρήσεις είναι: α) η προσθήκη του δένδριμερούς σε διαλύματα γραμμικών αλυσίδων συγκεντρώσεων μικρότερων της συγκέντρωσης εμπλοκής τους έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του σχετικού ιξώδους του μείγματος σε σχέση με το διάλυμα της αλυσίδας στον ίδιο διαλύτη, ενώ η προσθήκη του δένδριμερούς σε διαλύματα των αλυσίδων σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από την συγκέντρωση εμπλοκής τους έχει το αντίθετο αποτέλεσμα, την μείωση του σχετικού ιξώδους του μείγματος σε σχέση με το ιξώδες του διαλύματος της αλυσίδας. Για αυτό τον λόγο τα δένδριτικά διακλαδωμένα πολυμερή χαρακτηρίζονται ως τροποποιητές του ιξώδους (rheology modifiers) στα



μείγματα τους με γραμμικές αλυσίδες και β) στην περίπτωση που η συγκέντρωση του δενδριτικά διακλαδωμένου πολυστυρενίου στο μείγμα είναι μικρότερη από την συγκέντρωση εμπλοκής του, φαίνεται να μην πραγματοποιούνται ικανές χωρικές ανομοιογένειες στο δίκτυο των αλυσίδων με την προσθήκη του δενδριμερούς με αποτέλεσμα την αποτυχία της σταθεροποίησης του σχετικού ιξώδους του μείγματος.

## 6.6 Σύνοψη

Εδώ θα αναφέρουμε συνοπτικά όλα τα αποτελέσματα που απορρέουν από την μελέτη του ιξώδους μηδενικής διάτμησης των διαλυμάτων των δενδριτικά διακλαδωμένων πολυστυρενίων σε DOP και των διμερών μειγμάτων δενδριτικά διακλαδωμένων και γραμμικών αλυσίδων πολυστυρενίου.

Αρχικά, μετρήσαμε τις υδροδυναμικές ακτίνες των συστημάτων μας σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες (20°C και 45°C). Ο διαλύτης που χρησιμοποιήσαμε σε όλες τις μετρήσεις μας, το DOP, είναι θ διαλύτης για τα γραμμικά πολυστυρένια στους 21°C. Με την αύξηση της θερμοκρασίας δεν παρατηρήθηκε αύξηση στο μέγεθος της υδροδυναμικής ακτίνας, παρά μόνο μια μικρή στα δενδριμερή με τα μεγαλύτερα μοριακά βάρη κλάδων, αποτέλεσμα το οποίο οφείλεται στην ποιότητα του διαλύτη. Τα διακλαδωμένα πολυμερή έχει διαπιστωθεί ότι μειώνουν την θ-θερμοκρασία σε σχέση με τις γραμμικές αλυσίδες αντίστοιχου μοριακού βάρους [5, 6], έτσι το DOP για τα διακλαδωμένα πολυστυρένια σε θερμοκρασίες από 20°C έως 45°C εμφανίστηκε ως καλός διαλύτης, αφού δεν παρατηρήθηκε αύξηση των τιμών της υδροδυναμικής ακτίνας των συστημάτων με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η σχέση που συνδέει την υδροδυναμική ακτίνα των συστημάτων με το συνολικό μοριακό τους βάρος και η οποία προέκυψε από τις μετρήσεις μας είναι  $R_h \sim M_w^{0.5}$  για τα συστήματα PS1:5 έως PS1:50, ενώ για τα συστήματα με τα μεγαλύτερα μοριακά βάρη κλάδων  $R_h \sim M_w^{0.7}$ . Η αύξηση της τιμής του εκθέτη υποδεικνύει μια λιγότερο πυκνή δομή των συστημάτων.

Μετρήσαμε το ιξώδες μηδενικής διάτμησης των δενδριτικά διακλαδωμένων πολυστυρενίων σε διαφορετικές θερμοκρασίες (20°C- 45°C) και εξετάσαμε την εξάρτηση του ιξώδους μηδενικής διάτμησης από την συγκέντρωση. Συμπεριλάβαμε τα αποτελέσματα των μετρήσεων μας στο αντίστοιχο διάγραμμα που περιελάμβανε δύο χημικά απομακρυσμένες τάξεις, τα αστεροειδή πολυμερή και τα δισυσταδικά συμπολυμερή κολλοειδή. Διαπιστώσαμε ότι τα δενδριτικά διακλαδωμένα πολυστυρένια ανήκουν σε μια ενδιάμεση τάξη μεταξύ των δύο αυτών κατηγοριών. Τα πολυστυρένια με τα μικρότερα συνολικά μοριακά βάρη επέδειξαν μια συμπεριφορά πιο κοντά στις σκληρές σφαίρες, ενώ εκείνα με τα μεγαλύτερα επέδειξαν μια συμπεριφορά πιο κοντά στα πολυμερή, με αποτέλεσμα να θεωρούμε ότι συνδέσαμε τις δύο απομακρυσμένες

τάξεις υλικών. Από την προσαρμογή στις πειραματικές καμπύλες της εξίσωσης Krieger-Dougherty υπολογίσαμε για ποιες τιμές της κανονικοποιημένης συγκεντρώσεως αποκλίνει το σχετικό ιξώδες (για τα δένδριμερή με συμπεριφορά χαλαρών σφαιρών η παράμετρος προσαρμογής πήρε τιμές  $1.3 < \phi_p < 3.9$  στους  $20^\circ\text{C}$ ), ενώ με την προσαρμογή της εξίσωσης του Martin στα πολυμερικά δείγματα υπολογίσαμε τις τιμές της παραμέτρου τις οποίες παίρνει ο διαλύτης σε θερμοκρασία  $20^\circ\text{C}$  στην οποία έχουμε συμπεράνει ότι συμπεριφέρεται ως καλός διαλύτης για τα διακλαδωμένα πολυστυρένια που μελετήσαμε.

Με την αύξηση της θερμοκρασίας στην οποία πραγματοποιήσαμε τις μετρήσεις παρατηρήσαμε μείωση του σχετικού ιξώδους συναρτήσει της κανονικοποιημένης συγκεντρώσεως των διαλυμάτων. Η τιμή της κανονικοποιημένης συγκεντρώσεως,  $\phi_{\text{eff}}$ , για την οποία παρατηρήσαμε την απόκλιση του σχετικού ιξώδους,  $\eta_r$ , παρουσιάστηκε αυξημένη στην περίπτωση της υψηλότερης θερμοκρασίας ( $\phi_{\text{eff}}=1.3$  και  $4.6$ ) στα δύο δείγματα που εφαρμόστηκε, κάτι που σημαίνει ότι υπήρχε μεγαλύτερο περιθώριο συμπίεσης των μορίων του πολυμερούς. Αυτό το φαινόμενο ήταν εντονότερο στις περιπτώσεις των πολυστυρενίων που εμφάνισαν πολυμερική συμπεριφορά. Οι τιμές των παραμέτρων που πήραμε από τις προσαρμογές με την εξίσωση Martin στις καμπύλες των πολυμερικών συστημάτων παρουσιάστηκαν μειωμένες σε σχέση με τις τιμές που αντιστοιχούν στην χαμηλότερη θερμοκρασία ( $0.8 < k < 0.5$ ), επιδεικνύοντας έτσι μια αλλαγή στην ποιότητα του διαλύτη, σύμφωνα με αντίστοιχες αναφορές στην βιβλιογραφία. Παρατηρούμε, λοιπόν, μια βελτίωση της ποιότητας του διαλύτη, από καλό διαλύτη στην θερμοκρασία των  $20^\circ\text{C}$  προς αθερμικό στην θερμοκρασία των  $45^\circ\text{C}$ , η οποία συμφωνεί και με τα αποτελέσματα που πήραμε από την μέτρηση της υδροδυναμικής ακτίνας των συστημάτων.

του Η μελέτη των διμερών μειγμάτων δένδριτικά διακλαδωμένων και γραμμικών αλυσίδων πολυστυρενίου, στο τελευταίο μέρος της εργασίας μας, είχε ως αποτέλεσμα την εξαγωγή των παρακάτω συμπερασμάτων. Η προσθήκη του δένδριμερούς σε διαλύματα γραμμικών αλυσίδων, οι οποίες βρίσκονταν σε συγκεντρώσεις μέσα στο μείγμα μικρότερες της συγκέντρωσης εμπλοκής τους,  $c_{\text{linear}}/c_{\text{linear}}^* < 1$ , είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του σχετικού ιξώδους του μείγματος σε σχέση με το σχετικό ιξώδες του διαλύματος της αλυσίδας στον ίδιο διαλύτη,  $\eta_{r,\text{μείγμ}} > \eta_{r,\text{linear}}$ , ενώ η προσθήκη του δένδριμερούς σε διαλύματα των αλυσίδων σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από την συγκέντρωση εμπλοκής τους,  $c_{\text{linear}}/c_{\text{linear}}^* > 1$ , είχε ως αποτέλεσμα την μείωση του σχετικού ιξώδους του μείγματος,  $\eta_{r,\text{μείγμ}} < \eta_{r,\text{linear}}$ . Στις περιπτώσεις που η συγκέντρωση του δένδριτικά διακλαδωμένου πολυστυρενίου στο μείγμα ήταν μικρότερη από την συγκέντρωση εμπλοκής του,  $c_{\text{dendr.}}/c_{\text{dendr.}}^* < 1$ , δεν πραγματοποιήθηκαν ικανές χωρικές ανομοιογένειες στο φυσικό δίκτυο των αλυσίδων με την προσθήκη του δένδριμερούς,

με αποτέλεσμα την αποτυχία της σταθεροποίησης του σχετικού ιξώδους του μείγματος στην τιμή του σχετικού ιξώδους του διαλύματος του δένδριμερούς συγκεντρώσεως ίσης με την σταθερή συγκέντρωση του δένδριμερούς στο μείγμα. Παρατηρήθηκε όμως ότι, όταν η προσθήκη δένδριμερούς πολυστυρενίου πραγματοποιήθηκε σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από την συγκέντρωση εμπλοκής του μέσα στο διάλυμα,  $c_{\text{dendr.}}/c_{\text{dendr.}}^* > 1$ , τότε η παρουσία των γραμμικών αλυσίδων δεν επέφερε καμία αλλαγή στο ιξώδες του μείγματος (σε συγκεντρώσεις που έχουμε μελετήσει), δηλαδή  $\eta_{r,\text{μείγμ}} \cong \eta_{r,\text{dendr.}}$ .

**Βιβλιογραφία**

- [1] D.M. Knauss, H. A. Al-Muallem, T. Huang, D.T. Wu, *Macromolecules* 33 (2000) 3557
- [2] R.L. Lescanec, M. Muthukumar, *Macromolecules* 29 (1990) 2280
- [3] R. Scherrenberg, B. Coussens, P. Van Vliet, G. Edouard, J. Brackman, E. De Brabander, *Macromolecules* 31 (1998) 456
- [4] S. Stechemesser, W. Eimer, *Macromolecules* 30 (1997) 2204
- [5] A. Striolo, J.M. Prausnitz, A. Bertucco, R.A. Kee, M. Gauthier, *Polymer* 42 (2001) 2579
- [6] F. Ganazzoli, R. La Ferla, G. Terragni, *Macromolecules προς δημοσίευση*
- [7] W.G.C. Berry, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 4550
- [8] G.R. Grest, L.J. Fetters, J.S. Huang, D. Richter, *Adv. Chem. Physics, Vol. XCIV*
- [9] V. Trappe, W. Burchard *Local Dynamics in Branched Polymers in Light Scattering and Photon Correlation Spectroscopy*, E.R. Pike and J.B. Abbiss, Ed. *Kluwar Academic Publishers: Dordrecht, Netherlands, 1997*
- [10] C.M. Nunez, B. Chiou, A. L. Andrad, S. A. Khan, *Macromolecules* 33 (2000) 1720
- [11] J.S. Higgins, H.C. Benoit, *Polymers and Neutron Scattering*
- [12] L. Willner, O. Jucknischke, D. Richter, J. Roovers, L.-L. Zhou, P. M. Toporowski, L. J. Fetters, J. S. Huang, M. Y. Lin, and N. Hadjichristidis, *Macromolecules* 27 (1994) 3821
- [13] E. Stiakakis, D. Vlassopoulos, B. Lopponet, J. Roovers, G. Meier, *Phys. Rev. E. προς δημοσίευση*
- [14] I.M. Krieger, *Adv. Colloid Interface Sci.* 3 (1972) 111
- [15] R. Buscall, *Polymer Solution & Colloidal Dispersions Compared*
- [16] J. Buitenhuis, S. Förster, *J. Chem. Phys.* 107 (1997) 262
- [17] W.W. Graessley, *Adv. Polym. Sci.* 16 (1978) 1
- [18] M.R. Kassai, G. Charlet, J. Arul, *Food Research International* 33(2000) 63
- [19] T. Nose, B. Chu, *Macromolecules* 12 (1979) 1122
- [20] A.Z.Akcasu, C.C.Han, *Macromolecules* 12 (1979) 276

## Κεφάλαιο 7

### **Σύνοψη – Μελλοντικές κατευθύνσεις**

Η παρούσα εργασία χωρίζεται σε δύο διαφορετικά μέρη: α) τη μελέτη διμερών μειγμάτων αστεροειδών πολυμερών και β) τη μελέτη δενδρική διακλαδωμένων πολυμερών. Στο κεφάλαιο αυτό θα επιχειρηθεί μια ανακεφαλαίωση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την μελέτη των παραπάνω υλικών. Κατόπιν θα παρουσιάσουμε τις προτεινόμενες μελλοντικές κατευθύνσεις.

### **7.1 Αποτίμηση αποτελεσμάτων**

Στο πρώτο μέρος της εργασίας μας ερευνήσαμε την επίδραση της παρουσίας αστεροειδών πολυμερών μικρού αριθμού κλάδων σε πυκνά διαλύματα αστεροειδών πολυμερών. Η μελέτη των διμερών μειγμάτων αστεροειδών πολυμερών πραγματοποιήθηκε σε καλό διαλύτη. Τα αστεροειδή πολυμερή με μεγάλο αριθμό κλάδων,  $f \approx 270$ , σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από την συγκέντρωση εμπλοκής δημιουργούν πηκτώματα. Η προσθήκη αστεροειδών πολυμερών με μικρό αριθμό κλάδων στα πηκτώματα αυτά είχε ως αποτέλεσμα την τήξη τους. Οι παράμετροι που καθορίζουν την τήξη του αρχικού πηκτώματος και την δημιουργία του ρευστού είναι: α) το συνολικό μοριακό βάρος και β) η συγκέντρωση του προστιθέμενου αστεροειδούς πολυμερούς.

Παρατηρήσαμε ότι, στην περίπτωση όπου είχαμε την προσθήκη αστεροειδούς πολυμερούς μικρού μοριακού βάρους και με λόγο υδροδυναμικών ακτινών  $(R_h)_{star}/(R_h)_{LS} \leq 0.3$  χρειαζόμασταν μικρή ποσότητα του για την εμφάνιση της μετάβασης, δηλαδή  $c_{star}=0.1\%wt$ . Με την αύξηση του μοριακού βάρους και για μικρή τιμή του λόγου των ακτινών,  $0.3 < (R_h)_{star}/(R_h)_{LS} < 0.7$ , η απαιτούμενη ποσότητα που θα προκαλούσε την τήξη του πηκτώματος ήταν μεγαλύτερη,  $c_{star}=0.1-1.5\%wt$ . Στην περίπτωση ο λόγος των υδροδυναμικών ακτινών ήταν μεγαλύτερος της μονάδας,  $(R_h)_{star}/(R_h)_{LS} \geq 1$ , η συγκέντρωση η οποία θα ήταν ικανή να πραγματοποιήσει την μετάβαση ήταν μεγαλύτερη από την συγκέντρωση εμπλοκής του,  $c_{star} > c_{star}^*$ . Τέλος, για λόγο των υδροδυναμικών ακτινών  $(R_h)_{star}/(R_h)_{LS} \leq 0.2$  ακόμα και με την προσθήκη αστεριού σε συγκέντρωση  $c_{star}=0.6\% wt$  δεν παρατηρήθηκε η τήξη του πηκτώματος.

Μετά από την μελέτη αυτών των αποτελεσμάτων καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι, στην περίπτωση όπου  $(R_h)_{star}/(R_h)_{LS} \leq 0.3$  έχουμε ενδείξεις για την εμφάνιση του φαινομένου της απομάκρυνσης (depletion) και την δημιουργία του ρευστού, όπως συμβαίνει σε μείγματα κolloειδών και πολυμερών [1,2]. Η αύξηση όμως του συνολικού μοριακού βάρους του προστιθέμενου αστεροειδούς πολυμερούς έχει ως αποτέλεσμα ουσιαστικά να μην “χωράει” στα κενά μεταξύ των μορίων των πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών, έτσι συνεπάγεται η απουσία του φαινομένου της αποσυμφόρησης και την απαίτηση της προσθήκης μεγαλύτερης ποσότητας αστεριού για την τήξη του πηκτώματος.

Τέλος, από την σύγκριση των αποτελεσμάτων της μελέτης των διμερών μειγμάτων αστεροειδών πολυμερών και της μελέτης των μειγμάτων αστεροειδών πολυμερών και γραμμικών αλυσίδων φτάσαμε στο συμπέρασμα ότι η πραγματοποίηση της μετάβασης του πηκτώματος σε ρευστό απαιτήσε μικρότερη ποσότητα προσθήκης αστεριών από ότι προσθήκης γραμμικών αλυσίδων, ανάλογου μοριακού βάρους. Ο λόγος αυτής της διαφοροποίησης πρέπει να συνδέεται με το ότι οι γραμμικές αλυσίδες είναι πιο χαλαρές (έχουν περισσότερους βαθμούς ελευθερίας και μεγαλύτερη εντροπία), με αποτέλεσμα να μπορούν να διεισδύσουν μερικώς μέσα στο πολύκλωνο αστεροειδές πολυμερές χωρίς να προκαλέσουν αλλαγή στην οργάνωση του πηκτώματος. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης της γραμμικής αλυσίδας επιφέρει την μείωση των συσχετίσεων μεταξύ των μορίων του αστεριού και τελικά την τήξη του πηκτώματος [3].

Στη συνέχεια της εργασίας μας ασχοληθήκαμε με διαλύματα μιας σειράς συστημάτων υψηλής δένδριτικής διακλάδωσης [4] σε φθαλικό διοκτύλιο, έναν καλό διαλύτη για τα συγκεκριμένα υλικά.

Στη συνέχεια μετρήσαμε το ιξώδες μηδενικής διάτμησης των δένδριτικά διακλαδωμένων πολυστερενίων σε διαφορετικές θερμοκρασίες ( $20^{\circ}C-45^{\circ}C$ ) και

εξετάσαμε την εξάρτηση του ιξώδους μηδενικής διάτμησης από την συγκέντρωση. Τα πολυστυρένια με τα μικρότερα μοριακά βάρη κλάδων επέδειξαν μια συμπεριφορά πιο κοντά στις σκληρές σφαίρες, ενώ εκείνα με τα μεγαλύτερα μοριακά βάρη κλάδων επέδειξαν μια συμπεριφορά πιο κοντά στα πολυμερή. Οι τιμές των παραμέτρων, που πήραμε από τις προσαρμογές με την εξίσωση Martin στις καμπύλες των πολυμερικών συστημάτων, παρουσιάστηκαν μειωμένες σε σχέση με τις τιμές που αντιστοιχούν στην χαμηλότερη θερμοκρασία ( $0.8 < \kappa < 0.5$ ), επιδεικνύοντας έτσι μια βελτίωση στην ποιότητα του διαλύτη, από καλό στην θερμοκρασία των 20°C προς αθερμικό στην θερμοκρασία των 45°C.

Στο τελευταίο μέρος της εργασίας μας πραγματοποιήθηκε η μελέτη των διμερών μειγμάτων δενδριτικά διακλαδωμένων και γραμμικών αλυσίδων πολυστυρενίου. Τα αποτελέσματα της προσθήκης σταθερής συγκεντρώσεως δενδριμερούς σε διαλύματα γραμμικών αλυσίδων έδειξαν εξάρτηση από την συγκέντρωση της αλυσίδας στο μείγμα. Έτσι, η προσθήκη του δενδριμερούς σε διαλύματα γραμμικών αλυσίδων, οι οποίες βρίσκονταν σε συγκεντρώσεις μέσα στο μείγμα μικρότερες της συγκέντρωσης εμπλοκής τους,  $c_{\text{linear}}/c_{\text{linear}}^* < 1$ , είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του σχετικού ιξώδους του μείγματος σε σχέση με το σχετικό ιξώδες του διαλύματος της αλυσίδας στον ίδιο διαλύτη,  $\eta_{r,\text{μείγμα}} > \eta_{r,\text{linear}}$ , ενώ η προσθήκη του δενδριμερούς σε διαλύματα των αλυσίδων σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από την συγκέντρωση εμπλοκής τους, οδήγησε στο αντίθετο αποτέλεσμα, την μείωση του σχετικού ιξώδους του μείγματος. Επίσης, σημαντικό ρόλο στην τιμή του σχετικού ιξώδους φαίνεται ότι παίζει και η τιμή της συγκεντρώσεως του δενδριτικά διακλαδωμένου πολυστυρενίου στο μείγμα. Στην περίπτωση όπου  $c_{\text{dendr}}/c_{\text{dendr}}^* < 1$  δεν πραγματοποιήθηκαν ικανές χωρικές ανομοιογένειες στο φυσικό δίκτυο των αλυσίδων με την προσθήκη του δενδριμερούς, με αποτέλεσμα την αύξηση του σχετικού ιξώδους του μείγματος κάτι που δεν παρατηρήθηκε στην αντίθετη περίπτωση, δηλαδή για  $c_{\text{dendr}}/c_{\text{dendr}}^* > 1$ .  $r_c \quad r_1$

## 7.2 Μελλοντικές κατευθύνσεις

Όπως φάνηκε στο κεφάλαιο 5 τα κινητικά διαγράμματα φάσης πυκνών διαλυμάτων αστεριών φαίνονται να επηρεάζονται σημαντικά από την παρουσία αστεροειδών πολυμερών μικρότερου αριθμού κλάδων, με το συνολικό μοριακό βάρος μαζί με την συγκέντρωσή τους να λειτουργούν ως εναλλακτικές παράμετροι ελέγχου του φαινομένου της μετάβασης πήκτωσης. Παρόλα αυτά για την πλήρη κατανόηση της επίδρασης των παραμέτρων αυτών χρειάζεται περισσότερο εκτεταμένη μελέτη.

Συγκεκριμένα μπορούμε να μελετήσουμε την επίδραση που έχει στην διατήρηση του πηκτώματος ενός πολύκλωνου αστεροειδούς πολυμερούς η προσθήκη αστεροειδών πολυμερών πολύ μικρού αριθμού κλάδων (τρεις ή τέσσερις κλάδοι). Όπως επίσης ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η προσθήκη πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών σε διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών διαφορετικού μοριακού βάρους κλάδου σε συγκεντρώσεις όπου έχουμε σχηματισμό πηκτώματος. Με την μελέτη των παραπάνω συστημάτων θα μπορέσει να αποσαφηνιστεί η επίδραση του αριθμού των κλάδων των αστεροειδών πολυμερών.

Σημαντικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη μειγμάτων των δενδριμερών πολυστυρενίων, στα οποία αναφερθήκαμε στο κεφάλαιο 6, με την προσθήκη γραμμικών αλυσίδων διαφορετικού μοριακού βάρους σε ένα πλήθος συγκεντρώσεων. Για την εξαγωγή ολοκληρωμένων συμπερασμάτων χρειάζεται επιπλέον μελέτη αντίστοιχων μειγμάτων με αυτά που μελετήσαμε στην παρούσα εργασία. Επίσης, παρουσιάζει ενδιαφέρον η δημιουργία μειγμάτων των δενδριμερών πολυμερών με πολυμερή πολυπλοκότερης δομής από τις γραμμικές αλυσίδες σε καλό διαλύτη, ώστε να απομονωθεί η επίδραση της θερμοκρασίας, ώστε να μελετηθεί η επίδραση της δομής των επιπρόσθετων πολυμερών στα διαλύματα των δενδριτικά διακλαδωμένων πολυμερών.

Έτσι, το γενικό συμπέρασμα το οποίο απορρέει από την εργασία αυτή είναι ότι ο συνδυασμός υψηλά διακλαδωμένων δομών σε διαλύματα μπορεί να επιφέρει σημαντικά αποτελέσματα στον έλεγχο της συμπεριφοράς των συστημάτων. Επομένως αφού η αλληλεπίδραση των συστημάτων μπορεί να ελεγχθεί εξωτερικά (π.χ. αλλαγή ποιότητας διαλύτη, ελεγχόμενη πολυδιασπορά) μας δίνεται η δυνατότητα να τη μεταβάλλουμε κατά βούληση οδηγώντας μας πιθανόν στο μοριακό σχεδιασμό μεσοσκοπικών υλικών (χαλαρή ύλη) με ελεγχόμενες ιδιότητες.



**Βιβλιογραφία**

- [1] *M. Dijkstra, J.M. Brader,, R. Evans, J. Phys.: Condens.Matter 11 (1999) 10079*  
[2] A. Moussaïd, W.C.K. Poon, P.N. Pusey, M.F. Soliva, Phys. Rev. Lett. 82,  
(1999) 225
- [3] *M. Stiakakis, D. Vlassopoulos, C. N. Likos, J. Roovers, G. Meier, Phys. Rev. Lett, προς δημοσίευση*  
[4] D.M. Knauss, H. A. Al-Muallem, T. Huang, D.T. Wu, Macromolecules 33 (2000)  
3557