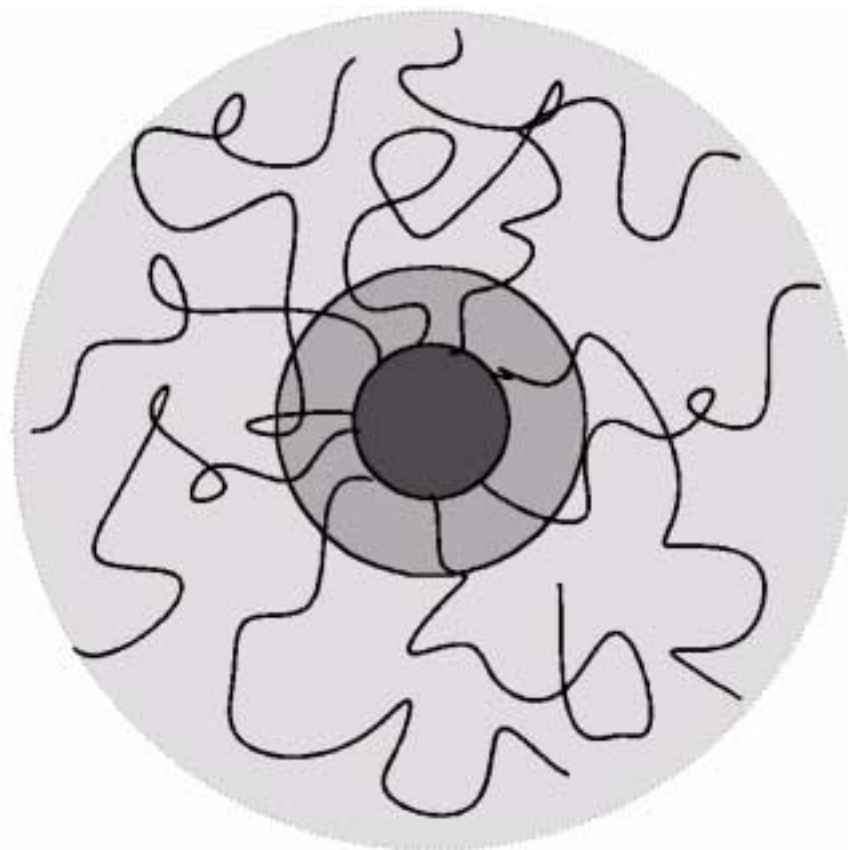


ΣΤΕΙΑΚΑΚΗΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ

ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΦΑΣΕΩΝ ΣΕ
ΑΣΤΕΡΟΕΙΔΗ ΠΟΛΥΜΕΡΗ



ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Γ. ΦΥΤΑΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: Δ. ΒΛΑΣΣΟΠΟΥΛΟΣ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ - ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2001



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1

1.1 Κίνητρο	1
1.2 Αντικείμενο μελέτης	2

Μέρος I

Εισαγωγή

5

Κεφάλαιο 2

Πολυμερικές

αλυσίδες

7

2.1 Διαμορφώσεις απομονωμένων πολυμερικών αλυσίδων	7
2.2 Επίδραση του διαλύτη	13
2.3 Διαλύματα πολυμερών	16
2.4 Θεωρία Flory – Huggins	18
2.5 Πυκνά διαλύματα	21
2.6 Θεωρία των εκθετικών νόμων	23

Κεφάλαιο 3

Πολύκλιωνα αστεροειδή πολυμερή : Δομή

και ιδιότητες

28

3.1 Εισαγωγή	28
3.2 Δομή μιας απομονωμένης πολύκλωνης αστεροειδούς πολυμερικής αλυσίδας	30
3.3 Προσέγγιση χαλαρών σφαιρών	32
3.4 Επίδραση της συγκέντρωσης σε διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερικών αλυσίδων	33

3.5 Τεχνικές σκέδασης – Επιβεβαίωση θεωρητικών προβλέψεων	37
---	----

Κεφάλαιο 4

Δυναμική Πολύκλωνων Αστεροειδών Πολυμερών

43

4.1 Ιξωδοελαστική συμπεριφορά στην κατάσταση τήγματος	43
4.2 Δυναμική Διαδικασιών Χαλάρωσης σε μή αραιά διαλύματα	48

Μέρος II

Εισαγωγή

54

Κεφάλαιο 5

Πειραματικές τεχνικές

56

5.1 Ρεολογία – Μηχανική δυναμική φασματοσκοπία	56
5.1.1 Γιατί η ρεολογία είναι χρήσιμη στον τομέα της χαλαρής ύλης ;	57
5.1.2 Πείραμα μικρής ημιτονοειδούς διατμητικής παραμόρφωσης – Δυναμικό πείραμα σάρρωσης συχνοτήτων	58
5.2 Τεχνικές σκέδασης	61
5.2.1 <i>Στατική σκέδαση</i>	
61	
5.2.2 Δυναμική σκέδαση φωτός (Φασματοσκοπία συσχέτισης φωτονίων)	62

Κεφάλαιο 6

Θερμο-αντιστρεπτή μετάβαση πήκτωσης σε χαλαρές κολλοειδείς σφαίρες

6.1 Επίδραση της θερμοκρασίας σε πολύ αραιά διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών πολυμερικής αλυσίδας	67
6.2 Επίδραση της θερμοκρασίας σε πυκνά διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών	70
6.3 Προτεινόμενος μηχανισμός - Κινητικά διαγράμματα πήκτωσης	79

Κεφάλαιο 7

Έλεγχος του φαινομένου της θερμοαντιστρεπτής μετάβασης **πήκτωσης**

84

7.1 Επίδραση της ποιότητας του διαλύτη	84
7.2 Επίδραση της παρουσίας γραμμικών αλυσίδων σε πυκνά διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών	94
7.3 Επίδραση της αλλαγής της μικροδομής των αστεριών	101

Κεφάλαιο 8

Συμπεράσματα – **Μελλοντικές κατευθύνσεις**

112

8.1 Αποτίμηση αποτελεσμάτων	112
8.2 Μελλοντικές κατευθύνσεις	114

Κεφάλαιο 1

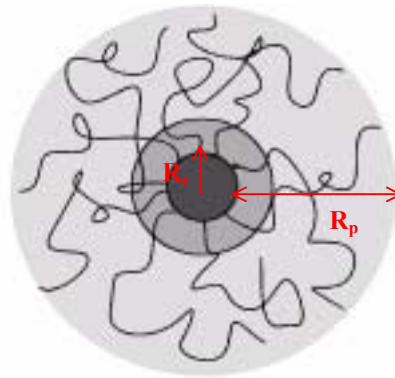
Εισαγωγή

Ο όρος χαλαρή συμπυκνωμένη ύλη (soft condensed matter) περιγράφει μια πολύ μεγάλη κατηγορία υλικών, όπου κοινό τους χαρακτηριστικό είναι ότι αποτελούνται από μεσοσκοπικών διαστάσεων σωματίδια, με χαρακτηριστικό μέγεθος $1\text{nm}-1\mu\text{m}$, διασπαρμένα σε διαλύτη του οποίου τα μόρια είναι πολύ μικρότερα σε μέγεθος (ατομικές διαστάσεις). Παραδείγματα συστημάτων που ανήκουν στην κατηγορία αυτή είναι τα πολυμερή, κolloειδή, υγροί κρύσταλλοι, γαλακτώματα, βιολογικά μακρομόρια κ.τ.λ. Ο χαρακτηρισμός τους σαν χαλαρή ύλη σχετίζεται με το πως τα συστήματα αυτά ανταποκρίνονται στις μηχανικές διαταραχές. Το μεσοσκοπικό μέγεθος των σωματιδίων αυτών είναι το κλειδί για την κατανόηση του γεγονότος ότι πράγματι τα συστήματα αυτά είναι όντως χαλαρά (soft) αφού έχουν ακαμψία στις μηχανικές παραμορφώσεις η οποία είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερη από ότι των ατομικών ομολόγων τους.

1.1 Κίνητρο

Τα τελευταία χρόνια η ανάγκη για το μοριακό σχεδιασμό σύνθετων μεσοσκοπικών συστημάτων που θα συνδυάζουν χαρακτηριστικά και ιδιότητες από διάφορες κατηγορίες υλικών, είχε σαν αποτέλεσμα να ανακύψει ένα σημαντικό πεδίο έρευνας στο τομέα της φυσικής που ονομάζεται χαλαρή συμπυκνωμένη ύλη [1,2]. Ένα από τα κίνητρα για αυτήν την προσπάθεια ήταν η επιθυμία να μελετηθεί η συμπεριφορά πολυμερικά σταθεροποιημένων κolloειδών σφαιρών με μεταβλητό απωστικό δυναμικό αλληλεπίδρασης. Το

δυναμικό αυτό ουσιαστικά ελέγχεται από το λόγο του πάχους του εμβολιασμένου κέλυφους R_p (μέγεθος εμβολιασμένων γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων) ως προς την ακτίνα R_c της στερικά σταθεροποιημένης κολλοειδούς σφαίρας (σχεδιάγραμμα 1.1.1). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ένας μεγάλος αριθμός από πολύπλοκα ρευστά (*complex fluids*) όπως μικύλια δισυσταδικών συμπολυμερών [3], αστεροειδή πολυμερή [4], μικροπηκτώματα πολυηλεκτρολυτών [5], και σκληρές σφαίρες εμβολιασμένες με μεγάλο μοριακού βάρους γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες [6] να επιδεικνύουν ταυτόχρονα πολυμερικό και κολλοειδή χαρακτήρα ο οποίος αντανακλάται τόσο στις δομικές όσο και στις δυναμικές τους ιδιότητες. Επομένως καταλαβαίνουμε ότι η χρήση πρότυπων συστημάτων παίζει σημαντικότατο ρόλο στην κατανόηση του τρόπου με τον οποίο μπορούμε να αλλάζουμε τις ιδιότητες των παραπάνω πολύπλοκων ρευστών με το να ελέγχουμε τις σχετικές τους πολυμερικές και κολλοειδής συνεισφορές.



Σχεδιάγραμμα 1.1.1 : Σχηματική αναπαράσταση πολυμερικά σταθεροποιημένης κολλοειδούς σφαίρας όπου με το R_p συμβολίζουμε το πάχος του εμβολιασμένου κέλυφους (μέγεθος εμβολιασμένων γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων) και με R_c την ακτίνα της στερικά σταθεροποιημένης κολλοειδούς σφαίρας.

Από πρακτικής πλευράς, συνδυάζοντας χαρακτηριστικά που επιδεικνύουν τα πολυμερή (π.χ μικρής εμβέλειας ταξικές δομές σε μεγάλες συγκεντρώσεις, δυνάμεις λόγω εντροπίας) και τα κολλοειδή (π.χ μακράς εμβέλειας ταξικές δομές σε μικρές κατά όγκο συγκεντρώσεις, δυνάμεις λόγω κινήσεων *Brown*) σε ένα μόνο σύστημα μεσοσκοπικών διαστάσεων ίσως να ανοίξει το δρόμο για τη μελέτη και το μοριακό σχεδιασμό νέων υλικών.

1.2 Αντικείμενο Μελέτης

Κατάλληλα συστήματα για το σκόπο που περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο είναι τα πολύκλιωνα αστεροειδή πολυμερή [4,7]. Αυτά συνθέτονται από ένα μεγάλο αριθμό γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων χημικά ενωμένων σε ένα κοινό κέντρο. Εξαιτίας της μη ομοιογενούς βαθμίδας της κατανομής της πυκνότητας των μονομερών τους [8], το οποίο προέρχεται από τον τρόπο σύνθεσης τους, τα συστήματα αυτά αναπαριστούν χαλαρές σφαίρες οι οποίες συνθέτονται 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 έτσι τη δυνατότητα να ελέγχουμε το απωστικό δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστημάτων αυτών μεταξύ του ορίου των σκληρών σφαιρών και των πολυμερών [9]. Λόγω της μορφής αυτής του απωστικού τους δυναμικού τα σωματίδια αυτά ονομάζονται συχνά ως χαλαρές σφαίρες (*soft spheres*).

Όταν τα αστέρια αυτών με αριθμό κλάδων $f > 32$ διασπείρονται μέσα σε ένα συνεχές μέσο (διαλύτης) σε συγκεντρώσεις πάνω από τη συγκέντρωση εμπλοκής c^* επιδεικνύουν μια μικρή ασθενούς εμβέλειας αυτοοργάνωση που ονομάζεται χαλαρή υγρή δομή (*liquid-like ordering*) [10]. Αυτού του είδους η οργάνωση εμφανίζεται σαν μια κορυφή στη σκεδαζόμενη ένταση σε πειράματα σκέδασης νετρονίων σε μικρές γωνίες (*SANS*) η οποία συσχετίζεται με τις προτιμητέες χωρικές συσχετίσεις των πυρήνων (*cores*) των αστεριών και οφείλεται στη μεταξύ τους απωστική αλληλεπίδραση η οποία προέρχεται από την μεγάλη οσμωτική πίεση μέσα στο αστεροειδές πολυμερές [10,11].

Δεδομένου των διαφόρων χαρακτηριστικών μηκών και χρόνων που είναι παρόν στα υπό εξέταση συστήματα η χρήση ποικιλίας πειραματικών τεχνικών, όπως Δυναμική Μηχανική Φασματοσκοπία και τεχνικές σκέδασης, ήταν απαραίτητη για την μελέτη που θα παρουσιαστεί στην παρούσα εργασία. Συγκεκριμένα ερευνήσαμε την επίδραση της θερμοκρασίας σε πυκνά διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών σε ενδιάμεσης ποιότητας διαλύτη (από θ σε καλό). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα διαλύματα αυτά υπόκεινται σε μια αντιστρεπτή μετάβαση πήκτωσης (*gelation*) με την αύξηση της θερμοκρασίας [12], με το φαινόμενο αυτό να χαρακτηρίζεται από αργή κινητική. Χρησιμοποιώντας αστέρια με ίδιο αριθμό αλλά διαφορετικού μοριακού βάρους κλάδων είναι δυνατόν να δημιουργηθεί ένα κινητικό διάγραμμα φάσης των θερμοκρασιών πήκτωσης προς το οφέλιμο κλάσμα όγκου των χαλαρών αυτών σφαιρών. Στην συνέχεια με σκοπό να κατανοήσουμε το φαινόμενο αυτό προσπαθήσαμε να βρούμε τρόπους να το ελέγξουμε. Τα πειραματικά μας αποτελέσματα έδειξαν ότι τα παραπάνω κινητικά διαγράμματα φάσης είναι ευαίσθητα (α) στην ποιότητα του διαλύτη, (β) στην παρουσία επιπρόσθετων γραμμικών αλυσίδων στα πυκνά αυτά διαλύματα και (γ) σε μικρές διαφορές στην εσωτερική δομή των αστεριών αυτών [13].

Βιβλιογραφία

- [1]T.A. Witten, *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999) S367.
- [2]M.E.Cates, M.R.Evans (Eds.) *Soft and Fragile Matter: Nonequilibrium Dynamics, Metstability and Flow*, Bristol, 2000.
- [3]A.P.Gast, W.B. Russel, *Pys. Today* 51 (1998) 24.
- [4]A.N.Semenov et.al., *Langmuir* 15 (1999) 358.
- [5]R.Borrega et.al., *Europhys. Lett.* 47 (1999) 729.
- [6]J.C.Castaing et.al., *Europhys. Lett.* 36 (1996) 153.
- [7]D.Vlassopoulos et.al., *Faraday Discuss.* 112 (1999) 225.
- [8]M.Daoud, J.P.Cotton, *J. Phys.* 43(1982) 225.
- [9]C.N.Likos et.al., *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 4450.
- [10]T.A.Witten et.al., *Europhys. Lett.* 2 (1986) 137.
- [11]D.Richter et.al., *Polym. Matter. Sci. Eng.* 67 (1992) 425.
- [12]M.Kapnistos, D.Vlassopoulos, G.Fytas, K.Mortensen, G.Fleischer, J.Roovers, *Phys.Rev.Lett* 85 (2000) 4072.
- [13]B.Loppinet et.al.,

ΜΕΡΟΣ Ι

Εισαγωγή

Στο πρώτο μέρος της εργασίας αυτής θα παρουσιαστούν διάφορες γενικές πληροφορίες για τις γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες προχωρώντας στην περιγραφή των μακρομορίων που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη αυτή. Συγκεκριμένα στο δεύτερο κεφάλαιο θα προσπαθήσουμε να περιγράψουμε κάποιες ιδιότητες των διαλυμάτων γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων [1,2,3]. Αυτό είναι αναγκαίο για την κατανόηση των υπό εξέταση συστημάτων τα οποία ουσιαστικά συνθέτονται από ένα μεγάλο αριθμό γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων χημικά ενωμένων σε ένα κοινό κέντρο [3,4]. Η περιγραφή αυτών των πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών, όπως χαρακτηριστικά ονομάζονται, θα πραγματοποιηθεί στο τρίτο κεφάλαιο το οποίο θα συνοδευτεί με το τελευταίο κεφάλαιο του πρώτου μέρους στο οποίο θα γίνει μια σύντομη παρουσίαση της δυναμικής των συστημάτων αυτών [5,6]. Όλες αυτές οι πληροφορίες θα μας εξασφαλίσουν μια ομαλή μετάβαση στο δεύτερο και τελευταίο μέρος της εργασίας όπου θα παρουσιαστούν τα πειραματικά μας αποτελέσματα.

Βιβλιογραφία

- [1]P.J.Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953
[2]P.G.de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, 1979.
[3]J.Roovers, L.L.Zhou, P.M.Toporowski, M.van der Zwan, H.Iatrou, N.Hadjichristidis, *Macromolecules*, 25 (1993) 4324.
[4]M.Daoud and J.P.Cotton, *J. Phys.*43 (1982) 531.

[5]D.Vlassopoulos, T.Pakula, G.Fytas, J.Roovers, K.Karatasos, N.Hadjichristidis, *Europhys. Lett.* 39 (1997) 617 ; T.Pakula, D.Vlassopoulos, G.Fytas, J.Roovers, *Macromolecules* 31 (1998) 8931.

[6]R.Seghrouchni, G.Petekidis, D.Vlassopoulos, G.Fytas, A.N.Semenov, J.Roovers and G.Fleischer, *Europhys. Lett.* 42 (1998) 271 ; A.N.Semenov, D.Vlassopoulos, G.Fytas, G.Vlachos, G.Fleischer, J.Roovers, *Langmuir* 15 (1999) 358.

Κεφάλαιο 2

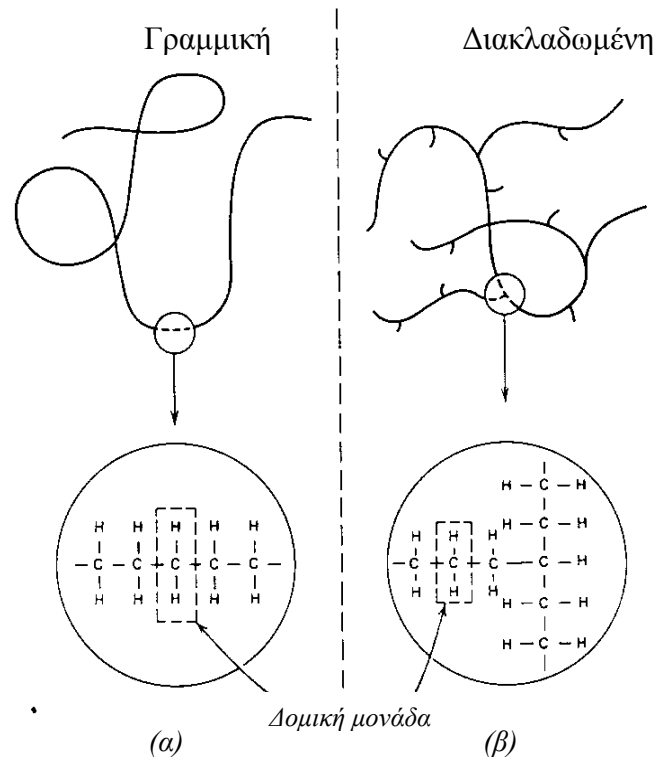
Πολυμερικές Αλυσίδες

Στο κεφάλαιο αυτό θα προσπαθήσουμε να περιγράψουμε αρκετά συνοπτικά κάποιες ιδιότητες των διαλυμάτων πολυμερικών αλυσίδων. Ξεκινώντας από τις εκθετικές ιδιότητες μιας μόνο αλυσίδας θα συνεχίσουμε με την εισαγωγή της έννοιας της ποιότητας του διαλύτη. Εντέλει θα καταλήξουμε στα πολυμερικά διαλύματα παραθέτοντας αποτελέσματα από τη θεωρία των Flory-Huggins καθώς και από θεωρίες εκθετικών νόμων (*scaling laws*) που αφορούν την εξάρτηση διαφόρων θερμοδυναμικών ποσοτήτων από την συγκέντρωση. Αυτό είναι αναγκαίο για την κατανόηση εννοιών που πιστεύουμε ότι θα φανούν αρκετά χρήσιμες για την συζήτηση που θα ακολουθήσει στα επόμενα κεφάλαια.

2.1 Διαμορφώσεις απομονωμένων πολυμερικών αλυσίδων

Ένα μακρομόριο (ή πολυμερές) είναι ένα μεγάλο μόριο το οποίο αποτελείται από πολλές μικρές επαναλαμβανόμενες χημικές μονάδες οι οποίες ονομάζονται δομικές μονάδες (*structural units*). Όταν κάθε δομική μονάδα είναι συνδεδεμένη εν σειρά με τις άλλες δομικές μονάδες τότε η σχηματιζόμενη αλυσίδα ονομάζεται γραμμική αλυσίδα (γραμμικό μακρομόριο). Στην περίπτωση που κάποιες από τις δομικές μονάδες συνδέουν

τρεις ή περισσότερες (μονάδες), τότε έχουμε τη λεγόμενη διακλαδωμένη αλυσίδα (διακλαδωμένο μακρομόριο - σχήμα 2.1). Ο αριθμός των δομικών μονάδων σε μια πολυμερική αλυσίδα ονομάζεται βαθμός πολυμερισμού και συμβολίζεται με το γράμμα N .



Διάγραμμα 2.1: Συμβολικές αναπαραστάσεις γραμμικών και διακλαδωμένων μακρομορίων (υψηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο και χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο αντίστοιχα): **(α)** γραμμικό **(β)** διακλαδωμένο [από R.B. Bird et.al, *Dynamic of polymeric liquids Volume 1 : Fluid Mechanics, Willey, 1987*].

Κάποιος μπορεί να "κοιτάξει" την πολυμερική αλυσίδα σε μια ποικιλία χαρακτηριστικών μηκών. Όντως κάτω από το μήκος του μονομερούς ή το μήκος του δεσμού a , το οποίο είναι τυπικά της τάξης των μερικών *Angstroms*, οι λεπτομέρειες της χημικής δομής του πολυμερούς είναι πράγματι σημαντικές. Παρόλα αυτά αν δούμε τη μακρομοριακή αλυσίδα από όλο και μεγαλύτερες κλίμακες μήκους τότε μια νέα εικόνα μας εμφανίζεται. Όλα τα μακρομόρια μοιάζουν με ελαστικά σκοινιά τα οποία έχουν έναν τεράστιο αριθμό δυνατών διαμορφώσεων. Αυτή η ευελιξία (*flexibility*) έχει τη μικροσκοπική της βάση στην ύπαρξη των διάφορων επιλογών που έχει το μονομερές σε σχέση με το προσανατολισμό του με τους γείτονες του στη μακρομοριακή αλυσίδα. Επειδή αυτοί οι πιθανοί προσανατολισμοί δεν είναι όλοι ενεργητικά προτιμητέοι, θερμικές διακυμάνσεις συνεχώς μεταβάλλουν τους προσανατολισμούς των συνεχόμενων

δομικών μονάδων δίνοντας έτσι την δυνατότητα στην πολυμερική αλυσίδα να έχει σημαντική ευελιξία.

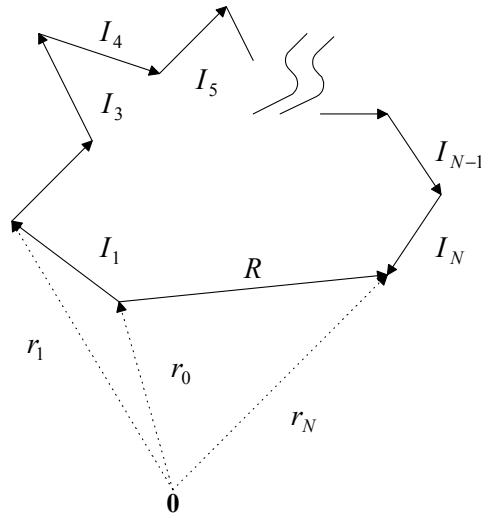
Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι ότι, αυξάνοντας την κλίμακα μήκους με την οποία μπορούμε να δούμε μια αλυσίδα καθώς επίσης και τον βαθμό πολυμερισμού N , όλες οι αλυσίδες συμπεριφέρονται με τον ίδιο τρόπο, δηλαδή παρατηρείται ένα καθολικό φαινόμενο. Μιά τυπική ποσότητα η οποία επιδεικνύει αυτή την καθολική συμπεριφορά, είναι για παράδειγμα η αναμενόμενη τιμή της απόστασης R μεταξύ των δύο άκρων της αλυσίδας και συγκεκριμένα της εξάρτησης της από το βαθμό πολυμερισμού N . Όπως θα δούμε αργότερα αυτή η ποσότητα έχει εκθετική εξάρτηση από το N , $R \sim N^\nu$, με το εκθετικό ν να είναι ανεξάρτητο από τις μικροσκοπικές λεπτομέρειες της αλυσίδας.

Έτσι λοιπόν όταν αντιμετωπίζουμε φαινόμενα τα οποία εμφανίζουν καθολικότητα συνήθως κατασκευάζονται απλά μοντέλα για την περιγραφή τους τα οποία περιλαμβάνουν τους βασικούς φυσικούς νόμους που διέπουν το σύστημα αγνοώντας τις λεπτομέρειες του. Έτσι για παράδειγμα μπορούμε να αγνοήσουμε τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των ατόμων που σχηματίζουν την σπονδυλική στήλη της μακροαλυσίδας και απλώς να χρησιμοποιήσουμε σαν μοντέλα για αυτά, σημειακά σωματίδια. Έτσι $N+1$ άτομα χρειάζονται για να κατασκευάσουμε μια αλυσίδα με N δομικές μονάδες όπου οι αυθόρμητες διαμορφώσεις τους μπορούν να περιγραφούν από ένα σύνολο από διανύσματα θέσης $(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ όπου \vec{r}_i είναι το διάνυσμα θέσης του i ατόμου. Από αυτό το σύνολο μπορούμε να φτιάξουμε ένα σύνολο από διανύσματα δεσμών $(\vec{l}_1, \vec{l}_2, \dots, \vec{l}_N)$ όπου $\vec{l}_i = \vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i$ όπως φαίνεται στο διάγραμμα 2.1.2. Το διάνυσμα τέλους-τέλους \vec{R} δίνεται από τη σχέση :

$$\vec{R} = \vec{r}_N - \vec{r}_0 = \sum_{i=1}^N \vec{l}_i \quad [2.1]$$

Το μέτρο του διανύσματος αυτού, είναι ένα μέτρο της χωρικής επέκτασης της αλυσίδας. Μια άλλη εναλλακτική ποσότητα που συχνά χρησιμοποιείται λόγω της απευθείας σύνδεσης της με τα πειραματικά αποτελέσματα είναι η γυροσκοπική ακτίνα R_g . Συμβολίζοντας σαν \vec{s}_i το διάνυσμα που συνδέει το κέντρο μάζας της αλυσίδας με το σωματίδιο i , η γυροσκοπική ακτίνα ορίζεται ως :

$$R_g = \left[\frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N s_i^2 \right]^{1/2} \quad [2.2]$$



Διάγραμμα 2.1.2: Μια απλή εικόνα για την περιγραφή των διαμορφώσεων μιας πολυμερικής αλυσίδας. Τα σημεία διασταύρωσης των γραμμών συμβολίζουν τα άτομα με διανύσματα θέσης \vec{r}_i . Τα διανύσματα των δεσμών αναπαριστώνται με τα $\vec{l}_i = \vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i$ ενώ \vec{R} είναι το διάνυσμα τέλους-τέλους.

Η πιο απλή εικόνα μιας ευέλικτης αλυσίδας παρέχεται από το μοντέλο του τυχαίου περιπάτου (*random walk* - *RW*). Στο μοντέλο αυτό υποθέτουμε ότι κάθε διάνυσμα δεσμού \vec{l}_i είναι ασυσχέτιστο σε ότι αφορά την κίνηση του σε σχέση με την κίνηση των άλλων διανυσμάτων δεσμών. Έτσι η αναμενόμενη τιμή του μέτρου του διανύσματος τέλους-τέλους εξαρτάται εκθετικά από την τετραγωνική ρίζα του N , δηλαδή :

$$R_0 \equiv \sqrt{\langle R^2 \rangle} = aN^{1/2} \quad [2.3]$$

Αυτό το αποτέλεσμα αντιστοιχεί στην επονομαζόμενη ιδανική ή *Gaussian* αλυσίδα. Ο όρος ιδανική αλυσίδα πηγάζει από το γεγονός ότι οι πραγματικές αλυσίδες δεν ακολουθούν την παραπάνω νομοτέλεια. Στην πραγματικότητα είναι πιο εκτεταμένες από ότι η παραπάνω εξίσωση προβλέπει, δηλαδή το εκθετικό είναι μεγαλύτερο από την τιμή $1/2$. Η τιμή $\nu_G = 1/2$ για το N εκθετικό είναι γνωστή σαν *Gaussian* τιμή.

Βασιζόμενοι τώρα στο κεντρικό θεώρημα της θεωρίας πιθανοτήτων (*central limit theorem*) μπορούμε να ορίσουμε τη σχετιζόμενη με τις ιδανικές αλυσίδες ελεύθερη ενέργεια. Το διάνυσμα τέλους-τέλους R είναι ίσο με το άθροισμα ενός μεγάλου αριθμού τυχαίων μεταβλητών και επομένως αυτό θα πρέπει να ακολουθεί μια κανονική κατανομή αφού τα διανύσματα δεσμών για μια ιδανική αλυσίδα είναι ανεξάρτητα. Αυτό υπονοεί ότι

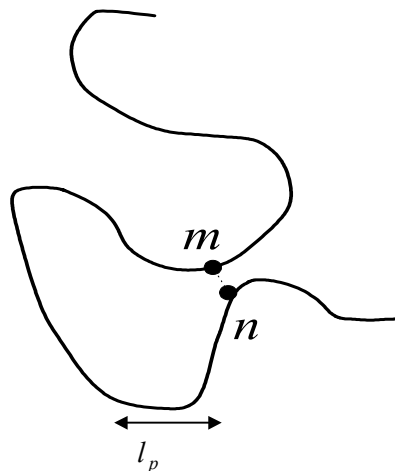
η ποσότητα $W_0(R)$, όπου $W_0(R)dR$ αναφέρεται στον ολικό αριθμό των ιδανικών αλυσίδων με μήκη μεταξύ R και $R+dr$ έχει την ακόλουθη μορφή :

$$W_0(R) \propto R^2 \exp\left(\frac{3R^2}{2Na^2}\right) \quad [2.4]$$

Από την 2.4 εξάγεται η σχέση για την εντροπικής φύσης ελεύθερη ελαστική ενέργεια $F_0(R)$ μιας ιδανικής αλυσίδας :

$$F_{el}(R) = F(0) + \frac{3K_B T}{2} \frac{R^2}{Na^2} \quad [2.5]$$

Η εξίσωση αυτή μας επιτρέπει τον χαρακτηρισμό της ιδανικής αλυσίδας σαν ένα ελαστικό σχοινί με ελαστική σταθερά $K = \frac{3K_B T}{Na^2}$.



Διάγραμμα 2.1.3: Διαμόρφωση μιας *self-avoiding* αλυσίδας. Τα δύο μονομερή που βρίσκονται στις θέσεις m και n νιώθουν μια στερική αλληλεπίδραση και έτσι αναπτύσσουν μια συσχέτιση στις θέσεις τους, ανεξάρτητα ότι η απόσταση τους κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας είναι αρκετές φορές μεγαλύτερη από το μήκος l_p ¹

Η φυσική εξήγηση για το γεγονός ότι το μετρούμενο εκθετικό ν στις πραγματικές πολυμερικές αλυσίδες αποκλίνει από τη *Gaussian* τιμή $\nu_G = 1/2$ είναι ότι το μοντέλο RW (καθώς και όλες οι τροποποιήσεις του) δεν λαμβάνει υπόψη του το γεγονός ότι η αλυσίδα δεν μπορεί να τέμνει τον εαυτό της (*self-avoiding*). Το γεγονός αυτό οφείλεται

¹ Αυτό είναι ένα χαρακτηριστικό μήκος (persistence length) το οποίο ορίζεται σαν την απόσταση κατά μήκος της αλυσίδας όπου οι συσχετίσεις στο προσανατολισμό μεταξύ των μονομερών χάνονται.

στις στερικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονομερών οι οποίες τα εμποδίζουν να έρθουν αυθαίρετα το ένα κοντά στο άλλο. Παρόλο που αυτές οι στερικές δυνάμεις είναι μικρής εμβέλειας έχουν μακράς εμβέλειας επίδραση κατά μήκος της αλυσίδας με συνέπεια όταν δύο μονομερή πλησιάσουν το ένα το άλλο οι στερικές αλληλεπιδράσεις επιβάλλουν μια συσχέτιση στις θέσεις τους όπως φαίνεται σχηματικά στο διάγραμμα 2.1.3. Αυτή η αποκλειστέου όγκου αλληλεπίδραση $v_{nm}(\vec{r}_n, \vec{r}_m)$ μεταξύ των μονομερών συνήθως προσεγγίζεται με μια απωστική συνάρτηση δ [1-3]:

$$v_{nm}(\vec{r}_n, \vec{r}_m) = v_0 K_B T \delta(\vec{r}_n - \vec{r}_m) \quad [2.6]$$

όπου \vec{r}_n είναι το διάνυσμα θέσης του n -ιστού μονομερούς κατά μήκος της αλυσίδας και v_0 είναι η λεγόμενη σταθερά αποκλειστέου όγκου.

Ποσοτική ανάλυση των επιδράσεων αποκλειστέου όγκου έγινε για πρώτη φορά από τον Flory. Η ελεύθερη ενέργεια της *self-avoiding* πολυμερικής αλυσίδας εκτιμήθηκε ίση με το άθροισμα της ελεύθερης ελαστικής ενέργειας της εξίσωσης 2.5 και της ελεύθερης ενέργειας αλληλεπίδρασης $F_{int}(R)$ λόγω του φαινομένου του αποκλειστέου όγκου [4,1]. Ελαχιστοποιώντας την ποσότητα αυτή ως προς R ο Flory οδηγήθηκε στο παρακάτω αποτέλεσμα :

$$R \sim N^{3/5} \quad [2.7]$$

Ένας εναλλακτικός τρόπος για να καταλήξουμε στο ίδιο συμπέρασμα είναι μέσω της ποσότητας $W(R)$, η οποία είναι το ανάλογο, για την *self-avoiding* αλυσίδα, της ποσότητας $W_0(R)$ που εισάγαμε για την ιδανική αλυσίδα. Αυτή η ποσότητα δίνεται από την ακόλουθη σχέση [5] :

$$W(R) \propto R^2 \exp\left[-\left(\frac{3R^2}{2Na^2} + \frac{N^2 v_0}{2R^3}\right)\right] = R^2 \exp\left[-\frac{1}{K_B T} [F_{el}(R) + F_{int}(R)]\right] \quad [2.8]$$

όπου η ελαχιστοποίηση της ως προς R μας οδηγεί στο αποτέλεσμα της εξίσωσης 2.7. Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι η *self-avoiding* πολυμερική αλυσίδα είναι όντως διογκωμένη σε σχέση με την ιδανική και μπορεί να γενικευθεί και στις d -διαστάσεις

$$R^{d+2} \propto v_0 a^2 N^3 \quad [2.9]$$

με το αντίστοιχο εκθετικό *Flory* ίσο με :

$$v_F(d) = \frac{3}{d+2} \quad [2.10]$$

Παρόλη την απλότητα της παραπάνω προσέγγισης, η θεωρία του *Flory* ,καταφέρνει να συλλάβει τη φυσική του προβλήματος δίνοντας ποσοτικά αποτελέσματα τα οποία είναι σε εξαιρετική συμφωνία με την πραγματικότητα.

Ανακεφαλαιώνοντας, και στις δύο περιπτώσεις ιδανική και self-avoiding αλυσίδα, ο αριθμός των μονομερών N και το μέγεθος R της αλυσίδας συνδέονται με μια εκθετική νομοτέλεια της μορφής $N(R) \propto (R/a)^D$ όπου $D = D_G = 2$ για *Gaussian* αλυσίδα και $D = D_G = 5/3$ για self-avoiding αλυσίδα. Αυτό μας επιτρέπει να θεωρήσουμε τις πολυμερικές αλυσίδες σαν *fractal* αντικείμενα των οποίων η *fractal*² διάσταση είναι D [6]. Όσο πιο μεγάλη είναι η τιμή της D τόσο πιο συμπαγές είναι το αντικείμενο. Επίσης τα παραπάνω εκθετικά μοντέλα που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο αυτή παραμένουν έγκυρα όταν η απόσταση τέλους-τέλους της αλυσίδας αντικατασταθεί από κάποια άλλα χαρακτηριστικά μεγέθη τα οποία δίνουν το μακροσκοπικό μέγεθος της αλυσίδας, όπως είναι για παράδειγμα η γυροσκοπική ακτίνα R_g [εξίσωση 2.2]. Έτσι όσο το $R \gg a$, $R_g \gg a$ ή ισοδύναμα, $N \gg 1$, τότε έχουμε $N(R_g) \propto (R_g/a)^D$ με το ίδιο εκθετικό D αλλά με διαφορετική σταθερά αναλογίας. Η *fractal* διάσταση ενός αντικειμένου μπορεί επίσης να μετρηθεί με πειράματα σκέδασης όπου μπορεί να δειχθεί ότι σε μεγάλες τιμές του κυματοδιανύσματος σκέδασης q , η σκεδαζόμενη ένταση $I(q)$ από ένα αντικείμενο με *fractal* διάσταση D έχει εκθετική εξάρτηση με το D της μορφής [7,8]:

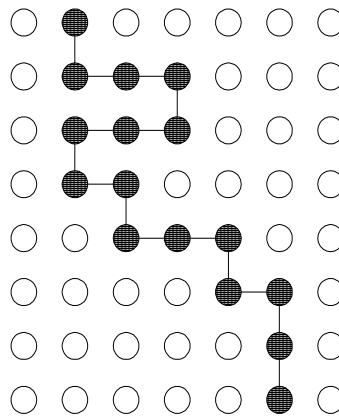
$$I(q) \sim q^{-D} \quad [2.11]$$

2.2 Επίδραση του διαλύτη

Μέχρι τώρα ασχοληθήκαμε με μια απομονωμένη αλυσίδα χωρίς να λάβουμε υπ' όψιν μας την επίδραση του διαλύτη. Όπως είναι γνωστό το μέγεθος της πολυμερικής αλυσίδας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το τύπο του μέσου (υγρού-διαλύτη) μέσα στο οποίο

² Η *fractal* διάσταση μιας δομής ορίζεται σύμφωνα με το πως η μάζα ενός αντικειμένου εξαρτάται εκθετικά από την ακτίνα του. Συνήθη παραδείγματα είναι π.χ (α) μια γραμμή για την οποία $m \sim r^1$ (β) μια επίπεδη σελίδα χαρτιού όπου $m \sim r^2$ και (γ) ένα πυκνό στερεό αντικείμενο για το οποίο $m \sim r^3$. Αυτή η ιδέα μπορεί να γενικευτεί ώστε να περιλαμβάνει πολλές δομές που βρίσκονται στη φύση για τις οποίες $m \sim r^{d_f}$, όπου d_f δεν είναι ακέραιος αριθμός.

τοποθετείται. Πράγματι εάν υπάρχει μεγάλη χημική συγγένεια (*affinity*) με το διαλύτη ώστε το πολυμερές εύκολα να διαλύεται (αυτός ονομάζεται καλός διαλύτης), η διαμόρφωση της πολυμερικής αλυσίδας θα είναι εκτεταμένη. Από την άλλη σε ένα διαλύτη όπου δεν διαλύεται το πολυμερές (κακός διαλύτης) η αλυσίδα είναι συρρικνωμένη και έχει πιο συμπαγή μορφή. Με σκοπό να εξηγήσουμε την εξάρτηση του μεγέθους της πολυμερικής αλυσίδας από τον τύπο του διαλύτη, θα λάβουμε υπόψη μας την αλληλεπίδραση μεταξύ του πολυμερούς και των μορίων του διαλύτη. Αυτό θα γίνει με την παρουσίαση του πλεγματού μοντέλου [5].



Διάγραμμα 2.2.1: Το μοντέλο πλέγματος για μια αλυσίδα σε διαλύτη. Τα μονομερή αναπαριστώνται με μαύρους κύκλους και τα μόρια διαλύτη με άσπρους κύκλους. Για χάρη απλότητας τα δύο είδη τα πήραμε να έχουν το ίδιο μέγεθος.

Το μοντέλο αυτό φαίνεται στο διάγραμμα 2.2.1. Κάθε θέση του πλέγματος μπορεί να καταληφθεί από ένα μόνο μόριο είτε είναι αυτό μονομερές (μαύροι κύκλοι) είτε μόριο διαλύτη (άσπροι κύκλοι). Επιπρόσθετα της άπωσης λόγω αποκλειστικού όγκου (*hard-core exclusion*), υπάρχουν ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κοντινών γειτόνων, έχοντας τιμές $-\varepsilon_{mm}$, $-\varepsilon_{ms}$ και $-\varepsilon_{ss}$ μεταξύ μορίων μονομερούς – μονομερούς, μονομερούς – διαλύτη και διαλύτη – διαλύτη αντίστοιχα.

Ένας υπολογισμός μέσου πεδίου της ποσότητας $\tilde{W}(R)$ [5], η οποία αντιστοιχεί στην $W(R)$ λαμβάνοντας υπόψιν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων διαλύτη και μονομερούς, μας οδηγεί στο ακόλουθο αποτέλεσμα :

$$\tilde{W}(R) \propto R^2 \exp \left[-\frac{3R^2}{2Na^2} - \frac{N^2 v_0}{2R^3} \left(1 - \frac{2z\Delta\varepsilon}{K_B T} \right) \right] = R^2 \exp \left[-\frac{3R^2}{2Na^2} - \frac{N^2 v_0}{2R^3} (1 - 2\chi) \right] \quad [2.12]$$

όπου η παράμετρος χ ορίζεται ως :

$$\chi \equiv \frac{z\Delta\varepsilon}{K_B T} \quad [2.13]$$

με z να είναι ο αριθμός συντεταγμένων του πλέγματος και $\Delta\varepsilon$ να ορίζεται από τη σχέση :

$$\Delta\varepsilon = (\varepsilon_{mm} + \varepsilon_{ss})/2 - \varepsilon_{ms} \quad [2.14]$$

Σύγκριση των εξισώσεων 2.8 και 2.12 μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η επίδραση του διαλύτη επηρεάζει την σταθερά αποκλειστέου όγκου όπου τώρα εξαρτάται από την θερμοκρασία $v(T)$ και ουσιαστικά αντικαθιστά την αδιάλλακτη σταθερά v_0 :

$$v_0 \rightarrow v(T) = v_0(1 - 2\chi) \quad [2.15]$$

Οι παράμετροι $\varepsilon_{\mu\nu} (\mu, \nu = m, s)$ είναι ανάλογες των ατομικών πολωσιμοτήτων α_μ, α_ν δηλαδή $\varepsilon_{mm} = ka_m^2$, $\varepsilon_{ss} = ka_s^2$ και $\varepsilon_{ms} = ka_m a_s$, με την σταθερά αναλογίας k να είναι μια θετική ποσότητα. Εισάγοντας τις εκφράσεις αυτές στην σχέση 2.14 έχουμε για την ποσότητα $\Delta\varepsilon$ την ακόλουθη σχέση :

$$\Delta\varepsilon = \frac{k}{2} (\alpha_m - \alpha_s)^2 > 0 \quad [2.16]$$

η οποία μεσω της εξίσωσης 2.13 υπονοεί ότι $\chi > 0$. Άρα η παρουσία του διαλύτη έχει σαν αποτέλεσμα γενικά τη μείωση της τιμής της αδιάλλακτης σταθεράς αποκλειστέου όγκου και έχει την τάση να φέρνει τις στατιστικές μονάδες (*segments*) τη μια κοντά στη άλλη. Ανεξάρτητα αν αυτό επιδρά στη σταθερά αναλογίας στο εκθετικό μοντέλο του Flory $R \sim N^{3/5}$ ή αλλάζει το ίδιο το εκθετικό, το βασικό είναι ότι εξαρτάται από το μέτρο του χ . Αυτό με τη σειρά του μπορεί να ελεγχθεί εξωτερικά μεταβάλλοντας την θερμοκρασία οδηγώντας έτσι στις ακόλουθες κατηγοριοποιήσεις :

1. Καλός διαλύτης. Αντιστοιχεί στην περίπτωση όπου $(1 - 2\chi) > 0$ ή $\chi < 1/2$ και συμβαίνει στις υψηλές θερμοκρασίες. Σύμφωνα με την σχέση 2.15 η αναθεωρημένη σταθερά αποκλειστέου όγκου $v(T)$ παραμένει θετική και για το μέγεθος της αλυσίδας ισχύει το ίδιο εκθετικό μοντέλο $R \sim N^{3/5}$. Στην περιοχή των υψηλών θερμοκρασιών,

$K_B T \gg \Delta \epsilon$, η επίδραση του διαλύτη είναι πλήρως καταπιεσμένη, η θερμοκρασία δεν παίζει κανένα ρόλο, και ο διαλύτης ονομάζεται αθερμικός (*athermal*).

2. Κακός διαλύτης. Σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες T , πλησιάζουμε την περιοχή όπου $(1-2\chi) < 0$ ή $\chi > 1/2$. Η σταθερά αποκλειστέου όγκου γίνεται αρνητική και η αλυσίδα συμπυκνώνεται σε ένα συμπαγές σπείρωμα, με το μέγεθος της αλυσίδας να περιγράφεται από το εκθετικό μοντέλο $R_* \sim N^{1/3}$. Το μονομερές δεν αρέσκεται να έχει δίπλα του μόρια διαλύτη και προσπαθεί να μείνει όσο πιο κοντά γίνεται με άλλα μονομερή, ελαχιστοποιώντας συγχρόνως την διεπιφάνεια με τον διαλύτη.

3. Θ-διαλύτης. Αυτή είναι η ενδιάμεση περίπτωση όπου $\chi = 1/2$ και η δραστική αλληλεπίδραση αποκλειστέου όγκου εξαφανίζεται. Η αλυσίδα συμπεριφέρεται μακροσκοπικά σαν ιδανική, ακολουθώντας τον εκθετικό νόμο $R_* \sim N^{1/3}$. Η θερμοκρασία που συμβαίνει αυτό ονομάζεται Θ θερμοκρασία και δίνεται μέσω της σχέσης 2.13 από την ακόλουθη έκφραση :

$$T_\Theta = \frac{2z\Delta\epsilon}{K_B} \quad [2.17]$$

Ανυψώνοντας την θερμοκρασία, από τιμές που αντιστοιχούν σε κακό διαλύτη σε τιμές που αντιστοιχούν σε καλό διαλύτη, η πολυμερική αλυσίδα διογκώνεται αλλάζοντας την εκθετική εξάρτηση του μεγέθους της από $R_* \sim N^{1/3}$ για χαμηλές T σε $R_* \sim N^{3/5}$ για υψηλές T . Αυτή η συμπεριφορά χαρακτηρίζεται ως coil-globule μετάβαση, και η οποία έχει παρατηρηθεί πειραματικά [9]. Συγκεκριμένα για βαθμούς πολυμερισμού $N \sim 10^6$, μια μικρή αλλαγή μερικών μόνο βαθμών θερμοκρασίας μπορεί να επιφέρει μια δραματική διόγκωση στο μέγεθος της αλυσίδας σχεδόν δύο τάξεων μεγέθους.

2.3 Διαλύματα πολυμερών

Μέχρι τώρα η συζήτηση μας είχε περιοριστεί στις διαμορφώσεις μιας απομονωμένης αλυσίδας. Στην παράγραφο αυτή θα εισάγουμε την έννοια των πολυμερικών διαλυμάτων, τα οποία περιέχουν πολλές αλυσίδες που αλληλοεπιδρούν, και όπως θα δούμε χωρίζονται στις ακόλουθες τρεις κατηγορίες ανάλογα με την περιοχή συγκεντρώσεων στην οποία βρίσκονται (διάγραμμα 2.3.1).

1. Αραιά διαλύματα. Σε αυτήν την περίπτωση όπως φαίνεται στο σχήμα 2.3.1^α, η μέση απόσταση μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων είναι πολύ μεγαλύτερη από την χωρική επέκταση της μιας μόνο αλυσίδας.

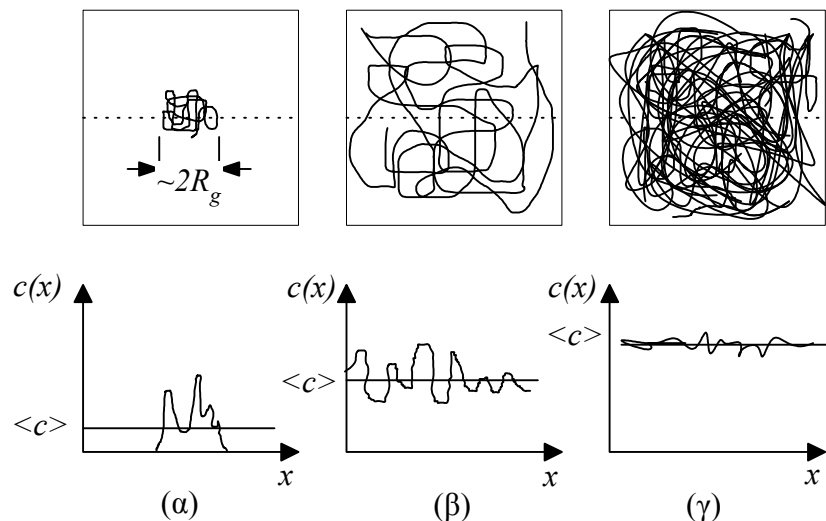
2. Ημιαραιά διαλύματα. Εδώ οι αλυσίδες αρχίζουν να αλληλοκαλύπτονται δίνοντας παρόμοια εικόνα με αυτήν που παρουσιάζεται στο σχήμα 2.3.1^β. Το κατώφλι μεταξύ της αραιής και της ημιαραιής περιοχής συμβαίνει στην συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης c^* των μονομερών διαφορετικών αλυσίδων.

3. Πυκνά διαλύματα. Οι αλυσίδες σχηματίζουν ένα πυκνό δίκτυο στο οποίο ο ξεχωριστός χαρακτήρας της κάθε μια αλυσίδας έχει χαθεί όπως φαίνεται στο σχήμα 2.3.1^γ. Το κατώφλι μεταξύ της ημιαραιής και της πυκνής περιοχής συμβαίνει στην συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης c^{**} των μονομερών διαφορετικών αλυσίδων.

Στην αραιή και ημιαραιή περιοχή, υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις στην συγκέντρωση γύρω από την μέση τιμή με αποτέλεσμα να υπάρχουν ισχυρές συσχετίσεις μεταξύ των μονομερών σε αντίθεση με την πυκνή όπου οι διακυμάνσεις είναι πολύ μικρές. Η συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης c^* υπολογίζεται με το να θέσουμε την κατά όγκο συγκέντρωση των αλυσίδων ίση με την μονάδα. Επειδή η συγκέντρωση των αλυσίδων είναι ίση με c^*/N και ο όγκος της κάθε αλυσίδας έχει την ακόλουθη εκθετική εξάρτηση $R^3 \cong a^3 N^{9/5}$, εξάγουμε το παρακάτω αποτέλεσμα :

$$c^* \cong a^{-3} N^{-4/5} \quad [2.18]$$

το οποίο δείχνει ότι για μεγάλους βαθμούς πολυμερισμού N η συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης c^* μπορεί να είναι πολύ μικρή (για παράδειγμα έχουμε υπερβεί τη συγκέντρωση c^* πολυβουταδιενίου με μοριακό βάρος 10^6 g/mol για κατά βάρος συγκέντρωση ίση με 0.54%).



Διάγραμμα 2.3.1 : Οι τρεις περιοχές συγκεντρώσεων στις οποίες μπορούν να διαχωριστούν τα πολυμερικά διαλύματα: (α) αραιό, (β) ημιαραιό και (γ) πυκνό διάλυμα.

Τα διαγράμματα $c(x)$ με το x δείχνουν το προφίλ των συγκεντρώσεων κατά μήκος των διακεκομμένων γραμμών, για την κάθε περίπτωση, και $\langle c(x) \rangle$ η μέση συγκέντρωση.

Στην συνέχεια θα προχωρήσουμε με μια ανασκόπηση των κυριότερων αποτελεσμάτων σε σχέση με τις δομικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες των πολυμερικών διαλυμάτων.

2.4 Θεωρία Flory – Huggins

Το πλεγματομοτέλο που παρουσιάστηκε στην παράγραφο 2.2, σχετικά με τις διαμορφώσεις μιας απομονωμένης αλυσίδας, μπορεί να γενικευθεί και στην περίπτωση των πολυμερικών διαλυμάτων, δίνοντας έτσι την λεγόμενη θεωρία των *Flory–Huggins* για διαλύματα [10-13]. Αυτή είναι μια θεωρία μέσου πεδίου η οποία αγνοεί τις συσχετίσεις μεταξύ των γειτονικών στατιστικών μονάδων και γιαυτό ονομάζεται επίσης Προσέγγιση Τυχαίας Φάσης (*Random Phase Approximation – RPA*). Επειδή στην αραιή και ημιραρή περιοχή υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις στην πυκνότητα, η θεωρία των *Flory–Huggins* δεν οδηγεί σε σωστά ποσοτικά αποτελέσματα. Παρόλο αυτά προβλέπει σωστά τις τάσεις και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των πολυμερικών διαλυμάτων, και όπως οι περισσότερες θεωρίες μέσου πεδίου μπορεί να γίνει ένα χρήσιμο εργαλείο για την κατανόηση της συμπεριφοράς των συστημάτων αυτών. Έτσι εδώ θα παρουσιάσουμε μια περίληψη των αποτελεσμάτων της θεωρίας των *Flory–Huggins* [5].

Η ποσότητα κεντρικού ενδιαφέροντος είναι η ελεύθερη ενέργεια ανάμιξης ανά πλεγματομοτική θέση, f_{mix} , η οποία ορίζεται σαν την διαφορά ανάμεσα στην ολική ελεύθερη ενέργεια και το άθροισμα των ελεύθερων ενεργειών του καθαρού διαλύτη συν του καθαρού πολυμερικού τήγματος. Στην θεωρία των *Flory–Huggins* η f_{mix} είναι ίση με [5]:

$$\beta f_{mix} = \chi\phi(1-\phi) + (1-\phi)\ln(1-\phi) + \frac{\phi}{N}\ln\phi \quad [2.19]$$

όπου ϕ είναι η κατά όγκο συγκέντρωση των μονομερών.

Από την παραπάνω εξίσωση προκύπτουν οι διάφορες θερμοδυναμικές ποσότητες που μας ενδιαφέρουν. Έτσι μια ποσότητα μεγάλης σπουδαιότητας είναι η οσμωτική πίεση Π του διαλύματος δηλαδή η διαφορά πίεσης η οποία αναπτύσσεται κατά μήκος μια ημιπερατής μεμβράνης που επιτρέπει την διέλευση μορίων διαλύτη αλλά όχι πολυμερών και η οποία χωρίζει το διάλυμα από τον καθαρό διαλύτη. Μπορεί να δειχθεί ότι η οσμωτική πίεση Π δίνεται από την παρακάτω σχέση [5]:

$$\Pi(\phi) = \frac{K_B T}{v_0} \left[\phi \frac{\partial f_{mix}(\phi)}{\partial \phi} - f_{mix}(\phi) \right] = \frac{K_B T}{v_0} \left[\frac{\phi}{N} - \ln(1-\phi) - \phi - \chi \phi^2 \right] \quad [2.20]$$

όπου v_0 είναι ο όγκος της πλεγματικής θέσης και μπορεί να αναγνωρισθεί σαν την αδιάλλακτη σταθερά αποκλειστικού όγκου. Αναπτύσσοντας τον λογάριθμο μπορούμε να εξάγουμε το ανάπτυγμα *virial* της οσμωτικής πίεσης σε δυνάμεις την συγκέντρωσης των μονομερών ϕ η οποία έχει την ακόλουθη μορφή :

$$\Pi(\phi) = \frac{K_B T}{v_0} \left[\frac{\phi}{N} + (1-\chi)\phi^2 + \frac{1}{3}\phi^3 + \dots \right] \quad [2.21]$$

ή ισοδύναμα, εισάγοντας την συγκέντρωση μονομερών $c = \phi/v_0$ και κάνοντας χρήση της 2.15 με σκοπό να αντικαταστήσουμε το χ με $v = v(T)$ έχουμε :

$$\Pi(c) = K_B T \left[\frac{c}{N} + \frac{1}{2} v c^2 + \frac{1}{3} v_0^2 c^3 + \dots \right] \quad [2.22]$$

Για πολύ αραιά διαλύματα η σχέση 2.21 παίρνει την μορφή :

$$\Pi(c) = K_B T \frac{c}{N} \quad [2.23]$$

η οποία αναπαριστά τον νόμο του *van't Hoff* για αραιά διαλύματα αλυσίδων των οποίων η συγκέντρωση είναι c/N . Η έκφραση για την ιδανική οσμωτική πίεση είναι έγκυρη μόνο για πολύ μικρές συγκεντρώσεις και άρα θα πρέπει να ικανοποιείται (κοίτα στον δεύτερο όρο στην επέκταση *virial*) η σχέση :

$$c \ll \frac{1}{v N} \quad [2.24]$$

Μια άλλη ενδιαφέρουσα συνέπεια της εξίσωσης 2.21 είναι ότι στη Θ θερμοκρασία όπου $\chi = 1/2$ ή $v = 0$ ο τετραγωνικός όρος του αναπτύγματος *virial* εξαφανίζεται. Έτσι μπορούμε να αναγνωρίσουμε την Θ θερμοκρασία σαν την θερμοκρασία στην οποία ο δεύτερος συντελεστής *virial* στην δραστική μονομερούς – μονομερούς αλληλεπίδραση

μηδενίζεται. Αυτός ο ορισμός χρησιμοποιείται στα πειράματα για τον καθορισμό Θ θερμοκρασίας ενός πολυμερούς σε ένα συγκεκριμένο διαλύτη.

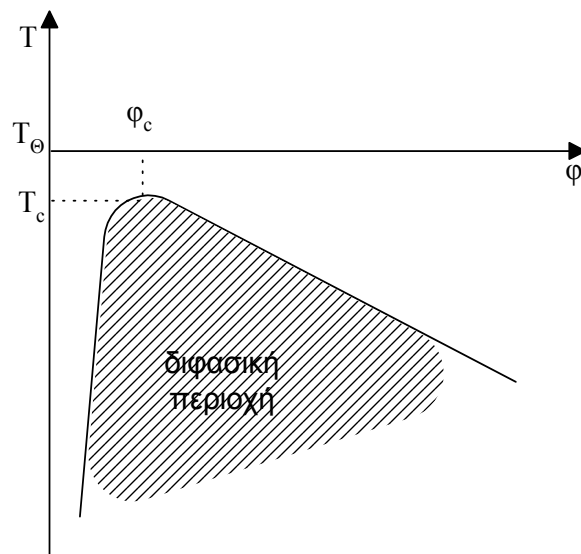
Στην περίπτωση του καλού διαλύτη όπου $\chi < 1/2$ όλοι οι όροι στο ανάπτυγμα *virial* της οσμωτικής πίεσης έχει θετικούς συντελεστές, ενώ στην περίπτωση του κακού διαλύτη όπου $\chi > 1/2$, ο τετραγωνικός όρος της εξίσωσης 2.21 έχει αρνητικό συντελεστή. Αυτό σημαίνει ότι έχουμε διαχωρισμό φάσης μεταξύ των πλούσια σε πολυμερές και φτωχά σε πολυμερές φάσεων. Αυτό καθορίζει το κρίσιμο σημείο (ϕ_c, x_c) του οποίου οι συντεταγμένες καθορίζονται από τις συνθήκες :

$$\left(\frac{\partial^2 f_{mix}}{\partial \phi^2} \right)_{(\phi_c, x_c)} = \left(\frac{\partial^3 f_{mix}}{\partial \phi^3} \right)_{(\phi_c, x_c)} = 0 \quad [2.25]$$

Σε χαμηλές θερμοκρασίες, $\chi > \chi_c$ η ενθαλπία κυριαρχεί και αναμένουμε να έχουμε διαχωρισμό φάσεων στο διάλυμα, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες η εντροπία κυριαρχεί και έτσι βρίσκομαστε σε μονοφασική περιοχή. Συνδυάζοντας τις συνθήκες 2.25 με την έκφραση των *Flory–Huggins* 2.19 εξάγουμε τις κρίσιμες παραμέτρους :

$$\phi_c = \frac{1}{1 + \sqrt{N}}, \quad \chi_c = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{1 + \sqrt{N}} \right)^2 \quad [2.26]$$

Η παραπάνω εξίσωση μας δείχνει ότι αυξάνοντας τον βαθμό πολυμερισμού, η κρίσιμη συγκέντρωση γίνεται μικρότερη, πλησιάζοντας το μηδέν, και η κρίσιμη θερμοκρασία πλησιάζει από την περιοχή των μικρών θερμοκρασιών την Θ θερμοκρασία T_Θ .



Διάγραμμα 2.4.1 : Σχηματική αναπαράσταση διαγράμματος φάσης πολυμερικού διαλύματος. Η γραμμοσκιασμένη περιοχή αναπαριστά την περιοχή συνύπαρξης δύο φάσεων.

Το διάγραμμα φάσης ενός πολυμερικού διαλύματος φαίνεται στο διάγραμμα 2.4.1. Έτσι αν και η θεωρία των *Flory–Huggins* αποτυγχάνει να πιάσει τα ποσοτικά αποτελέσματα των διακυμάνσεων στην συγκέντρωση, οι προβλέψεις της για τις τάσεις των ϕ_c και χ_c καθώς και την εξάρτησή τους από το N είναι σωστές και έχουν επιβεβαιωθεί πειραματικά [14].

2.5 Πυκνά Διαλύματα

Στα πυκνά πολυμερικά διαλύματα μπορούμε να διακρίνουμε τρεις περιοχές στην δομή των στατιστικών μονάδων :

(α) Σε τοπική κλίμακα, οι διάφορες ιδιότητες δεν είναι καθολικές αφού η χημεία παίζει σημαντικό ρόλο.

(β) Σε ενδιάμεσες απόστάσεις, οι ενδοαλυσίδας συσχετίσεις κυριαρχούν και η στατιστική που περιγράφει την αλυσίδα είναι αυτής της *self-avoiding*.

(γ) Σε μεγαλύτερη κλίμακα, μια δραστική απλοποίηση παίρνει μέρος επειδή στα πυκνά διαλύματα οι διακυμάνσεις στην πυκνότητα είναι πολύ μικρές. Κάθε μακρομόριο έχει γύρω του ένα μεγάλο αριθμό μορίων στο διάλυμα με αποτέλεσμα οι ανομοιογένειες στην τοπική συγκέντρωση να είναι πολύ μικρές. Ενδομοριακές και διαμοριακές συσχετίσεις είναι το ίδιο σημαντικές και η στατιστική που περιγράφει την αλυσίδα προσεγγίζει αυτής της *Gaussian* αλυσίδας. Αυτό σημαίνει ότι η θεωρία μέσου πεδίου στο όριο αυτό γίνεται ποσοτικά σωστή.

Η κλίμακα μήκους στην οποία εμφανίζεται το σκαλοπάτι μεταξύ των περιοχών (β) και (γ) ονομάζεται μήκος πυκνής διάταξης (*density screening length* ξ). Στα πολύ πυκνά διαλύματα ή τήγματα, το ξ έχει μικροσκοπικές διαστάσεις (της τάξης του μήκους μιας στατιστικής μονάδας) και η Προσέγγιση Τυχαίας Φάσης είναι χρήσιμη για την περιγραφή του διαλύματος σε ένα μεγάλο εύρος μηκών.

Πρώτο σημαντικό αποτέλεσμα της παραπάνω προσέγγισης [1] είναι ότι η οσμωτική πίεση Π ενός διαλύματος, η οποία θεωρείται σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης των μονομερών c , τροποποιείται σε σχέση με την απλή ανάπτυξη *virial* της σχέσης 2.22 ως εξής [15]:

$$\Pi(c) = K_B T \left(\frac{c}{N} + \frac{1}{2} \nu c^2 - \frac{\sqrt{3}}{\pi} \frac{(\nu c)^{3/2}}{a^3} \right) \quad [2.27]$$

Ο τελευταίος όρος αναπαριστά την διόρθωση στην ανάπτυξη *virial* και πηγάζει από την συνεκτικότητα της αλυσίδας. Η επίδραση του ενδομοριακού αποκλειστέου όγκου δεν συνεισφέρει στην οσμωτική πίεση και έτσι μπορεί να αγνοηθεί. Η παραπάνω εξίσωση μας επιτρέπει να υπολογίσουμε την συγκέντρωση c_{**} όπου το σκαλοπάτι μεταξύ της ημιαραιής και πυκνής περιοχής εμφανίζεται. Η οσμωτική συμπιεστότητα, $\partial\Pi/\partial c$, δεν μπορεί να είναι αρνητική άρα αυτό σημαίνει ότι για να ισχύει το παραπάνω αποτέλεσμα θα πρέπει :

$$vc \geq \frac{v^{3/2}c^{1/2}}{a^3} \rightarrow c_{**} \cong \frac{v}{a^6} \quad [2.28]$$

Σε αντίθεση με την συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης c_* (εξίσωση 2.18), η συγκέντρωση c_{**} δεν εξαρτάται από τον βαθμό πολυμερισμού N .

Ένα άλλο σημαντικό αποτέλεσμα είναι ότι στις υψηλές συγκεντρώσεις, σε καλό διαλύτη, οι αλυσίδες είναι λιγότερο εκτεταμένες από ότι στις χαμηλές συγκεντρώσεις. Στην πραγματικότητα στα πυκνά διαλύματα το μέγεθος των αλυσίδων δίνεται από ένα εκθετικό νόμο πολύ παρόμοιο με αυτόν που περιγράφεται από την εξίσωση 2.3 παρά με το αποτέλεσμα του *Flory* (εξίσωση 2.7), και ο οποίος έχει την ακόλουθη μορφή :

$$R \sim \xi^{1-1/2\nu} N^{1/2} \quad [2.29]$$

Αυτό τέθηκε για πρώτη φορά σαν υποψία από τον ίδιο το *Flory* [16,13], όπου στην συνέχεια έγινε ο ακριβής θεωρητικός υπολογισμός από τον *Edwards* [17,18] και ο οποίος επιβεβαιώθηκε από πειράματα σκέδασης νετρονίων σε χρωματισμένα (*labeled*) πολυμερή [19]. Η φυσική ιδέα πίσω από αυτό το αποτέλεσμα είναι απλή. Η διόγκωση της πολυμερικής αλυσίδας σε σχέση με το ιδανικό της μέγεθος προκαλείται από αλληλεπιδράσεις αποκλειστέου όγκου οι οποίες τείνουν να μειώσουν την τοπική συγκέντρωση μονομερών. Παρόλο αυτά σε ένα πυκνό διάλυμα, η διόγκωση δεν είναι ο προτιμητέος μηχανισμός για να συμβεί το παραπάνω. Ολόκληρος ο όγκος είναι κορεσμένος από πολυμερές και έτσι αν η μια αλυσίδα απλωθεί θα συναντήσει τις στατιστικές μονάδες των άλλων πολυμερικών αλυσίδων. Ο μηχανισμός αυτός ονομάζεται περιορισμός (*screening*) των αλληλοεπιδράσεων αποκλειστέου όγκου από την συγκέντρωση.

2.6 Θεωρία των εκθετικών νόμων

Μέχρι τώρα έχουμε ήδη διαπιστώσει τα προβλήματα και τους περιορισμούς των συμβατικών θεωριών μέσου πεδίου. Αυτές οι θεωρίες δίνουν ποιοτικά μεν τα σωστά αποτελέσματα αλλά αποτυγχάνουν να δώσουν μια ενοποιημένη εικόνα η οποία θα λειτουργήσει σαν μια γέφυρα για την μετάβαση από την περιοχή των αραιών διαλυμάτων στην περιοχή των πυκνών διαλυμάτων που όπως γνωρίζουμε ήδη οι πολυμερικές αλυσίδες έχουν διαφορετική συμπεριφορά σε βασικό επίπεδο στις δύο αυτές περιοχές.

Μια κομψή θεωρία η οποία ενοποιεί τα αποτελέσματα και οδηγεί σε νέες και δυνατές προβλέψεις όσο αφορά την συμπεριφορά των πολυμερικών διαλυμάτων είναι η θεωρία των εκθετικών νόμων η οποία αναπτύχθηκε από τον *de Gennes* [4]. Η θεωρία των εκθετικών νόμων είναι ένας συνδυασμός αδιάστατης ανάλυσης, γνωρίζοντας γεγονότα για διαφορετικές περιοχές που περιγράφονται από διαφορετικούς εκθετικούς νόμους και καθαρή επιχειρηματολογία [15]. Στην συνέχεια λοιπόν θα παρουσιάσουμε τα σπουδαιότερα αποτελέσματα της θεωρίας αυτής, σχετικά με την εξάρτηση της οσμωτικής πίεσης και του μεγέθους των πολυμερικών αλυσίδων από την συγκέντρωση, πάντα για την περίπτωση του καλού διαλύτη.

Η βασική ιδέα της θεωρίας των εκθετικών νόμων στηρίζεται στο γεγονός ότι για μακριές αλυσίδες υπάρχει κάποια αυθαιρεσία στο να διαλέξεις αυτό που ήδη ονομάσαμε στατιστική μονάδα. Ομαδοποιώντας στατιστικές μονάδες και ορίζοντας ένα δραστικό μονομερικό μήκος αρκετές από τις ιδιότητες της αλυσίδας παραμένουν αμετάβλητες (*invariant*). Έτσι εάν ομαδοποιήσουμε λ μονομερή, σχηματίζοντας μια αλυσίδα με $N' = N / \lambda$ στατιστικές μονάδες και συγχρόνως κλιμακώσουμε το μονομερικό μήκος με ένα παράγοντα λ' ώστε το νέο μονομερικό μήκος να είναι ίσο με $a' = \lambda' a$ τότε οι εξισώσεις 2.3 και 2.7 δείχνουν ότι το μέγεθος της ιδανικής και *self-avoiding* αλυσίδας παραμένει αμετάβλητο με $\nu = \nu_G = 1/2$ και $\nu = \nu_F = 1/2$ αντίστοιχα. Εκφράζοντας αυτό με μαθηματικούς όρους, εισάγουμε τους ακόλουθους μετασχηματισμούς :

$$N \rightarrow \lambda^{-1} N \text{ και } a \rightarrow \lambda' a \quad [2.30]$$

και απαιτούμε συγκεκριμένες φυσικές ποσότητες, μαθηματικά εκφρασμένες μέσω της παρακάτω συνάρτησης F , να παραμένουν αμετάβλητες από τον μετασχηματισμό 2.30, ικανοποιώντας έτσι την εξίσωση :

$$F(N, a; \{p\}) = F(\lambda^{-1}N, \lambda^{\nu}a; \{p'\}) \quad [2.31]$$

Όπου F είναι κάποια συνάρτηση και $\{p\}$ είναι μια ομάδα επιπρόσθετων μεταβλητών από τις οποίες μπορεί να εξαρτάται μια φυσική ποσότητα και η οποία ομάδα επίσης αλλάζει με τον μετασχηματισμό 2.30 σε μια ομάδα $\{p'\}$.

Έτσι ας λάβουμε υπόψη μας την οσμωτική πίεση Π ενός ημιαραιού διαλύματος συγκέντρωσης c . Σε διαστατικές βάσεις η οσμωτική πίεση Π πρέπει να έχει την μορφή :

$$\Pi = cK_B T f(ca^3, N) \quad [2.32]$$

όπου f είναι κάποια αδιάστατη συνάρτηση. Με τον μετασχηματισμό 2.30 η συγκέντρωση αλλάζει σε

$$c \rightarrow \lambda^{-1}c \quad [2.33]$$

και οι εξισώσεις 2.31 και 2.32 υπονοούν ότι η συνάρτηση f ικανοποιεί την σχέση :

$$f(ca^3, N) = \lambda^{-1} f(\lambda^{3\nu-1}ca^3, \lambda^{-1}N) \quad [2.34]$$

για αυθαίρετο λ . Διαλέγοντας $\lambda = N$ καταλήγουμε ότι η συνάρτηση f εξαρτάται μόνο από τον συνδυασμό $ca^3 N^{3\nu-1}$ και μπορεί να γραφεί ως εξής :

$$f(ca^3, N) = \frac{1}{N} \hat{f}(ca^3 N^{3\nu-1}) \quad [2.35]$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις 2.32 και 2.34 και εισάγωντας την συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης $c^* = a^{-3} N^{1-3\nu}$ (εξίσωση 2.18) τελικά καταλήγουμε στην ακόλουθη σχέση για την οσμωτική πίεση :

$$\Pi(c) = \frac{c}{N} K_B T \hat{f}\left(\frac{c}{c^*}\right) \quad [2.36]$$

Η παραπάνω εξίσωση είναι έγκυρη για την αραιή και ημιαραιή περιοχή ($c < c^{**}$), όπου οι λεπτομέρειες των αλληλεπιδράσεων είναι άσχετες. Απαιτώντας αυτή η εξίσωση να αναπαράγει τον νόμο του *van 't Hoff* στο όριο των αραιών διαλυμάτων συμπεραίνουμε καταρχήν ότι η εκθετική συνάρτηση $\hat{f}(x)$ πρέπει να τείνει στην μονάδα για πολύ μικρές τιμές της μεταβλητής x . Έαν τώρα περάσουμε στην ημιαραιή περιοχή, μπορούμε να κάνουμε την υπόθεση από φυσική διαίσθηση ότι η οσμωτική πίεση στην περιοχή αυτή θα πρέπει να είναι ανεξάρτητη του βαθμού πολυμερισμού N . Αυτό είναι ξεκάθαρο εάν λάβουμε υπόψη μας την κατάσταση εμπλοκής των αλυσίδων στο σχήμα 2.3.1^β και φανταστούμε ότι κόβουμε κάθε αλυσίδα σε δύο μισά. Αυτό επιβάλλει τον περιορισμό ότι όλες οι N εξαρτήσεις πρέπει να αφαιρεθούν από την δεξιά πλευρά της εξίσωσης 2.35 και με την $\hat{f}(x)$ να εξαρτάται εκθετικά από την x δηλαδή $\hat{f}(x) \sim x^a$ και $a = (3\nu - 1)^{-1}$. Συνδυάζοντας το τελευταίο αποτέλεσμα με την εξίσωση 2.36 βρίσκουμε για την ημιαραιή περιοχή :

$$\Pi(c) \sim \frac{c}{N} K_B T \left(\frac{c}{c^*} \right)^{1/(3\nu-1)} \propto c^{9/4} \quad [2.37]$$

Έτσι η θεωρία των εκθετικών μοντέλων προβλέπει ότι η οσμωτική πίεση εξαρτάται εκθετικά από την συγκέντρωση στην ημιαραιή περιοχή έχοντας σαν εκθετικό $3\nu/(3\nu - 1) = 9/4$ σε αντίθεση με το κλασσικό εκθετικό 2 που προβλέπει η ανάπτυξη *virial* στην θεωρία των *Flory-Huggins* (εξίσωση 2.21). Η εξάρτηση αυτή $\Pi(c) \sim c^{9/4}$ έχει πειραματικά επιβεβαιωθεί [20].

Επαναλαμβάνοντας την ίδια διαδικασία με αυτή που χρησιμοποιήσαμε για την οσμωτική πίεση η θεωρία των εκθετικών μοντέλων μπορεί να καθορίσει το σκαλοπάτι μεταξύ της αραιής περιοχής ($c < c^*$), όπου το μέγεθος της αλυσίδας $R \sim N^{3/5}$, και της πυκνής περιοχής ($c \gg c^*$) όπου το μέγεθος της αλυσίδας $R \sim N^{1/2}$. Το αποτέλεσμα της ανάλυσης αυτής είναι ότι το μέγεθος της αλυσίδας παραμένει σταθερό αλλά όταν υπερβούμε την συγκέντρωση αλληλεπικάλυψης η αλυσίδα συρρικνώνεται σύμφωνα με τον παρακάτω εκθετικό νόμο :

$$R(c) = R \left(\frac{c}{c^*} \right)^{-(2\nu-1)/2(3\nu-1)} \propto c^{-1/8} \quad [2.38]$$

Αυτό το αποτέλεσμα έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά από πειράματα σκέδασης νετρονίων σε χρωματισμένες (*labeled*) αλυσίδες [21]. Επίσης οι εξισώσεις 2.29 και 2.38 δίνουν την ακόλουθη εκθετική εξάρτηση για το ξ (*screening length*) :

$$\xi(c) \sim c^{-3/4} \quad [2.39]$$

Ανακεφαλαιώνοντας είδαμε την θεωρία των πολυμερικών διαλυμάτων από διαφορετικές οπτικές γωνίες όπως είναι η θεωρία μέσου πεδίου του *Flory* για απομονωμένες αλυσίδες, η θεωρία των *Flory-Huggins* για διαλύματα και η θεωρία των εκθετικών μοντέλων. Όλες αυτές οι προσεγγίσεις μας προσφέρουν διαφορετικούς τρόπους για την μελέτη ενός προβλήματος. Έτσι αυτή η ελευθερία που μας δίνεται για να κοιτάξουμε ένα σύστημα από διαφορετικές πλευρές και να συλλέξουμε αποτελέσματα από διαφορετικές θεωρίες, μπορεί να φανεί αρκετά χρήσιμη για το πεδίο των πολύπλοκων ρευστών.

Βιβλιογραφία

[Σημείωση : Το κεφάλαιο αυτό έχει βασιστεί στην εργασία του Dr. C.N.Likos με τίτλο *Effective Interactions in Soft Condensed Matter Physics* όπου περιέχει μια αρκετά συνοπτική και περιεκτική εισαγωγή στις έννοιες των πολυμερών με αρκετές αναφορές {C.N.Likos, *Physics Reports* 348 (2001) 267}].

[1]M.Doï, S.F.Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, Oxford, 1986.

[2]B.Zimm, W.H.Stockmayer, M.Fixman, *J.Chem.Phys.* 21 (1953)1716.

[3]W.H.Stockmayer, *Macromol.Chem.* 35 (1960)54.

[4]P.G.de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, 1979.

[5]M.Doï, *Introduction to Polymer Physics*, Clarendon Press, Oxford, 1996.

[6]T.A.Witten, *Rev.Mod.Phys.* 70 (1998)1531.

[7]J.S.Higgins, H.C.Benoit, *Polymers and Neutron Scattering*, Clarendon Press, Oxford, 1994.

[8]P.M.Chaikin, T.C.Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

[9] S.T.Sun, I.Nishio, G.Swislow, T.Tanaka, *J.Chem.Phys.* 73 (1980)5971.

[10]P.J.Flory, *J.Chem.Phys.* 10 (1942)51.

- [11]M.L.Huggins, *J.Phys.Chem.* 46 (1942)151.
- [12]M.L.Huggins, *J.Am.Chem.Soc.* 64 (1942)1712.
- [13]P.J.Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953
- [14]T.Dobashi,M.Nakata,M.Kaneko, *J.Chem.Phys.* 72 (1980)6692.
- [15]T.A.Vilgis, *Phys.Rep.* 336 (2000)167.
- [16]P.J.Flory, *J.Chem.Phys.* 17 (1949)303.
- [17]S.F.Edwards, *J.Phys.* A8 (1975)1670.
- [18]S.F.Edwards,E.F.Jeffers, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.II* 75 (1979)1020.
- [19]R.W.Richards, A.Macconnachie, G.Allen, *Polymer* 19 (1978)266.
- [20]I.Noda, N.Kato, T.Kitano, M.Ngasawa, *Macromolecules* 14 (1981)668.
- [21]M.Daoud, J.P.Cotton, B.Farnoux, G.Jannink, G.Sarma, H.C.Benoit, R.Duplessix, C.Picot, P.d Gennes, *Macromolecules* 8 (1975)804.

Κεφάλαιο 3

Πολύκλιωνα αστεροειδή πολυμερή : Δομή και ιδιότητες

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιάσουμε τα συστήματα που μελετήσαμε στην εργασία αυτή. Αυτά είναι διαλύματα αστεροειδών πολυμερικών αλυσίδων, οι οποίες συνθέτονται από γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες χημικά ενωμένες σε ένα κοινό κέντρο. Εξαιτίας της μη ομοιογενούς βαθμίδας της κατανομής της πυκνότητας των μονομερών τους η συμπεριφορά των συστημάτων αυτών είναι ενδιάμεση μεταξύ της συμπεριφοράς των πολυμερικών αλυσίδων και κολλοειδών σωματιδίων με χαρακτήρα σκληρών σφαιρών. Μεταβάλλοντας τον αριθμό f των εμβολιασμένων γραμμικών αλυσίδων (κλάδοι) καθώς και το μοριακό τους βάρος, μας δίνεται η δυνατότητα να ελέγχουμε το απωστικό δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστημάτων αυτών μεταξύ του ορίου των σκληρών σφαιρών και των πολυμερών. Διαλύματα των αστεριών αυτών σε συγκεντρώσεις επάνω από τη συγκέντρωση εμπλοκής c^* επιδεικνύουν μια μικρή ασθενούς εμβέλειας αυτοοργάνωση που ονομάζεται χαλαρή υγρή δομή (liquid-like ordering).

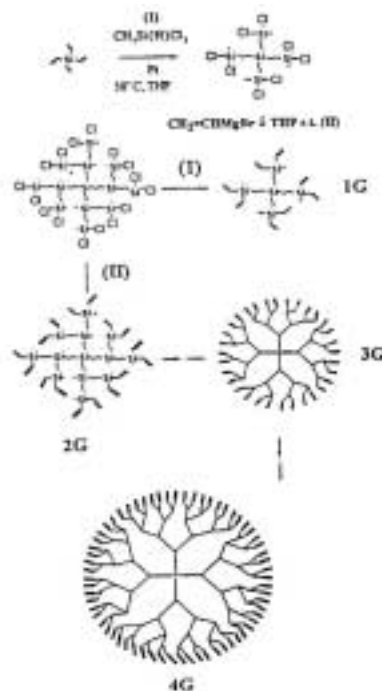
3.1 Εισαγωγή

Τα αστεροειδή πολυμερή είναι μια ειδική κατηγορία διακλαδωμένων (branched) πολυμερικών αλυσίδων οι οποίες συνθέτονται από γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες ενωμένες χημικά σε ένα κοινό κέντρο [1]. Τα απλά αστεροειδή πολυμερή (αριθμός γραμμικών πολυμερικών-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. Έτσι το ιξώδες έχει βρεθεί ότι δεν εξαρτάται από το ολικό μοριακό βάρος αλλά μόνο από το μοριακό βάρος του κλάδου σύμφωνα με την σχέση $\eta_0 \sim \exp(M_\alpha/M_e)$ [3]. Όπου M_e το κρίσιμο μοριακό βάρος εναγκαλισμού των κλάδων και M_α το μοριακό βάρος όλου του κλάδου αντίστοιχα [1].

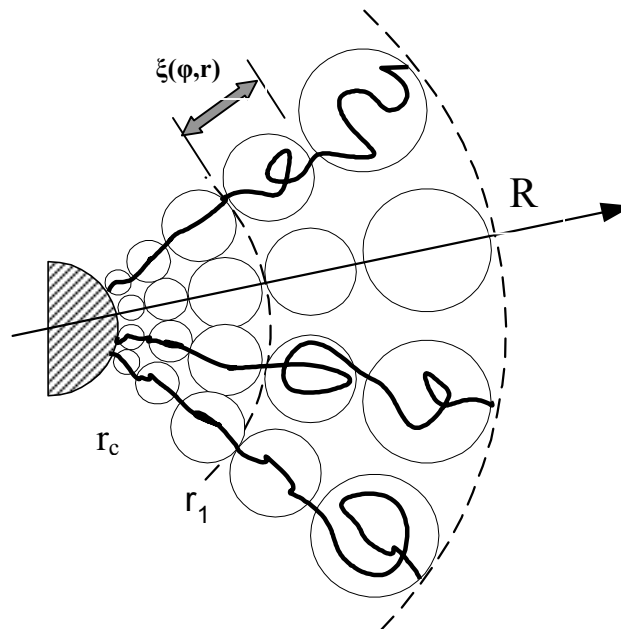
Σε αντίθεση, τα πολύκλινα αστεροειδή πολυμερή (π.χ. $f=128$) έχουν μελετηθεί αρκετά λιγότερο [1,2] παρά την αναμενόμενη περίπλοκη μορφολογία και πλούσια δυναμική συμπεριφορά τόσο σε διαλύματα όσο και σε τήγματα. Ουσιαστικά η σύνθεση των πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών είναι βασισμένη σε ρίζες χλωροσιλανίων (*chlorosilane*) που οδηγούν σε δενδροειδείς πυρήνες (σχεδιάγραμμα 3.1.1) [4]. Στις άκρες ενός τέτοιου δενδροειδούς πυρήνα γραμμικές αλυσίδες είναι "εμβολιασμένες" (χημικός δεσμός) φτιάχνοντας έτσι ένα πολύκλινο αστεροειδές πολυμερές. Για παράδειγμα αστεροειδές πολυμερές με 128 κλάδους παρασκευάζεται από τέταρτης γενιάς δενδροειδή πυρήνα με 64 βινυλικές μονάδες.

Λόγω του τρόπου σύνθεσης των πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών μπορούμε να έχουμε σχεδόν μονοδιάσπαρτα πολυμερή σε σχέση με τον αριθμό και το μήκος των κλάδων τους. Άρα αυτά τα συστήματα έχουν πολύ καθορισμένη αρχιτεκτονική και σε συνδυασμό με τη βαθμίδα της συγκέντρωσης των μονομερών τους, όπως θα διαπιστώσουμε αργότερα, τα κάνει πρότυπα για την μελέτη πιο πολύπλοκων αρχιτεκτονικά χαλαρών (χαλαρές αλληλεπιδράσεις) συστημάτων (π.χ κολλοειδών σφαιρών) με μεσοσκοπικές διαστάσεις [1,2].



Διάγραμμα 3.1.1 : Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης η οποία είναι βασισμένη σε ρίζες χλωροσιλανίων που οδηγούν σε δενδροειδείς πυρήνες [1].

Το 1982 οι *Daoud & Cotton* [5], επεκτείνοντας τα εκθετικά μοντέλα (*scaling model*) του *de Gennes* για γραμμικά πολυμερή [6] σε αστεροειδή πολυμερή πρότειναν ένα μοντέλο για τις στατικές τους ιδιότητες. Το μοντέλο τους ουσιαστικά περιγράφει την πιο απλή περίπτωση ενός μόνο αστεροειδούς πολυμερούς σε καλό διαλύτη, όταν ο αριθμός των κλάδων f , είναι μεγάλος (σχεδιάγραμμα 3.1.2). Πειραματική επιβεβαίωση του μοντέλου αυτού έγινε από τους *Förster et.al* [7], με πειράματα σκέδασης νετρονίων σε μικρές γωνίες (*SANS*) σε μικύλια δισυσταδικών συμπολυμερών σε επιλεκτικό διαλύτη.



Διάγραμμα 3.1.2 : Σχηματική αναπαράσταση μιας πολύκλωνης αστεροειδούς πολυμερικής αλυσίδας σε καλό διαλύτη.

3.2 Δομή μιας απομονωμένης πολύκλωνης αστεροειδούς πολυμερικής αλυσίδας

Σύμφωνα με το μοντέλο των *Daoud & Cotton* [5] η αστεροειδής πολυμερική αλυσίδα μόνη της σε καλό διαλύτη αποτελείται από τρεις περιοχές (διάγραμμα 3.1.2) : (α) Μία εσωτερική περιοχή ακτίνας r_c η οποία είναι απροσπέλαστη για άλλα μόρια πολυμερούς και διαλύτη. Αυτή η περιοχή είναι ο πυρήνας του

“αστεριού”³. (β) Μια ενδιάμεση περιοχή ακτίνας r_1 που μοιάζει με υψηλής συγκέντρωσης διάλυμα (σαν περιοχή τήγματος) και είναι απροσπέλαστη για άλλα μόρια πολυμερούς όχι όμως και διαλύτη και (γ) Μια εξωτερική περιοχή ακτίνας R που μοιάζει με ημιαιαίης συγκέντρωσης διάλυμα όπου η προσπέλαση άλλων μορίων πολυμερούς είναι δυνατή.

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

Έτσι κάθε κλάδος (ακτίνα του αστεριού) μπορεί να θεωρηθεί σαν μια συνεχής διάταξη από όλο και αυξανόμενων σε μέγεθος υποθετικών σφαιρών (*blobs*) (διάγραμμα 3.1.2) [6]. Το μέγεθος ξ των υποθετικών σφαιρών (*blobs*) καθορίζεται από την τάση για μέγιστη εντροπική διαμόρφωση λαμβάνοντας υπόψη τους γεωμετρικούς τοπολογικούς περιορισμούς και συνεπώς αποτελεί ένα μέτρο συσχέτισης (*correlation length*). Άρα το μέγεθος των σφαιρών αυτών (*blobs*) εξαρτάται όχι μόνο από την συγκέντρωση ϕ (περίπτωση γραμμικών αλυσίδων) αλλά και από την απόσταση r από το κέντρο της αστεροειδούς πολυμερικής αλυσίδας, δηλαδή $\xi(\phi, r)$. Μέσα σε κάθε τέτοια σφαίρα ο κλάδος (τμήμα του αστεροειδούς) συμπεριφέρεται σαν μια απομονωμένη αλυσίδα (*single chain behaviour*) [8].

Σύμφωνα λοιπόν με την σχηματική αναπαράσταση ενός απομονωμένου αστεριού (διάγραμμα 3.1.2), σε δεδομένη απόσταση r από το κέντρο μιας περιμέτρου σφαίρας ακτίνας r αποτελείται από f υποθετικές μικρές σφαίρες (*blobs*). Ο αριθμός των μονομερών ανά κλάδο συμβολίζεται με N . Κατά τους *Daoud-Cotton* το μέγεθος ενός αστεριού (γυροσκοπική ακτίνα) είναι

$$R_g = R \approx N^\nu \cdot f^{(1-\nu)/2} \quad (\nu=3/5) \quad \Rightarrow \quad R_g = R \approx N^{3/5} \cdot f^{1/5} \quad [3.1]$$

όπου $\nu = 3/5$ είναι ο εκθέτης του *Flory* για καλό διαλύτη [5]. Στην περιοχή κοντά στον κέντρο του πυρήνα, ($r < r_c$), η πυκνότητα των δομικών μονάδων είναι

³ Ο πυρήνας αυτός είναι διαφορετικός από τον δενδροειδή πυρήνα. Είναι μεγαλύτερης ακτίνας και περιέχει τον δενδροειδή πυρήνα.

μεγάλη. Έτσι μπορούμε να θεωρήσουμε ότι οι f κλάδοι είναι στην πραγματικότητα "εμβολιασμένοι" σε μια σφαίρα ακτίνας r_c (*core*), η οποία μπορεί να εκτιμηθεί λαμβάνοντας υπόψη την ελάχιστη επιφάνεια b^2 επιφάνεια υποθετικής σφαίρας :

$$4\pi r_c^2 = fb^2 \Rightarrow r_c = b(f/4\pi)^{1/2} \quad [3.2]$$

Η κατά όγκο συγκέντρωση των μονομερών $\varphi(r)$ δίνεται από την ακόλουθη σχέση :

$$\varphi(r) \sim f^{[(3\nu-1)/2\nu]} \cdot r^{[(1-3\nu)/\nu]} \quad [3.3]$$

και η οποία ισχύει εάν $\varphi(r) < 1$ δηλ. $r > r_c \sim f^{1/2}$.

Έτσι το προφίλ της κατά όγκο συγκέντρωση των μονομερών μπορεί προσεγγιστικά να γραφεί σαν [5] :

$$\varphi(r) \equiv \left\{ \begin{array}{ll} (r_c/r)^{3-1/\nu} & , R > r > r_c \\ 1 & , r < r_c \end{array} \right\} \quad [3.4]$$

3.3 Προσέγγιση χαλαρών σφαιρών

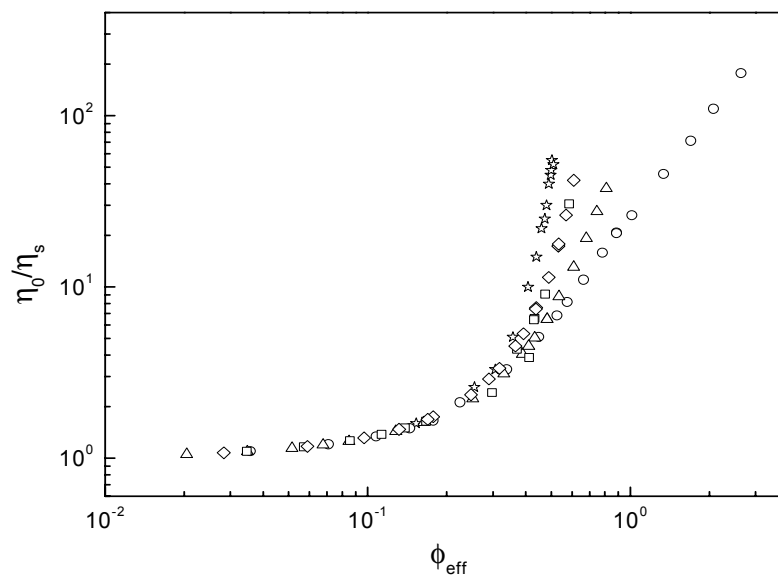
Με βάση αυτά που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, καταλαβαίνουμε ότι το κλειδί που καθορίζει την συμπεριφορά τέτοιων συστημάτων (αστεροειδή πολυμερή) είναι το μή ομοιογενές προφίλ της πυκνότητας των μονομερών.

Υπενθυμίζουμε ότι τα αστεροειδή πολυμερή έχουν σφαιρική συμμετρία και είναι πολύ πυκνά κοντά στο κέντρο, φτιάχνοντας ουσιαστικά ένα πυρήνα⁴ μεγαλύτερης ακτίνας (*effective core*) όπου άλλα μόρια δεν μπορούν να διεισδύσουν, και λιγότερο πυκνά καθώς απομακρυνόμαστε από τον πυρήνα αυτό.

⁴ Όταν θα αναφερόμαστε στη λέξη πυρήνας, από εδώ και πέρα, θα εννοούμε την περιοχή ακτίνας r_1 του αστεροειδούς πολυμερούς όπου άλλα μόρια (πολυμερούς ή διαλύτη) δεν μπορούν να διεισδύσουν (σχεδιάγραμμα 3.1.2).

Λόγω λοιπόν της δομής τους, εμφανίζουν μια ενδιάμεση συμπεριφορά μεταξύ κολλοειδών με χαρακτήρα σκληρών σφαιρών (*hard –sphere colloids*) και πολυμερών [2]. Το πρώτο χαρακτηριστικό οφείλεται στη ύπαρξη του πυρήνα ενώ το δεύτερο χαρακτηριστικό οφείλεται στην εξωτερική περιοχή της αστεροειδούς πολυμερικής αλυσίδας. Έτσι ουσιαστικά μπορούν να περιγραφούν σαν “εμβολιασμένες” σφαίρες (*grafted spheres*). Αυτή η ενδιάμεση περιοχή δεν έχει μελετηθεί συστηματικά, για αυτό ακριβώς το λόγο τα πολυμερή αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν πρότυπα για τη μελέτη της αλληλεπίδρασης δομής και δυναμικής χαλαρών υλικών με μεσοσκοπικές διαστάσεις.

Χαρακτηριστική ένδειξη της επίδρασης του χαλαρού κελύφους στην δυναμική συμπεριφορά των σφαιρών αυτών φαίνεται στο στο διάγραμμα 3.3.1 το οποίο απεικονίζει τη μεταβολή του σχετικού ιξώδους με την συγκέντρωση για διάφορα αστεροειδή πολυμερή, με διαφορετικό μοριακό βάρος και αριθμό κλάδων [10]. Με βάση λοιπόν το διάγραμμα αυτό μπορούμε να συμπεράνουμε ότι τα αστεροειδή πολυμερή μπορούν να ιδωθούν σαν μαλακές σφαίρες όπου εύκολα μπορούμε να διακρίνουμε την διαφοροποίηση τους από την συμπεριφορά των σκληρών σφαιρών καθώς μικραίνουμε τον αριθμό των κλάδων των αστεριών, φτάνοντας τελικά στο όριο των γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων για αριθμό κλάδων ίσο με 32 (σχεδιάγραμμα 3.3.1). Επίσης θα πρέπει να αναφερθεί ότι το παρακάτω διάγραμμα ισχύει και για την περίπτωση των μικυλίων [11].



Διάγραμμα 3.3.1: Γραφική αναπαράσταση του σχετικού ιξώδους (ιξώδες διαλύματος κανονικοποιημένο με το ιξώδες του διαλύτη η_0/η_s) σαν συνάρτηση της

δραστικής κατά όγκον συγκέντρωσης ϕ_{eff} (ισοδύναμο με την κανονικοποιημένη συγκέντρωση κατά βάρος, c/c^* των αστεριών χρησιμοποιώντας την υδροδυναμική τους ακτίνα) για διαφορετικά αστέρια⁵ : 32/80(O), 64/07(Δ), 128/07(\diamond), 128/80(\square), το όριο των σκληρών σφαιρών αναπαριστάται από σωματίδια PMMA διαστάσεων 640nm διασπαρμένα σε δεκαλίνη (★)

3.4 Επίδραση της συγκέντρωσης σε διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερικών αλυσίδων.

Μέχρι τώρα έχουμε αναφερθεί μόνο στην περίπτωση των απομονωμένων αστεριών σε καλό διαλύτη. Τώρα υποθέτουμε ότι υπάρχουν N_s αστέρια τα οποία βρίσκονται σε ένα όγκο Ω έχοντας έτσι μέση πυκνότητα ίση με $\rho = N_s / \Omega$. Σε αναλογία με αυτά που παρουσιάστηκαν στην παράγραφο 2.3 για τις γραμμικές αλυσίδες και στην περίπτωση των αστεροειδών πολυμερικών αλυσίδων μπορούμε να διακρίνουμε τις περιοχές των αραιών, ημιαραιών και πυκνών διαλυμάτων. Η ποσότητα που ξεχωρίζει τις δύο πρώτες περιοχές συγκεντρώσεων ονομάζεται πυκνότητα εμπλοκής (αλληλοεπικάλυψης) των αστεριών ρ^* και ορίζεται ως η πυκνότητα στην οποία οι κλάδοι των αστεριών αρχίζουν να αλληλοκαλύπτονται. Αυτή υπολογίζεται από την συνθήκη $\rho^* R_g^3 \cong 1$ όπου συνδυαζόμενη με την εξίσωση 3.1 έχουμε την παρακάτω εκθετική εξάρτηση της από τον αριθμό και τον βαθμό πολυμερισμού των κλάδων του αστεριού :

$$\rho^* \sim N^{-9/5} f^{-3/5} \quad [3.5]$$

Η συμπεριφορά των διαλυμάτων των αστεριών σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης έχει μελετηθεί θεωρητικά με το μοντέλο των *blobs* (παράγραφος 3.2) από τους *Daoud* και *Cotton* [5] καθώς αργότερα και από τους *Witten* και *Pincus* [12], και *Witten et.al* [13]. Τα βασικά συμπεράσματα από αυτές τις μελέτες συνοψίζονται στην παρακάτω παράγραφο.

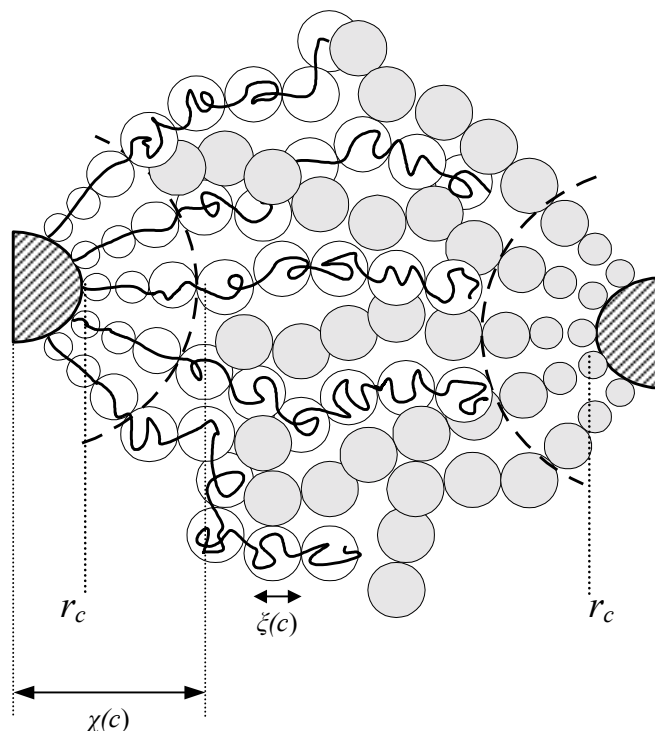
Έτσι σύμφωνα με τους *Daoud* και *Cotton* [5] πάνω από την συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης το διάλυμα των αστεριών φαίνεται ως εξής . Γύρω από κάθε αστέρι υπάρχει μια περιοχή με μέγεθος ίσο με :

⁵ Οι κωδικοί για τα αστέρια (***/**) οι οποίοι θα χρησιμοποιηθούν αρκετά στην εργασία αυτή για χάρη ευκολίας έχουν την εξής ερμηνεία : *** (αριθμός κλάδων) / ** (μοριακό βάρος κλάδου Kg/mol).

$$\chi \sim (a^3 c)^{-3/4} \bar{v}^{-1/4} f^{1/2} a \quad [3.6]$$

όπου \bar{v} είναι μια αδιάστατη παράμετρος αποκλειστέου όγκου και a είναι το μήκος του μονομερούς (διάγραμμα 3.4.1). Στην περιοχή αυτή το αστέρι έχει την συμπεριφορά μιας απομονωμένης αστεροειδούς πολυμερικής αλυσίδας. Στην συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης c^* το μέγεθος χ είναι ουσιαστικά της τάξης μεγέθους του πάχους κελύφους (το μήκος του κλάδου) του αστεριού R . Όμως για αποστάσεις μεγαλύτερες από χ υπάρχει ένα "στρίμωγμα" (*screening*) των *blobs* της εξωτερικής περιοχής των διαφορετικών αστεριών με το μέγεθος τους να έχουν το ίδιο μέγεθος $\xi(c)$, όπου ξ είναι το χαρακτηριστικό μήκος πυκνής διάταξης (*density screening length*) των ημιαραιών διαλυμάτων γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων (παράγραφος 2.5). Σχηματική αναπαράσταση των παραπάνω φαίνεται στο παρακάτω σχεδιάγραμμα. Η εξάρτηση του μεγέθους αυτού από την συγκέντρωση δίνεται από την εξίσωση 2.39 η οποία μας οδηγεί στην ακόλουθη σχέση για το $\xi(c)$:

$$\xi(c) \sim (a^3 c)^{-3/4} \bar{v}^{-1/4} a = \chi^{1/2} \quad [3.7]$$



Σχεδιάγραμμα 3.4.1 : Σχηματική αναπαράσταση πολυμερικών αστεριών για την περίπτωση δύο αστεριών που αλληλοεπιδρούν σε ημιαραιό διάλυμα σε καλό διαλύτη.

Ένα άλλο ενδιαφέρον μέγεθος για την εξαγωγή διαφόρων συμπερασμάτων όσο αφορά την συμπεριφορά των διαλύματα των αστεριών, όπως και στην περίπτωση των διαλυμάτων γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων, είναι η οσμωτική πίεση Π . Οι *Witten et.al.* [12] επιχειρηματολόγησαν ως εξής για την εξάρτηση της οσμωτικής πίεσης από την συγκέντρωση. Κάτω από την συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης των αστεριών, στην αραιή περιοχή, η οσμωτική πίεση $\Pi(\rho)$ ακολουθεί τον νόμο του *van't Hoff* και δίνεται από την παρακάτω σχέση και ουσιαστικά είναι ανάλογη της 2.23 για απομονωμένες αλυσίδες :

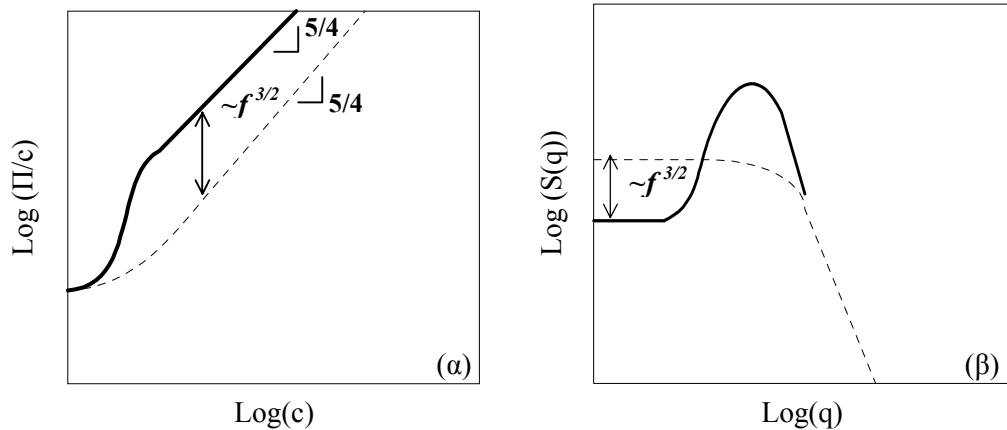
$$\Pi = \rho K_B T \quad (c < c^*) \quad [3.8]$$

Περνώντας όμως πάνω από την συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης των αστεριών $c \gg c^*$, το διάλυμα τους μοιάζει με ένα ημιμαρικό διάλυμα γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων με το blob να έχει μέγεθος ξ και επομένως η οσμωτική πίεση θα δίνεται από την σχέση :

$$\Pi = \rho K_B \xi^{-3} \quad (c > c^*) \quad [3.9]$$

Αφού $\xi \sim c^{-3/4}$, η εξίσωση 3.9 είναι σε πλήρη συμφωνία με το γενικό αποτέλεσμα $\Pi \sim c^{9/4}$ (εξίσωση 2.37). Οι δύο παραπάνω όμως εξισώσεις (3.8 και 3.9), έχουν μια ασυμφωνία (*mismatch*) στην συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης c^* με την πρώτη για $c=c^*$ να μας δίνει $\Pi(c^*) \cong K_B T R^{-3}$ ενώ η δεύτερη μας δίνει $\Pi(c^*) \cong K_B T R^{-3} f^{3/2}$ (δές εξίσωση 3.7). Περνώντας λοιπόν από την αραιή στην ημιμαρική περιοχή, η οσμωτική πίεση αυξάνει απότομα κατά ένα παράγοντα $f^{3/2}$ ενώ η συγκέντρωση αλλάζει με ένα παράγοντα της τάξης μονάδας. Με βάση την πληροφορία αυτή οι *Witten et.al* [12] ισχυρίστηκαν ότι συνέπεια αυτής της ασυμφωνίας θα ήταν μια απότομη πτώση στην οσμωτική συμπιεστότητα $\chi_{osm} = (c \partial \Pi / \partial c)^{-1}$. Αυτή όμως η ποσότητα ουσιαστικά συνδέεται με τον παράγοντα δομής $S(q)^6$ στο όριο των χαμηλών κυματοδιανυσμάτων q μέσω της σχέσης $c K_B T \chi_{osm} = S(0)$, υπονοώντας ότι για συγκεντρώσεις επάνω από την συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης c^* ο παράγοντα δομής $S(0)$ μειώνεται κατά $f^{3/2}$. Αυτή η μείωση του $S(0)$ συνοδεύεται από μια αύξηση κατά το ίδιο ποσό σε $qR \sim 1$ το οποίο δηλώνει την παρουσία οργάνωσης σε ένα χαρακτηριστικό μήκος ίσο με R . Αυτή η χωρική οργάνωση σηματοδοτεί την ύπαρξη κατάστασης κρυστάλλωσης η οποία γίνεται πιο ισχυρή όταν αυξάνουμε το f . Σαν αποτέλεσμα αναμένεται ότι τα αστέρια με μεγάλο αριθμό κλάδων

να οργανώνονται πιο εύκολα σε σχέση με τα αστέρια με μικρό αριθμό κλάδων [12]. Σχηματική αναπαράσταση των παραπάνω προβλέψεων φαίνονται στο σχεδιάγραμμα 3.3.2.



Σχεδιάγραμμα 3.4.2 : Σχηματική αναπαράσταση της προβλεπόμενης συμπεριφοράς των αστεροειδών διαλυμάτων. **(α)** Κανονικοποιημένη οσμωτική πίεση (με την συγκέντρωση) συναρτήσει της συγκέντρωσης σε λογαριθμικούς άξονες. Η διεκεκομμένη γραμμή είναι για τις γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες. **(β)** Ο παράγοντας δομής $S(q)$ συναρτήσει του κυματοδιανύσματος q σε λογαριθμικούς άξονες. Η πυκνή γραμμή αντιστοιχεί στο όριο των αραιών διαλυμάτων ενώ η διεκεκομμένη αντιστοιχεί στην συγκέντρωση $c=c^*$ [12].

Οι παραπάνω προβλέψεις έχουν επιβεβαιωθεί πειραματικά μέσω πειραμάτων σκέδασης

νετρονίων και ακτίνων X σε μικρές γωνίες σε μονοδιάσπαρτα αστεροειδή πολυμερή [14]

καθώς και σε μικύλια δισυσταδικών συμπολυμερών [3].

3.5 Τεχνικές σκέδασης – Επιβεβαίωση θεωρητικών προβλέψεων

Γενικά ένα πείραμα σκέδασης μας δίνει πληροφορία για τις συσχετίσεις στον αντίστροφο χώρο. Εάν έχουμε ένα απομονωμένο αστέρι ή μετράμε πολύ αραιά διαλύματα αστεριών, έτσι ώστε οι συσχετίσεις μεταξύ των αστεριών να αγνοούνται, οι μετρήσεις σκέδασης μας παρέχουν πληροφορία για το μοριακό βάρος του αστεριού, το μέγεθος του και για τις συσχετίσεις μεταξύ των μονομερών μέσα στο υπό εξέταση αστέρι. Επίσης στην περίπτωση των πολύ πυκνών διαλυμάτων πληροφορία για τις συσχετίσεις μεταξύ των αστεριών μπορεί να εξαχθεί.

Συγκεκριμένα, τα πειράματα σκέδασης νετρονίων σε μικρές γωνίες (*SANS*) λόγω του εύρους μήκους που μπορούν να ανιχνεύσουν (0.01nm μέχρι μερικές

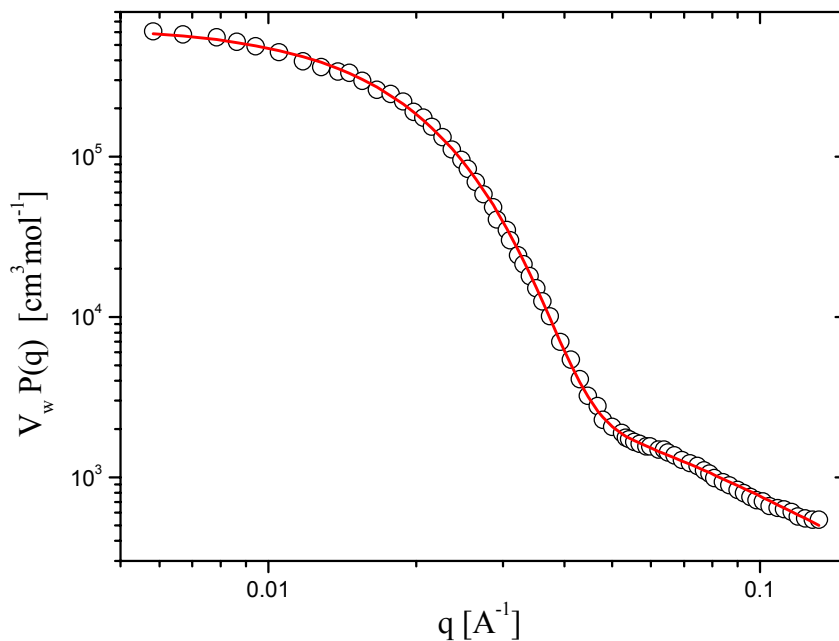
⁶ Αναπαριστά τον ενδομοριακό παράγοντα δομής ο οποίος ορίζεται από το δυναμικό

εκατοντάδες nm) αποτελούν ιδανικά πειράματα για την μελέτη των στατικών ιδιοτήτων των αστεριών (διαστάσεις $O(nm)$), επιβεβαιώνοντας συγχρόνως θεωρητικές προβλέψεις για τα συστήματα αυτά. Έτσι η σκεδαζόμενη ένταση $I(q)$ μπορεί να αναπαρασταθεί με το γινόμενο $S(q)P(q)$. Η ποσότητα $S(q)$ αναπαριστά τον ενδομοριακό παράγοντα δομής ο οποίος ορίζεται από το δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ των αστεριών και ουσιαστικά συνδέει το πείραμα με τη θεωρία (παράγραφος 3.4, κοίτα σχετική συζήτηση) ενώ η ποσότητα $P(q)$ αναπαριστά τον παράγοντα μορφής του αστεριού. Στα πολύ αραιά διαλύματα όπου οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αστεριών μπορούν να αγνοηθούν η ποσότητα $S(q)=1$ και ουσιαστικά η σκεδαζόμενη ένταση $I(q)\sim P(q)$. Χαρακτηριστική μέτρηση σε πολύ αραιό διάλυμα αστεριού 128/07 σε δευτεριωμένο μεθυλοκυκλοεξάνιο φαίνεται στο διάγραμμα 3.5.1 [16], όπου πληροφορίες για το μοριακό βάρος, μέγεθος και για την κατανομή της μάζας του αστεριού μπορούν να εξαχθούν. Πράγματι 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 αστεριών. Σε μεγαλύτερα διανύσματα σκέδασης $q \sim R_g^{-1}$ τα αστερία μπορούν να αναπαρασταθούν από διαχεόμενα, σφαιρικά αντικείμενα μεγέθους R_g και επομένως πληροφορία για την γυροσκοπική ακτίνα του αστεριού μπορεί να εξαχθεί. Για $\xi_{max}^{-1} < q < a^{-1}$, όπου ξ_{max} συμβολίζει το μέγεθος του εξωτερικού blob στο μοντέλο των *Daoud-Cotton* (σχεδιάγραμμα 3.1.2) και a είναι το μήκος του μονομερούς, η σκέδαση μπορεί να κατανοηθεί καλύπτοντας το αστερί από σφαίρες ακτίνας q^{-1} όπου λόγω της απουσίας συσχετίσεων μεταξύ των θέσεων τους αυτά σκεδάζουν ασύμφωνα. Η σκεδαζόμενη ένταση τότε είναι ίση με το γινόμενο του αριθμού των σφαιρών αυτών με τον παράγοντα μορφής της μίας σφαίρας. Επειδή τώρα αυτές οι σφαίρες περιέχουν μια μόνο, *self-avoiding* πολυμερική αλυσίδα, ο παράγοντας μορφής σε αυτές τις υψηλές τιμές των q αναμένεται να εξαρτάται εκθετικά από το q όπως και στην περίπτωση της γραμμικής αλυσίδας δίνοντας την ακόλουθη εκθετική εξάρτηση $P(q)\sim q^{-1/\nu}$ (κοίτα εξίσωση 2.11). Στην προσπάθεια να ενωθούν αυτές οι διαφορετικές αυτές περιοχές δίνοντας μια συμπαγή μορφή στον παράγοντα μορφής $P(q)$ οι Dozier et.al [17] εξάγουν την παρακάτω συνάρτηση :

αλληλεπίδρασης μεταξύ των αστεριών.

$$V_w P(q) = V_w \exp\left[-\frac{(qR_g)^2}{3}\right] + \frac{4\pi a \sin[\mu \tan^{-1}(q\xi)]}{q\xi [1+q^2\xi^2]^{\mu/2}} \Gamma(\mu) \quad [3.10]$$

όπου V_w είναι ο μέσος μοριακός όγκος κατά βάρος, $\mu=(1/\nu) -1$ (ν είναι το εκθετικό Flory), Γ είναι η συνάρτηση γάμμα και a είναι μια συνάρτηση κανονικοποίησης, όπου την χειριζόμαστε σαν παράμετρος προσαρμογής μαζί με τα R_g, ξ και V_w .

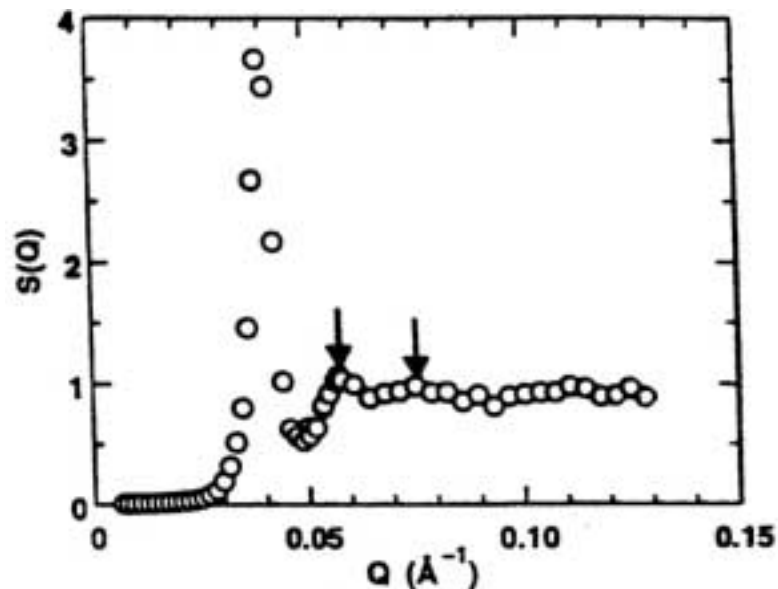


Διάγραμμα 3.5.1 : Μέτρηση σκέδασης νετρονίων σε μικρές γωνίες σε μέτρηση σε πολύ αραιό διάλυμα αστεριού 128/07 σε δευτεριωμένο μεθυλοκυκλοεξάνιο. Η κόκκινη γραμμή είναι η προσαρμογή της εξίσωσης 3.10 στα πειραματικά μας δεδομένα [16].

Ο παράγοντας μορφής $P(q)$ του Dozier οδηγεί σε πολύ καλές προσαρμογές των πειραματικών καμπυλών για τα αστερία με αριθμό κλάδων από 8 μέχρι 128 [16]. Μια τέτοια προσπάθεια φαίνεται στο σχεδιάγραμμα 3.1.2 όπου η κόκκινη γραμμή είναι η προσαρμογή της εξίσωσης 3.10 στα πειραματικά δεδομένα. Πειραματική επιβεβαίωση του μοντέλου του Daoud-Cotton έγινε από αυτού του είδους τα πειράματα.

Αυξάνοντας τώρα τη συγκέντρωση και πλησιάζοντας την συκέντρωση αλληλοεπικάλυψης των αστεριών c^* στις ενδιάμεσες τιμές του κυματοδιανύσματος σκέδασης q έχουμε την εμφάνιση ενός μεγίστου στην σκεδαζόμενη ένταση $I(q)$ (το $S(q)$ δεν είναι πια ίσο με την μονάδα) το οποίο δηλώνει μια προτιμητέα απόσταση μεταξύ των αστεριών. Αυτό ουσιαστικά σημαίνει ότι έχουμε ένα είδος

αυτοοργάνωσης σε αυτά τα διαλύματα αστεριών και το οποίο φαίνεται χαρακτηριστικά στον εξαγόμενο παράγοντα δομής $S(q)$ διαλύματος αστεριού 128/07 σε δευτεριωμένο μεθυλοκυκλοεξάνιο [18] σε συγκέντρωση $c \equiv c^*$ στο διάγραμμα 3.5.2. Πράγματι έχουμε την εμφάνιση μια στενής, έντονης *Bragg* κορυφής η οποία δηλώνει την ύπαρξη αυτοοργάνωσης των αστεριών. Εξαιτίας της ύπαρξης των ασθενών δευτερογενών μεγίστων (βέλη) αυτής της καμπύλης μπορούμε να εντοπίσουμε το χαρακτήρα της αυτοσυγκέντρωσης που δεν είναι παρά ένα πλέγμα χαλαρής δομής τύπου *fcc* και το οποίο ονομάζεται υγρή δομή (*Liquid-like ordering*). Αυτού του είδους η χαλαρή οργάνωση παραμένει και σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες της c^* μέχρι την κατάσταση τήγματος [19].



Διάγραμμα 3.5.2 : Πείραμα σκέδασης νετρονίων μικρής γωνίας. Γραφική παράσταση του εξαγόμενου παράγοντα δομής $S(q)$ συναρτήσει του κυματοδιανύσματος q .- Επιβεβαίωση της ύπαρξης υγρής δομής [19].

Τα πειράματα αυτά επιβεβαιώνουν τις θεωρητικές προβλέψεις των *Witten* και *Pincus*, όπου ήδη παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Έτσι αυτή η επιπρόσθετη οσμωτική πίεση, η οποία πηγάζει από τη ανομοιογενή βαθμίδα της συγκέντρωσης των μονομερών του αστεριού, είναι η βάση για την άπωση μεταξύ των αστεριών κοντά στην συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψής τους, και η οποία είναι υπεύθυνη για την παραπάνω χαλαρή αυτοοργάνωση που επιδεικνύουν τα μακρομόρια αυτά. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι λόγος που οδηγείται το σύστημα

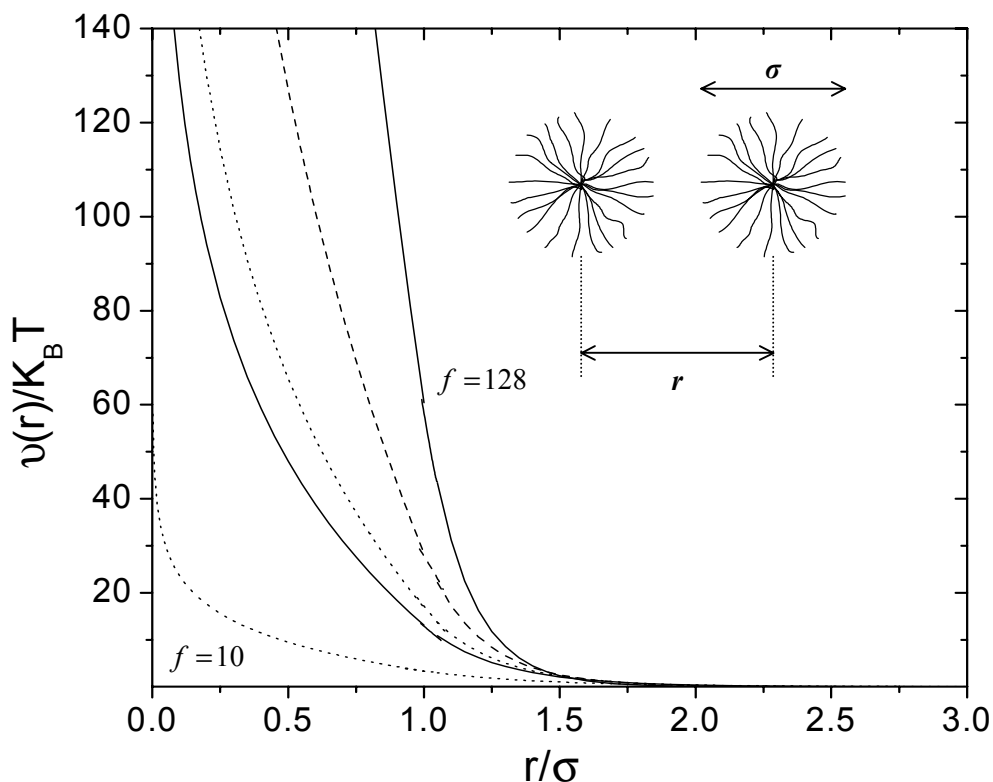
μας σε τέτοιου είδους οργάνωση είναι τοπολογικός και δεν εξαρτάται από το χημικό τύπο του συστήματος.

Στην προσπάθεια τώρα να προβλεφθεί θεωρητικά ο παράγοντας δομής $S(q)$ δημιουργήθηκε η ανάγκη εύρεσης ενός κατάλληλου δυναμικού αλληλεπίδρασης των αστεριών αυτών το οποίο θα άνοιγε τον δρόμο για το υπολογισμό διάφορων θερμοδυναμικών ποσοτήτων που σχετίζονται με την συμπεριφορά των διαλύματων των αστεριών. Η πιο επιτυχημένη προσπάθεια έγινε πρόσφατα από τους *Likos et al* [20] οι οποίοι εισήγαγαν το ακόλουθο οφέλιμο απωστικό δυναμικό αλληλεπίδρασης αστεριού-αστεριού :

$$\begin{aligned} \beta v(r) &= \frac{5}{18} f^{3/2} \left[-\ln\left(\frac{r}{\sigma}\right) + \frac{1}{1+\sqrt{f}/2} \right] && \text{για } r \leq \sigma \\ &= \frac{5}{18} f^{3/2} \frac{1}{1+\sqrt{f}/2} \left(\frac{r}{\sigma}\right) \exp\left[-\frac{\sqrt{f}(r-\sigma)}{2\sigma}\right] && \text{για } r \geq \sigma \end{aligned} \quad [3.11]$$

Συγκεκριμένα το δυναμικό αυτό είναι ένα συνδυασμός δυναμικών, όπου για αποστάσεις r (υπολογίζεται από τα κέντρα των αστεριών) μεταξύ των αστεριών μεγαλύτερες από την διάμετρο τους σ έχει την μορφή ενός μαλακού (soft) δυναμικού *Yukawa* ενώ για $r < \sigma$ έχει μια λογαριθμική μορφή (σε αντίθεση με την προσέγγιση σκληρών σφαιρών) η οποία λαμβάνει υπόψη της την αλληλοδιείσδυση των κλάδων των αστεριών.

Το δυναμικό αυτό φαίνεται στο διάγραμμα 3.5.3 για διάφορες τιμές του f και ισχύει για την περίπτωση των αστεριών σε καλό διαλύτη (αθερμικό) όπου η θερμοκρασία είναι μια θερμοδυναμική παράμετρος η οποία δεν λαμβάνεται υπόψη. Παρόλο αυτά η παράμετρος που φαίνεται να ελέγχει τον βαθμό απωστικότητας του δυναμικού αυτού είναι ο αριθμός των κλάδων των αστεριών f . Έτσι όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο σχήμα 3.5.3 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 (δ -συνάρτηση). Άρα λοιπόν ο αριθμός των κλάδων του αστεριού λειτουργεί σαν μια παράμετρος ελέγχου της χαλαρότητας αυτού του δυναμικού. Η εγκυρότητα του μοντέλου αυτού δοκιμάστηκε με απευθείας σύγκριση της θεωρητικά υπολογισμένης σκεδαζόμενης έντασης $I(q)$ με τις πειραματικά εξαγόμενες εντάσεις από διαλύματα αστεριών με 18 κλάδους σε ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων πάνω και κάτω από την συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης c^* δίνοντας εξαιρετικά αποτελέσματα [20].



Διάγραμμα 3.5.2 : Γραφική παράσταση του οφέλιμου 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]G.S.Grest, J.L.Fetters, J.S.Huang, and D.Richter, *Adv. Chem. Phys.*, XCIV (1996) 65.
- [2]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.Karatasos and N.Hadjichristidis, *Europhys. Lett.*, 39 (1997) 617.; T.Pakula, D.Vlassopoulos, G.Fytas, J.Roovers, *Macromolecules*, 31 (1998) 8931.
- [3]R.C.Ball, T.C.B.McLeish, *Macromolecules*, 22 (1989) 1911
- [4]J.Roovers, L.L.Zhou, P.M.Toporowski, M.van der Zwan, H.Iatrou, and N.Hadjichristidis, *Macromolecules*, 25 (1993) 4324.
- [5]M.Daoud and J.P.Cotton, *J. Phys.*43 (1982) 531.
- [6]P.G de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell Un. Press), 1979.
- [7]S.Förster, E.Wenz and P.Lindner, *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 95.

- [8]M.Daoud, J.P.Cotton, B.Farnoux, G.Jannink, G.Sarma, H.Benoit, C.Picot, R.Duplessix, and P.G. de Gennes, *Macromolecules*, 8 (1975) 804.
- [9]A.N.Semenov, D.Vlassopoulos, G.Fytas, G.Vlachos, G.Fleischer, and J.Roovers, *Langmuir*, 15 (1998) 358.
- [10]J.Roovers, *Macromolecules*, 27 (1994) 5359.
- [11]D.Vlassopoulos, G.Fytas, S.Pispas, N.Hadjichristidis, *Physica B* (2001) 1.
- [12]T.A.Witten, P.A.Pincus, M.E.Cates, *Europhys.Lett.* 2 (1986) 137.
- [13]T.A.Witten, P.A.Pincus, *Macromolecules* 19 (1986) 2509.
- [14]G.S.Grest, L.J.Fetters, J.S.Huang, D.Richter, *Adv.Chem.Phys.* XCIV (1996) 67.
- [15]S.Andelman, *J.Chem.Phys* 64 (1976) 724.; A.P.Gast, *Curr. Opinion Colloid Interface Sci.* 2 (1997) 258 ; G.A.McConnell, A.P.Gast, J.S.Huang, S.D.Smith, *Phys.Rev.Lett.* 71 (1993) 2102 ; G.A.McConnell, E.K.Lin, A.P.Gast, J.S.Huang, M.Y.Lin, S.D.Smith, *Faraday Discuss.Chem.Soc.* 98 (1994) 121 ; G.A. McConnell, A.P. Gast, *Phys.Rev.E* 54 (1996) 5447 ; G.A. McConnell, A.P.Gast, 30 *Macromolecules* (1997) 435.
- [16]L.Wilner et.al, 27 *Macromolecules* 19 (1994) 3821.
- [17]D.W.Dozier, J.S.Huang, L.J.Fetters, *Macromolecules* 24 (1991) 2810.
- [18]D. Richter, et.al, *Polym. Matter. Sci. Eng.* 67 (1992) 425.
- [19]D.Vlassopoulos, T.Pakula, G.Fytas, J.Roovers, K.Karatasos, N.Hadjichristidis, *Europhys.Lett.* 39 (1997) 617.
- [20]C.N.Likos, H.Lowen, M.Watzlawek, B.Abbas, O.Jucknischke, J.Allgaier, D.Richter, *Phys.Rev.Lett.* 80 (1998) 4450.

Κεφάλαιο 4

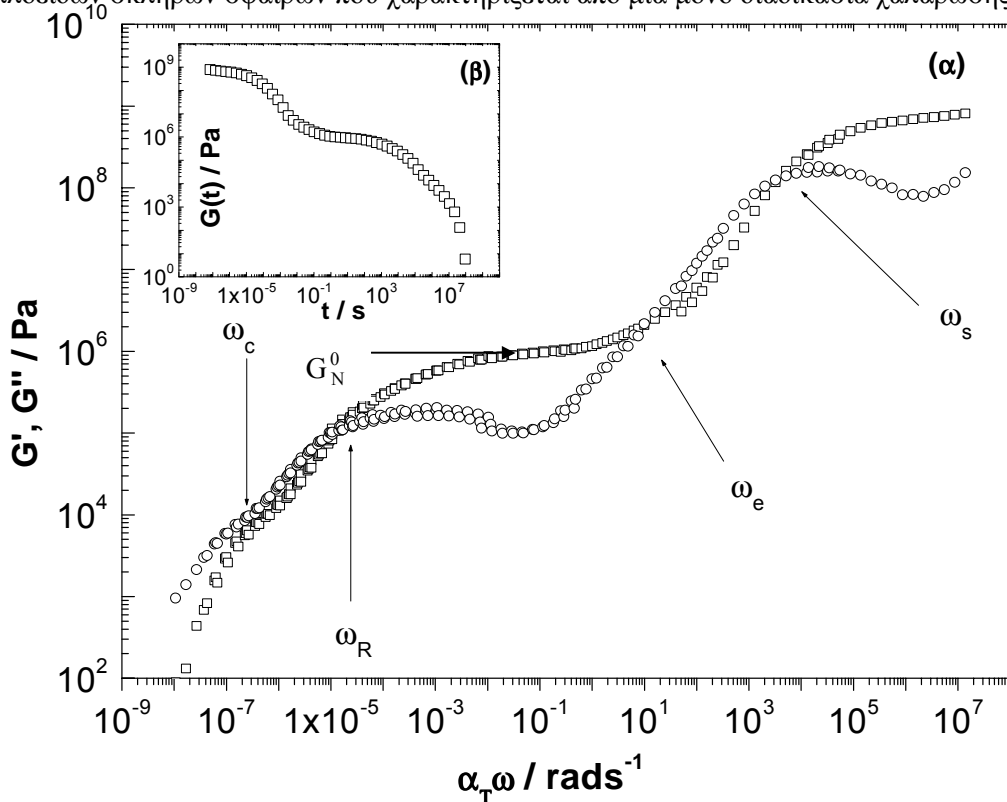
Δυναμική Πολύκλωνων Αστεροειδών Πολυμερών

Τα πολύκλινα αστεροειδή πολυμερή, όπως παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 3, αναπαριστούν πρότυπα για χαλαρές σφαίρες με μια ενδιάμεση συμπεριφορά μεταξύ κολλοειδών με χαρακτήρα σκληρών σφαιρών και πολυμερών. Αυτός ο υβριδισμένος χαρακτήρας των συστημάτων αυτών εμφανίζεται στην δυναμική τους συμπεριφορά τόσο στην κατάσταση τήγματος όσο και στην κατάσταση διαλύματος. Συγκεκριμένα, στην κατάσταση τήγματος δύο διαδικασίες χαλάρωσης σχετίζονται άμεσα με τον δυαδικό χαρακτήρα των συστημάτων αυτών και λαμβάνουν μέρος στην περιοχή ροής. Η μία σχετίζεται με την χαλάρωση του κλάδου του αστεριού ενώ η άλλη σχετίζεται με δομικές ανακατατάξεις των αστεριών. Η πρώτη διαδικασία έχει βρεθεί ότι είναι ανεξάρτητη από τον αριθμό των κλάδων του αστεριού ενώ η δεύτερη βρέθηκε να εξαρτάται έντονα από τον αριθμό και το μέγεθος των κλάδων του αστεριού. Στην κατάσταση διαλύματος οι διακυμάνσεις στην συγκέντρωση και στην αριθμητική πυκνότητα των αστεριών χαλαρώνουν μέσω τριών μηχανισμών : (α) της συνεργατικής διάχυσης, (β) της αυτοδιάχυσης και (γ) της διαδικασίας σχηματισμού χαλαρών δομών οργάνωσης των αστεριών.

4.1 Ιξωδοελαστική συμπεριφορά στην κατάσταση τήγματος

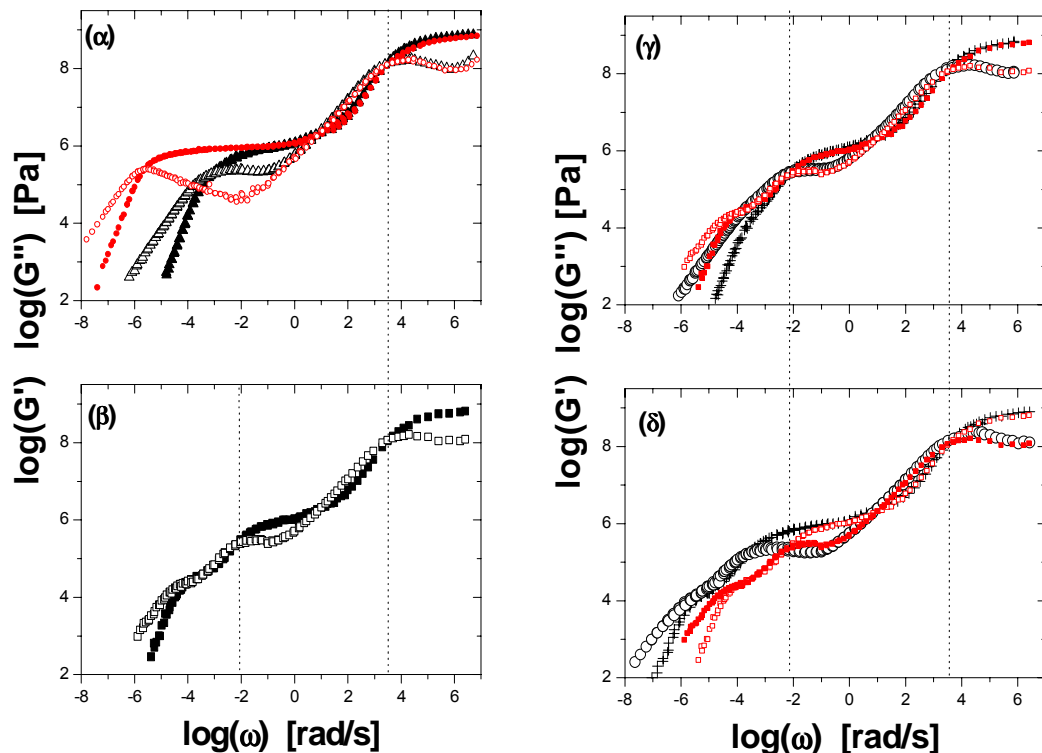
Η δυναμική συμπεριφορά των πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών στην κατάσταση τήγματος έχει μελετηθεί εκτενώς μέσω της δυναμικής μηχανικής

φασματοσκοπίας με πειράματα σάρωσης συχνοτήτων στην γραμμική περιοχή απόκρισης του υλικού [1,2]. Ένα τυπικό αποτέλεσμα των μετρούμενων σταθερών αποθήκευσης $G'(\omega)$ και απώλειας $G''(\omega)$ φαίνεται στο σχεδιάγραμμα 4.1.1 για ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών (από -103°C σε 150°C). Λόγω του μεγάλου φάσματος συχνοτήτων που μπορούμε να εξάγουμε μέσω της τεχνικής υπέρθεσης χρόνου-θερμοκρασίας, που θα ήταν αλλιώς αδύνατον με μια μόνο μέτρηση, είναι δυνατόν να ανιχνευθούν οι διάφορες περιοχές ιξωδοελαστικής χαλάρωσης. Έτσι στις μεγάλες συχνότητες (μικρούς χρόνους) είμαστε στην περιοχή της υαλώδους μετάπτωσης (επεκτείνεται μέχρι την συχνότητα ω_s) η οποία ακολουθείται από την περιοχή μετάπτωσης Rouse (ω_e). Μεταξύ αυτής και της περιοχής ροής υπάρχει η περιοχή πλατώ (ω_R). Η περιοχή ροής είναι πιο ενδιαφέρουσα για την περίπτωση των πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών αφού χαρακτηρίζεται από δύο διαδικασίες χαλάρωσης (σχήμα 4.1.1^α) σε σχέση με την περιοχή ροής σε αστέρια μικρού αριθμού κλάδων f , γραμμικών ομοπολυμερικών αλυσίδων (σχήμα 4.1.2^{α,β}) και κολλοειδών σκληρών σφαιρών που χαρακτηρίζεται από μια μόνο διαδικασία χαλάρωσης.



Διάγραμμα 4.1.1 : (α) Καμπύλες υπέρθεσης των σταθερών αποθήκευσης (G' , \square) και απώλειας (G'' , \circ) του αστεριού 128/28 σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 150°C μέχρι -103°C με θερμοκρασία αναφοράς -83°C . Τα βέλη δείχνουν τις περιοχές μετάβασης μαζί με τις αντίστοιχες συχνότητες όπου γίνεται η διασταύρωση των περιοχών αυτών (ω_s : από την υαλώδη στην Rouse μετάβαση, ω_e : μετάβαση στην περιοχή πλατώ, ω_R : περιοχή ροής – χαλάρωση κλάδου, ω_c : περιοχή ροής – χαλάρωση δομής) (β) Χαλάρωση της γραμμικής μιγαδικής ιξωδοελαστικής σταθεράς $G(t)$ σαν συνάρτηση του χρόνου για το αστέρι 12828 [1].

Η αντίστοιχη χαλάρωση της εξωδοελαστικής σταθεράς $G(t)$ για το αστέρι 128/28 εξάγεται μέσω του μετασχηματισμού *Fourier* των $G'(\omega)$ και $G''(\omega)$ και φαίνεται στο σχήμα 4.1.1^β σαν συνάρτηση του χρόνου. Αυτή η αναπαράσταση γενικώς βοηθάει στην εύρεση των δύο διαδικασιών χαλάρωσης στην περιοχή ροής. Αυτό γίνεται με προσαρμογή της καμπύλης αυτής, στην περιοχή μεγάλων χρόνων πέρα από το πλατώ G_N^0 (σχήμα 4.1.1^α), με άθροισμα δύο εκθετικών της μορφής $\exp[-(t/\tau)^\beta]$ όπου $0 < \beta < 1$. Αυτή η διαδικασία τελικά μας δίνει πληροφορία για την κατανομή των χρόνων χαλάρωσης [3].



Διάγραμμα 4.1.2 : Καμπύλες υπέρθεσης των σταθερών αποθήκευσης (G' , \square) και απώλειας (G'' , \circ) ένα εύρος θερμοκρασιών από -103°C μέχρι -60°C με θερμοκρασία αναφοράς -83°C (α) Γραμμική αλυσίδα (G' : \bullet , G'' : \circ) και αστέρι με 4 κλάδους ($f=4$) (G' : \blacktriangle , G'' : \triangle) (β) Αστέρι 128/07 (G' : \blacksquare , G'' : \square) (γ) Αστέρια 128/07 (G' : \blacksquare , G'' : \square) και 6407 (G' : \blackdagger , G'' : \circ) (δ) Αστέρια 128/07 (G' : \blacksquare , G'' : \square) και 128/14 (G' : \blackdagger , G'' : \circ) 1,4-πολυβουταδιενίου. Οι κάθετες γραμμές δείχνουν ότι η διαδικασία χαλάρωσης του κλάδου του αστεριού είναι ανεξάρτητη από τον αριθμό των κλάδων του f (περιοχή χαμηλών συχνοτήτων) καθώς και την μη ευαισθησία του *segmental relaxation* από το f και από το μοριακό βάρος του κλάδου του αστεριού M_a (περιοχή υψηλών συχνοτήτων) [1].

Συγκεκριμένα στο διάγραμμα 4.1.2^α η συμπεριφορά γραμμικών αλυσίδων 1,4 πολυβουταδιενίου μεγάλου μοριακού βάρους και αστεριού με μικρό αριθμό κλάδων ($f=4$) φαίνονται για σύγκριση. Στις δύο αυτές περιπτώσεις δύο ευδιάκριτες διαδικασίες χαλάρωσης παρατηρούνται : μια διαδικασία χαλάρωσης στις υψηλές συχνότητες η οποία

αποδίδεται στην *segmental relaxation* (περιοχή υαλώδους μετάπτωσης) και μια στις χαμηλές συχνότητες η οποία αποδίδεται στην κίνηση προσανατολισμού των γραμμικών αλυσίδων ή των κλάδων του αστεριού (διαδικασία ροής). Στα σχήματα 4.1.2^{α-δ} φαίνονται τα αποτελέσματα για τα πολύκλινα αστέρια στην κατάσταση τήγματος. Όπως παρατηρούμε the *segmental relaxation* είναι ανεπηρέαστη από την αλλαγή στον αριθμό των κλάδων f και στο μοριακό βάρος του κλάδου N_a . Παρόλο αυτά η αλλαγή στον αριθμό των κλάδων επηρεάζει σημαντικά την περιοχή ροής. Έτσι αντί την απλή χαλάρωση (όπως στην περίπτωση 4.1.2^α) η μετάβαση από την περιοχή κορεσμού στην Νευτωνική περιοχή ροής στα τήγματα αστεροειδών πολυμερών λαμβάνει μέρος σε δύο βήματα εμφανίζοντας έτσι δύο διαδικασίες χαλάρωσης.

Το καλύτερο παράδειγμα παρατηρείται στο σχήμα 4.1.2^β για ένα αστέρι (128/07) με μεγάλο αριθμό κλάδων $f=128$ και μικρό μοριακό βάρος κλάδου (MB=7000g/mol). Στο σχήμα 4.1.2^γ το αστέρι 128/07 συγκρίνεται με το αστέρι 64/07 όπου η αλλαγή στο f επηρεάζει μόνο την χαμηλής συχνότητα διαδικασία στην περιοχή ροής. Από την άλλη όμως στο σχήμα 4.1.2^δ το 128/07 συγκρινόμενο με το 128/14 δείχνει ότι ο παραπάνω χρόνος επηρεάζεται σημαντικά από την αλλαγή στο μοριακό βάρος του κλάδου κρατώντας σταθερό το f με το να μετατοπίζεται παράλληλα σε χαμηλότερες συχνότητες. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικοί χρόνοι χαλάρωσης για όλα τα συστήματα του σχήματος 4.1.2.

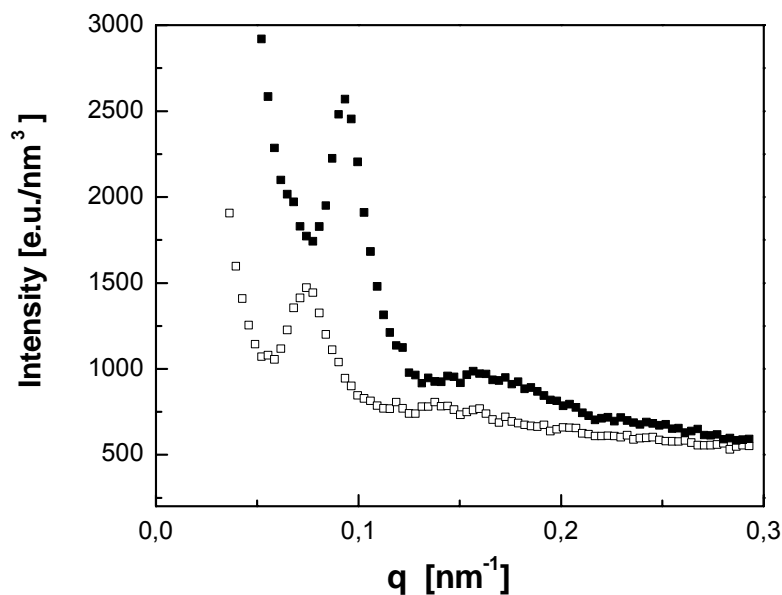
Πίνακας I. – Μοριακά χαρακτηριστικά και χρόνοι χαλάρωσης (στους -83°C)

Κωδικός	Αριθμός κλάδων f	Μοριακό βάρος κλάδου (g/mol)	$\tau_{\text{κλάδου}}$ (s)	$\tau_{\text{πυρήνα}}$ (s)
Γραμμική αλυσίδα	2	77500	2.74×10^6	-----
4S	4	10900	8.67×10^3	-----
64/07	62	6330	791	1.28×10^4
128/07	124	6800	1000	1.04×10^5
128/14	125	13000	2.81×10^4	1.81×10^6

Από τις τιμές αυτές μπορούμε να συμπεράνουμε η υψηλής συχνότητας χαλάρωσης στην περιοχή ροής σχετίζονται με την χαλάρωση προσανατολισμού των κλάδων του αστεριού όπου βρέθηκε ότι εξαρτάται από το μοριακό βάρος του κλάδου M_a και όχι από αριθμό των κλάδων f [1,2,4] (κάθετη γραμμή σχήμα 4.1.2^{β-δ}). Η αργή διαδικασία ροής παρατηρείται μόνο στα συστήματα με μεγάλο αριθμό κλάδων όπου ο διαχωρισμός της από των υψηλών συχνοτήτων διαδικασία εξαρτάται από το f . Αυτή η διαδικασία

σχετίζεται με την τοπολογική ανομοιογένεια των πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών η οποία οδηγεί σε ένα είδος χαλαρής δομής ακόμα και στην κατάσταση τήγματος.

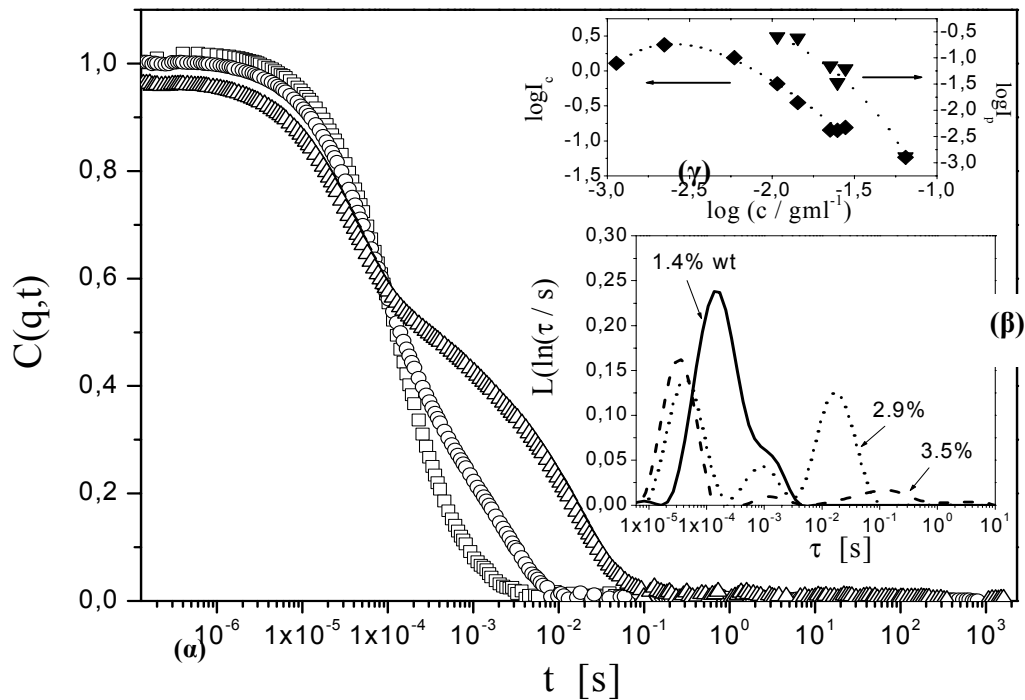
Αυτό φαίνεται στο διάγραμμα 4.1.3 όπου βλέπουμε μετρήσεις σκέδασης ακτίνων X σε μικρές γωνίες (SAXS) για τα αστέρια 128/07 και 128/14 [1]. Τα αστέρια είναι χωρικά συσχετισμένα στην κατάσταση τήγματος λόγω της μη ομοιόμορφης κατανομής της πυκνότητας των μονομερών. Κάθε δραστηκός πυρήνας (περιλαμβάνει τον δενδρικό πυρήνα) του αστεριού είναι ουσιαστικά αδιαπέραστος από τους κλάδους των άλλων αστεριών. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα αστέρια να νιώθουν ένα είδος μακρομοριακού αποκλεισμένου όγκου λόγω των πυρήνων τους οδηγώντας τα έτσι στο να καταλαμβάνουν συγκεκριμένες θέσεις μέσα σε ένα ασυμπιεστο τήγμα.



Διάγραμμα 4.1.3 : Κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης τήγματος αστεριών 128/07 (■), και 128/14 (□) από μετρήσεις σκέδασης ακτίνων X σε μικρές γωνίες (μήκος κύματος $\lambda=0.154$ nm) στους 20°C .

4.2 Δυναμική Διαδικασιών Χαλάρωσης σε μή αραιά διαλύματα

Σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από την c^* (μη αραιά διαλύματα) οι διακυμάνσεις στην συγκέντρωση και στην αριθμητική πυκνότητα των αστεριών βρέθηκε να χαλαρώνουν μέσω τριών μηχανισμών : (α) της συνεργατικής διάχυσης, (β) της αυτοδιάχυσης και (γ) της διαδικασίας σχηματισμού χαλαρών δομών οργάνωσης των αστεριών. Η πρώτη διαδικασία έχει πολυμερικό χαρακτήρα ενώ οι άλλες δύο σχετίζονται με τον κolloειδή χαρακτήρα των αστεριών [5,6].



Διάγραμμα 4.2.1: (α) $C(q,t)$ για το 12856 σε κυκλοεξάνιο σε $q=0.035 \text{ nm}^{-1}$ και για τρεις συγκεντρώσεις (1.4 % κ.β. (\square), 1.8 % κ.β. (\circ), 2.9 % κ.β. (\triangle) (β) Κατανομές των χαρακτηριστικών χρόνων $L(\ln(\tau))$ για διαφορετικές συγκεντρώσεις αστεριού 12856 σε κυκλοεξάνιο. Η παρουσία της ενδιάμεσης δομικής διαδικασίας χαλάρωσης σε υψηλότερες συγκεντρώσεις είναι εμφανής (γ) Γραφική παράσταση της εξάρτησης των εντάσεων της γρήγορης (\blacklozenge) και της αργής διαδικασίας (\blacktriangledown) από την συγκέντρωση (οι γραμμές έχουν απλά σχεδιαστεί για να βοηθήσουν στην κατανόηση των κλίσεων των σημείων).

Ένα τυπικό παράδειγμα φαίνεται στο σχήμα 4.2.1^α, όπου παρουσιάζεται η γραφική παράσταση της κανονικοποιημένης χρονικής συνάρτησης αυτοσυσχέτισης $C(q,t)$ στην πολωμένη γεωμετρία για τρεις συγκεντρώσεις για το 128/56 σε καλό διαλύτη (κυκλοεξάνιο). Στην αραιή περιοχή η $C(q,t)$ χαλαρώνει σαν ένα απλό εκθετικό όπου ουσιαστικά ανιχνεύεται η κίνηση της μεταφορικής διάχυσης. Αυξάνοντας την συγκέντρωση, περνώντας στην ημιαραιή περιοχή (πάνω από τη c^*), έχουμε την εμφάνιση μιας δεύτερης αργότερης διαδικασίας χαλάρωσης όπως φαίνεται στην γραφική παράσταση του αντίστροφου μετασχηματισμού Laplace (*ILT-inverse Laplace transformation*) της $C(q,t)$ στο ένθετο στο σχήμα 4.2.1^β. Οι δύο αυτές διαδικασίες είναι διαδικασίες διάχυσης (ρυθμός χαλάρωσης $\Gamma \sim q^2$) και χαρακτηρίζονται από εντάσεις οι οποίες είναι ανεξάρτητες από το κυματοδιάνυσμα σκέδασης q [6]. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ο *ILT* αποκαλύπτει μια ενδιάμεση διαδικασία χαλάρωσης.

Η γρήγορη διαδικασία αναγνωρίστηκε ως συνεργατική διάχυση των blobs των κλάδων αστεριών οι οποίοι αλληλοκαλύπτονται σε αυτή την περιοχή συγκεντρώσεων

($c > c^*$, υπάρχει μερική αλληλοδευύσωση μεταξύ των αστεριών) αφού χάνει ένταση (ένθετο σχήμα 4.2.1^γ) και γίνεται γρηγορότερη καθώς η συγκέντρωση αυξάνει [7,6,8,9]. Οι Semenov et.al [6] εξήγαγαν την ελεύθερη ενέργεια F ενός ημιαραιού διαλύματος αστεριών κατά όγκον συγκέντρωσης φ , βασισμένοι στο μοντέλο ενός μόνο αστεριού σε καλό διαλύτη. Σε αυτή την σχέση για την ελεύθερη ενέργεια δύο είναι οι συνεισφορές :

(1) από το κλασσικό ιδανικό αέριο [$(\varphi \ln \varphi / (N_f v))$] όπου v είναι ο όγκος του μονομερούς

(2) από τις αλληλεπιδράσεις εξαιρετικού όγκου και την επιμήκυνση των κλάδων του αστεριού.

Δεδομένου ότι η ένταση της συνεργατικής διαδικασίας $I_c \sim (\partial^2 F / \partial \varphi^2)^{-1}$, στο θερμοδυναμικό όριο ($q=0$) προκύπτει ότι :

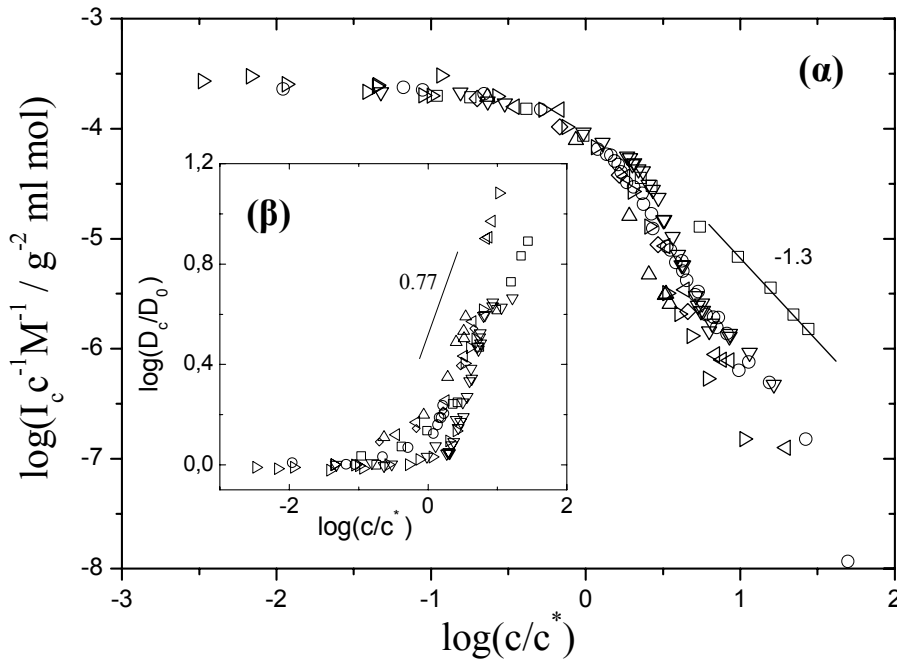
$$\frac{I_c}{\varphi M} \propto \varphi^{\frac{-1}{3\nu-1}} \left[1 + 0.21(1+\delta) \left(\frac{\varphi}{\varphi^*} \right)^{\frac{-1}{3\nu-1}} \right] \quad [4.1]$$

όπου $M=N_f v$ είναι το μοριακό βάρος του αστεριού, $\nu=0.59$ είναι το εκθετικό του Flory για καλό διαλύτη, $\delta (>0)$ είναι ο λόγος του ελαστικού προς της οσμωτικής πίεσης μέρους της ελεύθερης ενέργειας του πυρήνα του αστεριού (από το οποίο προέρχεται η κολλοειδής συμπεριφορά των αστεριών) και $\varphi^* [\sim (f^{d/2}/N_f)]$ είναι η κατά όγκο συγκέντρωση των αστεριών όπου τα εξωτερικά τους blobs αρχίζουν να επικαλύπτονται. Η παραπάνω εξίσωση προβλέπει την αναμενόμενη εκθετική συμπεριφορά των γραμμικών αλυσίδων σε ημιαραιά διαλύματα για $\varphi \gg \varphi^*$ καθώς και την απότομη εξάρτηση από την φ στην περιοχή $\varphi \sim O(\varphi^*)$ σαν αποτέλεσμα της επίδρασης της αρχιτεκτονικής του αστεριού (όπου η συνεισφορά της στην ελεύθερη ενέργεια αλληλεπίδρασης υπερβαίνει την ελεύθερη ενέργεια του ιδανικού αερίου κατά ένα παράγοντα $f^{3/2}$). Αυτό έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά [6-10] όπως φαίνεται στη συνολική γραφική παράσταση της ανηγμένης έντασης I_c συναρτήση της ανηγμένης συγκέντρωσης στο σχήμα 4.2.2^α.

Σε αντίθεση όμως με την ένταση η σταθερά συνεργατικής διάχυσης σε ημιαραιά διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών είναι αρκετά λιγότερο ευαίσθητη στον αριθμό των κλάδων του αστεριού, αν και αυξάνει γρήγορα με την συγκέντρωση σε σχέση με την εκθετική εξάρτηση των γραμμικών αλυσίδων. Η σταθερά συνεργατικής διάχυσης βρέθηκε ότι ισούται με :

$$D_c = D_0 \varphi^{\frac{\nu}{3\nu-1}} \left[1 - 0.21 \delta \left(\frac{\varphi}{\varphi^*} \right)^{\frac{-1}{3\nu-1}} \right] \quad [4.2]$$

όπου D_0 είναι ο συντελεστής της μεταφορικής διάχυσης ενός αστεριού. Αυτή η συμπεριφορά επιβεβαιώθηκε πειραματικά από μετρήσεις σε αστερία με αριθμό κλάδων $f = 64$ και 128 όπως φαίνεται στο σχήμα 4.2^β.



Διάγραμμα 4.2.2: (α) Κανονικοποιημένη σκεδαζόμενη ένταση της συνεργατικής διαδικασίας (ως προς την συγκέντρωση και το ολικό μοριακό βάρος), I_c/cM , σε συνάρτηση της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης, c/c^* . (β) Γραφική παράσταση του συντελεστή διάχυσης κανονικοποιημένου με το συντελεστή αυτοδιάχυσης, D_c/D_0 , ως προς την κανονικοποιημένη συγκέντρωση, c/c^* , για τα συστήματα: PBd 165(□), 6407(O), 12807(Δ), 12814(∇), 12828(◇), 12856(◁), 12880(▷). Η γραμμή με κλίση -1.3 , δίνει τη συμπεριφορά των γραμμικών πολυμερών

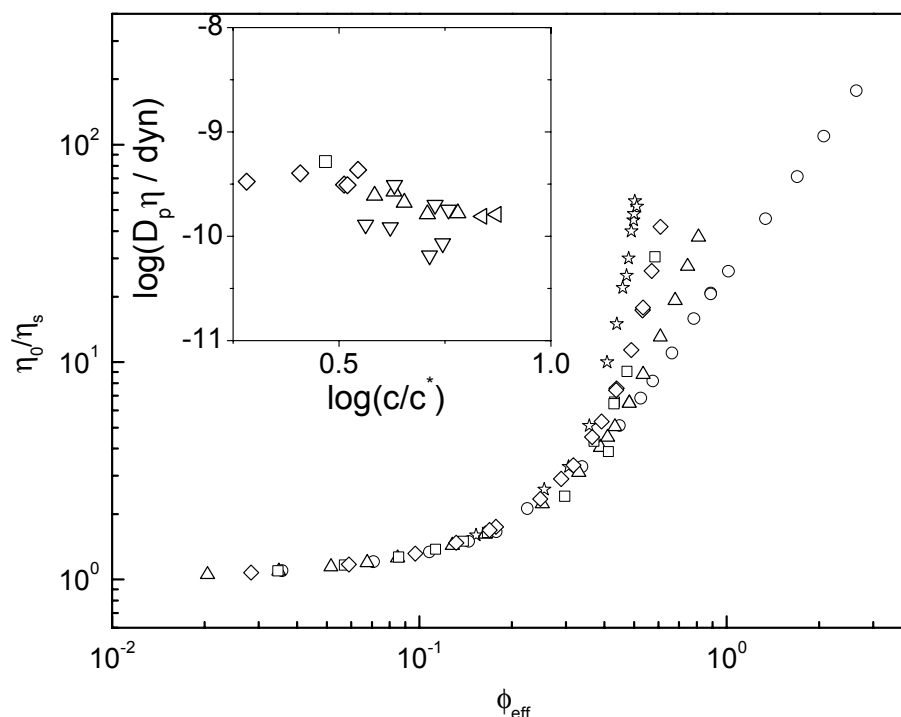
Η αργή διαχυτική διαδικασία οφείλεται στη χαλάρωση των αριθμητικών θερμικών διακυμάνσεων στην πυκνότητα και σχετίζεται με την αυτοδιάχυση των αστεριών. Σε αναλογία με την επίδραση του μεγέθους της πολυδιασπορά στα κolloειδή [11], μικρή πολυδιασπορά (ϵ) στον αριθμό των κλάδων των αστεριών μπορεί να προκαλέσει διακυμάνσεις στην πυκνότητα τους λόγω της αλλαγής μεταξύ μικρών $f(1-\epsilon)$ και μεγάλων $f(1+\epsilon)$ αστεριών. Στο όριο της μικρής πολυδιασποράς $\epsilon \ll 1$, όπου δεν υπάρχει διαχωρισμός φάσεων η διαδικασία ελέγχεται από την ιδανικού αερίου εντροπία ανάμιξης

δύο τύπων αστεριών και επομένως η ένταση και ο ρυθμός χαλάρωσης της αργής διαδικασίας [5,6] είναι :

$$I_p \sim \frac{f^2 \varepsilon^2}{N_a} \varphi^{(3\nu-3)/(3\nu-1)} \propto \varphi^{-1.6} \quad \text{και} \quad \Gamma_p \cong D_p q^2 \quad [4.3]$$

Φυσικά με τη σκέδαση φωτός βλέπουμε μόνο συνεργατικές διαδικασίες επομένως η D_p είναι ουσιαστικά η σταθερά αμοιβαίας διάχυσης των αστεριών που όμως μπορεί να θεωρηθεί ίση με την σταθερά αυτοδιάχυσης ενός "μέσου" αστεριού. Η αντιστοιχία αυτής της χαλαρωτικής διαδικασίας με την αυτοδιάχυση του αστεριού βασίστηκε στο γεγονός της πλήρους συμφωνίας των συντελεστών αργής διάχυσης, D_p , με ανεξάρτητες μετρήσεις της αυτοδιάχυσης του αστεριού με τη βοήθεια της τεχνικής παλμικού *NMR* (*PFM-NMR*) [5,6].

Στο σχήμα 4.2.1^γ βλέπουμε την γραφική παράσταση της έντασης της αργής διαδικασίας I_p , συναρτήσει της συγκέντρωσης που φαίνεται να ταιριάζει με την πρόβλεψη της εξίσωσης 4.3 [6]. Το γεγονός ότι η I_p μειώνεται όσο αυξάνουμε την συγκέντρωση των αστεριών υπονοεί ότι έχουμε αλληλοδιείσδυση των κλάδων διαφορετικών αστεριών (επίσης το ίδιο συμπεραίνεται και από την πτώση της έντασης της συνεργατικής διαδικασίας, ένθετο σχήμα 4.2.1^γ), το οποίο οφείλεται στην μείωση της διαφοράς του δραστικού δείκτη διάθλασης μεταξύ της περιοχής του πυρήνα και της περιοχής του αστεριού που μοιάζει με ημιαιαίο διάλυμα αλυσίδων. Μια ενδιαφέρουσα παρατήρηση για την εξίσωση 4.3 είναι ότι η ποσότητα I_p/f^2 θα πρέπει να είναι ανεξάρτητη του αριθμού των κλάδων των αστεριών f πράγμα το οποίο επιβεβαιώθηκε από μετρήσεις σε διάφορα αστέρια με διαφορετικό f . Επίσης ο χαρακτηρισμός της διαδικασίας αυτής σαν διαδικασία αυτοδιάχυσης επιβεβαιώνεται από την εξάρτηση του γινομένου του συντελεστή διάχυσης της διαδικασίας αυτής D_p με το ιξώδες του διαλύματος η_0 σε ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο διάγραμμα 4.2.3^β.



Διάγραμμα 4.2.3: (α) Ιζώδες διαλύματος κανονικοποιημένο με το ιζώδες του διαλύτη η_0/η_s σαν συνάρτηση της δραστηκής κατά όγκον συγκέντρωσης ϕ_{eff} (ισοδύναμο με την κανονικοποιημένη συγκέντρωση κατά βάρος, c/c^* των αστεριών χρησιμοποιώντας την υδροδυναμική τους ακτίνα) για διαφορετικά αστέρια : 32/80(O), 64/07(Δ), 128/07(\diamond), 128/80(\square), το όριο των σκληρών σφαιρών αναπαριστάται από σωματίδια PMMA διαστάσεων 640nm διασπαρμένα σε δεκαλίνη (\star) **(β)** Εξάρτηση του γινομένου του συντελεστή αυτοδιάχυσης D_p με το ιζώδες του διαλύματος η_0 σε ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων (c/c^*) για διαφορετικά πολύκλινα αστεροειδή πολυμερή : 6407(Δ), 12807 (\diamond), 12814 (∇), 12828 (\square), 12856 (\triangleleft).

Στις υψηλότερες συγκεντρώσεις για τα μεγάλα αστέρια μια τρίτη ενδιάμεση διαδικασία χαλάρωσης μπορεί να παρατηρηθεί όπως φαίνεται από τον αντίστροφο μετασχηματισμό Laplace της $C(q,t)$ για τα διαλύματα αστεριού 128/56 στις συγκεντρώσεις 2.9% κ.β και 3.5% κ.β στο σχήμα 4.2.1^β. Αυτή η διαδικασία αποδίδεται στις χωρικές συσχετίσεις μεταξύ των κέντρων των αστεριών λόγω της ύπαρξης χαλαρής δομής οι οποίες χαλαρώνουν διαμέσου των συνεργατικών δομικών ανακατατάξεων των αστεριών σε αναλογία με τα αιωρήματα κολλοειδών σκληρών σφαιρών και μικυλίων [12,6,16]. Ο λόγος που αυτή η διαδικασία βρέθηκε μόνο στα μεγάλα αστέρια (128/80 και 128/56) είναι ότι επειδή μόνο σε αυτά τα συστήματα $qR \sim O(1)$. Η ένταση και ο χρόνος χαλάρωσης (δεν είναι διαχυτική διαδικασία) της διαδικασίας αυτής βρέθηκε να αυξάνει με το q [5,6]. Περισσότερες πληροφορίες είναι δύσκολο να εξαχθούν λόγω των περιορισμένων δεδομένων. Μεγαλύτερα συστήματα χρειάζονται με σκοπό να προσεγγίσουμε την περιοχή όπου $qR > 1$. Αυτό έγινε με τη μελέτη μεγάλου μοριακού

βάρους μικυλίων δισυσταδικών συμπολυμερών [12] τα οποία έχουν αρκετές ομοιότητες με τα αστέρια, στα οποία όμως δεν θα επεκταθούμε.

Βιβλιογραφία

- [1]D.Vlassopoulos, T.Pakula, G.Fytas, J.Roovers, K.Karatasos, N.Hadjichristidis, *Europhys. Lett.* 39 (1997) 617.
- [2]T.Pakula, D.Vlassopoulos, G.Fytas, J.Roovers, *Macromolecules* 31 (1998) 8931.
- [3]S.G.Hatzikiriakos, M.Kapnistos, D.Vlassopoulos, C.Chevillard, H.H.Winter, J.Roovers, *Rheol. Acta* 39 (2000) 38.
- [4]L.J.Fetters, et.al., *Macromolecules*, 26 (1993) 4324 ; T.Pakula, et.al., *Rheol. Acta* 35 (1996) 631 ; F.Kremer, et.al., *J. Non-Crystalline Solids* 131-133 (1991) 728.
- [5]R.Seghrouchni, G.Petekidis, D.Vlassopoulos, G.Fytas, A.N.Semenov, J.Roovers and G.Fleischer, *Europhys. Lett.* 42 (1998) 271.
- [6]A.N.Semenov, D.Vlassopoulos, G.Fytas, G.Vlachos, G.Fleischer, J.Roovers, *Langmuir* 15 (1999) 358.
- [7]P.G. deGennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, (Ithaca: Cornell University Press) 1979.
- [8]J.Roovers et.al., *Macromolecules*, 28 (1995) 7064.
- [9]M.Adam, L.J.Fetters, W.W.Graessley, T.A.Witten, *Macromolecules*, 24 (1991) 2434.
- [10]K.Huber et.al., *Macromolecules*, 19 (1986) 1404 ; G.Merkle et.al., *Macromolecules*, 26 (1993) 2736.
- [11]P.N Pusey, In R.Pecora (ed) *Dynamic Light Scattering* (New York: Plenum Press) 1985.
- [12]R.Sigel et.al., *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 4666.
- [13]P.N.Segre et.al., *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 958 ; . P.N.Segre et.al., *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 77.

ΜΕΡΟΣ ΙΙ

Εισαγωγή

Μέχρι στιγμής στο πρώτο μέρος της εργασίας αυτής παρουσιάστηκαν διάφορες πληροφορίες για τα πολύκλινα αστεροειδή πολυμερή τόσο για τη δομή τους όσο και για τη δυναμική τους. Όλες οι αναφορές που κάναμε ήταν για την περίπτωση διαλυμάτων αστεριών σε αθερμικό διαλύτη. Αυτές έδειξαν ότι τα μακρομόρια αυτά τα οποία προσομειώνουν χαλαρές σφαίρες [1] νιώθουν μια ισχυρή άπωση μεταξύ τους όταν διασπείρονται σε καλό διαλύτη λόγω της υψηλής οσμωτικής πίεσης στο εσωτερικό του αστεριού η οποία υπερβαίνει αυτή στην περιφέρεια του αστεριού σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες ή ίσες της συγκέντρωσης εμπλοκής c^* [2]. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία ασθενών χωρικών συσχετίσεων μεταξύ των αστεριών (ύπαρξη χαλαρής δομής – *liquid like ordering*) οι οποίες πειραματικά εμφανίζονται με την μορφή μιας *Bragg* κορυφής στο φάσμα μετρήσεων σκέδασης νετρονίων σε μικρές γωνίες [3]. Αυτού του είδους η οργάνωση, όπως χαρακτηριστικά έδειξε ο *Roovers* [4] με την εξάρτηση από την συγκέντρωση του σχετικού ιζώδες των πολύκλωνων αστεριών πολυβουταδιενίου σε τολουόλιο (αθερμικός διαλύτης) με $f = 128,270$, εμφανίζεται μακροσκοπικά με τον σχηματισμό ενός φυσικού πηκτώματος (*physical gel*).

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας αυτής παρουσιάζουμε ένα εναλλακτικό τρόπο σχηματισμού ενός φυσικού πηκτώματος, αλλάζοντας την ποιότητα του διαλύτη μέσα

στον οποίο αυτές οι χαλαρές σφαίρες αιωρούνται. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα πυκνά διαλύματα ($c \gg c^*$) πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών να υπόκεινται σε μια αντιστρεπτή μετάβαση πήκτωσης με την αύξηση της θερμοκρασίας [5] προσφέροντας έτσι ένα νέο δρόμο για τον σχηματισμό πηκτώματος. Τα χαρακτηριστικά των μακρομορίων που χρησιμοποιήθηκαν στην μελέτη αυτή παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας I : Μοριακά χαρακτηριστικά αστεροειδών πολυμερών

Δείγμα (Κωδικός)	Αριθμός κλάδων f	Μοριακό βάρος κλάδου M_a (g/mol)
128/80	122	72100
128/56	127	47300
128/28	114	26100
LS4	267	18300
LS6	263	42300

Η δομή του δεύτερου μέρους της εργασίας αυτής θα είναι η ακόλουθη. Στο πρώτο κεφάλαιο θα γίνει μια συνοπτική περιγραφή των πειραματικών τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν ενώ στα επόμενα δύο κεφάλαια θα ακολουθήσει η παράθεση των πειραματικών μας αποτελεσμάτων. Θα κλείσουμε με την παρουσίαση των συμπερασμάτων μας προτείνοντας μελλοντικές κατευθύνσεις της μελέτης αυτής.

Βιβλιογραφία

- [1]C.N.Likos, *Physics Reports* 348 (2001) 267.
- [2]T.A.Witten, P.A.Pincus, M.E.Cates, *Europhys.Lett.* 2 (1986) 137.
- [3]D.Richter, et.al., *Polym. Mater. Sci. Eng.* 67 (1992) 425.
- [4]J.Roovers, *Macromolecules* 27 (1994) 5359.
- [5]M.Kapnistos, D.Vlassopoulos, G.Fytas, K.Mortensen, G.Fleischer, J.Roovers, *Phys.Rev.Lett* 85 (2000) 4072.

Κεφάλαιο 5

Πειραματικές τεχνικές

Στο κεφάλαιο αυτό θα περιγραφούν συνοπτικά οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία αυτή παρέχοντας τις κατάλληλες αναφορές. Δεδομένων των διαφόρων χαρακτηριστικών μηκών και χρόνων που είναι παρόν στα υπό εξέταση συστήματα, οι τεχνικές που χρησιμοποιήσαμε μας παρέχουν αλληλοσυμπληρούμενες χωρικές-χρονικές πληροφορίες, δίνοντας μας έτσι την δυνατότητα να εξάγουμε συμπεράσματα για την δομή και δυναμική των συστημάτων αυτών.

5.1 Ρεολογία – Μηχανική δυναμική φασματοσκοπία

Ρεολογία είναι η μελέτη της ροής και της παραμόρφωσης της ύλης. Πιο συγκεκριμένα, είναι η μέτρηση και η μελέτη της σχέσης μεταξύ της παραμόρφωσης ενός υλικού και της μηχανικής του απόκρισης. Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήσαμε διατμητικές ρεολογικές μετρήσεις [1].

Οι όροι οι οποίοι συνδέουν την επιβαλλόμενη διάταση γ (διατμητική παραμόρφωση) ή του ρυθμού χρονικής μεταβολής της, $\dot{\gamma}$, με την μηχανική απόκριση τ (διατμητική τάση-δύναμη ανά μονάδα επιφάνειας) του υπό εξέταση υλικού είναι η ελαστικότητα (elasticity) και το ιξώδες (viscosity) αντίστοιχα. Ο πρώτος όρος αναφέρεται στην ικανότητα του υλικού να αποθηκεύει την ενέργεια λόγω της παραμόρφωσης ενώ ο δεύτερος όρος είναι ένα μέτρο της αντίστασης του υλικού στη ροή (διάχυση ενέργειας). Τα κλασικά μοντέλα για καθαρή ελαστική και ιξώδη ανταπόκριση είναι το στερεό του Hooke όπου η τάση συνδέεται με την παραμόρφωση μέσω της σχέσης $\tau=G\gamma$ και το Νευτωνικό υγρό όπου η τάση συνδέεται με την παραμόρφωση μέσω της σχέσης $\tau=\eta(d\gamma/dt)=\eta \cdot \dot{\gamma}$ αντίστοιχα. Όπου G είναι το μέτρο ελαστικότητας και η είναι το ιξώδες

Αρκετά υλικά υπακούουν στους παραπάνω ιδανικούς νόμους. Έτσι ο νόμος του Hooke είναι η βασική καταστατική εξίσωση για την μηχανική ιδανικών στερεών

(παραδείγματα αποτελούν αρκετά μέταλλα και κεραμικά). Το Νευτωνικό ρευστό είναι η βάση για την κλασική μηχανική ιδανικών ρευστών. Αέρια και υγρά που αποτελούνται από μικρά μόρια όπως το νερό και λάδια έχουν Νευτωνική συμπεριφορά. Παρόλα αυτά εάν όλα τα υλικά υπάκουαν σε αυτούς τους απλούς νόμους δεν θα υπήρχε λόγος να μιλάμε αυτή τη στιγμή για την επιστήμη της ρεολογίας. Πράγματι, τα περισσότερα υλικά όπως είναι τα πολυμερή παρουσιάζουν ενδιάμεση συμπεριφορά μεταξύ ιδανικού ελαστικού στερεού και ιδανικού ιξώδους υγρού και τα οποία συχνά περιγράφονται στην βιβλιογραφία με τον γενικό όρο ιξωδοελαστικά ρευστά.

5.1.1 Γιατί η ρεολογία είναι χρήσιμη στον τομέα της χαλαρής ύλης ;

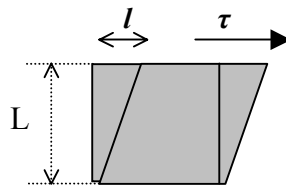
Η συμπυκνωμένη ύλη περιλαμβάνει δύο μεγάλες κατηγορίες : την σκληρή ύλη (hard matter) και την χαλαρή ύλη (soft matter). Η σκληρή ύλη περιλαμβάνει τα πιο πολλά μέταλλα, κεραμικά, ορυκτά και υλικά κάτω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Η κατηγορία αυτή έχει τα παρακάτω χαρακτηριστικά : (α) Όλες οι παραμορφώσεις (bulk deformations), περιλαμβανομένων και αυτών που έχουμε διατήρηση όγκου, είναι απευθείας συνδεδεμένες με την παραμόρφωση των χημικών (ή μεταλλικών) δεσμών, (β) δεν υπάρχει παρατηρήσιμη ιξωδοελαστική περιοχή χαρακτηριστικών χρονικών μηκών με συμπεριφορά ενδιάμεση μεταξύ στερεού και υγρού και (γ) το υλικό καταστρέφεται σε παραμορφώσεις αρκετά μικρές με τυπικό μέγεθος μικρότερο από 1%.

Από την άλλη όμως η χαλαρή ύλη (πολυμερή, πηκτώματα, κολλοειδή, υγροί κρύσταλλοι κ.τ.λ) αποκρίνεται στην παραμόρφωση με ένα ποιοτικά διαφορετικό τρόπο. Έτσι (α) σε παραμορφώσεις όπου έχουμε διατήρηση του όγκου όπως είναι για παράδειγμα η απλή διάτμηση⁷ δεν έχουμε κατά ανάγκη παραμόρφωση των χημικών δεσμών, (β) τα χαλαρά υλικά μπορούν να διατηρήσουν μεγάλες παραμορφώσεις (10%-100%) χωρίς μηχανική καταστροφή (failure) με αποτέλεσμα να επιδεικνύουν ενδιαφέρονσα μή γραμμική απόκριση, (γ) μετά την παραμόρφωση, η επιστροφή της δομής στην ισορροπία ανακτάται με μια σειρά διαδικασιών οι οποίες επεκτείνονται σε ένα ευρύ φάσμα χαρακτηριστικών χρόνων (π.χ περίπτωση γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων επάνω από την συγκέντρωση εμπλοκής c^*) και (δ) η ίδια η ροή μπορεί να δημιουργεί δομικές μεταβάσεις οι οποίες δεν είναι καταστροφικές αλλά αλλάζουν τις ιδιότητες του υλικού (διατμητική λέπτυνση στα πολυμερή). Άρα λοιπόν η συνεχής απόκριση ή εξέλιξη της δομής στην χαλαρή ύλη βρίσκεται σε ένα αρκετά μεγαλύτερο εύρος χαρακτηριστικών χρόνων και παραμορφώσεων σε σύγκριση με την σκληρή ύλη.

Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα το οποίο δείχνει την διαφορά στην μηχανική απόκριση μεταξύ της χαλαρής και σκληρής ύλης είναι το ακόλουθο. Υποθέτουμε ότι έχουμε

⁷ Αυτή την παραμόρφωση έχουμε επιβάλλει στα υπό εξέταση συστήματά μας.

μια ασθενή απόκριση και η οποία ουσιαστικά πηγάζει από παραμορφώσεις όπου έχουμε διατήρηση όγκου. Συμβολίζοντας με L το μήκος της πλευράς του κύβου ενός υλικού (σχεδιάγραμμα 5.1.1) και l το μήκος μετατόπισης η διατμητική παραμόρφωση δίνεται από τον αδιάστατο λόγο l/L . Η διατμητική τάση τ (η δύναμη F ανά μονάδα επιφάνειας S κατά μήκος της παραμόρφωσης) θα δίνεται συναρτήσει της διατμητικής σταθεράς G από την σχέση $\tau=Gl/L$. Στην περίπτωση της σκληρής συμπεκνωμένης ύλης η τιμή της διατμητικής σταθεράς η οποία πηγάζει από την διαταραχή των χημικών ή μεταλλικών δεσμών είναι της τάξης μεγέθους (εκτιμώντας την πυκνότητα και την ακαμψία τους) $G\sim 10^{11}\text{Pa}$.



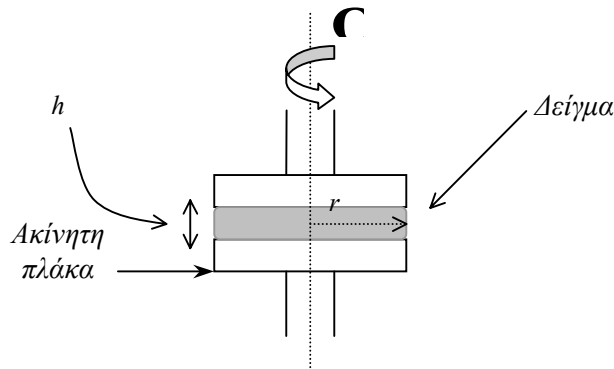
Σχεδιάγραμμα 5.1.1 : Σχηματική αναπαράσταση της διατμητικής παραμόρφωσης.

Από την άλλη όμως στην περίπτωση της χαλαρής συμπεκνωμένης ύλης η διατμητική σταθερά είναι $G\ll 10^{11}\text{Pa}$. Η μηχανική απόκριση οφείλεται σε δομές με χαρακτηριστική κλίμακα μήκους αρκετά μεγαλύτερη από ότι ενός χημικού δεσμού των οποίων η ελεύθερη ενέργεια ελέγχεται από την εντροπία (ή από την ισορροπία μεταξύ εντροπίας και ενθαλπίας). Μια καλή προσέγγιση της διατμητικής σταθεράς G μπορεί τότε να γίνει μέσω της σχέσης $G=K_B T/V_s$ όπου V_s είναι ένας οφέλιμος όγκος του οποίου βαθμοί ελευθερίας είναι συζευγμένοι με την διατμητική παραμόρφωση και ουσιαστικά ελέγχουν το κόστος σε ελεύθερη ενέργεια της επιβαλλόμενης παραμόρφωσης. Έτσι για ένα ασθενές πολυμερικό πήκτωμα το οποίο έχει περίπου ένα σταυροδεσμό ανά $(10\text{nm})^3$ σημαίνει ότι η σταθερά διάτμησης έχει περίπου τιμή $G=K_B T/10^{-24}\text{m}^3 \sim 500\text{Pa}$ [2].

5.1.2 Πείραμα μικρής ημιτονοειδούς διατμητικής παραμόρφωσης – Δυναμικό πείραμα σάρρωσης συχνοτήτων.

Ένας τρόπος για να εξερευνήσουμε τους ρυθμούς των δομικών ανακατατάξεων μέσα σε ένα πολυμερικό ρευστό, όπου η μικροδομή του ρευστού δεν παραμορφώνεται σημαντικά από τη θέση ισορροπίας, είναι να επιβάλλουμε μια μικρού πλάτους περιοδικά μεταβαλλόμενη διατμητική παραμόρφωση [3]. Αυτού του είδους η παραμόρφωση μπορεί να επιτευχθεί με την γεωμετρία παράλληλων πλακών (σχεδιάγραμμα 5.1.2) με το να περιστρέφουμε την πάνω πλάκα γύρω από τον άξονα της με γωνιακή ταχύτητα $\Omega(t)=(\Omega_0/\omega)\cos(\omega t)$ όπου ω είναι η συχνότητα της ταλάντωσης. Επομένως ο ρυθμός παραμόρφωσης $\dot{\gamma}=d\gamma/dt$ είναι συνημιτονοειδής συνάρτηση του χρόνου $\dot{\gamma}=(r\Omega)/h$ με την

διάταση γ να είναι ίση με $\gamma = (\Omega_0 r / \omega h) \sin(\omega t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$. Όπου γ_0 είναι το πλάτος της διατμητικής παραμόρφωσης που υπόκειται το υπό εξέταση υλικό μας.



Σχεδιάγραμμα 5.1.2 : Σχηματική αναπαράσταση ρεομέτρου με γεωμετρία παράλληλων πλακών.

Εάν το γ_0 είναι αρκετά μικρό ώστε η δομή του υπό εξέταση ρευστού δεν 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 παραμόρφωσης είναι ανάλογη του πλάτους της επιβαλλόμενης παραμόρφωσης γ_0 και μεταβάλλεται ημιτονοειδώς με το χρόνο. Παρόλα αυτά 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).

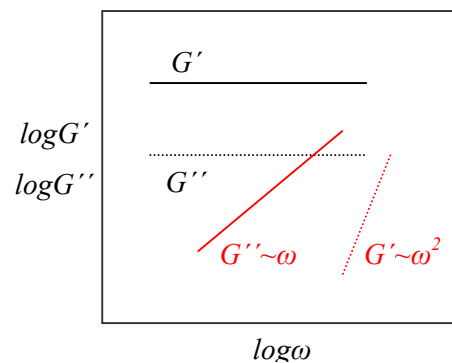
Γενικά η ημιτονοειδώς μεταβαλλόμενη τάση μπορεί να αναπαρασταθεί από την παρακάτω σχέση :

$$\tau(t) = \gamma_0 \cdot [G'(\omega) \cdot \sin(\omega \cdot t) + G''(\omega) \cdot \cos(\omega \cdot t)] \quad [5.1]$$

όπου ο όρος που είναι ανάλογος με το $G'(\omega)$ είναι σε φάση με την διάταση γ και ονομάζεται μέτρο αποθήκευσης ενώ ο όρος που είναι ανάλογος με το $G''(\omega)$ είναι σε φάση με τον ρυθμός παραμόρφωσης $\dot{\gamma}$ και ονομάζεται μέτρο απώλειας. Το μέτρο αποθήκευσης αναπαριστά την αποθήκευση της ελαστικής ενέργειας, ενώ το μέτρο απώλειας αναπαριστά 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 $\eta^* = G^* / i\omega = G'' + iG'$. Σε ένα λοιπόν ιξωδοελαστικό ρευστό, από το οποίο

περιμένουμε τόσο ελαστική όσο και ιξώδης συμπεριφορά το μέτρο G' αντιπροσωπεύει το ελαστικό μέρος του υλικού ενώ το G'' αντιπροσωπεύει το ιξώδες μέρος του.

Όταν ο λόγος G''/G' είναι μεγάλος ($\gg 1$) το υπό εξέταση υλικό έχει συμπεριφορά υγρού ενώ όταν ο λόγος αυτός είναι μικρός ($\ll 1$) το υπό εξέταση υλικό έχει συμπεριφορά στερεού. Τα μέτρα απώλειας και αποθήκευσης G' και G'' αντίστοιχα για τυπικές συμπεριφορές υγρού και στερεού φαίνονται στο σχεδιάγραμμα 5.1.3. 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 ω : $G' \sim \omega^2$ 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*). Εάν τώρα το σύστημα μας συμπεριφέρεται σαν στερεό τότε $G'' < G'$ 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.



Σχεδιάγραμμα 5.1.3 : Σχηματική αναπαράσταση των εξαρτώμενων από την συχνότητα μέτρων απώλειας και αποθήκευσης G' και G'' αντίστοιχα για συστήματα που επιδεικνύουν τυπικές συμπεριφορές υγρού (κόκκινες γραμμές) και στερεού (μαύρες γραμμές) [1].

Το βασικό πλεονέκτημα του παραπάνω ρεολογικού πειράματος πηγάζει από τον φασματοσκοπικό του χαρακτήρα. Όντως ο πειραματικός χρόνος για να πάρουμε ένα "πειραματικό σημείο" (*data point*) είναι σχεδόν ίσος με την περίοδο του κύματος διάτασης $2\pi/\omega$. Επομένως αυτό μας επιτρέπει να μετρήσουμε συγκεκριμένες διαδικασίες χαλάρωσης με χρονικές σταθερές της τάξης $1/\omega$ ανεξάρτητα από άλλες αργές ή γρήγορες χαλαρωτικές διαδικασίες οι οποίες μπορεί να είναι παρόν στο σύστημά μας.

5.2 Τεχνικές σκέδασης

Οι τεχνικές σκέδασης είναι τα πιο σημαντικά και ευρέως διαδεδομένα εργαλεία για τη μελέτη της δομής (και δυναμικής) της ύλης. Συγκεκριμένα στο τομέα της χαλαρής

συμπυκνωμένης ύλης οι πιο συνήθεις τεχνικές σκέδασης είναι η σκέδαση ακτίνων X, νετρονίων και φωτός. Η επιλογή της κατάλληλης τεχνικής εξαρτάται πρωτίστως από την συγκεκριμένη κλίμακα μήκους των δομών που θέλουμε να μελετήσουμε. Αυτές οι κλίμακες μήκους, που είναι απευθείας προσβάσιμες από τις διάφορες τεχνικές σκέδασης, καθορίζονται από το μήκος κύματος λ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Έτσι η μικρότερη κλίμακα μήκους που μπορούμε να ανιχνεύσουμε με την σκέδαση είναι $\lambda/2$, ενώ η πρόσβαση σε μεγαλύτερες κλίμακες μήκους επιτυγχάνεται με τη μεταβολή της σκεδαζόμενη γωνίας. Συγκεκριμένα για ακτίνες X και νετρόνια, όπου τα μήκη κύματος που χρησιμοποιούνται είναι περίπου 1\AA οι μεγαλύτερες κλίμακες μήκους είναι περίπου 1000\AA . Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με πειράματα σε πολύ μικρές γωνίες σκέδασης. Για τη σκέδαση φωτός όπου το μήκος κύματος είναι περίπου $0.5\mu\text{m}$ το επάνω όριο είναι συνήθως μερικά μικρόμετρα.

5.2.1 Στατική σκέδαση

Οι τεχνικές σκέδασης μελετούν την στατική δομή των μορίων καθώς και τις διάφορες μορφές οργάνωσης τους στο αντίστροφο χώρο. Για μια δεδομένη προσπίπτουσα ακτινοβολία με μήκος κύματος λ και γωνία σκέδασης θ η σκεδαζόμενη ένταση $I(\theta)$ σχετίζεται με τη χωρική κατανομή της πυκνότητας των σκεδαστών μέσω της παρακάτω σχέσης [4,5]:

$$I(\theta) = \int \bar{\rho}(\vec{r} - \vec{r}') \bar{\rho}(\vec{r}') \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}) d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \quad [5.2]$$

όπου $q=4\pi\lambda\sin(\theta/2)/\lambda$ είναι το κυματοδιάνυσμα σκέδασης, η o δείκτης διάθλασης του μέσου σκέδασης, ενώ η ποσότητα $\bar{\rho}(\vec{r})$ συμβολίζει τη χωρική κατανομή της σκεδαζουσας πυκνότητας. Η $\bar{\rho}(\vec{r})$ ουσιαστικά είναι η ιδιότητα του υλικού η οποία αλληλεπιδρά με την ακτινοβολία. Έτσι για την σκέδαση φωτός η ποσότητα $\bar{\rho}(\vec{r})$ είναι η συνάρτηση της κατανομής του συντελεστή διάθλασης (ή της τοπικής πολωσιμότητας), για τις ακτίνες X συμβολίζει την συνάρτηση κατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας και για την περίπτωση της σκέδασης νετρονίων αναπαριστάνει την συνάρτηση κατανομής της πυκνότητας του χαρακτηριστικού πυρηνικού μήκους σκέδασης (nuclear scattering length).

Συγκεκριμένα η τεχνική σκέδασης νετρονίων είναι πολύ χρήσιμη για την μελέτη μακρομορίων και ειδικά συστημάτων υδρογονανθράκων (όπως είναι τα υπό εξέταση συστήματά μας) όπου η σκέδαση από ακτίνες X είναι ασθενής λόγω της έλλειψης βαρύτερων (με πολλά ηλεκτρόνια) στοιχείων. Πράγματι στη σκέδαση νετρονίων επειδή τα νετρόνια και πρωτόνια σκεδαζούν νετρόνια με διαφορετικό τρόπο μας δίνει τη δυνατότητα

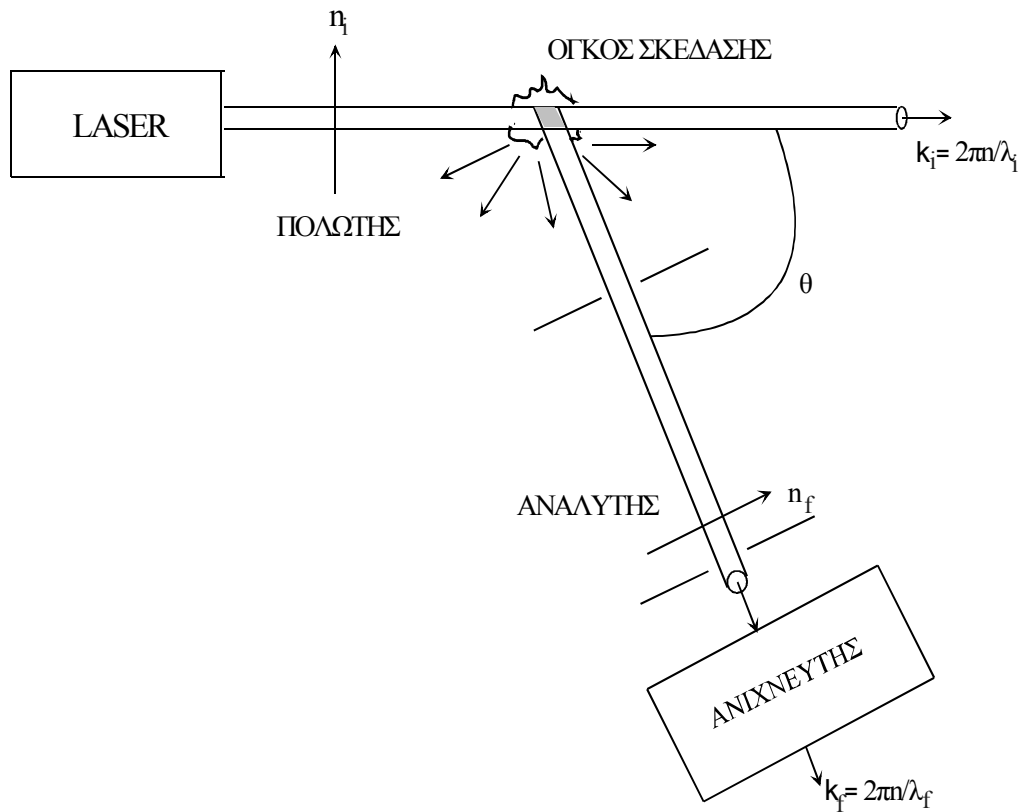
να χρησιμοποιήσουμε την τεχνική του χρωματισμού (labeling). Συγκεκριμένα επειδή τα νετρόνια έχουν θετικό μήκος σκέδασης (scattering length) σε σχέση με τα πρωτόνια που έχουν αρνητικό μήκος σκέδασης⁸, παραγματοποιώντας επιλεκτική αντικατάσταση των ατόμων υδρογόνου με άτομα δευτερίου μας δίνεται η δυνατότητα 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 αυτή μέθοδος εφαρμόστηκε στα υπό εξέταση διαλύματά μας με χρήση δευτεριωμένου διαλύτη δίνοντας μας την δυνατότητα να πραγματοποιήσουμε μετρήσεις σκέδασης νετρονίων οι οποίες μας έδωσαν πολύτιμες πληροφορίες για τις στατικές ιδιότητες των μακρομορίων μας.

5.2.2 Δυναμική σκέδαση φωτός (Φασματοσκοπία συσχέτισης φωτονίων).

Τα πειράματα σκέδασης φωτός που περιλαμβάνονται στην εργασία αυτή είναι πειράματα ελαστικής σκέδασης ή σκέδασης Rayleigh. Η βασική θεωρία της σκέδασης Rayleigh αναπτύχθηκε στις αρχές του αιώνα από τους Rayleigh, Mie, Smoluchowski, Einstein και Debye. Οι Einstein και Smoluchowski ανέπτυξαν την θεωρία σκέδασης από υγρά τα οποία τα θεώρησαν σαν ένα συνεχές μέσο στο οποίο οι θερμικές διακυμάνσεις δημιουργούν τοπικές ανομοιογένειες και κατά συνέπεια διακυμάνσεις στην πυκνότητα και στην διηλεκτρική σταθερά [Θεωρία διακυμάνσεων της σκέδασης φωτός- *fluctuation (or thermodynamic) theory of light scattering*]. Το μέσο τετράγωνο αυτών των διακυμάνσεων είναι ανάλογο της σκεδαζόμενης έντασης. Αν δεν υπάρχουν διακυμάνσεις στο υλικό, δεν υπάρχει σκεδαζόμενη ένταση (εκτός από την μπροστά κατεύθυνση), λόγω της αλληλοαναίρεσης των σκεδαζόμενων κυματοπακέτων που προέρχονται από διαφορετικές περιοχές του υλικού που έχουν το ίδιο πλάτος αλλά κατά ζεύγη αντίθετες φάσεις. Εκτός βέβαια την παραπάνω φαινομενολογική προσέγγιση υπάρχει και η μοριακή προσέγγιση της σκέδασης φωτός η οποία αποδίδει την σκέδαση σε διακυμάνσεις του ταυστή της πολωσιμότητας των μορίων. [6]

Γενικά σε ένα πείραμα σκέδασης Rayleigh ακτινοβολία από ένα laser πέφτει στο υλικό αφού περάσει από ένα πολωτή για να καθοριστεί η πόλωση της εισερχόμενης δέσμης. Το σκεδαζόμενο φως αφού περάσει από ένα αναλυτή ώστε να επιλεγεί η πόλωση του προσπίπτει στον ανιχνευτή η θέση του οποίου ορίζει την γωνία σκέδασης θ . Η τομή της εισερχόμενης δέσμης καθορίζει τον όγκο σκέδασης V . Μια τυπική διάταξη για αυτό το πείραμα φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

⁸ Αυτό σημαίνει ότι η κυματοσυνάρτηση των προσπίπτουσων νετρονίων της δέσμης αλλάζουν φάση όταν σκεδαζονται από πρωτόνια.



Σχεδιάγραμμα 5.2.1 : Τυπική διάταξη για πειράματα σκέδασης φωτός [από Κ. Χρυσούπουλου, Επίδραση Θερμοδυναμικής Ασυμβατότητας και Μακρομοριακής Αρχιτεκτονικής στην Δυναμική Συμπολυμερών, Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Φυσικό, Πανεπιστήμιο Πάτρας].

Σε ένα πείραμα σκέδασης φωτός *Rayleigh* η μετρούμενη ποσότητα είναι η ολική σκεδαζόμενη ένταση $I(q,t)$ ⁹ και μπορούμε είτε να τη χρησιμοποιήσουμε απευθείας με σκοπό να εξάγουμε πληροφορίες για τις στατικές ιδιότητες του υπό εξέταση συστήματος μας (Στατική σκέδαση φωτός), είτε να τη χρησιμοποιήσουμε με την μορφή της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης (Δυναμική σκέδαση φωτός)

$$G^{(2)}(q,t) = \langle I_s(q,0)I_s(q,t) \rangle \quad [5.3]$$

Η τελευταία εξετάζει τη χαλάρωση των διακυμάνσεων σε μια χωρική συνιστώσα Fourier, μήκους $2\pi/q$, όπου q είναι το κυματοδιάνυσμα σκέδασης. Το μήκος αυτό συνδέεται και με έναν χαρακτηριστικό χρόνο, που είναι ο χρόνος που χρειάζεται το σωματίο για να διανύσει την απόσταση $2\pi/q$. Γενικά όταν δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις, στην περιοχή

⁹ Το q ονομάζεται διάνυσμα σκέδασης και ορίζεται από τις διευθύνσεις διάδοσης του εισερχόμενου και του σκεδαζόμενου μήκους κύματος (δηλ. $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$) και ουσιαστικά ορίζει την γωνία σκέδασης θ .

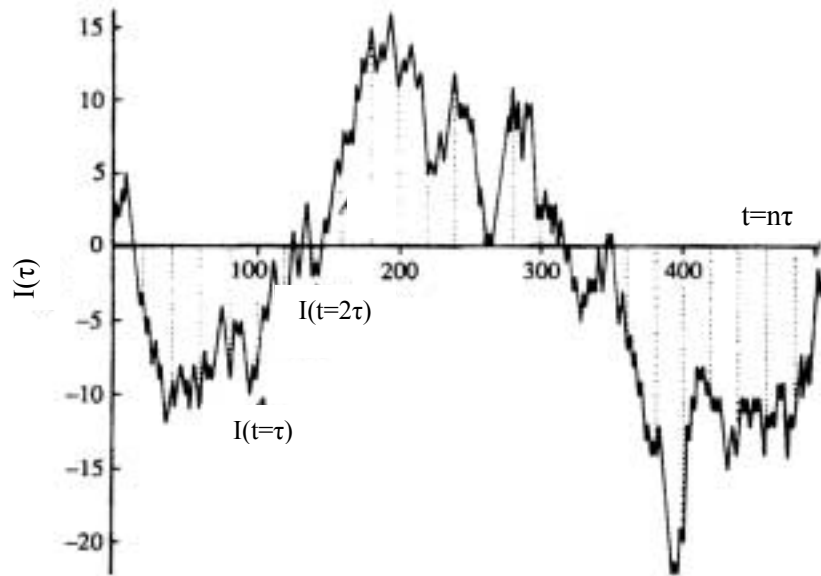
των χαμηλών διανυσμάτων σκέδασης ανιχνεύονται μεγάλης κλίμακας, αργές κινήσεις, ενώ στην περιοχή των υψηλών q , μικρής κλίμακας γρήγορες κινήσεις. Η σκεδαζόμενη ένταση συνήθως μετράται σε δύο γεωμετρίες, την πολωμένη (VV) όπου αμφότερες η προσπίπτουσα στο δείγμα και η μετρούμενη από τον ανιχνευτή ακτινοβολία 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.

Συγκεκριμένα σε ένα πείραμα δυναμικής σκέδασης φωτός τα φωτόνια που φτάνουν στον ανιχνευτή συσχετίζονται. Με κατάλληλο υπολογιστικό πρόγραμμα η χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης $G^{(2)}(t) = \langle I(0)I(n \cdot \tau) \rangle$ της σκεδαζόμενης έντασης $G^{(2)}(t)$ υπολογίζεται όπου το σύμβολο $\langle \dots \rangle$ σημαίνει μέση χρονική τιμή. Ο χρόνος t δίνεται από την σχέση $t = n \cdot \tau$, όπου n είναι ο αριθμός των καναλιών καθυστέρησης του συσχετιστή τα οποία διαχωρίζονται από τους χρόνους αποθήκευσης (*sample time*) τ . Η συνάρτηση που μας ενδιαφέρει θεωρητικά είναι η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης $G^{(1)}(t)$ του ηλεκτρικού πεδίου. Πειραματικά αυτή η ποσότητα εξάγεται από την μετρούμενη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης $G^{(2)}(t)$ μέσω της συνθήκης *Siegert*:

$$G^{(2)}(q,t) = 1 + f^* (\alpha G^{(1)}(q,t))^2 \quad [5.4]$$

όπου f^* είναι ένας παράγοντας που εξαρτάται από την πειραματική διάταξη και συνδέεται με τον όγκο σκέδασης και τις περιοχές συμφωνίας που περιέχει. Το α εκφράζει το ποσοστό της σκεδαζόμενης έντασης με δυναμική που είναι μετρήσιμη με την φασματοσκοπία συσχέτισης φωτονίων.

Η διαδικασία συσχέτισης φαίνεται στο παρακάτω σχήμα όπου οι διακυμάνσεις της σκεδαζόμενης έντασης $I(q)$ παρίσταται γραφικά σαν συνάρτηση του χρόνου. Διεξάγοντας την συσχέτιση $I(0)I(t=\tau)$, $I(0)I(t=2\tau)$, ..., $I(0)I(n\tau)$ και επαναλαμβάνοντας αυτή την διαδικασία για μια μεγάλη περίοδο του χρόνου (από λεπτά σε ώρες) οδηγούμαστε στην αυτοσυνάρτηση συσχέτισης $G^{(2)}(t)$ η οποία είναι φθίνουσα συνάρτηση του χρόνου. Για μονοδιάσπαρτα μικρά σωμάτια η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης φθίνει σαν απλή εκθετική συνάρτηση $G^{(1)}(t) = B \exp(-q^2 D t)$ όπου η σταθερά απόσβεσης οδηγεί στο μεταφορικό συντελεστή διάχυσης D .



Διάγραμμα 5.2.2 : Διακυμάνσεις της σκεδαζόμενης έντασης $I(q)$

Για να είναι εφικτή η μέτρηση των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης πάνω από αρκετές δεκάδες, οι συσχετιστές φωτονίων χρησιμοποιούν λογαριθμική απόσταση μεταξύ των χρόνων καθυστέρησης, έτσι απαιτείται ο χρόνος t_s , να αυξάνει ανάλογα με το χρονικό διάστημα καθυστέρησης. Στην πειραματική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την εργασία, ο συσχετιστής φωτονίων ήταν ένας *ALV-5000/E* πολλαπλών χρόνων χαλάρωσης ψηφιακός συσχετιστής, ο οποίος κανονικά διαθέτει 288 κανάλια, και μπορεί να καταγράψει την συνάρτηση συσχέτισης στο χρονικό εύρος 10^{-6} έως 1000 δευτερόλεπτα. Με την προσθήκη μιας γρήγορης κάρτας, γίνεται εφικτό να μετρηθούν πιο γρήγορες διαδικασίες χαλάρωσης, αυξάνοντας τον αριθμό των καναλιών στα 320, και το χρονικό εύρος μέτρησης από 10^{-7} έως τα 1000 δευτερόλεπτα [7].

Βιβλιογραφία

- [1]R.G.Larson, *The Structure and Dynamics of Complex Fluids*, 1999, Clarendon Press, Oxford.
- [2]M.E. Cates, M.R. Evans (Eds.), *Soft and Fragile Matter : Nonequilibrium Dynamics, Metastability and Flow*, 2000, Institute of Physics, Bristol.
- [3]C.W. Macosko, *Rheology Principles, Measurements and Applications*, VCH Publishers, New York.

[4] J.S.Higgins and H.C.Benoit, *Polymers and Neutron Scattering*, 1994, Clarendon Press, Oxford.

[5] G.S.Grest, L.J.Fetters, J.S.Huang and D.Richter, *Adv. Chem. Phys.* XCIV (1996) 67.

[6] B.Berne, R.Pecora, *Dynamic Light Scattering*, 1976, Wiley Interscience Publications, New York.

[7] Αρκετές πληροφορίες για την τεχνική δυναμικής σκέδασης φωτός καθώς και για την περιγραφή της πειραματικής διάταξης βρίσκονται στη διδακτορική διατριβή του Dr. G.Petekidis, *Synamics and Conformation of Hairy-Rod Polymers in Isotropic Solutions*, 1997, Physics Department, University of Crete.

Κεφάλαιο 6

Θερμο-αντιστρεπτή μετάβαση πήκτωσης σε χαλαρές κολλοειδείς σφαίρες

Η μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας σε πυκνά διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών σε ενδιάμεσης ποιότητας διαλύτη (μεταξύ Θ και καλού διαλύτη) αποκάλυψε ένα ενδιαφέρον φαινόμενο κατά το οποίο η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί τα παραπάνω συστήματα σε μια αντιστρεπτή από υγρό σε στερεό (liquid-solid) μετάβαση, σε αντίθεση με τα συνήθη συστήματα θερμο-αντιστρεπτής πήκτωσης όπου αυτό συμβαίνει με μείωση της θερμοκρασίας. Πειραματικά αυτή η μετάβαση μελετήθηκε με την χρήση διαφόρων τεχνικών όπως ρεολογία, δυναμική σκέδαση φωτός και σκέδασης νετρονίων σε μικρές γωνίες. Διάφορα χαρακτηριστικά της μετάβασης αυτής παρουσιάζονται στο παρόν κεφάλαιο, με το φαινόμενο αυτό να αποδίδεται στο σχηματισμό συσσωματωμάτων (clusters) τα οποία δημιουργούνται από τον μερική παγίδευση των διογκωμένων αλληλοδιδυόμενων πολυμερικών αλυσίδων σε υψηλές θερμοκρασίες.

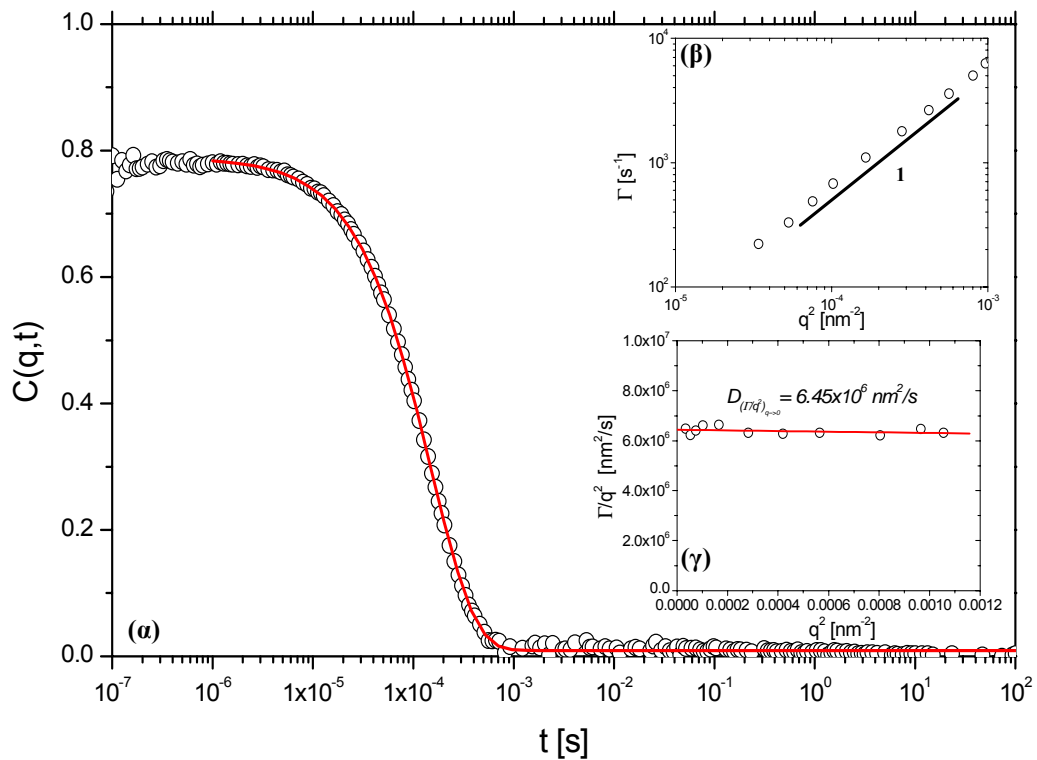
6.1 Επίδραση της θερμοκρασίας σε πολύ αραιά διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών

Ένα ενδιαφέρον φαινόμενο που δικαιολογεί τον χαρακτηρισμό του διαλύτη μας σαν ενδιάμεσης ποιότητας διαλύτη είναι η επίδραση της θερμοκρασίας σε αραιά διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών. Χρησιμοποιώντας αστεροειδή πολυμερή, με τον ίδιο αριθμό κλάδων $f = 128$ αλλά με διαφορετικά μήκη ($MB_{\text{κλάδου}} \sim 26000, 47000, 72000$) διασπαρμένα μέσα σε διαλύτη δεκάνιο, παρασκευάσαμε πολύ αραιά διαλύματα

συγκέντρωσης 0.01% κ.β. Επειδή στα πολύ αραιά διαλύματα οι συσχετίσεις μεταξύ των αστεριών μπορούν να αγνοηθούν, με την τεχνική δυναμικής σκέδασης φωτός υπολογίσαμε την υδροδυναμική ακτίνα των μακρομορίων αυτών, μέσω του μετρούμενου συντελεστή μεταφορικής διάχυσης D θεωρώντας έγκυρη την σχέση *Stokes-Einstein* για σφαίρες αιωρούμενες μέσα σε ένα συνεχές μέσο :

$$R_H = K_B T / 6\pi\eta D \quad [6.1]$$

όπου K_B είναι η σταθερά του *Boltzmann* και η το ιξώδες του διαλύτη. Μια τυπική μέτρηση φαίνεται στο διάγραμμα 6.1.1 όπου φαίνεται η χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης $C(q,t)$ για το αστερί 128/56 σε δεκάνιο σε ένα συγκεκριμένο κυματοδιάνυσμα σκέδασης q σε θερμοκρασία $T=20^0C$ (διάγραμμα 6.1.1^α).

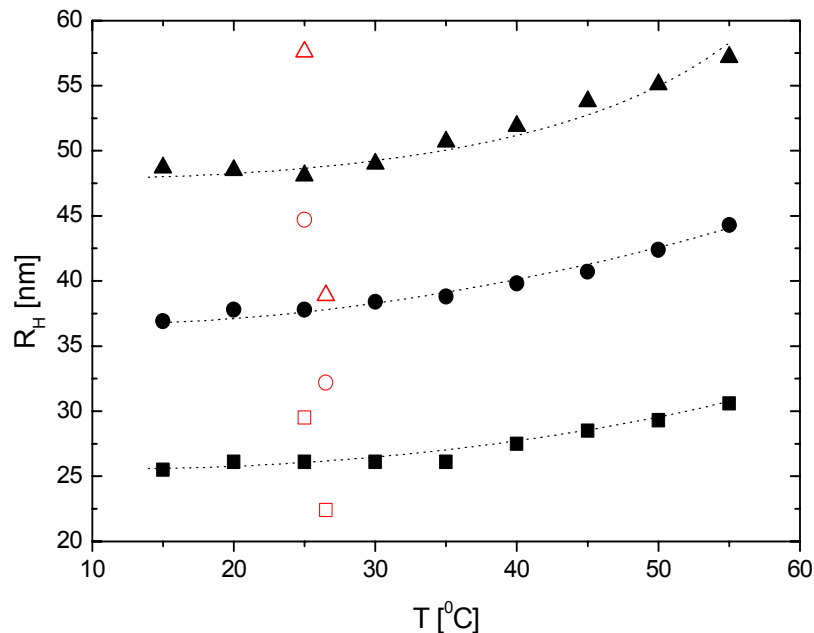


Διάγραμμα 6.1.1 : (α) Χρονική συνάρτηση αυτο-συσχέτισης του σκεδαζόμενου πεδίου σε $q=0.032nm^{-1}$ (β) Ο ρυθμός χαλάρωσης σαν συνάρτηση του q^2 με κλίση 1, ένδειξη ότι η διαδικασία είναι κίνηση διάχυσης (γ) Εξαγωγή του συντελεστή μεταφορικής διάχυσης D από την προέκταση του Γ/q^2 σε $q \rightarrow 0$ (κόκκινη γραμμή) για διάλυμα αστεριών 128/56 σε δεκάνιο συγκέντρωσης 0.01% κ.β σε θερμοκρασία $T=20^0C$.

Η $C(q,t)$ μπορεί να περιγραφεί σαν μια απλή εκθετική χαλάρωση όπου προσαρμογή με μια συνάρτηση της μορφής $C(q,t)=ae^{-t/\tau}$ (διάγραμμα 6.1.1^α – κόκκινη γραμμή) μας δίνει την ένταση ($\propto a$) και τον χρόνο χαλάρωσης της κίνησης η οποία σχετίζεται με την μεταφορική κίνηση των αστεριών στο διάλυμα. Η γραφική παράσταση του ρυθμού

χαλάρωσης $\Gamma=1/\tau$ συναρτήσει του q (διάγραμμα 6.11.^β) μας δίνει την ακόλουθη εξάρτηση του $\Gamma \sim q^2$, το οποίο είναι ένα τυπικό αποτέλεσμα για αραιά διαλύματα και το οποίο είναι ένδειξη ότι η χαλαρωτική διαδικασία είναι κίνηση διάχυσης. Από την προέκταση του $(\Gamma/q^2)_{q \rightarrow 0}$ παίρνουμε την τιμή του συντελεστή μεταφορικής διάχυσης D (διάγραμμα 6.1.1^γ) η οποία και εισέρχεται στην σχέση 6.1 για τον υπολογισμό της υδροδυναμικής ακτίνας R_H του αστεριού.

Ακολουθώντας την παραπάνω διαδικασία εξάγαμε την υδροδυναμική ακτίνα R_H για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (από 20°C μέχρι 60°C) σε τρία διαφορετικά συστήματα κρατώντας τον αριθμό των κλάδων σταθερό αλλά μεταβάλλοντας το μήκος τους (δηλαδή το μοριακό βάρος των κλάδων τους). Τα αποτελέσματα της ανάλυσης αυτής φαίνονται στο σχεδιάγραμμα 6.1.2 όπου έχει γίνει η γραφική παράσταση της υδροδυναμικής ακτίνας των τριών αυτών αστεριών σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 6.1.2 : Θερμοκρασιακή εξάρτηση της υδροδυναμικής ακτίνας των αστεριών 128/80 (▲), 128/56 (●), 128/28 (■) από δυναμικές μετρήσεις σκέδασης φωτός σε αραιά διαλύματα (0.01% κ.β) σε δεκάνιο. Οι μαύρες διακεκομμένες γραμμές είναι οδηγός για το μάτι. Τα αντίστοιχα ανοικτά κόκκινα σύμβολα αναφέρονται στις τιμές της υδροδυναμικής ακτίνας σε καλό διαλύτη κυκλοεξάνιο στους 25°C (υψηλές τιμές) και σε Θ διαλύτη διοξάνιο στους 26.5°C (χαμηλές τιμές).

Κοινό χαρακτηριστικό και των τριών υπό εξέταση συστημάτων είναι ότι στις μικρές θερμοκρασίες το μέγεθος τους παραμένει σταθερό. Για $T > 25^\circ\text{C}$ η υδροδυναμική ακτίνα αυξάνεται μονότονα με την θερμοκρασία χωρίς να έχουμε ποτέ διασταύρωση των καμπυλών μας. Ξεκάθαρα σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών που μετρήσαμε το μέγεθος του αστεριού (για κάθε θερμοκρασία) μεγαλώνει όσο μεγαλώνουμε το μοριακό

βάρος των κλάδων του κρατώντας τον αριθμό τους σταθερό (π.χ για $T=20^{\circ}\text{C}$ $R_{H(128/28)} < R_{H(128/56)} < R_{H(128/80)}$).

Όμως κρατώντας τον αριθμό των κλάδων αμετάβλητο σημαίνει ότι το μέγεθος του πυρήνα (a) μας είναι σταθερό¹⁰. Έτσι ουσιαστικά καταφέραμε να αλλάξουμε τον λόγο του μεγέθους πυρήνα προς του κελύφους ($R_H a$)/ a , δηλαδή τον βαθμό χαλαρότητας των συστημάτων μας με έναν διαφορετικό τρόπο εκτός από την αύξηση του μοριακού βάρους του κλάδου (σύνθεση-χημεία). Αυτός ο τρόπος είναι η αύξηση της θερμοκρασίας δίνοντας μας έτσι έναν εναλλακτικό, χωρίς αυτό να σημαίνει ισοδύναμο, τρόπο για να ελέγχουμε το δυναμικό αλληλεπίδρασης των συστημάτων αυτών [1,2]. Αυτή η παρατήρηση θα φανεί πολύ χρήσιμη για την κατανόηση των αποτελεσμάτων που θα παρατεθούν στις επόμενες παραγράφους.

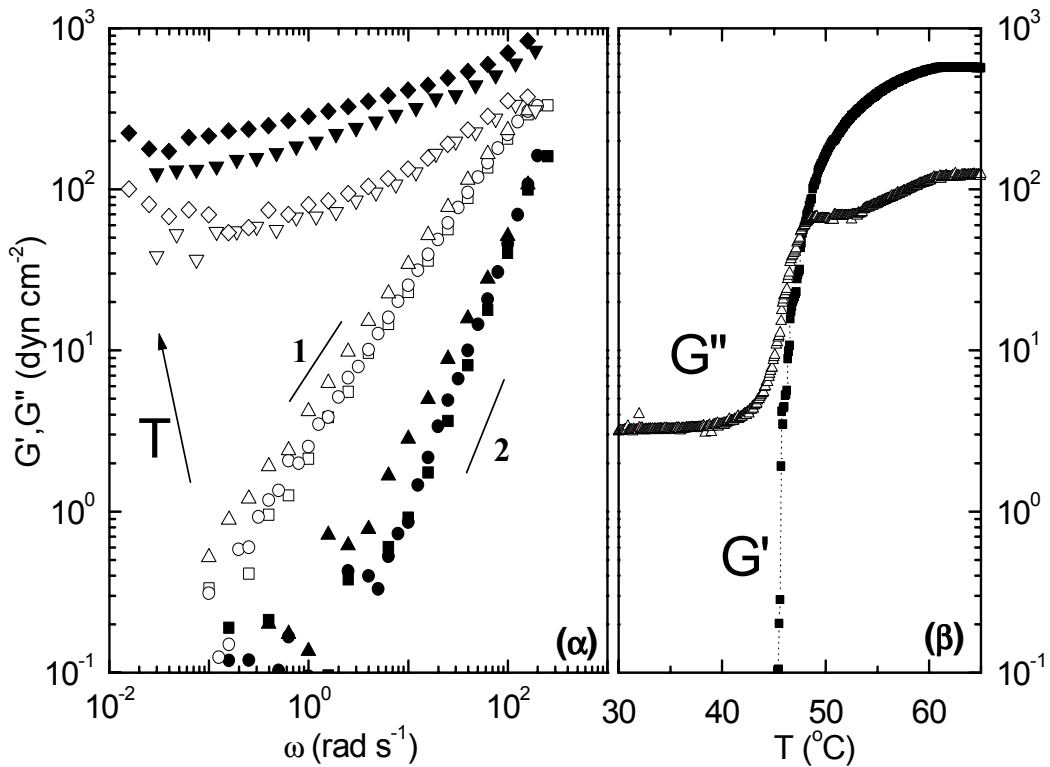
Επιπρόσθετα, αυτή η σημαντική διόγκωση των αστεριών με την θερμοκρασία (περίπου 15%) υποδηλώνει ότι ο διαλύτης (δεκάνιο) που χρησιμοποιήσαμε δεν είναι ένας πραγματικά καλός διαλύτης (αθερμικός) κοντά στην θερμοκρασία δωματίου αλλά πλησιάζει στα όρια της συμπεριφοράς ενός καλού διαλύτη γύρω στους 55°C . Με σκοπό να στηρίξουμε το τελευταίο μας σχόλιο παραθέσαμε στο διάγραμμα 6.1.2 για κάθε σύστημα τις τιμές της υδροδυναμικής ακτίνας (κόκκινα σύμβολα) σε δύο διαλύτες κυκλοεξάνιο στους 25°C (υψηλές τιμές) και διοξάνιο στους 26.5°C (χαμηλές τιμές). Ο πρώτος είναι καλός διαλύτης ενώ ο δεύτερος είναι θ διαλύτης για το 1,4-πολυβουταδιένιο στους 26.5°C . Άρα λοιπόν το δεκάνιο είναι ενδιάμεσης ποιότητας διαλύτης ο οποίος επιδεικνύει ισχυρή εξάρτηση από την θερμοκρασία στο εύρος θερμοκρασιών που ερευνήθηκε.

6.2 Επίδραση της θερμοκρασίας σε πυκνά διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών

Έχοντας υπόψη τα παραπάνω, μπορούμε να επεκταθούμε στην επίδραση της θερμοκρασίας στην συμπεριφορά των παραπάνω διαλυμάτων για συγκεντρώσεις $c \gg c^*$. Η μελέτη αυτή έδειξε ένα ενδιαφέρον φαινόμενο κατά το οποίο η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί τα συστήματά μας σε μια αντιστρεπτή από υγρό σε στερεό (liquid-solid) μετάβαση [3], σε αντίθεση με τα συνήθη συστήματα θερμο-αντιστρεπτής πήκτωσης όπου αυτό συμβαίνει με μείωση της θερμοκρασίας.

¹⁰ Σε σχετική συζήτηση στην παράγραφο 3.2 τονίσαμε ότι η περιοχή που αποκαλούμε πυρήνα του αστεριού είναι απροσπέλαστη σε μόρια διαλύτη άρα το μέγεθος του θα είναι ανεξάρτητο από το είδος του διαλύτη άρα και από την θερμοκρασία.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην παρατηρούμενη μετάβαση φαίνεται χαρακτηριστικά στο διάγραμμα 6.2.1 όπου παρουσιάζονται δυναμικές ρεολογικές μετρήσεις που έγιναν σε διάλυματα συγκέντρωσης 6% και 5% κ.β. αστεριών 128/80 και 128/56 αντίστοιχα σε δεκάνιο. Συγκεκριμένα στο σχήμα 6.2.1^α φαίνονται τυπικές δυναμικές μετρήσεις σάρρωσης συχνοτήτων σε ένα θερμοκρασιακό εύρος από τους 20⁰C μέχρι τους 30⁰C.

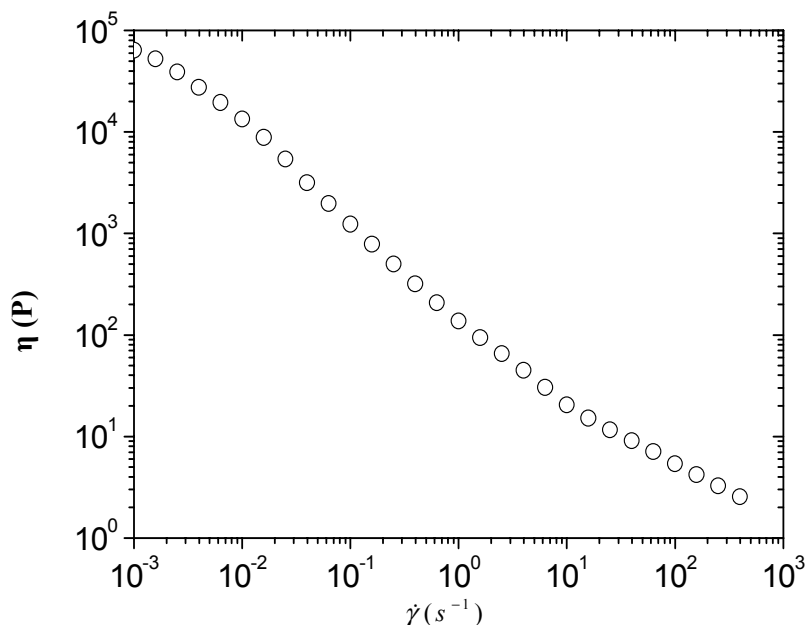


Διάγραμμα 6.2.1 : (α) Δυναμικές μετρήσεις σάρρωσης συχνοτήτων σε διάλυμα αστεριού 128/80 σε δεκάνιο συγκέντρωσης 4.6% κ.β σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών (▲: 20⁰C, ●: 25⁰C, ■: 30⁰C, ▼: 33⁰C ◆: 35⁰C. Κλειστά σύμβολα G' , ανοιχτά σύμβολα G''). (β) Δυναμική μέτρηση σάρρωσης θερμοκρασιών σε διάλυμα αστεριού 128/56 σε δεκάνιο συγκέντρωσης 5% κ.β με συχνότητα $\omega=1\text{rad/s}$ και ρυθμό αλλαγής θερμοκρασίας $dT/dt=1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Στις χαμηλές θερμοκρασίες (20⁰C-30⁰C) το σύστημα μας έχει την τυπική συμπεριφορά ενός ιξώδες ρευστού όπου $G'' > G'$ και $G'' \sim \omega$, $G' \sim \omega^2$ (οι κλίσεις για τα G'' , G' 1 και 2 αντίστοιχα φαίνονται στο σχήμα 6.2.1^α). Αυξάνοντας όμως την θερμοκρασία από τους 30⁰C στους 33⁰C η συμπεριφορά του συστήματος μας αλλάζει δραστικά από ιξώδες ρευστού ($T=30^{\circ}\text{C}$) σε ενός ελαστικού στερεού ($T=33^{\circ}\text{C}$) όπου $G' > G''$ με τα μέτρα απώλειας και αποθήκευσης να είναι σχεδόν ανεξάρτητα από την συχνότητα για το πειραματικό παράθυρο συχνοτήτων που μετρήσαμε ($\omega=200-0.01 \text{ rad/s}$). Η μετάβαση συνοδεύεται από μια απότομη αύξηση των μέτρων απώλειας και αποθήκευσης όπου παιρετέρω αύξηση της θερμοκρασίας δεν επιφέρει αλλαγή στην συμπεριφορά του συστήματος, με τις τιμές των G'' , G' να αυξάνονται με πολύ μικρότερο

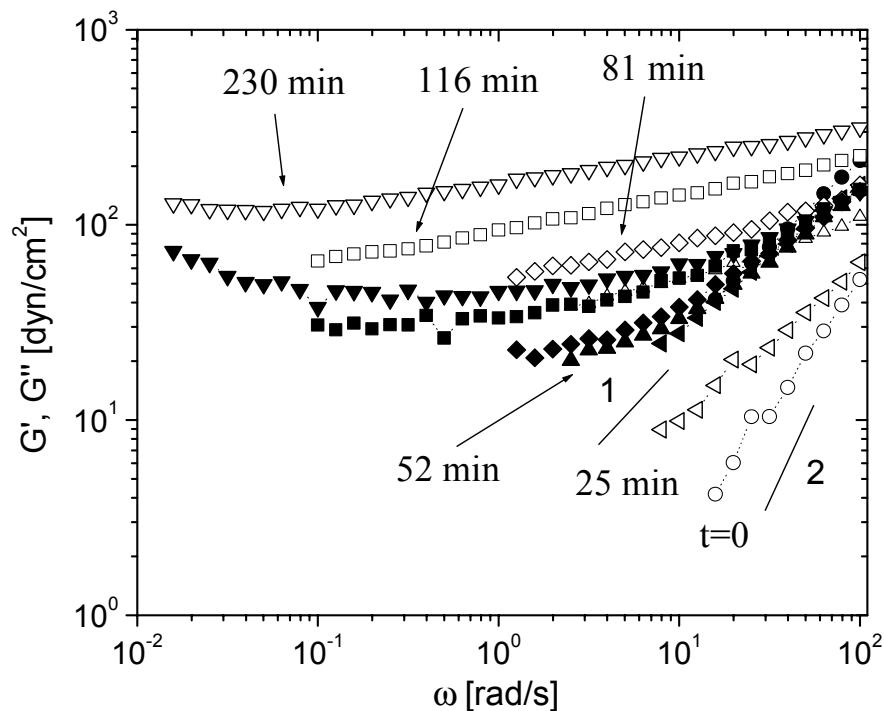
ρυθμό σε σχέση με αυτόν κοντά στην μετάβαση. Η αναπαραγωγιμότητα των αποτελεσμάτων σε διαφορετικές χρονικές στιγμές μετά την μείωση της θερμοκρασίας σε θερμοκρασία δωματίου επιβεβαιώνει την αντιστρεπτότητα του φαινομένου. Αυτό το αποτέλεσμα είναι σε συμφωνία με την οπτική παρατήρηση της μετάβασης αυτής όπου για παράδειγμα διάλυμα αστεριού 128/56 σε δεκάνιο συγκέντρωσης 6.9 % κ.β έχει συμπεριφορά ελαστικού στερεού σε θερμοκρασία δωματίου ενώ όταν τοποθετηθεί σε καταψύκτη σε θερμοκρασία -10°C τότε ρέει.

Το ίδιο φαινόμενο παρουσιάζεται στο σχεδιάγραμμα 6.2.1^β για ένα διάλυμα αστεριού 128/56 συγκέντρωσης 5% κ.β σε ένα δυναμικό πείραμα σάρρωσης θερμοκρασιών με συχνότητα $\omega=1\text{rad/s}$ και ρυθμό αλλαγής θερμοκρασίας $dT/dt=1^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Κοντά στην θερμοκρασία ($T\sim 45^{\circ}\text{C}$) όπου η μετάβαση συμβαίνει, σε ένα μικρό εύρος θερμοκρασιών ($\sim 1^{\circ}\text{C}$), έχουμε μια απότομη αλλαγή στις τιμές των ιξωδοελαστικών μέτρων G' , G'' (σχεδόν δύο τάξεις μεγέθους για το G'' και τέσσερις για το G'). Αύξηση της θερμοκρασίας πέρα από το σημείο μετάβασης δεν επιφέρει σημαντικές αλλαγές στις τιμές των G' , G'' με το σύστημα μας να συμπεριφέρεται σαν ασθενές ελαστικό στερεό. Ο χαρακτηρισμός αυτός αποδίδεται λόγω των μικρών τιμών του μέτρου αποθήκευσης G'' (σχήμα 6.2.1^α) καθώς και από την συνεχή διατμητική λέπτυνση [4] που επιδεικνύει σε στατικά πειράματα σάρρωσης σταθερού ρυθμού διάτμησης $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ (σχήμα 6.2.2). Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε πλήρη συμφωνία με αυτών που εξάχθηκαν από δυναμικά πειράματα σάρρωσης συχνότητας.



Διάγραμμα 6.2.2 : Στατικό πείραμα σάρρωσης σταθερού ρυθμού διάτμησης $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ σε διάλυμα αστεριού 128/56 σε δεκάνιο, συγκέντρωσης 6% κ.β σε θερμοκρασία $T=45^{\circ}\text{C}$ (αρκετά πάνω από την θερμοκρασία μετάβασης).

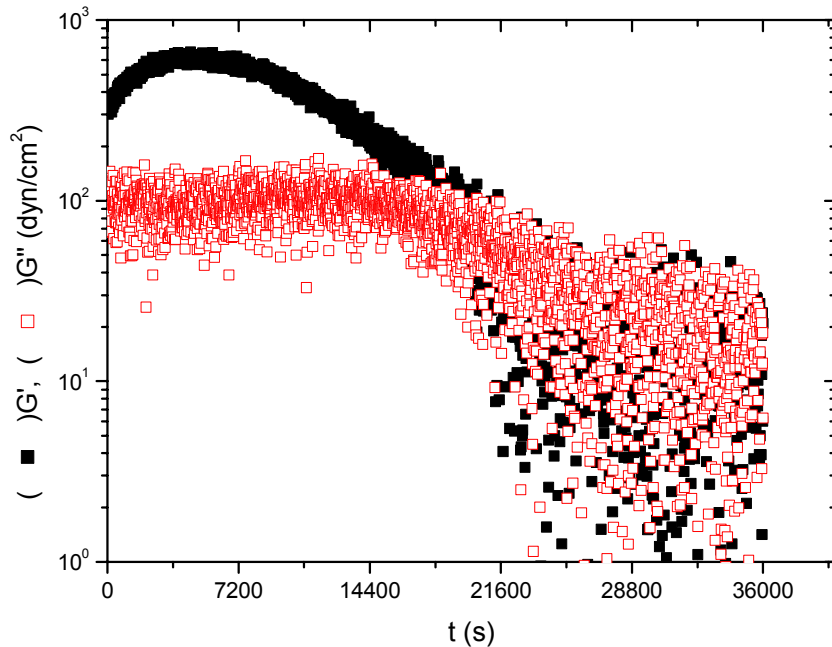
Επίσης η αντιστρεπτή από υγρό σε στερεό μετάβαση χαρακτηρίζεται από αργή κινητική η οποία δείχνει να διαφοροποιείται όταν ακολουθούμε τον αντιστρεπτό δρόμο (στερεό σε υγρό με μείωση της θερμοκρασίας). Συγκεκριμένα στο σχεδιάγραμμα 6.2.3 φαίνονται δυναμικά πειράματα σάρρωσης συχνοτήτων σε διαφορετικές χρονικές στιγμές σε θερμοκρασία $T=7^{\circ}\text{C}$ για ένα διάλυμα αστεριού 128/80 συγκέντρωσης 5.2 % κ.β σε δεκάνιο. Στην θερμοκρασία αυτή φτάσαμε με μια απότομη αύξηση της θερμοκρασίας από τους -10°C όπου το σύστημα μας συμπεριφέρεται σαν υγρό και παρατηρούμε πως αλλάζουν οι φασματικές μας καμπύλες (G' , G'' συναρτήσει της συχνότητας ω) με τον χρόνο.



Διάγραμμα 6.2.3 : Δυναμικά πειράματα σάρρωσης συχνοτήτων σε διαφορετικές χρονικές στιγμές (\circ, \bullet : αρχική μέτρηση σε χρόνο $t=0$ αφότου η θερμοκρασία σταθεροποιήθηκε στους 10°C από τους -7°C , $\triangleleft, \blacktriangleleft$: $t=25\text{min}$, $\triangle, \blacktriangle$: $t=52\text{min}$, \diamond, \blacklozenge : $t=81\text{min}$, \square, \blacksquare : $t=116\text{min}$, $\nabla, \blacktriangledown$: $t=230\text{min}$.) σε θερμοκρασία $T=10^{\circ}\text{C}$ για ένα διάλυμα αστεριού 128/80 συγκέντρωσης 5.2 % κ.β σε δεκάνιο τα οποία δείχνουν την αργή κινητική της μετάβασης πήκτωσης (G' : κλειστά σύμβολα, G'' : ανοιχτά σύμβολα).

Μετά την σταθεροποίηση της θερμοκρασίας στους 7°C (σχήμα 6.2.3, $t=0$) το σύστημα μας έχει μια απλή Νευτώνική συμπεριφορά (υγρό, $G' < G''$) ενώ μετά από σχεδόν μια ώρα η συμπεριφορά του συστήματος μας αλλάζει με $G' > G''$. Σχεδόν τέσσερις ώρες χρειάζονται για να επέλθει η ισορροπία (καμία αλλαγή με τον χρόνο) με τις φασματικές μας καμπύλες (σχήμα 6.2.3, $t=230\text{min}$) να αποκτούν τα χαρακτηριστικά των καμπύλων που είδαμε στο σχεδιάγραμμα 6.2.1^a για ένα σύστημα με ασθενή στερεή συμπεριφορά. Σε αντίθεση με τον χρόνο που χρειάζεται για αποκτήσει το σύστημα μας στερεή

συμπεριφορά η αλλαγή από στερεό σε υγρό είναι πολύ πιο αργή με χρόνους της τάξης των δέκα ωρών όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο διάγραμμα 6.2.4 όπου παρουσιάζεται ένα δυναμικό πείραμα σε συγκεκριμένη συχνότητα διατηρώντας την θερμοκρασία στους 20°C.

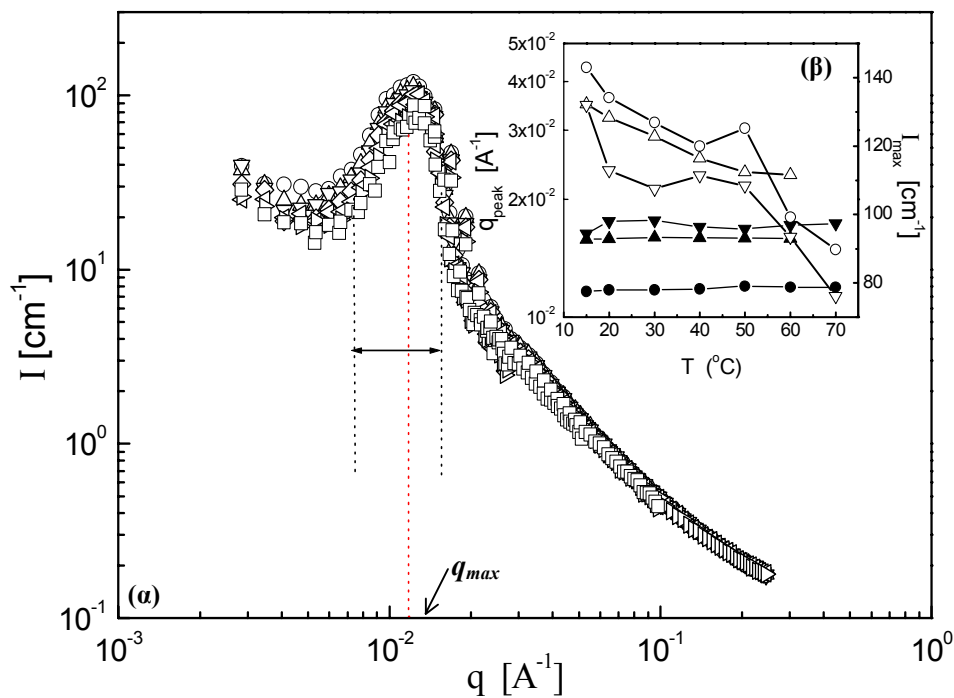


Διάγραμμα 6.2.4 : Δυναμικό πείραμα σε σταθερή συχνότητα $\omega=1\text{rad/s}$ και θερμοκρασία $T=20^\circ\text{C}$ για ένα διάλυμα αστεριού 128/80 συγκέντρωσης 3.9 % κ.β σε δεκάνιο.

Μέχρι στιγμής λοιπόν βρήκαμε ότι με κάποιο τρόπο η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τον βαθμό αλληλεπίδρασης των αστεροειδών πολυμερικών αλυσίδων οδηγώντας στο σχηματισμό ενός είδους ασθενούς δικτύου (σε αντίθεση με τα χημικά δίκτυα) αν κρίνει κανείς από τις τιμές για τα G' , G'' στο σχήμα 6.1.2^a με την μετάβαση αυτή να χαρακτηρίζεται από μια αργή κινητική. Παρόλο αυτά όμως, αν και η ρεολογία μας δίνει την δυνατότητα να εκτιμήσουμε την θερμοκρασία που αυτή η μετάβαση συμβαίνει δεν μας δίνει μια άμεση πληροφορία για τη δομή τόσο πριν όσο και μετά την μετάβαση. Επομένως οι ρεολογικές μετρήσεις μπορούν να φανούν αρκετά χρήσιμες αν μπορούν να συνδυαστούν με άλλες πειραματικές τεχνικές που η πρόσβαση στην πληροφορία για την δομή είναι άμεση.

Αυτήν την δυνατότητα μας την δίνουν οι τεχνικές σκέδασης. Συγκεκριμένα έγιναν μετρήσεις σκέδασης νετρονίων σε μικρές γωνίες (SANS) για ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών κατά μήκος της μετάβασης. Στο διάγραμμα 6.2.5 αναπαρίσταται η σκεδαζόμενη ένταση I συναρτήσει του κυματοδιανύσματος q για διάλυμα αστεριού σε δευτεριωμένο δεκάνιο συγκέντρωσης 6%κ.β σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (από 15°C μέχρι 60°C). Ρεολογικά η μετάβαση εκτιμάται γύρω στους 40°C. Τα βασικά

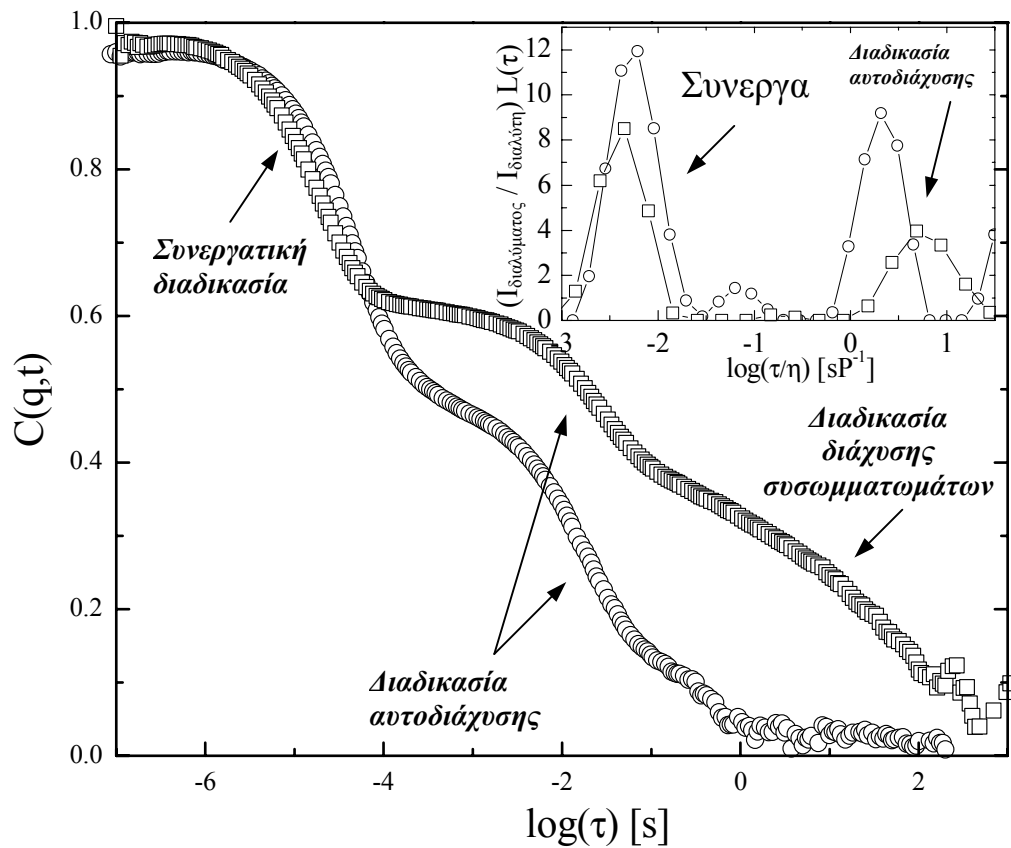
χαρακτηριστικά των φασμάτων αυτών είναι αναγνωρίσιμα στηριζόμενοι στην συζήτηση που παραθέσαμε στο κεφάλαιο 3 (παράγραφος 3.5) για τις στατικές ιδιότητες των συστημάτων αυτών. Έτσι ξεκάθαρα υπάρχει το μέγιστο στην σκεδαζόμενη ένταση στις ενδιάμεσες τιμές του κυματοδιανύσματος σκέδασης q το οποίο υποδηλώνει την παρουσία μιας προτιμητέας χωρικής απόστασης μεταξύ των πυρήνων των αστεριών και ουσιαστικά είναι αυτή η χαλαρή αυτοοργάνωση που ονομάζεται χαλαρή δομή (*liquid-like ordering*) [5]. Στις μεγάλες τιμές του κυματοδιανύσματος σκέδασης q έχουμε την σκέδαση η οποία ουσιαστικά πηγάζει από την θάλασσα των εξωτερικών blobs των κλάδων των αστεριών. Αυτά τα χαρακτηριστικά είναι παρών σε όλα τα φάσματα μας σε όλο το εύρος θερμοκρασιών που μετρήσαμε.



Διάγραμμα 6.2.5 : (α) Σκεδαζόμενη ένταση I συναρτήσει του κυματοδιανύσματος σκέδασης q για διάλυμα αστεριού 128/56 σε δευτεριωμένο δεκάνιο συγκέντρωσης 6% κ.β σε ένα ευρύ εύρος θερμοκρασιών (O:15°C, Δ:20°C, ∇:30°C, ◇:40°C, ◁:50°C, ▷:60°C □:70°C). (β) Θερμοκρασιακή εξάρτηση του μέγιστου της σκεδαζόμενης έντασης (I_{max} : ανοιχτά σύμβολα) καθώς και της θέσης του (q_{max} : κλειστά σύμβολα) για τρία διαλύματα αστεριών σε δευτεριωμένο δεκάνιο: 128/56 συγκέντρωσης 6% κ.β (O), 128/28 συγκέντρωσης 8.3% κ.β(Δ), 128/28 συγκέντρωσης 9.4% κ.β (∇).

Παρατηρώντας το σχεδιάγραμμα 6.2.5^α βλέπουμε ότι η χαλαρή δομή δεν αλλάζει με την θερμοκρασία. Συγκεκριμένα η θέση q_{max} του μέγιστου της σκεδαζόμενης έντασης δεν μετατοπίζεται δηλώνοντας ότι η χαρακτηριστική απόσταση $2\pi/q_{max}$ μεταξύ των πυρήνων των αστεριών παραμένει ανεπηρέαστη από τις αλλαγές στην θερμοκρασία. Επίσης λόγω της μικρής πτώσης της έντασης με την αύξηση της θερμοκρασίας (σχήμα 6.2.5^β), το

οποίο εν μέρει μπορεί να αποδοθεί στην πτώση του στατικού παράγοντα δομής $S(q)_{c \rightarrow 0}$ των διογκωμένων αστεριών [2], έχουμε αλληλοδιείσδυση των κλάδων των αστεριών. Επειδή η σκεδαζόμενη ένταση επιδεικνύει την ίδια εξάρτηση στα μεγάλα q (κλίση περίπου ίση με $-4/3$) σε όλες τις θερμοκρασίες υπονοείται ότι η αλληλοδιείσδυση των κλάδων των αστεριών δεν συνοδεύεται με σημαντικό τέντωμα τους. Επιπλέον το σχεδόν σταθερό εύρος της σκεδαζόμενης έντασης $I(q)$ σε όλο το φάσμα των θερμοκρασιών κατά μήκος της μετάβασης αποκλείει την πιθανότητα ύπαρξης κρυστάλλωσης [5(α)].



Σχεδιάγραμμα 6.2.6 : Χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης $C(q,t)$ του σκεδαζόμενου πεδίου στις θερμοκρασίες 15°C (O) και 50°C (□) για ένα διάλυμα αστεριών 128/28 σε δεκάνιο συγκέντρωσης 9.5%κ.β σε ένα συγκεκριμένο κυματοδιάνυσμα σκέδασης $q=0.033\text{nm}^{-1}$, όπου η θερμοκρασία μετάβασης εκτιμάται ρεολογικά γύρω στους 25°C . Στο ένθετο φαίνονται η κατανομή των χρόνων χαλάρωσης εξαγόμενες από τον αντίστροφο μετασχηματισμό Laplace $L(t)$ της $C(q,t)$ πολλαπλασιασμένοι με τον λόγο της ολικής σκεδαζόμενης έντασης προς αυτή του διαλύτη, για απευθείας σύγκριση των εντάσεων των χαλαρωτικών διαδικασιών, συναρτήσει του του χρόνου χαλάρωσης τ διαιρεμένου με το ιζώδες η του διαλύτη (στην υπό εξέταση θερμοκρασία). Οι διάφορες χαλαρωτικές διαδικασίες δείχνονται με τα βέλη.

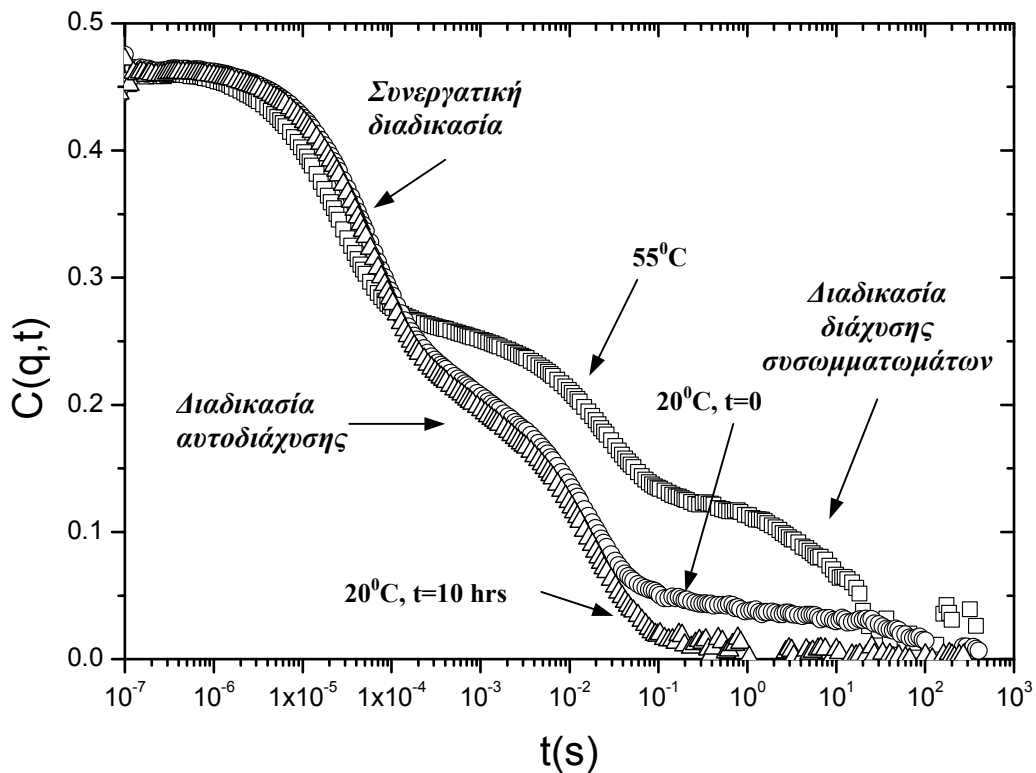
Αρκετό ενδιαφέρον παρουσιάζει η δυναμική των πυκνών αυτών διαλυμάτων κατά μήκος της μετάβασης όπως αυτή φαίνεται σε πειράματα σκέδασης φωτός (φασματοσκοπία συσχέτισης φωτονίων). Συγκεκριμένα μετρήσαμε την χρονική

συνάρτηση αυτοσυσχέτισης $C(q,t)$ του σκεδαζόμενου πεδίου η οποία έδειξε σημαντικές διαφορές σε σχέση με την ομόλογη της σε αραιά διαλύματα επιδεικνύοντας επιπλέον χαλαρωτικές διαδικασίες οι οποίες επηρεάζονται από την αύξηση της θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματα αυτά συνοψίζονται στο σχεδιάγραμμα 6.2.6 για ένα διάλυμα αστεριών 128/28 σε δεκάνιο συγκέντρωσης 9.5 % κ.β σε ένα συγκεκριμένο κυματοδιάνυσμα σκέδασης $q=0.033nm^{-1}$, όπου για το διάλυμα αυτό η θερμοκρασία μετάβασης εκτιμάται ρεολογικά γύρω στους 25°C.

Έτσι στην χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης $C(q,t)$ του σκεδαζόμενου πεδίου στους 15°C (κάτω από την θερμοκρασία μετάβασης όπου το σύστημα μας συμπεριφέρεται μακροσκοπικά σαν υγρό) ανιχνεύονται δύο αναμενόμενες χαλαρωτικές διαδικασίες [6] (σχετική συζήτηση κεφάλαιο 4, παράγραφος 4.2) σε σχέση με το διάλυμα του ίδιου αστεριού στην αραιή περιοχή όπου μόνο η κίνηση μεταφορικής διάχυσης ανιχνεύεται. Η γρήγορη διαδικασία οφείλεται στις διακυμάνσεις στην συγκέντρωση και αναγνωρίζεται ως η συνεργατική διαδικασία χαλάρωσης ενώ η αργή διαδικασία σχετίζεται με την αυτοδιάχυση των αστεριών. Η τελευταία είναι δυνατόν να ανιχνευθεί λόγω της μικρής πολυδιασποράς στον αριθμό των κλάδων των αστεριών. Τα χαρακτηριστικά των διαδικασιών αυτών, δηλαδή ο ρυθμός χαλάρωσης Γ και η ένταση της κάθε διαδικασίας, εξάγονται από τον αντίστροφο μετασχηματισμό Laplace της χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης $C(q,t)$ του σκεδαζόμενου πεδίου και φαίνονται στο ένθετο του σχήματος 6.2.6. Η διαχυτική φύση των διαδικασιών ($\Gamma=Dq^2$ για $qR_H<1$) στην έχει $C(q,t)$ επιβεβαιωθεί από μετρήσεις σε διάφορα κυματοδιανύσματα q .

Αυξάνοντας τώρα την θερμοκρασία στους 50°C όπου το σύστημα μας μακροσκοπικά συμπεριφέρεται σαν στερεό (πάνω από την θερμοκρασία μετάβασης) οι δύο προαναφερθείσες διαδικασίες παραμένουν με την επιπρόσθετη εμφάνιση μιας επιπλέον αργής διαδικασίας η οποία σχετίζεται με την ύπαρξη συσσωματωμάτων. Η σύγκριση των κοινών διαδικασιών στις δύο αυτές θερμοκρασίες (πάνω και κάτω από την θερμοκρασία μετάβασης) φαίνονται στο ένθετο του σχήματος 6.2.6 όπου έχει γίνει η γραφική παράσταση της κατανομής των χαρακτηριστικών τους χρόνων, κανονικοποιημένων με το λόγο της ολικής σκεδαζόμενης έντασης προς αυτής του διαλύτη, συναρτήσει του χρόνου τ διαιρεμένου με το ιξώδες η του διαλύτη (στην υπό εξέταση θερμοκρασία). Όπως χαρακτηριστικά φαίνεται ο κανονικοποιημένος χρόνος χαλάρωσης τ/η της γρήγορης διαδικασίας είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας επιβεβαιώνοντας το χαρακτηρισμό της διαδικασίας αυτής σαν συνεργατική διαδικασία. Επίσης η ένταση της διαδικασίας αυτή μειώνεται περίπου 30% καθώς αυξάνουμε την θερμοκρασία από τους 15°C στους 50°C λόγω της καταστρεπτικής συμβολής από την αύξηση του βαθμού αλληλοδιείσδυσης των κλάδων των αστεριών με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το αποτέλεσμα αυτό αποκλείει

την πιθανότητα κρυστάλλωσης το οποίο βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα από τα πειράματα σκέδασης νετρονίων.



Διάγραμμα 6.2.7 : Χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης $C(q,t)$ του σκεδαζόμενου πεδίου για ένα διάλυμα αστεριών 128/56 σε δεκάνιο συγκέντρωσης 5.5 % κ.β σε ένα συγκεκριμένο κυματοδιάνυσμα σκέδασης $q=0.033\text{nm}^{-1}$, όπου η θερμοκρασία μετάβασης εκτιμάται ρεολογικά γύρω στους 40°C . Οι μετρήσεις έγιναν στις θερμοκρασίες 55°C (\square) η οποία βρίσκεται πάνω από την θερμοκρασία μετάβασης και σε διαφορετικές χρονικές στιγμές μετά από μείωση της θερμοκρασίας στους 20°C (\circ : $t=0$, \triangle : $t=10\text{hrs}$) η οποία βρίσκεται κάτω από την θερμοκρασία μετάβασης. Οι διάφορες χαλαρωτικές διαδικασίες δείχνονται με τα βέλη.

Από την άλλη όσο αφορά την διαδικασία αυτοδιάχυσης φαίνεται να καθυστερεί καθώς περνάμε από το σημείο μετάβασης χωρίς όμως να ακολουθεί την δραματική αύξηση του ιξώδους όπως βρήκαμε στις ρεολογικές μας μετρήσεις (G'' , ένθετο σχήμα 6.2.6). Αυτό δηλώνει την παρουσία δυναμικών ανομοιογενειών στο σύστημα μας καθώς αυτό θερμαίνεται πάνω από την θερμοκρασία μετάβασης. Επιπλέον η διαδικασία διάχυσης των συσσωματωμάτων η οποία εμφανίζεται σε θερμοκρασίες που το σύστημα μας μακροσκοπικά συμπεριφέρεται σαν στερεό ($T=50^\circ\text{C}$) μειώνει την ένταση του όταν επιστρέφουμε σε θερμοκρασία που το σύστημα μας βρίσκεται μακροσκοπικά στην υγρή κατάσταση ($T=20^\circ\text{C}$) δηλώνοντας την διάλυση των συσσωματωμάτων αυτών (σχήμα 6.2.7). Η κινητική που χαρακτηρίζει το φαινόμενο αυτό είναι ανάλογη αυτής που είδαμε και στα ρεολογικά δεδομένα με τον χρόνο επιστροφής στην υγρή κατάσταση να είναι της

τάξης των 10 ωρών. Αυτό ουσιαστικά επιβεβαιώνει την αντιστρεπτότητα του φαινομένου και επομένως η ύπαρξη αυτής της χαλαρωτικής διαδικασίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ένδειξη για την εύρεση της θερμοκρασίας μετάβασης.

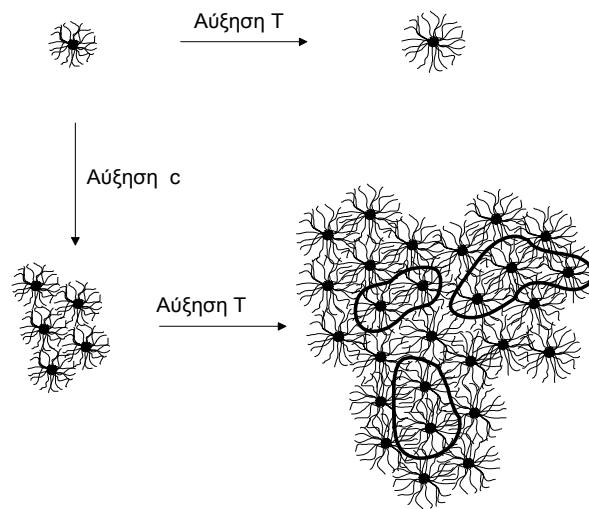
6.3 Προτεινόμενος μηχανισμός - Κινητικά διαγράμματα πήκτωσης

Με βάση λοιπόν τις παραπάνω πειραματικές πληροφορίες θα προσπαθήσουμε να χαρακτηρίσουμε το στερεό μας το οποίο δημιουργείται από αύξηση της θερμοκρασίας και συγχρόνως να παρουσιάσουμε τον προτεινόμενο μηχανισμό που οδηγεί το σύστημα μας στην θερμοαντιστρεπτή μετάβαση από υγρό σε στερεό [3].

Έτσι αρχικά, οι μετρήσεις *SANS* δεν έδειξαν κάποιες δομικές αλλαγές κατά μήκος της μετάβασης το οποίο σημαίνει ότι η παρατηρούμενη στερεοποίηση δεν οφείλεται σε ισχυρές δομικές ανακατατάξεις των αστεριών αποκλείοντας έτσι την περίπτωση να έχουμε κρυτάλλωση [5(α)]. Επίπροσθετα το παρατηρούμενο φαινόμενο με την απότομη μετάβαση από την υγρή συμπεριφορά στην στερεή συμπεριφορά με την αύξηση της θερμοκρασίας σε ένα πολύ μικρό εύρος θερμοκρασιών (σχήμα 6.2.1), με την κινητική που χαρακτηρίζει το σχηματισμό του στερεού, καθώς και την υστέρηση που εμφανίζει όταν μεταβαίνουμε από την στερεή στην υγρή συμπεριφορά (σχήμα 6.2.4), θυμίζει μεταβάσεις πρώτης τάξης. Παρόλο αυτά η πιθανότητα αυτή αποκλείεται αφού η τεχνική διαφορική θερμιδομετρία σάρρωσης (*DSC*) με τυπικούς ρυθμούς σάρρωσης 20°C/min δεν έδειξε την ύπαρξη λανθάνουσας θερμότητας. Επίσης η κινητική του φαινομένου αυτού θυμίζει ανάλογη κινητική που έχουμε στην περίπτωση διαχωρισμού φάσεων [7], όμως και η πιθανότητα αυτή αποκλείεται αφού οπτικά δεν παρατηρείται κάτι τέτοιο. Η άποψη αυτή ενισχύεται από το γεγονός ότι τόσο στα πειράματα *SANS* όσο και στα πειράματα δυναμικής σκέδασης φωτός δεν παρατηρείται αύξηση της σκεδαζόμενης έντασης καθώς περνάμε την θερμοκρασία όπου αυτή η μετάβαση παίρνει μέρος.

Αρα καταλήγουμε ότι η μετάβαση αυτή θα σχετίζεται είτε με μετάβαση πήκτωσης είτε με υαλώδης μετάβαση. Επιπλέον η μετάβαση αυτή φαίνεται να σχετίζεται με την διόγκωση των αστεριών λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας. Αυτό σημαίνει ότι έχουμε να κάνουμε με κινητικές διαδικασίες οι οποίες οδηγούνται από την συμφόρηση των αστεριών μέσω της αύξησης της θερμοκρασίας ή της συγκέντρωσης. Παρόλο αυτά η δεύτερη περίπτωση, που φέρνει στο νού αναλογίες με την υαλώδη μετάβαση στα κολλοειδή, μάλλον θα πρέπει να αποκλειστεί λόγω της απουσίας άλφα διαδικασιών χαλάρωσης [8] στα πειράματα δυναμικής σκέδασης φωτός καθώς και της ύπαρξης εργοδικότητας καθώς περνάμε πάνω από την θερμοκρασία μετάβασης. Επίσης οι χαμηλές τιμές του μέτρου ελαστικότητας του σχηματιζόμενου στερεού G' (~50Pa) σε σχέση με αυτές που εμφανίζονται όταν έχουμε υαλώδης μετάβαση [8] (αρκετές τάξεις

μεγαλύτερες από αυτές που εμείς βρήκαμε) καθώς η συνεχή διατμητική λέπτυνση που επιδεικνύει σε στατικά πειράματα σάρρωσης σταθερού ρυθμού διάτμησης [4] μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας έχουμε τον σχηματισμό ενός πηκτώματος.



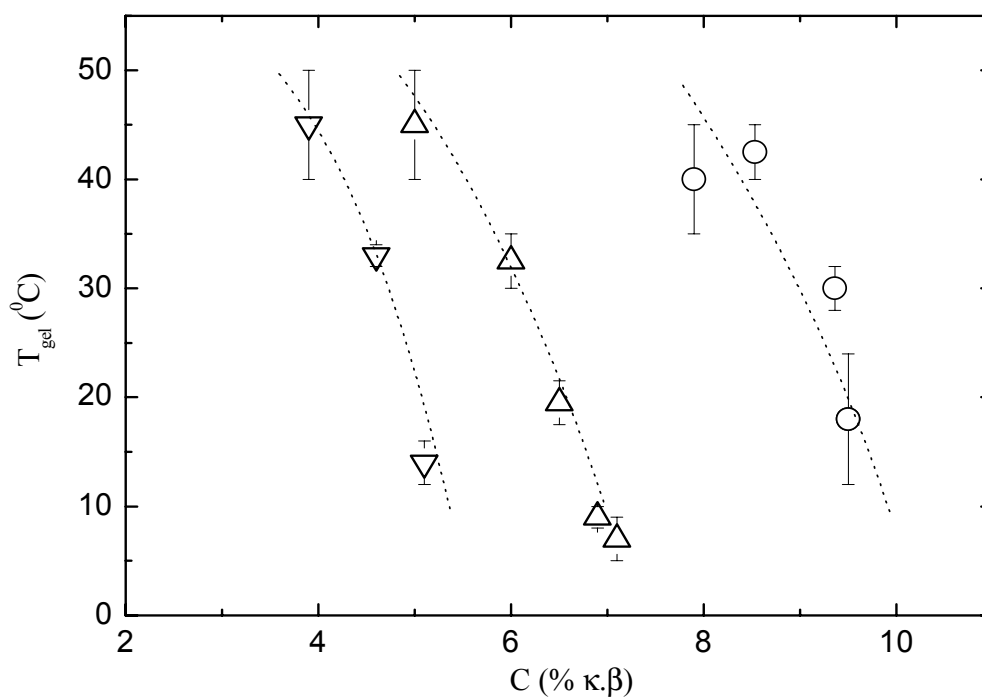
Σχεδιάγραμμα 6.2.8 : Σχηματική αναπαράσταση της δυναμικής ακινητοποίησης των διογκωμένων και πυκνά διατεταγμένων χαλαρών σφαιρών, η οποία οδηγεί στην δημιουργία μερικών συσσωματωμάτων και τελικά στην μακροσκοπική μετάβαση πήκτωσης.

Ο προτεινόμενος λοιπόν μηχανισμός που οδηγεί τα παραπάνω συστήματα σε αυτού του είδους τη μετάβαση είναι ο εξής : Καθώς η θερμοκρασία αυξάνει, η ποιότητα του διαλύτη γίνεται καλύτερη και έτσι οι αλληλοεπιδρώντες αστεροειδείς πολυμερικές αλυσίδες διογκώνονται. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι αλυσίδες να απαιτούν μεγαλύτερο χώρο για να κινηθούν ελεύθερα μέσα στον ίδιο όμως όγκο. Έτσι αναγκάζονται να αυξήσουν το ποσοστό αλληλοεπικάλυψης των κλάδων τους, αλλά όχι σε μεγάλο βαθμό λόγω των αποκλειστού όγκου απώσεων. Αυτό ουσιαστικά οδηγεί αυτές τις χαλαρές σφαίρες σε πιο περιορισμένες, από πλευράς κινητικής, διαμορφώσεις λόγω του σχηματισμού συσσωματωμάτων από μερικά παγιδευμένα αστέρια σε ισορροπία με άλλα ελεύθερα αστέρια. Αυτό ανακλάται στις μακροσκοπικές ιδιότητες των υπό μελέτη συστημάτων όπου έχουμε τον σχηματισμό ενός στερεού, το οποίο όμως διατηρεί την χαλαρή δομή που είχε όταν ήταν στην υγρή κατάσταση. Μικρός αριθμός συσσωματωμάτων είναι αρκετός για την μακροσκοπική ακινητοποίηση του συστήματος. Σχηματική αναπαράσταση του παραπάνω μηχανισμού φαίνεται στο σχεδιάγραμμα 6.2.8.

Όπως είναι αναμενόμενο η παρατηρούμενη θερμοαντιστρεπτή μετάβαση πήκτωσης μας οδήγησε στον σχηματισμό κινητικών διαγραμμάτων φάσεων για τα τρία συστήματα που αναφέρθηκαν στην αρχή του κεφαλαίου. Συγκεκριμένα στο διάγραμμα 6.2.9

φαίνονται οι θερμοκρασίες μετάβασης T_{gel} από υγρό σε πήκτωμα συναρτήσει της συγκέντρωσης. Ξεκάθαρα η θερμοκρασία μετάβασης είναι φθίνουσα συνάρτηση της συγκέντρωσης ενώ το όριο που χωρίζει την στερεή (πήκτωμα) από την υγρή φάση μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις κρατώντας τον αριθμό των κλάδων των αστεριών σταθερό και μικραίνοντας το μήκος τους.

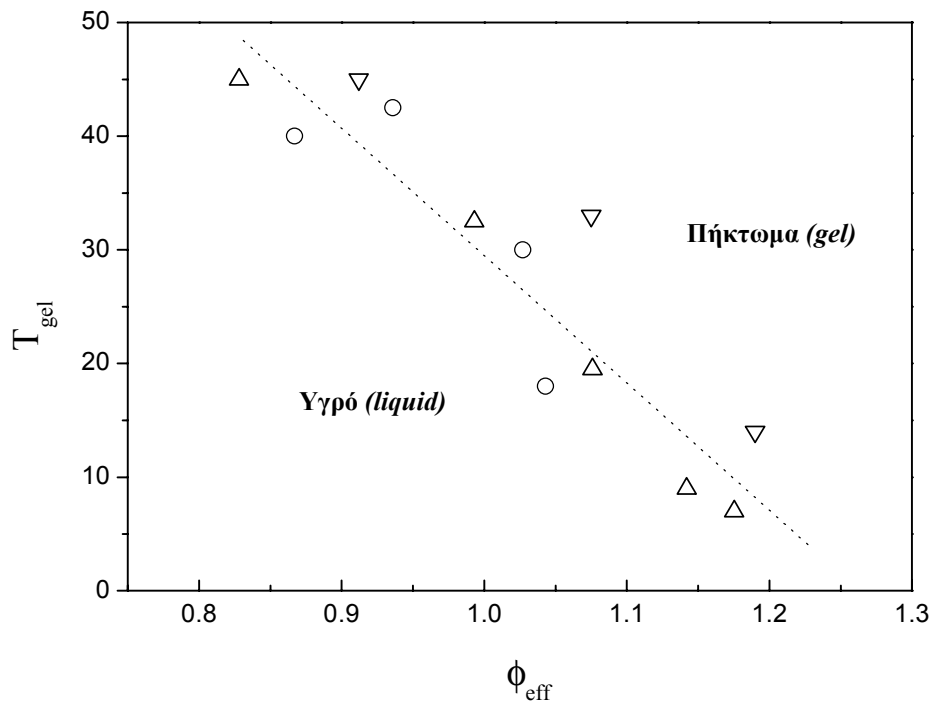
Θα πρέπει να τονιστεί ότι σε διαλύματα αστεριών με $f = 64$ σε δεκάνιο δεν παρατηρήθηκε ποτέ η θερμοαντιστρεπτή μετάβαση πήκτωσης. Συγκεκριμένα πολύ πυκνά διαλύματα των παραπάνω αστεριών σε δεκάνιο επιδεικνύουν μια αύξηση στις τιμές των ιξωδοελαστικών σταθερών (μέχρι και τους 80°C) χωρίς όμως να έχουμε τον σχηματισμό πηκτώματος. Αυτό σημαίνει ότι ο αριθμός των κλάδων του αστεριού, το οποίο επηρεάζει το μέγεθος του πυρήνα του αστεριού, αποτελεί μία σημαντική παράμετρος για την διαδικασία πήκτωσης.



Διάγραμμα 6.2.9 : Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας μετάβασης T_{gel} από υγρό σε πήκτωμα με αύξηση της θερμοκρασίας συναρτήσει της κατά βάρος συγκέντρωσης αστεριών με τον ίδιο αριθμό ($f = 128$) αλλά διαφορετικό μήκος κλάδων σε δεκάνιο (128/28: O, 128/56: Δ , 128/80: ∇).

Ένας εναλλακτικός τρόπος παρουσίασης των παραπάνω αποτελεσμάτων ο οποίος δηλώνει την γενική συμπεριφορά αυτής της κατηγορίας των χαλαρών συστημάτων, και

τα οποία χαρακτηρίζονται από σημαντική χαλαρότητα¹¹ (softness) φαίνεται στο σχεδιάγραμμα 6.2.10 όπου θερμοκρασίες μετάβασης T_{gel} αναπαρίστανται γραφικά συναρτήσει του οφέλιμου κλάσματος όγκου ϕ_{eff} αυτών των σφαιρικών αστεριών λαμβάνοντας υπόψη τις διαστάσεις τους σαν να ήταν σκληρές σφαίρες. Ουσιαστικά το οφέλιμο κλάσμα όγκου υπολογίζεται από την κατά βάρος συγκέντρωση τους και την υδροδυναμική τους ακτίνα R_H στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών (σχήμα 6.1.1).



Διάγραμμα 6.2.10 : Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας μετάβασης T_{gel} από υγρό σε πήκτωμα με αύξηση της θερμοκρασίας συναρτήσει του οφέλιμου κλάσματος όγκου ϕ_{eff} των αστεριών με τον ίδιο αριθμό ($f = 128$) αλλά διαφορετικό μήκος κλάδων σε δεκάκτιο (128/28: ○, 128/56: △, 128/80: ▽).

Καταλήγοντας, το φαινόμενο της θερμοαντιστρεπτής μετάβασης πήκτωσης φαίνεται να επηρεάζεται από κάποιες παραμέτρους. Έτσι η μέχρι τώρα μελέτη έδειξε ότι για την εμφάνιση του φαινομένου αυτού αναγκαίες συνθήκες είναι (α) να βρισκόμαστε σε μεγάλες συγκεντρώσεις ($c \gg c^*$), (β) τα αστέρια να έχουν μεγάλο αριθμό κλάδων ($f > 64$) και (γ) ο διαλύτης μας να είναι ενδιάμεσης ποιότητας.

¹¹ Ο λόγος του μεγέθους του εμβολιασμένου κελυφους προς το μέγεθος του κεντρικού πυρήνα είναι περίπου 100 φορές μεγαλύτερος από ότι των συμβατικών μικυλίων ή των στερικά σταθεροποιημένων κολλοειδών σφαιρών που έχουν χρησιμοποιηθεί μέχρι τώρα.

Βιβλιογραφία

- [1] C.N.Likos, H.Lowen, M.Watzlawek, B.Abbas, O. Jucknischke, J.Allgaier, D.Richter, *Phys.Rev.Lett* 80 (1998) 4450.
- [2] C.N.Likos, H.Lowen, A.Poppe, L.Willner, J.Roovers, B.Cubitt, D.Richter, *Phys.Rev.E* 58 (1998) 6299.
- [3] M.Kapnistos, D.Vlassopoulos, G.Fytas, K.Mortensen, G.Fleischer, J.Roovers, *Phys.Rev.Lett* 85 (2000) 4072.
- [4] E.Stiakakis, μή δημοσιευμένα δεδομένα.
- [5] T.A.Witten, P.A.Pincus, M.E.Cates, *Europhys.Lett.* 2 (1986) 137 ; D.Richter, et.al., *Polym. Mater. Sci. Eng.* 67 (1992) 425.
- [6] R. Seghrouchni, G.Petekidis, D.Vlassopoulos, G.Fytas, A.Semenov, J.Roovers, G.Fleischer, *Europhys.Lett.* 42 (1998) 271 ; A.N Semenov, D.Vlassopoulos, G.Fytas, G. Vlachos, G.Fleischer, J.Roovers, *Langmuir*, 15 (1999) 358.
- [7] F.S.Bates, P.Wiltzius, *J. Chem.Phys.* 91 (1989) 3258.
- [8] W.Kob, M.E.Cates, M.R. Evans, *Soft and Fragile Matter. Nonequilibrium dynamics, metastability and flow*, Institute of Physics Publishing: Bristol (2000) ; J.P Bouchaud, M.E.Cates, M.R.Evans, *Soft and Fragile Matter. Nonequilibrium dynamics, metastability and flow*, Institute of Physics Publishing: Bristol (2000) ; M.Cloitre, et al. *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000), 4819.

Κεφάλαιο 7

Έλεγχος του φαινομένου της θερμοαντιστρεπτής μετάβασης πήκτωσης

Όπως είδαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών με αριθμό κλάδων $f = 128$ υπόκεινται σε μια αντιστρεπτή μετάβαση πήκτωσης με την αύξηση της θερμοκρασίας. Χρησιμοποιώντας αστέρια των οποίων οι κλάδοι έχουν διαφορετικά μοριακά βάρη δημιουργήσαμε ένα κινητικό διάγραμμα φάσης των θερμοκρασιών μετάβασης συναρτήσει του οφέλιμου κλάσματος όγκου των χαλαρών αυτών σφαιρών. Στο κεφάλαιο αυτό θα περιγράψουμε τους τρόπους με τους οποίους προσπαθήσαμε να ελέγξουμε το φαινόμενο αυτό με σκοπό την καλύτερη κατανόηση του. Τα πειραματικά μας αποτελέσματα έδειξαν ότι τα κινητικά διαγράμματα φάσης που ήδη παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο είναι ευαίσθητα στην (α) ποιότητα του διαλύτη, (β) στην παρουσία γραμμικών αλυσίδων και (γ) σε μικρές διαφορές στην εσωτερική δομή των αστεριών αυτών.

7.1 Επίδραση της ποιότητας του διαλύτη

Όπως διαπιστώσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο η διόγκωση του αστεριού με την αύξηση της θερμοκρασίας, σαν συνέπεια της ποιότητας του διαλύτη, ήταν η κύρια αιτία για το σχηματισμό των συσσωματωμάτων σε πυκνά διαλύματα αστεροειδών πολυμερών με αριθμό κλάδων $f = 128$ [1]. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την μακροσκοπική ακινητοποίηση του συστήματος όπως χαρακτηριστικά έδειξαν τα ρεολογικά πειράματα. Το ερώτημα λοιπόν που γεννιέται εύλογα είναι πως η αλλαγή της ποιότητας του διαλύτη και κατά συνέπεια η αλλαγή στο βαθμό διόγκωσης του αστεριού μπορεί να επηρεάσει το φαινόμενο αυτό.

Για το σκοπό αυτό διαλέξαμε σαν διαλύτη το τετραδεκάνιο το οποίο είναι ένα αλκάνιο, όπως και το δεκάνιο, με την μόνη διαφορά ότι έχει τέσσερις περισσότερους άνθρακες. Προσπαθώντας να συνδέσουμε την ποιότητα του διαλύτη με την επίδραση του

στο μέγεθος του αστεριού προχωρήσαμε σε μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός σε αραιά διαλύματα αστεριού 128/80 και εξάγαμε την υδροδυναμική του ακτίνα συναρτήσει της θερμοκρασίας ακολουθώντας τον τρόπο που ήδη περιγράφηκε στο κεφάλαιο 6. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο παρακάτω σχεδιάγραμμα.

Διάγραμμα 7.1.1 : Θερμοκρασιακή εξάρτηση της υδροδυναμικής ακτίνας του αστεριού 128/80, από δυναμικές μετρήσεις σκέδασης φωτός σε αραιά διαλύματα (0.01%κ.β), σε δύο διαφορετικούς διαλύτες, δεκάνιο (○) και τετραδεκάνιο (●). Οι μαύρες διεκεκομμένες γραμμές είναι οδηγός για το μάτι. Τα αντίστοιχα ανοικτά κόκκινα σύμβολα αναφέρονται στις τιμές της υδροδυναμικής ακτίνας σε καλό διαλύτη κυκλοεξάνιο στους 25⁰C (υψηλές τιμές) και σε Θ διαλύτη διοξάνιο στους 26.5⁰C (χαμηλές τιμές).

Όπως ξεκάθαρα φαίνεται η σημαντική διόγκωση του αστεριού (σχεδόν 20%) δηλώνει ότι το τετραδεκάνιο δεν είναι καλός διαλύτης κοντά στην θερμοκρασία δωματίου και πλησιάζει την τιμή για καλό διαλύτη (δηλ. τιμή για κυκλοεξάνιο) μόνο πάνω από τους 55⁰C. Από την άλλη όμως σε σχέση με το δεκάνιο είναι χειρότερης ποιότητας διαλύτης αφού σε όλο το εύρος θερμοκρασιών που μετρήσαμε οι τιμές της υδροδυναμικής ακτίνας είναι μικρότερες από αυτές στο δεκάνιο. Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι αυτά τα αλκάνια είναι διαλύτες ενδιάμεσης ποιότητας, οι οποίοι εμφανίζουν ισχυρή εξάρτηση από την θερμοκρασία και πλησιάζουν τις Θ συνθήκες καθώς αυξάνουμε τον αριθμό των υδρογονανθράκων.

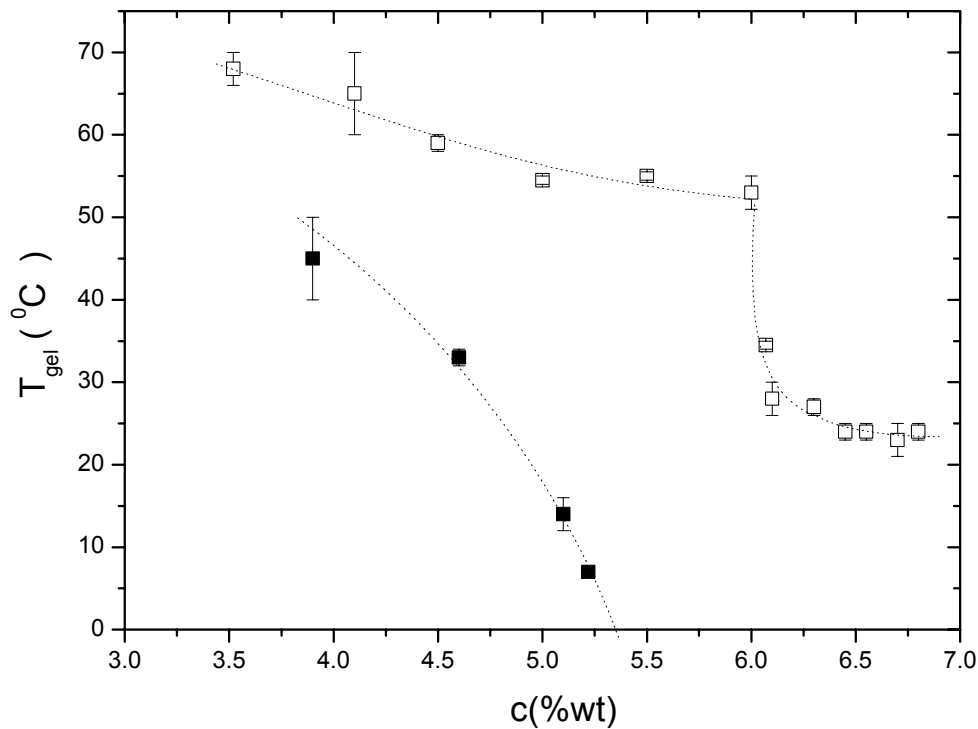
Βασιζόμενοι στην παραπάνω πληροφορία, για το πως εξαρτάται το μέγεθος ενός αστεριού από την θερμοκρασία, θα συνεχίσουμε με την μελέτη της θερμοαντιστρεπτής

μετάβασης πήκτωσης σε πυκνά διαλύματα αστεριού 128/80 σε τετραδεκάνιο συγκρίνοντας τα αποτελέσματα μας με αυτά που βρήκαμε για την περίπτωση του ίδιου αστεριού σε δεκάνιο. Η επίδραση της θερμοκρασίας στην παρατηρούμενη μετάβαση για την περίπτωση του τετραδεκανίου φαίνεται χαρακτηριστικά στο διάγραμμα 7.1.2 όπου παρουσιάζονται δυναμικές ρεολογικές μετρήσεις που έγιναν σε διάλυμα συγκέντρωσης 5% κ.β. αστεριού 128/80 σε τετραδεκάνιο.

Διάγραμμα 7.1.2 : Δυναμικές μετρήσεις σάρρωσης συχνοτήτων σε διάλυμα αστεριού 128/80 σε τετραδεκάνιο συγκέντρωσης 5% κ.β σε διάφορες θερμοκρασίες (●: 40°C, ■: 50°C, ▲: 55°C. Κλειστά σύμβολα G' , ανοιχτά σύμβολα G'').

Συγκεκριμένα στο σχήμα 7.1.2 φαίνονται τυπικές δυναμικές μετρήσεις σάρρωσης συχνοτήτων σε ένα θερμοκρασιακό εύρος από τους 40°C μέχρι τους 55°C. Στις χαμηλές θερμοκρασίες (40°C -50°C) το σύστημα μας έχει την τυπική συμπεριφορά ενός ιξώδους ρευστού όπου $G'' > G'$ και $G'' \sim \omega$, $G' \sim \omega^2$ (οι κλίσεις για τα G'' , G' 1 και 2 αντίστοιχα φαίνονται στο σχήμα 7.1.2). Αυξάνοντας όμως την θερμοκρασία από τους 50°C στους 55°C η συμπεριφορά του συστήματος μας αλλάζει δραστικά, από ιξώδους ρευστού (T=50°C) σε ενός ελαστικού στερεού (T=55°C) όπου $G' > G''$, με τα μέτρα απώλειας και αποθήκευσης να είναι σχεδόν ανεξάρτητα από την συχνότητα για το πειραματικό παράθυρο συχνοτήτων που μετρήσαμε ($\omega=200-0.01 \text{ rad/s}$). Η μετάβαση συνοδεύεται από μια απότομη αύξηση των μέτρων απώλειας και αποθήκευσης (π.χ τιμές για τα G'' , G' για συχνότητα $\omega=20 \text{ rad/s}$ από T=50°C→55°C) όπου περαιτέρω αύξηση της

θερμοκρασίας δεν επιφέρει αλλαγή στην συμπεριφορά του συστήματος με τις τιμές των G'' , G' να αυξάνονται με πολύ μικρότερο ρυθμό σε σχέση με αυτόν κοντά στην μετάβαση. Η αναπαραγωγιμότητα των αποτελεσμάτων σε διαφορετικές χρονικές στιγμές μετά την μείωση της θερμοκρασίας $T=40^{\circ}\text{C}$ επιβεβαιώνει την αντιστρεπτότητα του φαινομένου. Άρα ρεολογικά, η θερμοαντιστρεπτή μετάβαση πήκτωσης σε πυκνά διαλύματα αστεριού 128/80 σε τετραδεκάνιο και δεκάνιο (κεφάλαιο 6, παράγραφος 6.1.2) βρέθηκε να έχει τα ίδια ποιοτικά χαρακτηριστικά

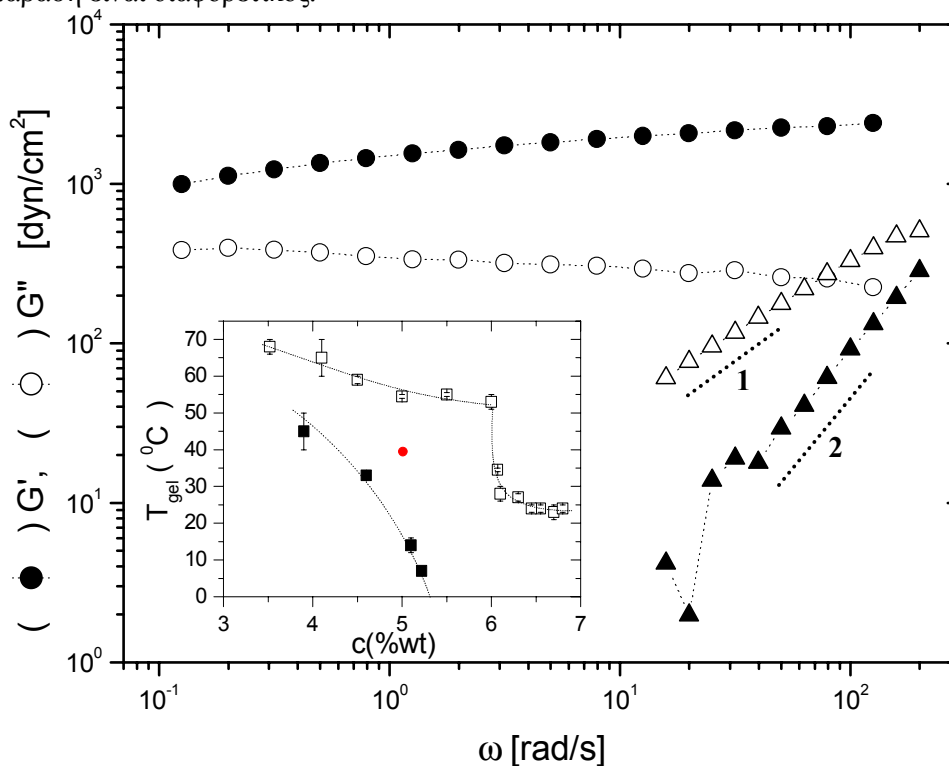


Διάγραμμα 7.1.3 : Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας μετάβασης T_{gel} από υγρό σε πήκτωμα με αύξηση της θερμοκρασίας συναρτήσει της κατά βάρος συγκέντρωσης του αστεριού 128/80 σε δεκάνιο (■) και τετραδεκάνιο (□).

Στην συνέχεια εντοπίζοντας τις θερμοκρασίες μετάβασης σε διάφορες συγκεντρώσεις, φτιάξαμε ένα κινητικό διάγραμμα φάσης για το αστερί 128/80 ανάλογο με αυτό του ίδιου αστεριού σε δεκάνιο. Αυτό φαίνεται στο διάγραμμα 7.1.3 όπου για σύγκριση παρατίθεται και το κινητικό διάγραμμα του 128/80 σε δεκάνιο που έχουμε ήδη παρουσιάσει στο προηγούμενο κεφάλαιο. Η διαφορά ανάμεσα στα δύο κινητικά διαγράμματα φάσης είναι εμφανής. Όσο αφορά την περιοχή των κοινών συγκεντρώσεων, το όριο (οι θερμοκρασίες μετάβασης T_{gel} συναρτήσει της κατά βάρος συγκέντρωσης) που χωρίζει την υγρή φάση από την φάση πήκτωματος στην περίπτωση του τετραδεκανίου είναι ξεκάθαρα μετατοπισμένο σε υψηλότερες θερμοκρασίες και παρουσιάζει πολύ πιο ασθενή μονοτονικά φθίνουσα εξάρτηση με την συγκέντρωση σε σχέση με αυτό του δεκανίου (σχήμα 7.1.3, $c=3.5\%κ.β \rightarrow 5.5\%κ.β$). Επιπρόσθετα στην περίπτωση του

τετραδεκανίου για $c > 5.5\% \kappa. \beta$, όπου αυτή η περιοχή συγκεντρώσεων δεν είναι πειραματικά προσβάσιμη για την περίπτωση του δεκανίου, έχουμε μια ασυνέχεια στο κινητικό διάγραμμα φάσης, όπου για ένα πολύ μικρό εύρος συγκεντρώσεων (σχήμα 7.1.3, $c = 6\% \kappa. \beta \rightarrow 6.1\% \kappa. \beta$) έχουμε πτώση της θερμοκρασίας μετάβασης T_{gel} σχεδόν $30^{\circ}C$.

Προσπαθώντας να εξηγήσουμε ποιοτικά την δραματική αλλαγή στην μακροσκοπική συμπεριφορά των συστημάτων αυτών, όπως αυτή αντανακλάται στα κινητικά διαγράμματα φάσης του διαλύματος αστεριού 128/80 στους δύο διαλύτες, θα εξετάσουμε τις δύο περιοχές συγκεντρώσεων (περίπτωση τετραδεκανίου) ξεχωριστά όπου πιστεύουμε ότι ο μηχανισμός που οδηγεί το σύστημα μας στην παρατηρούμενη θερμοαντιστρεπτή μετάβαση είναι διαφορετικός.



Διάγραμμα 7.1.4 : Δυναμικές μετρήσεις σάρωσης συχνοτήτων σε διάλυμα αστεριού 128/80 σε δύο διαφορετικούς διαλύτες, τετραδεκάνιο (●) και δεκάνιο (▲), συγκέντρωσης 5% κ.β σε διάφορες θερμοκρασία $T=40^{\circ}C$ (Κλειστά σύμβολα G' , ανοιχτά σύμβολα G''). Στο ένθετο φαίνεται το σχήμα 7.1.3 όπου ο κόκκινος κύκλος δείχνει το σημείο μέσα στο κινητικό διάγραμμα φάσης όπου οι παραπάνω δύο δυναμικές ρεολογικές μετρήσεις έγιναν.

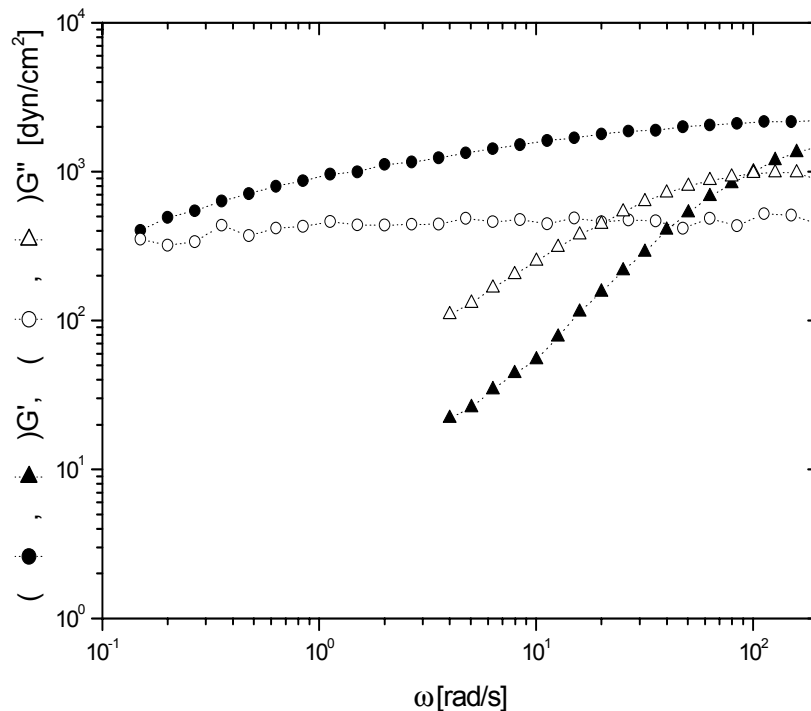
Έτσι στην χαμηλή περιοχή συγκεντρώσεων (σχήμα 7.1.3, $c = 3.5\% \kappa. \beta \rightarrow 5.5\% \kappa. \beta$) μια μικρή αλλαγή στην ποιότητα του διαλύτη (από δεκάνιο σε τετραδεκάνιο), όπως αυτή ανακλάται από την αλλαγή στις διαστάσεις του αστεριού 128/80 σε αραιά διαλύματα συναρτήσει της θερμοκρασίας (σχήμα 7.1.1, Θερμοκρασιακή εξάρτηση της υδροδυναμικής ακτίνας του αστεριού 128/80), έχει δραματική επίδραση στην συμπεριφορά του αστεριού 128/80 μετατοπίζοντας την θερμοκρασία πήκτωσης σε υψηλότερες τιμές. Αυτό φαίνεται χαρακτηριστικά στο διάγραμμα 7.1.4 όπου παρουσιάζονται δυναμικά πειράματα σάρωσης συχνοτήτων σε διαλύματα 128/80 σε

δεκάνιο και τετραδεκάνιο σχεδόν ίδιας συγκέντρωσης (~5%κ.β) και σε θερμοκρασία $T=40^{\circ}\text{C}$. Έτσι ενώ το διάλυμα του αστεριού 128/80 σε δεκάνιο μακροσκοπικά συμπεριφέρεται σαν στερεό ($G' > G''$), σε τετραδεκάνιο έχει συμπεριφορά υγρού με $G'' > G'$ και $G'' \sim \omega$, $G' \sim \omega^2$ και (οι κλίσεις για τα G'' , G' 1 και 2 αντίστοιχα φαίνονται στο σχήμα 7.1.4). Επομένως, η αλλαγή της ποιότητας του διαλύτη, κρατώντας σταθερές τις παραμέτρους θερμοκρασία και συγκέντρωση, μπορεί να λειτουργήσει σαν μια εναλλακτική παράμετρος ελέγχου του φαινομένου της μετάβασης πήκτωσης.

Διάγραμμα 7.1.5 : Σκεδαζόμενη ένταση I συναρτήσει του κυματοδιανύσματος σκέδασης q για διάλυμα αστεριού 128/80 σε δευτεριωμένο τετραδεκάνιο συγκέντρωσης 5.47% κ.β σε δύο θερμοκρασίες (■: 48°C , □: 65°C). Στο ένθετο φαίνεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση της σκεδαζόμενης έντασης I_{peak} .

Όσο αφορά για τυχόν αλλαγές στην δομή λόγω της θερμοαντιστρεπτής μετάβασης πήκτωσης για την περίπτωση του τετραδεκανίου, η εικόνα παραμένει η ίδια με αυτή που συναντήσαμε στην περίπτωση του δεκανίου (κεφάλαιο 5, παράγραφος 5.2). Αυτό φαίνεται χαρακτηριστικά στο σχεδιάγραμμα 7.1.5 όπου παρουσιάζονται μετρήσεις σκέδασης νετρονίων σε μικρές γωνίες σε διάλυμα αστεριού 128/80 σε δευτεριωμένο τετραδεκάνιο συγκέντρωσης 5.47% κ.β σε δύο θερμοκρασίες, πάνω και κάτω από την ρεολογικά εκτιμώμενη θερμοκρασία μετάβασης $T_{gel} \sim 55^{\circ}\text{C}$. Έτσι ξεκάθαρα υπάρχει το μέγιστο στην σκεδαζόμενη ένταση στις ενδιάμεσες τιμές του κυματοδιανύσματος σκέδασης q το οποίο υποδηλώνει την παρουσία μιας προτιμητέας χωρικής απόστασης μεταξύ των πυρήνων των αστεριών και ουσιαστικά είναι αυτή η χαλαρή αυτοοργάνωση

που ονομάζεται χαλαρή δομή (liquid-like ordering). Επιπρόσθετα επειδή η θέση q_{max} του μέγιστου της σκεδαζόμενης έντασης δεν μετατοπίζεται, σημαίνει ότι η χαρακτηριστική απόσταση $d=2\pi/q_{max}$ μεταξύ των πυρήνων των αστεριών δεν αλλάζει κατά μήκος της μετάβασης από υγρό σε πήκτωμα με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τέλος παρατηρείται πτώση της έντασης I_{peak} με την αύξηση της θερμοκρασίας (σχήμα 7.1.5, ένθετο), δηλώνοντας έμμεσα ότι έχουμε αλληλοδιείσδυση των κλάδων των αστεριών¹², αφού η πτώση αυτή θα μπορούσε αποδοθεί να εν μέρει στην πτώση του στατικού παράγοντα δομής $S(q)_{c \rightarrow 0}$ λόγω της διόγκωσης του αστεριού [2]. Άρα λοιπόν για την χαμηλή περιοχή συγκεντρώσεων η συμπεριφορά του αστεριού 128/80 στους δύο αυτούς διαλύτες δεν φάνηκε έχει κάποια σημαντική διαφορά.



Διάγραμμα 7.1.6 : Δυναμικές μετρήσεις σάρρωσης συχνοτήτων σε διάλυμα αστεριού 128/80 σε τετραδεκάνιο συγκέντρωσης 6.1% κ.β σε δύο θερμοκρασίες κοντά στο σημείο μετάβασης (▲: 21°C, ●: 35°C. Κλειστά σύμβολα G' , ανοιχτά σύμβολα G'').

Προχωρώντας στην περιοχή των υψηλών συγκεντρώσεων $c > 5.5\%$ κ.β στην περίπτωση του τετραδεκανίου, το σύνορο μετάβασης εμφανίζει μια περιοχή "κορεσμού", η οποία έχει ήδη ξεκινήσει από $c=5\%$ κ.β, και ξαφνικά σε μια κρίσιμη τιμή της συγκέντρωσης ($c \sim 6\%$ κ.β) έχουμε μια απότομη πτώση. Παιρετέρω αύξηση της συγκέντρωσης δεν επιφέρει κάποια ουσιαστική αλλαγή στην θερμοκρασία μετάβασης T_{gel} (σχήμα 7.1.3, $c=6\%$ κ.β $\rightarrow 6.1\%$ κ.β). Κατά την διάρκεια της θερμοαντιστρεπτής μετάβασης πήκτωσης για την περιοχή $c=6\%$ κ.β $\rightarrow 6.1\%$ κ.β οι ρεολογικές μετρήσεις δεν έδειξαν κάποιες διαφοροποιήσεις από την περιοχή των χαμηλών συγκεντρώσεων. Έτσι

¹² Αυτό επιβεβαιώνεται από την μείωση της έντασης της συνεργατικής χαλαρωτικής διαδικασίας κατά την μετάβαση πήκτωσης όπως αυτή φάνηκε στα δυναμικά πειράματα σκέδασης φωτός σε διαλύματα αστεριού με αριθμό κλάδων 128 σε δεκάνιο (κεφάλαιο 6).

για θερμοκρασίες κάτω από το T_{gel} το σύστημα μας συμπεριφέρεται σαν υγρό, με την συμπεριφορά του συστήματος μας αλλάζει δραστικά από ιξώδες ρευστού σε ενός ελαστικού στερεού καθώς παιρνάμε από τη θερμοκρασία μετάβασης. Αυτό φαίνεται χαρακτηριστικά στο διάγραμμα 7.1.6 για διάλυμα 128/80 σε τετραδεκάνιο σε συγκέντρωση 6.1% κ.β.

Διάγραμμα 7.1.7 : Σκεδαζόμενη ένταση I συναρτήσει του κυματοδιανύσματος σκέδασης q για διάλυμα αστεριού 128/80 σε δευτεριωμένο τετραδεκάνιο συγκέντρωσης 6.44% κ.β σε δύο θερμοκρασίες (■: 21°C, □: 43°C). Στο ένθετο φαίνεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση της σκεδαζόμενης έντασης I_{peak} .

Για την ίδια περιοχή συγκεντρώσεων, όσο αφορά τις αλλαγές στην δομή κατά μήκος της θερμοαντιστρεπτής μετάβασης πήκτωσης τα πειράματα σκέδασης νετρονίων δεν έδειξαν αλλαγή στη θέση q_{max} του μέγιστου της σκεδαζόμενης έντασης με την αύξηση της θερμοκρασίας (διεκεκομμένη γραμμή, σχήμα 7.1.7) όπως φαίνεται σε μετρήσεις σε διάλυμα αστεριού 128/80 σε δευτεριωμένο τετραδεκάνιο συγκέντρωσης 6.44% κ.β σε δύο θερμοκρασίες, πάνω και κάτω από την ρεολογικά εκτιμώμενη θερμοκρασία μετάβασης $T_{gel} \sim 25^{\circ}C$ (σχεδιάγραμμα 7.1.7). Παρόλα αυτά η σκεδαζόμενη ένταση δεν μειώνεται κατά μήκος της μετάβασης (ένθετο σχήμα 7.1.7) σε σχέση με την περιοχή των χαμηλών συγκεντρώσεων (ένθετο σχήμα 7.1.5) υπονοώντας ότι η μετάβαση αυτή δεν συνοδεύεται από σημαντική αλληλοδιείσδυση των κλάδων των αστεριών οδηγώντας έμμεσα στο συμπέρασμα πως στην μετάβαση ο κύριος μηχανισμός πήκτωσης δεν είναι η αλλαγή της θερμοκρασίας, δηλαδή η διόγκωση του αστεριού.

Προσπαθώντας να στηρίξουμε την άποψη ότι ο μηχανισμός πήκτωσης διαφοροποιείται καθώς πηγαίνουμε σε συγκεντρώσεις πέρα από την κρίσιμη συγκέντρωση, όπου έχουμε την ασυνέχεια στο κινητικό διάγραμμα φάσης,

παρουσιάζουμε το γενικό διάγραμμα φάσης όπου θερμοκρασίες μετάβασης T_{gel} αναπαρίστανται γραφικά συναρτήσει του οφέλιμου κλάσματος όγκου ϕ_{eff} αυτών των σφαιρικών αστεριών λαμβάνοντας υπόψη τις διαστάσεις τους σαν να ήταν σκληρές σφαίρες (σχεδιάγραμμα 7.1.8).

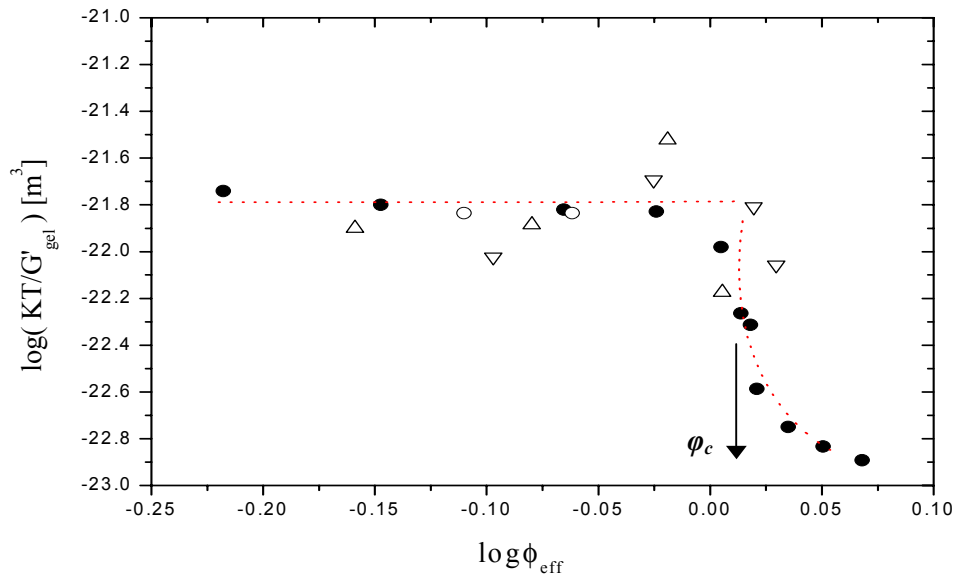
Διάγραμμα 7.1.8 : Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας μετάβασης T_{gel} από υγρό σε πήκτωμα με αύξηση της θερμοκρασίας συναρτήσει της δραστικής κατά όγκον συγκέντρωσης αστεριών σε δεκάνιο (128/28: ○, 128/56: △, 128/80: ▽) και τετραδεκάνιο (128/80: ●)

Το διάγραμμα αυτό είναι ακριβώς το ίδιο που είχαμε κάνει για τα αστέρια με τον ίδιο αριθμό κλάδων αλλά με διαφορετικό μήκος στο δεκάνιο (κεφάλαιο 6) προσθέτοντας τώρα την περίπτωση του αστεριού 128/80 σε τετραδεκάνιο. Όπως ξεκάθαρα φαίνεται η αναπαράσταση αυτή δεν μπορεί να κάνει υπέρθεση της καμπύλης T_{gel} συναρτήσει της ϕ_{eff} για το τετραδεκάνιο με αυτές στην περίπτωση του δεκανίου αποτυγχάνοντας να αφομοιώσει την επίδραση του διαλύτη, εξαιρουμένης της περιοχής των χαμηλών συγκεντρώσεων.

Παρόλο αυτά όμως η γραφική παράσταση του δραστικού ελεύθερου όγκου¹³ ανά αστέρι, $K T_{gel} / G'_{(T=T_{gel})}$ κοντά στην θερμοκρασία μετάβασης συναρτήσει οφέλιμου κλάσματος όγκου ϕ_{eff} αυτών των σφαιρικών αστεριών έχει σαν αποτέλεσμα όλα τα δεδομένα μας για διαφορετικά αστέρια και διαφορετικούς διαλύτες να κάνουν υπέρθεση σε μία καμπύλη (διάγραμμα 7.1.9). Βασιζόμενοι σε αυτό ισχυριζόμαστε ότι η κρίσιμη τιμή του ϕ_{eff} η οποία αντιστοιχεί στην πτώση του δραστικού ελεύθερου όγκου (σχεδόν μία τάξη μεγέθους) είναι μία κρίσιμη συγκέντρωση πυκνής δομής (close packing) των

¹³ Σαν τιμή για το μέτρο αποθήκευσης G' πήραμε την τιμή για την οποία το G' είναι σχεδόν ανεξάρτητο από την συχνότητα στα δυναμικά πειράματα σάρρωσης συχνοτήτων.

χαλαρών αυτών σφαιρών φ_c το οποίο χωρίζει το κινητικό διάγραμμα φάσης σε δύο περιοχές : (α) για $\varphi_{eff} < \varphi_c$ όπου ο κύριος μηχανισμός για την μετάβαση πήκτωσης είναι η θερμοκρασία και για $\varphi_{eff} > \varphi_c$ όπου ο κύριος μηχανισμός για την μετάβαση πήκτωσης είναι η συγκέντρωση.



Διάγραμμα 7.1.9 : Γραφική παράσταση του δραστικού ελεύθερου όγκου ανά αστέρι $KT_{gel}/G'_{(T=T_{gel})}$ κοντά στην θερμοκρασία μετάβασης συναρτήσει της δραστικής κατά όγκον συγκέντρωσης αστεριών σε δεκάνιο (128/28: \circ , 128/56: \triangle , 128/80: ∇) και τετραδεκάνιο (128/80: \bullet). Το βέλος δείχνει το κρίσιμο πυκνό στοίβαγμα (close packing) των χαλαρών αυτών σφαιρών φ_c .

Αυτοί οι δύο μηχανισμοί είναι παρών στο κινητικό διάγραμμα φάσης του συστήματος 128/80 σε τετραδεκάνιο όπου ο πρώτος εμφανίζεται σαν ασθενή φθίνουσα εξάρτηση της T_{gel} από την συγκέντρωση ενώ ο δεύτερος εμφανίζεται σαν σχεδόν ανεξαρτησία της T_{gel} από την συγκέντρωση. Η εξαγόμενη τιμή για το φ_c είναι περίπου 1.05 το οποίο είναι λογικό σε σχέση με την τιμή 0.67 για σκληρές σφαίρες λόγω της αλληλοδιείσδυσης και του στριμώγματος των πυκνά διατεταγμένων αστεριών.

7.2 Επίδραση της παρουσίας γραμμικών αλυσίδων σε πυκνά διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών

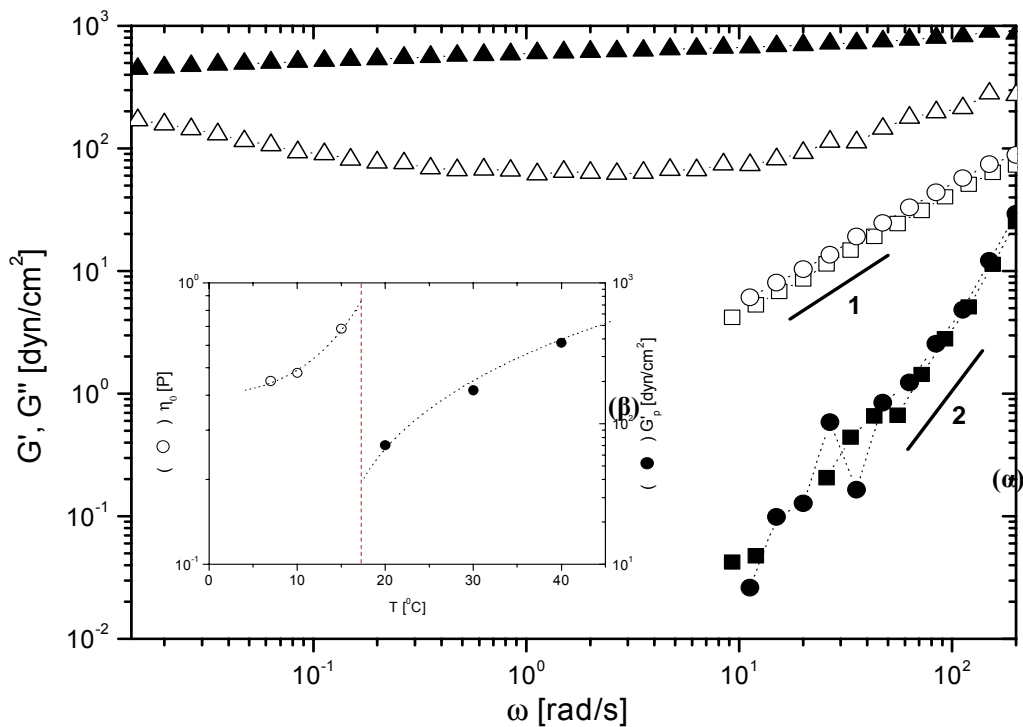
Ήδη υπάρχουν θεωρητικές [3] και πειραματικές μελέτες [4] όσον αφορά την επίδραση της παρουσίας γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων στη δομή και δυναμική

κολλοειδών σφαιρών με πολυμερικές επιφάνειες¹⁴ (spherical brushes). Οι μελέτες αυτές αναφέρονται σε τήγματα στερικά σταθεροποιημένων κολλοειδών σφαιρών μέσα σε μήτρες γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων με μήκη μικρότερα ή μεγαλύτερα από το πάχος της πολυμερικής τους επιφάνειας. Έτσι ενώ τα κολλοειδή σωματίδια παρουσιάζουν εντροπική ασυμβατότητα με γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες και δείχνουν μακροσκοπικό διαχωρισμό φάσεων [5], στερικά σταθεροποιημένες κολλοειδείς σφαίρες δείχνουν υψηλό βαθμό συμβατότητας με γραμμικές αλυσίδες, όπως έδειξαν πρόσφατα πειράματα σε συστήματα μικυλίων δυσισταδικών συμπολυμερών σε ομοπολυμερικές μήτρες [4].

Επομένως εύλογα γεννιέται το ερώτημα σχετικά για την επίδραση της παρουσίας επιπρόσθετων γραμμικών αλυσίδων σε πυκνά διαλύματα αστεριών, στο φαινόμενο της θερμοαντιστρεπτής μετάβασης πήκτωσης. Για το σκοπό αυτό παρασκευάσαμε μείγματα διαλυμάτων αστεριών 128/80 και γραμμικών αλυσίδων 1,4-πολυβουταδιενίου σε δεκάνιο. Συγκεκριμένα επικεντρωθήκαμε σε δύο κατευθύνσεις : (α) στην επίδραση της παρουσίας επιπρόσθετων γραμμικών αλυσίδων και (β) στην επίδραση του μοριακού βάρους των επιπρόσθετων γραμμικών αλυσίδων σε σύγκριση με το μοριακό βάρος του κλάδου του αστεριού, στην παρατηρούμενη μετάβαση πήκτωσης.

Αρχικά λοιπόν χρησιμοποιήσαμε μικρές γραμμικές αλυσίδες 1,4-πολυβουταδιενίου, με μοριακό βάρος 1000g/mol το οποίο είναι πολύ μικρότερο από το μοριακό βάρος του κλάδου του αστεριού (~80000g/mol). Τα υπό εξέταση συστήματα μπορούν να θεωρηθούν σαν διαλύματα αστεριού 128/80 μέσα σε ένα διαλύτη ο οποίος περιέχει δεκάνιο και γραμμικές αλυσίδες και του οποίου η σύσταση μπορεί να αλλάξει κατά βούληση. Με βάση αυτές τις πληροφορίες παρουσιάζουμε την επίδραση της θερμοκρασίας στην παρατηρούμενη μετάβαση όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο διάγραμμα 7.2.1^a όπου παρουσιάζονται δυναμικές ρεολογικές μετρήσεις που έγιναν σε διάλυμα συγκέντρωσης 3.73% κ.β. αστεριού 128/80 σε διαλύτη του οποίου η συγκέντρωση σε γραμμικές αλυσίδες (MB=1000g/mol) είναι 1.29% κ.β (αρκετά κάτω από την συγκέντρωση εμπλοκής c^* του διαλύματος των γραμμικών αυτών αλυσίδων σε δεκάνιο).

¹⁴ Τα συστήματα αυτά παρουσιάζουν πολλές ομοιότητες με τα υπό εξέταση αστέρια αφού ουσιαστικά είναι κολλοειδείς σφαίρες όπου στην επιφάνεια τους είναι εμβολιασμένες με χημικό



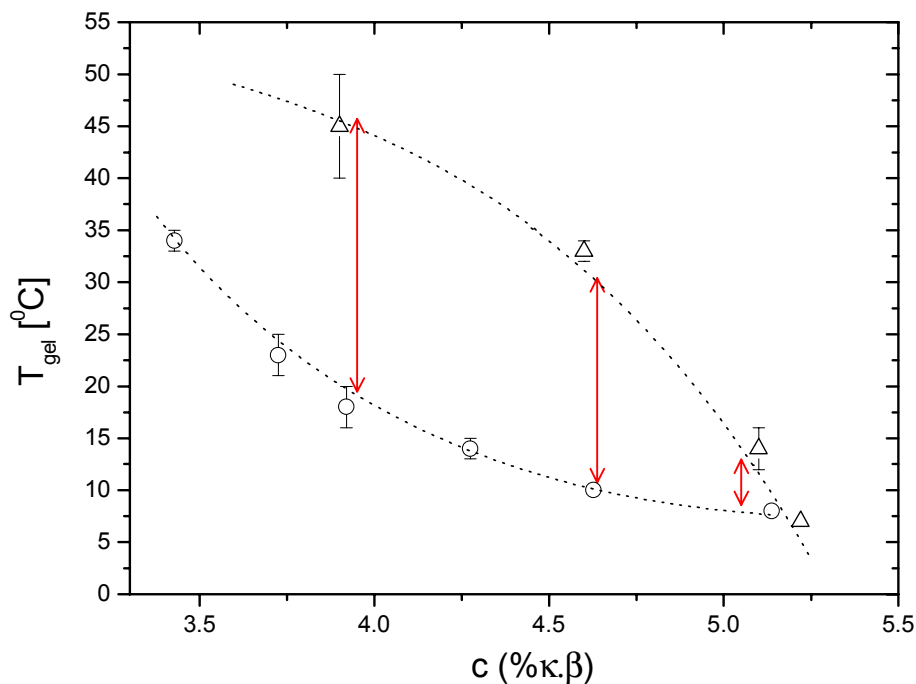
Διάγραμμα 7.2.1 : (α) Δυναμικές μετρήσεις σάρρωσης συχνοτήτων σε διάλυμα αστεριού 128/80 συγκέντρωσης 5% κ.β, σε διαλύτη μείγμα δεκανίου και γραμμικών αλυσίδων 1,4-πολυβουταδιενίου του οποίου η συγκέντρωση σε γραμμικές αλυσίδες ($MB=1000\text{g/mol}$) είναι 1.29% κ.β σε διάφορες θερμοκρασίες (●: 15°C , ■: 20°C , ▲: 25°C . Κλειστά σύμβολα G' , ανοιχτά σύμβολα G''). (β) Γραφική παράσταση του ιξώδους η_0 όπου το σύστημα μας συμπεριφέρεται σαν υγρό, και της τιμής του μέτρου αποθήκευσης G_p (η τιμή για την οποία το G' είναι ανεξάρτητο της συχνότητας ω) όπου το σύστημα μας συμπεριφέρεται σαν στερεό εξαγόμενες από δυναμικές μετρήσεις σάρρωσης συχνοτήτων συναρτήσει της θερμοκρασίας σε διάλυμα αστεριού 128/80 συγκέντρωσης 3.92% κ.β, σε διαλύτη μείγμα δεκανίου και γραμμικών αλυσίδων 1,4-πολυβουταδιενίου του οποίου η συγκέντρωση σε γραμμικές αλυσίδες ($MB=1000\text{g/mole}$) είναι 1.6% κ.β σε διάφορες θερμοκρασίες.

Έτσι λοιπόν στις χαμηλές θερμοκρασίες (15°C - 20°C) το σύστημα μας έχει την τυπική συμπεριφορά ενός ιξώδους ρευστού όπου $G'' > G'$ και $G'' \sim \omega$, $G' \sim \omega^2$ (οι κλίσεις 1 και 2 φαίνονται στο σχήμα 7.2.1^α). Αυξάνοντας όμως την θερμοκρασία από τους 20°C στους 25°C η συμπεριφορά του συστήματός μας αλλάζει δραστικά, από ιξώδους ρευστού ($T=20^{\circ}\text{C}$) σε ελαστικού στερεού ($T=25^{\circ}\text{C}$) όπου $G' > G''$, με τα μέτρα απώλειας και αποθήκευσης να είναι σχεδόν ανεξάρτητα από την συχνότητα για το πειραματικό παράθυρο συχνοτήτων που μετρήσαμε ($\omega=200-0.01\text{ rad/s}$). Η μετάβαση συνοδεύεται από μια απότομη αύξηση των μέτρων απώλειας και αποθήκευσης (π.χ τιμές για τα G'' , G' σε συχνότητα $\omega=20\text{rad/s}$ από $T=20^{\circ}\text{C} \rightarrow 25^{\circ}\text{C}$ από σχήμα 7.2.1^α) όπου περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας δεν επιφέρει αλλαγή στην συμπεριφορά του συστήματος. Το ίδιο φαινόμενο παρουσιάζεται με ένα διαφορετικό τρόπο στο σχήμα 7.2.1^β όπου φαίνεται η γραφική παράσταση του ιξώδους η_0 (όταν το σύστημά μας συμπεριφέρεται σαν υγρό),

δεσμό γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες (δες σχετική συζήτηση στο κεφάλαιο 3 για την σύνθεση

και της τιμής του μέτρου αποθήκευσης G' (όπου το σύστημά μας συμπεριφέρεται σαν στερεό) εξαγόμενες από δυναμικές μετρήσεις σάρρωσης συχνοτήτων συναρτήσει της θερμοκρασίας σε διάλυμα αστεριού 128/80 συγκέντρωσης 3.92% κ.β, σε διαλύτη μείγμα δεκανίου και γραμμικών αλυσίδων 1,4-πολυβουταδιενίου του οποίου η συγκέντρωση σε γραμμικές αλυσίδες (MB=1000g/mol) είναι 1.6% κ.β σε διάφορες θερμοκρασίες. Σαν τιμές για το ιξώδες η_0 και το μέτρο αποθήκευσης G' έχουμε πάρει τις τιμές που ουσιαστικά είναι ανεξάρτητες από την συχνότητα. Άρα η θερμοαντιστρεπτή μετάβαση πήκτωσης σε πυκνά διαλύματα αστεριού 128/80 σε τέτοιους πολυμερικούς διαλύτες (μείγμα δεκανίου και γραμμικών αλυσίδων με μοριακό βάρος το οποίο είναι πολύ μικρότερο από το μοριακό βάρος του κλάδου του αστεριού) βρέθηκε να έχει τα ίδια ποιοτικά χαρακτηριστικά με αυτά του ίδιου αστεριού 128/80 σε δεκάνιο.

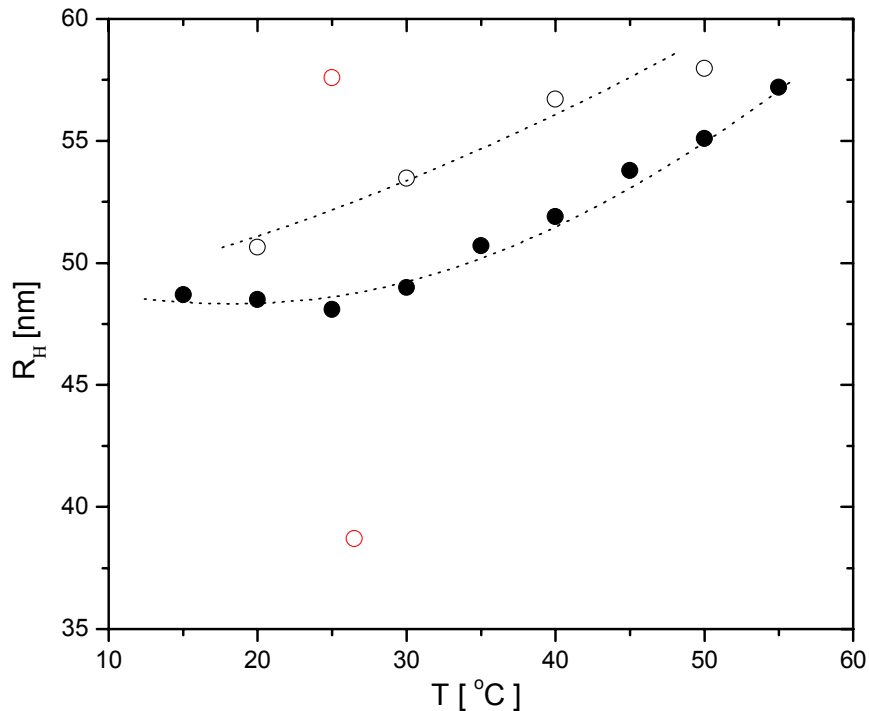
Στην συνέχεια, εντοπίζοντας τις θερμοκρασίες μετάβασης σε διάφορες συγκεντρώσεις του αστεριού (κρατώντας σταθερή την συγκέντρωση των γραμμικών αλυσίδων στο δεκάνιο), φτιάξαμε ένα κινητικό διάγραμμα φάσης για το αστέρι 128/80 σε αυτό τον πολυμερικό διαλύτη ανάλογο με αυτό του ίδιου αστεριού σε δεκάνιο. Αυτό φαίνεται στο διάγραμμα 7.2.2, όπου για σύγκριση παρατίθεται και το κινητικό διάγραμμα του 128/80 σε δεκάνιο που έχουμε ήδη παρουσιάσει στο κεφάλαιο 6. Η διαφορά ανάμεσα στα δύο κινητικά διαγράμματα φάσης είναι εμφανής. Το όριο (οι θερμοκρασίες μετάβασης T_{gel} συναρτήσει της κατά βάρος συγκέντρωσης του αστεριού 128/80) που χωρίζει την υγρή φάση από την φάση πηκτώματος στην περίπτωση του πολυμερικού διαλύτη (μείγμα δεκανίου και γραμμικών αλυσίδων σε συγκέντρωση $1.45 \pm 0.1\%$ κ.β σε γραμμικές αλυσίδες) είναι ξεκάθαρα μετατοπισμένο σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Έτσι π.χ ενώ η θερμοκρασία μετάβασης για διάλυμα αστεριού 128/80 σε δεκάνιο συγκέντρωσης 3.9% κ.β εκτιμάται γύρω στους 45°C , για την ίδια συγκέντρωση αστεριού 128/80 σε διαλύτη μείγμα δεκανίου και γραμμικών αλυσίδων (MB:1000g/mol) συγκέντρωσης $1.45 \pm 0.1\%$ κ.β σε γραμμικές αλυσίδες παρατηρείται $T_{gel}=18^{\circ}\text{C}$ (σχήμα 7.2.2, κόκκινο βέλος από τα αριστερά). Άρα η παρουσία αυτού του μικρού ποσοστού γραμμικών αλυσίδων έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της μετάβασης πήκτωσης στην συγκεκριμένη περίπτωση κατά 27°C .



Διάγραμμα 7.2.2 : Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας μετάβασης T_{gel} από υγρό σε πήκτωμα με αύξηση της θερμοκρασίας συναρτήσει της κατά βάρος συγκέντρωσης του αστεριού 128/80 σε δεκάνιο(Δ) και σε μείγμα δεκανίου και γραμμικών αλυσίδων (MB:1000g/mole) σε συγκέντρωση $1.45 \pm 0.1\% \kappa. \beta$ σε γραμμικές αλυσίδες (O).

Πιθανή εξήγηση για την πτώση της θερμοκρασίας πήκτωσης από την παρουσία των γραμμικών αλυσίδων μπορεί να είναι η διόγκωση του αστεριού λόγω της διεισδυσής των γραμμικών αλυσίδων. Πράγματι, από καθαρά θερμοδυναμική σκοπιά αν η γραμμική αλυσίδα είναι μικρή σε σχέση με το μήκος του κλάδου του αστεριού τότε είναι ενεργειακά προτιμότερο να διεισδύσει σε αυτό αφού έτσι αυξάνεται η εντροπία ανάμιξης. Από την άλλη όμως, η διεισδυση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα να τεντωθούν σε κάποιο ποσοστό οι κλάδοι του αστεριού αφού υπάρχουν τοπολογικοί περιορισμοί. Αυτό οδηγεί σε μια διόγκωση του αστεριού σε σχέση με το ίδιο αστέρι σε καθαρό δεκάνιο, το οποίο φαίνεται να επιβεβαιώνεται από μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός σε αραιά διαλύματα αστεριού 128/80 σε μείγμα δεκανίου και γραμμικών αλυσίδων (MB:1000g/mol) σε συγκέντρωση $1.45 \pm 0.1\% \kappa. \beta$ σε γραμμικές αλυσίδες. Από τις μετρήσεις αυτές εξάγαμε την υδροδυναμική ακτίνα του αστεριού 128/80 συναρτήσει της θερμοκρασίας ακολουθώντας τον τρόπο που ήδη περιγράφηκε στο κεφάλαιο 6. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο σχήμα 7.2.3 όπου για σύγκριση παραθέτονται οι τιμές της υδροδυναμικής ακτίνας του αστεριού 128/80 σε δεκάνιο. Ξεκάθαρα η παρουσία των γραμμικών αλυσίδων δείχνει να διογκώνει το αστέρι αφού σε όλο το εύρος

θερμοκρασιών που μετρήσαμε το μέγεθος του ήταν μεγαλύτερο σε σύγκριση με το μέγεθος του αστεριού σε καθαρό δεκάνιο.



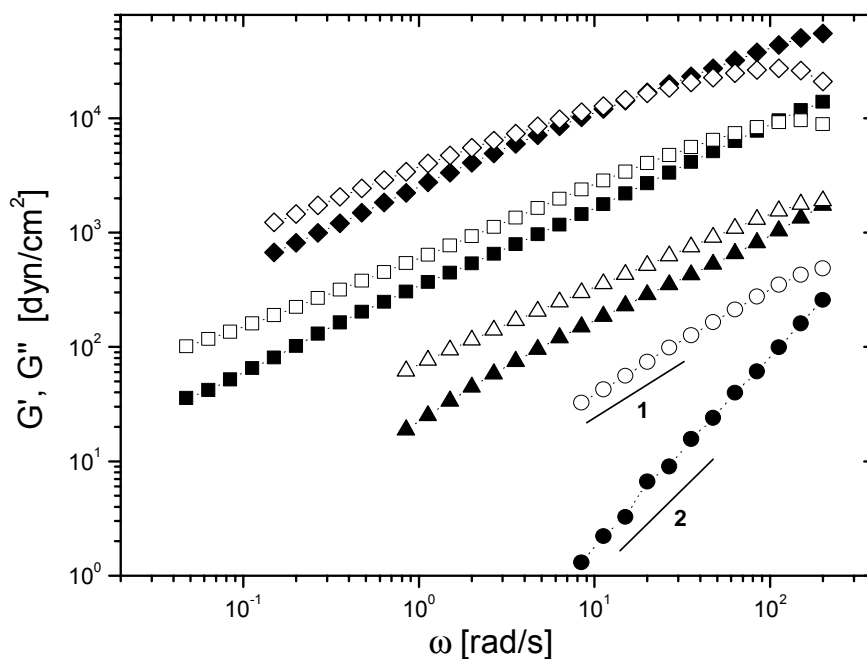
Διάγραμμα 7.2.3 : Θερμοκρασιακή εξάρτηση της υδροδυναμικής ακτίνας του αστεριού 128/80, όπως αυτές εξάχθηκαν από δυναμικές μετρήσεις σκέδασης φωτός σε αραιά διαλύματα (0.01%κ.β), δεκάνιο (●) και σε μείγμα δεκανίου και γραμμικών αλυσίδων (MB:1000g/mole) σε συγκέντρωση $1.45 \pm 0.1\%$ κ.β σε γραμμικές αλυσίδες (○). Οι μαύρες διεκεκομμένες γραμμές είναι οδηγός για το μάτι. Τα αντίστοιχα ανοικτά κόκκινα σύμβολα αναφέρονται στις τιμές της υδροδυναμικής ακτίνας σε καλό διαλύτη κυκλοεξάνιο στους 25°C (υψηλές τιμές) και σε Θ διαλύτη διοξάνιο στους 26.5°C (χαμηλές τιμές).

Ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζει η ασθενής εξάρτηση της θερμοκρασίας μετάβασης T_{gel} για το διάλυμα αστεριού 128/80 (στο σχήμα 7.2.2) σε πολυμερικό διαλύτη (για συγκεντρώσεις $c > 4.25\%$ κ.β) το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα να μειώνεται η διαφορά μεταξύ των ορίων (κόκκινα βέλη- σχήμα 7.2.2) που χωρίζει την υγρή φάση από την φάση πηκτώματος για τις δύο διαφορετικές περιπτώσεις. Πιθανόν στις υψηλές συγκεντρώσεις ο μηχανισμός μετάβασης να διαφοροποιείται όπου όπως παρατηρούμε για συγκέντρωση $c \sim 5.3\%$ κ.β (σχήμα 7.2.2) η παρουσία των γραμμικών αλυσίδων δεν αλλάζει την θερμοκρασία μετάβασης.

Μέχρι στιγμής λοιπόν είδαμε ότι μικρές γραμμικές αλυσίδες σε σχέση με το μήκος των κλάδων του αστεριού μπορούν να διεισδύσουν με αποτέλεσμα την διόγκωση του αστεριού. Αυτή όμως η παρατήρηση θέτει το επόμενο ερώτημα για το τι θα συμβεί αν μεγαλώσουμε το μήκος των επιπρόσθετων γραμμικών αλυσίδων. Πράγματι, αν η γραμμική αλυσίδα είναι πολύ μεγαλύτερη από τον κλάδο του αστεριού περιμένουμε ότι

πιθανόν δεν θα μπορεί να διεισδύσει αφού το εντροπικό κόστος θα ήταν αρκετά μεγάλο. Προσπαθώντας να ξεκαθαρίσουμε το σημείο αυτό παρασκευάσαμε διάλυμα αστεριού 128/80 σε διαλύτη αποτελούμενο από μίγμα δεκανίου και γραμμικών αλυσίδων με μοριακό βάρος 165000g/mol (σχεδόν διπλάσιο από το μοριακό βάρος του κλάδου του αστεριού, δηλαδή αντίστοιχο με το "άνοιγμα" άκρου-άκρου του αστεριού) συγκέντρωσης 1.4%κ.β για άμεση σύγκριση με τα αποτελέσματα από τις γραμμικές αλυσίδες με μοριακό βάρος 1000g/mol.

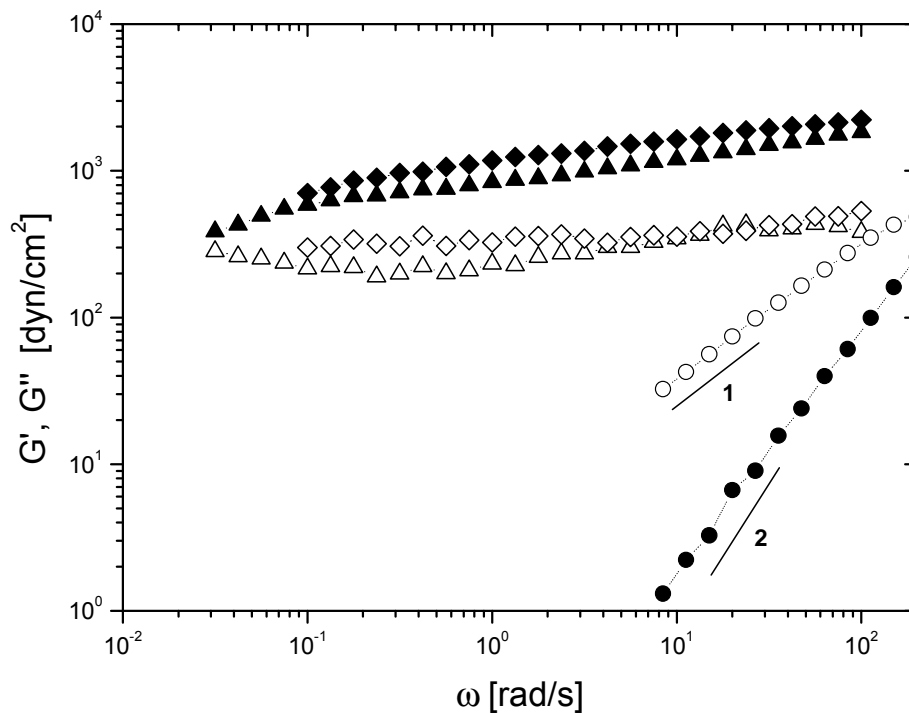
Τα ρεολογικά αποτελέσματα έδειξαν αύξηση των ιξωδοελαστικών σταθερών με την θερμοκρασία χωρίς όμως να γίνεται ποτέ μετάβαση πήκτωσης. Τα χαρακτηριστικά ρεολογικά φάσματα από δυναμικά πειράματα σάρρωσης συχνοτήτων, για το παραπάνω διάλυμα, φαίνονται στο σχήμα 7.2.4 σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 25°C μέχρι 40°C. Πράγματι δεν παρατηρούμε μετάβαση από υγρό σε στερεό. Απλά με την αύξηση της θερμοκρασίας το διάλυμά μας αποκτάει πιο ιξώδη συμπεριφορά, με το G'' να είναι μεγαλύτερο από το G' σε όλο το εύρος των συχνοτήτων που μετρήσαμε.



Διάγραμμα 7.2.4 : Δυναμικές μετρήσεις σάρρωσης συχνοτήτων σε διάλυμα αστεριού 128/80 συγκέντρωσης 5% κ.β, σε διαλύτη μίγμα δεκανίου και γραμμικών αλυσίδων 1,4-πολυβουταδιενίου του οποίου η συγκέντρωση σε γραμμικές αλυσίδες ($MB=165000g/mole$) είναι 1.4% κ.β σε διάφορες θερμοκρασίες (●: 25°C, ▲: 30°C, ■: 35°C, ◆: 40°C. Κλειστά σύμβολα G' , ανοιχτά σύμβολα G'').

Πιθανόν η απουσία μετάβασης πήκτωσης με την αύξηση της θερμοκρασίας να σχετίζεται με το γεγονός ότι όταν οι επιπρόσθετες γραμμικές αλυσίδες είναι πολύ μεγάλες σε σχέση με το μήκος των κλάδων του αστεριού να μη μπορούν να διεισδύσουν μέσα στο αστέρι. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση ή και απώλεια των χωρικών συσχετίσεων μεταξύ

των αστεριών και επομένως για δεδομένη συγκέντρωση αστεριού 128/80 σε δεκάνιο (όπου συμπεριφέρεται σαν στερεό) η παρουσία γραμμικών αλυσίδων μπορεί να οδηγήσει στην ρευστοποίηση του. Πράγματι, αυτό συνηγορείται από το παρακάτω σχήμα όπου παρουσιάζονται ρεολογικές δυναμικές μετρήσεις σάρρωσης συχνοτήτων για διάλυμα αστεριού 128/80 συγκέντρωσης 5.22%κ.β σε δεκάνιο και σε μείγμα δεκανίου και γραμμικών αλυσίδων με μοριακά βάρη 165000g/mol και 1000g/mole συγκέντρωσης 1.4%κ.β.



Διάγραμμα 7.2.5 : Δυναμικές μετρήσεις σάρρωσης συχνοτήτων σε διάλυμα αστεριού 128/80 συγκέντρωσης 5.22% κ.β, σε καθαρό δεκάνιο (▲) και σε "διαλύτη" μείγμα δεκανίου και γραμμικών αλυσίδων με μοριακά βάρη 165000g/mole (●) και 1000g/mole (◆) συγκέντρωσης 1.4%κ.β σε θερμοκρασία 25⁰C. Κλειστά σύμβολα G', ανοιχτά σύμβολα G''.

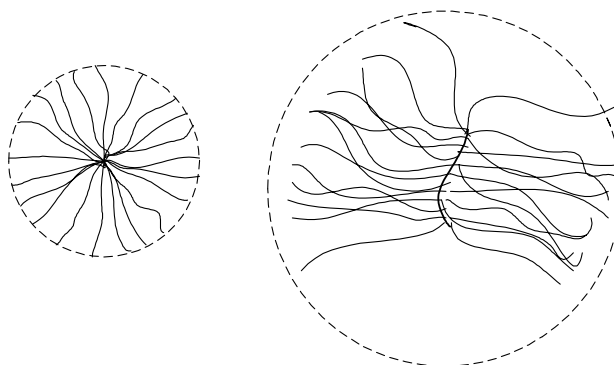
Όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο σχήμα 7.2.5, για δεδομένη συγκέντρωση αστεριού 128/80 σε δεκάνιο και θερμοκρασία 25⁰C το σύστημά μας έχει συμπεριφορά πηκτώματος ($G' > G''$), με τα μέτρα απώλειας και αποθήκευσης να είναι σχεδόν ανεξάρτητα από την συχνότητα για το πειραματικό παράθυρο συχνοτήτων που μετρήσαμε ($\omega = 200 - 0.01 \text{ rad/s}$). Αντικαθιστώντας τώρα ένα μικρό ποσοστό του διαλύτη μας με γραμμικές αλυσίδες (MB:1000g/mol) οι οποίες είναι πολύ μικρές σε σχέση με το μήκος των κλάδων του αστεριού, δεν παρατηρείται αλλαγή στην συμπεριφορά του συστήματός μας (κρατώντας σταθερές τις παραμέτρους συγκέντρωση αστεριού και θερμοκρασία). Η περαιτέρω όμως αύξηση του μοριακού βάρους των επιπρόσθετων γραμμικών αλυσίδων, και συγκεκριμένα χρησιμοποιώντας γραμμικές αλυσίδες με

μοριακό βάρος (MB:165000g/mol) από το μοριακό βάρος του κλάδου του αστεριού, οδηγεί στην ρευστοποίηση του πηκτώματος με το σύστημα μας να έχει την τυπική συμπεριφορά ενός ιξώδους ρευστού όπου $G'' > G'$ και $G'' \sim \omega$, $G' \sim \omega^2$ (οι κλίσεις για τα G'' , G' 1 και 2 αντίστοιχα φαίνονται στο σχήμα 7.2.2).

Άρα λοιπόν τα κινητικά διαγράμματα φάσης πυκνών διαλυμάτων αστεριών φαίνονται να επηρεάζονται σημαντικά από την παρουσία γραμμικών αλυσίδων, με το μοριακό τους βάρος να λειτουργεί σαν μια εναλλακτική παράμετρος ελέγχου του φαινομένου της μετάβαση πήκτωσης μαζί με την συγκέντρωση και την θερμοκρασία.

7.3 Επίδραση της αλλαγής της μικροδομής των αστεριών.

Όπως μέχρι τώρα είδαμε υψηλής συγκέντρωσης διαλύματα ($c > c^*$) πυκνά διακλαδωμένων πολυμερών με αρχιτεκτονική αστεριού υπόκεινται σε μια αντιστρεπτή μετάβαση πήκτωσης με την αύξηση της θερμοκρασία [1]. Βρίσκοντας την θερμοκρασία μετάβασης σχεδιάσαμε ένα κινητικό διάγραμμα φάσης των θερμοκρασιών αυτών συναρτήσει του οφέλιμου κλάσματος όγκου των υπό μελέτη αστεριών. Στην παρούσα παράγραφο θα παρουσιάσουμε τη μελέτη σχετικά με την επίδραση της αλλαγής της μικροδομής των αστεριών στην παρατηρούμενη μετάβαση πήκτωσης καθώς και τις επιδράσεις της στο ανάλογο κινητικό διάγραμμα φάσης όπως παρουσιάστηκε στις προηγούμενες παραγράφους.



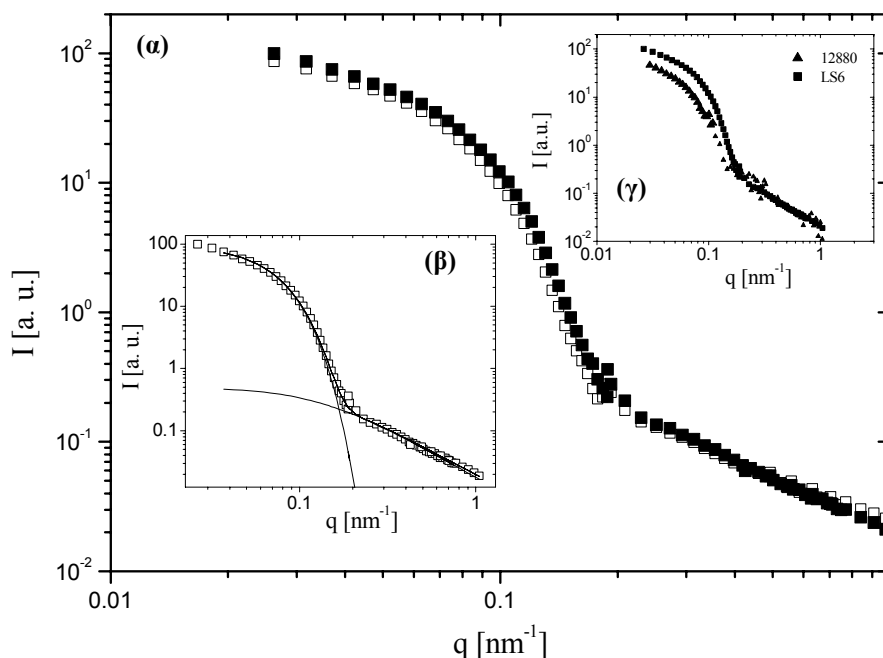
(α) Κανονικό Αστέρι

(β) Μη κανονικό αστέρι

Σχεδιάγραμμα 7.3.1: Σχηματική αναπαράσταση της δομής κανονικής (α) και μη κανονικής (β) αστεροειδής πολυμερικής αλυσίδας. Οι γραμμοσκιασμένοι κύκλοι αναπαριστούν την σφαιρικότητα αυτών των μακρομοριών

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήσαμε αστέρια με μεγαλύτερο αριθμό κλάδων $f = 270$ με μια επιπρόσθετη διαφορά σε σχέση με τα αστέρια με $f = 128$ ότι τα πρώτα παρασκευάστηκαν με εμβολιασμό γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων 1,4-πολυβουταδιένιου σε μη σφαιρικό δενδριτικό πυρήνα [6]. Τα πρώτα ονομάζονται κανονικά (regular) αστέρια ενώ τα δεύτερα μη-κανονικά (irregular). Σχηματική

αναπαράσταση τους, που προσπαθεί να δείξει την διαφορά αυτή φαίνεται στο απλοποιημένο σχεδιάγραμμα 7.3.1. Ο διαλύτης που χρησιμοποιήσαμε ήταν δεκάνιο με σκοπό την άμεση σύγκριση με τα αποτελέσματα που βρήκαμε για τα κανονικά αστέρια.



Διάγραμμα 7.3.2: (α) Σκεδαζόμενη ένταση από SANS πειράματα σε αραιά διαλύματα LS6 σε δευτεριωμένο δεκάνιο στους 20°C (■) και 55°C (□) συγκέντρωσης 0.5%. κ.β (β) Ανάλυση της σκεδαζόμενης έντασης $I(q)$ του LS6 σε δευτεριωμένο δεκάνιο στους 20°C (■) συγκέντρωσης 0.5%. κ.β προσαρμόζοντας την εξίσωση του Dozier. Οι δύο συνεισφορές στην σκεδαζόμενη ένταση (παράγοντας μορφής στα μικρά q και σκέδαση από τα blob στα μεγάλα q φαίνονται ξεκάθαρα (γ) Ποιοτική σύγκριση των εντάσεων από διαλύματα αστεριού LS6 συγκέντρωσης 0.5% κ.β σε δευτεριωμένο δεκάνιο και 128/80 συγκέντρωσης 0.1% κ.β σε δευτεριωμένο τετραδεκάνιο σε θερμοκρασίες 20°C και 43°C αντίστοιχα. Η ένταση του 128/80 έχει μετατοπιστεί κάθετα με σκοπό την υπέρθεση των σκεδαζόμενων εντάσεων στα μεγάλα q .

Το πρώτο ερώτημα που εύλογα γεννιέται είναι εάν η έλλειψη σφαιρικού δενδριτικού πυρήνα (λόγω σύνθεσης) μπορεί να οδηγήσει σε μια ανισοτροπία στο σχήμα των μη κανονικών αστεριών σε σχέση με τα κανονικά όπως σχηματικά παρουσιάζεται στο σχεδιάγραμμα 7.3.1. Προσπαθώντας να ξεκαθαρίσουμε το σημείο αυτό πραγματοποιήσαμε μετρήσεις σκέδασης νετρονίων σε μικρές γωνίες σε πολύ αραιά διαλύματα κανονικών και μή κανονικών αστεριών όπου η μετρούμενη σκεδαζόμενη ένταση είναι ουσιαστικά ανάλογη μόνο του παράγοντα μορφής του αστεριού. Οι μετρήσεις μας φαίνονται στο σχεδιάγραμμα 7.3.2^{α,β} όπου αναπαριστάται γραφικά η σκεδαζόμενη ένταση συναρτήσει του κυματοδιανύσματος σκέδασης q για δύο διαφορετικές θερμοκρασίες και για δύο διαφορετικά αστέρια, 128/80 (κανονικό) και LS6 (μή κανονικό).

Όπως εύκολα μπορούμε να διακρίνουμε τα φάσματα σκέδασης επιδεικνύουν την τυπική συμπεριφορά των πολύκλωνων αστερίων. Πράγματι στα μικρά κυματοδιαυήματα q έχουμε την συνεισφορά από την σκέδαση από ολόκληρη τη βαθμίδα της κατανομής της πυκνότητας των μονομερών του αστεριού ενώ στα μεγάλα q η συνεισφορά στην σκεδαζόμενη ένταση έρχεται από τις διακυμάνσεις πολυμερούς-διαλύτη. Αυτό οδηγεί στην αναπαράσταση της σκεδαζόμενης έντασης από το άθροισμα δύο όρων [7,2,8]:

$$I(q) = P(qR_g) + G(q\xi) \quad [7.1]$$

όπου R_g είναι η γυροσκοπική ακτίνα και ξ είναι το μήκος συσχέτισης (μέγεθος blob). Πρόσφατα οι *Marques et.al* [9] ξεκινώντας από το μοντέλο των *Daoud Cotton* κατέληξαν σε μια έκφραση για την σκεδαζόμενη ένταση. Η πιο απλή έκφραση για τον παράγοντα μορφής του αστεριού στα αραιά διαλύματα δίνετε από την σχέση τύπου *Guinier* :

$$P(q) = V \exp(-q^2 R_g^2 / 3) \quad [7.2]$$

όπου V είναι ο μέσος μοριακός όγκος κατά βάρος. Στο όριο των μεγάλων q ο όρος $G(q,\xi)$ στην εξίσωση 7.1 προσεγγίζεται με [8] :

$$G(q\xi) = \frac{4\pi\alpha \sin[\mu \tan^{-1}(q\xi)]}{q\xi [1 + q^2 \xi^2]^{\mu/2}} \Gamma(\mu) \quad [7.3]$$

όπου $\mu = (1/\nu) - 1$ (ν είναι το εκθετικό *Flory*), Γ είναι η συνάρτηση γάμμα και α είναι μια συνάρτηση κανονικοποίησης, όπου σε αυτή την ανάλυση την χειριζόμαστε σαν παράμετρος προσαρμογής μαζί με τα R_g , ξ και V .

Στο σχήμα 7.3.2^b φαίνεται η καλύτερη προσαρμογή των εξισώσεων (7.1-7.3) για το LS6 αστέρι στους 20⁰C όπου τα δεδομένα στα υψηλά q επιβεβαιώνουν την εκθετική εξάρτηση της έντασης $I \sim q^{-5/3}$. Οι εξαγόμενες τιμές για το R_g , είναι για το αστέρι 128/80 περίπου 32nm στους 43⁰C και 25.6nm και 26.6nm για το αστέρι LS6 στους 20⁰C και 55⁰C αντίστοιχα. Θα πρέπει να τονισθεί ότι οι τιμές αυτές είναι υποτιμημένες [7^b] εξαιτίας της απουσίας δεδομένων στο όριο των πολύ μικρών q (δηλαδή για $qR_g < 1$). Ένας εναλλακτικός τρόπος για τον υπολογισμό των R_g είναι η εξαγωγή τους από την τροποποιημένη γραφική παράσταση του *Kratky* [7^b] ($Iq^{1.67}$ συναρτήσεϊ του q) ο οποίος μας δίνει για το 128/80 τιμή περίπου στα 36nm στους 43⁰C και 30.6nm και 32nm για το LS6 στους 20⁰C και 55⁰C αντίστοιχα. Για το κυκλοεξάνιο, που είναι καλός διαλύτης οι

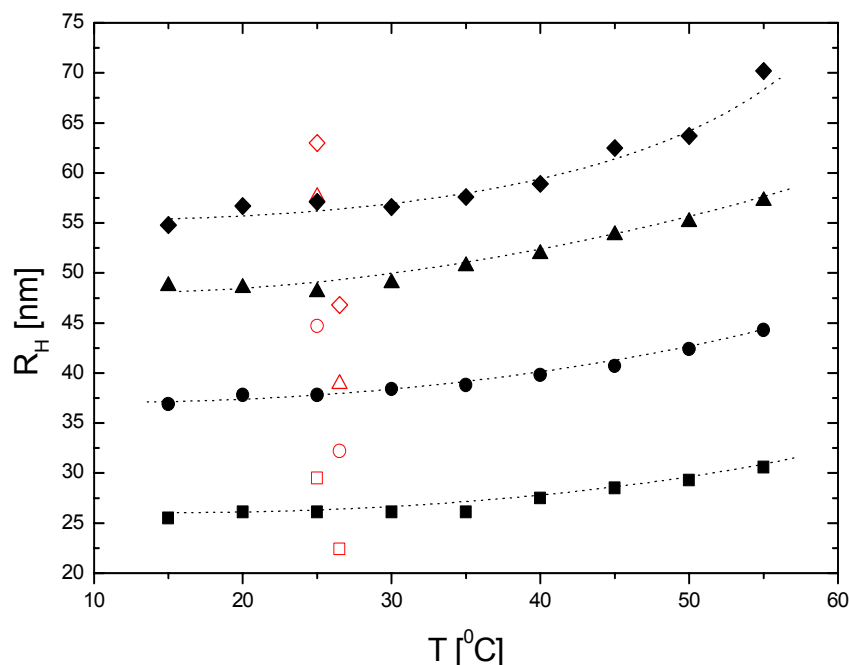
βιβλιογραφικές αναφορές για το R_g από στατικές μετρήσεις σκέδασης φωτός είναι 42.4nm για το 128/80 και 55nm για το LS6.

Στο σχήμα 7.3.2^γ παρατίθεται η σύγκριση μεταξύ του LS6 και του 128/80. Η ένταση του κανονικού αστεριού μετατοπίστηκε ώστε να γίνει υπέρθεση των σημείων στα υψηλά q , το οποίο είναι ισοδύναμο με την κανονικοποίηση με ένα παράγοντα fN_a^2 όπου N_a είναι ο βαθμός πολυμερισμού, και η οποία δείχνει την ομοιότητα των φασμάτων μας για τα δύο υπό εξέταση αστέρια. Η παραπάνω κάθετη μετατόπιση της έντασης του κανονικού αστεριού ήταν αναγκαία δεδομένου των διαφορετικών διαλυτών που βρίσκονται διασπαρμένα τα αστέρια, των συγκεντρώσεων τους καθώς και των διαφορετικών φασματομέτρων που χρησιμοποιήθηκαν στις παραπάνω μετρήσεις.

Επιπλέον η διόγκωση λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας, όπως ξεκάθαρα φαίνεται στην περιοχή των μικρών q στο σχήμα 7.3.2^α, παραμένει αρκετά μικρότερη σε σχέση με την παρατηρούμενη κοντά στην Θ θερμοκρασία για μικρότερα αστέρια [2], το οποίο μάλλον οφείλεται σε ότι στις μετρήσεις μας δεν είχαμε πρόσβαση στα αρκετά μικρά q . Από την άλλη η επίδραση της θερμοκρασίας στο μέγεθος των αστεριών δικαιολογεί τον χαρακτηρισμό του διαλύτη μας σαν ενδιάμεσης ποιότητας διαλύτη δεδομένου της διαφοράς από τα όρια για καλό και Θ διαλύτη.

Προσπάθειες προσαρμογής του παράγοντα δομής του LS6 χρησιμοποιώντας την τροποποιημένη σχέση ελλειψοειδούς του Daoud-Cotton [10], με σκοπό να λάβουμε υπόψη τυχόν ανισοτροπία, αναπαράγαμε τα ίδια ακριβώς αποτελέσματα για λόγο ασυμμετρίας 0.85. Αυτό υπονοεί ότι τα παραπάνω πειράματα δεν μπορούν να ανιχνεύσουν μικρές αποκλίσεις από την σφαιρική μορφή. Επιπλέον πειράματα δυναμικής σκέδασης φωτός στην αποπολωμένη γεωμετρία σε αραιά διαλύματα αστεριού LS6 σε δεκάνιο δεν έδειξαν κάποια σημάδια ανισοτροπίας άρα τα αστέρια LS θα θεωρηθούν ότι έχουν πραγματικό σφαιρικό σχήμα. Παρόλο αυτά η δομή των μη κανονικών αστεριών διαφέρει από αυτή των κανονικών λόγω της απουσίας σφαιρικού πυκνού δένδριτικού πυρήνα. Αυτό φαίνεται από το γεγονός ότι από μετρήσεις αραιών διαλυμάτων αστεριών LS σε καλό διαλύτη κυκλοεξάνιο [11,12] τα αστέρια αυτά επιδεικνύουν μια μικρή απόκλιση από τον εκθετικό νόμο των Daoud-Cotton [13] $R_g \sim f^{1/5} N^{3/5}$. Συγκεκριμένα ο λόγος του R_g προς $f^{1/5} N^{3/5}$ για αστέρια με μεταβλητό μήκος κλάδων είναι 0.25 για αριθμό κλάδων $f = 4-128$ και 0.29 για $f = 270$. Αυτή η διαφορά φαίνεται να αντανακλάται και στην τιμή του λόγου $s = R_H/R_g$ όπου για τον ίδιο διαλύτη (τολουόλιο) βρέθηκε να έχει τιμή ίση με 1.35 για κανονικά αστέρια και 1.15 για μη κανονικά. Θα πρέπει να τονισθεί ότι οι τιμές του s για τα μη κανονικά αστέρια είναι κάτω από το όριο των σκληρών σφαιρών (1.29) το οποίο αποδίδεται στις αποκλίσεις από την

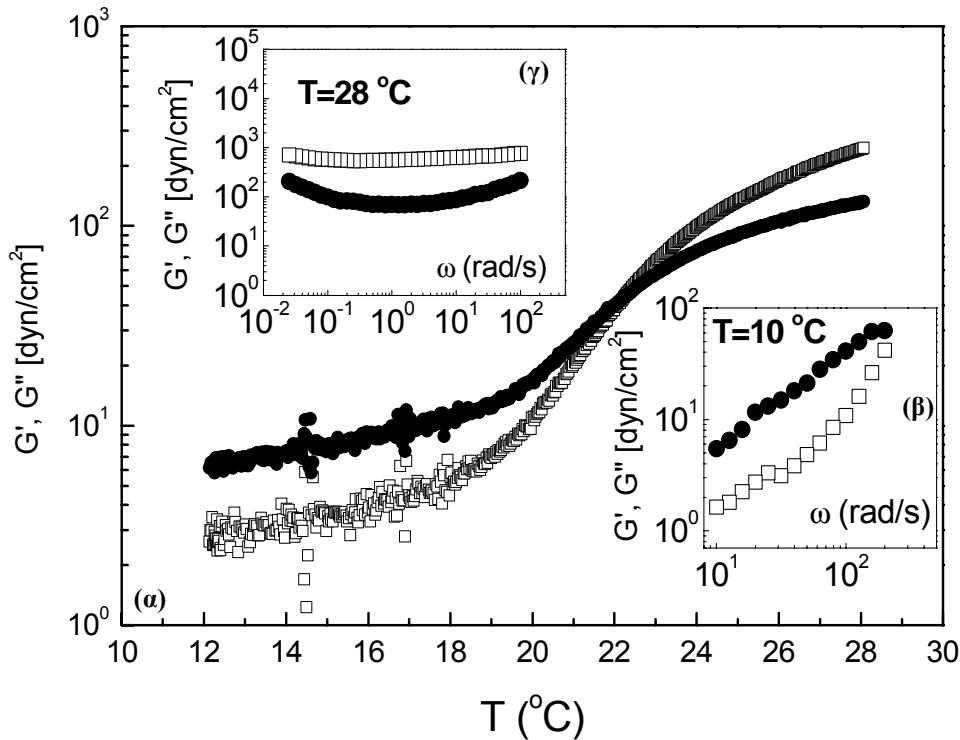
σφαιρικότητα ή στην μικρή πυκνότητα της περιοχής του πυρήνα σε σχέση με αυτή των κανονικών αστεριών [14] το οποίο φαίνεται λογικό αν θυμηθούμε το σχήμα 7.3.1. Καταλήγοντας όπως φάνηκαν από τα πειράματα σκέδασης νετρονίων το σχήμα των μακρομοριών αυτών δεν αλλάζει με την θερμοκρασία (σχήμα 7.3.2^{β,γ}).



Διάγραμμα 7.3.3 : Εξάρτηση της υδροδυναμικής ακτίνας των κανονικών αστεριών 128/80 (▲), 128/56(●), 128/28(■) και του μή κανονικού αστεριού LS6(◆) από δυναμικές μετρήσεις σκέδασης φωτός σε αραιά διαλύματα σε δεκάνιο. Οι μαύρες διεκεκομμένες γραμμές είναι οδηγός για το μάτι. Τα αντίστοιχα ανοικτά κόκκινα σύμβολα αναφέρονται στις τιμές της υδροδυναμικής ακτίνας σε καλό διαλύτη κυκλοεξάνιο στους 25°C (υψηλές τιμές) και σε Θ διαλύτη διοξάνιο στους 26.5°C (χαμηλές τιμές).

Η επίδραση τώρα της θερμοκρασίας στο μέγεθος του μή κανονικού αστεριού η οποία και δικαιολογεί τον χαρακτηρισμό του διαλύτη μας σαν ενδιάμεσης ποιότητας διαλύτη δεδομένου της διαφοράς από τα όρια για καλό και Θ διαλύτη φαίνεται χαρακτηριστικά στην εξάρτηση της υδροδυναμικής του ακτίνας από την θερμοκρασία. Έτσι όπως και στην περίπτωση των κανονικών αστεριών με πειράματα δυναμικής σκέδασης φωτός σε αραιό διάλυμα αστεριού LS6 εξάγαμε την υδροδυναμική του ακτίνα σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο σχεδιάγραμμα 7.3.3. Αυτή η σημαντική διόγκωση με την αύξηση της θερμοκρασίας (περίπου 15%) δηλώνει αυτό ακριβώς που βρήκαμε και από τις στατικές μετρήσεις σκέδασης νετρονίων στις μικρές γωνίες. Δηλαδή, το δεκάνιο δεν είναι καλός διαλύτης κοντά στην θερμοκρασία δωματίου και όπως φαίνεται από τις δυναμικές μετρήσεις πλησιάζει την συμπεριφορά του καλού διαλύτη μόνο πάνω από τους 55°C. Για σύγκριση παρατίθενται οι τιμές του R_H για τα

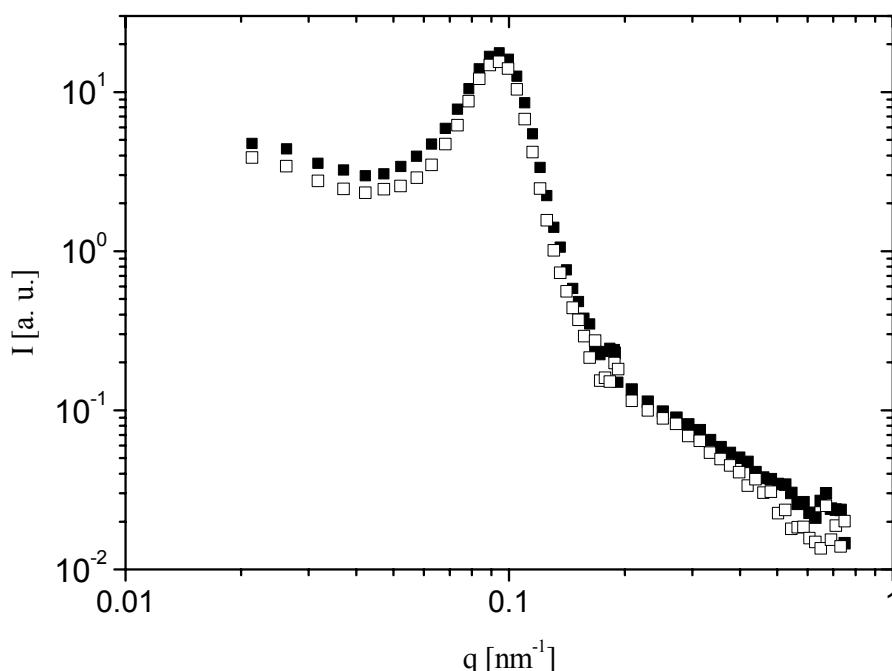
κανονικά αστέρια στο ίδιο διαλύτη. Όπως ξεκάθαρα φαίνεται οι τιμές για το LS6 είναι μεγαλύτερες από τις τιμές για τα αστέρια με αριθμό κλάδων $f=128$ όπου η θερμοκρασιακή εξάρτηση της υδροδυναμικής του ακτίνας παρουσιάζει ακριβώς τα ίδια χαρακτηριστικά.



Διάγραμμα 7.3.4 : (α) Δυναμική μέτρηση σάρρωσης θερμοκρασιών σε διάλυμα αστεριού LS6 σε δεκάνιο συγκέντρωσης 5% κ.β με συχνότητα $\omega=5\text{rad/s}$ και ρυθμό αλλαγής θερμοκρασίας $dT/dt=1^\circ\text{C}/\text{min}$ για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας μετάβασης. G' : \square , G'' : \bullet . (β),(γ) Δυναμικές μετρήσεις σάρρωσης συχνοτήτων σε διάλυμα αστεριού LS6 σε δεκάνιο συγκέντρωσης 5% κ.β σε θερμοκρασία 20°C και 28°C αντίστοιχα.

Βασιζόμενοι λοιπόν στην συμπεριφορά του αστεριού LS6 καθώς και στην σύγκριση του με τα κανονικά αστέρια, όπως παρουσιάστηκαν από μετρήσεις σκέδασης (φωτός και νετρονίων) σε αραιά διαλύματα τους, θα προχωρήσουμε στην μελέτη του φαινομένου της θερμοαντιστρεπτής μετάβασης πήκτωσης για συγκεντρώσεις $c \gg c^*$. Συγκεκριμένα στο διάγραμμα 7.3.4 παρουσιάζονται δυναμικές ρεολογικές μετρήσεις που έγιναν σε διαλύματα συγκέντρωσης 5 % κ.β. αστεριού LS6 σε δεκάνιο. Το δυναμικό πείραμα σάρρωσης θερμοκρασιών (σχήμα 7.3.4^α) με συχνότητα $\omega=5\text{rad/s}$ και ρυθμό αλλαγής θερμοκρασίας $dT/dt=1^\circ\text{C}/\text{min}$ προσδιορίζει την θερμοκρασία μετάβασης στους 21°C . Η επιβεβαίωση έρχεται από δυναμικές μετρήσεις σάρρωσης συχνοτήτων όπου στις χαμηλές θερμοκρασίες το πολυμερικό μας διάλυμα συμπεριφέρεται σαν υγρό (σχήμα 7.3.4^β) ενώ στις υψηλές θερμοκρασίες έχει συμπεριφορά στερεού (σχήμα 7.3.4^γ). Είναι ξεκάθαρο ότι αυξάνοντας την θερμοκρασία η συμπεριφορά του υλικού μας αλλάζει δραστικά από συμπεριφορά ιξώδες

ρευστού όπου $G'' > G'$ (και στην περιοχή ροής – χαμηλές συχνότητες $G'' \sim \omega$, $G' \sim \omega^2$) σε ένα ασθενές στερεό (πήκτωμα) όπου $G' > G''$ με τα μέτρα απώλειας και αποθήκευσης να είναι σχεδόν ανεξάρτητα από την συχνότητα για το πειραματικό παράθυρο συχνοτήτων που μετρήσαμε ($\omega=200-0.01\text{rad/s}$). Η αναπαραγωγιμότητα των αποτελεσμάτων σε διαφορετικές χρονικές στιγμές μετά την μείωση της θερμοκρασίας κάτω από την θερμοκρασία μετάβασης επιβεβαιώνει την αντιστρεπτότητα του φαινομένου το οποίο είναι σε συμφωνία με την οπτική παρατήρηση της μετάβασης αυτής. Ενδιαφέρον έχει να τονιστεί το αντίθετο γεγονός το οποίο παρατηρείται σε αστέρια με μικρότερο αριθμό κλάδων ($f < 32$) και γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες και τα οποία επιδεικνύουν την τυπική *Arrhenius* θερμοκρασιακή εξάρτηση (τα ιξωδοελαστικά μέτρα αποθήκευσης και απώλειας μειώνονται με την θερμοκρασία) και ουσιαστικά στις περιπτώσεις αυτές η διόγκωση (αστεριού ή του πολυμερικού σπειρώματος) δεν είναι αρκετή για να διατηρήσει το το ιξώδες σταθερό.



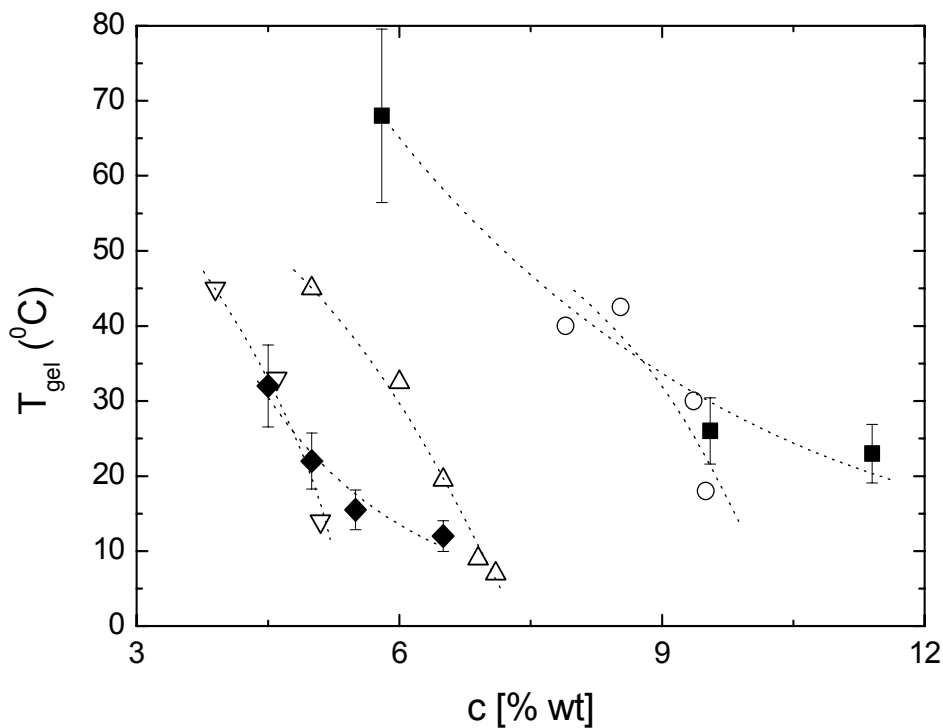
Διάγραμμα 7.3.5 : Σκεδαζόμενη ένταση I συναρτήσει του κυματοδιανύσματος σκέδασης q για διάλυμα μη κανονικού αστεριού LS6 σε δευτεριωμένο δεκάνιο συγκέντρωσης 5.4% κ.β σε θερμοκρασίες (\blacksquare : 20°C, \square : 55°C).

Όσο αφορά την αλλαγή της δομής κατά την μετάβαση από την υγρή φάση στη φάση πήκτωματος, τα πειράματα σκέδασης νετρονίων (SANS) δεν έδειξαν κάποια σημαντική αλλαγή. Συγκεκριμένα στο διάγραμμα 7.3.5 φαίνεται η γραφική παράσταση της ολικής σκεδαζόμενης έντασης $I(q)$ συναρτήσει του κυματοδιανύσματος σκέδασης q για διάλυμα αστεριού LS6 σε δευτεριωμένο δεκάνιο συγκέντρωσης 5.4% κ.β στις θερμοκρασίες 20°C και 55°C. Τα βασικά χαρακτηριστικά των φασμάτων αυτών είναι αναγνωρίσιμα βασισμένοι στην συζήτηση που παραθέσαμε στο κεφάλαιο 3 για τις στατικές ιδιότητες των συστημάτων

αυτών. Έτσι ξεκάθαρα υπάρχει το μέγιστο στην σκεδαζόμενη ένταση στις ενδιάμεσες τιμές του κυματοδιανύσματος σκέδασης q το οποίο υποδηλώνει την παρουσία μίας προτιμητέας χωρικής απόστασης μεταξύ των πυρήνων των αστεριών και ουσιαστικά είναι αυτή η χαλαρή αυτοοργάνωση που ονομάζεται χαλαρή δομή (*liquid-like ordering*). Στις μεγάλες τιμές του κυματοδιανύσματος σκέδασης q έχουμε την σκέδαση η οποία ουσιαστικά πηγάζει από την θάλασσα των εξωτερικών *blobs* των κλάδων των αστεριών.

Παρατηρώντας το σχεδιάγραμμα 7.3.5 βλέπουμε ότι η χαλαρή δομή δεν αλλάζει με την θερμοκρασία. Συγκεκριμένα η θέση q_{max} του μέγιστου της σκεδαζόμενης έντασης δεν μετατοπίζεται υπονοώντας ότι η χαρακτηριστική απόσταση $d=2\pi/q_{max}$ μεταξύ των πυρήνων των αστεριών παραμένει ανεπηρέαστη από τις αλλαγές στην θερμοκρασία. Η τιμή της χαρακτηριστικής αυτής απόστασης είναι περίπου ίση με 57nm δηλαδή ίση με το μέγεθος της υδροδυναμικής ακτίνας του αστεριού στην θερμοκρασία δωματίου. Αυτό σημαίνει ότι η απόσταση d δεν αλλάζει με την θερμοκρασία υπονοώντας ότι ο μηχανισμός που οδηγεί το σύστημα μας σε αυτήν την μακροσκοπική ακινητοποίηση έχει να κάνει με τον ανταγωνισμό μεταξύ διόγκωσης του αστεριού (αύξηση της θερμοκρασίας) και αλληλοδιείσδυσης των κλάδων των αστεριών στις μεγάλες συγκεντρώσεις. Συμπερασματικά λοιπόν τα χαρακτηριστικά και οι διάφορες τάσεις τόσο στην ρεολογική συμπεριφορά όσο και στην δομή κατά μήκος της μετάβασης σε διαλύματα μη κανονικών αστεριών φαίνεται να συμφωνεί πλήρως με αυτά που συναντήσαμε στα διαλύματα κανονικών αστεριών.

Η παρατηρούμενη θερμοαντιστρεπτή μετάβαση πήκτωσης μας οδήγησε στον σχηματισμό ανάλογων κινητικών διαγραμμάτων φάσεων με αυτά που είδαμε στο κεφάλαιο 6 για τα κανονικά αστέρια. Συγκεκριμένα στο διάγραμμα 7.3.6 φαίνονται οι θερμοκρασίες μετάβασης T_{gel} από υγρό σε πήκτωμα συναρτήσει της συγκέντρωσης για δύο μη κανονικά αστέρια με τον ίδιο αριθμό κλάδων $f=270$ αλλά με διαφορετικό μοριακό βάρος. Για σύγκριση παρατίθενται τα αποτελέσματα για τα τρία κανονικά αστέρια με τον αριθμό κλάδων $f=128$. Ξεκάθαρα η θερμοκρασία μετάβασης σε όλα τα αστέρια (κανονικά και μη κανονικά) είναι φθίνουσα συνάρτηση της συγκέντρωσης ενώ το όριο που χωρίζει την στερεή (πήκτωμα) από την υγρή φάση μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις κρατώντας τον αριθμό των κλάδων των αστεριών σταθερό και μικραίνοντας το μήκος τους.



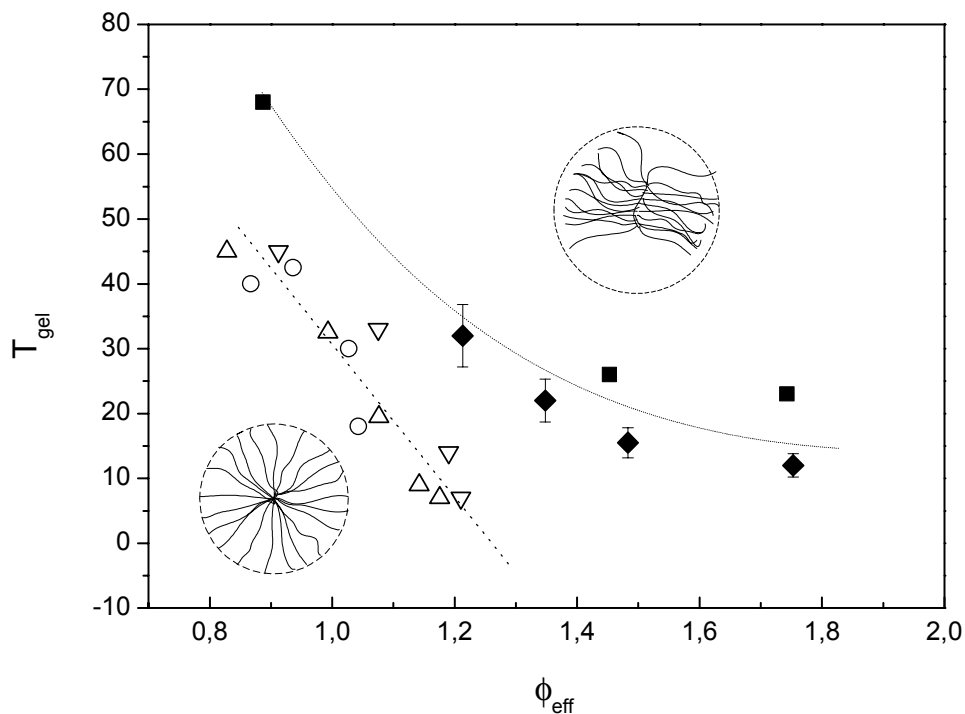
Διάγραμμα 7.3.6 : Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας μετάβασης T_{gel} από υγρό σε πήκτωμα με αύξηση της θερμοκρασίας συναρτήσει της κατά βάρος συγκέντρωσης κανονικών και μη κανονικών αστεριών με αριθμό κλάδων $f = 128, 270$ αντίστοιχα αλλά διαφορετικό μήκος κλάδων σε δεκάτιο (128/28: O, 128/56: Δ, 128/80: ∇, LS6: ◆, LS4: ■).

Ένας εναλλακτικός τρόπος παρουσίασης των παραπάνω αποτελεσμάτων τον οποίο ήδη επιχειρήσαμε για την περίπτωση των κανονικών αστεριών (παράγραφος 6.3) και δηλώνει τη γενική συμπεριφορά αυτής της κατηγορίας των χαλαρών συστημάτων, και τα οποία χαρακτηρίζονται από σημαντική χαλαρότητα (softness) φαίνεται στο σχεδιάγραμμα 7.3.7 όπου θερμοκρασίες μετάβασης T_{gel} αναπαρίστανται γραφικά συναρτήσει του οφέλιμου κλάσματος όγκου ϕ_{eff} αυτών των σφαιρικών αστεριών λαμβάνοντας υπόψη τις διαστάσεις σαν να ήταν σκληρές σφαίρες.

Όπως φαίνεται οι θερμοκρασίες μετάβασης και στην περίπτωση των μη κανονικών αστεριών πέφτουν σε μια γενική καμπύλη η οποία όμως διαφοροποιείται τόσο ως προς την θέση της στο παρακάτω γενικό διάγραμμα φάσης όσο και ως προς την μορφή της σε σχέση με αυτής των κανονικών αστεριών. Δεδομένου λοιπόν του ολικού σφαιρικού σχήματος αυτών των δύο ειδών αστεριών (όπως προέκυψε από τις διαθέσιμες πειραματικές τεχνικές) η μόνη διαφορά τους που συνδέεται με την παραπάνω απόκλιση των καμπύλων είναι η διαφορά στην εσωτερική τους δομή και συγκεκριμένα στην μορφή του δενδριτικού πυρήνα τους. Η διαφορά στον αριθμό των κλάδων περιέχεται ήδη μέσα

στη δραστηκή κατά όγκο συγκέντρωσης ϕ_{eff} αυτών των σφαιρικών αστεριών μέσω της υδροσυναμικής τους ακτίνας.

Έτσι λοιπόν μια μικρή αλλαγή στην εσωτερική δομή μεταξύ των κανονικών ($f=128$) και μη κανονικών αστεριών ($f=270$), η οποία όμως δεν επηρεάζει το ολικό τους σφαιρικό σχήμα, έδειξε την μεγάλη ευαισθησία του φαινομένου της θερμοαντιστρεπτής μετάβασης πήκτωσης στα μοριακά χαρακτηριστικά οδηγώντας σε διαφορετικά όρια μετάβασης.



Διάγραμμα 7.3.7 : Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας μετάβασης T_{gel} από υγρό σε πήκτωμα με αύξηση της θερμοκρασίας συναρτήσει του οφέλιμου κλάσματος όγκου των κανονικών και μή κανονικών αστεριών με αριθμό κλάδων $f=128, 270$ αντίστοιχα αλλά διαφορετικό μήκος κλάδων σε δεκάτιο (128/28: \circ , 128/56: \triangle , 128/80: ∇ , LS6: \blacklozenge , LS4: \blacksquare).

Βιβλιογραφία

- [1] M.Kapnistos, D.Vlassopoulos, G.Fytas, K.Mortensen, G.Fleischer, J.Roovers, *Phys.Rev.Lett* 85 (2000) 4072.
- [2] C.N.Likos, H.Lowen, A.Poppe, L.Willner, J.Roovers, B.Cubitt, D.Richter, *Phys.Rev.E* 58 (1998) 6299.
- [3] L.Leibler, P.A.Pincus, *Macromolecules* 17 (1984) 2922.

- [4]H.Watanabe, *Acta Polym.*48 (1997) 215
- [5]S.Asakura, F.Oosawa, *J.Chem.Phys.*22 (1954) 1255 ; W.C.K.Poon, P.N.Pusey, et.al, Eds. *Observation, Prediction and Simulation of Phase Transitions in Complex Fluids*,Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1995, pp:3-51.
- [6]J.Roovers et.al, *Macromolecules* 22 (1989) 1897.
- [7]D.Richter et. al, *J. Phys. IV C8* (1993) 3.; L.Willner, et al., *Macromolecules* 27 (1994) 3821.; J.Roovers, P.M.Toporowski, J.Douglas, *Macromolecules* 28 (1995) 7064.
- [8]W.D.Dozier, et.al *Macromolecules* 24 (1991) 2810.
- [9]C.M. Marques, et. al., *Eur. Phys. J. B* 3 (1998) 353.
- [10]B.Loppinet, R.Sigel, A.Larsen, G.Fytas, D.Vlassopoulos, G.Liu, *Langmuir* 16 (2000) 6480.
- [11]J.Roovers, et. al, *Macromolecules* 26 (1993) 4324; G.S.Grest, et al, *Adv. Chem. Phys.* XCIV (1996) 67.
- [12]J.F.Douglas, J.Roovers K.F.Freed, *Macromolecules* 23 (1990) 4168.
- [13]M.Daoud, J.P.Cotton, *J. Phys. (Paris)* 43 (1982) 531.
- [14]S.Foerster, M.Zisenis, E.Wenz, M.Antonietti, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 9956.

Κεφάλαιο 8

Συμπεράσματα – Μελλοντικές κατευθύνσεις

Στο κεφάλαιο αυτό θα επιχειρηθεί μια ανακεφαλαίωση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την μελέτη του φαινομένου της θερμοαντιστρεπτής μετάβασης πήκτωσης σε πυκνά διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών. Θα τελειώσουμε με την παρουσίαση μελλοντικών κατευθύνσεων της μελέτης που παρουσιάστηκε στην παρούσα εργασία.

8.1 Αποτίμηση αποτελεσμάτων

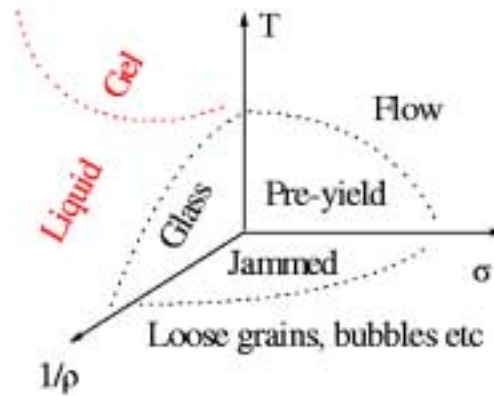
Στην παρούσα εργασία ερευνήσαμε την επίδραση της θερμοκρασίας σε πυκνά διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών σε ενδιάμεσης ποιότητας διαλύτη (μεταξύ Θ σε καλού). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα διαλύματα αυτά υπόκεινται σε μια αντιστρεπτή μετάβαση πήκτωσης (*gelation*) με την αύξηση της θερμοκρασίας, σε αντίθεση με τα συνήθη συστήματα θερμο-αντιστρεπτής πήκτωσης όπου αυτό συμβαίνει με μείωση της θερμοκρασίας [1]. Το φαινόμενο αυτό, το οποίο βρέθηκε να χαρακτηρίζεται από αργή κινητική, αποδόθηκε στο σχηματισμό συσσωματωμάτων (*clusters*) τα οποία δημιουργούνται από τον μερική παγίδευση των διογκωμένων αλληλοδιδεισδύμενων πολυμερικών αλυσίδων σε υψηλές θερμοκρασίες. Στο συμπέρασμα αυτό συνηγορούν τα παρακάτω αποτελέσματα : (α) η χαλαρή αυτοοργάνωση (*liquid-like ordering*) των αστεριών παραμένει ανεπηρέαστη από την αύξηση της θερμοκρασίας (όσον αφορά την απόσταση μεταξύ των αστεριών) όπως

χαρακτηριστικά έδειξαν οι μετρήσεις σκέδασης νετρονίων σε μικρές γωνίες (β) η αύξηση της θερμοκρασίας έχει σαν αποτέλεσμα την διόγκωση του αστεριού όπως χαρακτηριστικά φάνηκε από τις μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός σε αραιά διαλύματα των υπό εξέταση αστεριών και (γ) η ύπαρξη συσσωματωμάτων πάνω από τη ρεολογικά εκτιμώμενη θερμοκρασία μετάβασης καθώς και αυξημένη αλληλοδιείσδυση των κλάδων διαφορετικών αστεριών με την αύξηση της θερμοκρασίας (όπως έδειξαν τα δυναμικά πειράματα σκέδασης φωτός).

Όπως ήταν αναμενόμενο η παρατηρούμενη θερμοαντιστρεπτή μετάβαση πήκτωσης μας οδήγησε στον σχηματισμό κινητικών διαγραμμάτων φάσεων για τα υπό εξέταση αστερία. Έτσι η θερμοκρασία μετάβασης βρέθηκε να είναι φθίνουσα συνάρτηση της συγκέντρωσης ενώ το όριο που χωρίζει την στερεή (πήκτωμα) από την υγρή φάση βρέθηκε να μετατοπίζεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις κρατώντας τον αριθμό των κλάδων των αστεριών σταθερό και μικραίνοντας το μήκος τους. Επίσης η μελέτη έδειξε ότι για την εμφάνιση του φαινομένου αυτού αναγκαίες συνθήκες είναι (α) να βρισκόμαστε σε μεγάλες συγκεντρώσεις ($c \gg c^*$), (β) τα αστερία να έχουν μεγάλο αριθμό κλάδων ($f > 64$) και (γ) ο διαλύτης μας να είναι ενδιάμεσης ποιότητας.

Στην συνέχεια με σκοπό να κατανοήσουμε το φαινόμενο αυτό προσπαθήσαμε να βρούμε τρόπους να το ελέγξουμε. Τα πειραματικά μας αποτελέσματα έδειξαν ότι τα παραπάνω κινητικά διαγράμματα φάσης είναι ευαίσθητα (α) στην ποιότητα του διαλύτη, (β) στην παρουσία επιρόσθετων γραμμικών αλυσίδων στα πυκνά αυτά διαλύματα και (γ) σε μικρές διαφορές στην εσωτερική δομή των αστεριών αυτών.

Εν κατακλείδι, η εργασία αυτή έδειξε το πως το οφέλιμο κλάσμα όγκου αυτών των πυκνά διατεταγμένων χαλαρών σφαιρών, που αλληλεπιδρούν πρωταρχικά με απωστικές δυνάμεις [2], μπορεί να αυξηθεί και με την θερμοκρασία εκτός από την συγκέντρωση προσφέροντας έτσι ένα εναλλακτικό δρόμο για την αντιστρεπτή μετάβαση πήκτωσης. Αυτό φαίνεται στο σχεδιάγραμμα 8.1.1 όπου παρουσιάζεται ένα γενικευμένο κινητικό διάγραμμα φάσης το οποίο προτάθηκε από τους Liu και Nagel [3,4]. Το διάγραμμα αυτό προσπαθεί να εννοποιήσει τους διαφορετικούς τρόπους με τους οποίους η ικανότητα ροής ενός χαλαρού συστήματος μπορεί να χαθεί. Έτσι στο επίπεδο που σχηματίζεται από την θερμοκρασία και την αντίστροφη πυκνότητα, προσθέσαμε τις εναλλακτικές πιθανότητες κινητικών επιβραδύνσεων που πηγάζουν τη μελέτη της θερμοαντιστρεπτής μετάβασης πήκτωσης που παρουσιάστηκε στη εργασία αυτή.



Σχεδιάγραμμα 8.1.1 : Σχηματικό διάγραμμα που προσπαθεί να εννοποιήσει τους διαφορετικούς τρόπους με τους οποίους η ικανότητα στην ροή ενός χαλαρού συστήματος (*soft matter*) μπορεί να χαθεί [3].

8.2 Μελλοντικές κατευθύνσεις

Όπως φάνηκε στο κεφάλαιο 7 τα κινητικά διαγράμματα φάσης πυκνών διαλυμάτων αστεριών φαίνονται να επηρεάζονται σημαντικά από την παρουσία γραμμικών αλυσίδων, με το μοριακό τους βάρος να λειτουργεί σαν μια εναλλακτική παράμετρος ελέγχου του φαινομένου της μετάβασης πήκτωσης μαζί με την συγκέντρωση και την θερμοκρασία. Παρόλα αυτά για την κατανόηση της παραμέτρου αυτής χρειάζεται περισσότερο εκτεταμένη μελέτη.

Συγκεκριμένα μπορούμε να απομονώσουμε την επίδραση της θερμοκρασίας χρησιμοποιώντας διαλύματα αστεριών σε καλό (αθερμικό) διαλύτη. Έτσι πηγαίνοντας σε συγκεντρώσεις όπου έχουμε σχηματισμό πηκτώματος μπορούμε να μελετήσουμε την επίδραση του μοριακού βάρους των επιπρόσθετων γραμμικών αλυσίδων στο φαινόμενο της μετάβασης πήκτωσης (αφού τα πειραματικά μας αποτελέσματα έδειξαν ρευστοποίηση του πηκτώματος με την αύξηση του μοριακού βάρους των γραμμικών αλυσίδων διατηρώντας σταθερές τις άλλες δύο παραμέτρους δηλαδή την συγκέντρωση και την θερμοκρασία).

Επίσης αρκετό ενδιαφέρον φαίνεται να υπάρχει και στην επίδραση της ελεγχόμενης πολυδιασποράς στο φαινόμενο της πήκτωσης φέρνοντας στο νου ανάλογες περιπτώσεις με το φαινόμενο της πολυδιασποράς στα κolloειδή.

Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με τη μελέτη διαλυμάτων μίγματος αστεριών με το ίδιο αριθμό αλλά διαφορετικό μήκος κλάδων.

Άρα λοιπόν το γενικό ερώτημα που γεννιέται και το οποίο φάνηκε στην εργασία αυτή είναι ότι δεδομένου κάποιας μακροσκοπικής συμπεριφοράς που είτε παρατηρείται είτε θέλουμε να έχουμε (π.χ πήκτωμα) σε ένα σύστημα (π.χ διαλύματα αστεροειδών πολυμερών), τι είδους μικροσκοπική αλληλεπίδραση πρέπει να είναι παρόν στο σύστημα αυτό με σκοπό να την επιτύχουμε. Επομένως αφού αυτή η αλληλεπίδραση μπορεί να ελεγχθεί εξωτερικά (π.χ αλλαγή ποιότητας διαλύτη, παρουσία γραμμικών αλυσίδων, ελεγχόμενη πολυδιασπορά) μας δίνετε η δυνατότητα να τη μεταβάλλουμε κατά βούληση οδηγώντας μας πιθανόν στο μοριακό σχεδιασμό μεσοσκοπικών υλικών (χαλαρή ύλη).

Βιβλιογραφία

[1]M.Kapnistos, D.Vlassopoulos, G.Fytas, K.Mortensen, G.Fleischer, J.Roovers, *Phys.Rev.Lett* 85 (2000) 4072.

[2]C.N.Likos et.al., *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 4450.

[3]A.J.Liu and S.R.Nagel, *Nature*, 21 (1998) 396.

[4]M.E.Cates, M.R.Evans (Eds.) *Soft and Fragile Matter: Nonequilibrium Dynamics, Metstability and Flow*, Bristol, 2000.