Ε. Στειακακής

Αλληλεπιδράσεις, Δομή και Ρεολογιά Πολυμερικών Κολλοείδων και

Μειγματών

2006



Αλληλεπιδράσεις, Δομή και Ρεολογιά Πολυμερικών Κολλοείδων και Μειγμάτων

Εμμανογής Στειακακής

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΜΑΪΟΣ 2006

Η ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΧΡΗΜΑΤΟΔΟΤΗΘΗΚΕ ΑΠΟ ΤΗΝ ΓΓΕΤ ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΕΝΩΣΗ ΜΕΣΩ ΤΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ «ΠΕΝΕΔ-2001»

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χρήση καλά χαρακτηρισμένων (από πλευράς χημείας) σύνθετων μακρομορίων με μεταβλητό δυναμικό αλληλεπίδρασης αποτελεί το κλειδί για την διερεύνηση της περιοχής χαλαρών υλικών με συμπεριφορά ανάμεσα σε σκληρές σφαίρες και πολυμερικά κουβάρια. Πολύκλωνα αστεροειδή πολυμερή αποτελούν ιδανική επιλογή συστημάτων για το σκοπό αυτό και ειδικά για την μελέτη σχηματισμού και ιδιοτήτων κινητικά παγιδευμένων καταστάσεων. Στην παρούσα εργασία παρουσιάσαμε ένα μεγάλο εύρος από φαινόμενα κινητικής παγίδευσης σε πυχνά διαλύματα των παραπάνω συστημάτων μέσω μεταβολής του χαλαρού απωστιχού δυναμικού αλληλεπίδρασης τους. Συγκεκριμένα μελετήσαμε την ρευστοποίηση υάλου πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών με την προσθήκη γραμμικών αλυσίδων και την αντιστρεπτή μετάβαση στερεοποίησης πυκνών διαλυμάτων τους με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στην πρώτη περίπτωση ο μηχανισμός αποκλεισμού φάνηκε να είναι το κλειδί για την κατανόηση του φαινομένου αυτού ο οποίος σχετίζεται με τον λόγο μεγέθους αστεριούγραμμικής αλυσίδας. Λεπτομερή μελέτη έδειξε ότι η αύξηση των οσμωτικών δυνάμεων (μέσω της προσθήκης γραμμικών αλυσίδων) έχει σαν αποτέλεσμα την συρρίκνωση των αστεριών οδηγόντας τελικά σε μεγάλες συγκεντρώσεις γραμμικών αλυσίδων στον σχηματισμό συσσωματωμάτων αστεριών. Στην δεύτερη περίπτωση σε πυκνά διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών διεσπαρμένα σε διαλύτη ενδιάμεσης ποιότητας (όπου τα αστέρια μπορούν να διογκωθούν με την αύξηση της θερμοκρασίας) υπόκεινται σε μια αντιστρεπτή μετάβαση στερεοποίησης με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό το ενδιαφέρον φαινόμενο αποδώθηκε στο σχηματισμό συσσωματωμάτων λόγω αλληλοδιείσδυσης των διογκωμένων αστεριών με αποτέλεσμα την δυναμική παγίδευση τους. Λόγω της παρουσίας αργών δυναμικών διαδικασιών, στα φαινόμενα που μελετήσαμε, οδηγηθήκαμε στην τροποποίηση μιας από τις πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήσαμε. Αυτή ήταν μια τροποποίηση της συμβατικής φασματοσκοπίας συσχέτισης φωτονίων (Δυναμική Σκέδαση Φωτός) χρησιμοποιώντας μια ψηφιακή CCD κάμερα σαν ανιχνευτή (Multispeckle Autocorrelation Spectroscopy). Δείξαμε ότι μέθοδος αυτή μας δίνει την δυνατότητα να μετρηθούν σωστά άκρως αργές διαδικασίες χαλάρωσης σε μή-εργοδικά ή εργοδικά συστήματα με αργές δυναμικές λόγω της στατιστικής υπεροχής της στους αργούς χρόνους (1-10⁴sec) σε σχέση με τον συμβατικό τρόπο. Η εφαρμογή της για τη μελέτη του φαινόμενου της θερμοαντιστερπτής μετάβασης πήκτωσης (ή

υάλου) αποκάλυψε την εμφάνιση μια αργής διαδικασίας χαλάρωσης, η οποία φθίνει λογαριθμικά και φαίνεται να ευθύνεται για την μακροσκοπική ακινητοποίηση του συστήματος.

ABSTRACT

The use of well defined macromolecular assemblies with tunable interactions represents the key for exploring the regime of soft-material behavior between hard spheres and polymer coils. Colloidal stars are ideal choices for such a formidable task and especially for shedding light on the formation and properties of dynamically arrested states. In this thesis, we demonstrate the rich variety of kinetic frustration phenomena that can be encountered with such ultrasoft particles. We address two specific examples in particular: the melting of star glass upon the addition of linear polymers and the reversible vitrification upon heating. In the first, star depletion appears to be the key to this effect and is related to the star-linear polymer size ratio. A detailed investigation indicates that with increasing the osmotic forces (due to the added polymer) these soft colloids first shrink and then form stable clusters. In the second, upon heating, concentrated solutions of colloidal stars in a solvent of intermediate quality (between θ and athermal) undergo a reversible glass like kinetic transition. This phenomenon can be attributed to the increase in the effective volume fraction of the stars with the temperature, which leads to the formation of clusters and causes the dynamic arrest of the solution. Due to the slow dynamics, unsteady and nonergodic behavior are typically present in this kind of transitions. To resolve these problems and obtain reliable information, we modified the classical Dynamic Light Scattering technique and developed a version of Multispeckle Autocorrelation Spectroscopy instrumentation. The application of this technique in the reversible vitrification phenomenon upon heating reveal that a logarithmic decay govern this glass-like transition.

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή	1
	1.1	Κίνητρο1
	1.2	Αντικείμενο μελέτης2
2	Πολύκλω Δομή και	να αστεροειδή πολυμερή : ιδιότητες 6
	2.1	Εισαγωγή6
	2.2	Δομή μιας απομονωμένης πολύκλωνης αστεροειδούς πολυμερικής αλυσίδας8
	2.3	Προσέγγιση χαλαρών σφαιρών10
	2.4	Επίδραση της συγκέντρωσης σε διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερικών αλυσίδων12
	2.5	Τεχνικές σκέδασης - Επιβεβαίωση θεωρητικών προβλέψεων15
3	Πειوαμα	αικές Τεχνικές 21
	3.1	Ρεολογία – Μηχανική Δυναμική Φασματοσκοπία21
		3.1.1 Γιατί η φεολογία είναι χφήσιμη στον τομέα της χαλαφής ύλης ;21
		 3.1.2 Πείραμα μικρής ημιτονοειδούς διατμητικής παραμόρφωσης Δυναμικό πείραμα σάρρωσης συχνοτήτων
	3.2	Τεχνικές Σκέδασης26
		3.2.1 Στατική Σκέδαση26
		3.2.2 Δυναμική Σκέδαση Φωτός Φασματοσκοπία Συσχέτισης Φωτονίων28

	 4.1 Εισαγωγή 4.2 Συστήματα 4.3 Πειραματικό Μέρος 4.4 Εξήγηση - Μηχανισμός 4.5 Σύνοψη 	33 31 31
	 4.2 Συστήματα 4.3 Πειραματικό Μέρος 4.4 Εξήγηση - Μηχανισμός 4.5 Σύνοψη 	3: 37 42
	 4.3 Πειραματικό Μέρος 4.4 Εξήγηση - Μηχανισμός 4.5 Σύνοψη 	37 42
	4.4 Εξήγηση - Μηχανισμός4.5 Σύνοψη	42
	4.5 Σύνοψη	
		49
Φαινό Σχημα Μείγμ Σφαιο	μενα Αποκλεισμού και ιτισμός Συσσωματωμάτων σε ατα Ύπεο-Χαλαοών Κολλοειδών ών με Πολυμεοικές υκές Αλυσίδες	5-
I Gaph		J_
	5.1 Εισαγωγη	
	5.2 Συστηματα	
	5.5 Helpahatiko Megoz	
	5.4 Δραστικές Μέσες Αλληλεπιδράσεις	06
Τοοπο για τη Χαλάο	οποίηση Φασματοσκοπίας Συσχέτισης Φωτονίων / Μέτρηση Άκρως Αργών Διαδικασιών ωωσης σε Εργοδικά και μή Συστήματα	6
	6.1 Εισαγωγή	
	6.2 Φασματοσκοπία Συσχέτισης Φωτονίων Πολλαπλών περιοχών συμφωνίας (MSCS)	70
	6.2.1 Πειραματική Διάταξη	75
	6.2.2 Λογισμικό συσχέτισης (Software Correlator) Υπολογισμός συνάρτησης αυτοσυσχέτισης	7
	 6.2.2 Λογισμικό συσχέτισης (Software Correlator) Υπολογισμός συνάρτησης αυτοσυσχέτισης 6.2.3 Έλεγχος της Πειραματικής Διάταξης 	7

Επίλογος

97

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Η χρήση καλά χαρακτηρισμένων (από πλευράς χημείας) σύνθετων μακρομορίων με μεταβλητό δυναμικό αλληλεπίδρασης αποτελεί το κλειδί για την διερεύνηση της περιοχής χαλαρών υλικών με συμπεριφορά ανάμεσα σε σκληρές σφαίρες και πολυμερικά κουβάρια. Πολύκλωνα αστεροειδή πολυμερή αποτελούν ιδανική επιλογή συστημάτων για το σκοπό αυτό και ειδικά για την μελέτη σχηματισμού και ιδιοτήτων κινητικά παγιδευμένων καταστάσεων.

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 (soft condensed matter) [1-3]. Ο όρος χαλαρή συμπυκνωμένη ύλη περιγράφει μια πολύ μεγάλη κατηγορία υλικών, όπου κοινό τους χαρακτηριστικό είναι ότι αποτελούνται από μεσοσκοπικών διαστάσεων σωματίδια, με χαρακτηριστικό μέγεθος 1nm-1μm, διεσπαρμένα σε διαλύτη του οποίου τα μόρια είναι πολύ μικρότερα σε μέγεθος (ατομικές διαστάσεις). Παραδείγματα συστημάτων που ανήκουν στην κατηγορία αυτή είναι πολυμερή, κολλοειδή, υγροί κρύσταλλοι, γαλακτώματα, βιολογικά μακρομόρια κ.τ.λ.

Θεωρητικές και πειραματικές εργασίες στα συστήματα αυτά κάτω από συνθήκες υψηλών συγκεντρώσεων κατ' όγκο, έδειξαν ότι μπορεί να υπάρξει ένα κοινό φαινομενολογικό πλαίσιο με το οποίο μπορεί να περιγράψει κανείς τους διαφορετικούς τρόπους με τους οποίους χάνεται η ικανότητα ενός συστήματος να ρέει [4-6]. Αυτό συναντάται στη βιβλιογραφία με τον όρο συμφόρηση (jamming) αλλά ουσιαστικά είναι συνώνυμο με την μετάβαση υάλου, πήκτωση, κινητική ή δομική παγίδευση [7-8]. Είναι ενδιαφέρον ότι τα κολλοειδή και τα πολυμερή, οι δύο κύριοι εκπρόσωποι της χαλαρής ύλης, εμφανίζουν αρκετές ομοιότητες στην δυναμική τους συμπεριφορά γύρω από την μετάβαση υάλου, η οποία μπορεί να περιγραφεί σε μια πρώτη προσέγγιση στο ίδιο θεωρητικό πλαίσιο (mode coupling theory) [9]. Αυτό, σε συνδυασμό με τις διαφορές τους (μέγεθος, τύπος και εύρος αυτοοργανώσεων κ.τ.λ) δημιουργεί το κίνητρο για την μελέτη της ενδιάμεσης περιοχής μεταξύ κολλοειδών και πολυμερών. Κολλοειδείς σφαίρες με εμβολιασμένες σε αυτές πολυμερικές αλυσίδες μπορούν να αποτελέσουν ένα αντιπροσωπευτικό σύστημα για την μελέτη της περιοχής αυτής [10-12], όπου στο όριο των πολλών και μικρών αλυσίδων επικρατεί η κολλοειδής συμπεριφορά ενώ στο όριο των λίγων και μεγάλων αλυσίδων επικρατεί η πολυμερική συμπεριφορά. Επιπλέον τα συστήματα αυτά είναι καθαρά με την έννοια ότι υπάρχουν μόνο εντροπικές αλληλεπιδράσεις (εξαιρετέου όγκου σε μακρομοριακή κλίμακα).

1.2 Αντικείμενο μελέτης

Κατάλληλα πρότυπα συστήματα για τον σκοπό που περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο είναι τα πολύκλωνα αστεροειδή πολυμερή [13,14]. Αυτά συνθέτονται από ένα μεγάλο αριθμό γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων χημικά ενωμένων σε ένα κοινό κέντρο. Εξαιτίας της ανομοιογενούς βαθμίδας της κατανομής της πυκνότητας των μονομερών τους [15], που προέρχεται από τον τρόπο σύνθεσης τους, τα συστήματα αυτά αναπαριστούν χαλαρές σφαίρες με 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 μεταβάλλουμε ελεγχόμενα το απωστικό δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστημάτων αυτών μεταξύ του ορίου των σκληρών τα σωματίδια αυτά έχουν εδραιωθεί σαν μια κλασσική κατηγορία ύπερ-χαλαρών κολλοειδών σφαιρών (ultrasoft colloidal spheres).

- 3 -

Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία θα παρουσιάσουμε ένα μεγάλο εύρος από φαινόμενα κινητικής παγίδευσης σε πυκνά διαλύματα των παραπάνω συστημάτων μέσω μεταβολής του χαλαρού απωστικού δυναμικού αλληλεπίδρασης τους. Συγκεκριμένα, ερευνήσαμε την επίδραση ασθενών εξωτερικών πεδίων, όπως είναι οι οσμωτικές δυνάμεις και η θερμοκρασία, στην δυναμική των παραπάνω συστημάτων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι μπορούν να προκαλέσουν μεγάλες αλλαγές στην μακροσκοπική τους συμπεριφορά [17-21].

Έτσι αρχικά η προσθήκη γραμμικών αλυσίδων (οσμωτικές δυνάμεις) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και μοριακά βάρη σε διάλυμα ύπερ-χαλαρών κολλοειδών σφαιρών το οποίο παρουσιάζει συμπεριφορά υάλου είχε σαν αποτέλεσμα την ρευστοποίηση του. Προσπαθήσαμε να εξηγήσουμε την μετάβαση αυτή από στερεό σε υγρό μέσω των δραστικών μέσων αλληλεπιδράσεων (effective interactions) μεταξύ των συστατικών των μειγμάτων (αστέρια-γραμμικές αλυσίδες). Ο μηχανισμός αποκλεισμού φάνηκε να είναι το κλειδί για την κατανόηση αυτών των φαινομένων. Τόσο η αύξηση της συγκέντρωσης των γραμμικών αλυσίδων όσο και η αύξηση του λόγου ασυμμετρίας δ (λόγος μεγέθους μεταξύ δύο αστεριών, το οποίο βρέθηκε αν είναι σε πλήρη συμφωνία με τα πειραματικά μας αποτελέσματα. Επιπλέον, στο όριο των μεγάλων μοριακών βαρών προστιθέμενων γραμμικών αλυσίδων (στο όριο εμπλοκών) παρατηρήθηκε μετάβαση από υγρό σε στερεό το οποίο αποδόθηκε στην ύπαρξη συσσωματωμάτων των αστεριών μέσω του μηχανισμού γεφύρωσης (bridging flocculation) από τις προστιθέμενες μεγάλες γραμμικές αλυσίδες.

Αφού ο μηχανισμός αποκλεισμού φάνηκε να ευθύνεται για τις παφαπάνω μεταβάσεις προχωφήσαμε στην λεπτομέφη μελέτη του μέσω δυναμικών μετφήσεων σκέδασης φωτός σε αφαιά διαλύματα αστεφιών πφος επιβεβαίωση του. Τα πειφάματα αυτά έδειξαν ότι η επαγόμενη από την πφοσθήκη γφαμμικών αλυσίδων οσμωτική πίεση έχει αφχικά σαν αποτέλεσμα την συφφίκνωση των αστεφιών οδηγόντας τελικά σε μεγάλες συγκεντφώσεις γφαμμικών αλυσίδων στον σχηματισμό συσσωματωμάτων αστεφιών. Επιπλέον σε πυκνά διαλύματα αστεφιών όπου έχουμε τον σχηματισμό υάλου η πφοσθήκη μικφών ποσοτήτων γφαμμικών αλυσίδων οδηγεί στην φευστοποίηση του όπως αυτή υποδηλώνεται από την εντυπωσιακή επιτάχυνση του μετφούμενου συντελεστή αυτοδιάχυσης του αστεφιού. Ποσοτική πεφιγφαφή των πειφαματικών ευφημάτων δόθηκε μέσω των υπολογισμών του δραστικού δυναμικού μεταξύ δύο αστεφιών. Τέλος δείξαμε ότι εναλλακτικός τρόπος κινητικής παγίδευσης των συστημάτων αυτών είναι η θερμοκρασία. Συγκεκριμένα είδαμε ότι σε πυκνά διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών διεσπαρμένα σε διαλύτη ενδιάμεσης ποιότητας (όπου τα αστέρια μπορούν να διογκωθούν με την αύξηση της θερμοκρασίας) υπόκεινται σε μια αντιστρεπτή μετάβαση στερεοποίησης με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό το ενδιαφέρον φαινόμενο αποδώθηκε στο σχηματισμό συσσωματωμάτων λόγω αλληλοδιείσδυσης των διογκωμένων αστεριών με αποτέλεσμα την δυναμική παγίδευση τους.

Λόγω της παρουσίας αργών δυναμικών διαδικασιών στα φαινόμενα που μελετήσαμε, οδηγηθήκαμε στην τροποποίηση μιας από τις πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήσαμε. Αυτή ήταν μια τροποποίηση της συμβατικής φασματοσκοπίας συσχέτισης φωτονίων (Δυναμική Σκέδαση Φωτός) χρησιμοποιώντας μια ψηφιακή CCD κάμερα σαν ανιχνευτή [22]. Δείξαμε ότι μέθοδος αυτή μας δίνει την δυνατότητα να μετρηθούν σωστά άκρως αργές διαδικασίες χαλάρωσης σε μή-εργοδικά ή εργοδικά συστήματα με αργές δυναμικές λόγω της στατιστικής υπεροχής της στους αργούς χρόνους $(1-10^4 \text{sec})$ σε σχέση με τον συμβατικό τρόπο. Η εφαρμογή της για τη μελέτη του φαινόμενου της θερμοαντιστερπτής μετάβασης πήκτωσης (ή υάλου) αποκάλυψε την εμφάνιση μια αργής χαλαρωτικής διαδικασίας και η οποία φαίνεται να ευθύνεται για την μακροσκοπική ακινητοποίηση του συστήματος. Ο τρόπος με το οποίο χαλαρώνει, αλλάζει βαθμιαία από ένα μή εκθετικό (Stretched Exponential Decay) σε λογαριθμικό (Logarithmic Decay) με κατεύθυνση προς τις μεγάλες θερμοκρασίες και σε μεγάλα χαρακτηριστικά μήκη του συστήματος. Η ύπαρξη μιας ευρείας κατανομής χρόνων στην αργή διαδικασία χαλάρωσης, όπως αυτή ανιχνεύεται από μετρήσεις σκέδασης φωτός, αποδόθηκε στην ύπαρξη δύο ταυτόχρονων μηχανισμών κατά την διάρκεια της μετάβασης.

<u>ΑΝΑΦΟΡΕΣ</u>

[1]JONES, R. A. L. Soft Condensed Matter; Oxford University Press: New York, 2002.
[2]HAMLEY, I. W. Introduction to Soft Matter; Wiley: New York, 2000.
[3]DAOUD, M.; WILLIAMS, C. E., Soft Matter Physics, Eds.; Springer: Berlin, 1999.
[4]LIU, A. J.; NAGEL, S. R. Nature 1998, 396, 21.
[5]TRAPPE, V.; PRASAD, V.; CIPELLETTI, L.; SEGRE, P. N.; WEITZ, D. A. Nature 2001, 411, 772.
[6]LIU, A. J.; NAGEL, Jamming and Rheology: Constrained Dynamics on Microscopic and

[6]LIU, A. J.; NAGEL, Jamming and Rheology: Constrained Dynamics on Microscopic and Macroscopic Scales; S. R., Eds.; Taylor & Francis: New York, 2001.

[7]FOFFI, G.; SCIORTINO, F.; TARTAGLIA, P.; ZACCARELLI, E.;LO VERSO, F.; REATTO, L.; DAWSON, K. A.; LIKOS, C. N. *Phys Rev Lett* 2003, 90, 238301.

[8]PARAD, V.; TRAPPE, V.; DINSMORE, A. D.; SEGRE, P. N.; CIPELLETTI, L.; WEITZ, D. A. *Faraday Discuss* 2003, 123, 1.

[9]GÖTZE, W. In Liquids, Freezing and Glass Transition; HANSEN, J. P.; LEVESQUE, D.; ZINN-JUSTIN, J., Eds.; North Holland: Amsterdam, 1991.

[10]NOMMENSEN, P. A.; DUITS, M. H. G.; VAN DEN ENDE, D.; MELLEMA, J. Langmuir 2000, 16, 1901.

[11]MEWIS, J.; VERMANT, J. Prog Org Coat 2000, 40, 111.

[12]WEISS, A.; DINGENOUTS, N.; BALLAUFF, M.; SENFF, H.; RICHTERING, W. Langmuir 1998, 14, 5083.

[13] A.N.SEMENOV et.al., Langmuir 15 1999 358.

[14]D.VLASSOPOULOS et.al., Faraday Discuss. 112 1999 225.

[15]M.DAOUD, J.P.COTTON, J. Phys. 43 1982 225.

[16]N.LIKOS et.al., Phys. Rev. Lett. 80 1998 4450.

[17]STIAKAKIS E, VLASSOPOULOS D, LIKOS CN, ROOVERS J, MEIER G, *Phys Rev Lett* 2002, 89, 208302.

[18]STIAKAKIS E, VLASSOPOULOS D, LOPPINET B, ROOVERS J, MEIER G, *Phys Rev E* 66(5) 2002 051804.

[19]STIAKAKIS E, PETEKIDIS G, VLASSOPOULOS D, LIKOS CN, IATROU H, HADJICHRISTIDIS N AND ROOVERS J, *Europhys. Lett.* 2005 72 664.

[20]LIKOS CN, MAYER C, STIAKAKIS E, PETEKIDIS G, J Phys-Condens Mat 2005 S3363-S3369.

[21]KAPNISTOS M, VLASSOPOULOS D, FYTAS G, MORTENSEN K, FLEISCHER G, ROOVERS J, *Phys.Rev.Lett* 2000 85 4072.

[22]S. KIRSCH, V. FRENZ, W. SCHÄRTL, E. BARTSCH, AND H. SILLESCU, J. Chem. Phys. 104, 1758, 1996; E. BARTSCH, V. FRENZ, S. KIRSH, W. SCHÄRTL, AND H.SILLESCU, Prog. Colloid Polym. Sci. 104, 40, 1997.

Κεφάλαιο 2

Πολύκλωνα 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 ανομοιογενούς 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 είναι συμπεριφοράς των συστημάτων αυτών είναι ενδιάμεση μεταξύ του μοριακό τους βάρος, μας δίνεται η δυνατότητα να ελέγχουμε το απωστικό δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστημάτων αυτών σε συγκεντρώσεις επάνω από τη συγκέντρωση επικάλυψης ε^{*} εμφανίζουν μια ασθενή εμβέλειας αυτοοργάνωση που ονομάζεται υγρή δομή (liquid-like ordering).

2.1 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

- 7 -

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 η₀~ $e^{M_{\alpha}/M_{e}}$ [3]. Όπου M_{e} το κρίσιμο μοριακό βάρος εμπλοκής των κλάδων και M_{α} το μοριακό βάρος όλου του κλάδου, αντίστοιχα [1].

Σε αντίθεση, τα πολύκλωνα 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. Η σύνθεση των πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών είναι βασισμένη σε ρίζες χλωροσιλανίων που οδηγούν σε δενδροειδείς πυρήνες (σχεδιάγραμμα 2.1.1) [4]. Στις άκρες ενός τέτοιου δενδροειδούς πυρήνα γραμμικές αλυσίδες είναι ''εμβολιασμένες'' (χημικός δεσμός) φτιάχνοντας έτσι ένα πολύκλωνο αστεροειδές πολυμερές. Για παράδειγμα αστεροειδές πολυμερές με 128 κλάδους παρασκευάζεται από τέταρτης γενιάς δενδροειδή πυρήνα με 64 βινυλικές μονάδες.



Διάγραμμα 2.1.1 : Σχηματική αναπαράσταση της σύνθεσης η οποία είναι βασισμένη σε ρίζες χλωροσιλανίων που οδηγούν σε δενδροειδείς πυρήνες [1].

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 χαλαρών (χαλαρές αλληλεπιδράσεις) συστημάτων (π.χ κολλοειδών σφαιρών) με μεσοσκοπικές διαστάσεις [1,2].

Το 1982 οι Daoud & Cotton [5], επεκτείνοντας τα μοντέλα κλίμακος (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 2.1.2). Πειραματική επιβεβαίωση του μοντέλου αυτού έγινε από τους Förster et.al [7], με πειράματα σκέδασης νετρονίων σε μικρές γωνίες (SANS) σε μικύλλια δισυσταδικών συμπολυμερών σε επιλεκτικό διαλύτη.



Διάγραμμα 2.1.2 : Σχηματική αναπαράσταση μιας πολύκλονης αστεροειδούς πολυμερικής αλυσίδας σε καλό διαλύτη [5].

2.2 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 τρείς περιοχές (διάγραμμα 2.1.2) : (α) Μία εσωτερική περιοχή ακτίνας τ_c η οποία είναι απροσπέλαστη σε άλλα μόρια πολυμερούς και

διαλύτη. Αυτή η περιοχή είναι ο φαινόμενος πυρήνας του "αστεριού"¹. (β) Μια ενδιάμεση περιοχή ακτίνας r₁ που μοιάζει με υψηλής συγκέντρωσης διάλυμα και είναι απροσπέλαστη για άλλα μόρια πολυμερούς όχι όμως και διαλύτη και (γ) μια εξωτερική περιοχή ακτίνας R που μοιάζει με ημιαραιή συγκέντρωσης διάλυμα όπου η προσπέλαστη 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 φ(r) περιμένουμε να είναι φθίνουσα συνάρτηση του r. Έτσι κάθε κλάδος (με μέγεθος την ακτίνα του αστεριού) μπορεί να θεωρηθεί σαν μια συνεχής διάταξη από όλο και αυξανόμενων σε μέγεθος υποθετικών σφαιρών (blobs) (διάγραμμα 2.1.2) [6]. Το μέγεθος ξ των υποθετικών σφαιρών (blobs) καθορίζεται από την τάση για μέγιστη εντροπική διαμόρφωση λαμβάνοντας υπόψη τους γεωμετρικούς τοπολογικούς περιορισμούς. 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 ξ(φ,r). Μέσα σε κάθε τέτοια σφαίρα ο κλάδος συμπεριφέρεται σαν μια απομονωμένη αλυσίδα (single chain behaviour) [8].

Σύμφωνα λοιπόν με την σχηματική αναπαφάσταση ενός απομωνομένου αστεφιού (διάγφαμμα 2.1.2), σε δεδομένη απόσταση r από το κέντφο μιας πεφιμέτφου σφαίφας ακτίνας r αποτελείται από f υποθετικές μικφές σφαίφες (blobs). Ο αφιθμός των μονομεφών ανά κλάδο συμβολίζεται με Ν. Κατά τους Daoud και Cotton το στατικό μέγεθος ενός αστεφιού (γυφοσκοπική ακτίνα) είναι

$$R_g \sim N^{\nu} f^{(1-\nu)/2} \xrightarrow{\nu=3/5} R_g \sim N^{3/5} f^{1/5}$$
 [2.1]

όπου ν = 3/5 είναι ο εκθέτης του Flory για καλό διαλύτη [5]. Στην περιοχή κοντά στον κέντρο του πυρήνα, (r<r,), η πυκνότητα των δομικών μονάδων είναι 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 b² επιφάνεια υποθετικής σφαίρας :

¹ Ο πυρήνας αυτός είναι διαφορετικός από τον δενδροειδή πυρήνα. Είναι μεγαλύτερης ακτίνας και περιέχει τον δενδροειδή πυρήνα.

$$4\pi r_c^2 = f b^2 \rightarrow r_c = b(f/4\pi)^{1/2}$$
 [2.2]

Η κατά όγκο συγκέντρωση των μονομερών φ(r) δίνεται από την ακόλουθη σχέση :

$$\varphi(\mathbf{r}) \sim f^{(3\nu-1)/2\nu} \mathbf{r}^{(1-3\nu)/\nu}$$
[2.3]

και η οποία ισχύει εάν $\phi(r){<}1$ δηλ.
 $r{>}\,r_{\!c}{\sim}f^{1/2}$.

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

$$\varphi(\mathbf{r}) \sim \begin{cases} (\mathbf{r}_{c}/\mathbf{r})^{3-1/v} , \mathbf{R} > \mathbf{r} > \mathbf{r}_{c} \\ 1 , \mathbf{r} < \mathbf{r}_{c} \end{cases}$$
[2.4]

2.3 Προσέγγιση χαλαρών σφαιρών

Με βάση τα όσα αναφέφθηκαν στην πφοηγούμενη παφάγαφο, καταλαβαίνουμε ότι το κλειδί που καθοφίζει την συμπεφιφοφά τέτοιων συστημάτων (αστεφοειδή πολυμεφή) είναι το ανομοιογενές πφοφίλ της πυκνότητας των μονομεφών. Υπενθυμίζουμε ότι τα αστεφοειδή πολυμεφή έχουν σφαιφική συμμετφία και είναι πολύ πυκνά κοντά στο κέντφο, φτιάχνοντας ουσιαστικά ένα δφαστικό πυφήνα² (effective core) μεγαλύτεφης ακτίνας, όπου άλλα μόφια δεν μποφούν να διεισδύσουν, και λιγότεφο πυκνά καθώς απομακφυνόμαστε από τον πυφήνα αυτόν.

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 του αστεροειδούς πολυμερούς. Έτσι ουσιαστικά μπορούν να περιγραφούν σαν ''εμβολιασμένες'' σφαίρες (grafted spheres). Αυτή η ενδιάμεση περιοχή δεν έχει μελετηθεί συστηματικά, και γι' 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.

² Όταν θα αναφερόμαστε στη λέξη πυρήνας, από εδώ και πέρα, θα εννοούμε την περιοχή ακτίνας r₁ του αστεροειδούς πολυμερούς, όπου άλλα μόρια (πολυμερούς ή διαλύτη) δεν μπορούν να διεισδύσουν (σχεδιάγραμμα 2.1.2).



Διάγραμμα 2.3.1: Γραφική αναπαράσταση του σχετικού ιξώδους (ιξώδες διαλύματος κανονικοποιημένο με το ιξώδες του διαλύτη η₀/η₅) 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 R_H)³ για διαφορετικά αστέρια⁴ : 32/80(▽), 64/07(△), 128/07(◊), 128/80(□), 270/42(○). Το όριο των σκληρών σφαιρών αναπαριστάται από σωματίδια PMMA διαστάσεων 640nm διασπαρμένα σε δεκαλίνη (★) ενώ για το όριο των γραμμικών αλυσίδων χρησιμοποιήθηκαν μετρήσεις από γραμμικές αλυσίδες μοριακού βάρους 165 Kg/mol (×) [11].

Χαρακτηριστική ένδειξη της επίδρασης του χαλαρού κελύφους στην δυναμική συμπεριφορά των σφαιρών αυτών φαίνεται στο στο διάγραμμα 2.3.1 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 χαλαρές 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 2.3.1). Επίσης θα πρέπει να αναφερθεί ότι το παρακάτω διάγραμμα ισχύει και για την περίπτωση των μικυλλίων [11].

³ Όπου C* είναι η συγκέντρωση όπου οι κλάδοι των αστεριών αρχίζουν να αλληλοεπικαλύπτονται και δίδεται από τη σχέση C^{*}=3MB/4πN_AR³_H. MB σημαίνει μοριακό βάρος.

⁴ Οι κωδικοί για τα αστέρια (***/**) οι οποίοι θα χρησιμοποιηθούν αρκετά στο κεφάλαιο αυτό για χάρη ευκολίας έχουν την εξής ερμηνεία : *** (αριθμός κλάδων) / ** (ονομαστικό μοριακό βάρος κλάδου Kg/mol).

2.4 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 ρ =N_s/ Ω . Σε αναλογία με αυτά που ισχύουν για τις γραμμικές αλυσίδες, και στην περίπτωση αυτή των αστεροειδών πολυμερικών αλυσίδων μπορούμε να διακρίνουμε τις περιοχές των αραιών, ημιαραιών και πυκνών διαλυμάτων. Η ποσότητα που διαχωρίζει τις δύο πρώτες περιοχές συγκεντρώσεων ονομάζεται πυκνότητα επικάλυψης των αστεριών ρ^* και ορίζεται ως η πυκνότητα στην οποία οι κλάδοι των αστεριών αρχίζουν να αλληλοεπικαλύπτονται. Αυτή υπολογίζεται από την συνθήκη $\rho^* R_g^3 \sim 1, 5$ η οποία συνδυαζόμενη με την εξίσωση 2.1 έχουμε την παρακάτω εξάρτηση της από τον αριθμό και τον βαθμό πολυμερισμού των κλάδων του αστεριού :

$$e^{*} \sim N^{-9/5} f^{-3/5}$$
 [2.5]

Η συμπεριφορά των διαλυμάτων των αστεριών σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης έχει μελετηθεί θεωρητικά με το μοντέλο των blobs (παράγραφος 2.2) από τους Daoud και Cotton [5] και αργότερα από τους Witten και Pincus [12], και Witten et.al [13]. Τα βασικά συμπεράσματα από αυτές τις μελέτες συνοψίζονται παρακάτω. Σύμφωνα με τους Daoud και Cotton [5], επάνω από την συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης το διάλυμα των αστεριών φαίνεται σαν μια "θάλασσα από blobs" και γύρω από κάθε αστέρι μπορεί να ορισθεί μια ακτίνα με μέγεθος ίσο με :

$$\chi \sim \left(\alpha^{3} c\right)^{-3/4} \overline{\upsilon}^{-1/4} f^{1/2} \alpha$$
 [2.6]

όπου υ είναι μια αδιάστατη παφάμετφος αποκλειστέου όγκου, c η συγκέντφωση των μονομεφών και α είναι το μήκος του μονομεφούς (διάγφαμμα 2.4.1). Στην πεφιοχή r<χ το αστέφι έχει την συμπεφιφοφά μιας απομονωμένης αστεφοειδούς πολυμεφικής αλυσίδας. Στην συγκέντφωση επικάλυψης φ^{*} το μέγεθος χ είναι ουσιαστικά της τάξης μεγέθους του πάχος κελύφους (το μήκος του κλάδου) του αστεφιού, R. Όμως για αποστάσεις μεγαλύτεφες από χ, υπάρχει ένα ''στφίμωγμα'' (screening) των blobs της εξωτεφικής περιοχής των

 $^{^5}$ Η συγκέντρωση των μονομερών
ς και των αστεριών ρ
 συνδέονται μέσω τη
ες σχέσης c=N/ρ.

διαφορετικών αστεριών με το μέγεθος τους να είναι το ίδιο, ξ(c), όπου ξ είναι το χαρακτηριστικό μήκος πυκνής διάταξης (density screening length) των ημιαραιών διαλυμάτων γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων. Σχηματική αναπαράσταση των παραπάνω φαίνεται στο παρακάτω σχεδιάγραμμα. Η εξάρτηση του μεγέθους αυτού από την συγκέντρωση δίνεται από την ακόλουθη σχέση για το ξ(c):

$$\xi(c) \sim (\alpha^{3}c)^{-3/4} \overline{\upsilon}^{-1/4} \alpha = \chi f^{1/2}$$
[2.7]



Σχεδιάγραμμα 2.4.1 : Σχηματική αναπαράσταση πολυμερικών αστεριών για την περίπτωση δύο αστεριών που αλληλεπιδρούν σε ημιαραιό διάλυμα σε καλό διαλύτη [5].

Ένα άλλο ενδιαφέρον μέγεθος για την μελέτη της αυτοοργάνωσης και δυναμικής σε ημιαραιά διαλύματα αστεριών, όπως αντίστοιχα 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 Π(ρ) ακολουθεί τον νόμο του van't Hoff και δίδεται από την παρακάτω σχέση που είναι ανάλογη της εξίσωσης για απομονωμένες αλυσίδες :

$$\Pi = \varrho K_{B}T \qquad (c < c^{*}) \qquad [2.8]$$

Περνώντας όμως επάνω από την συγκέντρωση αλληλοεπικάλυψης των αστεριών c>>c^{*}, το διάλυμα τους μοιάζει με ένα ημιαραιό διάλυμα γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων με το blob να έχει μέγεθος ξ, και επομένως η οσμωτική πίεση θα δίνεται από την σχέση :

$$\Pi = K_{B}T\xi^{-3} \qquad (c > c^{*}) \qquad [2.9]$$

Αφού ξ~ $c^{-3/4}$, η εξίσωση 2.9 είναι σε πλήρη συμφωνία με το γενικό αποτέλεσμα $\Pi \sim c^{9/4}$ (για την περίπτωση διαλύματος γραμικών αλυσίδων). Οι δύο παραπάνω όμως εξισώσεις (2.8 και 2.9), 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 $\Pi(c^*) \cong K_B T R^{-3} f^{3/2}$ (εξίσωση 2.7). Περνώντας λοιπόν από την αραιή στην ημιαραιή περιοχή, η οσμωτική πίεση αυξάνει απότομα κατά ένα παράγοντα $f^{3/2}$ ενώ η συγκέντρωση αλλάζει με ένα παράγοντα της τάξης μονάδας.



Σχεδιάγραμμα 2.4.2 : Σχηματική αναπαράσταση της προβλεπόμενης συμπεριφοράς των διαλυμάτων αστεροειδών πολυμερών. (α) Κανονικοποιημένη οσμωτική πίεση (με την συγκέντρωση) συναρτήσει της συγκέντρωσης σε λογαριθμικούς άζονες. Η μικρότερου πάχους γραμμή είναι για τις γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες. (β) Ο παράγοντας δομής S(q) συναρτήσει του κυματοδιανύσματος q σε λογαριθμικούς άζονες. Η πυκνή γραμμή αντιστοιχεί στο όριο των αραιών διαλυμάτων ενώ η μικρότερου πάχους αντιστοιχεί στην συγκέντρωση c=c* [12].

Στην συνέχεια οι Witten et.al [12] συμπέραναν 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 δομής⁶ S(q) στο όριο των χαμηλών κυματοδιανυσμάτων q μέσω της σχέσης cK_BTχ_{osm}=S(0), υπονοώντας ότι για c>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 στον S(qR \cong 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 οργανώνονται πιο εύκολα σε σχέση με τα αστέρια με μικρό αριθμό κλάδων [12]. Σχηματική αναπαράσταση των παραπάνω προβλέψεων φαίνεται στο σχεδιάγραμμα 2.3.2. Αυτές οι προβλέψεις έχουν επιβεβαιωθεί πειραματικά μέσω πειραμάτων σκέδασης νετρονίων και ακτίνων X σε μικρές γωνίες σε μονοδιάσπαρτα αστεροειδή πολυμερή [14] καθώς και σε μικύλλια δισυσταδικών συμπολυμερών [3]. Θα πρέπει όμως να σημειώσουμε ότι στην περίπτωση των αστεροειδών πολυμερών η κρύσταλλωση είναι κάτι που δεν έχει ξεκαθαριστεί.

2.5 Τεχνικές σκέδασης – Επιβεβαίωση θεωρητικών προβλέψεων

Γενικά ένα πείραμα σκέδασης μας παρέχει πληροφορία για τις συσχετίσεις στον αντίστροφο χώρο. Εάν έχουμε ένα απομονωμένο αστέρι (όπως η περίπτωση πολύ αραιών διαλυμάτων 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. Στην περίπτωση των πολύ πυκνών διαλυμάτων η σκέδαση μας δίδει πληροφορία για τις συσχετίσεις μεταξύ των αστεριών.

Συγκεκριμένα, τα πειράματα σκέδασης νετρονίων σε μικρές γωνίες (SANS) λόγω του εύρους μήκους που μπορούν να ανιχνεύσουν (0.01nm μέχρι μερικές εκατοντάδες nm) αποτελούν ιδανικά πειράματα για την μελέτη των στατικών ιδιοτήτων των αστεριών (διαστάσεις O(nm)). Έτσι, η σκεδαζόμενη ένταση I(q) μπορεί να αναπαρασταθεί από το γινόμενο S(q)P(q). Η ποσότητα S(q) αναπαριστάνει τον διαμοριακό παράγοντα δομής ο οποίος ορίζεται από το δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ των αστεριών και ουσιαστικά συνδέει το πείραμα με τη θεωρία ενώ η ποσότητα P(q) αναπαριστάνει τον παράγοντα μορφής του αστεριού. Στα πολύ αραιά διαλύματα όπου οι αλληλεπίδράσεις μεταξύ των αστεριών μπορούν να αγνοηθούν η ποσότητα S(q)=1 και ουσιαστικά η σκεδαζόμενη ένταση

⁶Αναπαριστά τον παράγοντα δομής ο οποίος ορίζεται από το δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ των αστεριών.

I(q)~P(q). Χαρακτηριστική μέτρηση σε πολύ αραιό διάλυμα αστεριού 128/07 σε δευτεριωμένο μεθυλοκυκλοεξάνιο φαίνεται στο διάγραμμα 2.5.1 [16], όπου πληροφορίες για το μοριακό βάρος, μέγεθος και για την κατανομή της μάζας του αστεριού μπορούν να εξαχθούν. Πράγματι, στο όριο q → 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 $q{\sim}R_{\rm g}^{^{-1}}$ τα αστέρια μπορούν να αναπαρασταθούν από διαχεόμενα, σφαιρικά αντικείμενα μεγέθους R, και επομένως πληροφορία για την γυροσκοπική ακτίνα του αστεριού μπορεί να εξαχθεί. Για $\xi_{max}^{-1} < q < \alpha^{-1}$, όπου ξ_{max} συμβολίζει το μέγεθος του εξωτερικού blob στο μοντέλο των Daoud-Cotton (σχεδιάγραμμα 2.1.2) και α είναι το μήκος του μονομερούς, η σκέδαση μπορεί να κατανοηθεί καλύπτοντας το αστέρι 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 εξάρτηση P(q)~q^{-1/v}. 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:

$$V_{w}P(q) = V_{w}exp\left[-\frac{(qR_{g})^{2}}{3}\right] + \frac{4\pi a}{q\xi}\frac{\sin[\mu tan^{-1}(q\xi)]}{[1+q^{2}\xi^{2}]^{\mu/2}}\Gamma(\mu)$$
 [2.10]

όπου V_w είναι ο μέσος μοριακός όγκος κατά βάρος, μ=(1/ν) -1 (ν είναι η παράμετρος Flory), Γ είναι η συνάρτηση γάμμα και α είναι μια συνάρτηση κανονικοποίησης, όπου την χειριζόμαστε σαν παράμετρο προσαρμογής μαζί με τα R_e , ξ και V_w .

Ο παφάγοντας μοφφής P(q) του Dozier οδηγεί σε πολύ καλές προσαφμογές των πειφαματικών καμπυλών για τα αστέφια με αφιθμό κλάδων από 8 μέχφι 128 [16]. Μια τέτοια προσπάθεια φαίνεται στο διάγφαμμα 2.1.2 όπου η κόκκινη γφαμμή είναι η προσαφμογή της εξίσωσης 2.10 στα πειφαματικά δεδομένα. Πειφαματική επιβεβαίωση του μοντέλου του Daoud και Cotton έγινε από αυτού του είδους τα πειφάματα.

Αυξάνοντας τώρα τη συγκέντρωση και πλησιάζοντας την συκέντρωση αλληλεπικάλυψης των αστεριών ρ^{*} 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 εξαγώμενο παράγοντα δομής S(q) διαλύματος αστεριού 128/07 σε δευτεριωμένο μεθυλοκυκλοεξάνιο [18] σε συγκέντρωση $ρ=ρ^*$ 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 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 2.5.1 : 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 2.10 στα πειραματικά μας δεδομένα [16].

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 αλληλεπικάλυψης 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 (εντροπικός) και δεν εξαρτάται από το χημικό τύπο του συστήματος.



Διάγραμμα 2.5.2 : Πείραμα σκέδασης νετρονίων μικρής γωνίας. Γραφική παράσταση του εξαγόμενου παράγοντα δομής S(q) συναρτήσει του κυματοδιανύσματος q. Επιβεβαίωση της ύπαρξης υγρής δομής [19].

Πρόσφατα ο Likos et.al [20] πρότεινε το ακόλουθο δραστικό απωστικό δυναμικό για να περιγράψει την αλληλεπίδραση αστεριού - αστεριού :

$$\upsilon(\mathbf{r})/\mathrm{KT} = \frac{5}{18} f^{3/2} \left[-\ln\left(\frac{\mathbf{r}}{\sigma}\right) + \frac{1}{1 + \sqrt{f/2}} \right] \qquad \qquad \forall \iota \alpha \quad \mathbf{r} \le \sigma$$

$$= \frac{5}{18} f^{3/2} \frac{1}{1 + \sqrt{f/2}} \left(\frac{\mathbf{r}}{\sigma}\right) \exp\left[-\frac{\sqrt{f(\mathbf{r} - \sigma)}}{2\sigma}\right] \qquad \qquad \forall \iota \alpha \quad \mathbf{r} \ge \sigma$$

$$[2.11]$$

Συγκεκριμένα το δυναμικό αυτό είναι ένα συνδυασμός δυναμικών, όπου για αποστάσεις r (υπολογίζεται από τα κέντρα των αστεριών) μεγαλύτερες από την διάμετρο τους σ έχει την μορφή ενός χαλαρού (soft) δυναμικού Yukawa ενώ για r<σ 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 2.5.3 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. 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 2.5.3, αυξάνοντας την τιμή του f το δυναμικό γίνεται όλο και πιο απότομο για $\mathbf{r} \to 0$ όπου για $f \to \infty$ 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 ρ^* δίνοντας εξαιρετικά αποτελέσματα [20].



Διάγραμμα 2.5.2 : Γραφική παράσταση του οφέλιμου απωστικού δυναμικού αλληλεπίδρασης αστεριού - αστεριού της εξίσωσης 2.11 για διαφορετικό αριθμό κλάδων $f=18 \rightarrow 256$. Όπως χατακτηριστικά φαίνεται αυξάνοντας την τιμή του f το δυναμικό γίνεται όλο και πιο απότομο για $\mathbf{r} \rightarrow 0$ όπου για $f \rightarrow \infty$ έχουμε την συμπεριφορά σκληρών σφαιρών [20].

<u>ΑΝΑΦΟΡΕΣ</u>

[1]G.S.GREST, J.L.FETTERS, J.S.HUANG, AND D.RICHTER, *Adv. Chem. Phys.*, XCIV (1996) 65.

[2]A.N.SEMENOV, D.VLASSOPOULOS, G.FYTAS, G.VLACHOS, G.FLEISCHER, AND J.ROOVERS, *Langmuir*, 15 (1998) 358; 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]L.J FETTERS et.al, Macromolecules, 26 (1983) 4324

[4]].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 3

Πειφαματικές Τεχνικές

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

3.1 Ρεολογία – Μηχανική Δυναμική Φασματοσκοπία

Ρεολογία είναι η επιστήμη που ασχολείται με τη μελέτη της φοής και της παφαμόφφωσης της ύλης. Πιο συγκεκριμένα, είναι η μελέτη της σχέσης μεταξύ της παφαμόφφωσης ενός υλικού και της μηχανικής του απόκρισης. Στην παφούσα εφγασία πραγματοποιήσαμε διατμητικές φεολογικές μετφήσεις [1].

Οι όφοι οι οποίοι συνδέουν την επιβαλλόμενη διάταση γ (διατμητική παφαμόφφωση) ή τον φυθμό χφονικής μεταβολής της, γ, με την μηχανική απόκφιση τ (διατμητική τάση, δηλαδή 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 ενέργεια λόγω της παραμόρφωσης ενώ ο δεύτερος όρος είναι ένα μέτρο της αντίστασης του υλικού στη ροή (έκλυση ενέργειας). Τα κλασσικά μοντέλα για καθαρή ελαστική και ιξώδη ανταπόκριση είναι το στερεό του Hooke, όπου η τάση συνδέεται με την παραμόρφωση μέσω της σχέσης τ=Gγ, και το Νευτωνικό υγρό, όπου η τάση συνδέεται με τον $\rho u \theta \mu \dot{\rho}$ παραμό $\rho \phi \omega \sigma \eta \varsigma$ μέσω της σχέσης τ= $\eta (d\gamma/dt) = \eta \dot{\gamma}$, 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 κλασσική 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.

3.1.1 Γιατί η φεολογία είναι χφήσιμη στον τομέα της χαλαφής ύλης ;

Η συμπυκνωμένη ύλη πεφιλαμβάνει δύο μεγάλες κατηγοφίες : την σκληφή ύλη (hard matter) και την χαλαφή ύλη (soft matter). Η σκληφή ύλη συμπεφιλαμβάνει μέταλλα, κεφαμικά, οφυκτά και υλικά κάτω από την θεφμοκφασία υαλώδους μετάβασης. Η κατηγοφία αυτή έχει τα παφακάτω χαφακτηφιστικά : (α) Όλες οι ατομικές παφαμοφφώσεις (bulk deformations), πεφιλαμβανομένων και αυτών που χαφακτηφίζονται από διατήφηση όγκου, είναι απευθείας συνδεδεμένες με την παφαμόφφωση των χημικών (ή μεταλλικών) δεσμών, (β) δεν υπάφχει παφατηφήσιμη ιξωδοελαστική πεφιοχή χαφακτηφιστικών χφονικών μηκών με συμπεφιφοφά ενδιάμεση μεταξύ στεφεού και υγφού και (γ) το υλικό καταστφέφεται σε παφαμοφφώσεις αρκετά μικφές με τυπικό μέγεθος μικφότεφο από 1%.

Από την άλλη πλευρά όμως η χαλαρή ύλη (πολυμερή, πηκτώματα, κολλοειδή, υγροί κρύσταλοι 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 διάτμηση δεν έχουμε παραμόρφωση των χημικών δεσμών, (β) τα χαλαρά υλικά μπορούν να δεχθούν μεγάλες παραμορφώσεις (10%-100%) χωρίς μηχανική καταστροφή (failure) με αποτέλεσμα να επιδεικνύουν ενδιαφέρουσα μή γραμμική απόκριση, (γ) μετά την παραμόρφωση, η επιστροφή της δομής στην ισορροπία ανακτάται με μια σειρά διαδικασιών οι οποίες εκτείνονται σε ένα ευρύ φάσμα χαρακτηριστικών χρόνων (π.χ περίπτωση γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων σε C>C^{*}) και (δ) η ίδια η ροή μπορεί να δημιουργεί δομικές μεταβάσεις οι οποίες δεν είναι καταστροφικές αλλά αλλάζουν τις ιδιότητες του υλικού (π.χ 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 μια ασθενή απόκριση, η οποία ουσιαστικά πηγάζει από παραμορφώσεις όπου έχουμε διατήρηση όγκου. Συμβολίζοντας με L το μήκος της πλευράς του κύβου ενός όγκου ελέγχου ενός υλικού (σχεδιάγραμμα 5.1.1) και l το μήκος μετατόπισης, η διατμητική παραμόρφωση δίδεται από τον αδιάστατο λόγο l/L. Η διατμητική τάση τ (η δύναμη F ανά μονάδα επιφάνειας S κατά μήκος της παραμόρφωσης) θα δίδεται συναρτήσει του ελαστικού μέτρου G από την σχέση τ=Gl/L. Στην περίπτωση της σκληρής συμπυκνωμένης 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~10¹¹Pa.



Σχεδιάγραμμα 3.1.1 : Σχηματική αναπαράσταση της διατμητικής παραμόρφωσης.

Από την άλλη όμως, στην περίπτωση της χαλαρής συμπυκνωμένης ύλης η διατμητική σταθερά είναι G<<10¹¹Pa. Η μηχανική απόκριση οφείλεται σε δομές με χαρακτηριστική κλίμακα μήκους αρκετά μεγαλύτερη από αυτή των χημκών δεσμών 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 $G=K_BT/V_s$ 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 (10nm)³ σημαίνει ότι η σταθερά διάτμησης έχει περίπου τιμή G=K_BT/10⁻²⁴ m³ ~500Pa [2].

3.1.2 Πείφαμα μικρής ημιτονοειδούς διατμητικής παφαμόφφωσης : Δυναμική σάφφωση συχνοτήτων.

Ένας τρόπος για να εξερευνήσουμε τους ρυθμούς των δομικών ανακατατάξεων μέσα σε ένα πολυμερικό ρευστό, είναι να επιβάλλουμε μια μικρού πλάτους περιοδικά μεταβαλλόμενη διατμητική παραμόρφωση γ(t)= $\gamma_o \sin(\omega t)$ όπου γ_o είναι το πλάτος και ω η συχνότητα της ταλάντωσης [3]. Αυτού του είδους η παραμόρφωση μπορεί να επιτευχθεί με την γεωμετρία παράλληλων πλακών (σχεδιάγραμμα 3.1) περιστέφοντας την κάτω πλάκα γύρω από τον άξονα της με γωνιακή ταχύτητα $\Omega(t)=\Omega_0 \sin(\omega t)$ όπου ω είναι η συχνότητα της ταλάντωσης σε μονάδες rad/s.



Σχεδιάγραμμα 3.1.2 : Σχηματική αναπαράσταση ρεομέτρου με γεωμετρία παράλληλων πλακών.

Εάν το γ₀ είναι αφκετά μικού ώστε η δομή του υπό εξέταση φευστού δεν διαταφάσσεται από την ισοφοπία τότε η μετφούμενη (αποκφινόμενη στην διατμητική παφαμόφφωση) τάση ελέγχεται από τους φυθμούς των αυθόφμητων ανακατατάξεων ή χαλαφωτικών διαδικασιών που είναι παφών στο φευστό μας στην κατάσταση ισοφροπίας. Η διατμητική τάση τ(t), η οποία παφάγεται από μικφού πλάτους παφαμόφφωσης είναι ανάλογη του πλάτους της επιβαλλόμενης παφαμόφφωση γ₀ και μεταβάλλεται ημιτονοειδώς με το χφόνο. Παφόλα αυτά, τα μέγιστα και ελάχιστα αυτής της ημιτονοειδούς μεταβολής του σήματος της τάσης δεν συμπίπτουν κατ' ανάγκη με τα μέγιστα και ελάχιστα της διάτασης (διατμητικής παραμόρφωσης).

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

$$\tau(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)]$$
[3.1]

όπου ο όρος που είναι ανάλογος με το G'(ω) είναι σε φάση με την διάταση γ και ονομάζεται μέτρο αποθήκευσης ενώ ο όρος που είναι ανάλογος με το G''(ω) είναι σε φάση με τον ουθμό παραμόρφωσης γ 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 συνάρτηση G^{*} ορίζεται σαν $G^* = G' + iG''$ ενώ το λεγόμενο μιγαδικό ιξώδες ορίζεται από την σχέση η'-iη''=η $^* =$ G^{*}(ω)/iω. Σε ένα λοιπόν ιξωδοελαστικό ρευστό, από το οποίο περιμένουμε τόσο ελαστική όσο και ιξώδη συμπεριφορά, το μέτρο G' αντιπροσωπεύει το ελαστικό μέρος του υλικού ενώ το G'' αντιπροσωπεύει το ιξώδες μέρος του. Όταν ο λόγος G''/ G' είναι μεγάλος (>>1) το υπό εξέταση υλικό τείνει να έχει συμπεριφορά υγρού ενώ όταν ο λόγος αυτός είναι μικρός (<<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 3.1.3. 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'~ω² και G'~ω. 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 δίδεται από την σχέση 5.1 ονομάζεται γραμμική ιξωδοελαστική περιοχή.

Το βασικό πλεονέκτημα του παφαπάνω φεολογικού πειφάματος πηγάζει από τον φασματοσκοπικό του χαφακτήφα. Όντως, ο πειφαματικός χφόνος για να πάφουμε ένα ''πειφαματικό σημείο'' (data point) είναι σχεδόν ίσος με την πεφίοδο του κύματος διάτασης 1/ω. Επομένως αυτό μας επιτφέπει να μετφήσουμε συγκεκφιμένες διαδικασίες χαλάφωσης με χφονικές σταθεφές της τάξης 1/ω ανεξάφτητα από άλλες αφγές ή γφήγοφες χαλαφωτικές διαδικασίες οι οποίες μποφεί να είναι παφούσες στο σύστημά μας.





Σχεδιάγραμμα 3.1.3 : 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].

3.2 Τεχνικές σκέδασης

Οι τεχνικές σκέδασης είναι τα πιο σημαντικά και ευρέως διαδεδομένα εργαλεία για τη μελέτη της δομής (και ενίοτε δυναμικής) της ύλης. Συγκεκριμένα, στο τομέα της χαλαρής συμπυκωμένης ύλης οι πιο συνήθεις τεχνικές σκέδασης είναι η σκέδαση ακτίνων Χ, 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 λ/2, ενώ η πρόσβαση σε μεγαλύτερες κλίμακες μήκους επιτυγχάνεται με τη μεταβολή της σκεδαζόμενη γωνίας. Συγκεκριμένα για ακτίνες Χ και νετρόνια, όπου τα μήκη κύματος που χρησιμοποιούνται είναι περίπου 1Å οι μεγαλύτερες κλίμακες μήκους είναι περίπου 1000Å. Αυτό μπορεί να να επιτευχθεί με πειράματα σε πολύ μικρές γωνίες σκέδασης. Για τη σκέδαση φωτός όπου το μήκος κύματος είναι περίπου 0.5μm το πάνω όριο είναι συνήθως μερικά μικρόμετρα.

3.2.1 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(θ) σχετίζεται με τη χωρική κατανομή της πυκνότητας των σκεδαστών μέσω της παρακάτω σχέσης [4,5]:

$$I(\theta) = \int \overline{\varrho}(\vec{r} \cdot \vec{r}') \overline{\varrho}(\vec{r}') \exp(\vec{q}\vec{r}) d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}'$$
[3.2]

όπου q=4πnsin(θ/2)/λ είναι το κυματοδιάνυσμα σκέδασης, n ο δείκτης διάθλασης του μέσου σκέδασης, ενώ η ποσότητα $\overline{\varrho}(\vec{r})$ συμβολίζει τη χωρική κατανομή της σκεδάζουσας πυκνότητας. Η $\overline{\varrho}(\vec{r})$ ουσιαστικά είναι η ιδιότητα του υλικού η οποία αλληλεπιδρά με την ακτινοβολία. Έτσι, για την σκέδαση φωτός η ποσότητα $\overline{\varrho}(\vec{r})$ είναι η συνάρτηση της κατανομής του συντελεστή διάθλασης (ή της τοπικής πολωσιμότητας), για τις ακτίνες Χ συμβολίζει την συνάρτηση κατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας και για την περίπτωση της σκέδασης νετρονίων αναπαριστάνει την συνάρτηση κατανομής του χαρακτηριστικού πυρηνικού μήκους σκέδασης (nuclear scattering length).

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 Χ είναι ασθενής λόγω της έλλειψης βαρύτερων (με πολλά ηλεκτρόνια) στοιχείων. Πράγματι, στη σκέδαση νετρονίων επειδή τα νετρόνια και πρωτόνια σκεδάζουν 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 σκέδασης¹, πραγματοποιώντας επιλεκτική αντικατάσταση των ατόμων υδρογόνου με άτομα δευτερίου μας δίνεται η δυνατότητα σε διαλύματα μακρομορίων υδρογόνου με άτομα δευτερίου μας δίνεται η δυνατότητα σε διαλύματα μακρομορίων υδρογόνου με άτομα δευτερίου μας δίνεται η δυνατότητα σε διαλύματα μακρομορίων υδρογόνου με άτομα δευτερίου μας δίνεται η δυνατότητα σε διαλύματα μακρομορίων υδρογόνου με άτομα δευτερίου μας δίνεται η δυνατότητα 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.

¹ Αυτό σημαίνει ότι η κυματοσυνάρτηση των προσπίπτουντων νετρονίων της δέσμης αλλάζει φάση όταν σκεδάζονται από πρωτόνια.

3.2.2 Δυναμική σκέδαση φωτός (Φασματοσκοπία Συσχέτισης Φωτονίων)

Τα πειράματα σκέδασης φωτός που πραγματοποιήθηκαν 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 μπροστινή κατεύθυνση), λόγω της αλληλοαναίρεσης των σκεδαζόμενων κυματοπακέτων που προέρχονται από διαφορετικές βέβαια την παραπάνω φαινομενολογική προσέγγιση υπάρχει και η μοριακή προσέγγιση της σκέδασης φωτός η οποία αποδίδει την σκέδαση σε διακυμάνσεις του τανυστή της πολωσιμότητας των μορίων. [6]



Σχεδιάγραμμα 3.2.1 : Τυπική διάταξη για πειράματα σκέδασης φωτός

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 παραπάτω σχήμα.

Σε ένα πείραμα σκέδασης φωτός Rayleigh η μετρούμενη ποσότητα είναι η ολική σκεδαζόμενη ένταση I(q,t)² και μπορούμε είτε να τη χρησιμοποιήσουμε απευθείας με σκοπό να εξάγουμε πληροφορίες για τις στατικές ιδιότητες του υπό εξέταση σύστηματος μας (Στατική σκέδαση φωτός), είτε να τη χρησιμοποιήσουμε με την μορφή της κανονικοποιημένης συνάρτησης αυτοσυσχέτισης (Δυναμική σκέδαση φωτός)

$$g(q,t) = \frac{\left\langle I_{s}(q,0)I_{s}(q,t)\right\rangle}{\left\langle I_{s}(q,0)\right\rangle^{2}}$$
[3.3]

Η τελευταία εξετάζει τη χαλάρωση των διακυμάνσεων σε μια χωρική συνιστώσα Fourier, μήκους 2π/q. Το μήκος αυτό συνδέεται και με τον χαρακτηριστικό χρόνο που χρειάζεται το σωμάτιο για να διανύσει την απόσταση 2π/q. Γενικά, όταν δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις, στην περιοχή των χαμηλών διανυσμάτων σκέδασης ανιχνεύονται μεγάλης κλίμακας, αργές κινήσεις, ενώ στην περιοχή των υψηλών q, μικρής κλίμακας γρήγορες κινήσεις. 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 του υλικού, ενώ η αποπολωμένη γεωμετρία για τις διακυμάνσεις στον προσανατολισμό. Όλες οι μετρήσεις που έγιναν στην εργασία αυτή πραγματοποιήθηκαν σε πολωμένη γεωμετρία. Σε ένα πείραμα δυναμικής σκέδασης φωτός τα φωτόνια που φτάνουν στον ανιχνευτή συσχετίζονται. Με χρήση κατάλληλης ηλεκτρονικής κάρτας η χρονική συνάρτηση αυτοσυσγέτισης (I(0)I(nt)) της σκεδαζόμενης έντασης I(t) υπολογίζεται όπου το σύμβολο (····) σημαίνει μέση χρονική τιμή. Ο χρόνος t δίνεται από την σχέση t=nt, 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

² To q είναι το 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.

αυτοσυσχέτισης C(q,t) του ηλεκτρικού πεδίου. Πειραματικά αυτή η ποσότητα εξάγεται από την μετρούμενη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης g(t) μέσω της συνθήκης Siegert³:

$$g(q,t)=1+f^{*}|C(q,t)|^{2}$$
 [3.4]

όπου f^{*} είναι ένας παφάγοντας που εξαφτάται από την πειφαματική διάταξη και συνδέεται με τον όγκο σκέδασης και τις πεφιοχές συμφωνίας που πεφιέχει. Η μέγιστη τιμή που μποφεί να πάφει είναι 1. Η διαδικασία συσχέτισης φαίνεται στο παφακάτω σχήμα όπου οι διακυμάνσεις της σκεδαζόμενης έντασης I(q,t) παφίσταται γφαφικά σαν συνάφτηση του χφόνου. Διεξάγοντας την συσχέτιση I(0)I(t=τ), I(0)I(t=2τ),,I(0)I(nτ) και επαναλαμβάνοντας αυτή την διαδικασία για μια μεγάλη πεφίοδο του χφόνου (από λεπτά σε ώφες) οδηγούμαστε στην αυτοσυνάφτηση συσχέτισης g(t) η οποία είναι φθίνουσα συνάφτηση του χφόνου.



Διάγραμμα 3.2.2 : Διακυμάνσεις της σκεδαζόμενης έντασης I(t)

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

³ Η συνθήκη Siegert είναι έγκυρη μόνο για εργοδικά δείγματα, όπου η μέση τιμή της έντασης με το χρόνο (time-averaging) είναι ίση με την μέση τιμή της έντασης σε διαφορετικά σημεία του δείγματος (ensemble averaging).

εργασία, ο συσχετιστής φωτονίων ήταν ένας ALV-5000/Ε πολλαπλών χρόνων χαλάρωσης ψηφιακός συσχετιστής, ο οποίος κανονικά διαθέτει 288 κανάλια, και μπορεί να καταγράψει την συνάρτηση συσχέτισης στο χρονικό εύρος 10⁻⁶ εώς 100 δευτερόλεπτα. Με την προσθήκη μιας γρήγορης κάρτας, γίνεται εφικτό να μετρηθούν πιό γρήγορες διαδικασίες χαλάρωσης, αυξάνοντας τον αριθμό των καναλιών στα 320, και το χρονικό εύρος μέτρησης από 10⁻⁷ έως τα 1000 δευτερόλεπτα.

Μια τυπική μέτρηση συνάρτησης αυτοσυσχέτισης C(q,t) του ηλεκτρικού πεδίου φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα σε πολύ αραιό διάλυμα αστεροειδών πολυμερών 1,4πολυβουταδιενίου με αριθμό κλάδων f=122, σε αθερμικό διαλύτη κυκλοεξάνιο. Το μοριακό βάρος του κλάδου του αστεριού είναι 72000 g/mol.



Διάγραμμα 3.2.3 : Χρονική συνάρτηση αυτο-συσχέτισης του σκεδαζόμενου πεδίου C(q,t) σε σε γωνία σκέδασης 90° (q=0.024nm⁻¹) για διάλυμα αστεριών σε κυκλοεξάνιο συγκέντρωσης 0.01% κ.β σε θερμοκρασία T=20°C. Επίσης φαίνονται η κατανομή των χρόνων χαλάρωσης (κόκκινη γραμμή) εξαγόμενες από τον αντίστροφο μετασχηματισμό Laplace L(t) της C(q,t) πολλαπλασιασμένοι με τον λόγο της ολικής σκεδαζόμενης έντασης προς αυτής του τολουολίου⁴. Στο ένθετο φαίνεται η ολική σκεδαζόμενη ένταση.

Στην συγκεκριμένη περίπτωση η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης C(q,t) μπορεί να περιγραφεί σαν μια απλή εκθετική χαλάρωση όπου προσαρμογή με μια συνάρτηση της μορφής C(q,t)=αe^{-t/τ} (διάγραμμα 3.2.3 – μαύρη γραμμή) μας δίνει την ένταση (~ α) και τον χρόνο χαλάρωσης της κίνησης. Τις περισσότερες φορές όμως η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης

⁴ Η διαίρεση με την ένταση του τολουολίου είναι αναγκαία αν θέλουμε να συγκρίνουμε εντάσεις από διαφορετικές γωνίες σκέδασης. Αυτό οφείλεται στην αλλαγή του όγκου σκέδασης (διαφορετικό αριθμό σκεδαστών) με την γωνία σκέδασης (Σχεδιάγραμμα 3.2.1)

έχει πολύ πιο πολύπλοκο σχήμα, δηλώνοντας την ύπαρξη πολλαπλών μηχανισμών χαλάρωσης. Σε αυτή την περίπτωση η ανάλυση της απαιτεί την εκτέλεση ενός αντίστροφου μετασχηματισμού Laplace (ILT). Αυτό επιτυγχάνεται με τη χρήση του προγράμματος CONTIN [7,8]. Ο αλγόριθμος θεωρεί την C(q,t) σαν μία υπέρθεση εκθετικών της μορφής :

$$C(q,t) = \int_{-\infty}^{\infty} L(\ln\tau) \exp(-\frac{t}{\tau}) d(\ln\tau)$$
[3.5]

η οποία περιγράφει την κατανομή των χρόνων χαλάρωσης L(lnt) (διάγραμμα 3.2.3 – κόκκινη γραμμή). Από την L(lnt) προσδιορίζεται ο μέσος χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης και η ένταση της διαδικασίας. Ο χρόνος υπολογίζεται από τη θέση της κορυφής της κατανομής, ενώ από το εμβαδόν της κορυφής προσδιορίζεται η ένταση της αντίστοιχης διαδικασίας. Η διαδικασία αντιστροφής από τον αλγόριθμο των C(q,t) είναι μια διαδικασία η οποία δεν είναι έυκολη και σαν αποτέλεσμα δίνει μεγάλο αριθμό λύσεων. Η επιλογή της κατάλληλης λύσης γίνεται με βάση εκείνη με τις λιγότερες κορυφές η οποία να προσομειώνει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα.

<u>ΑΝΑΦΟΡΕΣ</u>

[1]R.G.LARSON, The Structure and Dynamics of Complex Fluids, 1999, 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]].S.HIGGINS AND H.C.BENOIT, Polymers and Neutron Sattering, 1994, 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, WILLEY, NEW YORK.

[7] PROVENCHER S. W., Makromol. Chem., 180, 201, 1979.

[8] PROVENCHER S. W., Computer Physics Communications, 27, 213, 1982.

Κεφάλαιο 4

Ρευστοποίηση Υάλων Ύπερ-Χαλαρών Κολλοειδών Σφαιρών Επαγόμενη από την Προσθήκη Γραμμικών Πολυμερικών Αλυσίδων

Αστεροειδή πολυμερή με μεγάλο αριθμό κλάδων f=263 παγιδεύονται κινητικά όταν διασπείρονται σε αθερμικό διαλύτη σε συγκεντρώσεις πάνω από την συγκέντρωση επικάλυψης C^* δημιουργώντας υάλους. Σε αυτό το κεφάλαιο θα δείξουμε, ότι η παρουσία γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και μοριακά βάρη μειώνει το ελαστικό μέτρο του παραπάνω υάλου οδηγώντας τελικά στην ρευστοποίηση του. Θα προσπαθήσουμε να εξηγήσουμε την μετάβαση αυτή από στερεό σε υγρό με όρους όπως δραστικές μέσες αλληλεπιδράσεις (effective interactions) και δυνάμεις αποκλεισμού (depletion forces). Στο όριο των μεγάλων μοριακών βαρών των προστιθέμενων γραμμικών αλυσίδων (στο όριο εμπλοκών) ανιχνεύεται ξανά συμπεριφορά στερεού η οποία αποδίδεται στην ύπαρξη συσσωματωμάτων των αστεριών μέσω του μηχανισμού γεφύρωσης από τις προστιθέμενες μεγάλες γραμμικές αλυσίδες, ανάλογο με αυτό που παρατηρείται στην περίπτωση των κολλοειδών αιωρημάτων.

4.1 Εισαγωγή

Ένα από τα πλέον ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά των κολλοειδών αιωρημάτων είναι το μεγάλο εύρος ρεολογικής συμπεριφοράς που επιδεικνύουν – από υγρό σε στερεό – και η οποία εξαρτάται πρωταρχικά από την κατά όγκον συγκέντρωση τους [1-5]. Η συμπεριφορά αυτή έχει μελετηθεί εκτενώς στην περίπτωση των κολλοειδών αιωρημάτων με συμπεριφορά σκληρών σφαιρών. Στην περίπτωση των χαλαρών σφαιρών, όπως είναι οι σκληρές σφαίρες με εμβολιασμένο πολυμερικό κέλυφος, η ρεολογική συμπεριφορά ενδογενώς σχετίζεται με την αλλαγή του πάχους του εμβολιασμένου κέλυφους και επομένως με την ισχύ και το εύρος των απωστικών αλληλεπιδράσεων [6]. Αστεροειδή πολυμερή με μεγάλο αριθμό κλάδων *f* έχουν καθιερωθεί σαν μια κλασσική κατηγορία ύπερ-χαλαρών κολλοειδών σφαιρών τα οποία χαρακτηρίζονται από ένα ευρύ φάσμα αλληλεπιδράσεων με ένα απωστικό δυναμικό τύπου Yukawa για αποστάσεις των αστεριών αυτών μεγαλύτερες από την διάμετρο τους και ένα απωστικό λογαριθμικού τύπου για μικρότερες αποστάσεις [7,8].

Παλαιότερες μελέτες στα συστήματα αυτά έδειξαν ότι σε μεγάλες συγκεντρώσεις σε ενδιάμεσης ποιότητας διαλύτη (στον οποίο τα αστεροειδή πολυμερή μπορούν να διογκωθούν αυξάνοντας την θερμοκρασία) υπόκεινται σε μια αντιστρεπτή μετάβαση από υγρό σε στερεό με την αύξηση της θερμοκρασίας [9-11]. Αυτό το φαινόμενο αποδόθηκε στον σχηματισμό συσσωματωμάτων λόγω της αλληλοδιείσδυσης των κλάδων των διογκωμένων αστεριών το οποίο προκαλεί μακροσκοπική ακινητοποίηση του συστήματος. Αυτού του είδους δυναμική παγίδευση, η οποία χαρακτηρίσθηκε ως κινητική μετάβαση, εμφάνισε αρκετές ομοιότητες με την μετάβαση υάλου (glass) και πήκτωσης (gelation) των κολλοειδών [11,12] όπου η πρώτη σχετίζεται με την συμφόρηση των σωματιδίων αυτών ενώ η δεύτερη με τον σχηματισμό συσσωματωμάτων (clusters). Η μεγάλη πρόκληση με αυτού του είδους τις μεταβάσεις είναι η δυνατότητα ελέγχου τους μέσω των αλληλεπιδράσεων. Μια ενναλακτική κατηγορία σε σχέση με τις θερμικές δυνάμεις οι οποίες μεταβάλλονται εύκολα είναι οι δυνάμεις αποκλεισμού.

Στο κεφάλαιο αυτό θα δείξουμε το αποτέλεσμα της προσθήκης γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων σε ύαλο αστεροειδών πολυμερών. Συγκεκριμένα, η πρόσθεση γραμμικών αλυσίδων οδηγεί στην μείωση του ελαστικού μέτρου των παραπάνω υάλων όπου στο όριο των μεγάλων μοριακών βαρών ή συγκεντρώσεων των προστιθέμενων γραμμικών αλυσίδων ο ύαλος ρευστοποιείται. Στην περιοχή συγκεντρώσεων-μοριακών βαρών (C-MW) όπου το σύστημα συμπεριφέρεται σαν υγρό, η αύξηση της συγκέντρωσης των γραμμικών αλυσίδων έχει σαν αποτέλεσμα την περαιτέρω μείωση του κανονικοποημένου¹ ιξώδους του διαλύματος των αστεριών. Οι δραστικές μέσες αλληλεπιδράσεις μεταξύ αστεριού και γραμμικής αλυσίδας φαίνεται να ευθύνονται για τα φαινόμενα αυτά μέσω του μηχανισμού αποκλεισμού ο οποίος εξηγεί την μετάβαση από στερεό σε υγρό. Τέλος στην περίπτωση προστιθέμενων

¹ Ο λόγος του ιζώδους των μειγμάτων αυτών διαιgeμένο με την τιμή του ιζώδους της πολυμεginής μήτgaς, η οποία αποτελείται από τις προστιθέμενες γgaμμικές αλυσίδες διασπαgμένες στο διαλύτη.

γραμμικών αλυσίδων αρκετά μεγάλων μοριακών βαρών (στο όριο εμπλοκών) το σύστημα στεροποιείται ξανά. Η νέα αυτή μετάβαση αποδίδεται στην ύπαρξη συσσωματωμάτων των αστεριών μέσω του μηχανισμού γεφύρωσης (bridging flocculation) από τις προστιθέμενες μεγάλες γραμμικές αλυσίδες.

4.2 Συστήματα

Гіа тη μελέτη αυτή χρησιμοποιήσαμε αστεροειδή πολυμερή με αριθμό κλάδων f=263(κωδική ονομασία LS6), και μοριακό βάρος κλάδου ίσο με 42300 g/mol, με την επιπρόσθετη διαφορά σε σχέση με τα αστέρια με $f \leq 122$ [11,13] ότι τα πρώτα παρασκευάστηκαν με εμβολιασμό γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων 1,4-πολυβουταδιένιου σε μή-σφαιρικό δενδριτικό πυρήνα [14]. Πιο συγκεκριμένα, μια μικρή γραμική αλυσίδα 1,2πολυβουταδιενίου (σχεδιάγραμμα 4.2.1^β - κόκκινη γραμμή) αντιδρά αρχικά με HSi(CH₃)Cl₂ οδηγώντας στον σχηματισμό δύο θέσεων προσβολής του Si ανά μονομερές. Στην συνέχεια, το δραστικό αυτό μακρομόριο αντιδρά με γραμμικές αλυσίδες 1,4-πολυβουταδιένιο-λιθίου (σχεδιάγραμμα 4.2.1^β – μαύρες συνεχόμενες γραμμές) μέσω μιας αντίδρασης υποκατάστασης των χλωρίων. Τα πρώτα ονομάζονται κανονικά (regular) αστέρια ενώ τα δεύτερα μή-κανονικά (irregular). Σχηματική αναπαράσταση τους που προσπαθεί να δείξει την διαφορά αυτή φαίνεται στο απλοποιημένο σχεδιάγραμμα 4.2.1



Σχεδιάγραμμα 4.2.1: Σχηματική αναπαράσταση της δομής κανονικής (α) και μή-κανονικής (β) αστεροειδούς πολυμερικής αλυσίδας. Οι γραμμοσκιασμένοι κύκλοι αναπαριστούν την σφαιρικότητα αυτών των μακρομορίων, όπως έχει εκτιμηθεί από μετρήσεις σκέδασης νετρονιών σε μικρές γωνίες (SANS) [11].

Αν και η προτεινόμενη σχηματική αναπαράσταση του μή-κανονικού αστεριού (σχεδιάγραμμα 4.2.1^β) βασιζόμενοι στον τρόπο σύνθεσης του, μπορεί να υπονοήσει πιθανή μικρή ανισοτροπία στο σχήμα του, συνδυασμός μετρήσεων σκέδασης νετρονίων σε μικρές

- 36 -

γωνίες καθώς και δυναμικής σκέδασης φωτός στην αποπολωμένη γεωμετρία σε πολύ αραιά διαλύματα δεν έδειξαν κάποια διαφορά από τα κανονικά αστέρια [11].

Ο διαλύτης που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των υπό εξέταση διαλυμάτων LS6 ήταν τολουόλιο. Ο διαλύτης αυτός θεωρείται αθερμικός για το πολυβουταδιένιο. Η υδροδυναμική ακτίνα του αστεριού αυτού σε τολουόλιο είναι $R_{\rm H}^{aot}$ =63nm. Η τιμή αυτή εξήχθη με μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός σε πολύ αραιά διαλύματα (συγκέντρωσης 0.01% κ.β). Επειδή σε τόσο αραιά διαλύματα οι συσχετίσεις μεταξύ των αστεριών μπορούν να αγνοηθούν η υδροδυναμική ακτίνα των μακρομορίων αυτών μπορεί να υπολογισθεί μέσω του μετρούμενου συντελεστή μεταφορικής διάχυσης D χρησιμοποιώντας την σχέση Stokes-Einstein, $R_{\rm H}$ =kT/6πηD, για σφαίρες αιωρούμενες μέσα σε ένα συνεχές μέσο, όπου k είναι η σταθερά του Boltzmann και η το ιξώδες του διαλύτη. Επίσης από στατικές μετρήσεις σκέδασης φωτός βρέθηκε ότι η γυροσκοπική ακτίνα του αστεριού είναι ίση με R_{e}^{aot} =54nm [14].

Η συγκέντρωση επικάλυψης C^{*} (C^{*}=3MB/[4πN_A(R_H)³]) των αστεριών αυτών με βάση την παραπάνω τιμή για την υδροδυναμική ακτίνα R_H είναι 2% κ.β. Σε συγκέντρωση 2.5% κ.β έχουμε το σχηματισμό υάλου. Όλα τα διαλύματα-μείγματα που παρασκευάσαμε είχαν σταθερή συγκέντρωση αστεριού 2.5% κ.β ενώ το μοριακό βάρος και η συγκέντρωση των προστιθέμενων γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων μεταβαλλόταν κατά βούληση με σκοπό να ερευνήσουμε μια μεγάλη φασική περιοχή. Οι γραμμικές αλυσίδες² είχαν την ίδια χημική σύσταση (1-4 πολυβουταδιένιο) με τους κλάδους των αστεριών και τα μοριακά βάρη τους ήταν από 1000 μέχρι 1243000 g/mol (γυροσκοπική ακτίνα R^{αστ}_g από 1.1 μέχρι 59.8 nm). Η υδροδυναμική τους ακτίνα εκτιμήθηκε μέσω της τιμής του λόγου R^{γρ}_H/R^{γρ}_g=0.71 που ισχύει για γραμμικές αλυσίδες διασπαρμένες σε καλό διαλύτη [13].

Το κύφιο πειραματικό εργαλείο ήταν διατμητική ρεολογία (Rheometric Scientific ARES 100 FRTN1 σε γεωμετρία παράλληλων πλακών διαμέτρου 25 mm). Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε χαμηλή θερμοκρασία 10°C με την χρήση μιας αυτοσχέδιας παγίδας διαλύτη (κορεσμένη ατμόσφαιρας με ατμούς διαλύτη) με σκοπό την αποφυγή εξάτμισης των υπό εξέταση διαλυμάτων. Επιπλέον έγιναν μετρήσεις σκέδασης νετρονίων σε μικρές γωνίες (SANS, στην μεγάλη ευρωπαϊκή εγκατάσταση KWS II, Forschungszentrum Jülich) χρησιμοποιώντας δέσμη νετρονίων μήκος κύματος 0.63nm σε ένα εύρος κυματοδιανυσμάτων σκέδασης 0.03nm⁻¹ <Q<0.3nm⁻¹ σε επιλεγμένα μίγματα.

² Οι γραμμικές αλυσίδες θα παρουσιάζονται στο κείμενο με κωδικό PB***. Όπου *** θα είναι το μοριακό βάρος τους (g/mol).

Στα μείγματα αυτά χρησιμοποιήσαμε δευτεριωμένες γραμμικές αλυσίδες και δευτεριωμένο διαλύτη ώστε η σκέδαση να προέρχεται μόνο από τα αστέρια.

4.3 Πειραματικό Μέρος

Όπως ήδη αναφέθηκε ύπερ-χαλαρές κολλοειδείς σφαίρες, όπως είναι τα αστεροειδή πολυμερή με μεγάλο αριθμό κλάδων f=263 (LS6), όταν διασπαρθούν σε αθερμικό διαλύτη τολουόλιο σε συγκέντρωση 1.25C^{*}=2.5% κ.β σχηματίζουν ύαλο. Αυτό φαίνεται ξεκάθαρα στην παρακάτω ρεολογική μέτρηση (διάγραμμα 4.3.1).

Παρατίθεται γραμμική δυναμική μέτρηση σάρρωσης συχνοτήτων σε διάλυμα LS6 σε τολουόλιο σε συγκέντρωση 2.5% και θερμοκρασία T=10°C. Το σύστημα μας συμπεριφέρεται σαν στερεό (σχηματισμός υάλου) όπου G'> G'' και με το ρεολογικό φάσμα να χαρακτηρίζεται από σχεδόν ανεξάρτητα από την συχνότητα μέτρα απώλειας και αποθήκευσης (ελαστικότητας) για το πειραματικό παράθυρο συχνοτήτων που μετρήσαμε. Αν διατηρήσουμε την συγκέντρωση του αστεριού LS6 σταθερή και ίση με 2.5% κ.β και προσθέσουμε γραμμικές αλυσίδες παρατηρήθηκε ότι μπορούν να ρευστοποιήσουν τον ύαλο αλλάζοντας την συγκέντρωση τους στο μείγμα.



Διάγραμμα 4.3.1: Δυναμική μετρήση σάρρωσης συχνοτήτων σε διάλυμα αστεριού LS6 σε τολουόλιο συγκέντρωσης 2.5% κ.β σε θερμοκρασία 10°C [Κλειστά σύμβολα G' (■), ανοιχτά σύμβολα G''(□)].



Διάγgαμμα 4.3.2: [Κλειστά σύμβολα G', ανοιχτά σύμβολα G''] Δυναμικές μετρήσεις σάρρωσης συχνοτήτων σε θερμοκρασία 10°C σε διάλυμα αστεριού LS6 σε τολουόλιο συγκέντρωσης 2.5% κ.β (\blacksquare , \Box)και μειγμάτων του με γραμικές αλυσίδες μοριακού βάρους 22600 g/mol σε διάφορες συγκεντρώσεις $C_{\gamma e}$: (\bullet ,O) 0.6% κ.β, (\blacktriangle , Δ) 1.53% κ.β, (\bigstar , \bigstar) 2.51% κ.β.



Διάγραμμα 4.3.3: [Κλειστά σύμβολα G', ανοιχτά σύμβολα G''] Δυναμικές μετρήσεις σάρρωσης συχνοτήτων σε θερμοκρασία 10°C σε διάλυμα αστεριού LS6 σε τολουόλιο συγκέντρωσης 2.5% κ.β (\blacksquare , \Box) και μειγμάτων του με γραμικές αλυσίδες σταθερής συγκεντρώσης C_{γρ}=1.5% κ.β αλλά διαφορετικού μοριακού βάρους : (\blacktriangle , Δ) 6250 g/mol, (\bigstar , \bigstar) 60900 g/mol, (\blacklozenge , \diamondsuit) 165000 g/mol.

Аυτό φαίνεται στις παραπάνω ρεολογικές μετρήσεις στο διάγραμμα 4.3.2 όπου η αύξηση της συγκέντρωσης των προστιθέμενων γραμμικών αλυσίδων μοριακού βάρους 22600 g/mol οδηγεί στην σταδιακή εξασθένιση του υάλου όπως αυτή υποδηλώνεται από την μείωση του πλατό του μέτρου ελαστικότητας $G_p^{'} = G_{\omega \to \infty}^{'}$, οδηγώντας τελικά σε μετάβαση από στερεό σε υγρό όπου $G' \sim \omega^2 < G'' \sim \omega$ πάνω από συγέντρωση $C_{\gamma \rho} = 1.53\%$ κ.β. Παρόμοιο αποτέλεσμα είχε η προσθήκη γραμμικών αλυσίδων σε σταθερή συγκέντρωση τους όταν αλλάζαμε το μήκος (μοριακό τους βάρος) των αλυσίδων αυτών (σχεδιάγραμμα 4.3.3). Συγκεκριμένα, η αύξηση του μοριακού βάρους των προστιθέμενων γραμμικών αλυσίδων σε συγκέντρωση $C_{\gamma \rho} = 1.5\%$ κ.β οδηγεί σε μετάβαση από στερεό σε υγρό για μοριακό βάρους 60900 g/mol.

Ένα ενδιαφέρον εύρημα είναι ότι το πλατό του μέτρου ελαστικότητας G_p^i των υάλων και οι τιμές του ανηγμένου ιξώδους των ρευστοποιημένων υάλων για όλες τις υπό εξέταση συγκεντρώσεις και μοριακά βάρη των προστιθέμενων γραμμικών αλυσίδων κάνουν υπέρθεση σε μια καμπύλη όταν παρουσιάζονται σαν γραφική παράσταση της ανηγμένης συγκέντρωσης των γραμμικών αλυσίδων $C_{\gamma\rho}/C_{\gamma\rho}^*$ όπου $C_{\gamma\rho}=3MB_{\gamma\rho}/4\pi N_A (R_H^{\gamma\rho})^3$. Αυτό φαίνεται στην γραφική παράσταση στο διάγραμμα 4.3.4. Όπου $R_H^{\gamma\rho}$ είναι η τιμή της υδροδυναμικής ακτίνας της γραμμικής αλυσίδας. Η τιμή του ανηγμένου ιξώδους η/η_{μητρα} των διαλυμάτων που συμπεριφέρονται σαν υγρά είναι ο λόγος του ιξώδους των μιγμάτων αυτών διαιρεμένο με την τιμή του ιξώδους της πολυμερικής μήτρας η_{μητρα}, η οποία αποτελείται από τις προστειθέμενες γραμμικές αλυσίδες διασπαρμένες στο τολουόλιο. Η γραφική παράσταση του διαγράμματος 4.3.4 δείχνει ότι η προσθήκη γραμμικών αλυσίδων οδηγεί στην σταδιακή εξασθένιση του αστεροειδούς υάλου καταλήγοντας στην υγροποίηση του όπου η περαιτέρω αύξηση των γραμμικών αλυσίδων μειώνει το ιξώδες του.

Θα πρέπει να τονιστεί όμως ότι αυτή η ενοποιημένη εικόνα δεν ισχύει για μοριακά βάρη γραμμικών αλυσίδων πάνω από 360000 g/mol ($R_g^{\gamma_0}>31$ nm) όπου εντοπίζεται ξανά συμπεριφορά στερεού. Τυπικές ρεολογικές μετρήσεις στην περιοχή αυτή παρουσιάζονται στο διάγραμμα 4.3.5. Παρατηρούμε ότι η αύξηση του μοριακού βάρους των προστιθέμενων γραμμικών αλυσίδων κρατώντας την συγκέντρωση τους σταθερή και ίση με $C_{\gamma_0}=1.5\%$ κ.β οδηγεί αρχικά όπως έχουμε ήδη παρουσιάσει σε σταδιακή μετάβαση από στερεό σε υγρό (για μοριακό βάρος 360000 g/mol, διάγραμμα 4.3.3 & 4.3.5) ενώ για $MB_{\gamma_0} \ge 360000$ g/mol έχουμε ξανά μετάβαση από υγρό σε στερεό (έγχρωμες καμπύλες, διάγραμμα 4.3.5).



Διάγραμμα 4.3.4: [Κλειστά σύμβολα G', ανοιχτά σύμβολα G'] Γραφική παράσταση των τιμών του πλατό της ελαστικής σταθεράς $G_p = G_{\omega \to \infty}^{'}$ των υάλων και των τιμών ανηγμένου ιξώδους ($\omega \to 0$) των ρευστοποιημένων υάλων για διάφορα μίγματα αστεριού-γραμμικών αλυσίδων σε σταθερή συγκέντρωση αστεριού 2.5% κ.β με διαφορετικές συγκεντρώσεις ή διφορετικά μοριακά βάρη γραμμικών αλυσίδων συναρτήσει της ανηγμένης συγκέντρωσης των γραμμικών αλυσίδων $C_{\gamma\rho}/C_{\gamma\rho}^*$. Οι διακεκομένες γραμμές είναι οδηγός για το μάτι.

Όπως ήδη αναφέρθηκε η τελευταία μετάβαση αποδίδεται στο μηχανισμό γεφύρωσης των αστεριών από τις προστιθέμενες μεγάλες γραμμικές αλυσίδες σε αναλογία με την περίπτωση των κολλοειδών σφαιρών [25]. Αυτή η κρίσιμη τιμή μεγέθους $R_g^{\gamma\rho}$ των προστίθεμενων γραμμικών αλυσίδων για συμπεριφορά στερεού μπορεί να εξηγηθεί ως εξής : όπως θα δούμε παρακάτω τα αστέρια μπορούν να θεωρηθούν σαν σφαίρες με διάμετρο σ=64 nm και με πυκνότητα κατά αριθμό³ για τα μείγματα που χρησιμοποιήσαμε στην μελέτη αυτή $\rho_1=0.32\sigma^{-3}$. Αυτό οδηγεί σε μια μέση απόσταση αστεριού-αστεριού α= $\rho_1^{-3}=93$ nm και επομένως ο χώρος ο οποίος γεμίζει με τα πιο εξωτερικά blobs των

³ $\rho_1 = \varphi_1 N_A p_1 / M_1$, όπου φ_1 είναι η κατ' όγκο συγκέντρωση του αστεριού, p_1 η πυκνότητα μάζας και M_1 το μοριακό βάρος του αστεριού.

αστεριών έχει τυπικό μέγεθος δ=α-σ=29nm. Για $R_g^{\gamma \rho} < \delta$ οι αλυσίδες μπορούν να χωρέσουν μέσα σε αυτούς τους χώρους και συμπεριφέρονται σαν ξεχωριστά πολυμερικά κουβάρια (coils) σε αντίθεση για $R_g^{\gamma \rho} > \delta$ σχηματίζουν ένα δίκτυο.



Διάγραμμα 4.3.5: [Κλειστά σύμβολα G', ανοιχτά σύμβολα G'] Δυναμικές μετρήσεις σάρρωσης συχνοτήτων σε θερμοκρασία 10°C σε διάλυμα αστεριού LS6 σε τολουόλιο συγκέντρωσης 2.5% κ.β (\blacksquare , \Box) και μειγμάτων του με γραμικές αλυσίδες σταθερής συγκεντρώσης C_{γραμμικών}=1.5% κ.β αλλά διαφορετικού μοριακού βάρους: (\blacktriangle , \triangle) 6250 g/mol, (\bigstar , \bigstar) 60900 g/mol, (\blacklozenge , \diamondsuit) 165000 g/mol.360000 g/mol, (\blacksquare , \Box), 1060000 g/mol (\blacksquare , \Box), 1243000 g/mol (\blacksquare , \Box).

Η μετάβαση από ύαλο σε υγρό πραγματοποιείται για $C_{\gamma\rho}/C_{\gamma\rho}^*=0.088$. Τα αποτελέσματα των ρεολογικών μετρήσεων παρουσιάζονται συγκεντρωμένα σαν κινητικό διάγραμμα φάσης στο διάγραμμα 4.3.6. Για μικρά μοριακά βάρη τα μείγματα συμπεριφέρονται σαν στερεά για συγκεντρώσεις γραμμικών αλυσίδων μέχρι και 5.5% κ.β. Αυξάνοντας το μοριακό βάρος ή την συγκέντρωση έχουμε ρευστοποίηση των υάλων και τα μείγματα συμπεριφέρονται σαν υγρά μέχρι μοριακό βάρος 360000 g/mol, πέρα από το οποίο υπάρχει δεύτερη μετάβαση σε στερεό. Στην περιοχή της δεύτερης μετάβασης έχουμε $C_{\gamma\rho} > C_{\gamma\rho}^*$ για τα υπό εξέταση μείγματα (διάγραμμα 4.3.6). Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν πρόσφατα σε μείγματα σκληρών σφαιρών και γραμμικών πολυμερών [15].



Διάγραμμα 4.3.6: Κινητικό διάγραμμα φάσεων (καταστάσεις υγρού-ανοιχτά σύμβολα, και στερεού-κλειστά σύμβολα) για το μείγμα αστεριού-γραμμικής αλυσίδας σε τολουόλιο. Γραφική παράσταση της συγκέντρωσης των γραμμικών αλυσίδων στο μείγμα συναρτήσει του αντίστοιχου μοριακού τους βάρους. Οι γραμμές αποτελούν οδηγό για το μάτι. Η κάθετη διακεκομένη γραμμή σηματοδοτεί το σύνορο όπου τα μείγματα στεροποιούνται ξανά ενώ η καμπυλωτή διακεκομένη γραμμή αποτελεί οδηγό για το μάτι διαχωρίζοντας την κατάσταση στερεού από την κατάσταση υγρού. Τα σύμβολα (×) αντιστοιχούν στις συγκεντρώσεις επικάλυψης C^{*}_{γρ} των γραμμικών αλυσίδων.

4.4 Εξήγηση - Μηχανισμός

Τα παραπάνω φαινόμενα μπορούν να κατανοηθούν μέσω των δραστικών μέσων αλληλεπιδράσεων (effective interactions) μεταξύ των συστατικών των υπό εξέταση μειγμάτων [16]. Όπως θα παρουσιάσουμε παρακάτω η προσέγγιση αυτή (η οποία προτάθηκε από τον Χ.Ν Λύκο, Πανεπιστημίου του Düsseldorf, Γερμανία) δείχνει ότι η προσθήκη γραμμικών αλυσίδων έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του μέγιστου στον παράγοντα δομής αστεριού-αστεριού με το φαινόμενο αυτό να γίνεται πιο έντονο καθώς το μέγεθος (ή η συγκέντρωση) των προστιθέμενων γραμμικών αλυσίδων αυξάνει.

Ουσιαστικά η προσέγγιση αυτή έχει σαν βάση την απαλοιφή όλων των βαθμών ελευθερίας των μονομερών των αστεριών ή των γραμμικών αλυσίδων κρατώντας τα κέντρα μάζας τους σε απόσταση r. Αν υπάρχουν διαθέσιμες οι δραστικές μέσες αλληλεπιδράσεις (effective interactions) μεταξύ των συστατικών των υπό εξέταση μιγμάτων, τότε είναι δυνατόν να αντιμετωπιστούν τα μείγματα αστεφοειδών – γφαμμικών πολυμεφών σε διαλύτη με ένα απλοποιημένο τφόπο. Τα αστέφια και οι γφαμμικές αλυσίδες θεωφούνται σημειακά σωματίδια τα οποία αλληλεπιδφούν με κάποιο δυναμικό υ(r) και χφησιμοποιώντας γνωστές τεχνικές από την θεωφία υγφής κατάστασης (liquid-state theory) τα υπό εξέταση δείγματα είναι δυνατόν να πεφιγφαφούν ποσοτικά [28]. Ουσιαστικά η θεωφία αυτή παφέχει την ακτινική συνάφτηση κατανομής μεταξύ δύο σωματιδίων όταν είναι έμμεσα σε ένα πείφαμα σκέδασης, μποφεί να εξαχθεί από την την ακτινική συνάφτηση κατανομής μεταξύ δύο σωματιδίων μεταξύ δύο σωματιδίων μεταξύ δύο σωματιδίων μέσω ενός απλού μετασχηματισμού Fourier.

Η προσέγγιση λοιπόν αυτή, αποτελεί μια αδροποιημένη περιγραφή του συστήματος στην οποία όλοι οι βαθμοί ελευθερίας σε ατομική κλίμακα μήκους (~1 Å) έχουν εξαλειφθεί. Στην παραπάνω μεσοσκοπική περιγραφή τα μοναδικά χαρακτηριστικά μήκη είναι το μέγεθος των αστεριών και των γραμμικών αλυσίδων και η δομική κλίμακα μήκους $a_{\alpha \sigma t. \dot{\eta} \gamma \rho} = \rho^{-1/3}$ η οποία ορίζεται από την πυκνότητα των αστεριών και των γραμμικών αλυσίδων στο μείγμα. Τα κέντρα των αστεριών και τα κέντρα μάζας των γραμμικών αλυσίδων στο μείγμα. Τα κέντρα των αστεριών και τα κέντρα μάζας των γραμμικών αλυσίδων στο μείγμα. Τα κέντρα των αστεριών και τα κέντρα μάζας των γραμμικών αλυσίδων στο μείγμα. Τα κέντρα των αστεριών και τα κέντρα μάζας των απέχουν αλυσίδων θεωρούνται δυνάμει σημειακά σωματίδια, ονομάζοντας τα συστατικά 1, 2 αντίστοιχα. Η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο αστεριών με τα κέντρα τους να απέχουν απόσταση r, υ₁₁(r) έχει λογαριθμική-Yukawa τύπου μορφή (σχέση [4.1]) [7] η οποία εξαγόμενου παράγοντα δομής με αυτόν που εξάγεται από μετρήσεις σκέδασης νετρονίων σε διαλύματα αστεριών με f = 263 με $\sigma = 64$ nm $= 1.2 R_g^{aot}$ οδηγούν σε πολύ καλή συμφωνία πειράματος και θεωρίας [17].

$$\upsilon_{11}(\mathbf{r}) = \frac{5}{18} kT f^{3/2} \begin{cases} -\ln(\frac{\mathbf{r}}{\sigma}) + \frac{1}{1 + \sqrt{f}/2}, & \mathbf{r} \le \sigma \\ \\ \frac{\sigma/2}{1 + \sqrt{f}/2} e^{\frac{\sqrt{f}}{2\sigma}(\mathbf{r} \cdot \sigma)}, & \mathbf{r} > \sigma \end{cases}$$
[4.1]

Η αλληλεπίδραση γραμμικής-γραμμικής αλυσίδας υ₂₂(r) έχει την ακόλουθη τύπου Gauss μορφή [18] :

$$v_{22}(\mathbf{r}) = 1.87 \mathrm{kTe}^{-(\mathbf{r}/\tau)^2}$$
 [4.2]

Όπου τ=1.13R^{γρ}_g. Τέλος όσο αφορά την αλληλεπίδραση αστεριού-γραμμικής αλυσίδας αυτή έχει την προσεγγιστική μορφή :

$$v_{12}(\mathbf{r}) = 1.387 \text{kT} (\mathbf{r}/\xi)^{-12}, \qquad \xi = (\sigma + 2\sigma/\sqrt{f} + R_g^{\gamma \varrho})/2$$
 [4.3]

Το επιχείρημα για την εκλογή αυτής της μορφής ήταν ότι η υψηλή πυκνότητας σε μονομερή εσωτερική περιοχή του αστεροειδούς πολυμερούς το καθιστά απροσπέλαστο στις γραμμικές αλυσίδες αλλά υπάρχει κάποια δυνατότητα διέλευσης μόνο στην εξωτερική περιοχή των blobs του αστεριού. Έτσι θεωρήθηκε πιο κατάλληλη για την περιγραφή της αλληλεπίδρασης μεταξύ αστεριού και γραμμικής αλυσίδας μια εκθετικού τύπου χαλαρής άπωσης όπως είναι η [4.3]. Το μέγεθος ασυμμετρίας (λόγος μεγέθους γραμμικής αλυσίδας και αστεριού) δίδεται μέσω του λόγου δ=τ/σ. Ουσιαστικά οι παράμετροι του συστήματος είναι ο αριθμός των κλάδων f του αστεριού, ο λόγος ασυμμετρίας δ, καθώς και οι μερικές κατά αριθμό πυκνότητες $\rho_i = N_i / \Omega$ όπου N_i συμβολίζει τον αριθμό των αστεριών (i=1) ή των γραμμικών αλυσίδων (i=2) που εσωκλείονται στον μακροσκοπικό όγκο Ω. Οι συγκεντρώσεις των μειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στις πειραματικές μετρήσεις μετατράπηκαν στις αδιάστατες πυκνότητες $\rho_1 \sigma^3$ και $\rho_2 \sigma^3$ όπου οι τιμές αυτές χρησιμοποιήθηκαν στους παρακάτω θεωρητικούς υπολογισμούς. Επίσης επειδή μελετάμε πολυμερή σε αθερμικό διαλύτη η θερμοχρασία εμφανίζεται σε όλες τις αλληλεπιδράσεις με την μορφή μιας πολλαπλασιαστικής σταθεράς kT επομένως δεν παίζει κάποιο σημαντικό ρόλο στην δομή του συστήματος.

Στην συνέχεια, επιλύθηκε η two-component hypernetted chain (HNC) closure για την παραπάνω ομάδα φυσικών παραμέτρων (f, δ; ρ_1 , ρ_2) εξάγοντας τους μερικούς παράγοντες δομής του μείγματος S_{ij} (αστεριού-γραμμικής αλυσίδας σε καλό διαλύτη). Επιλεγμένα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 4.4.1 όπου οι τιμές $\rho_2 \tau^3$ αντιστοιχούν σε αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα μας. Για το διάλυμα του αστεριού χωρίς γραμμικές αλυσίδες ($\rho_2 \tau^3 = 0$) ο παράγοντας δομής $S_{11}(Q)$ εμφανίζει τιμή μεγίστου 3.05, ξεπερνώντας την τιμή κατωφλίου 2.85 των Hansen-Verlet [22] για κινητικό πάγωμα. Προσθέτοντας γραμμικές αλυσίδες έχουμε μια δραστική μείωση της τιμής του μεγίστου η οποία συνοδεύεται από αύξηση της τιμής του $S_{11}(Q \rightarrow 0)$ το οποίο είναι σε συμφωνία με την υπολογιζόμενη αύξηση της οσμωτικής συμπιεστότητας με την προσθήκη αλυσίδων πράγμα που έχει βρεθεί και σε μείγματα κολλοειδών-πολυμερών [25]. Αυτό σημαίνει ότι έχουμε εξασθένιση των συσχετίσεων αστεριού-αστεριού που δείχνει να είναι πιο έντονη σε μεγαλύτερες τιμές του λόγου ασυμμετρίας δ. Αυτή η συμπεριφορά είναι σε συμφωνία με τα πειραματικά ευρήματα τα οποία φανερώνουν ρευστοποίηση του υάλου σε μικρότερες συγκεντρώσεις γραμμικών αλυσίδων C_{γρ} καθώς αυξάνουμε το μοριακό τους βάρος (διάγραμμα 4.3.3, μέχρι την κάθετη γραμμή).

Οι θεωρητικές προβλέψεις επιβεβαιώθηκαν πειραματικά με μετρήσεις σκέδασης νετρονίων σε μικρές γωνίες σε επιλεγμένα μείγματα αστεριών-γραμμικών αλυσίδων. Συγκεκριμένα, στο διάγραμμα 4.4.2 παρουσιάζεται η σκεδαζόμενη ένταση συναρτήσει του κυματοδιανύσματος Q σε διαλύματα αστεριού με σταθερή συγκέντρωση 2.5% κ.β και διαφορετικές συγκεντρώσεις ραμμικών αλυσίδων C_{γρ} με λόγο ασυμμετρίας δ ίσο με 0.3. Όπως φαίνεται ξεκάθαρα, 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 εξασθενίζει με την αύξηση της συγκέντρωσης των γραμμικών αλυσίδων.



Διάγραμμα 4.4.1: Γραφική παράσταση του παράγοντα δομής αστεριούαστεριού S₁₁(Q) για πυκνότητα αστεριού ρ₁σ³=0.35 σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ρ₂τ³ προστιθέμενων γραμμικών αλυσίδων με μέγεθος ασυμμετρίας δ=0.3. [C.N Likos, [23]]

Η εξαφάνιση του μέγιστου για C_{γe}=4% κ.β οφείλεται στον πολλαπλασιασμό του παράγοντα μορφής του αστεριού P(Q) με τον παράγοντα δομής S(Q) του οποίου το

μέγιστο δεν είναι αφκετά απότομο [24]. Ουσιαστικά επειδή τα υπό εξέταση διαλύματα έχουν σταθεφή συγκέντφωση αστεφιών, ο παφάγοντας μοφφής τους επηφεάζεται ελάχιστα από την πφοσθήκη των γφαμμικών αλυσίδων που αλλάζει τον διαλύτη-μήτφα (γφαμμικές αλυσίδες και τολουόλιο). Επομένως, οι αλλαγές στην σκεδαζόμενη ένταση I(Q) πηγάζουν από τον παφάγοντα δομής. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε πλήφη συμφωνία με τις φεολογικές μετφήσεις που έγιναν στα παφαπάνω δείγματα. Επιπλέον η αύξηση της σκεδαζόμενης έντασης στα χαμηλά Q στις μεγαλύτεφες συγκεντφώσεις γφαμμικών αλυσίδων C_{γφ} είναι σε συμφωνία με την υπολογιζόμενη αύξηση της οσμωτικής συμπιεστότητας με την προσθήκη αλυσίδων πράγμα που έχει βφεθεί και σε μείγματα κολλοειδών-πολυμεφών[25].



Διάγραμμα 4.4.2: Σκεδαζόμενη ένταση αστεριού-αστεριού από πειράματα σκέδασης νετρονίων σε μικρές γωνίες (SANS) σε μίγματα αστεριούγραμμικών αλυσίδων με το ίδιο μέγεθος ασυμμετρίας όπως αυτό που χρησιμοποιήθηκε για τους θεωρητικούς υπολογισμούς (δ=0.3) για συγκέντρωση αστεριού C_{αστ}=2.5% κ.β σε διαφορετικές συγκεντρώσεις C_{γρ} προστιθέμενων γραμμικών αλυσίδων. [G. Meier, [23]]

Τα παραπάνω αποτελέσματα μπορούν να περιγραφούν με το γενικευμένο δραστικό δυναμικό V_{eff} [16] μεταξύ δύο αστεροειδών πολυμερών υπό την παρουσία γραμμικών αλυσίδων. Το δυναμικό αυτό εξάγεται από την ακτινική συνάρτηση κατανομής μεταξύ δύο αστεριών g₁₁(r; ρ₁, ρ₂) μέσω της παρακάτω σχέσης :

$$V_{\rm eff} / kT = \lim_{\rho_1 \to 0} \ln \left[g_{11}(r; \rho_1, \rho_2) \right]$$
 [4.4]

Αποτελέσματα παρουσιάζονται στο διάγραμμα 4.4.3.



Διάγραμμα 4.4.3: Γραφική παράσταση του δραστικού δυναμικού V_{eff} μεταξύ δύο αστεροειδών πολυμερών υπό την παρουσία γραμμικών αλυσίδων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ρ₂τ³ προστιθέμενων γραμμικών αλυσίδων με μέγεθος ασυμμετρίας δ=0.3. [C.N Likos, [23]]

Όπως εύκολα μπορεί κάποιος να διακρίνει, η προσθήκη γραμμικών αλυσίδων έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση του εύρους άπωσης αστεριού-αστεριού λόγω του επαγόμενου από τις προστιθέμενες γραμμικές αλυσίδες αποκλεισμού. Το φαινόμενο αυτό είναι ευρέως γνωστό στα διαλύματα μειγμάτων κολλοειδών με μη προσροφόμενες σε αυτά γραμικές πολυμερικές αλυσίδες (και γενικά σε ασύμμετρα μείγματα στη στατιστική μηχανική). Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου αυτού φαίνεται στο διάγραμμα 4.4.4. Πρακτικά, αν σε ένα διάλυμα κολλοειδών με χαρακτήρα σκληρών σφαιρών προστεθούν γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες, δημιουργείται έλζη μεταξύ των σφαιρών προστεθούν γραμμικές αποκλεισμού που επάγονται από τις αλυσίδες. Η εξήγηση για την έλξη αυτή εναι απλή : Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα υπάρχει μια ζώνη αποκλεισμού γύρω από κάθε σκληρή σφαίρα ακτίνας R, πάχους ίση με τη γυροσκοπική ακτίνα της προστιθέμενης γραμμικής αλυσίδας R_g (γρίζα ζώνη), όπου το κέντρο μάζας του πολυμερικού κουβαριού (μπλέ χρώμα) δεν μπορεί να εισέλθει. Όταν δύο σκληρές σφαίρες έρθουν κοντά, οι ζώνες αποκλεισμού τους αλληλοκαλύπτονται με αποτέλεσμα ο όγκος (κόκκινο χρώμα) αυτός να είναι προσβάσιμος για την πολυμερική αλυσίδα κάπου αλλού στο σύστημα (εκτός της περιοχής συτής) αυξάνοντας έτσι την εντροπία της πολυμερικής αλυσίδας. Αυτό οδηγεί σε μια μήισορροπημένη οσμωτική πίεση που ουσιαστικά σπρώχνει τις σκληρές σφαίρες κοντά, δημιουργώντας έτσι μια φαινομενική έλξη. Κατά συνέπεια, ενώ αρχικά οι σφαίρες αλληλεπιδρούν με ένα δυναμικό σκληρών σφαιρών (διάγραμμα 4.4.4^(α)), η προσθήκη γραμμικών αλυσίδων έχει σαν αποτέλεσμα να αλληλεπιδρούν με ένα ελκτικό δυναμικό του οποίου το βάθος αυξάνει με την συγκέντρωση των προστιθέμενων γραμμικών αλυσίδων και το εύρος με το λόγο μεγέθους (διάγραμμα 4.4.4^(β)).



Γραμική Πολυμερική Αλυσίδα



Στην περίπτωση μας όπου έχουμε χαλαρές σφαίρες (πολύκλωνα αστεροειδή πολυμερή) οι οποίες αλληλεπιδρούν με ένα απωστικό δυναμικό χαλαρώτερο από ότι αυτό των σκληρών σφαιρών η έλξη λόγω του μηχανισμού αποκλεισμού (depletion mechanism) ουσιαστικά παρεμβάλεται στην χαλαρή άπωση μεταξύ των αστεριών με αποτέλεσμα να έχουμε μια μειωμένη άπωση μεταξύ τους. Τόσο η αύξηση της συγκέντρωσης των γραμμικών αλυσίδων όσο και η αύξηση του λόγου ασυμμετρίας δ οδηγεί σε πιο έντονη μείωση της άπωσης μεταξύ δύο αστεριών, το οποίο βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με τα πειραματικά μας αποτελέσματα (διάγραμμα 4.3.6). Ουσιαστικά εξασθένιση των απώσεων μεταξύ δύο αστεριών σημαίνει εξασθένιση των χωρικών τους συσχετίσεων που εντέλει οδηγεί μακροσκοπικά στην ρευστοποίηση των υάλων όπως φάνηκε από τις ρεολογικές μετρήσεις. Όσο αφορά την κινητική "φασική" περιοχή στο όριο των μεγάλων μοριακών βαρών γραμμικών αλυσίδων (MB_{γρ} ≥ 360000 g/mol) όπου εμφανίζεται μετάβαση από υγρό σε στερεό το φαινόμενο αποκλεισμού καταρρέει. Γίνεται πιο έντονο καθώς ο λόγος $S=R_{\rm H}^{\alpha\sigma\tau}/R_{\rm H}^{\gamma\rho}$ μικραίνει (υγρή περιοχή του φασικού μας διαγράμματος, S>2) και καταρρέει σε συγκεκριμένο S~0(1) (περιοχή μετάβασης από υγρό σε στερεό, S ≤ 1). Στην τελευταία περιοχή του φασικού μας διαγράμματος, S>2) και καταρρέει σε συγκεκριμένο S~0(1) (περιοχή μετάβασης από υγρό σε στερεό, S ≤ 1). Στην τελευταία περιοχή του φασικού διαγράμματος (διάγραμμα 4.3.6) οι γραμμικές αλυσίδες είναι τόσο μεγάλες ώστε υπάρχει μεγάλο εντροπικό κόστος για αυτές να διεισδύσουν στα αστέρια ή ακόμα και να διατηρήσουν το σφαιρικό τους σχήμα. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να σχηματίζουν ένα παροδικό φυσικό δίκτυο (transient physical network). Το σενάριο αυτό θυμίζει την περίπτωση των κολλοειδών σφαιρών όπου ο μηχανισμός γεφύρωσης αποδίδεται στην προσρόφηση των μεγάλων πολυμερικών αλυσίδων στα κολλοιειδή σωματίδια με αποτέλεσμα να έχουμε τον σχηματισμό παροδικών φυσικών δικτύων [26]

4.5 Σύνοψη

Στο κεφάλαιο αυτό δείξαμε ότι η προσθήκη γραμμικών αλυσίδων σε διάλυμα ύπερχαλαρών κολλοειδών σφαιρών (πολύκλωνα αστεροειδή πολυμερή) το οποίο παρουσιάζει συμπεριφορά στερεού έχει σαν αποτέλεσμα την ρευστοποίηση του. Στο όριο των μεγάλων μοριακών βαρών προστιθέμενων γραμμικών αλυσίδων (στο όριο εμπλοκών) παρατηρείται μετάβαση από υγρό σε στερεό το οποίο αποδόθηκε στην ύπαρξη συσσωματωμάτων των αστεριών μέσω του μηχανισμού γεφύρωσης (bridging flocculation) από τις προστιθέμενες μεγάλες γραμμικές αλυσίδες. Ο μηχανισμός αποκλεισμού φάνηκε να είναι το κλειδί για την κατανόηση αυτών των φαινομένων. Ίδια φαινομενολογία υπάρχει και στην περίπτωση κολλοειδών σφαιρών με συμπεριφορά σκληρών σφαιρών [15,27] χωρίς όμως να είναι αναγκαία η παρουσία ελκτικού δυναμικού μεταξύ των αστεριών (παραμένει απωστικό) στην περίπτωση μας για να παρατηρήσουμε τα ενδιαφέρον αυτά φαινόμενα.

<u>ΑΝΑΦΟΡΕΣ</u>

[1]W. B. RUSSEL, D. A. SAVILLE, AND W. R. SCHOWALTER, *Colloidal Dispersions* (CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, NEW YORK, 1989).
[2]K. A. DAWSON, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 7, 218 (2002).
[3]M. CLOITRE et. al., *Phys. Rev. Lett.* 85, 4819 (2000).
[4]P.N. PUSEY AND W. VAN MEGEN, *Nature* 320, 340 (1986).
[5]P. A. NOMMENSEN et al., *Phys. Rev. E* 59, 3147 (1999).

- [6]]. MEWIS AND J.VERMANT, Prog. Organic Coatings 40, 111 (2000).
- [7]C. N. LIKOS et al., Phys. Rev. Lett. 80, 4450 (1998).
- [8] D.VLASSOPOULOS, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 42, 2931 (2004).
- [9]J. ROOVERS, Macromolecules 27, 5359 (1994).
- [10]M. KAPNISTOS et al., Phys. Rev. Lett. 85, 4072 (2000).
- [11]B. LOPPINET et al., *Macromolecules* 34, 8216 (2001).
- [12]P. N. SEGRE et al., Phys. Rev. Lett. 86, 6042 (2001).
- [13]G. S. GREST et al., Adv. Chem. Phys. XCIV, 67 (1996).
- [14]J. ROOVERS et. al., Macromolecules 22, 1897 (1989); J. ROOVERS et. al., Macromolecules 26,
- 4324 (1993)
- [15]K. N. PHAM et al., Science 296, 104 (2002).
- [16]C. N. LIKOS, Phys. Rep. 348, 267 (2001).
- [17] A. JUSUFI et al., *Macromolecules* 32, 4470 (1999).
- [18]A. A. LOUIS et al., *Phys. Rev. E* 62, 7961 (2000).
- [19]M. DAOUD AND J. P. COTTON, J. Phys. (Paris) 43, 531 (1982).
- [20]M. DIJKSTRA et al., J. Phys. Condens. Matter 11, 10079 (1999).
- [21]M.WATZLAWEK et al., Phys. Rev. Lett. 82, 5289 (1999).
- [22]].-P. HANSEN AND L. VERLET, Phys. Rev. 184, 151 (1969).
- [23] E. STIAKAKIS, D. VLASSOPOULOS, C. N. LIKOS, J. ROOVERS AND G. MEIER, Phys. Rev.
- Lett. 89, 208302 (2002).
- [24]C. N. LIKOS et al., *Phys. Rev. E* 58, 6299 (1998).
- [25] A. MOUSSAID et al., Phys. Rev. Lett. 82, 225 (1999).
- [26]Y. Otsubo and K. Umeya, J. Rheol. 28, 95 (1984).
- [27]E. Bartsch et al., J. Non-Cryst. Solids 307-310, 802 (2002).
- [28]K. Dawson et al., Phys. Rev. E 63, 011401 (2001).
- [29]Hansen J.-P, McDonald I.R., *Theory of Simple Liquids*. 2nd ed. London, Academic Press. 1986.
- [30]W. Poon et. al., Science, 304, 830 (2004).

- 51 -

Κεφάλαιο 5

Φαινόμενα Αποκλεισμού και Σχηματισμός Συσσωματωμάτων σε Μείγματα Ύπερ-Χαλαρών Κολλοειδών Σφαιρών με Πολυμερικές Γραμμικές Αλυσίδες

Αφού ο μηχανισμός αποκλεισμού φάνηκε να ευθύνεται για τις μεταβάσεις που περιγράφηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο προχωρήσαμε στην λεπτομέρη μελέτη του. Συγκεκριμένα η δυναμική μειγμάτων ύπερ-χαλαρών κολλοειδών σφαιρών (αστεροειδή πολυμερή) με γραμμικές αλυσίδες της ίδιας χημικής σύστασης μελετήθηκε μέσω της φασματοσκοπίας συσχέτισης φωτονίων. Σε αραιά διαλύματα αστεριών, η επαγόμενη από την προσθήκη γραμμικών αλυσίδων οσμωτική πίεση έχει αρχικά σαν αποτέλεσμα την συρρίκνωση των αστεριών οδηγόντας τελικά σε μεγάλες συγκεντρώσεις γραμμικών αλυσίδων στον σχηματισμό συσσωματωμάτων αστεριών. Επιπλέον σε πυκνά διαλύματα αστεριών όπου έχουμε τον σχηματισμό υάλου η προσθήκη μικρών ποσοτήτων γραμμικών αλυσίδων οδηγεί στην ρευστοποίηση του όπως αυτή υποδηλώνεται από την εντυπωσιακή επιτάχυνση του μετρούμενου συντελεστή αυτοδιάχυσης του αστεριού. Ποσοτική περιγραφή των πειραματικών ευρημάτων δίνεται μέσω των υπολογισμών του δραστικού δυναμικού μεταξύ δύο αστεριών.

5.1 Εισαγωγή

Μείγματα κολλοειδών σωματιδίων με χαρακτήρα σκληρών σφαιρών με μήπροσροφόμενα σε αυτά γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες χρησιμοποιούνται ευρέως για την μελέτη των επιδράσεων μικρής εμβέλειας έλξεων¹ [1,3] στις ιδιότητες των κολλλοειδών αιωρημάτων. Τα πολύκλωνα αστεροειδή πολυμερή [5,6] από την άλλη θεωρούνται μοντέλα κολλοειδή συστήματα τα οποία αλληλεπιδρούν με ένα χαλαρώτερο δυναμικό [7,8] από ότι των σκληρών σφαιρών.

Ένα ενδιαφέζον φαινόμενο που παζατηξήθηκε στα αστέξια αυτά είναι ότι σε υψηλές συγκεντζώσεις τους σε αθεζμικό διαλύτη όπου ζεολογικά συμπεζιφέζονται σαν στεζεά (γυαλιά) αν προστεθεί ένα πολύ μικζό ποσό γζαμμικών αλυσίδων ζευστοποιούνται [9]. Παξόμοια φαινόμενα ζευστοποίησης υάλων παζατηξήθηκαν πρόσφατα σε πειζάματα φασματοσκοπίας συσχέτισης φωτονίων σε μείγματα σκληζών σφαιζών και γζαμμικών πολυμεζών αλυσίδων [10] τα οποία επιβεβαιώθηκαν από προβλέψεις της mode coupling theory [11].

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα μελετήσουμε μέσω της δυναμικής σκέδασης φωτός τα αποτελέσματα των αλληλεπιδράσεων αποκλεισμού σε διάλυμα αστεριού. Θα δείζουμε ότι οι οσμωτικές δυνάμεις που ασκούνται από την παρουσία των γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων, συρρικνώνουν το αστέρι καθώς η συγκέντρωση των γραμμικών αλυσίδων μεγαλώνει, οδηγώντας τελικά στον σχηματισμό συσσωματωμάτων αστεριών σε ισσοροπία. Επιπλέον οι μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός δείχνουν ξεκάθαρα ότι η προσθήκη μικρών ποσοτήτων γραμμικών αλυσίδων οδηγεί στην ρευστοποίηση πυκνών διαλυμάτων αστεριών που επιδεικύουν συμπεριφορά στερεού. Θεωρητικοί υπολογισμοί της δραστικής αλληλεπίδρασης μεταξύ αστεριού-αστεριού προβλέπουν αρκετά ικανοποιητικά την εξασθένιση τους εύρους της αμοιβαίας άπωσης τους καθώς και την συσσωμάτωση των συρρικνωμένων αστεριών λόγω της εμφάνισης μικρής εμβέλειας έλξεων.

5.2 Συστήματα

Για τη μελέτη αυτή παρασκευάσαμε διαλύματα κανονικών (regular) 1,4πολυβουταδιενίου αστεροειδών πολυμερών (κωδικός <u>αστ</u>) με αριθμό κλάδων f = 122, με γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες 1,4-πολυβουταδιενίου (κωδικός <u>γρ</u>) σε αθερμικό διαλύτη κυκλοεξάνιο. Το μοριακό βάρος του κλάδου του αστεριού ήταν 72000 g/mol ενώ της γραμμικής πολυμερικής αλυσίδας ήταν 155000 g/mol. Η υδροδυναμική τους ακτίνα $R_{\rm H}^0$

¹ Επαγόμενες μέσω του μηχανισμού αποκλεισμού (depletion mechanism).

- 53 -

μετρήθηκε μέσω δυναμικής σκέδασης φωτός σε πολύ αραιά διαλύματα τους. 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 :

$$\mathbf{R}_{\mathrm{H}} = \mathbf{K}_{\mathrm{B}} \mathbf{T} / 6\pi \eta \mathbf{D}$$
 [5.1]

όπου K_B είναι η σταθερά του Boltzmann και η το ιξώδες του διαλύτη. Μια τυπική μέτρηση φαίνεται στο διάγραμμα 5.1.1 όπου φαίνεται η χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης C(q,t) για το αστέρι σε κυκλοεξάνιο σε ένα συγκεκριμένο κυματοδιάνυσμα σκέδασης q σε θερμοκρασία $T=20^{0}$ C (διάγραμμα 5.2.1[°])



Διάγραμμα 5.2.1 : (α) Χρονική συνάρτηση αυτο-συσχέτισης του σκεδαζόμενου πεδίου C(q,t) σε q=0.024nm⁻¹ (β) Ο ρυθμός χαλάρωσης σαν συνάρτηση του q² 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 $\rightarrow 0$ (μαύρη γραμμή) για διάλυμα αστεριών σε κυκλοεξάνιο συγκέντρωσης 0.01% κ.β σε θερμοκρασία T=20°C.

Η C(q,t) μπορεί να περιγραφεί σαν μια απλή εκθετική χαλάρωση όπου προσαρμογή με μια συνάρτηση της μορφής C(q,t)=αe^{-t/τ} (διάγραμμα 5.2.1^α – μαύρη γραμμή) μας δίνει την ένταση (∝ α) και τον χρόνο χαλάρωσης της κίνησης η οποία σχετίζεται με την μεταφορική κίνηση των αστεριών στο διάλυμα. Η γραφική παράσταση του ρυθμού χαλάρωσης Γ=1/τ συναρτήσει του q (διάγραμμα 3.2.1.^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 $(\Gamma/q^2)_{q\to 0}$ εξάγουμε την τιμή του συντελεστή μεταφορικής διάχυσης D (διάγραμμα 5.2.1^γ) η οποία και εισέρχεται στην σχέση 5.1 για τον υπολογισμό της υδροδυναμικής ακτίνας $R_{\rm H}$ του αστεριού.

Η γυροσκοπική τους ακτίνα \mathbf{R}_{g}^{0} δίνεται από την γωνιακή κατανομή της έντασης υπολογιζόμενη είτε από δυναμικές μετρήσεις μέσω ανάλυσης της χρονικής συνάρτησησης αυτο-συσχέτισης του σκεδαζόμενου πεδίου C(q,t) όπως αυτής του διαγράμματος 5.2.1 είτε από στατικές μετρήσεις. Μια τέτοια στατική μέτρηση φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα. Η μέτρηση έγινε σε αραιό διάλυμα αστεριών σε κυκλοεξάνιο συγκέντρωσης 0.01% κ.β σε θερμοκρασία T=20°C. Προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με την συνάρτηση Guinier [5.2] μας δίνει την γυροσκοπική ακτίνα του αστεριού. Η ίδιες διαδικασίες ακολουθούνται και στην περίπτωση υπολογισμού υδροδυναμικής ή γυροσκοπικής ακτίνας της γραμμικής πολυμερικής αλυσίδας.

$$\ln(I(q)) = \ln(I(0)) - \frac{q^2 \left(R_g^0(\alpha \sigma \tau)\right)^2}{3}$$
[5.2]



Διάγραμμα 5.2.2 : Στατική μέτρηση γωνιακής κατανομής της έντασης διαλύματος αστεριών σε κυκλοεξάνιο συγκέντρωσης 0.01% κ.β σε θερμοκρασία T=20°C. Η μαύρη γραμμή είναι προσαρμογή της εξίσωσης [5.2] στα πειραματικά δεδομένα (\Box). Ουσιαστικά η κλίση της ευθείας (μαύρη γραμμή) ισούται με $\left(R_g^0(\alpha\sigma\tau)\right)^2/3$.

- 55 -

Η υδροδυναμική ακτίνα $R_{\rm H}^0$ του αστεριού και της γραμμικής πολυμερικής αλυσίδας βρέθηκαν να είναι 65 nm και 13.3 nm αντίστοιχα ενώ οι γυροσκοπικές τους ακτίνες $R_{\rm g}^0$ βρέθηκαν να είναι 42.4 nm και 18.7 nm αντίστοιχα οδηγώντας σε ένα λόγο ασυμμετρίας $\delta = R_{\rm g}^0(\gamma \rho)/R_{\rm g}^0(\alpha \sigma \tau) = 0.44$.



Διάγραμμα 5.2.3 : Δυναμικό φασικό διάγραμμα διαφόρων περιοχών συγκέντρωσης μειγμάτων αστεριών-γραμμικών αλυσίδων. Κλειστά σύμβολα αντιστοιχούν σε συστήματα όπου έχουμε σχηματισμό συσσωματωμάτων αστεριού ή συμπεριφορά στερεού ενώ τα ανοιχτά αντιστοιχούν σε συστήματα με συμπεριφορά υγρού. <u>Περιοχή Β(κύκλοι</u>): περιέχει διαλύματα αστεριού σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, <u>Περιοχή Α (τετράγωνα)</u>: περιέχει αραιά διαλύματα αστεριού σε διαφορετικές συγκεντρώσεις γραμμικών αλυσίδων, <u>Περιοχή C (τρίγωνα)</u>: περιέχει πυκνά διαλύματα αστεριού σε διαφορετικές συγκεντρώσεις γραμμικών αλυσίδων. Οι σχηματικές αναπαραστάσεις των αστεριών δίνουν μια απλοποιημένη εικόνα των δομών στις περιοχές αυτές.

Παρασκευάστηκαν διάφορα μείγματα αστεριών με γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες με σκοπό την μελέτη του δυναμικού φασικού διαγράμματος που παρουσιάζεται στο σχεδιάγραμμα 5.2.3. Η περιοχή Β περιέχει διαλύματα αστεριού σε διαφορετικές συγκεντρώσεις ενώ οι περιοχές Α και C αντιστοιχούν σε διαλύματα μειγμάτων αστεριών και γραμμικών αλυσίδων. Στις περιοχές Α και C η συγκέντρωση του αστεριού διατηρείται σταθερή (αραιή και πυκνή αντίστοιχα) αυξάνοντας την συγκέντρωση των γραμμικών αλυσίδων στο διάλυμα. Οι σχηματικές αναπαραστάσεις των αστεριών δίνουν μια απλοποιημένη εικόνα των δομών στις περιοχές αυτές οι οποίες θα συζητηθούν αναλυτικά στις παρακάτω παραγράφους.

5.3 Πειραματικό Μέρος

Τα πολύκλωνα αστεροειδή πολυμερή, όπως παρουσιάστηκαν στο κεφάλαιο 2, αναπαριστούν πρότυπα για ύπερ-χαλαρές κολλοειδείς 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.

Στο διάγραμμα 5.3.1 παρουσιάζεται η γραφική παράσταση της κανονικοποιημένης χρονικής συνάρτησης αυτοσυσχέτισης C(q,t) στην πολωμένη γεωμετρία σε κυματοδιάνυσμα σκέδασης q=0.033 nm⁻¹ για τρείς συγκεντρώσεις αστεριού σε κυκλοεξάνιο (καμπύλες 1-3) στην πε<u>οιοχή B</u> του φασικού μας διαγράμματος 5.2.3. Αρκετά κάτω από την συγκέντρωση επικάλυψης των αστεροειδών πολυμερών $C^*_{\alpha\sigma\tau}$, οι αλληλεπιδράσεις αστεριού-αστεριού είναι αμελητέες και η C(q,t) μείωνεται μέσω μιας διαδικασίας χαλάρωσης η οποία ουσιαστικά αντιστοιχεί στην διαδικασία αυτοδιάχυση του αστεριού (καμπύλη 1, διάγραμμα 5.3.1). Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις όπου οι συσχετίσεις μεταξύ των αστεριών δεν μπορούν πια να αγνοηθούν η μείωση της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης C(q,t) αντανακλά συνεργατικές διαδικασίες χαλάρωσης. Συγκεκριμένα γύρω από την συγκέντρωση επικάλυψης των αστεριών $C^*_{\alpha\sigma\tau}$ (καμπύλη 2, διάγραμμα 5.3.1) στην χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης C(q,t) του σκεδαζόμενου πεδίου ανιχνεύονται δύο αναμενόμενες χαλαρωτικές διαδικασίες διάχυσης. Η γρήγορη διαδικασία οφείλεται στις διακυμάνσεις στην συγκέντρωση και αναγνωρίζεται ως η συνεργατική διάχυση των κλάδων των αστεριών ενώ η αργή διαδικασία σχετίζεται με την αυτοδιάχυση των αστεριών η οποία με την αύξηση της συγκέντρωση τους επιδραδύνεται δραματικά λόγω του σταδιακού εγκλωβισμού του αστεριού από τους γείτονες του [13,14]. Η συνεργατική διαδικασία χαλάρωσης η οποία κυριαρχεί στην γρήγορη δυναμική της C(q,t) επιταγχύνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης και βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με παλαιότερες μελέτες στα συστήματα αυτά [13,14]. Αυτού του είδους η συμπεριφορά για την γρήγορη χαλαρωτική διαδικασία είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα της συνεργατικής διάχυσης σε πολυμερή [15] και κολλοειδή [1] και αποδίδεται στην αύξηση της οσμωτικής πίεσης. Επιπλέον η αυτοδιάχυση του αστεριού είναι δυνατόν να ανιχνευθεί μέσω της δυναμικής σκέδασης φωτός λόγω της μικρής πολυδιασποράς στον αριθμό των κλάδων

- 57 -

των αστεριών το οποίο επιβεβαιώθηκε με ανεξάρτητες μετρήσεις της αυτοδιάχυσης του αστεριού με τη βοήθεια της τεχνικής παλμικού NMR (PFG-NMR) [13].

Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις αστεριών (καμπύλη 3, διάγραμμα 3.3.1), η χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του σκεδαζόμενου πεδίου C(q,t) δεν χαλαρώνει πλήρως για t<100s υποδηλώνοντας την μετάβαση σε μια μή-εργοδική κατάσταση λόγω της κινητικής παγίδευσης των αστεριών. Σημειώνουμε ότι η καμπύλη 3 στο διάγραμμα 5.3.1 μετρήθηκε σε μεγάλο κυματοδιάνυσμα σκέδασης q και δείχνει ότι η C(q,t) χαλαρώνει μέσω μια αργής διαδικασίας για t>100s. Σε μικρότερες τιμές του q η C(q,t) δεν χαλαρώνει καθόλου μέσα στο πειραματικό μας παράθυρο χρόνων. Τέτοιου είδους χρονικό πάγωμα της διαδικασίας χαλαράφωσης που σχετίζεται με την αυτοδιάχυση του αστεριού είναι σε συμφωνία με ρεολογικές μετρήσεις που υποδηλώνουν συμπεριφορά στερεού σε παρόμοια συγκέντρωση αστεριού $C_{\alpha \sigma \tau}$ [9] καθώς και με σχετικές θεωρητικές προβλέψεις της mode coupling theory (MCT) [16].



Διάγραμμα 5.3.1: Хρονική συνάρτηση αυτο-συσχέτισης του σκεδαζόμενου πεδίου C(q,t) σε γωνία σκέδασης 150° (q=0.0325nm⁻¹) σε τρείς διαφορετικές συγκεντρώσεις αστεριού $C_{ast}/C_{ast}^* = 0.053(O)$, $0.91(\Box)$, και $1.317(\Delta)$ σε κυκλοεξάνιο σε θερμοκρασία T=20°C (<u>περιοχή B</u>, διάγραμμα 5.2.3). Επιπλέον παρουσιάζεται η C(q,t) σε μείγμα αστεριού-γραμμικής αλυσίδας (<u>περιοχή C</u>, διάγραμμα 5.2.3) συγκεντρώσεως $C_{ast}/C_{ast}^* = 1.317$ και $C_{\gamma\rho}/C_{\gamma\rho}^* = 0.043(\%)$. Το βέλος υποδεικνύει την επιτάχυνση της αργής διαδικασίας χαλάρωσης με την προσθήκη γραμμικών αλυσίδων σε διάλυμα αστεριών όπου μακροσκοπικά συμπεριφέρεται σαν στερεό. Η καμπύλη 3 αντιστοιχεί σε μια μεγάλη μέτρηση (t=12000s) η οποία συμφωνεί με τη μέση τιμή 10 συντομότερων (t=1000s) μετρήσεων σε διαφορετικά σημεία στο υπό εξέταση δείγμα μας (ensemble average).

- 58 -

Προσθέτοντας στο διάλυμα αστεριού (καμπύλη 3) μια πολύ μικρή ποσότητα γραμμικών αλυσίδων $(C_{yo}/C_{yo}^*=0.043)$ παρατηρείται ρευστοποίηση του, όπως αυτή υποδηλώνεται από την εντυπωσιακή επιτάχυνση (πάνω από 3 δεκάδες) της αυτοδιάχυσης του αστεριού. Αυτού του είδους δυναμική απόκριση του συστήματος είναι μια άμεση σε μικροσκοπικό επίπεδο εκδήλωση της μακροσκοπικής από στερεό σε υγρό μετάβαση που παρατηρήθηκε μέσω των ρεολογικών μετρήσεων (κεφάλαιο 4, [9]). Ουσιαστικά υποδηλώνει ότι παρουσία των οσμωτικών δυνάμεων λόγω της παρουσίας των προστιθέμενων γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων, οι άλλοτε κινητικά παγιδευμένες ύπερ-χαλαρές κολλοειδείς σφαίρες (πολύκλωνα αστεροειδή πολυμερή) ελευθερώνονται από τον εγκλωβισμό των γειτόνων τους και επιτρέπονται σε αυτές να διαχυθούν έξω από αυτά με τρόπο που θυμίζει την ρευστοποίηση υάλου σκηρών σφαιρών όταν μικρής εμβέλειας έλξη προστεθεί [10]. Επιπλέον στο εύρος συγκεντθώσεων γθαμμικών αλυσίδων C_{νο} στην πε<u>θιοχή C</u> του φασικού μας διαγθάμματος (διάγραμμα 5.2.3) δεν είχαμε ένδειξη για μετάβαση ξανά σε στερεό σε αντίθεση με τα πειραματικά ευρήματα σε μείγματα σκληρών σφαιρών και γραμμικών αλυσίδων [10]. Στο σύστημα σκληρών σφαιρών η μετάβαση ξανά σε κατάσταση με συμπεριφορά στερεού σχετίζεται με το γεγονός ότι περαιτέρω αύξηση της έλξης μεταξύ των σκληρών σφαιρών (με την αύξηση της συγκέντρωσης των προστιθέμενων γραμμικών αλυσίδων) οδηγεί ξανά σε διαφορετικού είδους κινητική παγίδευση όπου η δυνατή έλξη μεταξύ των σωματιδίων δημιουργεί δεσμούς μεταξύ τους μεγάλης χρονικής διάρκειας ζωής εμποδίζοντας τις δομικές ανακατάξεις οδηγώντας έτσι σε ένα ύαλο όπου οι έλξεις κυριαρχούν. Στην περίπτωση μας δεν υπάρχει εκ των προτέρων λόγος να περιμένουμε την εμφάνιση ελκτικού υάλου. Ο λόγος ασυμμετρίας δ=0.44 είναι αρκετά υψηλός [10] και οι σχετικές κινητικότητες των συστατικών του μείγματος (αστέρια-γραμμικές αλυσίδες) δεν είναι αρκετά παρόμοιες [17].

Η δυναμική του αστεριού μελετήθηκε σε μείγματα αστεριών-γραμμικών αλυσίδων (περιοχή Α του φασικού μας διαγράμματος διάγραμμα 5.2.3) όπου η συγκέντρωση του αστεριού διατηρήθηκε σταθερή και πολύ μικρή ($C_{\alpha\sigma\tau} \cong 0.05C^*_{\alpha\sigma\tau}$). Σε τέτοιες συγκεντρώσεις τα αστέρια θεωρούνται σαν ανεξάρτητα σωματίδια που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και μπορούν να αποτελέσουν σωματίδια ανίχνευσης σε διάλυμα γραμμικών αλυσίδων. Έτσι η αυτοδιάχυση των αστεριών μπορεί να ανιχνευθεί με την δυναμική σκέδαση φωτός μέσω της διαφοράς στο συντελεστή διάθλασης μεταξύ των αστεριών και του διαλύματος γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων.

- 59 -

Αντιπροσωπευτικές δυναμικές μετρήσεις σκέδασης φωτός σε γωνία σκέδασης 90⁰ (q=0.024nm⁻¹) φαίνονται στο διάγραμμα 5.3.2. Σε μικρές συγκεντρώσεις γραμμικών αλυσίδων $C_{\gamma\rho}$ =0.03 $C_{\gamma\rho}^*$ η χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης του σκεδαζόμενου πεδίου C(q,t) μπορεί να περιγραφεί σαν μια απλή εκθετική χαλάρωση η οποία αντιστοιχεί στην διαδικασία αυτοδιάχυσης του αστεριού. Καθώς η συγκέντρωση των γραμμικών αλυσίδων αυξάνει ($C_{\gamma\rho}$ =0.51 $C_{\gamma\rho}^*$,διάγραμμα 5.3.2) η C(q,t) χαλαρώνει μέσω επιπλέον μιας γρήγορης διαδικασίας που αντιστοιχεί στην συνεργατική διάχυση των γραμμικών αλυσίδων. Τα χαρακτηριστικά των διαδικασιών αυτών εξάγονται από τον αντίστοροφο μετασχηματισμό Laplace (ILT) της χρονικής συνάρτησης αυτοσυσχέτισης C(q,t) του σκεδαζόμενου πεδίου η οποία μας δίνει την κατανομή χρόνων με ρυθμό χαλάρωσης Γ. Τέτοιες κατανομές φαίνονται στο διάγραμμα 5.3.2 (γραμμές) όπου από το κέντρο της κατανομής και το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη εξάγουμε τον χρόνο και την ένταση αντίστοιχα της χαλαρωτικής διαδικασίας.



Διάγραμμα 5.3.2 : Χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης C(q,t) του σκεδαζόμενου πεδίου σε θερμοκρασία 20°C σε σε γωνία σκέδασης 90° (q=0.024 nm⁻¹) σε μείγματα αστεριών-γραμμικών αλυσίδων σε κυκλοεξάνιο όπου η συγκέντρωση του αστεριού διατηρείται σταθερή και ίση με $0.05C^*_{\alpha\sigma\tau}$ και αλλάζει η συγκέντρωση των γραμμικών αλύσίδων C_{γρ} στο μείγμα. Επίσης φαίνονται η κατανομή των χρόνων χαλάρωσης εξαγόμενες από τον αντίστροφο μετασχηματισμό Laplace L(ln(t)) της C(q,t) πολλαπλασιασμένοι με τον λόγο της ολικής σκεδαζόμενης έντασης προς αυτής του τολουολίου, για απευθείας σύγκριση των εντάσεων των χαλαρωτικών διαδικασιών.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται συνολικά οι εξαγόμενοι κανονικοποιημένοι συντελεστές διάχυσης $D_{\alpha\sigma\tau(\dot{\eta},\gamma\varrho)} = \Gamma_{\omega\sigma(\dot{\eta},\gamma\varrho)} / q^2$ προς τις τιμές τους για άπειρη αραίωση, όπου

- 60 -

 $\Gamma_{\rm set(h, qe)}$ είναι οι φυθμοί χαλάφωσης για την γφήγοφη (<u>γρ</u>) και την αφγή (<u>αστ</u>) διαδικασία αντίστοιχα μαζί με τις αντίστοιχες εντάσεις τους για τα διαλύματα της φασικής <u>περιοχής Α</u>. Συγκεκριμένα στο διάγραμμα 5.3.3^α η γφήγοφη διάχυση επιταχύνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των γραμμικών αλυσίδων $C_{\rm ge}$ όπως είναι αναμενόμενο για τις συνεργατικές διαδικασίες διάχυσης στα πολυμεφή. Την ίδια στιγμή όμως η αργή διαδικασία χαλάφωσης επιβραδύνεται με την συγκέντρωση των γραμμικών αλυσίδων $C_{\rm ge}$ στην διάχυση στο διάχυση του αστεριού και τελικά σε μεγάλες συγκεντρώσεις $C_{\rm ge}$ στην διάχυση συσσωματωμάτων αστεριών.



Διάγραμμα 5.3.3 : (α) Γραφική παράσταση των κανονικοποιημένων συντελεστών διάχυσης προς τις τιμές τους για άπειρη αραίωση D₀, συναρτήσει της συγκέντρωσης των γραμμικών αλυσίδων $C_{\gamma\rho}/C_{\gamma\rho}^*$ για τα διαλύματα της φασικής <u>περιοχής</u> <u>A</u> : συντελεστής αυτοδιάχυσης αστεριού D^{αστ} (**I**), συντελεστής συνεργατικής διάχυσης γραμμικών αλυσίδων D^{γρ} (**A**). Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει την συγκέντρωση γραμμικών αλυσίδων πέρα από την οποία έχουμε σχηματισμό συσσωματωμάτων αστεριών. Ένθετο : η γραφική παράσταση των εξαγόμενων από ρεολογικές μετρήσεις ιξώδους των διαλυμάτων γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων (χωρίς καθόλου αστεροειδή πολυμερή, δηλαδή μόνο οι πολυμερικές μήτρες) κανονικοποιημένο με την τιμή του ιξώδους του διαλύτη (κυκλοεξάνιο) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης του αραιού αστεριού I_{αστ}(**I**) και των γραμμικών αλυσίδων I_{γρ} (O) προς την τιμή του τολουολίου στο όριο των μικρών κυματοδιανυσμάτων σχωρί του συγκέντρωσης (**q** \rightarrow 0)συναρτήσει της συγκέντρωσης των γραμμικών αλυσίδων καλυσίδων C_{γρ}/C^{*}_{γρ}

Η εξάρτηση της κανονικοποιημένης σκεδαζόμενης έντασης (σε $q \rightarrow 0$) που αντιστοιχεί στις γραμμικές αλυσίδες και στα αστέρια από την συγκέντρωση των γραμμικών αλυσίδων παρουσιάζεται στο διάγραμμα 5.3.3^β. Εύκολα διακρίνεται ότι η σκέδαση από τα αστέρια

- 61 -

κυριαρχεί σε σχέση με αυτής των γραμμικών αλυσίδων σε όλη την <u>περιοχή A</u> του φασικού διαγράμματος 5.2.3 επιτρέποντας έτσι τον ακριβή προσδιορισμό της δυναμικής του αστεριού. Όπως αναμένεται η καμπύλη της έντασης των γραμμικών αλυσίδων I_{γρ} επιδεικνύει μέγιστο γύρω από την συγκέντρωση επικάλυψης τους $C_{\gamma\rho}^*$ λόγω της μετάβασης από την αραιή περιοχή στην ημιαραιή περιοχή (οι αλυσίδες αρχίζουν να αλληλοκαλύπτονται) όπου φαινόμενα συμβολής οδηγούν στην μείωση της I_{γρ}. Περαιτέρω πτώση της I_{γρ} για $C_{\gamma\rho} > 0.1C_{\gamma\rho}^*$ αποδίδεται στην μείωση της διαφοράς στον συντελεστή διάθλασης μεταξύ του αστεριού και γραμμικών αλυσίδων στο διάλυμα.

Τα παραπάνω αποτελέσματα της εξάρτησης του συντελεστή αυτοδιάχυσης του αστεριού $D_{\alpha\sigma\tau}$ με την συγκέντρωση των προστιθέμενων γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων μπορούν να παρουσιαστούν με ένα διαφορετικό τρόπο αν συγκριθούν με το ιξώδες της πολυμερικής μήτρας (γραμμικές αλυσίδες σε κυκλοεξάνιο). Στο ένθετο του διάγραμματος 5.3.3^α παρουσιάζεται η γραφική παράσταση των εξαγόμενων από ρεολογικές μετρήσεις ιξώδους των διαλυμάτων γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων μπορούν του διάγραμματος του διαλυμάτων γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων (χωρίς καθόλου αστεροειδή πολυμερή - πολυμερικές μήτρες) σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης τους C_{νο}.

Συγκεκριμένα στο διάγραμμα 5.3.4[°] παρουσιάζεται η κονονικοποιημένη υδροδυναμική ακτίνα, $R_{\rm H}$, εξαγόμενη από τη σχέση Stokes-Einstein $R_{\rm H} = K_{\rm B}T/6$ πηD όπου η είναι το ιξώδες της πολυμερικής μήτρας (ένθετο, διάγραμμα 5.3.3°). Αρχικά παρατηρούμε μείωση της υδροδυναμικής ακτίνας, $R_{\rm H}$, ξεκινώντας από $C_{\gamma\rho} \approx 0.03 C_{\gamma\rho}^*$ και η οποία προσεγγίζει την ελάχιστη τιμή της $0.7 R_{\rm H}^0$ για $C_{\gamma\rho} \approx 0.5 C_{\gamma\rho}^*$. Στην συνέχεια για $0.5 C_{\gamma\rho}^* < C_{\gamma\rho} < C_{\gamma\rho}^*$ έχουμε μια απότομη αύξηση της $R_{\rm H}$ η οποία αντιστοιχεί σε ένα συσσωμάτωμα αστεριών 5 φορές μεγαλύτερο από το μέγεθος ενός αστεριού.

Еναλλακτικός τρόπος υπολογισμού των παραπάνω μεγεθών είναι μέσω της εξάρτησης της σκεδαζόμενης έντασης από το κυματοδιάνυσμα σκέδασης q. Χαρακτηριστικές μετρήσεις φαίνονται στο ένθετο του διαγράμματος 5.3.3^β όπου παρουσιάζεται η γωνιακή κατανομή της σκεδαζόμενης έντασης για την περίπτωση που αστεριού που έχει συρρικνωθεί ($C_{\gamma\rho} \approx 0.53C_{\gamma\rho}^*$) και για την περίπτωση όπου έχουν σχηματιστεί συσσωματώματα αστεριών ($C_{\gamma\rho} \approx 1.7C_{\gamma\rho}^*$). Στην δεύτερη περίπτωση η ύπαρξη συσωμματωμάτων φαίνεται ξεκάθαρα από την δραματική αύξηση της έντασης στις μικρές τιμές του κυματοδιανύσματος σκέδασης q. Για την περιοχή συγκεντρώσεων γραμμικών αλυσίδων όπου έχουμε συρρίκνωση του αστεριού η γυροσκοπική ακτίνα, \mathbf{R}_{ρ} , υπολογίζεται με προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με την συνάφτηση Guinier [18] ενώ για την πεφιοχή όπου έχουμε συσσωματώματα η προσαφμογή των πειφαματικών δεδομένων έγινε με την συνάφτηση Debye-Bueche [18]. Όπως φαίνεται στο διάγφαμμα 5.3.3^β η εξάφτηση της γυφοσκοπικής ακτίνας, R_g, από την συγκέντφωση της πολυμεφικής μήτφας είναι παφόμοια με της υδφοδυναμικής ακτίνας, R_H υποννοώντας ότι οι αλληλεπιδφάσεις αστεφιού-γφαμμικών αλυσίδων ή φαινόμενα μικτής σκέδασης δεν επηφεάζουν τα πειφαματικά μας δεδομένα. Επιπλέον σε πεφίοδο δύο εβδομάδων τα συσωμματώματα δεν αλλάζουν μέγεθος δείχνοντας έτσι ότι έχουμε συσωμματώματα σε ισοφροπία.



Διάγραμμα 5.3.4 : (α) Γραφική παράσταση της κανονικοποιημένης υδροδυναμικής ακτίνας του αστεριού, $R_{\rm H}/R_{\rm H}^0$ και (β) της κανονικοποιημένης γυροσκοπικής ακτίνας του αστεριού, $R_{\rm g}/R_{\rm g}^0$ συναρτήσει της κανονικοποιημένης συγκέντρωσης των γραμμικών αλυσίδων στο διάλυμα $C_{\gamma \rho}/C_{\gamma \rho}^*$. Στο ένθετο παρουσιάζεται η γωνιακή κατανομή της κανονικοποιημέμης σκεδαζόμενης έντασης του αστεριού για την περίπτωση που αστεριού που έχει συρρικνωθεί $C_{\gamma \rho} \approx 0.53 C_{\gamma \rho}^*$ (\blacksquare) και για την περίπτωση όπου έχουν σχηματιστεί συσσωματώματα αστεριών $C_{\gamma \rho} \approx 1.7 C_{\gamma \rho}^*$ (\bigcirc)

Τα παραπάνω πειραματικά ευρήματα θυμίζουν ανάλογα φαινόμενα όπως ο επαγόμενος διαχωρισμός φάσεων λόγω των δυνάμεων αποκλεισμού σε μείγματα κολλοειδών-πολυμερών [2,4] όπου οι πολυμερικές αλυσίδες προκαλούν μια δραστική έλξη μεταξύ των κολλοειδών [2,4,10]. Στα δικά μας συστήματα, μείγματα αστεριών-γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων, η έλξη λόγω του μηχανισμού αποκλεισμού ουσιαστικά κάνει υπέρθεση στην μικρή εμβέλειας άπωση μεταξύ των αστεριών οδηγόντας στην εξασθένιση της (της άπωσης μεταξύ των αστεριών) [9,19]. Αυτό εκδηλώνεται πειραματικά ως συρρίκνωση του αστεριού. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν σε φορτισμένες και ουδέτερες σφαίρες μικροπηκτωμάτων [20,21]. Παρόλο αυτά στις φορτισμένες σφαίρες η περίπτωση είναι αρκετά πιο περίπλοκη λόγω της παρουσίας φορτίων ενώ στην περίπτωση των ουδέτερων σφαιρών το φαινόμενο είναι αρκετά πιο ασθενές.

Ο σχηματισμός συσσωματωμάτων αστεριών στις υψηλές συγκεντρώσεις γραμμικών αλυσίδων $C_{\gamma\rho}$, μπορεί να να αποδωθεί στην ύπαρξη δύο χαρακτηριστικών στις δραστικές αλληλεπιδράσεις των αστεριών. Στα ήδη συρρικνωμένα αστέρια η επαγώμενη από την υπάρχουσα οσμωτική πίεση έλξη μεταξύ των αστεριών ισσοροπείται από την επαγώμενη λόγω της συσσώρευσης γραμμικών αλυσίδων μεταξύ των αστεριών άπωση. Αυτό οδηγεί στον σχηματισμό σε ισορροπία συσσωματωμάτων αστερίων. Η μείωση τώρα του μεγέθους του αστεριού στα μείγματα αστεριού-γραμμικές αλυσίδες, όπου μόνο εντροπικής φύσεως δυνάμεις είναι παρών, μπορεί να εξηγηθεί με ένα απλό επιχείρημα ισορροπίας οσμωτικών πιέσεων ανάλογο της αναφοράς [20]. Η αύξηση της συγκέντρωσης των γραμμικών αλυσίδων $C_{\gamma\rho}$ η οποία οδηγεί στην αύξηση της οσμωτική πίεση στο αστέρι [22] έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της τοπικής συγκέντρωσης μονομερών στην εξωτερική περιοχή των blobs μέσω της συρρίκνωσης του αστεριού ώστε η αυξημένη οσμωτική πίεση μέσα στο αστέρι [23] να αντισταθμίσει την εξωτερική.

5.4 Δραστικές Μέσες Αλληλεπιδράσεις

Ο σχηματισμός συσσωματωμάτων αστεριών μπορεί επιπλέον να κατανοηθεί μέσα στο θεωρητικό πλαίσιο των δραστικών μέσων αλληλεπιδράσεων (effective interactions) [8] μεταξύ των συστατικών των υπό εξέταση μειγμάτων. Αυτή η προσσέγγιση βασίζεται στον υπολογισμό του δυναμικού αλληλεπίδρασης V_{eff}(r) μεταξύ δύο αστεριών διασπαρμένα μέσα σε ένα διάλυμα πολυμερικών αλυσίδων το οποίο σχετίζεται με την ακτινική συνάρτηση κατανομής μεταξύ αστεριού-αστεριού g₁₁(r; q₁,q₂) μέσω της σχέσης :

$$V_{eff}(r)/K_{B}T = -\lim_{\rho_{1} \to 0} \ln[g_{11}(r;\rho_{1},\rho_{2})]$$
 [5.2]

Ο υπολογισμός της g₁₁(r; ρ₁,ρ₂), όπου 1 αντιστοιχεί στο αστέρι και 2 στις γραμμικές πολυμερικές αλυσίδες, πραγματοποιήθηκε από τον Καθ. Χ.Ν Λύκο και την ομάδα του

- 64 -

όπου έλυσαν την two-component hypernetted chain (HNC) [8]. Για την αλληλεπίδραση μεταξύ δύο αστεριών διαμέτρου σ και αριθμό κλάδων f, με τα κέντρα τους να απέχουν απόσταση 1, χρησιμοποιήθηκε μια λογαριθμική-Yukawa τύπου μορφή [24], κεφάλαιο 4 την αλληλεπίδοαση γοαμμικής-γοαμμικής εξίσωση [4.1]] ενώ για αλυσίδας χρησιμοποιήθηκε η σχέση $v_{22}(r)=1.87K_{B}Te^{-(r/\tau)^{2}}$, με τ= $1.13R_{g}^{\gamma\rho}$ [25]. Τέλος η αστεριού-γραμμικής αλυσίδας αλληλεπίδραση αυτή έχει την μορφή $u_{12}(\mathbf{r}) = 1.387 K_B T \left(\mathbf{r}/\xi \right)^{-12}$ όπου $\xi = \left(\sigma + 2\sigma / \sqrt{f} + R_g^{\gamma \varrho} \right) / 2$ και $\sigma = 1.2 R_g^{\alpha \sigma \tau}$ [9].



Διάγραμμα 5.3.5 : Γραφική παράσταση του δραστικού δυναμικού V_{eff} μεταξύ δύο αστεροειδών πολυμερών υπό την παρουσία γραμμικών αλυσίδων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις με λόγο ασυμμετρίας $\delta = R_g^0(\gamma \rho)/R_g^0(\alpha \sigma \tau) = 0.44$. Στο ένθετο παρουσιάζεται η γραφική παράσταση του παράγοντα δομής αστεριού-αστεριού S₁₁(Q) σε σταθερή συγκέντρωση αστεριού $C_{\alpha\sigma\tau}/C_{\alpha\sigma\tau}^* = 0.053$ σε διαφορετικές συγκεντρώσεις γραμμικών αλυσίδων αλυσίδων συ μαι του Γ. Ε.Ν Likos [28]]

Το εξαγόμενο δυναμικό αλληλεπίδρασης $V_{eff}(r)$ μεταξύ δύο αστεριών φαίνεται στο διάγραμμα 5.3.5 για μείγματα αστεριού-γραμμικών αλυσίδων ίδια με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό μέρος σε διάφορες συγκεντρώσεις $C_{\gamma \rho}$ με τον ίδιο λόγο ασυμμετρίας $\delta = R_g^0(\gamma \rho) / R_g^0(\alpha \sigma \tau) = 0.44$. Ξεκάθαρα, διακρίνεται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των γραμμικών αλυσίδων $C_{\gamma \rho}$ μειώνει το εύρος της άπωσης και τελικά
εμφανίζεται ένα ελκτικό μέρος στο δυναμικό αλληλεπίδρασης V_{eff}(r) το οποίο είναι σε ποσοτική συμφωνία με το πείραμα το οποίο δείχνει δημιουργία συσωμματωμάτων αστεριών.

Επίσης ένα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό του $V_{eff}(\mathbf{r})$ είναι ότι για συγκεντρώσεις γραμμικών αλυσίδων $C_{\gamma\rho} > 0.31C_{\gamma\rho}^*$ έχουμε την εμφάνιση ενός ασθενούς απωστικού φράγματος (weak repulsive barrier). Αυτό προηγείται του ελκτικού μέρους του δυναμικού $V_{eff}(\mathbf{r})$ και αποδίδεται στην ενέργεια που χρειάζεται για να αποβάλουν τις γραμμικές αλυσίδες που συσωρρεύονται στο χώρο μεταξύ δύο αστεριών (τα οποία σπρώχνονται το ένα στο άλλο λόγω της εξωτερικής οσμωτικής πίεσης). Παρόμοια αποτελέσματα έχουν βρεθεί σε μείγματα μεγάλων και μικρών σκληρών σφαιρών [26].

Етіпλέον πληροφορία μπορεί να εξαχθεί από την εξάρτηση του θεωρητικού παράγοντα δομής αστεριού-αστεριού S₁₁(Q). Επιλεγμένα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο ένθετο του διαγράμματος 5.3.5 σε μείγματα με συγκέντρωση αστεριού $C_{aot}/C_{aot}^*=0.053$ σε διαφορετικές συγκεντρώσεις προστιθέμενων γραμμικών αλυσίδων και λόγο ασυμμετρίας $\delta = R_g^0(\gamma \rho)/R_g^0(\alpha \sigma \tau) = 0.44$. Συγκεκριμένα ενώ στην περιοχή των χαμηλών συγκεντρώσεων γραμμικών αλυσίδων $C_{\gamma \rho}$ παρατηρείται μία κορυφή, για $C_{\gamma \rho}/C_{\gamma \rho}^* > 0.65$ σε μικρά κυματοδιανύσματα σκέδασης Q έχουμε την εμφάνιση μια πλατιάς κορυφής υποδηλώνοντας μεγαλύτερης εμβέλειας χωρικές συσχετίσεις οι οποίες σχετίζονται με την σχετική απόσταση των συσσωματωμάτων αστεριών. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης των γραμμικών αλυσίδων $C_{\gamma \rho}$ οδηγεί τη νέα κορυφή σε μικρότερες τιμές του Q το οποίο σημαίνει αύξηση της μέσης απόστασης μεταξύ των συσσωματωμάτων δηλαδή αυξάνεται ο αριθμός των αστεριών από τα οποία αποτελούνται.

Αυτό βρίσκεται σε συμφωνία με τα πειραματικά μας ευρήματα σχετικά με την αύξηση των τιμών της υδροδυναμικής R_H και γυροσκοπικής R_g ακτίνας πάνω από την συγκέντρωση γραμμικών αλυσίδων όπου έχουμε εμφάνιση συσσωματωμάτων (διάγραμμα 5.3.5, C_{γe}/C^{*}_{γe} > 0.53). Επίσης η παρατήρηση μας ότι τα συσωμματώματα δεν αλλάζουν μέγεθος με τον χρόνο, δείχνοντας έτσι ότι έχουμε συσωμματώματα σε θερμοδυναμική ισορροπία, φαίνεται στα χαρακτηριστικά του θεωρητικά εξαγόμενου παράγοντα δομής αστεριού-αστεριού S₁₁(Q) (διάγραμμα 5.3.5, ένθετο, γκρί και πορτοκαλί καμπύλη) όπου έχουμε τοπικό ελάχιστο για Q=0 και επομένως το σύστημα είναι μακριά από κάποιο διαχωρισμό φάσεων. Στο κεφάλαιο αυτό δείξαμε τα αποτελέσματα της επαγόμενης λόγω του φαινομένου αποκλεισμού μικρής εμβέλειας έλξεων σε μοντέλο σύστημα χαλαρών κολλοειδών τα οποία επιδεικνύουν μικρής εμβέλειας απώσεις. Για συγκεντρώσεις $0.01C_{\gamma e}^* < C_{\gamma e} < 0.5C_{\gamma e}^*$ η εξωτερική οσμωτική πίεση των γραμμικών αλυσίδων συρρικνώνει τα αστέρια περίπου 30%. Σε υψηλότερες $C_{\gamma e}$ οδηγεί στον σχηματισμό συσωμματωμάτων αστεριών σε θεμοδυναμική ισορροπία. Τα ευρήματα αυτά εξηγήθηκαν μέσω της αρχικής μείωσης του εύρους άπωσης και στην συνέχεια της δημιουργίας ελκτικού μέρους στο δραστικό δυναμικό $V_{\rm eff}$ μεταξύ δύο αστεροειδών πολυμερών. Σε υψηλές συγκεντρώσεις αστεριού $C_{\rm act}$, στην περιοχή όπου το σύστημα έχει συμπεριφορά υάλου, η προσθήκη γραμμικών αλυσίδων οδηγεί στη εντυπωσιακή επιτάχυνση της αυτοδιάχυσης του μεγέθους του αστεριού καθώς και της αναπτυσόμενης έλξης μεταξύ των αστεριών.

<u>ΑΝΑΦΟΡΕΣ</u>

[1]PUSEY P.N., in *Colloidal Suspensions* in Liquids, Freezing and the Glass Transition, Les Houches, (1991), edited by HANSEN J.P., LEVESQUE D., ZINN-JUSTIN J., SESSION LI (Elsevier, Amsterdam), 1991, pp. 763_942.

[2] POON W.C.K., Curr. Opin. Col. Int. Sci., 3 (1998) 593.

[3] ILETT S.M. et.al., Phys. Rev. E, 51 (1995) 1344.

[4] ASAKURA S. and OOSAWA F., J. Chem. Phys., 22 (1954) 1255.

[5]ROOVERS J. et al, Macromolecules, 26 (1993) 4324.

[6]DAOUD M. and COTTON J.P., J. Phys. (Paris), 43 (1982) 531; GREST G.S. et al., Adv. Chem. Phys., XCIV, (1996) 67.

[7]WITTEN T.A. and PINCUS P.A., *Macromolecules*, 19 (1986) 2509; LIKOS C.N. *et al. Phys. Rev. Lett.*, 80 (1998) 4450.

[8]LIKOS C.N., Phys. Rep., 348 (2001) 267.

[9] STIAKAKIS E., et al., Phys. Rev. Lett., 89 (2002) 208302.

[10]PHAM K.N. *et al., Science*, 296 (2002) 104; ECKERT T. and BARTSCH E., *Phys. Rev. Lett.*, 89 (2002) 125701; CHEN S-H. *et al., Science*, 300 (2003) 619.

[11]BERGENHOLTZ J. and FUCHS M., *Phys. Rev. E*, 59 (1999) 5706; DAWSON K. *et al.*, *Phys. Rev. E*, 63 (2000) 011401.

- [12] PROVENCHER S.W., Comput. Phys. Commu., 27 (1982) 213.
- [13]SEGHROUCHNI R. et. al., Europhys. Lett., 42, (1998) 271
- [14] SEMENOV A.N. et al., Langmuir, 15 (1999) 358.
- [15]DOI M. AND ENDWARDS S. F., *The Theory of Polymer Dynamics* (Oxford Science Publications) 1986.
- [16]FOFFI G. et al., Phys. Rev. Lett., 90 (2003) 238301.
- [17]ZACCARELLI E. et al., Phys. Rev. Lett., 92 (2004) 225703.
- [18]HIGGINS J.S. AND BENOIT H.C., *Polymers and Neutron Scattering*, (Clarendon Press), 1997.
- [19]STIAKAKIS E. et al., Langmuir, 19 (2003) 6645.
- [20] FERNANDEZ-NIEVES A. et al., J. Chem. Phys., 119 (2003) 10383.
- [21] SAUNDERS B.R. et.al., Colloid Polym. Sci., 9 (1997) 275.
- [22]DOI M., Introduction to Polymer Physics (Oxford Science Publications, New York), 1992;
- NODA I. et al., Macromolecules, 16 (1981) 668.
- [23] JUSUFI A. et al., J. Phys.: Condens. Matter, 13 (2001) 6177.
- [24]LIKOS C.N. et al., Phys. Rev. Lett., 80 4450 (1998).
- [25] LOUIS A.A. et al., Phys. Rev. E, 62 (2000) 7961.
- [26] ATTARD P., J. Chem. Phys., 91 (1989) 3083; GOETZELMANN B. et al., Europhys. Lett., 57
- (1998) 6785; CROCKER J.C. et al., Phys. Rev. Lett., 82 (1999) 4352.
- [27]SCIORTINO F. et al., Phys. Rev. Lett., 93 (2004) 055701; STRADNER A. et al., Nature, 432 (2004) 492; LIU Y. et al., J. Chem. Phys., 122 (2005) 044507.
- [28] STIAKAKIS E., PETEKIDIS G., VLASSOPOULOS D., LIKOS C.N, IATROU H., HADJICHRISTIDIS N. AND ROOVERS J., *Europhys. Lett.*, 72, (2005) 664.

Κεφάλαιο 6

Τροποποίηση Φασματοσκοπίας Συσχέτισης Φωτονίων για την Μέτρηση Άκρως Αργών Διαδικασιών Χαλάρωσης σε Εργοδικά και μή Συστήματα

Στο κεφάλαιο θα περιγράψουμε μια τροποποίηση της συμβατικής φασματοσκοπίας συσχέτισης φωτονίων (Δυναμική Σκέδαση Φωτός) χρησιμοποιώντας μια ψηφιακή CCD κάμερα σαν ανιχνευτή. Η μέθοδος αυτή δίνει την δυνατότητα να μετρηθούν σωστά άκρως αργές διαδικασίες χαλάρωσης σε εργοδικά και μή συστήματα λόγω της στατιστικής υπεροχής της στους αργούς χρόνους (1-10⁴sec) σε σχέση με τον συμβατικό τρόπο. Επίσης παρέχεται η δυνατότητα να έχουμε στιγμιότυπα (snapshot) της δυναμικής συστημάτων όπου η δυναμική τους αλλάζει με τον χρόνο (nonstationary systems). Η τροποποιημένη πειραματική διάταξη ελέγχθηκε μέσω της μετρούμενης συνάρτησης αυτοσυσχέτισης της σκεδαζόμενης έντασης σε αραιό διάλυμα σφαιρών πολυστυρενίου σε γλυκερόλη (glycerol). Τα αποτελέσματα ήταν σε πολύ καλή συμφωνία με αυτά από μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός χρησιμοποιώντας την συμβατική πειραματική διάταξη. Επιπλέον παρουσιάζονται αποτελέσματα για άκρως αργές διαδικασίες χαλάρωσης που είναι παρούσες σε πολύ πυκνά διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών πολυμερών όταν αυτά υπόκεινται σε μια αντιστρεπτή μετάβαση πήκτωσης με την αύξηση της βερμοκρασίας.

6.1 Εισαγωγή

Η δυναμική σκέδαση φωτός (DLS)¹ είναι μια καλά εδραιωμένη πειραματική τεχνική για την μελέτη δυναμικής σε διαλύματα κολλοειδών, πολυμερών και άλλων πολύπλοκων ρευστών. Επιτυχώς εφαρμόστηκε σε αμέτρητα προβλήματα στον τομέα της φυσικής, χημείας, βιολογίας και ιατρικής.

Σε ένα πείραμα DLS η ποσότητα που μας ενδιαφέρει είναι η μέση τιμή της χρονικής συνάρτησης αυτοσυσχέτισης των διακυμάνσεων της έντασης του σκεδαζόμενου φωτός. Μια τυπική πειραματική διάταξη περιλαμβάνει συνεχές λέιζερ, γωνιόμετρο, και ανιχνευτή (3.2.2). Ο ανιχνευτής που είναι συνήθως ένας φωτοπολλαπλασιαστής συλλέγει φως από μία περιοχή συμφωνίας (speckle) [1,2], και το σήμα αναλύεται από ένα ηλεκτονικό συσχετιστή φωτονίων (correlator). Για να έχουμε καλή στατιστική ακρίβεια είναι αναγκαίο να γίνει εκτεταμένη δειγματοληψία για την μέση τιμή της χρονικής εξέλιξης της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης της σκεδαζόμενης έντασης. Για παράδειγμα αβεβαιότητα της τάξης του 1% της g(q,t) (3.2.2) σε κάποιο χρόνο t απαιτεί 10000 μετρήσεις της (I(0)I(t)). Επιπλέον εξ ορισμού για μή εργοδικά δείγματα η χρονική μέση τιμή της εξέλιξης (time average) της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης της σκεδαζόμενης έντασης δεν είναι πια ίση με την χωρική μέση τιμή της κατανομής (ensemble average) της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης της σκεδαζόμενης έντασης. Αυτό σημαίνει ότι η συνθήκη Siegert δεν είναι πια έγκυρη και επομένως ο καθορισμός της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης του ηλεκτρικού πεδίου C(q,t) από την μέση τιμή της χρονικής εξέλιξης της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης της σκεδαζόμενης ένταση δεν είναι πια τετριμμένη διαδικασία [4].

Στο κεφάλαιο αυτό θα δούμε ότι η πιο άμεση αντιμετώπιση του προβλήματος είναι η χρήση ενός αισθητήρα πολλαπλών στοιχείων όπως αυτός μιας ψηφιακής κάμερας CCD για την συλλογή σκεδαζόμενου φωτός από πολλές διαφορετικές περιοχές συμφωνίας ταυτοχρόνως [3]. Στις επόμενες παραγράφους θα παρουσιάσουμε την τροποποιημένη πειραματική διάταξη DLS για την μέτρηση άκρως αργών διαδικασιών χαλάρωσης σε εργοδικά και μή συστήματα καθώς και στη χρήση της στη μελέτη του φαινομένου της θερμοαντιστρεπτής μετάβασης πήκτωσης σε πυκνά διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών. Θα δείξουμε ότι λόγω της στατιστικής υπεροχής της στους αργούς χρόνους (1-10⁴sec) σε σχέση με τον συμβατικό τρόπο μπορούμε να διακρίνουμε διαφορετικών τύπων κινητικά παγιδευμένων καταστάσεων όπως αυτές υποδηλώνονται από την αλλαγή στην μορφή της πτώσης της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης C(q,t) από εκθετική σε λογαριθμική.

¹ Τα αρχικά **DLS** σημαίνουν Δυναμική Σκέδαση Φωτός (**D**ynamic Light Scattering). Αυτό το ακρωνύμιο θα χρησιμοποείται στο κείμενο για λόγους συντομίας.

6.2 Φασματοσκοπία Συσχέτισης Φωτονίων Πολλαπλών περιοχών συμφωνίας (MSCS)²

Σε ένα συμβατικό πείραμα DLS η βασική ιδέα είναι να ακτινοβολίσουμε το δείγμα με μια σύμφωνη δέσμη φωτός από ένα λέιζερ και να μετρήσουμε τις χρονικές διακυμάνσεις του μοτίβου πολλαπλών περιοχών συμφωνίας (speckle pattern) λόγω σκέδασης (σχεδιάγραμμα 6.2.1). Η οπτική διάταξη (σύστημα ανίχνευσης) για την συλλογή του σκεδαζόμενου φωτός σε μια γωνία θ τοποθετείται με τέτοιο τρόπο ώστε να μετριέται η ένταση μιας μόνο περιοχής συμφωνίας (one speckle).



Σχεδιάγραμμα 6.2.1 : Σχηματική αναπαράσταση της βασικής ιδέας σε ένα συμβατικό πείραμα **DLS.** Το q ονομάζεται διάνυσμα σκέδασης και ορίζεται από τις διευθύνσεις διάδοσης του εισερχόμενου (i) και του σκεδαζόμενου (f) μήκους κύματος (δηλ. $\vec{q} = \vec{k}_i \cdot \vec{k}_f$) και ουσιαστικά ορίζει την γωνία σκέδασης θ. Επειδή έχουμε ελαστική σκέδαση $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = 2\pi/\lambda$

Η μέτρηση της έντασης I(t) από μία μόνο περιοχή συμφωνίας επιτρέπει την πλήρη καταγραφή των διακυμάνσεων³ της I(t)= $\langle I \rangle \pm \delta I(t) \mu \epsilon \delta I(t) \approx \langle I \rangle$. Η συλλογή της I(t) από περισσότερες από μία περιοχές συμφωνίας οδηγεί σε μείωση των $\delta I(t)$ εξαιτίας της άθροισης των μή σύμφωνων εντάσεων από διαφορετικές περιοχές συμφωνίας και στην ελλάτωση του $f^* = \langle \delta I^2 \rangle / \langle I \rangle^2$ (3.2.2). Η χρονική διάρκεια μιας τυπικής διακύμανσης δηλαδή ο χρόνος ζωής της περιοχής συμφωνίας καθορίζεται από τον χρόνο που χρειάζεται ένας σκεδαστής για να κινηθεί τέτοια απόσταση ώστε η φάση του σκεδαζόμενου φωτός να αλλάξει περίπου κατά π. Η δυναμική του σκεδαζόμενου φωτός και επομένως η δυναμική των

² Τα αρχικά **MSCS** σημαίνουν Φασματοσκοπία Συσχέτισης Φωτονίων Πολλαπλών περιοχών συμφωνίας (**M**ultiSpeckle Correlation Spectroscopy). Αυτό το ακρωνύμιο θα χρησιμοποείται στο κείμενο για λόγους συντομίας όταν αναφερόμαστε στην τροποποιημένη **DLS**.

³ Λόγω της θερμικής κίνησης των σκεδαστών.

σκεδαστών μπορεί να περιγραφεί ποσοτικά μέσω της χρονικής συνάρτησης αυτοσυσχέτισης του σκεδαζόμενου φωτός.

Υπάρχουν δύο σημαντικές προυποθέσεις για την σωστή χρήση της συμβατικής μεθόδου στον υπολογισμό της χρονικής συνάρτησης αυτοσυσχέτισης του σκεδαζόμενου φωτός. Πρώτον θα πρέπει η δυναμική του συστήματος να μην αλλάζει με το χρόνο (stationary dynamics) τουλάχιστον κατά τη διάρκεια του πειράματος. Γενικά για να έχουμε μια ακριβή μέτρηση της C(q,t) θα πρέπει ο χρόνος του πειράματος t_{exp} να διαρκεί πολλές φορές του μέσου χρόνου χαλάρωσης τ_{rel} της πιο αργής διακύμανσης της σκεδαζόμενης έντασης (δηλαδή για αβεβαιότητα της τάξης του 1% απαιτείται χρόνος μέτρησης ~10⁴ τ_{rel}). Επομένως σε αυτήν την περίπτωση η δυναμική των σκεδαστών δεν θα πρέπει να αλλάζει σημαντικά⁴ για χρονική περίοδο ~10⁴ τ_{rel}.

Δεύτερον, το υπό εξέταση σύστημα πρέπει να έχει εργοδική συμπεριφορά. Σέ ένα πείραμα σκέδασης φωτός ένα σύστημα χαρακτηρίζεται σαν εργοδικό εάν κάθε περιοχή συμφωνίας (speckle) έχει την ίδια κατανομή εντάσεων με την μέση τιμή όλων των περιοχών συμφωνίας (emsemble of the speckles). Αν και αυτή η προυπόθεση ικανοποιείται για ένα μεγάλο αριθμό συστημάτων, υπάρχουν παρόλο αυτά συστήματα με πολύ αργή δυναμική (π.χ κινητικά παγιδευμένες καταστάσεις σε πυκνά διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών όπως θα δούμε στην παραγράφο 6.3) τα οποία δεν είναι εργοδικά με την παραπάνω έννοια. Για να μελετηθεί η δυναμική τέτοιων συστημάτων με δυναμική σκέδαση φωτός πρέπει να μετρηθεί αξιόπιστα η μέση χωρική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης C(q,t) (και όχι η μέση χρονική), η οποία θα περιέχει την αντιπροσωπευτική δυναμική ολόκληρου του υπό εξέταση συστήματος.

Άλλος απλός τρόπος πραγματοποιήσουμε μετρήσεις DLS σε μή εργοδικά συστήματα είναι να περιστρέφουμε ή να μετακινούμε το δείγμα έτσι ώστε να μετράμε την C(q,t) σε διαφορετικές περιοχές συμφωνίας. Η μέση τιμή των μετρήσεων αυτών θα μας δώσει την πραγματική μέση τιμή της χωρικής κατανομής (ensemble average) της C(q,t) (brute force method) [5]. Έτσι δεν χρειάζεται η κάθε χρονική μέτρηση να διαρκεί παραπάνω από τον χρόνο χαλάρωσης της διαδικασίας που μας ενδιαφέρει να μετρήσουμε. Παρόλο αυτά για μια αξιόπιστη μέση τιμή χρειαζόμαστε γύρω στις 1000 χρονικές μετρήσεις πράγμα που σημαίνει για ένα έχουμε ένα λογικό συνολικό χρόνο μέτρησης της τάξης των ωρών μας περιορίζει στη μέτρηση διαδικασιών χαλάρωσης το πολύ μέχρι 10⁻¹-10⁰ sec. Επίσης

⁴ Εάν η πιο αργή χαλαρωτική διαδικασία στην χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης C(q,t) είναι μεταξύ 10-1000sec σημαίνει ότι ο χρόνος μέτρησης t_{exp} για να έχουμε καλή στατιστική ακρίβεια στην C(q,t) θα είναι μέρα-μήνες αντίστοιχα.

βασική προυπόθεση είναι να μην αλλάζει η δυναμική του συστήματος μέσα στο χρόνο που χρειαζόμαστε για να μετρήσουμε την C(q,t) στις διαφορετικές περιοχές συμφωνίας.

Το πρόβλημα μετρήσεων DLS σε μή εργοδικά συστήματα αντιμετωπίστηκε από τους Pusey και van Megen [4] οι οποίοι παρουσιάσαν μια έξυπνη μέθοδο για την σωστή μέτρηση της μέσης τιμής της χρονικής εξέλιξης (time average) της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης της σκεδαζόμενης έντασης. Η τεχνική αυτή αποδείχθηκε πολύ χρήσιμη αλλά έχει κάποια μειονεκτήματα. Καταρχήν η δυναμική του συστήματος δεν θα πρέπει να αλλάζει σημαντικά κατά την διάρκεια του πειράματος. Επιπλέον υποφέρει από τον ίδιο περιορισμό που υπάρχει και στα συμβατικά πειράματα DLS δηλαδή η μέτρηση θα πρέπει να διαρκεί αρκετά περισσότερο από την αργότερη διακύμανσης της σκεδαζόμενη έντασης που κάποιος ενδιαφέρεται να μετρήσει.

Μια εναλλακτική λύση σε σύγκριση με τις παραπάνω προσεγγίσεις στο πρόβλημα της μή εργοδικότητας (και γενικότερα των αργών διαδικασιών χαλάρωσης) είναι η χρήση ενός αισθητήρα πολλαπλών στοιχείων για την ταυτόχρονη ανίχνευση της I(t) από διαφορετικές περιοχές συμφωνίας. Ουσιαστικά μια χρονική σειρά εικόνων (images) του σκεδαζόμενου φωτός καταγράφονται από την CCD κάμερα και αποθηκεύονται στον σκληρό δίσκο ενός ηλεκτρονικού υπολογιστή. Στην συνέχεια οι εικόνες επεξεργάζονται έτσι ώστε η ένταση από κάθε εικονοστοιχείο (pixel) του αισθητήρα της CCD να χρησιμοποιείται σαν δεδομένο εισόδου στον δικό του συσχετιστή (correlator). Με άλλα λόγια κάθε εικονοστοιχείο λειτουργεί σαν τον ένα ανιχνευτή στα συμβατικά πειράματα DLS. Επομένως αφού η διακυμάνση στην ένταση κάθε περιοχής συμφωνίας είναι ανεξάρτητη από ότι στις άλλες περιοχές συμφωνίας⁵ έχουμε Ν διαφορετικές δειγματοληψίες δεδομένων, όπου Ν είναι ο αριθμός των περιοχών συμφωνίας στο οπτικό πεδίο του CCD αισθητήρα. Εάν το Ν είναι αρκετά μεγάλο (N~10⁴) τότε μπορούμε να υπολογίσουμε μια πραγματική μέση τιμή της χωρικής κατανομής (ensemble average) της C(q,t) χωρίς να χρειάζεται να καταφύγουμε σε μεγάλης χρονικής διάρκειας μετρήσεις.

Αυτή η προσέγγιση λύνει ταυτόχρονα αρκετά προβλήματα της συμβατικής μεθόδου. Πρώτον έχουμε απευθείας πρόσβαση στην μέση τιμή της χωρικής κατανομής (ensemble average) της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης της σκεδαζόμενης έντασης (~10⁴ δειγματοληψίες). Δεύτερον η δυναμική του υπό εξέταση συστήματος δεν χρειάζεται να είναι είναι σταθερή με τον χρόνο αφού δεν χρειάζεται να πάρουμε μεγάλες χρονικές μέσες τιμές της C(q,t) δεδομένου ότι έχουμε ένα μεγάλο αριθμό περιοχών συμφωνίας στο οπτικό πεδίο του CCD αισθητήρα. Έτσι ουσιαστικά μπορούμε να έχουμε στιγμιότυπα της μή στατικής

⁵ Διαφορετικές περιοχές συμφωνίας είναι στατιστικά ανεξάρτητες.

δυναμικής (nonstationary dynamics) του συστήματος απλώς υπολογίζοντας την C(q,t) σε διαφορετικές χρονικές στιγμές έναρξης (δύο χρόνων συνάρτηση αυτοσυσχέτισης).

Δύο είναι οι πρακτικοί περιορισμοί στην τροποποιημένη DLS. Πρώτον ο μικρότερος χρόνος καθυστέρησης για τον οποίο μπορεί να μετρηθεί η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης ορίζεται από την ταχύτητα δειγματοληψίας (frame rate) της κάμερας. Για τα πειράματα που έγιναν στο κεφάλαιο αυτό χρησιμοποιήθηκε κάμερα CCD με μέγιστη ταχύτητα δειγματοληψίας⁶ 20 εικόνες/sec. Ο δεύτερος σημαντικός περιορισμός σχετίζεται με την περιορισμένη ευαισθησία του αισθητήρα της CCD σε σχέση με τον φωτοπολλαπλασιαστή που χρησιμοποιείται στην συμβατική DLS. Αυτό σημαίνει ότι χρειάζονται λέιζερ με μεγάλη ισχύ (>150mW) αν και αυτό δεν είναι απόλυτα αναγκαίο αφού επίσης εξαρτάται και από τον βαθμό σκέδασης του υπό εξέταση συστήματος (για τις μετρήσεις μας χρησιμοποιήσαμε λέιζερ με ισχύ ~150mW).

6.2.1 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική μας διάταξη παρουσιάζεται στο σχεδιάγραμμα 6.2.2. Στην διάταξη αυτή συνδυάζονται δύο τρόποι ανίχνευσης του σκεδαζόμενου φωτός. Ο συμβατικός τρόπος (DLS, 1 σχεδιάγραμμα 6.2.2) και ο νέος (MSCS, 2 σχεδιάγραμμα 6.2.2). Το υπό εξέταση διάλυμα βρίσκεται μέσα σε μια κυλινδρική κυψελίδα διαμέτρου 10 mm η οποία τοποθετείται με τέτοιο τρόπο ώστε η δέσμη του λέιζερ να περνάει από το κέντρο της που συμπίπτει με τον άξονα περιστροφής του γωνισμέτρου. Η κυψελίδα τοποθετείται σε λουτρό το οποίο εμπεριέχει τολουόλιο (γενικά υγρό ίδιου, κατά προτίμηση, δείκτη διάθλασης με το γυαλί) ώστε να αποφεύγονται φαινόμενα ανάκλασης. Η θερμοκρασία του λουτρού, άρα και του δείγματος, καθορίζεται και σταθεροποιείται με την χρήση θερμοστάτη.

Η πηγή φωτός που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα συνεχές λέιζερ με μήκος κύματος λ=532 nm και μέγιστη ένταση περίπου ίση με 150 mW. Η κάθετα πολωμένη δέσμη του λέιζερ προσπίπτει στο δείγμα μέσω ενός συστήματος (BC(beam coupler)-B(collimator), σχεδιάγραμμα 6.2.2) οπτικής ίνας⁷ (single mode – polarization maintened) η οποία τοπθετείται όσο πιο κοντά γίνεται στο γωνιόμετρο. Η πόλωση της εισερχόμενης και της σκεδαζόμενης δέσμης είναι κάθετη στο επίπεδο σκέδασης και καθορίζεται από τους πολωτές Π1,Π2,Π3. Η εισερχόμενη δέσμη αφού περάσει από τον πολωτή Π1 πέφτει πάνω

⁶ Γρήγορες αλλά ακριβές CCD κάμερες μπορούν να προσεγγίσουν μέχρι και 10000 εικόνες/sec χρησιμοποιώντας βέβαια μια μικρή περιοχή του αισθητήρα (50x50 εικονοστοιχεία).

⁷ Η εκλογή συστήματος οπτικής ίνας για την μεταφορά της προσπίπτουσας δέσμης θα εξηγηθεί στην παράγραφο 6.2.2.

σε ένα φακό Φ1 με εστιακή απόσταση f=100mm και εστιάζεται στο κέντρο της κυψελίδας αυξάνοντας έτσι την ένταση του σκεδαζόμενου φωτός.



Σχεδιάγραμμα 6.2.2 : Σχηματική αναπαράσταση της πειραματική μας διάταξης. Στην δάταξη αυτή συνδυάζονται δύο τρόποι ανίχνευσης του σκεδαζόμενου φωτός. Ο συμβατικός τρόπος (DLS, 1) και ο νέος (MSCS, 2). Επιπλέον παρουσιάζεται εικόνα του μοτίβου πολλαπλών περιοχών συμφωνίας (speckle pattern) όπως ανιχνεύεται με την CCD κάμερα (MSCS, 2).

Οι ανιχνευτικές μονάδες, οπτική ίνα-φωτοπολλαπλασιαστής (συμβατική) και CCD (νέα) βρίσκονται πάνω στους δύο βραχίονες του γωνιομέτρου 1 και 2 αντίστοιχα. Στον βραχίονα 1 υπάρχει η ανιχνευτική μονάδα για συμβατικά DLS πειράματα η οποία συλλέγει το σκεδαζόμενο φώς σε μια συγκεκριμένη γωνία αφού περάσει από τον πολωτή Π1 μέσω μια οπτικής ίνας (single mode) με την βοήθεια ενός φακού GRIN (gradient index lens), ο οποίος εστιάζει το σκεδαζόμενο φώς στο κέντρο της ίνας (O/Z collimator, LPC-01-488-3.5/125-S-0.6-2.6GR-25-3S-3A-4)⁸. Η οπτική ίνα συνδέεται στον φωτοπολλαπλασιαστή (PM1) και αυτός στην ηλεκτρονική κάρτα (C) συσχέτισης (correlator) όπου υπολογίζεται η χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της σκεδαζόμενης έντασης στην συγκεκριμένη γωνία σκέδασης.

Στον βραχίονα 2 υπάρχει η ανιχνευτική μονάδα CCD για την τροποποιημένη δυναμική σκέδαση φωτός MSCS. Αυτή αποτελείται από ένα πολωτή Π2, διάφραγμα Δ1 διαμέτρου 2.5mm και 8-bit CCD κάμερα (Basler A301f) με μέγεθος αισθητήρα 658x494 εικονοστοιχεία. Το διάφραγμα μπροστά από τον αισθητήτα του CCD μας επιτρέπει να συλλέξουμε το σκεδαζόμενο φώς σε μια μικρή στερεά γωνία⁹ η οποία έχει κέντρο την διεύθυνση που ορίζει ο βραχίονας 2 του γωνισμέτρου. Αυτού του είδους η διάταξη μας δίνει την δυνατότητα να παρακολουθούμε συγχρόνως ένα μεγάλο αριθμό περιοχών συμφωνίας (speckles) με την ίδια γωνία σκέδασης (φωτεινές κηλίδες στην εικόνα του διαγράμματος 6.2.2, φωτεινές κηλίδες).

Ουσιαστικά ο αισθητήρας της CCD επιτελεί την λειτουργία του φωτοπολλαπλασιαστή (DLS, βραχίονας 1). Αυτό που χρειαζόμαστε ακόμα είναι κάτι που να προσομειώνει την λειτουργία του συσχετιστή φωτονίων (ηλεκτρονική κάρτα). Αυτό είναι ένα λογισμικό το οποίο επεξεργάζεται μια χρονική σειρά εικόνων από την CCD (όπως αυτής του σχεδιαγράμματος 6.2.2) οι οποίες είναι αποθηκευμένες στον σκληρό δίσκο του υπολογιστή. Το λογισμικό αυτό περιγράφεται στην παρακάτω παράγραφο.

6.2.2 Λογισμικό συσχέτισης (Software Correlator)-Υπολογισμός συνάρτησης αυτοσυσχέτισης

Κατά την διάφκεια ενός πειφάματος MSCS μια σειφά εικόνων του μοτίβου πολλαπλών πεφιοχών συμφωνίας (speckle pattern) όπως αυτή του σχεδιαγφάμματος 6.2.2 αποθηκεύονται στον σκληφό δίσκο του ηλεκτφονικού υπολογιστή. Η χφονικής τους διαφοφά είναι σταθεφή και ίση με τον χφόνο δειγματοληψίας (1/frame rate). Οι εικόνες είναι σε bitmap μοφφή και είναι ασυμπίεστες. Η μετφήσεις μας έγιναν με μια 8-bit ασπφόμαυφη ψηφιακή CCD κάμεφα χφησιμοποιώντας μέφος της επιφάνειας του αισθητήφα (600(V)x300(H)) με ταχύτητα δειγματοληψίας 20 εικόνες/sec. Αυτό σημαίνει ότι οι εικόνες

⁸ OZ-optics.

 $^{^9}$ Με αυτή τη διάμετρο διάφραγματος έχουμε μια αβεβαιότητα στην γωνία σκέδασης $\Delta \theta \sim 1^{\circ}$.

ποτα άλλο από πίνανος με διάσταση 600 στήλος χ. 300 γραμμές όπου γά

μας δεν είναι τίποτα άλλο από πίνακες με διάσταση 600 στήλες x 300 γραμμές όπου κάθε στοιχείο (pixel) του πίνακα περιέχει ακέραιες τιμές από 0 μέχρι 255.

Το λογισμικό είναι γραμμένο σε Fortran. Αρχικά διαβάζει τις τιμές των εικονοστοιχείων (pixels) της κάθε εικόνας (frame) και τις σώζει στη RAM του υπολογιστή. Ονομάζουμε I_p^{raw} (t) την τιμή της έντασης του εικονοστοιχείου p το οποίο καταγράφηκε από την CCD την χρονική στιγμή t. Στην συνέχεια γίνεται αφαίρεση της έντασης σκότους (dark counts) από κάθε εικονοστοιχείο. Αυτό γίνεται με μια συνεχή έκθεση της CCD κάμερας (300 frames) στο σκοτάδι ακριβώς με τον ίδιο χρόνο έκθεσης που είχαμε και στο πειράμα εξάγοντας έτσι μια μέση τιμή σκότους (dark counts) για κάθε εικονοστοιχείο $\langle I_p^{dark} \rangle$. Άρα οι εντάσεις που θα χρησιμοποιήσουμε για να εξάγουμε την συνάρτηση αυτοσυσχέτισης θα είναι οι ακόλουθες :

$$I_{p}(t) = I_{p}^{raw}(t) - \left\langle I_{p}^{dark} \right\rangle$$
[6.1]

Χρησιμοποιώντας τις εντάσεις Ι_p(t) υπολογίζουμε την ασύμμετρη κανονικοποιημένη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης:

$$\mathbf{c}_{\mathrm{I}}(t,\tau) = \frac{\left\langle \mathbf{I}_{\mathrm{p}}(t)\mathbf{I}_{\mathrm{p}}(t+\tau)\right\rangle_{\mathrm{p}}}{\left\langle \mathbf{I}_{\mathrm{p}}(t)\right\rangle_{\mathrm{p}}\left\langle \mathbf{I}_{\mathrm{p}}(t+\tau)\right\rangle_{\mathrm{p}}} - 1$$
[6.2]

Ουσιαστικά η συνάφτηση αυτοσυσχέτισης $c_1(t,\tau)$ υπολογίζεται από τον πολλαπλασιασμό δύο εικόνων (frames) (η μία την χφονική στιγμή t και η άλλη την χφονική στιγμή t+τ), αθφοίζοντας όλα τα αποτελέσματα από όλα τα εικονοστοιχεία διαιφώντας με τον αφιθμό των εικονοστοιχείων ($\langle I_p(t)I_p(t+\tau)\rangle_p$). Στο σχεδιάγφαμμα 6.2.3 παφουσιάζεται σχηματικά ο παφαπάνω υπολογισμός.

Η ασύμμετρη κανονικοποίηση $(\langle I_p(t) \rangle_p \langle I_p(t+\tau) \rangle_p)$ σε σχέση με την συμμετρική $(\langle I_p(t) \rangle_p^2)$ που συνήθως χρησιμοποιείται δίνει πιο αξιόπιστα αποτελέσματα όταν η ένταση της προσπίπτουσας δέσμης έχει μεγάλες χρονικές διακυμάνσεις. Αυτό συμβαίνει όταν η δέσμη του λέιζερ οδηγείται μέσω οπτικής ίνας (σχεδιάγραμμα 6.2.2).



Σχεδιάγραμμα 6.2.3 : Σχηματική αναπαράσταση του υπολογισμού της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης της έντασης σε ένα πείραμα MSCS.

Ο λόγος όμως που διαλέξαμε τον τρόπο αυτό για να μεταφέρουμε την δέσμη κοντά δείγμα ήταν λόγω της ενδογενούς χωρικής αστάθειας της δέσμης που παρουσιάζουν τα λέιζερ (laser beam pointing instability). Αυτή η αστάθεια προέρχεται από μικρές διακυμάνσεις στην διεύθυνση διάδοσης της εξερχόμενης από το λέιζερ δέσμης. Εφόσον το κέντρο του μοτίβου πολλαπλών περιοχών συμφωνίας (speckle pattern) που καταγράφεται στην CCD βρίσκεται γύρω από την διεύθυνση διάδοσης της εξερχόμενης από το λέιζερ δέσμης κάθε αλλαγή στην διεύθυνση διάδοσης θα προκαλέσει μια τεχνητή μετακίνηση του μοτίβου πολλαπλών περιοχών συμφωνίας σε σχέση με τον αισθητήρα της CCD κάμερας. Επομένως η ένταση σε κάθε εικονοστοιχείο θα αλλάξει με αποτέλεσμα να έχουμε τεχνητή πτώση στην συνάρτηση αυτοσυσχέτισης c₁(t,τ). Έτσι λοιπόν με την χρησιμοποίηση οπτικής ίνας για την μεταφορά της δέσμης κοντά στο γωνιόμετρο μετατρέπουμε τις διακυμάνσεις στην διεύθυνση διάδοσης της προπίπτουσας στο δείγμα δέσμης σε χρονικές διακυμάνσεις που λόγω του τρόπου υπολογισμού της κανονικοποιημένης συνάρτησης αυτοσυχέτισης χρησιμοποιώντας την ασύμμετρη κανονικοποίηση δεν επηρεάζουν την c₁(t,τ).

Η κανονικοποιημένη συνάρτηση αυτοσυσχέτισης $c_1(t,\tau)$ εκφράζει τον βαθμό συσχέτισης δύο εικόνων σε χρονική στιγμή t και t+τ. Η χρονική μέση τιμή της $c_1(t,\tau)$ για ένα εικονοστοιχείο, $\langle c_1(t,\tau) \rangle_t$, είναι αυτή που μετριέται στην συμβατική DLS $(|C(q,\tau)|^2 = (\langle c_1(t,\tau) \rangle_t - 1)/f^*)$. Στην MSCS, η $c_1(t,\tau)$ είναι η πραγματική μέση τιμή της χωρικής κατανομής (ensemble average) της κανονικοποιημένης συνάρτησης αυτοσυσχέτισης του σκεδαζόμενου πεδίου $(|C(q,\tau)|^2 = (c_1(t,\tau)-1)/f^*)$ αφού κάθε εικόνα αποτελείται από 180000=600x300 εικονοστοιχεία. Άρα η $c_1(t,\tau)$ αποτελεί ένα στιγμιότυπο της δυναμικής του συστήματος μας δίνοντας την δυνατότητα να μετρήσουμε συστήματα όπου η δυναμική τους αλλάζει με τον χρόνο (non stationary dynamics) αφού δεν είναι αναγκαίο να πάρουμε την χρονική μέση τιμή της.

6.2.3 Έλεγχος της πειραματικής διάταξης

Η πειραματική διάταξη την οποία περιγράψαμε στις προηγούμενες παραγράφους ελέγχθηκε με την μέτρηση ενός αραιού διάλυματος σφαιρών πολυστυρενίου PS υδροδυναμικής ακτίνας 300nm σε γλυκερόλη (glycerol). Η δυναμική του συστήματος αυτού παρουσιάζεται στο διάγραμμα 6.2.4 όπου απεικονίζονται οι συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης σε διάφορες γωνίες σκέδασης μετρημένες με τον συμβατικό τρόπο ανίχνευσης DLS.

Η δυναμική αυτή είναι η αναμενόμενη για ένα αφαιό διάλυμα σκεδαστών που εκτελούν κίνηση Brown. Η συνάφτηση αυτοσυσχέτισης C(q,t) μποφεί να πεφιγφαφεί σαν μια απλή εκθετική χαλάφωση σε όλες τις γωνίες σκέδασης όπου πφοσαφμογή με μια συνάφτηση της μοφφής C(q,t)= $\alpha e^{-t/\tau}$ μας δίνει τον χαφακτηφιστικό χφόνο χαλάφωσης, τ. Ο διαχυτικός χαφακτήφας της κίνησης φαίνεται στο ένθετο του διαγφάμματος 6.2.4 όπου ο φυθμός χαλάφωσης Γ(=1/τ) έχει γφαμμική εξάφτηση από το τετφάγωνο του διανύσματος σκέδασης q². Η κλίσης της ευθείας μας δίνει τον συντελεστή διάχυσης των σφαιφών αυτών.

δεν ήταν αρκετός για να έχουμε μια ακριβής μέτρηση των διακυμάνσεων της σκεδαζόμενης έντασης.



Διάγραμμα 6.2.4 : Χρονική συνάρτηση αυτο-συσχέτισης του σκεδαζόμενου πεδίου C(q,t) σε διάφορες γωνίες σκέδασης διαλύματος σφαιρών πολυστυρενίου υδροδυναμικής ακτίνας 300nm σε γλυκερόλη (glycerol) σε θερμοκρασία T=17°C. Στο ένθετο παρουσιάζεται η εξάρτηση του ρυθμού χαλάρωσης σαν συνάρτηση του q². Οι μετρήσεις έγιναν με τον συμβατικό τρόπο ανίχνευσης DLS.

Οι μετρήσεις αυτές καταδεικνύουν την σωστή λειτουργία της μεθόδου MSCS και ταυτόχρονα αποκαλύπτουν το κύριο μεγάλο πλεονέκτημα της σε σχέση με τον συμβατικό τρόπο μέτρησης. Το βασικό πλεονέκτημα είναι οτι μπορούμε να αυξήσουμε κατά πολύ την στατιστική ακρίβεια των μετρήσεων της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης χωρίς να αυξήσουμε τον χρόνο μέτρησης. Αυτό όπως θα δούμε στην επόμενη παράγραφο είναι εξαιρετικά σημαντικό όταν μελετάμε άκρως αργές διαδικασίες χαλάρωσης σε εργοδικά ή μη συστήματα αφού με την καινούργια μέθοδο αρκεί να μετρήσουμε τόσο όσο είναι ο χρόνος της πιο αργής χαλαρωτικής διαδικασίας στο υπό εξέταση σύστημα. Έτσι εάν σε ένα σύστημα έχουμε μια διαδικασία χαλάρωσης στα 100sec ενώ με την μέθοδο MSCS χρειαζόμαστε χρόνο μέτρησης περίπου στα 200sec με την DLS χρειαζόμαστε χρόνο



Διάγgαμμα 6.2.5: Χρονική συνάρτηση αυτο-συσχέτισης του σκεδαζόμενου πεδίου C(q,t) σε διάφορες γωνίες σκέδασης διαλύματος σφαιρών πολυστυρενίου υδροδυναμικής ακτίνας 300nm σε γλυκερόλη (glycerol) σε θερμοκρασία T=17°C. Στο ένθετο παρουσιάζεται σε λογαριθμική-γραμμική κλίμακα μέτρηση της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης σε γωνία σκέδασης θ=40°. Οι μετρήσεις που έγιναν με τον συμβατικό τρόπο ανίχνευσης DLS παρουσιάζονται με γραμμές ενώ αυτές που έγιναν με την χρήση της κάμερας MSCS με ανοιχτά σύμβολα.

6.3 Θερμοαντιστρεπτή μετάβαση πήκτωσης (ή υάλου) σε πυκνά διαλύματα υπερχαλαρών κολλοειδών σφαιρών

Πρόφατα παρατηρήθηκε [6] ότι πυκνά διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών διεσπαρμένα σε διαλύτη ενδιάμεσης ποιότητας (όπου τα αστέρια μπορούν να διογκωθούν με την αύξηση της θερμοκρασίας) υπόκεινται σε μια αντιστρεπτή μετάβαση στερεοποίησης με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό το ενδιαφέρον φαινόμενο αποδώθηκε στο σχηματισμό συσσωματωμάτων λόγω αλληλοδιείσδυσης των διογκωμένων αστεριών με αποτέλεσμα την δυναμική παγίδευση τους.

Όπως έδειξαν οι μελέτες αυτές η μετάβαση από υγρό σε στερεό με την αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί εύκολα να ανιχνευθεί με διατμητικές ρεολογικές μετρήσεις. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα παρουσιάζεται στο διάγραμμα 6.3.1 όπου παρουσιάζονται τυπικές δυναμικές μετρήσεις σάρρωσης συχνοτήτων σε πυκνό διάλυμα αστεριού με αριθμό иλάδων f=122 και MB_{иλάδου}=72100g/mol σε τετραδεκάνιο με συγκέντρωση 5% κ.β σε ένα θερμοκρασιακό εύρος από τους 40°C μέχρι τους 55°C [7].



Διάγραμμα 6.3.1 : Δυναμικές μετρήσεις σάρρωσης συχνοτήτων σε διάλυμα αστεριού με αριθμό κλάδων f=122 και MB_{κλάδου}=72100g/mol σε τετραδεκάνιο συγκέντρωσης 5% κ.β σε διάφορες θερμοκρασίες (● 40°C, ■ 50°C, ▲ 55°C. Κλειστά σύμβολα G['], ανοιχτά σύμβολα G^{''}). Στο ένθετο παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση της υδροδυναμικής ακτίνας του αστεριού από δυναμικές μετρήσεις σκέδασης φωτός σε αραιό διάλυμα (0.01% κ.β) του σε τετραδεκάνιο (●). Οι μαύρες διεκεκομένες 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) [7].

Στις χαμηλές θερμοκρασίες (40°C - 50°C) το σύστημα έχει την τυπική συμπεριφορά ενός ιξώδους ρευστού όπου G["]>G΄και G["]~ω, G[']~ω² (οι κλίσεις για τα G["], G['] είναι 1 και 2 αντίστοιχα, διάγραμμα 6.3.1). Αυξάνοντας όμως την θερμοκρασία από τους 50°C στους 55°C η συμπεριφορά του συστήματος αλλάζει δραστικά, από ιξώδες ρευστό (T=50°C) σε ελαστικό στερεό (T=55°C) με G[']>G["], με τα μέτρα απώλειας και αποθήκευσης να είναι σχεδόν ανεξάρτητα από την συχνότητα για το πειραματικό παράθυρο συχνοτήτων που μετρήσαμε (ω=200-0.01 rad/s). Η μετάβαση συνοδεύεται από μια απότομη αύξηση των G["]και G['] (π.χ τιμές για τα G["], G['] για συχνότητα ω=20rad/s από T=50°C \rightarrow 55°C) όπου συστήματος με τις τιμές των G[°], G[′] να αυξάνονται με πολύ μικρότερο ρυθμό σε σχέση με αυτόν κοντά στην μετάβαση. Την ίδια στιγμή όμως το αστέρι διογκώνεται, όπως φαίνεται στην τιμής της υδροδυναμικής του ακτίνας με την αύξηση της θερμοκρασίας (ένθετο του διαγράμματος 6.3.1). Η μετάβαση αυτή χαρακτηρίζεται από πλήρη αντιστρεπτότητα και είναι οπτικά παρατηρήσιμη.





Διάγραμμα 6.3.2 : Σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου της θερμοαντιστρεπτής στερεοποίησης. Με την αύξηση της θεερμοκρασίας το αστέρι διογώνεται έχοντας ακτίνα R_T μεγαλύτερη από την αρχική ακτίνα R πρίν θερμανθεί. Σέ ένα πυκνό διάλυμα αστεριών αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην αύξηση του ποσοστού αλληλοεπικάλυψης των κλάδων τους και επομένως στον σχηματισμό συσσωματωμάτων των αστεριών όπου η μέση απόσταση αστεριού-αστεριού (d) δεν επηρεάζεται λόγω της συνολικής ασυμπιεστότητας του συστήματος.

Ο μηχανισμός που προτάθηκε για να εξηγήσει αυτού του είδους τη μετάβαση ήταν ο εξής [6]: Καθώς η θερμοκρασία αυξάνει, η ποιότητα του διαλύτη γίνεται καλύτερη και έτσι οι αλληλοεπιδρούσες αστεροειδείς πολυμερικές αλυσίδες διογκόνωνται. 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 αποκλειστέου όγκου απώσεων. Την ίδια στιγμή η απόσταση μεταξύ των αστεριών δεν αλλάζει λόγω της συνολικής ασυμπιεστότητας του συστήματος όπως επιβεβαιώθηκε από μετρήσεις σκέδασης νετρονίων σε μικρές γωνίες (SANS) [7]. Αυτό ουσιαστικά οδηγεί αυτές τις χαλαρές σφαίρες σε πιο περιορισμένες, κινητικά, 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 συσωμματωμάτων είναι αρκετός για την μακροσκοπική ακινητοποίηση του συστήματος. Σχηματική αναπαράσταση του παραπάνω μηχανισμού φαίνεται στο σχεδιάγραμμα 6.3.2 [8]. Αποτελέσματα από προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής (Molecular Dynamics Simulations) στα παραπάνω συστήματα βρέθηκαν σε συμφωνία με τα πειραματικά μας ευρήματα [ρεφ].



Διάγραμμα 6.3.3: Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας μετάβασης Τ_{μετ} από υγρό σε στερεό με αύξηση της θερμοκρασιάς συναρτήσει της δραστικής κατά όγκον συγκέντρωσης αστεριών σε τετραδεκάνιο. Γραφική παράσταση του δραστικού ελεύθερου όγκου ανά αστέρι $KT_{\mu e \tau}/G'_{(T=T_{\mu e t})}$ κοντά στην θερμοκρασία μετάβασης συναρτήσει της δραστικής κατά όγκον συγκέντρωσης αστεριών σε τετραδεκάνιο. Το βέλος δείχνει το κρίσιμο πυκνό στοίβαγμα (close packing) των χαλαρών αυτών σφαιρών φ_c [7].

Στην συνέχεια εντοπίζοντας τις θερμοκρασίες μετάβασης Τ_{μετ} σε διάφορες συγκεντρώσεις των παραπάνω πολύκλωνων αστεριών, δημιουργήθηκε ένα κινητικό διάγραμμα φάσης. Συγκεκριμένα στο σχήμα 6.3.3 παρουσιάζεται η θερμοκρασία μετάβασης T_{μετ} συναρτήσει της δραστικής κατ' όγκο συγκέντρωσης¹⁰ φ_{eff} των αστεριών στο διάλυμα [7] με τη γραμμή που ενώνει τα σημεία να αποτελεί το σύνορο μεταξύ της υγρής (υγρό) και της κινητικά παγιδευμένης φάσης(στερεό).

Το κύριο χαρακτηριστικό του παραπάνω φασικού διαγράμματος ήταν αρχικά η απότομη πτώση της $T_{\mbox{\tiny μet}}$ γύ
ρω από μια κρίσιμη συγκέντρωση των αστεριών η οποία ονομάζεται φ. Επιπλέον το μέγεθος της ελαστικής σταθεράς για την ίδια θερμοκρασιακή απόσταση από την Τ_{μετ} βρέθηκε να είναι σχεδόν μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη για συγκεντρώσεις πάνω από την φ.. Με βάση αυτές τις πληροφορίες χρησιμοποιήθηκε ένας εναλλακτικός τρόπος παρουσίασης του φασικού διαγράμματος 6.3.3 μέσω της γραφικής παράστασης του δραστικού ελεύθερου όγκου¹¹ ανά αστέρι, $KT_{\mu\epsilon\tau}/G'_{(T=T_{uet})}$ κοντά στην θερμοκρασία μετάβασης συναρτήσει του οφέλιμου κλάσματος όγκου φ_{eff} αυτών των σφαιρικών αστεριών (ένθετο διαγράμματος 6.3.3). Συγκεκριμένα προτάθηκε ότι η κρίσιμη τιμή του φ_{eff} η οποία αντιστοιχεί στην πτώση του δραστικού ελεύθερου όγκου (σχεδόν μία τάξη μεγέθους) είναι μιά κρίσιμη συγκέντρωση πυκνής δομής (close packing) των χαλαρών αυτών σφαιρών φ. που χωρίζει το κινητικό διάγραμμα φάσης σε δύο περιοχές. Στην περιοχή $\phi_{\rm eff}{<}\phi_{\rm c}$ ο κύ
ριος μηχανισμός για την μετάβαση στερεοποίησης είναι η θερμοκρασία ενώ για φ_{eff}>φ_c είναι η συγκέντρωση. Στην πρώτη περιοχή του φασικού μας διαγράμματος τα αστέρια είναι λιγότερο συνωστισμένα και η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην διόγκωση τους με αποτέλεσμα την αύξηση του βαθμού αλληλοεπικάλυψης των κλάδων τους και στον σχηματισμό συσωμματωμάτων αστεριών (πήκτωση). Στην περιοχή όμως που φ_{eff}>φ_c o βαθμός συνωστισμού των αστεριών είναι τόσο μεγάλος ώστε η διόγκωση τους να είναι αρκετά μικρότερη λόγω του εγλωβισμού του αστεριού από τους γείτονες του. Αυτό οδηγεί σε μια συμφόρηση (jamming) θυμίζοντας την περίπτωση της υαλώδους μετάβασης στις σκληρές σφαίρες. Τα παραπάνω συμπεράσματα επίσης υποστηρίχτηκαν με στατικές μετρήσεις σκέδασης νετρονίων σε μικρές γωνίες [7].

Ωστόσο επιπρόσθετη πληροφορία που θα μπορούσε να εξαχθεί από δυναμικές μετρήσεις σκέδασης φωτός ήταν δύσκολη λόγω της ύπαρξης μή εργοδικότητας καθώς και αργών διαδικασιών χαλάρωσης που συνήθως χαρακτηρίζουν τέτοιου είδους μεταβάσεις. Η χρήση όμως της τροποποιημένης δυναμικής σκέδασης φωτός (MSCS) μας δίνει την

¹⁰ Η δραστική κατ' όγκο συγκέντρωση θεωρείται λαμβάνοντας υπόψη τις διαστάσεις των αστεριών σαν να ήταν σκληρές σφαίρες με ακτίνα ίση με αυτή του αστεριού στους 20°C (ένθετο διάγραμμα 6.3.1).

¹¹ 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.

δυνατότητα να μετρήσουμε αξιόπιστες συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης C(q,τ) όπως αναλυτικά δείζαμε στις προηγούμενες παραγράφους.

Συγκεκριμένα παρασκευάσαμε διάλυμα του δευτεριωμένου αστεριού με αριθμό κλάδων f=110 και MB_{κλάδου}=74100g/mol σε τετραδεκάνιο με συγκέντρωση ίση με 6.9% κ.β. Η χρήση δευτεριώμενου δείγματος έγινε λόγω περιορισμέμης διαθεσιμότητας του πρωτονιομένου. Τα χαρακτηριστικά του αστεριού είναι λίγο διαφορετικά με αυτού που χρησιμοποιήθηκαν στην προηγούμενη μελέτη. Ωστόσο η μέτρηση της τιμή της υδροδυναμικής του ακτίνας σε καλό διαλύτη κυκλοεξάνιο ($R_{\rm H}$ =60nm) έδωσε σχεδόν ίδια τιμή με αυτή του πρωτονιομένου σε κυκλοεξάνιο ($R_{\rm H}$ =64nm) που είχε χρησιμοποιήθεί για δημιουργηθεί το φασικό διάγραμμα του σχήματος 6.3.3. Επομένως υποθέτουμε ότι η συμπεριφορά τους στον ενδιάμεσης ποιότητας διαλύτη τετραδεκάνιο δευτεριωμένου αστεριού σε συγκεντρώσεις πρίν και μετά την κρίσιμη τιμή $φ_c$ στο φασικό διάγραμμα του σχήματος 6.3.3 έδωσαν θερμοκρασίες μετάβασης $T_{\mu er}$ με μια απόκλιση κατά μέσο όρο 3°C μικρότερες. Ωστόσο όλα τα χαρακτηριστικά της καμπύλης του διαγράμματος 6.3.3 παρέμειναν τα ίδια.



Διάγραμμα 6.3.4 : Δυναμικές μετρήσεις σάρρωσης συχνοτήτων σε διάλυμα αστεριού με αριθμό κλάδων f=110 και $MB_{x\lambda\dot{a}\delta\sigma\sigma}=74100g/mol$ σε τετραδεκάνιο συγκέντρωσης 6.9% κ.β σε διάφορες θερμοκρασίες (Κλειστά σύμβολα G['], ανοιχτά σύμβολα G^{''}).

Στην συνέχεια με οδηγό τις παραπάνω ρεολογικές μετρήσεις προχωρήσαμε σε πειράματα δυναμικής σκέδασης φωτός. Αρχικά μετρήσαμε την δυναμική του υπό εξέταση συστήματος σε θερμοκρασία 15°C όπου ρεολογικά γνωρίζουμε ότι συμπεριφέρεται σαν υγρό. Η γραφική παράσταση της κανονικοποιήμενης χρονικής συνάρτησης αυτοσυσχέτισης C(q,t) στην πολωμένη γεωμετρία σε ένα μεγάλο εύρος γωνιών σκέδασης (150° – 30°) παρουσιάζεται στο διάγραμμα 6.3.5. Οι μετρήσεις έγιναν με την συμβατική μέθοδο DLS. Το σύστημα δεν έδειξε σημάδια μή εργοδικότητας και ο πιο αργός χρόνος χαλάρωσης για τις γωνίες που μετρήσαμε ήταν γύρω στο 1sec. Στην χρονική συνάρτηση αυτοσυσχέτισης C(q,t) του σκεδαζόμενου πεδίου ανιχνεύονται δύο αναμενόμενες χαλαρωτικές διαδικασίες διάχυσης. Ο διαχυτικός τους χαρακτήρας φαίνεται στην γραφική παράσταση του ρυθμού χαλάρωσης $\Gamma=1/\tau$ συναρτήσει του κυματοδιανύσματος σκέδασης q (ένθετο διάγραμμα 6.3.5) όπου η αναμενόμενη για διαχυτικές διαδικασίες $\Gamma\sim q^2$ είναι εμφανής. Αυτό είναι ένα τυπικό αποτέλεσμα το οποίο είναι ένδειξη ότι η χαλαρωτική διάχυση των κλάδων των αστεριών ενώ η αργή διαδικασία σχετίζεται με την αυτοδιάχυση των αστεριών[10].

Το διάλυμα που παρασκευάσαμε βρίσκεται αρκετά βαθιά στην περιοχή φ_{eff}>φ_c του φασικού μας διαγράμματος (εκτιμάται φ_{eff}~1.2). Για την εύρεση της θερμοκρασίας μετάβασης Τ_{μετ} πραγματοποιήθηκαν ρεολογικές δυναμικές μετρήσεις σάρρωσης συχνοτήτων σε ένα θερμοκρασιακό εύρος από τους 15°C μέχρι τους 50°C. Οι μετρήσεις αυτές παρουσιάζονται στο διάγραμμα 6.3.4. Συγκεκριμένα σε θερμοκρασία 15°C το σύστημα μας έχει την τυπική συμπεριφορά ενός ιξώδους ρευστού όπου G">G' και $G^{"}$ ~ω, $G^{'}$ ~ω² (οι κλίσεις για τα $G^{"}$, $G^{'}$ είναι 1 και 2 αντίστοιχα). Αυξάνοντας όμως την θερμοκρασία από τους 15°C στους 20°C η συμπεριφορά του συστήματος μας αλλάζει δραστικά, από ιξώδους ρευστού (T=15°C) σε ενός ελαστικού στερεού (T=20°C) όπου G'>G", με το μέτρο αποθήκευσης να έχει μια ασθενής εξάρτηση από την συχνότητα για το πειραματικό παράθυρο συγνοτήτων που μετρήσαμε (ω=100-0.01 rad/s). Η μετάβαση συνοδεύεται από μια απότομη αύξηση των μέτρων απώλειας και αποθήκευσης (π.χ τιμές για τα G["], G['] για συγνότητα ω =20rad/s από T=15°C \rightarrow 20°C). 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 και με το G' να γίνεται σχεδόν ανεξάρτητο από την συγνότητα.

Αυξάνοντας τώρα την θερμοκρασία στους 20°C, όπου το σύστημα μας συμπεριφέρεται ρεολογικά σαν στερεό, οι δύο προαναφερθείσες διαδικασίες χαλάρωσης παραμένουν με την επιπρόσθετη εμφάνιση μιας αργής διαδικασίας (ένθετο διαγράμματος 6.3.6). Λόγω της ύπαρξης της αργής διαδικασίας χαλάρωσης (t_{rel}~50sec) η χρήση της τροποποιημένης δυναμικής σκέδασης φωτός (MSCS) ήταν αναγκαία. Ωστόσο ο μικρότερος χρόνος καθυστέρησης για τον οποίο μπορεί να μετρηθεί η συνάρτηση αυτοσυσχέτισης με την MSCS ορίζεται από την ταχύτητα δειγματοληψίας (frame rate) της κάμερας. Αυτός ο χρόνος ήταν γύρω στα 0.05sec και επομένως για τους γρηγορότερους χρόνους συσχέτισης χρησιμοποιήσαμε την συμβατική μέθοδο ανίχνευσης DLS. Λόγω της μή εργοδικότητας που παρουσιάζει το σύστημα μας πάνω από τους 20°C, όπου και ρεολογικά εμφανίζεται η μετάβαση, η χρήση της DLS έγινε σε συνδυασμό την brute force μέθοδο (σχετική συζήτηση παράγραφος 6.2, σελ. 73). Όπως φαίνεται ξεκάθαρα οι δύο μέθοδοι συμφωνούν πολύ καλά σε ένα εύρος χρόνων αλληλοεπικάλυψης μεταξύ 0.04 - 2 sec (σκιασμένη περιοχή, ένθετο διαγράμματος 6.3.6). Από εδώ και στο εξής όλες οι C(q,t) θα έχουν εξαχθεί με συνδυασμό της μεθόδου DLS και της MSCS.



Διάγραμμα 6.3.5: Χρονική συνάρτηση αυτο-συσχέτισης του σκεδαζόμενου πεδίου C(q,t) σε διάφορες γωνίες σκέδασης διαλύματος αστεριού με αριθμό κλάδων f=110 και MB_{κλάδου}=74100g/mol σε τετραδεκάνιο συγκέντρωσης 6.9% κ.β σε T=15°C. Στο ένθετο παρουσιάζεται η εξάρτηση του ρυθμού χαλάρωσης της αργής και της γρήγορης διαδικασίας σαν συνάρτηση του q². Οι μετρήσεις έγιναν με τον συμβατικό τρόπο ανίχνευσης DLS.



Διάγραμμα 6.3.6: Χρονική συνάρτηση αυτο-συσχέτισης του σκεδαζόμενου πεδίου C(q,t) σε γωνία σκέδασης 40°, διαλύματος αστεριού με αριθμό κλάδων f=110 και MB_{κλάδου}=74100g/mol σε τετραδεκάνιο συγκέντρωσης 6.9% κ.β σε θερμοκρασία 15°C (-, DLS) και 20°C (-, DLS+MSCS). Επίσης παρουσιάζεται η εξάρτηση της C(q,t) με τον χρόνο στους 20°C (-, -, - 1,2,4 ημέρα αντίστοιχα, MSCS). Στο ένθετο φαίνεται η συμφωνία των δύο μεθόδων μέτρησης της C(q,t) σε σε γωνία σκέδασης 40° και θερμοκρασία 20°C. Η σκιασμένη περιοχή δείχνει τον βαθμό αλληλοεπικάλυψης των δύο μεθόδων.

Μεταβαίνοντας από τους 15°C (-) στους 20°C (-) ο χρόνος της γρήγορης συνεργατικής διαδικασίας όπως φαίνεται διάγραμμα 6.3.6 επιταγχύνεται κάτι που είναι αναμενόμενο ενώ η διαδικασία αυτοδιάχυσης επιβραδύνεται. Όλη η μετάβαση χαρακτηρίζεται από μια αργή κινητική. Συγκεκριμένα παραμένοντας στους 20°C για πάνω από 4 ημέρες διακρίνουμε μια περαιτέρω επιβράδυνση της διαδικασίας αυτοδιάχυσης του αστεριού(-, -, - 1,2,4 ημέρα αντίστοιχα). Αυτή συνοδεύεται σταδιακά με την εμφάνιση μια αργής διαδικασίας χαλάρωσης η οποία για το συγκεκριμένο κυματοδιάνυσμα q=0.013nm⁻¹ (γωνία σκέδασης 45°) φθίνει λογαριθμικά και επεκτείνεται για σχεδόν δύο τάξεις μεγέθους σε χρόνο. Παρόλο αυτά η γρήγορη συνεργατική διαδικασία χαλάρωσης δεν φαίνεται να αλλάζει με τον χρόνο.



Διάγραμμα 6.3.7 : Γωνιακή κατανομή της χρονικής συνάρτησης αυτοσυσχέτισης του σκεδαζόμενου πεδίου C(q,t) διαλύματος αστεριού με αριθμό κλάδων f=110 και $MB_{x\lambda d\delta ou}=74100g/mol$ σε τετραδεκάνιο συγκέντρωσης 6.9% κ.β σε θερμοκρασία 20°C. Το ένθετο απλώς δείχνει μόνο την αργή διαδικασία χαλάρωσης της $C(q,\tau)$ για λόγους ευκρίνειας.

Ένα άλλο χαρακτηριστικό της αργής διαδικασίας χαλάρωσης είναι ο τρόπος με τον οποίο φθίνει συναρτήσει της γωνία σκέδασης. Στο διάγραμμα 6.3.7 παρουσιάζεται η γωνιακή κατανομή της C(q,τ) στους 20°C όταν η επίδραση της κινητικής έχει σταματήσει. Όπως διακρίνουμε στο ένθετο του διάγραμματος 6.3.7, το οποίο απλώς μας δείχνει την τελευταία περιοχή C(q,τ), ο τρόπος με τον οποίο χαλαρώνει η αργή διαδικασία αλλάζει από σχεδόν εκθετική χαλάρωση στις 90° (–) σε λογαριθμική στις 45° (–) και 30° (–). Πράγματι προσαρμογή της αργής διαδικασίας της C(q,τ) με μια συνάρτηση της μορφής αε^{-(t/τ)^β} (συνάρτηση Kolhrausch-Williams-Watts (KWW]))¹² παρουσιάζεται στο διάγραμμα 6.3.8. Ενώ για τις 90° και 60° η καλύτερη προσαρμογή της KWW στα πειραματικά μας δεδομένα γίνεται για τιμές του β=0.65 (–) και 0.54 (–) αντίστοιχα, για τις 45° και 30° αποτυγχάνει πλήρως. Η αργή διαδικασία χαλάρωσης γίνεται τόσο πλατιά ώστε η KWW να είναι ανεπαρκής. Οι γραμμές (–45°, –30°) στο σχεδιάγραμμα 6.3.8 απλώς υποδηλώνουν ότι η

¹² Το β είναι ο παράγοντας της μη εκθετικότητας όπου για β=1 αντιστοιχεί σε εκθετική χαλάρωση.

διαδικασία αυτή φθίνει λογαριθμικά και δείχνει να απλώνεται σε ένα μεγάλο εύρος χρόνων (σχεδόν δύο τάξεις μεγέθους).



Διάγραμμα 6.3.8 : Προσαρμογή της αργής διαδικασίας της C(q,τ) διαλύματος αστεριού με αριθμό κλάδων f=110 και MB_{κλάδου}=74100g/mol σε τετραδεκάνιο συγκέντρωσης 6.9% κ.β σε θερμοκρασία 20°C σε γωνίες σκέδασης 90°(–) και 60°(–) με μια συνάρτηση της μορφής αε^{-(t/τ)^β} (συνάρτηση Kolhrausch-Williams-Watts (KWW)). Οι γραμμές (–45°, –30°) απλώς υποδηλώνουν ότι η διαδικασία αυτή φθίνει λογαριθμικά.

Η τάση της αργής διαδικασίας χαλάρωσης να αποκλίνει από την εκθετικότητα (stretched exponential) καθώς πηγαίνουμε από μεγάλες σε μικρές γωνίες σκέδασης και τελικά να καταλήγει σε λογαριθμική πτώση στις μικρές γωνίες φαίνεται να παρατηρείται και στην περίπτωση όπου η θερμοκρασία αυξάνει ενώ η γωνία σκέδασης παραμένει η ίδια. Αυτό φαίνεται στο διάγραμμα 6.3.9 όπου παρουσιάζεται η C(q,τ) σε γωνία σκέδασης 60° σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (20°C \rightarrow 40°C). Ενώ στους 20°C και 25°C η καλύτερη προσαρμογή της KWW στην αργή διαδικασία χαλάρωσης γίνεται για τιμές του β 0.54 και 0.5 αντίστοιχα, για τους 30°C και 40°C αποτυγχάνει πλήρως παρουσιάζοντας μια λογαριθμική πτώση. Όσο πηγαίνουμε σε μικρότερες γωνίες σκέδασης ο λογαριθμικός τρόπος χαλάρωσης της αργής διαδικασίας επεκτείνεται σε όλο εύρος θερμοκρασιών (20°C \rightarrow 40°C). Χαρακτηριστικές μετρήσεις σε γωνία 45° παρουσιάζονται στο διάγραμμα 6.3.10. Όλη η παραπάνω πληροφορία όσο αφορά το εύρος των γωνιών σκέδασης και

θερμοκρασιών όπου έχουμε αλλαγή του τρόπου με τον οποίο χαλαρώνει η αργή διαδικασία χαλάρωσης παρουσιάζεται στο διάγραμμα 6.3.11



Διάγραμμα 6.3.9 : Χρονική συνάρτηση αυτο-συσχέτισης του σκεδαζόμενου πεδίου C(q,t) σε γωνία σκέδασης 60°, διαλύματος αστεριού με αριθμό κλάδων f=110 και MB_{κλάδου}=74100g/mol σε τετραδεκάνιο συγκέντρωσης 6.9% κ.β σε ένα εύρος θερμοκρασιών $20^{\circ}C \rightarrow 40^{\circ}C$. Το ένθετο απλώς δείχνει μόνο την αργή διαδικασία χαλάρωσης της C(q,τ) για λόγους ευχρίνειας.



Διάγραμμα 6.3.10 : Χρονική συνάρτηση αυτο-συσχέτισης του σκεδαζόμενου πεδίου C(q,t) σε γωνία σκέδασης 45°, διαλύματος αστεριού με αριθμό κλάδων f=110 και MB_{κλάδου}=74100g/mol σε τετραδεκάνιο συγκέντρωσης 6.9% κ.β σε ένα εύρος θερμοκρασιών $20^{\circ}C \rightarrow 40^{\circ}C$. Το ένθετο απλώς δείχνει μόνο την αργή διαδικασία χαλάρωσης της C(q,τ) για λόγους ευχρίνειας.



Διάγραμμα 6.3.11 : Γραφική παράσταση της θερμοκρασίας συναρτήσει του αντίστροφου κυματοδιανύσματος σκέδασης 2π/q. Τα κλειστά σύμβολα (■) δηλώνουν ότι τρόπος χαλάρωσης της αργής διαδικασίας είναι ένα μή εκθετικός (Stretched Exponential Decay) ενώ τα ανοιχτά (
) ότι είναι λογαριθμικού τύπου (Logarithmic Decay). Η γκρί περιοχή απλώς ξεχωρίζει την υγρή από την στερεά κατάσταση του συστήματος όπως αυτή βρέθηκε από τις φεολογικές μετφήσεις.

Όσο αφορά την εξάρτηση των χαρακτηριστικών (χρόνος χαλάρωσης τ, και ένταση Ι) των χαλαρωτικών διαδικασιών διάχυσης που σχετίζονται με την συνεργατική διαδικασία και την αυτοδιάχυση του αστεριού συναρτήσει της θερμοκρασίας παρουσιάζονται στο διάγραμμα 6.3.12 για q=0.0169 nm⁻¹ (γωνία σκέδασης 60°). Όπως χαρακτηριστικά φαίνεται ο κανονικοποιημένος χρόνος χαλάρωσης $\tau_{_{συνεον}}/\eta_{C14}$ της γρήγορης διαδικασίας είναι σχεδόν ανεξάρτητος της θερμοκρασίας καθώς περνάμε από την υγρή στην ρεολογικά στερεή κατάσταση (διάγραμμα 6.3.12^(α)) επιβεβαιώνοντας τον χαρακτηρισμό της διαδικασίας αυτής σαν συνεργατική διαδικασία. Όσο αφορά την ένταση της διαδικασίας αυτής παραμένει σταθερή καθώς αυξάνουμε την θερμοκρασία από τους 15°C στους 40°C (διάγραμμα 6.3.12^(β)) υπονοώντας ότι δεν υπάρχει σημαντική αλληλοδιείσδυση των κλάδων των αστεριών κάτι που είναι σε συμφωνία με μετρήσεις σκέδασης νετρονίων σε μικρές γωνίες (SANS) σε παλιότερες μελέτες [7] για συγκεντρώσεις μετά την κρίσιμη τιμή φ_c στο φασικό διάγραμμα του σχήματος 6.3.3. Επιπλέον παλαιότερες μετρήσεις δυναμικής σκέδασης

φωτός για συγκεντρώσεις πριν την κρίσιμη τιμή φ. δείχνουν πτώση της έντασης της συνεργατικής διαδικασίας (μέχρι και 30% με θέρμανση από $15^{\circ}C \rightarrow 50^{\circ}C$) λόγω της καταστρεπτικής συμβολής από την αύξηση του βαθμού αλληλοδιείσδυσης των κλάδων των αστεριών καθώς πενάμε από την υγρή στην στερεή κατάσταση [6]. Αυτό σημαίνει ότι στην περιοχή όπου $\phi_{eff} > \phi_c$, ο βαθμός συνωστισμού των αστεριών είναι τόσο μεγάλος ώστε η διόγκωση τους να είναι αρκετά μικρότερη σε σχέση με την περιοχή πρίν την κρίσιμη τιμή φ λόγω του εγλωβισμού του αστεριού από τους γείτονες του.



Διάγραμμα 6.3.12 : (α) Εξάρτηση των κανονικοποιημένων χαρακτηριστικών χρόνων ως προς το ιξώδες του διαλύτη (τετραδεκάνιο, C14) και (β) εντάσεων των χαλαρωτικών διαδικασιών διάχυσης που σχετίζονται με την συνεργατική διαδικασία $(\tau_{autob}/\eta_{C14}, I_{autob})$ και την αυτοδιάχυση $(\tau_{autob}/\eta_{C14}, I_{autob})$ του αστεριού συναρτήσει της θερμοκρασίας για q=0.0169 nm⁻¹ (γωνία σκέδασης 60%) διαλύματος αστεριού σε τετραδεκάνιο συγκέντρωσης 6.9% κ.β. Η κάθετη γραμμή χωρίζει την την υγρή (Υ) από την στερεά κατάσταση (Σ) του συστήματος όπως αυτή χαρακτηρίστηκε από τις ρεολογικές μετρήσεις.

Από την άλλη, η διαδικασία αυτοδιάχυσης (τ_{αυτοδ}) επιβραδύνεται σταθερά καθώς περνάμε από την ρεολογικά καθορισμένη θερμοκρασία (διάγραμμα 6.3.12^(α)) μετάβασης χωρίς όμως να ακολουθεί την δραματική αύξηση του ιξώδους (ρεολογικές μετρήσεις G, διάγραμμα 6.3.4) υπονοώντας ίσως την παρουσία δυναμικών ανομοιογενειών στο σύστημα.

Επίσης η ρεολογική μετάβαση από υγρό σε στερεό φάνηκε να συνοδεύεται από την παρουσία μια επιπλέον αργής χαλαρωτικής διαδικασίας στην συνάρτηση αυτοσυσχέστισης. Ο τρόπος με το οποίο χαλαρώνει αλλάζει βαθμιαία από ένα μή εκθετικό (Stretched Exponential Decay) σε λογαριθμικό (Logarithmic Decay) (διάγραμμα 6.3.11) με κατεύθυνση προς τις μεγάλες θερμοκρασίες και σε μεγάλα χαρακτηριστικά μήκη του συστήματος (μικρές γωνίες σκέδασης). Η ύπαρξη τέτοιας λογαριθμικής χαλάρωσης

συνδέεται με την ύπαρξη μεγάλης εμβέλειας συσχετίσεων στις διακυμάνσεις (long-range fluctuations) της σκεδαζόμενης έντασης θυμίζοντας την περίπτωση των σκληρών σφαιρών [11]. Σε αυτήν τη περίπτωση μικρής εμβέλειας έλξεις εισάχθηκαν σε σύστημα σκληρών σφαιρών με συμπεριφορά υάλου μέσω του μηχανισμού αποκλεισμού (προσθήκη γραμμικών αλυσίδων). Αυξάνοντας την συγκέντρωση των γραμμικών αλυσίδων βρέθηκε ότι ο ύαλος ρευστοποιείται, ενώ περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης των γραμμικών αλυσίδων στεροποιεί το σύστημα ξανά οδηγώντας σε ένα νέο τύπο υάλου. Η μετάβαση σε υαλώδη κατάσταση ξανά σχετίζεται με το γεγονός ότι περαιτέρω αύξηση της έλξης μεταξύ των σκληρών σφαιρών (με την αύξηση της συγκέντρωσης των προστιθέμενων γραμμικών αλυσίδων) οδηγεί ξανά σε μια διαφορετικού είδους κινητική παγίδευση όπου η δυνατή έλξη μεταξύ των σωματιδίων δημιουργεί δεσμούς μεταξύ τους μεγάλης χρονικής διάρκειας ζωής εμποδίζοντας τις δομικές ανακατάξεις οδηγώντας έτσι σε ένα ύαλο όπου οι έλξεις κυριαρχούν. Στο φασικό τους διάγραμμα υπάρχει μια περιοχή (singularity, A3 point) όπου οι δύο τύποι υάλου συνυπάρχουν με αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας λογαριθμικού τύπου χαλάρωσης στην συναρτήσεις αυτοσυσχέτισης. Η εμφάνιση αυτού του είδους χαλάρωσης αποδόθηκε στην συμβολή δυναμικών προερχόμενες από τους δύο τύπους υάλου. Αυτές οι παρατηρήσεις, οι οποίες φαίνεται να συναντιώνται και σε άλλα συστήματα εκτός των σκληρών σφαιρών [12] βρέθηκαν να συμφωνούν με την MCT θεωρία [13] καθώς και με προσομειώσεις [14].

Βέβαια η δική μας περίπτωση είναι αρκετά διαφορετική από ότι των σκληρών σφαιρών. Με βάση τα παραπάνω πειραματικά ευρήματα πιστεύουμε ότι η ύπαρξη αυτής της αργής διαδικασίας χαλάρωσης καθώς μεταβαίνουμε από την υγρή στην στερεά κατάσταση με την αύξηση της θερμοκρασίας οφείλεται στο σχηματισμού συσσωματωμάτων από μερικά παγιδευμένα αστέρια σε ισορροπία με άλλα ελεύθερα αστέρια όπως έχει ήδη αναφερθεί σε παλιότερες μελέτες [6,7]. Αυτού του είδους η χαλάρωση εμφανίζεται πρίν [6] και μετά την κρίσιμη συγκέντρωση πυκνής δομής (close packing) των χαλαρών αυτών σφαιρών φ_c (διάγραμμα 6.3.3). Όμως στην πρώτη περιοχή του φασικού μας διαγράμματος τα αστέρια είναι λιγότερο συνωστισμένα και η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην διόγκωση τους με αποτέλεσμα την αύξηση του βαθμού αλληλοεπικάλυψης των κλάδων τους και στον σχηματισμό συσωμματωμάτων αστεριών (πήκτωση). Σε αντίθεση στην περιοχή όπου φ_{eff}>φ_c ο βαθμός συνωστισμού των αστεριών είναι τόσο μεγάλος ώστε η διόγκωση τους να είναι αρκετά μικρότερη λόγω του εγλωβισμού του αστεριού από τους γείτονες του. Ίσως σε αυτό να οφείλεται και η ύπαρξη της πολύ αργής κινητικής (4 ημερών) που δείχνει να χαρακτηρίζει την μετάβαση θυμίζοντας την περίπτωση της υαλώδους μετάβασης στις σκληρές σφαίρες.

Άρα είναι πιθανόν τα χαρακτηριστικά της μετάβασης από υγρό σε στερεό σε $\varphi_{eff} > \varphi_c$ να καθορίζονται από τον ανταγωνισμό των δύο μηχανισμών της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης και να προκαλούν την λογαριθμική πτώση της αργής διαδικασίας. Μελλοντικές μετρήσεις δυναμικής σκέδασης φωτός στην περιοχή $\varphi_{eff} < \varphi_c$ θα διερευνήσουν την παραπάνω εξήγηση με την μέτρηση των αργών διαδικασιών χαλάρωσης με την θερμοκρασία.

6.4 Σύνοψη

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάσαμε μια τροποποίηση της συμβατικής φασματοσκοπίας συσχέτισης φωτονίων (Δυναμική Σκέδαση Φωτός) χρησιμοποιώντας μια ψηφιακή CCD κάμερα σαν ανιχνευτή. Η μέθοδος αυτή δίνει την δυνατότητα να μετρηθούν σωστά άκρως αργές διαδικασίες χαλάρωσης σε μή-εργοδικά ή εργοδικά συστήματα με αργές δυναμικές λόγω της στατιστικής υπεροχής της στους αργούς χρόνους (1-10⁴sec) σε σχέση με τον συμβατικό τρόπο. Η εφαρμογή της για τη μελέτη του φαινόμενου της θερμοαντιστερπτής μετάβασης πήκτωσης (ή υάλου) αποκάλυψε την εμφάνιση μια αργής χαλαρωτικής διαδικασίας και η οποία φαίνεται να ευθύνεται για την μακροσκοπική ακινητοποίηση του συστήματος. Ο τρόπος με το οποίο χαλαρώνει, αλλάζει βαθμιαία από ένα μή εκθετικό (Stretched Exponential Decay) σε λογαριθμικό (Logarithmic Decay) με κατεύθυνση προς τις μεγάλες θερμοκρασίες και σε μεγάλα χαρακτηριστικά μήκη του συστήματος. Η ύπαρξη μιας ευρείας κατανομής χρόνων στην αργή διαδικασία χαλάρωσης όπως αυτή ανιχνεύεται από μετρήσεις σκέδασης φωτός αποδόθηκε στην ύπαρξη δύο ταυτόχρονων μηχανισμών κατά την διάρκεια της μετάβασης.

<u>ΑΝΑΦΟΡΕΣ</u>

[1] B. J. BERNE AND R. PECORA, Dynamic Light Scattering (Wiley, New York, 1976).

[2] J. W. GOODMAN, in *Laser Speckles and Related Phenomena*, edited by J. C. DAINTY (Springer, Berlin, 1975).

[3] S. KIRSCH, V. FRENZ, W. SCHÄRTL, E. BARTSCH, AND H. SILLESCU, J. Chem. Phys. 104, 1758, 1996; E. BARTSCH, V. FRENZ, S. KIRSH, W. SCHÄRTL, AND H.SILLESCU, Prog. Colloid Polym. Sci. 104, 40, 1997.

[4] P. N. PUSEY AND W. VAN MEGEN, *Physica A* 157, 705, 1989.

[5] J.Z. XUE, D. J. PINE, S. T. MILNER, X. L. WU, AND P. M. CHAIKIN, *Phys. Rev. A* 46, 6550, 1992.

[6] M. KAPNISTOS, D. VLASSOPOULOS, G. FYTAS, K. MORTENSEN, G. FLEISCHER, J. ROOVERS, *Phys Rev Lett*, 85, 4072, 2000.

[7] E. STIAKAKIS, D. VLASSOPOULOS, B. LOPPINET, J. ROOVERS, G. MEIER, *Phys Rev E* 66, 051804, 2002.

[8] D. VLASSOPOULOS, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 42, 2004.

[9] A. N. RISSANOU, D. VLASSOPOULOS, AND I. A. BITSANIS, *Phys. Rev. E*, 71, 011402-1, 2005.

[10] SEMENOV A N, VLASSOPOULOS D, FYTAS G, VLACHOS G, FLEISCHER G AND ROOVERS J Langmuir 15, 358, 1999; R. SEGHROUCHNI et.al, Eyrophys. Lett. 42, 271, 1998;
D. VLASSOPOULOS et. al., J. Phys.: Condens. Matter 13, R855, 2001.

[11] K. N. PHAM et. al. *Science* 296, 104, 200, 2002; K. N. PHAM et. al., *Phys Rev E* 69, 011503, 2004.

[12] F. MALLAMACE et al., *Phys. Rev. Lett.* 84, 5431, 2000; E. BARTSCH, M. ANTONIETTI,
W. SCHUPP, H. SILLESCU, *J. Chem. Phys.* 97, 3950, 1992.

[13] K. Dawson et. al., *Phys Rev E* 63, 011401, 2000 καθώς και οι αναφορές που βρίσκονται εκεί.

[14] A. M. PUERTAS, M. FUCHS, M. E. CATES, Phys. Rev. Lett. 88, 098301, 2002.

Επίλογος

Ένα άκρως σημαντικό θέμα στην επιστημονική περιοχή χαλαρών υλικών (soft materials) όπως πολυμερή, κολλοειδή, μικύλλια, βιομόρια κ.τ.λ είναι ο έλεγχος των μακροσκοπικών (ρεολογικών) ιδιοτήτων τους σε μοριακό επίπεδο με βάση το δυναμικό αλληλεπίδρασης τους. Σε πολλές περιπτώσεις (όπως π.χ εφαρμογές που σχετίζονται με επίστρωση και επεγεργασία υλικών) είναι αναγκαίο να μπορεί κάποιος να μεταβάλλει κατά βούληση τις ιξωδοελαστικές ιδιότητες ενός υλικού. Ένας ελεγχόμενος τρόπος για να γίνει αυτό είναι μέσω του φαινομένου της κινητικής ή δυναμικής παγίδευσης.

Κατάλληλα πρότυπα συστήματα για τον σκοπό αυτό βρέθηκαν να είναι τα πολύκλωνα αστερεοειδή πολυμερή. Τα συστήματα αυτά είναι καλά χαρακτηρισμένα (από πλευράς χημείας) και επιπλέον είναι "καθαρά" με την έννοια ότι υπάρχουν μόνο εντροπικές αλληλεπιδράσεις (εξαιρετέου όγκου σε μακρομοριακή κλίμακα). Συνθέτονται από ένα μεγάλο αριθμό γραμμικών πολυμερικών αλυσίδων χημικά ενωμένων σε ένα κοινό κέντρο [1]. 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 μεταβάλλουμε ελεγχόμενα το απωστικό δυναμικό αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστημάτων αυτών μεταξύ του ορίου των σκληρών σφαιρών και των πολυμερών [2]. Για το λόγο αυτό τα συστήματα αυτά έχουν εδραιωθεί σαν μια κλασσική κατηγορία ύπερ-χαλαρών κολλοειδών σφαιρών (ultrasoft colloidal spheres).

Επίλογος

Στην εργασία αυτή δείξαμε ότι κοντά στην μετάβαση από υγρό σε ύαλο μικρή μεταβολή εξωτερικών παραμέτρων έχει σαν αποτέλεσμα την εντυπωσιακή αλλαγή των ελαστικών ιδιοτήτων του υλικού χωρίς να επηρεάζεται σημαντικά η δομή του. Συγκεκριμένα μελετήσαμε την επίδραση ασθενών εξωτερικών πεδίων όπως είναι οι οσμωτικές και οι θερμικές δυνάμεις στην μακροσκοπική συμπεριφορά των παραπάνω συστημάτων [3].

Έτσι αρχικά η προσθήκη γραμμικών αλυσίδων (οσμωτικές δυνάμεις) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και μοριακά βάρη σε διάλυμα ύπερ-χαλαρών κολλοειδών σφαιρών το οποίο παρουσιάζει συμπεριφορά υάλου είχε σαν αποτέλεσμα την ρευστοποίηση του. Προσπαθήσαμε να εξηγήσουμε την μετάβαση αυτή από στερεό σε υγρό μέσω των δραστικών μέσων αλληλεπιδράσεων (effective interactions) μεταξύ των συστατικών των μειγμάτων (αστέρια-γραμμικές αλυσίδες). Ο μηχανισμός αποκλεισμού φάνηκε να είναι το κλειδί για την κατανόηση αυτών των φαινομένων. Ίδια φαινομενολογία υπάρχει και στην περίπτωση κολλοειδών σφαιρών με συμπεριφορά σκληρών σφαιρών [4] αλλά στην περίπτωση μας όμως το δυναμικό παραμένει απωστικό. Συγκεκριμένα στη περίπτωση των πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών τα οποία αλληλεπιδρούν με ένα απωστικό δυναμικό χαλαρώτερο από ότι αυτό των σκληρών σφαιρών η έλξη λόγω του μηχανισμού αποκλεισμού (depletion mechanism) ουσιαστικά εξουδετερώνει εν μέρει την χαλαρή άπωση μεταξύ των αστεριών με αποτέλεσμα να έχουμε μια μειωμένη άπωση μεταξύ τους. Τόσο η αύξηση της συγκέντρωσης των γραμμικών αλυσίδων όσο και η αύξηση του λόγου ασυμμετρίας δ έδειξε να οδηγεί σε πιο έντονη μείωση της άπωσης μεταξύ δύο αστεριών, το οποίο βρέθηκε αν είναι σε πλήρη συμφωνία με τα πειραματικά μας αποτελέσματα [5]. Επιπλέον, στο όριο των μεγάλων μοριακών βαρών προστιθέμενων γραμμικών αλυσίδων (στο όριο εμπλοκών) παρατηρήθηκε μετάβαση από υγρό σε στερεό το οποίο αποδόθηκε στην ύπαρξη συσσωματωμάτων των αστεριών μέσω του μηχανισμού γεφύρωσης (bridging flocculation) από τις προστιθέμενες μεγάλες γραμμικές αλυσίδες.

Αφού ο μηχανισμός αποκλεισμού φάνηκε να ευθύνεται για τις παραπάνω μεταβάσεις προχωρήσαμε στην λεπτομέρη μελέτη του μέσω δυναμικών μετρήσεων σκέδασης φωτός σε αραιά διαλύματα αστεριών προς επιβεβαίωση του. Τα πειράματα αυτά έδειξαν ότι η επαγόμενη από την προσθήκη γραμμικών αλυσίδων οσμωτική πίεση έχει αρχικά σαν αποτέλεσμα την συρρίκνωση των αστεριών οδηγόντας τελικά σε μεγάλες συγκεντρώσεις γραμμικών αλυσίδων στον σχηματισμό συσσωματωμάτων αστεριών. Επιπλέον σε πυκνά διαλύματα αστεριών όπου έχουμε τον σχηματισμό υάλου η προσθήκη μικρών ποσοτήτων γραμμικών αλυσίδων οδηγεί στην ρευστοποίηση του όπως αυτή υποδηλώνεται από την εντυπωσιακή επιτάχυνση του μετρούμενου συντελεστή αυτοδιάχυσης του αστεριού. Ποσοτική περιγραφή των πειραματικών ευρημάτων δόθηκε μέσω των υπολογισμών του δραστικού δυναμικού μεταξύ δύο αστεριών [6,7].

Τέλος δείξαμε ότι εναλλακτικός τρόπος κινητικής παγίδευσης των συστημάτων αυτών είναι η θερμοκρασία [8,9,10]. Συγκεκριμένα είδαμε ότι σε πυκνά διαλύματα πολύκλωνων αστεροειδών πολυμερών διεσπαρμένα σε διαλύτη ενδιάμεσης ποιότητας (όπου τα αστέρια μπορούν να διογκωθούν με την αύξηση της θερμοκρασίας) υπόκεινται σε μια αντιστρεπτή μετάβαση στερεοποίησης με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό το ενδιαφέρον φαινόμενο αποδώθηκε στο σχηματισμό συσσωματωμάτων λόγω αλληλοδιείσδυσης των διογκωμένων αστεριών με αποτέλεσμα την δυναμική παγίδευση τους.

Λόγω της παρουσίας αργών δυναμικών διαδικασιών στα φαινόμενα που μελετήσαμε, οδηγηθήκαμε στην τροποποίηση μιας από τις πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήσαμε. Αυτή ήταν μια τροποποίηση της συμβατικής φασματοσκοπίας συσχέτισης φωτονίων (Δυναμική Σκέδαση Φωτός) χρησιμοποιώντας μια ψηφιακή CCD κάμερα σαν ανιχνευτή [11]. Δείξαμε ότι μέθοδος αυτή μας δίνει την δυνατότητα να μετοηθούν σωστά άκοως αργές διαδικασίες χαλάρωσης σε μή-εργοδικά ή εργοδικά συστήματα με αργές δυναμικές λόγω της στατιστικής υπεροχής της στους αργούς χρόνους (1-10⁴sec) σε σχέση με τον συμβατικό τρόπο. Η εφαρμογή της για τη μελέτη του φαινόμενου της θερμοαντιστερπτής μετάβασης πήκτωσης (ή υάλου) αποχάλυψε την εμφάνιση μια αργής χαλαρωτικής διαδικασίας και η οποία φαίνεται να ευθύνεται για την μακροσκοπική ακινητοποίηση του συστήματος. Ο τρόπος με το οποίο χαλαρώνει, αλλάζει βαθμιαία από ένα μή εκθετικό (Stretched Exponential Decay) σε λογαριθμικό (Logarithmic Decay) με κατεύθυνση προς τις μεγάλες θερμοκρασίες και σε μεγάλα χαρακτηριστικά μήκη του συστήματος. Η ύπαρξη μιας ευρείας κατανομής χρόνων στην αργή διαδικασία χαλάρωσης, όπως αυτή ανιχνεύεται από μετρήσεις σκέδασης φωτός, αποδόθηκε στην ύπαρξη δύο ταυτόχρονων μηχανισμών κατά την διάρκεια της μετάβασης.

<u>ΑΝΑΦΟΡΕΣ</u>

[1]J. ROOVERS et. al., *Macromolecules* 22, 1897 (1989); J. ROOVERS et. al., *Macromolecules* 26, 4324 (1993).
[2]N.LIKOS et.al., *Phys. Rev. Lett.* 80, 4450 (1998).
[3]D. VLASSOPOULOS, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 42, 2932 (2004).
[4]K. N. PHAM et al., *Science* 296, 104 (2002); E. Bartsch et al., *J. Non-Cryst. Solids* 307–310, 802 (2002)

[5]E. STIAKAKIS, D. VLASSOPOULOS, C.N LIKOS, J. ROOVERS, G. MEIER, *Phys Rev Lett*, 89, 208302 (2002).

[6]E. STIAKAKIS, G. PETEKIDIS, D. VLASSOPOULOS, C.N LIKOS, H. IATROU, N. HADJICHRISTIDIS AND J. ROOVERS, *Europhys. Lett.*, 72, 664 (2005).

[7]LIKOS CN, MAYER C, STIAKAKIS E, PETEKIDIS G, J Phys-Condens Mat 2005 S3363-S3369.

[8]M. KAPNISTOS, D. VLASSOPOULOS, G. FYTAS G, K. MORTENSEN, G. FLEISCHER, J. ROOVERS, *Phys.Rev.Lett*, 85, 4072 (2000).

[9] E. STIAKAKIS, D. VLASSOPOULOS, B. LOPPINET, J. ROOVERS, G. MEIER, *Phys Rev E* 66, 051804 (2002).

[10]E. STIAKAKIS, D. VLASSOPOULOS, J. ROOVERS., Langmuir, 19, 6645 (2003).

[11]S. KIRSCH, V. FRENZ, W. SCHÄRTL, E. BARTSCH, AND H. SILLESCU, J. Chem. Phys. 104,

1758 (1996); E. BARTSCH, V. FRENZ, S. KIRSH, W. SCHÄRTL, AND H.SILLESCU, Prog. Colloid Polym. Sci. 104, 40 (1997).
Εγχαριστιές

Τελειώνοντας την διδακτορική μου διατριβή θα ήθελα να αναφερθώ στα άτομα που βοήθησαν στη ολοκλήρωση της. Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέπωνκαθοδηγητή της παρούσας διδακτορικής διατριβής Καθ. Δ. Βλασσόπουλο. Τον ευχαριστώ θερμά για την συνεχή βοήθεια του και θεωρώ τον εαυτό μου εξαιρετικά τυχερό που τον είχα σαν επιβλέπων καθηγητή.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Γ. Πετεκίδη. Συνεργαστήκαμε σε ένα μεγάλο κομμάτι της διδακτορικής μου διατριβής. Η βοήθεια του ήταν πολύτιμη ιδιαίτερα στο στήσιμο της τροποποιημένης φασματοσκοπίας συσχέτισης φωτονίων.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στο Dr. B. Loppinet. Πάντα ήταν διαθέσιμος να απαντήσει σε οποιαδήποτε ερώτηση μου. Πολύτιμη επίσης ήταν η βοήθεια των Δρ. Σ. Σταματιάδη και Γ. Ορφανού στο τελευταίο κομμάτι της εργασίας αυτής που αφορούσε την χρήση της κάμερας CCD.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω το Καθ. Χ. Ν. Λύκο για τους θεωρητικούς υπολογισμούς, τον Dr. G. Meier για τις μετρήσεις σκέδασης νετρονίων, και τους χημικούς Dr. J. Roovers και Καθ. Ν. Χατζηχρηστίδη για την διάθεση των πολύκλονων αστεροειδών πολυμερών.

Ευχαφιστώ τον Καθ. Σ. Ρίζο, επιστημονικό υπεύθυνο της διατφιβής αυτής καθώς και τον Καθ. Γ. Φυτά και την ομάδα πολυμεφών στο Ι.Τ.Ε για την βοήθεια τους στην εκπόνηση της εφγασίας αυτής. Θα πφέπει επίσης να αναφέφω ότι η διατφιβή χφηματοδοτήθηκε από την Γενική Γφαμματεία Έφευνας και Τεχνολογίας και την Ευφωπαϊκή Ένωση μέσω του Πφογφάμματος «ΠΕΝΕΔ-2001».

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την συνεχή στήριξη, οικονομική και ηθική, κατά την διάρκεια των σπουδών μου και την Άννα για την υπομονή που έδειξε όλα αυτά τα χρόνια.