



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ**

**Επίδραση του περιορισμού στη δυναμική
μακρομορίων**

**ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ
ΤΟΥ
Στυλιανού Αλεξανδρή**

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2017

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

- *Φυτάς Γεώργιος*, Καθηγητής του τμήματος Επιστήμης Υλικών, του Πανεπιστημίου Κρήτης
- *Χαρμανδάρης Ευάγγελος*, Αναπληρωτής Καθηγητής του τμήματος Εφαρμοσμένων Μαθηματικών, του Πανεπιστημίου Κρήτης
- *Φλούδας Γεώργιος*, Καθηγητής του τμήματος Φυσικής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

- *Φυτάς Γεώργιος*, Καθηγητής του τμήματος Επιστήμης Υλικών, του Πανεπιστημίου Κρήτης
- *Χαρμανδάρης Ευάγγελος*, Αναπληρωτής Καθηγητής του τμήματος Εφαρμοσμένων Μαθηματικών, του Πανεπιστημίου Κρήτης
- *Φλούδας Γεώργιος*, Καθηγητής του τμήματος Φυσικής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- *Αυγερόπουλος Απόστολος*, Καθηγητής του τμήματος Μηχανικών και Επιστήμης Υλικών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- *Παπαγεωργίου Γεώργιος*, Επίκουρος Καθηγητής του τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- *Παπαδόπουλος Περικλής*, Επίκουρος Καθηγητής του τμήματος Φυσικής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων
- *Παπανικολάου Νικόλαος*, Καθηγητής του τμήματος Φυσικής, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικής Συμπυκνωμένης ύλης και Επιστήμης των Υλικών του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, στο πλαίσιο του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών στη Φυσική.

Αρχικά, ευχαριστώ θερμά τον Καθ. Γ. Φλούδα για την υπόδειξη του θέματος, τη συνεχή καθοδήγηση και την αμέριστη υποστήριξή του σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, Καθ. Γ. Φυτά και Αν. Καθ. Β. Χαρμανδάρη, όπως και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής, Καθ. Α. Αυγερόπουλο, Αν. Καθ. Γ. Παπανικολάου, Επικ. Καθ. Γ. Παπαγεωργίου και Επικ. Καθ. Π. Παπαδόπουλο για τις χρήσιμες υποδείξεις τους.

Οφείλω ακόμα να ευχαριστήσω τους χημικούς που έκαναν δυνατή αυτή τη μελέτη, τόσο με την κατασκευή των μεμβρανών νανοπορώδους αλουμίνας όσο και με την σύθεση των πολυϊσοπρενίων: τον Καθ. Martin Steinhart του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Osnabrueck και τον Επικ. Καθ. Γ. Σακελλαρίου του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών, αντίστοιχα. Επίσης τον Καθ. K. Matyjaszewski του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Carnegie Mellon για την σύνθεση των πολυ(POSS-MA) με διαφορετικούς υποκαταστάτες. Τέλος, ευχαριστώ ιδιαίτερα τον Επικ. Καθ. Π. Παπαδόπουλο για την συνεργασία σχετικά με τις μετρήσεις των ιδιοτήτων της διεπιφάνειας.

Δεν θα μπορούσα να παραλείψω τις ευχαριστίες μου προς την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου αποτελούμενη από τους Α. Σελεβού, Α. Πιπερτζή και Δρ. Γ. Παπαμώκο καθώς και τον τεχνικό του εργαστηρίου Γ. Τσουμάνη για την άψογη συνεργασία, το ευχάριστο κλίμα και την καθημερινή βοήθειά τους.

Ευχαριστώ το Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο και τη Γενική Γραμματεία Έρευνας και Τεχνολογίας για την οικονομική υποστήριξη μέσω του προγράμματος "Αριστεία Ι". Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στην Πειραματική Μονάδα Δυναμικής και Θερμοδυναμικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΕΣΠΑ 2007-2013, Περιφέρεια Ηπείρου).



Περίληψη

Η μελέτη της συμπεριφοράς ενός υλικού υπό περιορισμό σε κλίμακες της τάξης του νανομέτρου, παρουσιάζει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια εξαιτίας του εύρους των πιθανών εφαρμογών; από τα πιο απλά βιολογικά συστήματα όπως οι κυτταρικές μεμβράνες και άλλα πορώδη μέσα έως πιο σύνθετα συστήματα απελευθέρωσης φαρμάκων. Μια κατηγορία συστημάτων στα οποία έχει δοθεί ιδιαίτερη έμφαση τελευταία είναι η επίδραση του περιορισμού σε πολυμερικές αλυσίδες. Ιδιαίτερα οι διαμορφωτικές ιδιότητες, η πυκνότητα, οι διαστάσεις της αλυσίδας, ο αριθμός των εμπλοκών και εν τέλει η ροή τους μπορούν να επηρεαστούν από τον περιορισμό. Επίσης, η δυναμική των πολυμερών παρουσία διεπιφανειών συνδέεται με σημαντικές τεχνολογικές διεργασίες με εφαρμογές σε μεμβράνες, επιστρώσεις και οργανικές ηλεκτρονικές συσκευές, ενώ από τον τρόπο με τον οποίο οι πολυμερικές αλυσίδες διεισδύουν σε λεπτούς πόρους εξαρτάται και η κατασκευή νανοσύνθετων υλικών με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες μέσω της διαδικασίας της νανο-χύτευσης. Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η επίδραση του περιορισμού (α) στην τριχοειδική ανύψωση πολυμερών πολυϊσοπρενίου (PI) και πολυ(αιθυλενοξειδίου) (PEO) και (β) στη δυναμική τους. Σαν περιοριστικό μέσο χρησιμοποιήσαμε μεμβράνες ανοδιωμένης αλουμίνιας (AAO) με νανοπόρους διαφόρων διαμέτρων οι οποίοι αποτελούν ένα σύστημα ομοιόμορφων και παράλληλων κυλινδρικών πόρων που επιτρέπει τη μελέτη του περιορισμού υπό 2-D συνθήκες.

Στο πρώτο μέρος της εργασίας ελέγχουμε τους νόμους που διέπουν την τριχοειδική ανύψωση πολυμερών σε νανοσωλήνες (σχέση Lucas-Washburn). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν πολυϊσοπρένια και πολυ(αιθυλενοξειδία) διαφορετικών μοριακών βαρών. Στη συνέχεια, υπολογίστηκαν τα ενεργά ιξώδη των πολυμερών υπό περιορισμό. Βρέθηκε ότι πολυ(αιθυλενοξειδία) με 50 εμπλοκές ή λιγότερες έχουν πιο αργή τριχοειδική ανύψωση από την θεωρητικά προβλεπόμενη σε αντίθεση με εκείνα με περισσότερες εμπλοκές που παρουσιάζουν γρηγορότερη ανύψωση. Επίσης, πολυϊσοπρένια με μικρά μοριακά βάρη, παρουσίασαν πολύ μεγάλη αύξηση του ενεργού ιξώδους. Και για τα δύο συστήματα προέκυψε ότι η θεωρητική σχέση των Lucas-Washburn δεν ισχύει για πολυμερή.

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας αυτής μελετήθηκε η επίδραση του περιορισμού στην τμηματική κίνηση (η οποία προσφέρει πληροφορία για τη μετάβαση υάλου του πολυμερούς) αλλά και στην κίνηση ολόκληρης της αλυσίδας. Για την επίτευξη του σκοπού αυτού, επιλέχθηκαν (α) το πολυϊσοπρένιο εξαιτίας της μη μηδενικής διπολικής ροπής τόσο κάθετα όσο και παράλληλα στον άξονα της αλυσίδας (τύπου-A) και (β) μια σειρά άμορφων (τύπου-B και C) πολυμερών με μεγάλο εύρος θερμοκρασιών υάλου. Για τη μελέτη της δυναμικής και του σχετιζόμενου T_g

χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Στη συνέχεια, διερευνήθηκε ο ρόλος των αλληλεπιδράσεων πολυμερούς/υποστρώματος στη μεταβολή της θερμοκρασίας υάλου, μέσω του υπολογισμού της διεπιφανειακής ενέργειας μιας πληθώρας άμορφων και ημικρυσταλλικών πολυμερών εντός των ίδιων μεμβρανών ΑΑΟ. Για τον υπολογισμό της διεπιφανειακής ενέργειας χρειάστηκε να εκτιμηθεί αρχικά η επιφανειακή τάση της αλουμίνας με βάση το μοντέλο των Fowkes-Oss-Chaudhuri-Good. Αυτό απαιτεί τη διεξαγωγή πειραμάτων μέτρησης της γωνίας συνεπαφής τόσο μιας σειράς απλών υγρών επί της αλουμίνας όσο και της επιφανειακής τάσης και των γωνιών συνεπαφής όλων των υπό μελέτη πολυμερών. Τα αποτελέσματα της μελέτης είναι ότι η επίδραση της διεπιφανειακής ενέργειας στην τμηματική δυναμική είναι πολύ σημαντική. Ειδικότερα, υπάρχει η τάση για ελάττωση της θερμοκρασίας υάλου σε σχέση με εκείνη απουσία περιορισμού με την αύξηση της διεπιφανειακής ενέργειας. Στην πορεία, ελέγχθηκε (για το PVAc) αν η μείωση του T_g των πολυμερών εντός των πόρων είναι συμβατή με ισόχωρες συνθήκες οι οποίες επιφέρουν αρνητική πίεση στο σύστημα. Τελειώνοντας, για να ελέγξουμε εργασίες της πρόσφατης βιβλιογραφίας σχετικά με την ύπαρξη δύο διαφορετικών σημείων υάλου του PMMA υπό περιορισμό, εξετάσαμε τη δυναμική του PMMA και διερευνήσαμε την εξάρτηση του T_g από διαφορετικά θερμικά πρωτόκολλα ανόπτησης και υπέρψησης. Παρατηρήθηκε αφενός μια μείωση του T_g εντός των πόρων αλλά με μια ισχυρή αλλαγή της θερμοκρασιακής εξάρτησης των χαρακτηριστικών χρόνων ηρέμησης υπό περιορισμό και, αφετέρου, μια ελάσσονα επίδραση στο T_g των διαφορετικών θερμικών διεργασιών.

Abstract

During the last years, the study of a material's behavior under nanoconfinement presents a huge scientific interest due to the wide range of possible applications, from the simpler biological systems such as cell membranes or other porous media to more complex ones like systems used in drug delivery. Polymers belong to a class of soft materials that have been immensely investigated because their properties such as density, chain dimensions, chain conformation, chain interpenetration and eventually flow may be influenced by confinement. Furthermore, polymer mobility in the presence of interfaces is connected with several important technological processes with applications in coatings, membranes and organic devices, while fabrication of nanocomposite materials with enhanced mechanical strength by nanomoulding is based on the way that polymers flow into thin pores. This thesis presents an investigation of the effect of confinement on (a) the capillary flow of poly(isoprene) (PI) and poly(ethylene oxide) (PEO) and (b) their dynamics. As a confining medium we used AAO nanopores of different diameters that constitute a uniform two dimensional geometry (arrays of discrete-isolated, parallel cylindrical pores) in contrast to previously used media.

In the first part of this study, we test the laws of capillary rise for polymers into nanotubes (Lucas-Washburn equation). For this purpose, we employ poly(isoprene) and poly(ethylene oxide) melts with different molecular weights. We extract the effective viscosities of the confined polymers. We find that PEOs with less than 50 entanglements show slower dynamics than that theoretically predicted, while those with more entanglements show faster dynamics. Low molecular weight PIs, on the other hand, show an even higher increase on their effective viscosities. Both systems violate the classical LW equation valid for Newtonian liquids.

In the second and main part of this dissertation, we study the effect of confinement on the segmental (providing information for the glass transition) and global chain modes. For this purpose we employ (a) PI with nonzero components of the dipole moment perpendicular and parallel to the chain contour (type-A) and (b) a series of amorphous (type-B and C) polymers with a wide range of glass temperatures. We employed dielectric spectroscopy to study the dynamics and the associated, T_g , of polymers. As a next step, we explore the effect of polymer/substrate interactions on the glass transition temperature calculating the interfacial energy of several polymers located inside the same AAO nanopores. Calculation of interfacial energy required the application of FOCG model to determine the surface energy of the solid. This was achieved by measuring the contact angles of several reference liquids on the alumina as well as the surface tension and contact angles of all polymers. A main result of the present investigation was that interfacial energy plays an important

role on the segmental dynamics. Specifically, there is a trend for a decreasing glass temperature relative to the bulk with increasing interfacial energy. Another issue of interest was the investigation whether a polymer under confinement enters into isochoric conditions resulting to negative pressures. To address this issue, we used combined results from PVAc dynamics under confinement together with high-pressure results. Finally, inspired by some recently published results claiming a dual PMMA glass temperature under confinement, we investigated also the PMMA segmental dynamics under confinement as well as the T_g dependence on different thermal protocols (annealing and quenching). A reduction in T_g was observed accompanied by an unprecedented change of the temperature dependence of relaxation times, consistent with our claim for a single T_g .

“An unexamined life is not worth living”

Socrates

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	5
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	7
ABSTRACT.....	9
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	13
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.....	 15
ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΑΝΥΨΩΣΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ ΝΑΝΟΠΟΡΟΥΣ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ	17
1.2 Πολυμερικές αλυσίδες υπό περιορισμό	20
1.2.2 Γραμμική αλυσίδα στον Ι.Π.	23
1.2.3 Ασθενής προσρόφηση γραμμικής αλυσίδας.....	25
1.3 Νανο-ρευστότητα πολυμερικού τήγματος: Κατάρρευση της ροής Poiseuille.....	27
1.3.1 Μοντέλο μικροσκοπικής ροής.....	27
1.3.2 Επιπρόσθετες διορθώσεις	30
1.4 Πειραματικά αποτελέσματα ελέγχου της τριχοειδούς ροής πολυμερών	31
1.4.1 Αυξημένη ευκινησία αλυσίδων πολυστυρενίου σε νανοπόρους αλουμίνας	31
1.4.2 Τριχοειδής ροή πολυαιθυλενίου σε νανοπόρους ΑΑΟ	36
1.5 Μελέτη δυναμικής πολυμερών υπό περιορισμό μέσω υπολογιστικών προσομοιώσεων	39
1.5.1 Κατανόηση τριχοειδούς ροής	39
1.5.2 Μελέτη της μεταβολής του αριθμού των διεμπλοκών κατά την ροή πολυμερούς σε νανοπόρους.....	40
1.6 Αναφορές.....	43
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	 45
ΣΥΝΤΟΜΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΥΠΟ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟ.....	45
2.1 Μεταβολή του T_g εξαιτίας του περιορισμού σε νανοκλίμακα	45
2.1.1 1-D περιορισμός	47
2.1.1.1 Υμένια με υπόστρωμα (supported films).....	47
2.1.1.2 Υμένια χωρίς υπόστρωμα (free standing film)	53
2.1.1.3 Υμένια με κάλυψη (capped films)	54
2.1.2 2-D περιορισμός	57
2.2 T_g και ο ρόλος των διεπιφανειών	62
2.2.1 Στερεές διεπιφάνειες και διεπιφανειακή τραχύτητα.....	63
2.2.2 Λείες απωστικές επιφάνειες.....	64
2.2.3 Κρυσταλλικές και άμορφες διεπιφάνειες	64
2.2.4 Διεπιφάνειες με ελκτικές αλληλεπιδράσεις	65
2.3 Αναφορές.....	72
 ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	 77
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ-ΥΛΙΚΑ-ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	77
3.1 Δισκία Ανοδιωμένου Οξειδίου του Αλουμινίου (ΑΑΟ).....	77

3.2 Υλικά	78
3.3 Μέθοδος ανύψωσης της στάθμης του πολυμερούς στους νανοπόρους	79
3.4 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία	81
3.4.1 Εισαγωγή	81
3.4.2 Απόκριση παρουσία στατικού ηλεκτρικού πεδίου	82
3.4.3 Απόκριση παρουσία εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου	84
3.4.4 Κατανομή των χαρακτηριστικών χρόνων κίνησης – Μηχανισμός Debye	88
3.4.5 Πειραματική διάταξη	90
3.4.6 Ανάλυση των μετρήσεων	92
3.4.7 Διηλεκτρική φασματοσκοπία υπό περιορισμό	94
3.5 Ρεολογία	105
3.6 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (ΔΘΣ)	108
3.7 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (ΗΜΣ)	112
3.8 Περίθλαση ακτίνων-X	115
3.8.1 Περίθλαση ακτίνων-X σε μικρές γωνίες	115
3.8.2 Περίθλαση ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες	115
3.9 Επιφανειακή τάση και γωνία συνεπαφής	117
3.10 Αναφορές	121

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....123

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΤΡΙΧΟΕΙΔΟΥΣ ΑΝΥΨΩΣΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΡΕΟ ΚΑΙ ΡΙ ΣΕ ΝΑΝΟΠΟΡΟΥΣ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ

.....	123
4.1 Τριχοειδής ανύψωση τήγματος πολυ(αιθυλενοξειδίου).....	123
4.2 Τριχοειδής ανύψωση πολυϊσοπρενίου	135
4.3 Συμπεράσματα.....	145
4.2 Αναφορές.....	146

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....149

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΥΠΟ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟ

.....	149
5.1 Δυναμική του cis-1,4-πολυϊσοπρενίου απουσία εμπλοκών σε νανοπόρους αλουμίνας	149
5.1.1 Δυναμική του πολυϊσοπρενίου απουσία περιορισμού.....	150
5.1.2 Δυναμική του πολυϊσοπρενίου εντός των ΑΑΟ πόρων	152
5.1.3 Συμπεράσματα	160
5.1.4 Αναφορές.....	161
5.2 Θερμοκρασία υάλου και διεπιφανειακή ενέργεια πολυμερών υπό περιορισμό σε νανοπόρους αλουμίνας	162
5.2.1 Δυναμική πολυμερών υπό περιορισμό	162
5.2.2 Διεπιφανειακή ενέργεια	182
5.2.3 Συμπεράσματα	191
5.2.4 Αναφορές	192
5.3 Αρνητική πίεση πολυμερούς υπό περιορισμό σε ισόχωρες συνθήκες	195
5.3.1 Αναφορές	203
5.4 Δυναμική του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) υπό περιορισμό	204

5.4.1 Συμπεράσματα	212
5.4.2 Αναφορές	212
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6.....	213
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	213
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1	215
MONTELO ROUSE	215
1.1 Ιδιότητες αλυσίδων.....	215
1.2 Δυναμική	216
1.3 Ανάλυση Rouse	216
1.3.1 Περιγραφή της κίνησης του κέντρου μάζας της αλυσίδας Rouse	217
1.3.2 Περιγραφή της περιστροφικής κίνησης ολόκληρης της αλυσίδας.....	218
1.3.3 Περιγραφή της τμηματικής κίνησης.....	218
1.4 Περιγραφή της διηλεκτρικής χαλάρωσης πολυμερών τύπου-A βάση του μοντέλου Rouse	219
1.4.1 Ταξινόμηση διπολικών ροπών.....	220
1.4.2 Διηλεκτρική χαλάρωση αλυσίδων τύπου-A	221
1.4.3 Σύνδεση με το μοντέλο Rouse.....	222
1.5 Αλυσίδα Rouse υπό περιορισμό σε αρμονικά ακτινικό δυναμικό με κυλινδρική συμμετρία	223
1.6 Εναλλακτικός υπολογισμός χρόνων ηρέμησης πολυμερούς τύπου-A.....	226
1.6 Αναφορές.....	228
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2	229
ΠΡΟΣΟΜΕΙΩΣΕΙΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ	229
2.1 Στατικές ιδότητες πολυμερικού τμήματος.....	229
2.2 Δυναμικές ιδότητες πολυμερικού τμήματος.....	234
2.3 Αναφορές.....	235
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3	236
ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ	236
3.1 Υπολογισμός επιφανειακής ενέργειας στερεού	236
3.2 Εναλλακτικός υπολογισμός επιφανειακής ενέργειας στερεού.....	237
3.3 Υπολογισμός διεπιφανειακής ενέργειας AAO/PDMS	238
3.4 Εναλλακτικός υπολογισμός διεπιφανειακής ενέργειας στερεού/πολυμερή.....	239
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4	241
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΥ ΣΤΗΝ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΥΑΛΟΥ	241
4.1 Μεταβολή της θερμοκρασίας υάλου συναρτήσει της διαμέτρου του πόρου	241
4.2 Αναφορές.....	242
LIST OF PUBLICATIONS.....	243

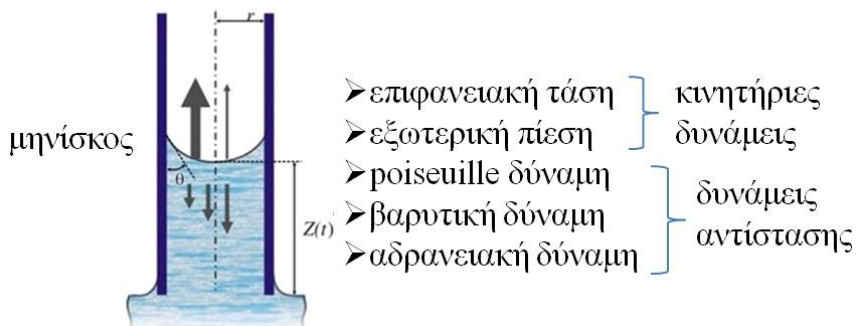
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή στη δυναμική της ανύψωσης πολυμερών σε νανοπόρους αλουμίνας

1.1 Τριχοειδής ροή

Το φαινόμενο της ροής ενός νευτώνειου υγρού σε ένα τριχοειδή σωλήνα μελετήθηκε για πρώτη φορά εκατό χρόνια πριν από τους Lucas και Washburn [1,2,3]. Η ανύψωση του υγρού σ' ένα τριχοειδές αγγείο θεωρείται ως μια αυθόρμητη διεργασία που ξεκινά όταν οι δυνάμεις συνάφειας με τα τοιχώματα γίνονται πολύ μεγαλύτερες από τις συνεκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων του υγρού. Το πιο απλό σχετικό μοντέλο είναι ο τριχοειδής σωλήνας κυλινδρικής διατομής. Έστω σωλήνας διαμέτρου, r , σε επαφή με μια δεξαμενή ρευστού του οποίου τη ροή θέλουμε να μελετήσουμε (Εικόνα 1.1):

Διάγραμμα ελεύθερου σώματος



Εικόνα 1.1. Τριχοειδές αγγείο σε επαφή με δεξαμενή υγρού το οποίο έχει ανυψωθεί σε ύψος z εντός του σωλήνα. Διακρίνονται ο σχηματισμός του μηνίσκου και οι δυνάμεις που δρουν στο υγρό.

Ας υποθέσουμε ότι το υγρό έχει ανυψωθεί σε ύψος, $z(t)$, μετά από την πάροδο χρόνου, t . Το υγρό θα έχει σχηματίσει το χαρακτηριστικό μηνίσκο με γωνία συνεπαφής, θ . Οι δυνάμεις που ασκούνται επί του υγρού είναι: (i) μία δύναμη εξαιτίας της επιφανειακής τάσης της μορφής, $2\pi r\gamma\cos\theta$, όπου γ η επιφανειακή τάση του υγρού, (ii) μια δύναμη εξαιτίας της ύπαρξης εξωτερικής πίεσης της μορφής, $\pi r^2\Delta P$, όπου ΔP η διαφορά πίεσης μεταξύ των δύο άκρων του σωλήνα, (iii) μια δύναμη Poiseuille εξαιτίας του ιξώδους του υγρού της μορφής, $8\pi\eta z(dz/dt)$, όπου η είναι το ιξώδες και (iv) μια βαρυτική δύναμη της μορφής, $mg=\rho\pi r^2zg$, όπου m η μάζα και ρ η πυκνότητα του υγρού. Οι δύο πρώτες δυνάμεις είναι υπεύθυνες για την άνοδο της στήλης του υγρού στο αγγείο ενώ οι δύο επόμενες προκαλούν αντίσταση στην ανύψωση. Σύμφωνα με τον δεύτερο νόμο του Νεύτωνα μπορούμε να εξάγουμε την εξίσωση κίνησης του υγρού:

$$\begin{aligned}
\sum F &= \frac{d(mv)}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\pi r^2 z \rho \frac{dz}{dt} \right) = \pi r^2 \rho \left(z \frac{d^2 z}{dt^2} + \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 \right) \\
\Rightarrow \pi r^2 \rho \left(z \frac{d^2 z}{dt^2} + \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 \right) &= 2\pi r \gamma \cos \theta + \pi r^2 \Delta P - 8\pi \eta r \frac{dz}{dt} - \rho g \pi r^2 z \\
\Rightarrow \rho \left(z \frac{d^2 z}{dt^2} + \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 \right) &= \frac{2}{r} \gamma \cos \theta + \Delta P - \frac{8}{r^2} \eta r \frac{dz}{dt} - \rho g z
\end{aligned} \tag{1.1}$$

Στην κατάσταση της ισορροπίας τότε το αριστερό μέρος θα γίνει μηδέν και καταλήγουμε στην σχέση:

$$\frac{2}{r} \gamma \cos \theta + \Delta P - \frac{8}{r^2} \eta r \frac{dz}{dt} - \rho g z = 0 \tag{1.2}$$

Από την (1.2) μπορούμε να βρούμε τον χρόνο που χρειάστηκε το υγρό για να ανυψωθεί κατά ύψος z μέσα στο αγγείο:

$$t = \frac{8\eta}{r^2 \rho g} \left(z_e \ln \frac{z_e}{z_e - z(t)} - z(t) \right) \tag{1.3}$$

όπου

$$z_e = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r} + \frac{\Delta P}{\rho g} \tag{1.4}$$

Στις περισσότερες περιπτώσεις, η δύναμη της βαρύτητας θεωρείται πολύ μικρότερη σε σχέση με τη δύναμη Poiseuille ενώ η δύναμη εξαιτίας της εξωτερικής πίεσης μπορεί να επίσης να αγνοηθεί. Με βάση αυτή την προσέγγιση η εξίσωση (1.3) παίρνει την απλοποιημένη μορφή:

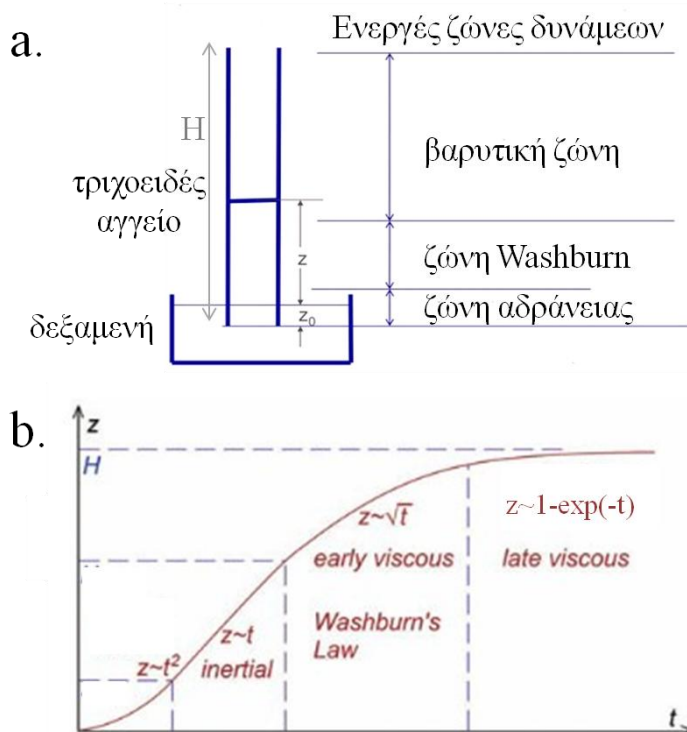
$$z(t) = \left(\frac{\gamma r \cos \theta}{2\eta} \right)^{1/2} t^{1/2} \tag{1.5}$$

Η εξάρτηση του ύψους ανόδου από την τετραγωνική ρίζα του χρόνου αποτελεί τον νόμο Lucas-Washburn (LWE) για την ανύψωση εντός κυλινδρικού τριχοειδούς σωλήνα. Η ποσότητα $\gamma \cos \theta / 2\eta$ είναι ένα μέτρο της διεισδυτικής ισχύος ενός υγρού και ονομάζεται συντελεστής διεισδυτικότητας του υγρού. Η παρουσία του παράγοντα $\cos \theta$ καθιστά την διεισδυτικότητα, εν γένει, συνάρτηση και της φύσης του υλικού του τριχοειδούς σωλήνα. Οπότε και το γ και το $\cos \theta$ πρέπει να υπολογίζονται ξεχωριστά για κάθε πολυμερές στην ίδια επιφάνεια. Η επιφανειακή τάση μετριέται

με την μέθοδο της εκκρεμούς σταγόνας, η γωνία συνεπαφής μέσω ενός πειράματος καθήμενης σταγόνας, ενώ το ιξώδες του υγρού από μετρήσεις ρεολογίας.

Με μια πιο προσεκτική ανάλυση μπορεί ναδειχθεί ότι από την έναρξη της τριχοειδούς ροής μέχρι το πέρας αυτής, το ύψος της ανόδου εμφανίζει διάφορες χρονικές εξαρτήσεις ανάλογα με το είδος των δυνάμεων που υπερισχύουν σε κάθε φάση (Εικόνα 1.2). Πιο συγκεκριμένα, η τριχοειδής ροή χωρίζεται σε τέσσερις φάσεις [3]:

- i. αρχική φάση: $z \sim 0$ και $dz/dt \sim 0$ και η εξίσωση κίνησης (1.1) οδηγεί σε μια εξάρτηση $z \sim t^2$.
- ii. φάση αδράνειας: ο όρος αδράνειας $(dz/dt)^2$ κυριαρχεί και η σχέση (1.1) δίνει εξάρτηση $z \sim t$.
- iii. φάση ιξώδους ή φάση Washburn: έχουμε την γνωστή εξάρτηση $z \sim t^{1/2}$.
- iv. φάση βαρύτητας: η δύναμη της βαρύτητας κυριαρχεί και από την σχέση (1.3) όσο το z πλησιάζει την τιμή H , παίρνουμε την εξάρτηση $z \sim (1 - \exp(-t))$.



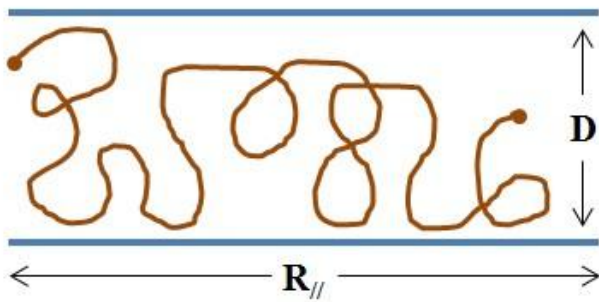
Εικόνα 1.2. (α) Διάκριση της ανύψωσης ενός ρευστού μέσω τριχοειδούς σωλήνα σε ζώνες ανάλογα με το ύψος και το είδος των δυνάμεων που κυριαρχούν σε κάθε περιοχή. (β) Εξάρτηση της ανύψωσης στο τριχοειδη σωλήνα από το χρόνο για κάθε μία ζώνη δυνάμεων [3].

Η LWE έχει ελεγχθεί και βρίσκεται σε καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα για την περίπτωση νευτωνικών υγρών. Όπως όμως διατυπώθηκε και από τον ίδιο τον Washburn, η εξίσωση (1.5) είναι πιθανό να μην εφαρμόζεται τόσο για μη-νευτωνικά υγρά, κατηγορία στην οποία ανήκουν τα πολυμερή, όσο και για ροή σε πόρους με διαμέτρους που προσεγγίζουν τις μοριακές διαστάσεις του υγρού. Πράγματι, όπως θα παρουσιάσουμε παρακάτω, πρόσφατα πειράματα εμφανίζουν αποκλίσεις από την LWE όταν νανοπόροι εμποτίστηκαν με πολυστυρένιο

(PS) και πολυαιθυλένιο (PE) των οποίων τα μοριακά βάρη είναι μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα μοριακά βάρη μεταξύ των εμπλοκών.

1.2 Πολυμερικές αλυσίδες υπό περιορισμό

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον πέρα από την δυναμική παρουσιάζει και η δομή μιας πολυμερικής αλυσίδας σε χώρους υπό περιορισμό [4,5]. Ας υποθέσουμε ότι έχουμε μια ιδανική γραμμική αλυσίδα περιορισμένη σ' έναν χώρο με χαρακτηριστικό μέγεθος $D < R_0$ (Εικόνα 1.3), όπου $R_0 = aN^{1/2}$, είναι το φυσικό μέγεθος της αλυσίδας, N ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων μονάδων και a το μέγεθος της επαναλαμβανόμενης μονάδας.



Εικόνα 1.3. Γραμμική αλυσίδα περιορισμένη σε χώρο με μέγεθος D .

Υποθέτουμε επίσης ότι τα τοιχώματα απωθούν την αλυσίδα (απουσία προσρόφησης). Μας ενδιαφέρει η ενέργεια που απαιτείται για να στριμωχτεί μια αλυσίδα, ξεκινώντας από ένα αραιό διάλυμα και υποθέτοντας ότι η εντροπία της αλυσίδας είναι ο μόνος σημαντικός παράγοντας. Από την στιγμή που το πλήθος των διαθέσιμων διαμορφώσεων της αλυσίδας υπό περιορισμό είναι μειωμένο, θα υπάρχει και μια ελάττωση ΔS της εντροπίας την οποία θα εκτιμήσουμε ως εξής: (i) η ΔS θα είναι γραμμική συνάρτηση του N και (ii) η ΔS είναι αδιάστατη (θα εξαρτάται μόνο από τον λόγο R_0/D). Τα ανωτέρω επιχειρήματα μας οδηγούν σε μια έκφραση της μορφής:

$$\Delta S = -\left(\frac{R_0}{D}\right)^y \sim N^{y/2} \quad (1.6)$$

Οπότε προκύπτει ότι πρέπει ο εκθέτης y να έχει την τιμή $y=2$ (ώστε $\Delta S \sim N$). Η αντίστοιχη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας θα είναι:

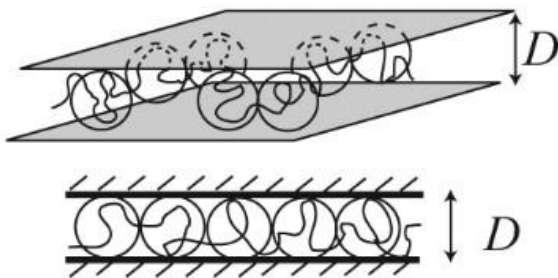
$$\frac{F_{id}}{k_B T} \approx \left(\frac{R_0}{D}\right)^2 \quad (1.7)$$

όπου $k_B T$ είναι η θερμική ενέργεια. Να σημειωθεί ότι η σχέση κλίμακας (1.7) ισχύει επίσης για ιδανική αλυσίδα περιορισμένη μεταξύ δύο τοιχωμάτων και εντός σφαιρικής κοιλότητας. Για μια

μη ιδανική γραμμική αλυσίδα όμως με αλληλεπιδράσεις αποκλειόμενου όγκου, η παραπάνω πρόταση δεν είναι αληθής. Όσον αφορά επομένως στην συμπεριφορά αλυσίδων όπου οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των επαναλαμβανόμενων μονάδων είναι σημαντικές, θα διακρίνουμε δύο όρια περιορισμού. Στο πρώτο όριο, που ονομάζεται όριο ασθενούς περιορισμού (Α.Π), η διάταξη του πολυμερούς είναι δεσμευμένη λόγω του περιορισμού αλλά οι διαμορφώσεις του σε μεγάλη κλίμακα είναι ακόμα παρόμοιες με αυτές ενός αραιού πολυμερούς. Η ελεύθερη ενέργεια που απαιτείται για τον περιορισμό (μετρηθείσα από την αδιατάρακτη κατάσταση του ελεύθερου πολυμερούς) είναι καθαρά εντροπικής προέλευσης και είναι εκτατική συνάρτηση του αριθμού N των επαναλαμβανόμενων μονάδων. Στο δεύτερο όριο του ισχυρού περιορισμού (Ι.Π), η αλυσίδα συμπίεζεται και ο περιορισμός γίνεται ισχυρότερος όσο το μήκος της αλυσίδας αυξάνει. Εδώ, οι τμηματικές αλληλεπιδράσεις υπερνικούν την εντροπική μεταβολή και η ελεύθερη ενέργεια δεν είναι πια απλά ανάλογη του N . Για μια γραμμική αλυσίδα ο Ι.Π παρατηρείται στην περίπτωση σφαιρικής κοιλότητας, ενώ ο περιορισμός ανάμεσα σε τοιχώματα ή κυλινδρικό πόρο αντιστοιχεί σε Α.Π. Θα εξετάσουμε ξεχωριστά παρακάτω τα δύο όρια περιορισμού.

1.2.1 Γραμμική αλυσίδα στον Α.Π.

Αν μια πολυμερική αλυσίδα τεθεί σε περιορισμό σε χώρο συγκεκριμένης γεωμετρίας, ο αριθμός των διαθέσιμων διαστάσεων ($d=3$ για το καθαρό πολυμερές) μειώνεται σε μεγάλες κλίμακες. Για παράδειγμα, για μια αλυσίδα περιορισμένη σε σχισμή (Εικόνα 1.4), έχουμε ένα ισοδύναμο πρόβλημα σε $d'=2$ διαστάσεις, ενώ για περιορισμό σε κυλινδρικό πόρο (Εικόνα 1.4), έχουμε ένα ισοδύναμο πρόβλημα σε $d'=1$ διάσταση.



Εικόνα 1.4. Γραμμική αλυσίδα περιορισμένη σε σχισμή εύρους D (πάνω) και εντός κυλινδρικού πόρου διαμέτρου D (κάτω).

Ας θεωρήσουμε μια πραγματική γραμμική αλυσίδα σε αραιό διάλυμα. Η ακτίνα του δίνεται από:

$$R_g = aN^{1/3} \quad (1.8)$$

όπου, ν_3 , είναι ο εκθέτης Flory ο οποίος ισούται με $3/5$ για την περίπτωση του καλού διαλύτη. Έστω ότι για αρχή τοποθετούμε την αλυσίδα σε σχισμή διαμέτρου D . Αν $D < R_3$, η αλυσίδα θα εμφανίσει διδιάστατη συμπεριφορά και μπορούμε να την φανταστούμε σαν μια ακολουθία από χάνδρες μεγέθους D . Το πολυμερές επομένως θα χαρακτηρίζεται από ακτίνα, R_2 , που δίνεται ως:

$$R_2 \approx D \left(\frac{N}{g} \right)^{\nu_2} \quad (1.9)$$

όπου, ν_2 , είναι ο εκθέτης Flory σε δύο διαστάσεις ($\nu_2=3/4$ σε καλό διαλύτη) και, g , ο αριθμός των μονομερών σε κάθε χάνδρα. Σε κλίμακες μικρότερες του D , τα τμήματα των αλυσίδων συμπεριφέρονται σαν να είναι ελεύθερα οπότε ισχύει η σχέση:

$$D \approx \alpha g^{\nu_3} \quad (1.10)$$

Συνδυάζοντας τις (1.9) και (1.10) καταλήγουμε ότι:

$$R_2 \approx \alpha N^{\nu_2} \left(\frac{\alpha}{D} \right)^{(\nu_2/\nu_3)-1} \quad (1.11)$$

Κάτω από συνθήκες καλού διαλύτη η (1.11) δίνει:

$$R_2 \approx \alpha N^{3/4} \left(\frac{\alpha}{D} \right)^{1/4} \quad (1.12)$$

Ομοίως με την περίπτωση της ιδανικής αλυσίδας, η μεταβολή στην εντροπία θα είναι ίση με $\Delta S = -(R_3/D)^y \sim N^{3y/5}$ με τον εκθέτη, y , να παίρνει την τιμή $5/3$. Η αντίστοιχη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας θα είναι:

$$\frac{F_2}{k_B T} \approx N \left(\frac{\alpha}{D} \right)^{5/3} \quad (1.13)$$

Θα εφαρμόσουμε παρόμοια επιχειρήματα για μια αλυσίδα εντός πόρου με διάμετρο D και $D < R_3$. Ο ολικός αριθμός των χανδρών ισούται με N/g οπότε η ακτίνα της αλυσίδας θα είναι:

$$R_1 \approx \frac{N}{g} D \approx \alpha N \left(\frac{\alpha}{D} \right)^{2/3} \quad (1.14)$$

Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας θα ισούται με:

$$\frac{F_1}{k_B T} \approx \frac{R_1}{D} \approx N \left(\frac{\alpha}{D} \right)^{5/3} \quad (1.15)$$

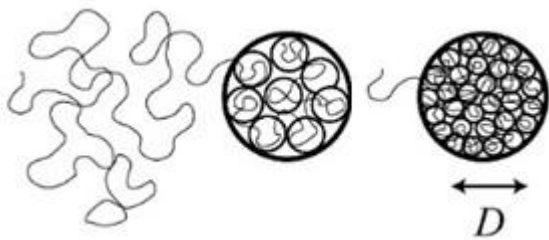
Βλέπουμε δηλαδή ότι η ελεύθερη ενέργεια περιορισμού μιας αλυσίδας σε πόρο υπακούει τον ίδιο νόμο κλίμακας με μια αλυσίδα σε σχισμή.

1.2.2 Γραμμική αλυσίδα στον Ι.Π.

Ας ξεκινήσουμε γράφοντας την ελεύθερη ενέργεια στην μορφή:

$$F \propto T f \left(\frac{D}{\alpha N^v} \right) \quad (1.16)$$

όπου η, $f(\chi)$, είναι η άγνωστη προς το παρόν συνάρτηση της αδιάστατης παραμέτρου $\chi = D/(\alpha N^v)$. Η μορφή της συνάρτησης f είναι πολύ δύσκολο να υπολογιστεί αναλυτικά αλλά η ασυμπτωτική της συμπεριφορά για την ισχυρά περιορισμένη αλυσίδα ($\chi \ll 1$) μπορεί να βρεθεί πιο εύκολα. Στην περίπτωση μιας πραγματικής αλυσίδας σε σφαιρική κοιλότητα (Εικόνα 1.5) η διαφορά έγκειται στο ότι η εξάρτηση της ελεύθερης ενέργειας από το N περιμένουμε να είναι ισχυρότερη από απλά γραμμική.



Εικόνα 1.5. Γραμμική αλυσίδα προοδευτικά περιοριζόμενη εντός σφαιρικής κοιλότητας.

Ο λόγος είναι ότι τα κομμάτια μεγέθους, D , έρχονται τώρα σε επαφή και αλληλεπιδρούν. Η ασυμπτωτική συμπεριφορά της $f(\chi)$ για $\chi \ll 1$ προκύπτει από την συνθήκη ότι η πίεση της αλυσίδας στα τοιχώματα της κοιλότητας, $p = -\partial F / \partial V \sim -\partial F / \partial D^3$, πρέπει να εξαρτάται μόνο από την συγκέντρωση των σφαιρών στην κοιλότητα, $\eta \sim N/D^3$, και όχι από τα N και D ανεξάρτητα. Αυτό συμβαίνει επειδή τα διαφορετικά κομμάτια μεγέθους D επιδρούν το ένα στο άλλο μέσω αλληλεπιδράσεων όγκου που ορίζονται με βάση την συγκέντρωση. Μπορεί επομένως κάποιος να διαπιστώσει ότι η αναφερθείσα συνθήκη ικανοποιείται με την προϋπόθεση η ασυμπτωτική συμπεριφορά της $f(\chi)$ να είναι της μορφής $f(\chi) \sim \chi^m$ με τον εκθέτη, m , να συνδέεται με τον εκθέτη Flory, ν_3 , μέσω της σχέσης $m = 3/(1 - 3\nu_3)$. Οπότε καταλήγουμε στις εξής σχέσεις:

$$F_0 \propto T \left(\frac{\alpha N^{v_3}}{D} \right)^{\frac{3}{3v_3-1}} \quad (1.17)$$

$$p \propto T \alpha^{-3} \left(\frac{\alpha^3 N}{D^3} \right)^{\frac{3v_3}{3v_3-1}}, \quad 3v_3/(3v_3-1) \approx 9/4 \quad (1.18)$$

Η πίεση της πραγματικής αλυσίδας στα τοιχώματα της κοιλότητας φαίνεται να είναι μεγαλύτερη από αυτή μιας ιδανικής αλυσίδας:

$$F \propto TN \left(\frac{\alpha}{D} \right)^2 \quad (1.19)$$

$$p \propto TN \alpha^2 D^{-5} \propto \frac{T \left(\frac{N}{g} \right)}{D^3}, \quad g \sim (D/\alpha)^2 \quad (1.20)$$

όπου η (1.18) εκφράζει την πίεση ενός ιδανικού αερίου αποτελούμενο από N/g σωμάτια ή υπο-αλυσίδες. Ο λόγος της (1.20) προς την (1.17) είναι πολύ μεγαλύτερος της μονάδας και προσφέρει ένδειξη ότι τα τμήματα απωθούν το ένα το άλλο.

Χρησιμοποιώντας το κλάσμα όγκου της αλυσίδας, $\phi \approx N\alpha^3/D^3$, η εξίσωση (1.16) γράφεται ως:

$$F_0 \approx TN \phi^{\frac{1}{3v_3-1}} \quad (1.21)$$

Μπορούμε και σ' αυτή την περίπτωση να φτιάξουμε μια εικόνα χανδρών για την περιορισμένη αλυσίδα. Σε αποστάσεις μικρότερες του μεγέθους, ξ , της χάνδρας, τα μονομερή συμπεριφέρονται σαν να είναι ελεύθερα και μπορούμε να γράψουμε μια σχέση της μορφής:

$$\xi \approx \alpha g^{v_3} \quad (1.22)$$

Με βάση την (1.22) το κλάσμα όγκου μπορεί να ξαναγραφεί ως $\phi \approx g\alpha^3/\xi^3$. Συγκρίνοντας τις δύο εκφράσεις το μήκος συσχέτισης ξ δίνεται από την σχέση:

$$\xi \approx \alpha \phi^{\frac{v_3}{1-3v_3}} \quad (1.23)$$

το οποίο μας βοηθάει να γράψουμε ισοδύναμα την σχέση (1.17) ως:

$$F_0 \approx T \frac{D^3}{\xi^3} \quad (1.24)$$

Θα τελειώσουμε την συζήτηση της παραγράφου με κάποιες παρατηρήσεις:

(i) αν ένα πολυμερές περιοριστεί σε μια σφαίρα μεγέθους

$$D^{\min} \approx \alpha N^{1/3} \quad (1.25)$$

τότε το κλάσμα όγκου, ϕ , γίνεται μονάδα. Αυτό σημαίνει ότι είναι φυσικά αδύνατο να περιορίσεις ένα πολυμερές σε σφαίρα μικρότερη από το ελάχιστο μέγεθος D^{\min} . Η ύπαρξη ελάχιστου επιτρεπόμενου μεγέθους το οποίο είναι πολύ μεγαλύτερο από το μέγεθος της επαναλαμβανόμενης ομάδας, είναι ένα μοναδικό χαρακτηριστικό της Ι.Π. Στην περίπτωση γραμμικής αλυσίδας σε κοιλότητα, το μήκος ξ γράφεται ως:

$$\xi \approx \alpha \left(\frac{D}{D^{\min}} \right)^{3\nu_3/(3\nu_3-1)} \quad (1.26)$$

(ii) στην περίπτωση που δεν υφίσταται προσρόφηση του πολυμερούς στα τοιχώματα, η συγκέντρωση των επαναλαμβανόμενων μονάδων θα πρέπει να είναι μειωμένη στην γειτονιά του τοιχώματος και να γίνεται μηδέν πάνω στον τοίχο. Το εύρος αυτής της μείωσης είναι της τάξης του ξ . Αυτό οδηγεί σε μια επιφανειακή ελεύθερη ενέργεια:

$$F_{surf} \approx k_B T \frac{D^2}{\xi^2} \approx N^{2\nu_3/(3\nu_3-1)} \left(\frac{D}{\alpha} \right)^{2/(1-3\nu_3)} \quad (1.27)$$

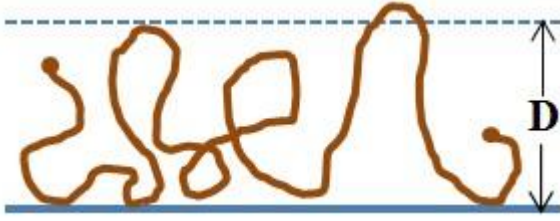
η οποία συνδέεται με την εντροπία των διαμορφώσεων της αλυσίδας. Σε συνθήκες καλού διαλύτη η (1.27) γίνεται:

$$F_{surf} \approx N^{5/2} \left(\frac{D}{\alpha} \right)^{3/2} \quad (1.28)$$

Η ελεύθερη ενέργεια περιορισμού (1.17) που προκύπτει από τις τμηματικές αλληλεπιδράσεις είναι πάντα πιο μικρή από την επιφανειακή ενέργεια (1.28).

1.2.3 Ασθενής προσρόφηση γραμμικής αλυσίδας

Η κατάσταση αναπαρίσταται από την Εικόνα 1.6. Η αλυσίδα κολλάει ελαφρώς στο τοίχωμα και έχει μεγάλους βρόγχους που εκτείνονται σε μια μέση απόσταση D . Θα παρουσιάσουμε εδώ ένα επιχειρήμα κλίμακας για να συνδέσουμε το μέγεθος D με την ισχύ της προσρόφησης [6].



Εικόνα 1.6. Γραμμική αλυσίδα η οποία παρουσιάζει ασθενή αλληλεπίδραση με τα τοιχώματα του περιοριστικού μέσου.

Θα ασχοληθούμε πρώτα με την περίπτωση της ιδανικής αλυσίδας. Το σημείο εκκίνησης είναι μια ελεύθερη ενέργεια της μορφής:

$$F \approx T \frac{R_0^2}{D^2} - T \delta f_b N \quad (1.29)$$

Ο πρώτος όρος είναι η ενέργεια λόγω περιορισμού της ιδανικής αλυσίδας όπως έχουμε δείξει νωρίτερα και ο δεύτερος όρος περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις επαφής με την επιφάνεια. Η ποσότητα, $T\delta$, είναι η ενεργός ελκτική αλληλεπίδραση που αισθάνεται μία επαναλαμβανόμενη μονάδα προσροφημένη στην επιφάνεια (μια ισορροπία μεταξύ της ελκτικής ενέργειας και της μείωσης της εντροπίας) και, f_b , είναι το κλάσμα των δέσμιων επαναλαμβανόμενων ομάδων. Αφού η πυκνότητα τους διαχέεται σε μια απόσταση D , περιμένουμε ότι:

$$f_b \approx \frac{\alpha}{D} \quad (1.30)$$

Εισάγοντας την (1.30) στην (1.29) καταλήγουμε στην έκφραση:

$$F = F_{conf} + F_{ads} = k_B T N \left(\frac{\alpha}{D} \right)^2 - T \delta N \frac{\alpha}{D} \quad (1.31)$$

Για την περίπτωση μιας πραγματικής αλυσίδας, γράφουμε αντί για την (1.29), μια ενέργεια ανά αλυσίδα της μορφής:

$$F = k_B T N \left(\frac{\alpha}{D} \right)^{5/3} - T \delta N f_b \quad (1.32)$$

όπου ο δεύτερος όρος παραμένει ίδιος με αυτόν για μια ιδανική αλυσίδα, δηλ., $f_b \sim \alpha/D$. Ελαχιστοποιώντας τις εξισώσεις (1.29) και (1.32) ως προς το D , μπορούμε να προσδιορίσουμε το πάχος του στρώματος προσρόφησης (για $\delta \ll 1$ και $D < R_0$):

$$\begin{aligned} D &\approx \alpha \delta^{-1}, \text{ ιδανική αλυσίδα} \\ D &\approx \alpha \delta^{-3/2}, \text{ πραγματική αλυσίδα} \end{aligned} \quad (1.33)$$

Τελειώνοντας την παραπάνω ανάλυση αξίζει να αναφέρουμε ότι από φυσικής άποψης υπάρχουν διαφόρων ειδών περιπλοκές. Καταρχάς, προσρόφηση μίας μόνο αλυσίδας δεν παρατηρείται ποτέ αφού είναι πολλές οι αλυσίδες που συναγωνίζονται για το ίδιο κομμάτι επιφάνειας. Επίσης, η ενέργεια της μορφής (1.32) θα πρέπει να τροποποιηθεί ώστε να λάβει υπόψιν της τις δυνάμεις Van der Waals μεγάλου εύρους μεταξύ επιφάνειας και κάθε επαναλαμβανόμενης μονάδας. Κλείνοντας, να τονίσουμε ότι η παράγραφος 1.2 αναφέρεται σε πολυμερή σε διάλυμα και όχι σε πολυμερικά τήγματα όπως είναι η περίπτωση που ερευνήσαμε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής. Δεν λαμβάνονται δηλαδή υπόψιν οι υδροδυναμικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων οι οποίες είναι ισχυρές σε ένα τήγμα, με αποτέλεσμα όλες οι παραπάνω εκφράσεις να χρησιμοποιούνται στην συζήτησή μας υπό την αίρεση ότι είναι μια καλή πρώτη προσέγγιση.

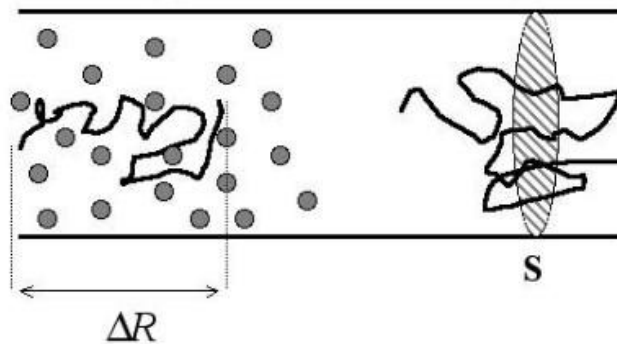
1.3 Νανο-ρευστότητα πολυμερικού τήγματος: Κατάρρευση της ροής Poiseuille

Όπως επισημάνθηκε πρώτη φορά από τον de Gennes, η ροή ενός πολυμερούς μέσα από λεπτό τριχοειδές αγγείο παρουσιάζει αρκετές ιδιομορφίες. Έδειξε ότι εξαιτίας του μεγάλου λόγου μεταξύ του ιξώδους ενός πολυμερούς με διεμπλοκές ως προς το ιξώδες του μονομερούς, η ταχύτητα δεν μηδενίζεται στα τοιχώματα όπως συμβαίνει για ρευστά με μικρά μοριακά βάρη. Το προεκτεινόμενο μήκος σε σχέση με το τοίχωμα όπου η ταχύτητα μηδενίζεται ονομάζεται μήκος ολίσθησης. Για τριχοειδή αγγεία που είναι στενότερα από το μήκος ολίσθησης περιμένουμε να έχουμε ροή εμβόλου, με την συνολική ροή να είναι ανάλογη του D^3 (D η διάμετρος του πόρου), σε αντίθεση με την D^4 εξάρτηση για την περίπτωση της ροής Poiseuille. Σε μια προσπάθεια για να εξηγηθούν τα πειραματικά αποτελέσματα μελέτης της συμπεριφοράς της ροής πολυμερών με εμπλοκές εντός νανοπόρων, και πιο συγκεκριμένα, η εξάρτηση της ροής από το μοριακό βάρος, δοκιμάστηκαν διάφορες συνοριακές συνθήκες χωρίς όμως επιτυχή έκβαση. Αυτό που δεν είχε εξεταστεί ήταν το κατά πόσο οι γνωστοί νόμοι της υδροδυναμικής μπορούν να εφαρμοστούν για τέτοια πολύπλοκα συστήματα. Όπως θα δείξουμε στην πορεία, η νανορευστότητα των πολυμερών με εμπλοκές δεν μπορεί να περιγραφεί καταλλήλως από τους νόμους του Stokes εισάγοντας στα δεδομένα το μακροσκοπικό ιξώδες [7].

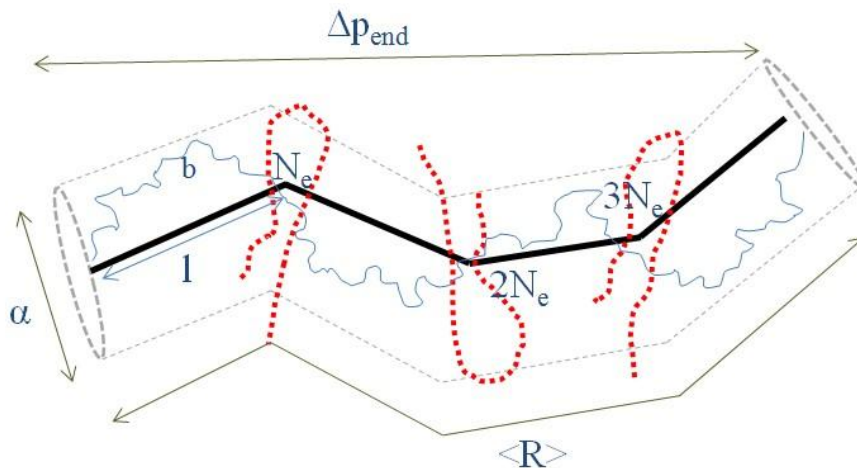
1.3.1 Μοντέλο μικροσκοπικής ροής

Οι Johner, Shin και Obukhov [7] μελέτησαν για πρώτη φορά την νανοροή πολυμερών με εμπλοκές υπό την επίδραση εξωτερικής πίεσης. Στο μοντέλο αυτό, διευκρινίζεται ότι πρέπει να ληφθούν υπόψιν δύο διακριτοί μηχανισμοί μεταφοράς μάζας. Ο πρώτος θα περιγράφει την καθιερωμένη ιξωδοελαστική ροή του πλέγματος των διεμπλοκών και ο δεύτερος την ροή των πολυμερικών

αλυσίδων ως προς αυτό το πλέγμα περιορισμών. Ο επιπρόσθετος αυτός μηχανισμός είναι ο κυρίαρχος κατά την μεταφορά πολυμερών σε στενά τριχοειδή αγγεία. Η μεμονωμένη μεταφορά μιας αλυσίδας φαίνεται στην Εικόνα 1.7.



Εικόνα 1.7. (αριστερά) Αλυσίδα σε τήγμα ευρισκόμενη σε περιορισμό από άλλες αλυσίδες, επιτρέποντας την κίνηση μόνο εντός του σωλήνα ερπυσμού. Οι διεμπλοκές αναπαρίστανται σαν κουκίδες. Η αλυσίδα διέρχεται από τον σωλήνα ερπυσμού εξαιτίας της διαφοράς στην υδροστατική πίεση μεταξύ των άκρων της. (δεξιά) Η αλυσίδα διαπερνά την διατομή του αγγείου πέντε φορές [7].



Εικόνα 1.8. Πολυμερική αλυσίδα (με τρεις εμπλοκές) κινούμενη εντός του σωλήνα ερπυσμού εξαιτίας των τοπολογικών δεσμών (κόκκινες αλυσίδες). Στα άκρα του σωλήνα εφαρμόζεται διαφορά πίεσης Δp_{end} . Με την παχιά μαύρη γραμμή αναπαρίσταται το αρχέγονο μήκος της αλυσίδας.

Αν b είναι το στατιστικό μήκος k_{uhn} και N_e ο αριθμός των διεμπλοκών τότε ο σωλήνας ερπυσμού έχει διάμετρο:

$$a \cong bN_e^{1/2} \quad (1.34)$$

Το μέσο μήκος του σωλήνα θα είναι ίσο με:

$$\langle R \rangle \approx a \frac{N}{N_e} \approx \frac{b^2 N}{a} \approx \frac{bN}{\sqrt{N_e}} \quad (1.35)$$

Στην περιοχή γραμμικής ροής που θεωρούμε εδώ, οι αλυσίδες δεν παραμορφώνονται και υπακούουν στην γκαουσιανή στατιστική. Οπότε, κάθε χρονική στιγμή η τυπική απόσταση αρχής-τέλους της αλυσίδας θα είναι:

$$\Delta R = bN^{1/2} \quad (1.36)$$

Εξαιτίας της εφαρμογής βαθμίδας πίεσης, p' , θα υπάρχει μια διαφορά πίεσης μεταξύ των άκρων της αλυσίδας:

$$\Delta p_{end} = p' \Delta R \quad (1.37)$$

Η δύναμη που ασκείται στην αλυσίδα όταν μετατοπίζεται θα δίνεται από τη σχέση:

$$f = \Delta p_{end} \sqrt{N_e} b^2 \quad (1.38)$$

Η δύναμη αυτή ($f=Jv_{tube}$) αναγκάζει την αλυσίδα να κινηθεί κατά μήκος του πόρου με ταχύτητα:

$$v_{tube} = \frac{p' b^2 \sqrt{N} \sqrt{N_e}}{\eta_0 N} \quad (1.39)$$

όπου, $J=\eta_0 N b$, είναι η τριβή της αλυσίδας Rouse και η_0 το ιξώδες του μονομερούς. Η μεταφορά μάζας από κάθε ξεχωριστή αλυσίδα (ανάλογη του $(v_{tube})^x$ (εμβαδόν διατομής)) ισούται με:

$$Q_{tube} = \frac{v_{tube} N_e^{1/2}}{b} = \frac{p' b N_e}{\eta_0 N^{1/2}} \quad (1.40)$$

Αν θεωρήσουμε μια τομή (S) του τριχοειδούς αγγείου, παρατηρούμε ότι μια αλυσίδα την διαπερνά $N^{1/2}$ φορές και μόνο αλυσίδες των οποίων τα άκρα βρίσκονται σε αντίθετες πλευρές της (S) (N =περριτός) συμμετέχουν στην μεταφορά μάζας. Οπότε η συνολική ροή όγκου μέσω της (S) είναι:

$$Q = \frac{p' b^2 D^2 N_e}{\eta_0 N} \quad (1.41)$$

Αν λάβουμε υπόψιν μας δύο επιπλέον μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα κατά τον ερπυσμό (διακυμάνσεις του μήκους του σωλήνα και μηχανισμός χαλάρωσης δεσμών), ο εκθέτης 1 του N στην σχέση (1.41) θα αντικατασταθεί από την τιμή 1.4:

$$Q = \frac{p'b^2D^2}{\eta_0(N/N_e)^{1.4}} \quad (1.42)$$

Εφόσον το ιξώδες είναι αντιστρόφως ανάλογο της ροής, προκύπτει μια πολύ ασθενής εξάρτηση από το μοριακό βάρος, $\eta \sim N^{1.4}$, σε αντίθεση με την ισχυρή εξάρτηση, $\eta \sim N^{3.4}$, του καθαρού πολυμερούς με εμπλοκές.

Για τριχοειδή αγγεία μεγάλων διαμέτρων (και “κολλητικές” συνοριακές συνθήκες) περιμένουμε ότι η κλασσική ροή Poiseuille θα είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός. Στην περίπτωση αυτή, η ροή δια μέσου του πόρου είναι ανάλογη της τέταρτης δύναμης της διαμέτρου:

$$Q_{pois} = \frac{p'\pi D^4/16}{8\eta} \quad (1.43)$$

Επιπρόσθετα, συγκρίνοντας με την (1.41), προτάθηκε μια κρίσιμη διάμετρος D^* (ανάλογη του N) η οποία διαχωρίζει την μικροσκοπική ($D < D^*$) από την μακροσκοπική ($D > D^*$) περιοχή:

$$D^* = \frac{bN}{N_e^{1/2}} \quad (1.44)$$

και είναι της τάξης μερικών δεκάδων νανομέτρων και ταυτόσημο με το αρχέγονο μήκος δρόμου.

1.3.2 Επιπρόσθετες διορθώσεις

Τελειώνοντας, θα αναφερθούμε σε κάποιους παράγοντες που επηρεάζουν σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό την τριχοειδή ανύψωση ενός πολυμερούς με εμπλοκές εντός νανοπόρων.

(i) μη πλήρως “κολλητικές” συνοριακές συνθήκες

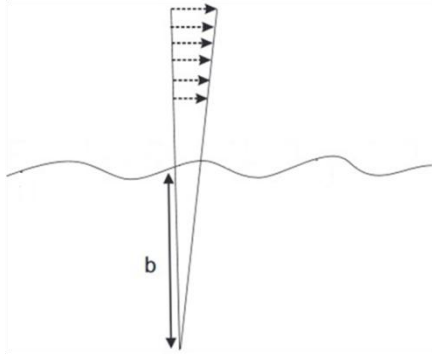
Στην περίπτωση που επιτρέπεται κάποια ολίσθηση στα τοιχώματα, προκύπτουν αποκλίσεις από τον νόμο Poiseuille. Σε αυτή την περίπτωση έχει προταθεί μια σχέση μεικτής ροής Poiseuille και ροής εμβόλου:

$$Q_{macro} = \frac{\pi}{8\eta} \left(\frac{D^4}{16} + \frac{bD^3}{2} \right) p' \quad (1.45)$$

όπου, b , είναι το μήκος ολίσθησης. Με βάση τον παραπάνω διπλό μηχανισμό μεταφοράς μάζας, μπορεί να εξαχθεί μια σχέση για το μήκος ολίσθησης σε επιφάνεια με πτυχώσεις (Εικόνα 1.9):

$$b_{corrug} = \frac{1}{q^3 \Delta^2} + \frac{2\mu\eta}{q\Delta^2} \quad (1.46)$$

όπου q^{-1} είναι το μήκος κύματος της τραχύτητας, Δ είναι η κλίμακα της τραχύτητας και μ η ενεργός ευκινησία.



Εικόνα 1.9. Ροή πάνω σε επιφάνεια με πτυχώσεις. Τα διακεκομμένα οριζόντια βέλη αναπαριστούν την ταχύτητα η οποία δεν μηδενίζεται στην επιφάνεια και το b είναι το μήκος ολίσθησης

Επομένως μπορούμε να δούμε ότι ενώ η D^4 συνεισφορά στην ροή ελέγχεται από το ιξώδες του πολυμερικού τήγματος, οι όροι που συνεισφέρουν στην D^3 εξάρτηση μπορεί να έχουν εξάρτηση από το μοριακό βάρος του πολυμερούς είτε $1/\eta \sim N^{-3.4}$, είτε $\mu \sim N^{-1.4}$, προσφέροντας δηλαδή έναν τρόπο να ελεγχθεί η σχέση (1.44).

(ii) φαινόμενα προσρόφησης

Η ισχυρή προσρόφηση των αλυσίδων στα τοιχώματα του τριχοειδούς αγγείου επηρεάζει τον συντελεστή της εξίσωσης ροής (1.41) καθώς η κίνηση του ρευστού κυριαρχείται από σωλήνες ερπυσμού οι οποίοι δεν ακουμπούν το τοίχωμα. Αυτό είναι ισοδύναμο με ένα τριχοειδές αγγείο με μειωμένη διάμετρο που επιφέρει την εξής αλλαγή:

$$Q_{micro} = \frac{p' b^2 (D - bN^{1/2})^2}{\eta_0 N_e^{1/2} (N / N_e)^{1.4}} \quad (1.47)$$

1.4 Πειραματικά αποτελέσματα ελέγχου της τριχοειδούς ροής πολυμερών

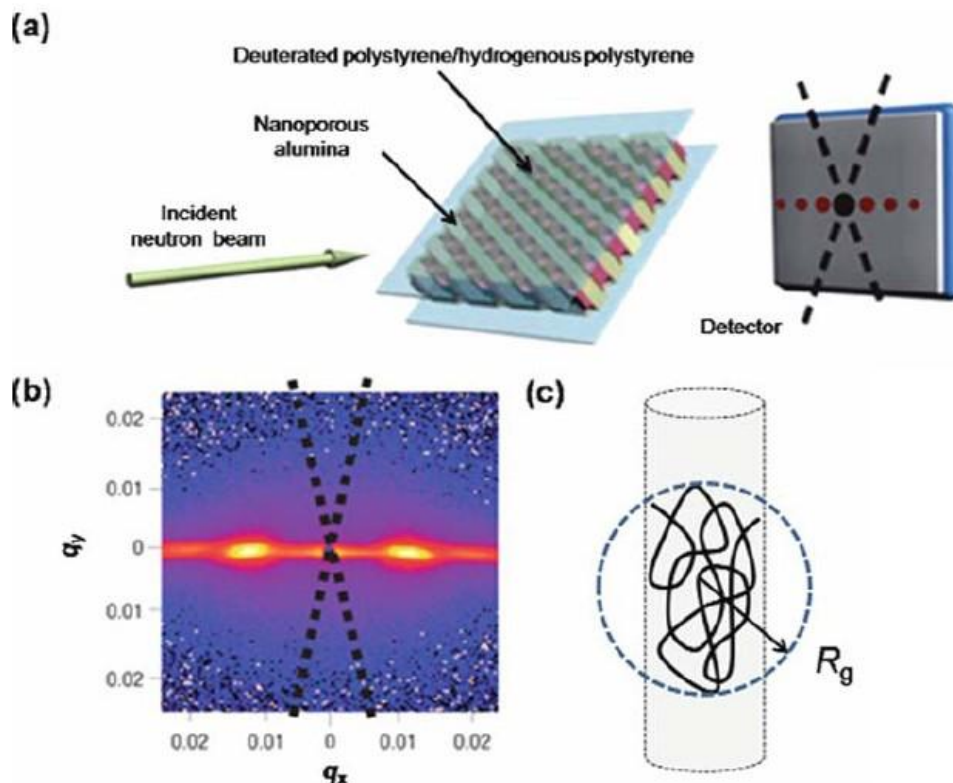
1.4.1 Αυξημένη ευκινησία αλυσίδων πολυστυρενίου σε νανοπόρους αλουμίνας

Ένα καίριο ερώτημα που τίθεται είναι οι επιπτώσεις του περιορισμού στην διάχυση πολυμερικών αλυσίδων με μοριακά βάρη πολύ μεγαλύτερα από το μοριακό βάρος των εμπλοκών εντός

νανοπόρων. Ειδικότερα, οι Russell et al [8] μελέτησαν την επιρροή του περιορισμού τόσο στην αλληλοδιείσδυση των αλυσίδων πολυστυρενίου (PS) εξαιτίας του πεπερασμένου διαθέσιμου χώρου όσο και στην εξάρτηση από το μοριακό βάρος της δυναμικής των πολυμερικών αλυσίδων.

Είναι γνωστό ότι σε ένα πολυμερές με μεγάλο μοριακό βάρος, το μέγεθος των πολυμερικών αλυσίδων ($2R_g$) μπορεί να είναι συγκρίσιμο με το μέγεθος (D) των νανοπόρων (για παράδειγμα, το PS με $M_w \sim 760$ K έχει $2R_g \sim 50$ nm). Κάτω από τις γεωμετρικές συνθήκες $2R_g > D$, οι αλυσίδες είναι ακόμα ικανές να διεισδύσουν στους νανοπόρους μέσω τριχοειδών δυνάμεων. Το εύρος του λόγου της γυροσκοπικής ακτίνας προς την διάμετρο του πόρου ($D \sim 30$ nm) που εμφανίζουν τα υπό μελέτη PS είναι $1.3 < 2R_g/D < 3.9$ (ισχυρός περιορισμός).

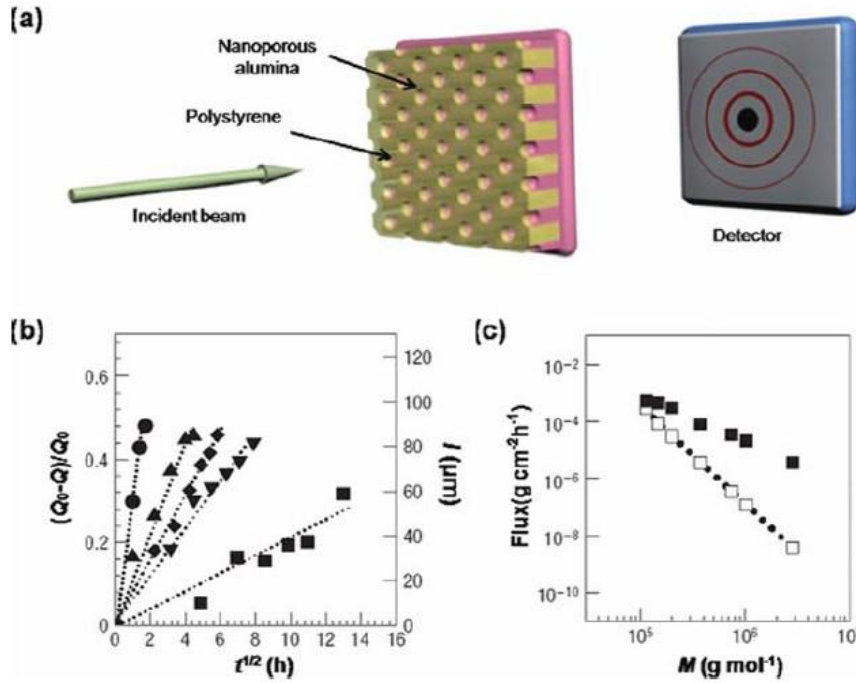
Η διαμόρφωση της αλυσίδας στους νανοπόρους μελετήθηκε πειραματικά μέσω σκέδασης νετρονίων σε μικρές γωνίες (SANS) χρησιμοποιώντας ένα μείγμα υδρογονωμένου (hPS) και δευτεριωμένου (dPS) πολυμερούς (Εικόνα 1.10). Καθώς το μήκος σκέδασης για το δευτέριο και το υδρογόνο διαφέρουν, το παραπάνω μείγμα παρουσιάζει μεγάλη αντίθεση ανάμεσα στα δύο συστατικά και βελτιώνει τον λόγο σήματος προς θόρυβο. Επομένως, ένα μοναδικό μόριο μπορεί να ξεχωρίσει μεταξύ των όμοιων του και επιτρέπει την μέτρηση του μεγέθους μίας και μόνο αλυσίδας. Το σχήμα (1.10b) δείχνει ένα τυπικό διδιάστατο μοτίβο SANS πολυστυρενίου εντός κυλινδρικών πόρων.



Εικόνα 1.10. Πείραμα SANS για τη μέτρηση των διαμορφώσεων της αλυσίδας κατά μήκος του άξονα του πόρου. (α) σχηματικό της διάταξης του SANS. Το σύστημα πολυμερές/ΑΑΟ βρίσκεται σε κλίση γωνίας 30° σε σχέση με την ακτίνα νετρονίων. (b) 2D μοτίβο σκέδασης δευτεριωμένου/υδρογονωμένου PS (61% δευτεριωμένο PS μοριακού βάρους ~ 528 kg/mol και 39% υδρογονωμένο PS μοριακού βάρους ~ 591 kg/mol) σε νανοπόρους ($D \sim 30$ nm). Τα φωτεινά σημεία (σκέδαση λόγω της κανονικής διάταξης μεταξύ των πόρων) εμφανίζονται μόνο οριζόντια. Η διακεκομμένη γραμμή είναι ο μέσος όρος της σκεδαζόμενης έντασης με ένα διάστημα $\pm 10^\circ$ από τον κάθετο άξονα για την ανάλυση των διαστάσεων της αλυσίδας κατά μήκος του άξονα του πόρου. (c) αναπαράσταση μιας αλυσίδας περιορισμένης σε νανοπόρους [8].

Ένα συμπέρασμα της συγκεκριμένης εργασίας είναι ότι το προφίλ σκέδασης βρίσκεται σε καλή συμφωνία με το υπολογισμένο προφίλ της αδιατάρακτης αλυσίδας το οποίο σημαίνει πως σε κυλινδρικούς πόρους οι αλυσίδες μένουν αναλλοίωτες στην αξονική διεύθυνση ενώ παραμορφώνονται στην διεύθυνση της διαμέτρου του πόρου. Ακόμα και μεταβάλλοντας τον βαθμό του περιορισμού και το μοριακό βάρος, το παραπάνω συμπέρασμα παραμένει σε ισχύ. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά αποδόθηκε στη μεταβολή της αλληλοδιείσδυσης μεταξύ των αλυσίδων. Υποθέτοντας την ασυμπίεστότητα μιας αλυσίδας υπό περιορισμό, η αλληλοδιείσδυση κατά μήκος του άξονα του πόρου αναμένεται να μειωθεί από τη στιγμή που το πολυμερές είναι γεωμετρικά περιορισμένο στην ακτινική διεύθυνση. Επίσης, η αλληλοδιείσδυση των αλυσίδων θα πρέπει να μειώνεται με την αύξηση του μοριακού βάρους. Εν αντιθέσει, στην περίπτωση που σαν περιοριστικό μέσο χρησιμοποιήθηκε ένα υπέρλεπτο φιλμ [10], δεν παρουσιάστηκε καμία απόκλιση από τις διαστάσεις του ελεύθερου πολυστυρενίου.

Εν συνεχεία δείχθηκε ότι η εξάρτηση από το μοριακό βάρος του βαθμού αλληλοδιείσδυσης έχει περαιτέρω επίδραση στην ευκινησία των αλυσίδων στους κυλινδρικούς πόρους. Στην Εικόνα (1.11α) φαίνεται η διάταξη της σκέδασης ακτίνων X σε μικρές γωνίες (SAXS) με σκοπό να μετρηθεί η ροή του πολυμερικού τήγματος τους νανοπόρους.



Εικόνα 1.11. Πείραμα SAXS για την μέτρηση της ροής του πολυμερούς μέσω κυλινδρικών νανοπόρων. (α) σχηματικό πειράματος SAXS. (β) γραμμική μείωση του αναλλοίωτου σκέδασης (αριστερά) και ύψος του PS εντός των πόρων (δεξιά) συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου. Κύκλοι: $M \sim 114$ kg/mol; Τρίγωνα: $M \sim 359$ kg/mol; Ρόμβοι: $M \sim 750$ kg/mol; Κάτω τρίγωνα: $M \sim 1032$ kg/mol; Τετράγωνα: $M \sim 2880$ kg/mol. (c) Η ροή των πολυμερών μέσω των νανοπόρων σαν συνάρτηση του μοριακού βάρους ($D \sim 15$ nm, $L \sim 120$ nm) όταν $l \sim L/2$ (γεμάτα τετράγωνα) και η ροή δια μέσου μακροσκοπικών πόρων υπολογισμένη με βάση το ιζώδες του καθαρού πολυμερούς (ανοικτά τετράγωνα).

Καθώς το PS ανυψώνεται στους νανοπόρους, το κλάσμα όγκου του πολυμερούς μεταβάλλεται με αποτέλεσμα το αναλλοίωτο σκέδασης, Q , το οποίο ορίζεται από την σχέση (1.48) να αλλάζει με τον χρόνο:

$$Q = (\phi_U \rho_{AAO}^2 + \phi_F (\rho_{AAO} - \rho_{PS})^2) \phi_P \phi_{AAO} \quad (1.48)$$

όπου ϕ_U και ϕ_F είναι τα κλάσματα όγκου των άδειων και γεμάτων τμημάτων των πόρων, ϕ_P και ϕ_{AAO} είναι τα κλάσματα όγκου των πόρων και της μήτρας αλουμινίου, και ρ_{PS} και ρ_{AAO} οι ηλεκτρονιακές πυκνότητες του PS και της αλουμίνιας αντίστοιχα. Όσο το $\phi_U = 1 - \phi_F$ μειώνεται, δηλαδή όσο ο πόρος γεμίζει, η σκεδαζόμενη ένταση μειώνεται. Η Εικόνα (1.11b) δείχνει την ελάττωση στο Q σε σχέση με το Q_0 (που είναι το αναλλοίωτο σκέδασης τη χρονική στιγμή $t=0$) όσο το PS ανυψώνεται εντός των πόρων. Από τη μετρούμενη ποσότητα Q , το ύψος της τριχοειδούς ανόδου μπορεί να εκτιμηθεί συναρτήσει του χρόνου. Ο ολικός ρυθμός ροής του PS επομένως, προκύπτει υπολογίζοντας τη διαφορά των υψών ανόδου ή ισοδύναμα τη διαφορά των

αναλλοίωτων σκέδασης για κάθε χρονική στιγμή. Ο ρυθμός ροής του πολυμερούς στους νανοπόρους εκφράζεται ως:

$$J = \pi r^2 \frac{\Delta l}{\Delta t} = -K \frac{\Delta(Q/Q_0)}{\Delta t} \quad (1.49)$$

όπου r είναι η ακτίνα του νανοπόρου, l είναι το ύψος της τριχοειδούς ανόδου την στιγμή t και K η ποσότητα $\pi r^2 L \rho_{AAO}^2 / (2\rho_{AAO} - \rho_{PS}) \rho_{PS}$ (L =μήκος πόρου).

Από την Εικόνα (1.11b) παρατηρεί κάποιος ότι η ανύψωση του πολυμερούς είναι γραμμικά ανάλογη του $t^{1/2}$ όπως προβλέπει η εξίσωση LWE. Όμως, από την γραφική παράσταση (1.11c), αν γίνει σύγκριση της ροής του πολυμερούς (1.49) με αυτή που αναμένει κάποιος με βάση το ιξώδες του ελεύθερου πολυμερούς, προκύπτει το ενδιαφέρον στοιχείο ότι η ευκινησία των πολυμερικών αλυσίδων πολύ μεγάλου μοριακού βάρους εντός νανοπόρων είναι αρκετά αυξημένη. Πιο συγκεκριμένα, λαμβάνοντας υπόψιν ότι η ροή είναι αντιστρόφως ανάλογη του ιξώδους, καταλήγουμε ότι το ιξώδες υπό περιορισμό, αντί να είναι ανάλογο του $M^{3.4}$ (όπως είναι γνωστό ότι ισχύει για τα πολυμερή με εμπλοκές), εμφανίζει μια εξάρτηση ανάλογη του $M^{1.5}$. Η παρατηρούμενη ασθενέστερη εξάρτηση από το μοριακό βάρος της διάχυσης, συνδέεται με την μείωση του αριθμού των εμπλοκών όπως αναφέραμε νωρίτερα. Σαν παράδειγμα να αναφέρουμε ότι το καθαρό PS με $M_w \sim 10^6$ g/mol έχει ιξώδες $\eta = 4.4 \times 10^6$ Pa·s ενώ εντός των νανοπόρων με $D \sim 15$ nm, το ιξώδες χρησιμοποιώντας την σχέση LWE έχει την τιμή $\eta = 3.4 \times 10^3$ Pa·s. Η εντυπωσιακή αυτή μεταβολή του ιξώδους υπό περιορισμό μπορεί να αιτιολογηθεί με βάση το διπλό μοντέλο της μικροσκοπικής ροής που περιγράφεται στην παράγραφο (1.3.1). Στα πλαίσια αυτού του μοντέλου, εξήχθη η κρίσιμη διάμετρος D^* (1.44) η οποία διαχωρίζει την μικροσκοπική ($D < D^*$) από την μακροσκοπική ($D > D^*$) περιοχή. Στην περίπτωση της μελέτης της νανοροής του PS με $M_w \sim 10^5$ g/mol μπορεί να εκτιμηθεί πειραματικά η κρίσιμη διάμετρος δίνοντας $D_{exp} \approx 20$ nm, που τυχάνει να αντιστοιχεί στην γυροσκοπική ακτίνα του πολυμερούς. Επίσης η τιμή αυτή βρίσκεται σε σχετική συμφωνία με την τιμή από αναλυτικό υπολογισμό $D^* = bN/N_e^{1/2} \approx 70$ nm.

Όσον αφορά τον περιορισμό αλυσίδων σε AAO νανοπόρους, αξίζει να αναφερθεί ότι σε μια μεταγενέστερη εργασία των Steinhart et al [9] παρουσιάζεται μια αντικρουόμενη με τα παραπάνω ευρήματα άποψη. Συγκεκριμένα, με χρήση SANS έδειξαν ότι πολυστυρένια με $5.4 < R_g < 15.6$ nm εντός πόρων με $30 < D < 180$ nm μένουν αναλλοίωτα ως προς τις διαστάσεις τους σε σχέση με τα αντίστοιχα ελεύθερα PS. Να επισημάνουμε όμως ότι η μέθοδος SANS δεν αποτελεί παρά έναν έμμεσο τρόπο μελέτης των διαμορφώσεων μιας αλυσίδας ο οποίος απαιτεί πολύ προσεκτική ανάλυση και ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

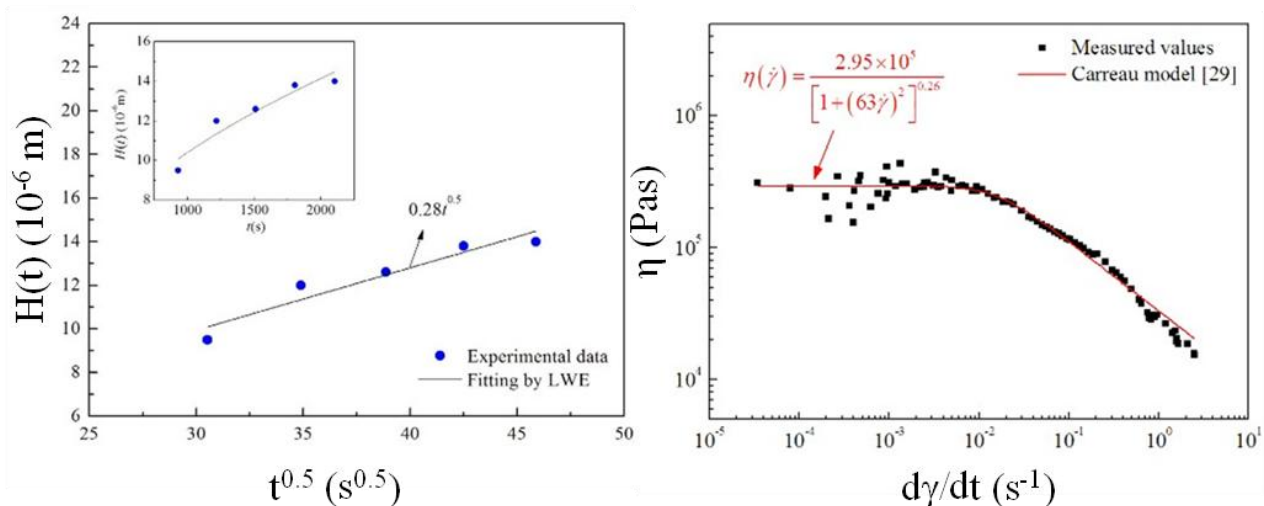
1.4.2 Τριχοειδής ροή πολυαιθυλενίου σε νανοπόρους ΑΑΟ

Οι Hu et al [11] εξέτασαν την συμπεριφορά του πολυεθυλενίου (PE) κατά την τριχοειδή ανύψωση σε νανοπόρους ΑΑΟ και έδειξαν ότι ο νόμος LWE χρειάζεται τροποποίηση ώστε να ενσωματώσει την επίδραση του ρυθμού διάτμησης στο ιζώδες του πολυμερούς.

Αρχικά, μετρώντας τις μετατοπίσεις $H(t)$ (Εικόνα 1.12) του τμήματος του PE εντός των πόρων σε διάφορες χρονικές στιγμές, βρήκαν ότι αυξάνονται με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου. Η εξάρτηση του ιζώδους του PE από τον ρυθμό διάτμησης φαίνεται στην Εικόνα 1.12 και κάνοντας σύγκριση των μετρημένων τιμών με το μοντέλο Carreau:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{\left(1 + \left(\lambda \dot{\gamma}\right)^2\right)^q} \quad (1.50)$$

βρίσκεται το ιζώδες μηδενικού διατμητικού ρυθμού $\eta_0 = 2.95 \times 10^5$ Pa·s του καθαρού πολυμερούς.



Εικόνα 1.12. (αριστερά) Εξάρτηση της μετατόπισης του PE τμήματος από την τετραγωνική ρίζα του χρόνου. (δεξιά) Εξάρτηση του ιζώδους του PE από την διατμητικό ρυθμό στους 130 °C [11].

Από την κλίση της προσαρμογής της εξίσωσης LWE στα πειραματικά δεδομένα (Εικόνα 1.12 αριστερά), εξάγεται το ιζώδες του PE εντός του νανοπόρου το οποίο ισούται με 1.76×10^4 Pa·s και είναι αρκετά μικρότερο από το νευτώνειο ιζώδες η_0 του καθαρού πολυμερούς. Μπορεί επιπλέον από το ένθετο διάγραμμα της μετατόπισης συναρτήσει του χρόνου (Εικόνα 1.12 αριστερά) να εκτιμηθεί ο μέγιστος ρυθμός διάτμησης κατά την διάρκεια της ροής ο οποίος έχει την τιμή 0.2 s^{-1} . Από το δεξιά διάγραμμα της Εικόνας 1.12 μπορεί να δειχθεί ότι για τον συγκεκριμένο ρυθμό το ιζώδες του PE ισούται με 8.96×10^4 Pa·s το οποίο είναι πολύ μεγαλύτερο από την πειραματική τιμή

1.76×10^4 Pa·s. Επομένως, ο διατμητικός ρυθμός διαδραματίζει ήσσονος σημασίας ρόλο στην εξήγηση της ρεολογικής συμπεριφοράς ενός πολυμερικού τήγματος μέσα σε νανοπόρους.

Στην συνέχεια βασιζόμενοι στην υπόθεση μιας ημιστατικής και μονοδιάστατης ροής, έγραψαν την εξίσωση κίνησης του πολυμερούς:

$$-\frac{dp}{dz} + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r \tau_{rz}) = 0 \quad (1.51)$$

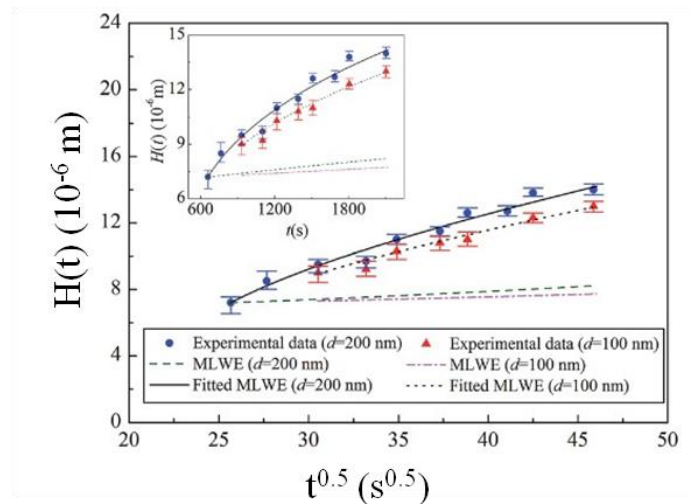
όπου z είναι η αξονική διεύθυνση, r η ακτινική θέση, dp/dz η βαθμίδα πίεσης και τ_{rz} η διατμητική τάση. Για ρευστά Carreau, η διατμητική τάση γράφεται ως:

$$\tau_{rz} = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} = \frac{\eta_0}{\left(1 + \left(\lambda \frac{dv}{dr}\right)^2\right)^q} \frac{dv}{dr} \quad (1.52)$$

όπου $\dot{\gamma}$ είναι ο ρυθμός διάτμησης και v η ταχύτητα στον άξονα του πόρου. Η τροποποιημένη εξίσωση (MLWE) (1.53) που περιγράφει την τριχοειδή ροή μη νευτωνικού ρευστού και η οποία ανάγεται στην γνωστή LWE σχέση αν αγνοηθεί ο διατμητικός ρυθμός γράφεται ως:

$$\eta_0 \frac{dv}{dr} = \frac{\gamma r \cos \theta}{RH(t)} \left(1 + \left(\lambda \frac{dv}{dr}\right)^2\right)^q \quad (1.53)$$

Όπως φαίνεται απο την Εικόνα 1.13, η εξάρτηση του $H(t)$ από το $t^{1/2}$ δεν είναι γραμμική ούτε για τα πειραματικά δεδομένα, ούτε για τις θεωρητικές προβλέψεις της MLWE, την προσαρμογή της οποίας στα πειραματικά σημεία επίσης βλέπουμε στην ίδια εικόνα. Επιπρόσθετα, η ταχύτητα του πολυμερούς κατά τη ροή στους νανοπόρους είναι πολύ μεγαλύτερη από την προβλεπόμενη μέσω της MLWE.

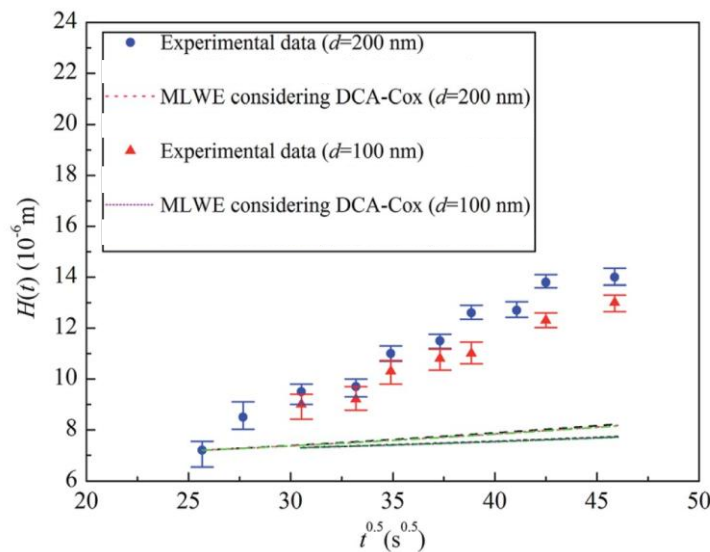


Εικόνα 1.13. Εξάρτηση της ανύψωσης του τήγματος PE από την τετραγωνική ρίζα του χρόνου ροής με βάση τα πειραματικά δεδομένα (μπλε ($d=200$ nm) και κόκκινα ($d=100$ nm) σημεία) και τις προβλέψεις του μοντέλου MLWE (συμπαγείς και διακεκομμένες γραμμές).

Μια επιπλέον διόρθωση που προτάθηκε είναι η χρήση αντί της γωνίας επαφής σε ισορροπία (θ_e), της δυναμικής γωνίας επαφής (θ_d) η οποία ως γνωστόν εξαρτάται από την ταχύτητα της γραμμής επαφής τριών-φάσεων, (ή ισοδύναμα την ταχύτητα του μηνίσκου) οδηγώντας σε τροποποίηση της LWE. Η ακριβής μορφή της $\theta(v)$ είναι ακόμα θέμα υπό συζήτηση, όμως η θερμοδυναμική θεωρία που προτάθηκε από τον Cox έχει δείξει καλή συμφωνία με το πείραμα. Η θεωρία δίνει έμφαση στην διασπορά ενέργειας λόγω ιξώδους στο καθαρό πολυμερές και απομακρύνει τις ανωμαλίες στην τριπλή γραμμή χρησιμοποιώντας ένα μικροσκοπικό οριακό μήκος ολίσθησης, δ , σύμφωνα με την σχέση:

$$\theta_d = \left(\theta_e^3 + 9A \frac{\eta}{\gamma} v \right)^{1/3} \quad (1.54)$$

όπου $A=\ln(R/\delta)$, η θ εκφράζεται σε radian και η v σε m/s. Στην Εικόνα 1.14 φαίνεται ότι η πρόβλεψη του συνδυαστικού μοντέλου της MLWE με την (1.54) αποκλίνει αρκετά από τα πειραματικά σημεία, παρόλο που καθιστά πιο γρήγορη την τριχοειδή άνοδο σε σχέση με τα απλό MLWE μοντέλο. Καταλήγουμε δηλαδή στο συμπέρασμα ότι ούτε αυτή η διόρθωση είναι ικανή να περιγράψει σωστά τα πειραματικά δεδομένα.



Εικόνα 1.14. Εξάρτηση της ανύψωσης του τήγματος PE από την τετραγωνική ρίζα του χρόνου ροής όπως προβλέπεται από το συνδυαστικό μοντέλο της MLWE, με την δυναμική γωνία επαφής (συμπαγείς γραμμές) και τα πειραματικά δεδομένα (μπλε και κόκκινα σημεία).

1.5 Μελέτη δυναμικής πολυμερών υπό περιορισμό μέσω υπολογιστικών προσομοιώσεων

1.5.1 Κατανόηση τριχοειδούς ροής

Οι υπολογιστικές προσομοιώσεις σε πολύπλοκα συστήματα που αφορούν στην κίνηση μεγάλου πλήθους αλληλεπιδρώντων σωματίων όπως τα πολυμερή, αποτελούν ένα μέσο που μπορεί να προσφέρει μια διεισδυτική ματιά συμπληρωματική του πειράματος και να βοηθήσει περαιτέρω στην δοκιμή και αποδοχή ή απόρριψη ενός θεωρητικού μοντέλου. Στην λογική αυτή, επιστρατεύτηκαν προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής με σκοπό την μελέτη της ροής ρευστών εντός νανοπόρων. Μπορεί οι εργασίες να είναι σχετικά λίγες και πάνω σε πιο απλά συστήματα (μικρά μόρια) λόγω της πολυπλοκότητας του φαινομένου, παρόλα αυτά ρίχνουν φως στις βασικές αρχές της νανοροής και πιο συγκεκριμένα αποτελούν έναν έλεγχο του νόμου LW.

Η αρχή έγινε με τους Supple και Quirke [12,13] οι οποίοι εξέτασαν την ροή λαδιού σε νανοσωλήνες άνθρακα και βρέθηκε αφενός ότι η ροή ήταν πολύ πιο γρήγορη από αυτή που αναμένεται από την LWE και αφετέρου το μήκος διείσδυσης είχε μια γραμμική εξάρτηση από το χρόνο. Μεταγενέστερα, οι Binder et al [14] μελέτησαν την τριχοειδή ροή τόσο ενός απλού ρευστού με αλληλεπιδράσεις Lennard-Jones με τα τοιχώματα των πόρων, όσο και ενός τήγματος πολυμερούς αποτελούμενο από μικρές αλυσίδες (δεκάνιο). Για την περίπτωση του ρευστού βρέθηκε ότι μετά από μια μεταβατική περίοδο μερικών νανοδευτερολέπτων ο μηνίσκος ανεβαίνει σύμφωνα με τον νόμο $t^{1/2}$. Η χρονική εξέλιξη όμως του μήκους διείσδυσης εξαρτάται από την ένταση της αλληλεπίδρασης υγρού-τοιχώματος (ή ισοδύναμα της γωνίας επαφής), εμφανίζοντας μια οριακή περίπτωση έντασης της αλληλεπίδρασης όπου το σύστημα περνάει από μια γραμμική εξάρτηση από τον χρόνο σε μια εξάρτηση σύμφωνα με την LWE. Το πολυμερές από την άλλη πλευρά, δείχνει να υπακούει στον νόμο $t^{1/2}$, αλλά με μια τροποποιημένη LWE εξίσωση όπου για καλύτερη συμφωνία, ήταν απαραίτητη η εισαγωγή ενός μήκους ολίσθησης δ παρόμοιας τάξης μεγέθους με την ακτίνα R του πόρου:

$$H(t) = \left(\frac{\gamma(R + \delta)^2 \cos\theta}{2R\eta} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (1.55)$$

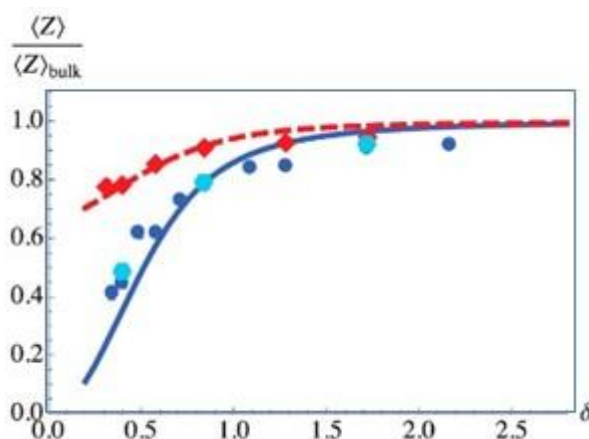
Σαν συνέχεια της χρήσης τροποποιημένων μορφών της LWE, οι Stroberg και Ketten [15] έλεγξαν την ροή νερού σε νανοπόρους 5-20 nm, όπου για την καλύτερη περιγραφή των αποτελεσμάτων προτάθηκε μια εξίσωση της μορφής:

$$H^2(t) = \frac{R_{eff}\gamma}{R_v} \int_0^t \cos\theta_D(t) dt \quad (1.56)$$

Εδώ, η $R_{eff}=R_D^2/R_v$ αναπαριστά μια ενεργό ακτίνα που αισθάνεται το ρευστό, με R_D την υδροδυναμική ακτίνα και R_v την πραγματική ακτίνα του πόρου και θ_D την δυναμική γωνία επαφής που μεταβάλλεται με τον χρόνο. Στο μοντέλο αυτό, αν η επιφάνεια του πόρου είναι ιδανικά λεία, οι δύο ακτίνες συμπίπτουν, ενώ για τραχείς πόρους με ισχυρές αλληλεπιδράσεις με τα μόρια του ρευστού ισχύει ότι $R_D < R_v$.

1.5.2 Μελέτη της μεταβολής του αριθμού των διεμπλοκών κατά την ροή πολυμερούς σε νανοπόρους

Οι Winey et al μελέτησαν με τη βοήθεια μοριακής δυναμικής, τη μεταβολή της δομής και κατ' επέκταση τη μεταβολή της πυκνότητας των εμπλοκών ενός πολυμερούς υπό περιορισμό σε κυλινδρικούς νανοπόρους [16-18]. Στην Εικόνα 1.15 φαίνεται πώς ο περιορισμός προκαλεί σημαντική μείωση στον αριθμό των διεμπλοκών ανά αλυσίδα, όπου $Z=N/N_e$ και ότι το αποτέλεσμα αυτό είναι πιο ισχυρό για κυλινδρικό περιοριστικό μέσο απ' ό,τι σε μέσο επίπεδης γεωμετρίας. Ο βαθμός περιορισμού παραμετροποιείται από το $\delta=h/R_{e,bulk}$ ή $\delta=D/R_{e,bulk}$, δηλαδή το πάχος του φιλμ ή την διάμετρο του κυλίνδρου σε μονάδες της μέσης απόστασης αρχής-τέλους του καθαρού πολυμερούς.

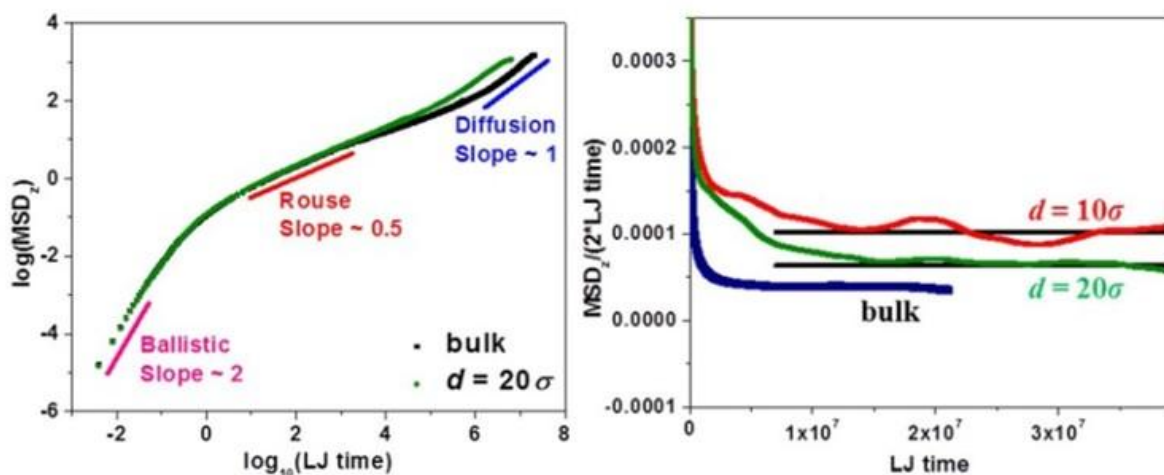


Εικόνα 1.15. Κανονικοποιημένος αριθμός εμπλοκών ανά αλυσίδα για περιορισμό σε κυλινδρικό πόρο (μπλε σημεία) και σε λεπτό φιλμ (κόκκινα σημεία) συναρτήσει του βαθμού περιορισμού [16].

Ένας τρόπος να γίνει κατανοητή αυτή η συμπεριφορά είναι ότι ο ισχυρός περιορισμός τροποποιεί τις ολικές διαμορφώσεις του πολυμερούς αφού το μέσο διάνυσμα αρχής-τέλους μειώνεται στη διεύθυνση κάθετα στις περιοριστικές επιφάνειες και πεπλατώνεται ελαφρώς (κατά περίπου 10%) παράλληλα σε αυτές. Η τροποποίηση αυτή μεταφέρεται στο επίπεδο του αρχέγονου μήκους, οδηγώντας σε μια αλλαγή στην προσανατολιστική κατανομή των τμημάτων του, η οποία

με την σειρά της επηρεάζει τον αριθμό των εμπλοκών ανά αλυσίδα. Στα πλαίσια του παραπάνω μοντέλου, δείχθηκε ότι η μείωση των εμπλοκών για κυλινδρική γεωμετρία, οδηγεί σε αύξηση της διαμέτρου του σωλήνα ερπυσμού κατά 28% σε σχέση με το καθαρό πολυμερές.

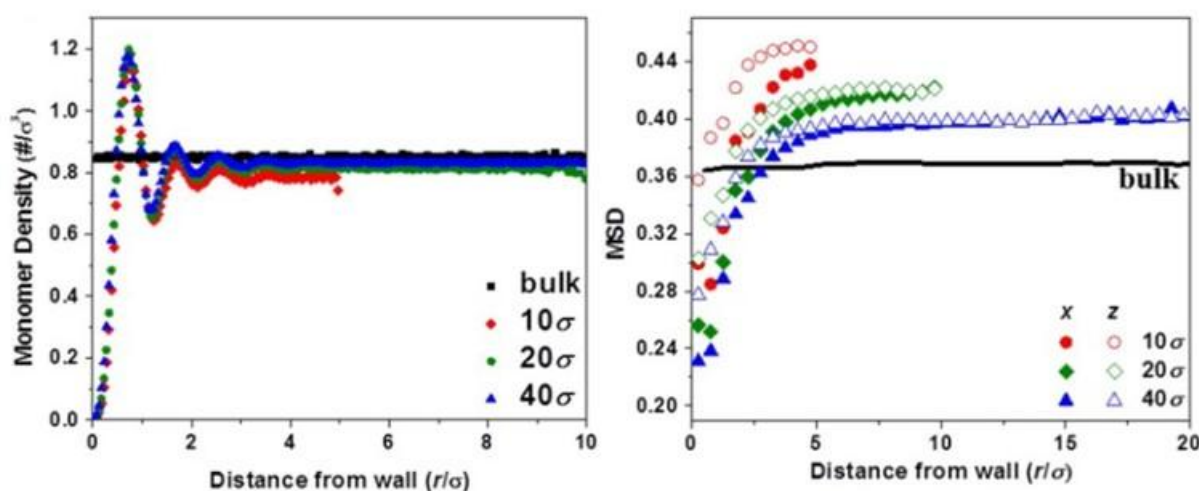
Μια άλλη σημαντική ποσότητα που μπορεί να υπολογιστεί με τη βοήθεια των μοριακών προσομοιώσεων και να διαφωτίσει την δυναμική συμπεριφορά ενός πολυμερούς με εμπλοκές εντός νανοπόρων είναι η μέση τετραγωνική μετατόπιση, $\langle r^2 \rangle$, και κατ'επέκταση ο συντελεστής διάχυσης. Στην Εικόνα 1.16 (αριστερά) βλέπουμε την $\langle r^2 \rangle$ ενός πολυμερούς κατά μήκος του άξονα του πόρου ως συνάρτηση του χρόνου και την αντίστοιχη $\langle r^2 \rangle$ για το καθαρό πολυμερές. Παρατηρούμε ότι η δυναμική αλλάζει από $\langle r^2 \rangle \sim t^2$ για μικρούς χρόνους, σε $\langle r^2 \rangle \sim t^{1/2}$ για ενδιάμεσους χρόνους (στις δύο αυτές περιοχές η συμπεριφορά μεταξύ ελεύθερου και περιορισμένου πολυμερούς είναι πανομοιότυπη) και τελικά σε $\langle r^2 \rangle \sim t^1$ για μεγάλους χρόνους. Στην περιοχή αυτή η δυναμική του πολυμερούς σε περιορισμό εμφανίζεται πιο γρήγορη σε σχέση με το ελεύθερο πολυμερές, υποδεικνύοντας το μειωμένο ρόλο των διεμπλοκών υπό περιορισμό.



Εικόνα 1.16. (αριστερά) Μέση τετραγωνική μετατόπιση συναρτήσει του χρόνου για το ελεύθερο πολυμερές (μαύρη γραμμή) και το πολυμερές εντός πόρων (πράσινη γραμμή). (δεξιά) $\langle r^2 \rangle / 2t$ συναρτήσει του χρόνου για το καθαρό πολυμερές (μπλε γραμμή) και το πολυμερές εντός πόρων (πράσινη και κόκκινη γραμμή για διαφορετικές διαμέτρους) [16].

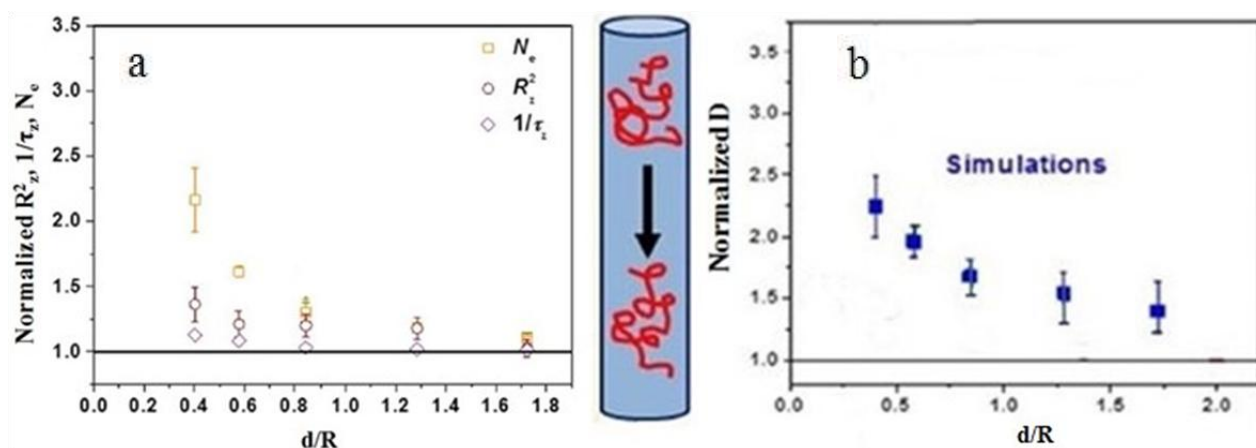
Στην Εικόνα 1.16 (δεξιά) εξάγεται ο συντελεστής διάχυσης D του κέντρου μάζας του ελεύθερου πολυμερούς και του αντίστοιχου πολυμερούς σε περιορισμό από τη σταθερή τιμή του λόγου $\langle r^2 \rangle / 2t$. Παρατηρούμε ότι ο όσο πιο ισχυρός γίνεται ο κυλινδρικός περιορισμός, τόσο περισσότερο αυξάνει η κινητικότητα του πολυμερούς κατά μήκος του άξονα του πόρου. Για την περαιτέρω κατανόηση της επίδρασης του περιορισμού στην τοπική δομή και δυναμική των αλυσίδων, η πυκνότητα των μονομερών σε συνδυασμό με την $\langle r^2 \rangle$, υπολογίζονται στην Εικόνα 1.17 συναρτήσει της απόστασης από τα τοιχώματα του πόρου. Η πυκνότητα δείχνει να

παρουσιάζει διακυμάνσεις κοντά στο τοίχωμα (διεπιφανειακή περιοχή), με το βαθμό διακύμανσης να είναι ανεξάρτητος της διαμέτρου του πόρου, ενώ όσο πιο ισχυρός είναι ο περιορισμός τόσο πιο μειωμένη εμφανίζεται η πυκνότητα. Επιπλέον, βλέπουμε από το διάγραμμα της $\langle r^2 \rangle$ ότι (i) η δυναμική στην διεπιφανειακή περιοχή είναι περιορισμένη και εξαρτώμενη από την διάμετρο των πόρων, (ii) υπάρχει ανισοτροπία της δυναμικής, με την ηρέμηση κατά τη αξονική διεύθυνση να είναι πιο γρήγορη σε σχέση με την κάθετη διεύθυνση και (iii) η μεγαλύτερη $\langle r^2 \rangle$ στον πυρήνα του πόρου οφείλεται στην μικρότερη πυκνότητα στην ίδια περιοχή.



Εικόνα 1.17. (αριστερά) Πυκνότητα μονομερών συναρτήσει της απόστασης από τα τοιχώματα για το ελεύθερο πολυμερές (μαύρη γραμμή) και το πολυμερές εντός πόρων διαφόρων διαμέτρων (κόκκινα, πράσινα και μπλε σημεία). (δεξιά) $\langle r^2 \rangle$ για μικρούς χρόνους κατά μήκος του άξονα-x (γεμάτα σημεία) και άξονα-z (άδεια σημεία) συναρτήσει της απόστασης από τα τοιχώματα για το καθαρό πολυμερές (μαύρη γραμμή) και το πολυμερές εντός πόρων διαφόρων διαμέτρων (κόκκινα, πράσινα και μπλε σημεία) [16].

Όσον αφορά στον συντελεστή διάχυσης, D , του πολυμερούς εντός του πόρου, η εξάρτησή του από την διάμετρο του περιοριστικού μέσου φαίνεται στην Εικόνα 1.18b όπου ο υπολογισμός του έχει γίνει με βάση το διάγραμμα 1.15. Το συμπέρασμα που προκύπτει είναι ότι ο D αυξάνει με την ελάττωση της διαμέτρου του πόρου έως και 125%. Αυτό εξηγήθηκε λαμβάνοντας υπόψη την πρόβλεψη της θεωρίας του ερπυσμού για τον συντελεστή διάχυσης ($D \sim N_e$), σε συνδυασμό με το εύρημα ότι το N_e είναι αύξουσα ποσότητα με την αύξηση του περιορισμού (Εικόνα 1.18a). Το αναφερθέν φαινόμενο της αραιώσης της πυκνότητας των εμπλοκών υπό ισχυρό περιορισμό συνεπικουρείται και από πειραματικά αποτελέσματα μέσω σκέδασης νετρονίων σε δείγμα πολυαιθυλενοξειδίου εντός νανοπόρων ΑΑΟ [19].



Εικόνα 1.18. Κανονικοποιημένη σταθερά διάχυσης ως προς την αντίστοιχη σταθερά του ελεύθερου πολυμερούς συναρτήσει της κανονικοποιημένης διαμέτρου του πόρου.

1.6 Αναφορές

- [1] E. W. Washburn, *Phys. Rev.* **17**, 273 (1921).
- [2] P.-G. De Gennes; F. Brochard; D. Quere, *Capillarity and wetting phenomena*, (Springer, 1979).
- [3] J. Bush, *Interfacial Phenomena*, (MIT open course).
(https://ocw.mit.edu/courses/mathematics/18-357-interfacial-phenomena-fall-2010/lecture-notes/MIT18_357F10_lec_all.pdf)
- [4] T. Sakaue; E. Raphaël, *Macromolecules* **39**, 2621 (2006).
- [5] A. Grosberg; A. Khokhlov, *Statistical Physics of macromolecules*, (American institute of physics, New York, 1994).
- [6] P.-G. De Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*, (Cornell university press, Ithaca, 1979).
- [7] A. Johner; K. Shin; S. Obukhov. *Europhys. Lett.* **91**, 38002 (2010).
- [8] K. Shin; S. Obukhov; J.-T. Chen; J. Huh; Y. Hwang; S. Mok; P. Dobriyal; P. Thiagarajan; T. P. Russell. *Nat. Mater.* **6**, 961, (2007).
- [9] L. Noirez; C. Stillings; J. Bardeau; M. Steinhart; S. Schlitt; J. Wendorff; G. Pepy, *Macromolecules* **46**, 4932-4936 (2013).
- [10] R. Jones; S. Kumar; D. Ho; R. Briber; T. Russell, *Nature* **400**, 146-149 (1999).
- [11] B.-Y. Cao; M. Yang; G.-J. Hu. *RSC Advances* **6**, 7553, (2016).
- [12] S. Supple; N. Quirke, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 214501 (2007).
- [13] S. Supple; N. Quirke, *J. Chem. Phys.* **121**, 8571 (2004).
- [14] D. Dimitrov; A. Milchev; K. Binder, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 054501 (2007).

- [15] W. Stroberg; S. Keten; W. Liu, *Langmuir* **28**, 14488-14495 (2012).
- [16] W. Tung; R. Composto; R. Riggelman; K. Winey, *Macromolecules* **48**, 2324-2332 (2015).
- [17] D. Sussman; W. Tung; K. Winey; K. Schweizer; R. Riggelman, *Macromolecules* **47**, 6462-6472 (2014).
- [18] H. Meyer; T. Kreer; A. Cavallo; J. Wittmer; J. Baschnagel, *Eur. Phys. J. Special Topics* **141**, 167-172 (2007).
- [19] J. Martin; M. Krutyeva; M. Monkenbusch; A. Arbe; J. Allgaier; A. Radulescu; P. Falus; J. Maiz; C. Mijangos; J. Colmenero; D. Richter, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 197801 (2010).

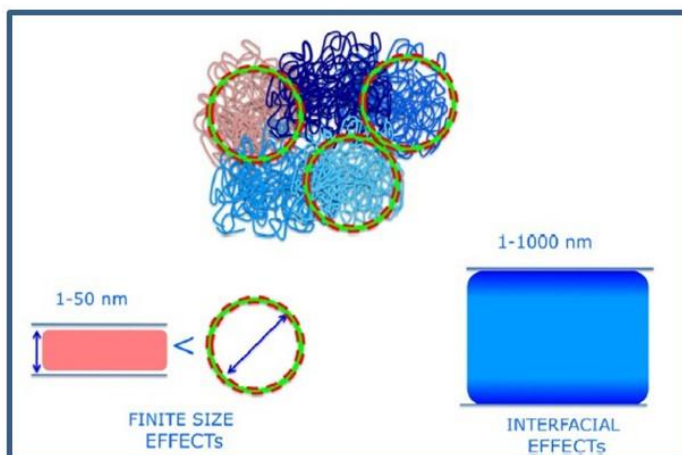
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Σύντομη βιβλιογραφική αναδρομή της δυναμικής πολυμερών υπό περιορισμό

2.1 Μεταβολή του T_g εξαιτίας του περιορισμού σε νανοκλίμακα

Η μελέτη της "μετάβασης" υάλου των πολυμερών περιορισμένων σε νανοκλίμακα και ειδικότερα του τρόπου με τον οποίο το T_g επηρεάζεται από τον περιορισμό, είναι ένα θέμα διαρκούς και έντονης έρευνας της φυσικής των πολυμερών αλλά και γενικότερα της φυσικής της μετάβασης υάλου [1, 2-5]. Μολονότι επί του παρόντος κανένα μοντέλο δεν δύναται εκ των προτέρων να προβλέψει την ακριβή αλλαγή του T_g υπό περιορισμό για όλα τα υπό μελέτη συστήματα, αρκετά εξ αυτών μπορούν να αναπαράγουν τον τρόπο με τον οποίο μια συγκεκριμένη παράμετρος (για παράδειγμα, η ισχύς και το πρόσημο των διεπιφανειακών αλληλεπιδράσεων των πολυμερικών τμημάτων με τις εκάστοτε διεπιφάνειες, η πολυμερική ευθραυστότητα (fragility), η μεταβολή της πυκνότητας, η επίδραση της πίεσης κ.λπ) επηρεάζει τις πειραματικά παρατηρούμενες τάσεις. Αξίζει να αναφέρουμε, ότι το συγκεκριμένο θέμα παρότι έχει διερευνηθεί σε μεγάλο βαθμό τα τελευταία 15 χρόνια, συνεχίζει να παρουσιάζει διαφωνίες/διχογνωμίες και να αποτελεί θέμα αξιοσημείωτων συζητήσεων, όπως αυτές εκφράζονται από δύο διαφορετικές επιστημονικές ομάδες. Η πρώτη εξ αυτών, εκπροσωπείται από τους Forrest, Dalnoki, Torkelson, Roth και Russell, και μελετά ένα στατικό T_g μέσω της τεχνικής της ελλειψομετρίας. Η δεύτερη, με τους Kremer και Napolitano, αφενός χρησιμοποιεί την ΔΦ που προσφέρεται για την μέτρηση ενός δυναμικού T_g και αφετέρου επισημαίνει και τον σημαντικό ρόλο της ανόπτησης με σκοπό να επανέλθει το δείγμα σε κατάσταση ισορροπίας. Στην συνέχεια, αφού κάνουμε μια εισαγωγή στα φαινόμενα του περιορισμού σε πολυμερικά τμήματα, θα συνοψίσουμε κάποια από τα προαναφερθέντα μοντέλα και θα αναφέρουμε τα ανοικτά ερωτήματα του πεδίου.

Καταρχήν, όταν ένα μακρομόριο περιορίζεται σε επίπεδο νανοκλίμακας, όταν δηλαδή τουλάχιστον μία από τις τρεις χωρικές διαστάσεις είναι μικρότερη από περίπου 100 nm, οι διαμορφώσεις της αλυσίδας (κεφάλαιο 1) μεταβάλλονται τόσο λόγω πεπερασμένου μεγέθους (finite size effect) [6], όσο και λόγω διεπιφανειακών φαινομένων (interfacial effects) [7, 8]. Τα φαινόμενα πεπερασμένου μεγέθους αναφέρονται στην αλλαγή μιας ιδιότητας προερχόμενη από την ελάττωση του μεγέθους, ενώ τα διεπιφανειακά φαινόμενα αναφέρονται σε αλλαγές που επιβάλλονται από την παρουσία διεπιφανειών. Θα αναφερόμαστε στο πλήρες σετ των διαταραχών που προκύπτουν στις νανο-γεωμετρίες ως φαινόμενα περιορισμού (confinement effects).



Εικόνα 2.1. Σχηματικό που δείχνει την επίδραση του νανο-περιορισμού στα πολυμερή.

Ας θεωρήσουμε τον περιορισμό ενός πολυμερούς σε έναν όγκο με τουλάχιστον μια διάσταση της τάξης μεγέθους μερικών R_g . Τα φαινόμενα πεπερασμένου μεγέθους, αν και διαδραματίζουν ρόλο στη δυναμική των αλυσίδων, δεν επηρεάζουν απαραίτητα τη μετάβαση υάλου. Ο μηχανισμός υαλοποίησης γνωρίζουμε ότι συνδέεται με μια πολύ μικρότερη χαρακτηριστική κλίμακα μήκους, ξ , η οποία τυπικά καλύπτει περίπου 3-5 μονομερή [9]. Πράγματι, έχει δειχθεί ότι η απόκλιση της θερμοκρασίας υάλου από την τιμή της απουσία περιορισμού, ΔT_g , δεν επηρεάζεται από τον βαθμό πολυμερισμού. Μειώνοντας το μέγεθος σε ακόμα μικρότερη κλίμακα (της τάξης του ξ), θα περιμέναμε να συναντήσουμε ένα διαφορετικό μηχανισμό υαλοποίησης ο οποίος θα είναι λιγότερο συνεργατικός. Η τάση αυτή όμως δεν είναι γενική. Εκτός από την περίπτωση του πολύ αυστηρού περιορισμού σε νανοπόρους όπου αναμένεται μια διαφορετική θερμοδυναμική κατάσταση εξαιτίας της μη μηδενικής καμπυλότητας των τοιχωμάτων [10], τα φαινόμενα πεπερασμένου μεγέθους δεν μπορούν εν γένει να διαχωριστούν από τις διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις. Σε πολλές περιπτώσεις, τα τελευταία εμποδίζουν την άμεση παρατήρηση των πρώτων. Τα φαινόμενα περιορισμού επομένως πολύ συχνά κυριαρχούνται από τα διεπιφανειακά φαινόμενα.

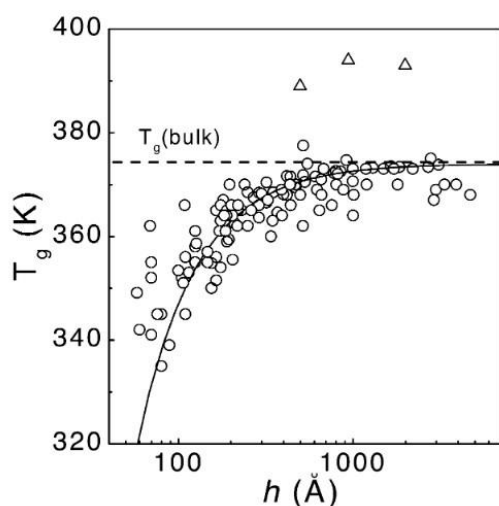
Με τη μείωση των διαστάσεων του περιοριστικού μέσου (πάχος υμενίου ή διάμετρος πόρου), η απόκλιση από τη συμπεριφορά απουσία περιορισμού ξεκινά να γίνεται εντονότερη εξαιτίας της μεγαλύτερης συνεισφοράς διεπιφανειακών στρωμάτων. Με βάση το απλό αυτό επιχείρημα, ένα αρνητικό ΔT_g θα ανέμενε κανείς να σχετίζεται με την παρουσία ελεύθερων επιφανειών όπου η τμηματική κίνηση μπορεί να πραγματοποιηθεί σε συνθήκες μεγαλύτερου ελεύθερου όγκου και ως εκ τούτου να γίνει πιο γρήγορη σε σύγκριση με τη δυναμική στον πυρήνα ενός τήγματος χωρίς περιορισμό, ενώ μια αύξηση του T_g θα μπορούσε να αποδοθεί σε μια πιο αργή δυναμική εξαιτίας της ακινητοποίησης των αλυσίδων λόγω προσρόφησης. Μολονότι διαισθητική, η εικόνα αυτή αποτυγχάνει να περιγράψει όλα τα πειραματικά δεδομένα που έχουν συλλεχθεί τα τελευταία 20 χρόνια (εξάλλου, ούτε και η σύνδεση του T_g με τον ελεύθερο όγκο είναι απόλυτα σωστή, αφού είναι γνωστό πως στα περισσότερα πολυμερή εξίσου σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν και οι

ενδομοριακές κινήσεις, όπως έχει δειχθεί από την εξάρτηση της δυναμικής από την πίεση). Για παράδειγμα, σε λεπτά υμένα εγκλωβισμένα μεταξύ απορροφητικών τοιχωμάτων συχνά εμφανίζεται ελάττωση του T_g . Η συγκεκριμένη μεταβολή μάλιστα, ΔT_g , βρέθηκε να μεταβάλλεται κατά την ανόπτηση στην υγρή κατάσταση μέχρι του σημείου να μηδενιστεί για επαρκείς χρόνους ανόπτησης [11, 12, 13]. Ποια μπορεί να είναι η προέλευση αυτών των "εξωτικών" τάσεων? Πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι οι διεπιφανειακές αλληλεπιδράσεις και ο λόγος επιφάνειας/όγκο δεν επαρκούν από μόνα τους για να περιγράψουν τη θερμοδυναμική κατάσταση ενός πολυμερούς υπό περιορισμό [14], καθώς οι συγκεκριμένες παράμετροι δεν λαμβάνουν ευθέως υπόψιν τις μεταβολές της εντροπίας διατάξεων (configurational entropy). Στην πορεία, θα κάνουμε μια εισαγωγή στις γενικές τάσεις του T_g εξαιτίας του νανο-περιορισμού.

2.1.1 1-D περιορισμός

2.1.1.1 Υμένα με υπόστρωμα (supported films)

Ο μεγαλύτερος όγκος εργασιών που πραγματοποιήθηκε στα πολυμερή σε νανο-περιορισμό έχει γίνει πάνω στα υμένα με υπόστρωμα, όπου λεπτές στρώσεις (<200 nm) τοποθετούνται πάνω σε επίπεδα υποστρώματα (δισκία πυριτίου, Au [15], Pt [16, 17], glycerol [18]) με την μέθοδο της επικάλυψης με περιδίνιση. Η μεγάλη επιτυχία αυτής της γεωμετρίας έγκειται τόσο στην ευκολία και την ταχύτητα της μεθόδου παρασκευής όσο και στην ακρίβεια κατά τη ρύθμιση του πάχους των υμενίων [19-22]. Μία κοινή τάση της τεράστιας βιβλιογραφίας στο θέμα αυτό, είναι ότι παρατηρούνται μεγαλύτερες μετατοπίσεις του T_g όσο μειώνεται το πάχος h , μια παράμετρος που συνδέεται άμεσα με τον λόγο όγκο/εμβαδόν. Για τα φιλμς με υπόστρωμα, το T_g είτε αυξάνει είτε μειώνεται με το πάχος (τυπικά $|\Delta T_g|_{h=10nm} < 20$ K) ενώ σε μερικές περιπτώσεις παρατηρείται ακόμα και $\Delta T_g=0$. Στην Εικόνα 2.2 παρουσιάζεται μια συλλογή όλων των μετρημένων T_g για υποστηριζόμενα PS υμένα.



Εικόνα 2.2. Συλλογή δεδομένων T_g για PS υμένα όπως αναφέρθηκαν από διαφορετικές ομάδες χρησιμοποιώντας διαφορετικές πειραματικές μεθόδους (ελλεισομετρία, ανάκλαση ακτίνων-X, διηλεκτρικές τεχνικές και εξάυλωση ποζιτρονίων) [1].

Οι Hanakata et al [23] πρότειναν ότι για την συγκεκριμένη γεωμετρία, το T_g θα πρέπει να ακολουθεί μια συναρτησιακή σχέση παρόμοια με αυτή της θερμοκρασίας τήξης υπό περιορισμό, δηλαδή την εξίσωση Gibbs-Thompson:

$$T_m(r)/T_m^{bulk} = 1 - \frac{4\gamma_{SL}}{\Delta H_f \rho} \frac{1}{r} \quad (2.1)$$

όπου γ_{SL} είναι η διεπιφανειακή ενέργεια στην διεπιφάνεια στερεού/υγρού, ΔH_f η ενθαλπία τήξης, ρ η πυκνότητα της στερεής φάσης και r το πάχος του υμενίου. Η εξίσωση Gibbs-Thompson, εκφράζει ότι μια αλλαγή στην διεπιφανειακή ενέργεια ενός κρυστάλλου κατά την τήξη θα επηρεάσει την T_m και προβλέπει μια γραμμική σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας τήξης και του αντιστρόφου του πάχους του κρυστάλλου. Η επέκταση ωστόσο της εξίσωσης GT στα πολυμερικά υμένια, έχει αμφισβητηθεί σοβαρά. Με όλα αυτά κατά νου, η έκφραση που προτάθηκε είναι της μορφής:

$$T_g / T_g^{bulk} = 1 - a \frac{l_p}{h} \quad (2.2)$$

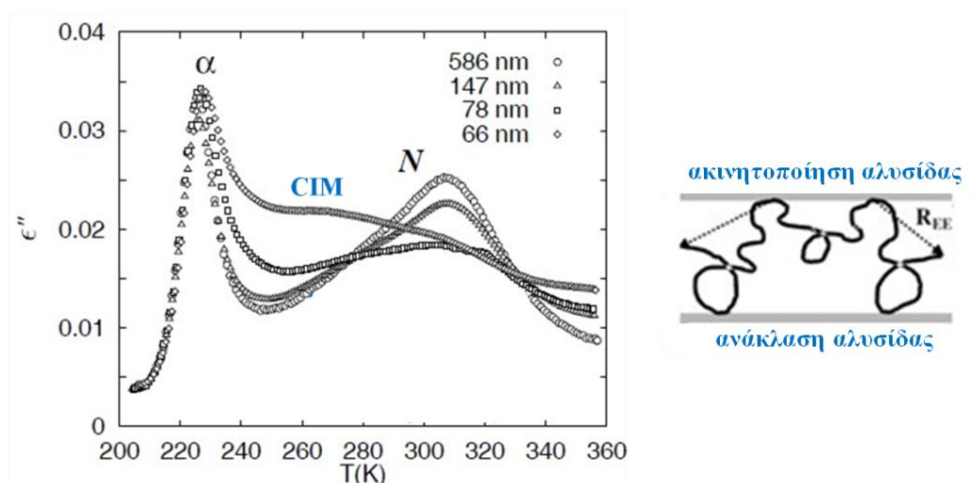
όπου l_p είναι το μήκος εμμοής του πολυμερούς και $a \approx 1$ για ασθενώς ελκτικά υποστρώματα. Η εξίσωση αυτή αναπαράγει ικανοποιητικά τα αποτελέσματα από προσομοιώσεις ενώ παρέχει και μια καλή εκτίμηση για το εύρος του πάχους στο οποίο παρατηρείται η έναρξη της μεταβολής του T_g . Πολλές άλλες μορφές έχουν προταθεί για την εξάρτηση του T_g από το πάχος. Επειδή όμως κανένα μοντέλο δεν μπορεί να αναπαράξει το τεράστιο πλήθος δεδομένων, θα θεωρήσουμε εδώ μόνο την εμπειρική σχέση η οποία προτάθηκε από τους Keddie και Jones [24, 25]:

$$T_g(h) = T_g^{bulk} \left[1 - \left(\frac{A}{h} \right)^d \right] \quad (2.3)$$

όπου A και d είναι παράμετροι προσαρμογής.

Θα αναφερθούμε στη συνέχεια στα αποτελέσματα της δυναμικής λεπτών υμενίων PI [26, 27], δηλαδή ενός πολυμερούς τύπου-A όπου με χρήση $\Delta\Phi$ μπορεί να μελετηθεί τόσο η τμηματική όσο και η κίνηση ολόκληρης της αλυσίδας. Το κυρίως συμπέρασμα που προκύπτει για PI με και χωρίς εμπλοκές είναι ότι οι χρόνοι ηρέμησης και των δύο μηχανισμών δεν μεταβάλλονται με τη μείωση του πάχους του φιλμ σε διαστάσεις συγκρίσιμες με τις διαστάσεις των αλυσίδων. Η διαφορά είναι όμως ότι για PI με $M > M_e$ (μοριακό βάρος μεταξύ των εμπλοκών) (Εικόνα 2.3), το διηλεκτρικό φάσμα του τρόπου χαλάρωσης της αλυσίδας διευρύνεται με την ελάττωση του πάχους και μειώνεται η διηλεκτρική του ένταση. Η διεύρυνση της κατανομής των χρόνων του ωστόσο

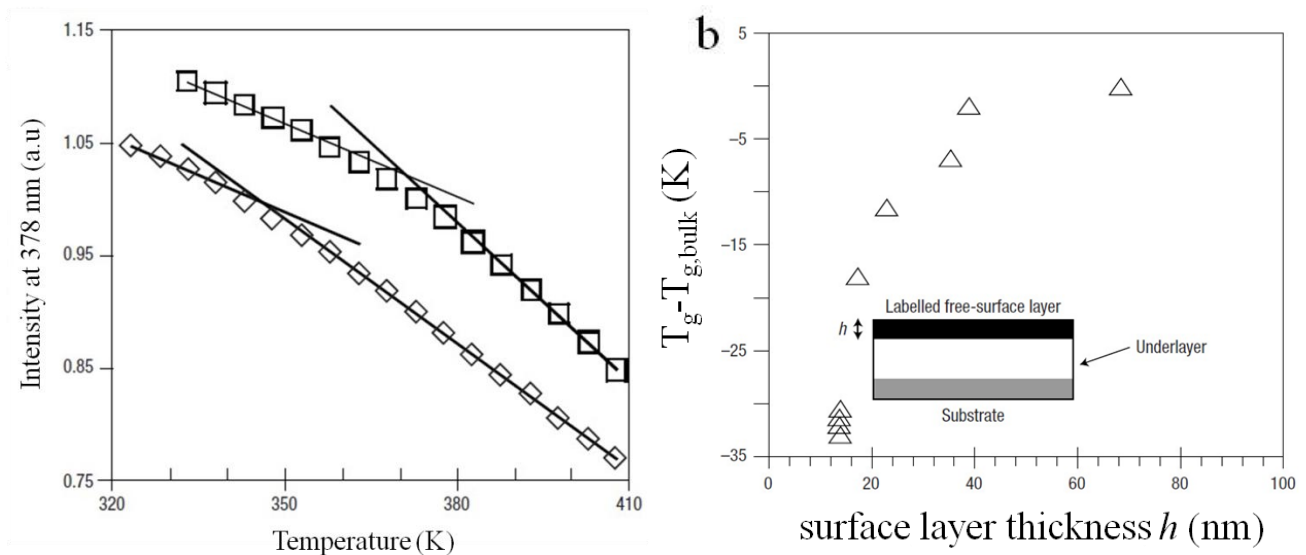
εξάγεται από την μελέτη των κλίσεων της ϵ'' συναρτήσεως της συχνότητας και εδώ δεν αναφέρεται τι συμβαίνει ειδικά με την κλίση στις χαμηλές συχνότητες, m ($m \leq 1$;). Παράλληλα εμφανίζεται μεταξύ αυτού και του τμηματικού μηχανισμού, ένας νέος μηχανισμός που οφείλεται στον περιορισμό (confinement induced mode (CIM)). Τα χαρακτηριστικά του CIM είναι ότι κερδίζει σε ένταση και γίνεται πιο γρήγορος με την ελάττωση του πάχους του φιλμ (Εικόνα 2.3), ενώ δεν παρουσιάζει κάποια εξάρτηση από το μοριακό βάρος. Προσομοιώσεις έχουν δείξει ότι ο CIM εμφανίζεται μόνο σε περιπτώσεις όπου η μία διεπιφάνεια του φιλμ προκαλεί ακινητοποίηση τμημάτων της αλυσίδας και με τον ρόλο της δεύτερης να έγκειται στην ανάκλαση (σκληρό τοίχωμα) των αλυσίδων (Εικόνα 2.3 αριστερά). Προκύπτει επομένως από μικρά κομμάτια αλυσίδων (subchains) τα οποία είναι σε επαφή και με τις δύο διεπιφάνειες (δηλαδή όταν το πάχος του υμενίου γίνεται συγκρίσιμο με το μέγεθος της αλυσίδας). Όπως θα δούμε παρακάτω, η δυναμική της κίνησης της αλυσίδας PI με εμπλοκές σε διδιάστατες CPG και ΑΑΟ γεωμετρίες γίνεται πιο γρήγορη, σε αντίθεση με την περίπτωση των λεπτών υμενίων. Επίσης να αναφέρουμε ότι δεν έχει παρατηρηθεί CIM σε διδιάστατο περιορισμό. Όπως θα δείξουμε στο κεφάλαιο 5, στο PI μικρού μοριακού βάρους σε 2-D περιορισμό δεν εμφανίζεται μηχανισμός τύπου CIM.



Εικόνα 2.3. Φάσμα διηλεκτρικών απωλειών συναρτήσεως της θερμοκρασίας σε συχνότητα 100 Hz για λεπτά υμένια PI ($M_n=30k$) με διαφορετικά πάχη όπως ανάγραφονται [26, 27].

Το 2000, ο de Gennes διατύπωσε την άποψη ότι "τα μελλοντικά πειράματα θα πρέπει να σκοπεύουν όχι στον προσδιορισμό ενός μόνο T_g , αλλά σε μια κατανομή από T_g ". Ο στόχος αυτός επετεύχθη τελικά τρία χρόνια αργότερα από τους Ellison και Torkelson [29a]. Η διερεύνηση της θερμοκρασιακής εξάρτησης του φάσματος φθορισμού λεπτών στρωμάτων πολυμερών διαφορετικών παχών στα οποία έχουν εναποτεθεί φθορίζοντα μόρια, επέτρεψε την επαλήθευση της ύπαρξης βαθμίδων του T_g . Ειδικότερα, στην περίπτωση του PS, ένα πείραμα μέτρησης της

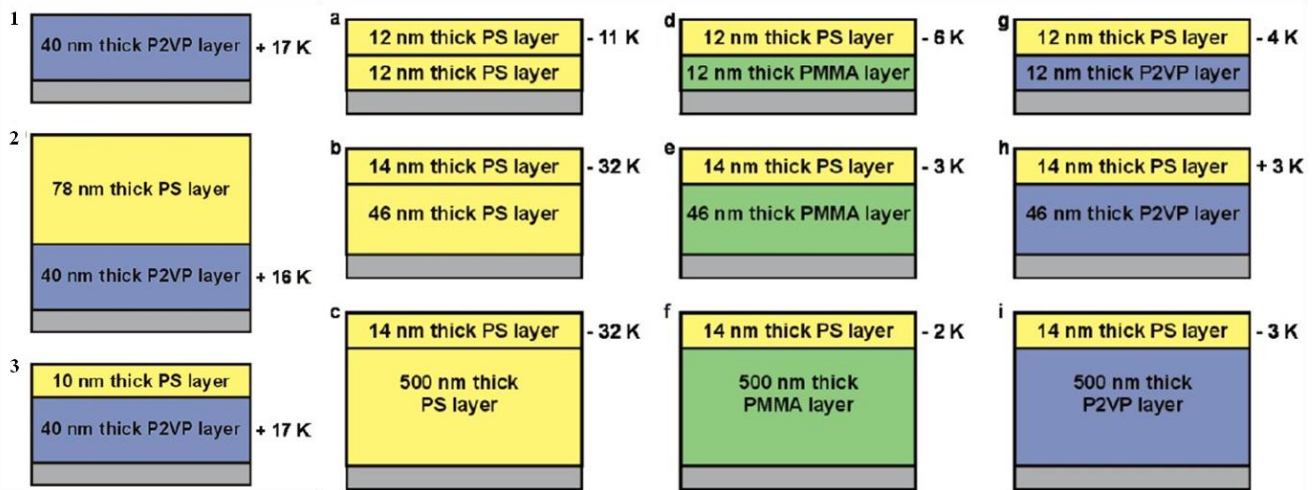
θερμοκρασιακής εξάρτησης του φάσματος φθορισμού (Εικόνα 2.4a) ενός λεπτού υμενίου εμπλουτισμένου με φθορίζοντα μόρια, έδειξε την ύπαρξη ενός άνω στρώματος σε επαφή με τον αέρα πάχους h το οποίο εμφανίζει μια μείωση στο T_g η οποία φτάνει περίπου τους 35 K όταν το h πλησιάζει τα 14 nm. Στην Εικόνα 2.4b φαίνεται ότι η ελάττωση του T_g εξαφανίζεται ($\Delta T_g=0$) όταν $h>40$ nm. Επίσης, το εύρος της μετάβασης υάλου αυξάνει με το h υποδηλώνοντας μια εντονότερη βαθμίδα στην γειτονιά της ελεύθερης επιφάνειας. Ένα μειονέκτημα της παραπάνω μεθόδου αποτελεί η έλλειψη ακρίβειας στον προσδιορισμό του T_g από την τομή των γραμμικών προσαρμογών στην υγρή και υαλώδη κατάσταση.



Εικόνα 2.4 T_g ενός στρώματος PS μετρημένο με την μέθοδο του φθορισμού χρησιμοποιώντας πυρένιο ως φθορίζον μόριο. (a) Θερμοκρασιακή εξάρτηση του φθορισμού του εμπλουτισμένου στρώματος PS με πάχη 545 nm (τετράγωνα) και 17 nm (ρόμβοι). Οι εντάσεις μετατοπίστηκαν κάθετα για λόγους διαύγειας. (b) Μεταβολή του τοπικού T_g για επιφανειακά στρώματα διαφορετικών παχών (φθορίζοντα PS πάνω σε καθαρά PS).

Στην πορεία, οι Torkelson et al [28] διερεύνησαν φιλμς δύο στρωμάτων πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου, όπου η μία στρώση αποτελείται από PS και η δεύτερη από PMMA ή P2VP. Το σύστημα αυτό είναι ενδιαφέρον γιατί προσφέρεται για την μελέτη της επίδρασης στο T_g ενός λεπτού φιλμ τόσο της ελεύθερης επιφάνειας όσο και των αλληλεπιδράσεων με το υπόστρωμα. Το PS ($R_g=18.4$ nm) επελέγη γιατί είναι ένα πολυμερές του οποίου το T_g επηρεάζεται ισχυρά από τις ελεύθερες επιφάνειες και τα PMMA ή P2VP επειδή είναι μη αναμείξιμα με το PS και εμφανίζουν ισχυρές ελκτικές αλληλεπιδράσεις με το υπόστρωμα. Η τεχνική για την μέτρηση του T_g είναι μέσω της χρήσης φθορίζόντων μορίων (fluorescent dyes), τα οποία αφού τοποθετηθούν μέσα σε ένα στρώμα

ενός πολυστρωματικού φιλμ, μπορούν να δώσουν πληροφορία για το T_g του στρώματος συναρτήσει της απόστασης από μια διεπιφάνεια ή επιφάνεια [28]. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της εξάρτησης της έντασης του φάσματος φθορισμού τους από την θερμοκρασία. Στην Εικόνα 2.5 δείχνονται τα υπό μελέτη πολυστρωματικά υμένια μαζί με την μεταβολή του σημείου υάλου, $\Delta T_g = T_g - T_{g,bulk}$, για κάθε περίπτωση.

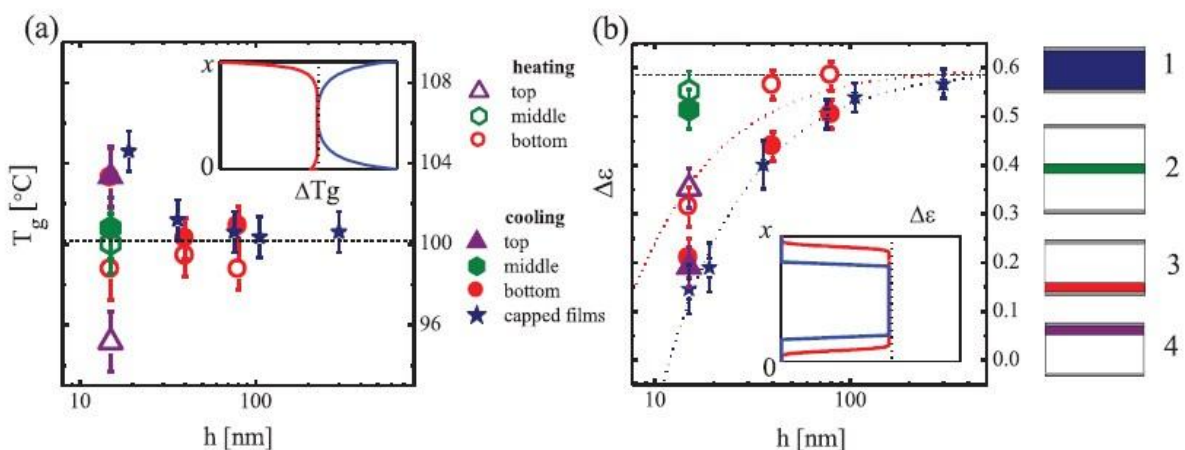


Εικόνα 2.5. Τιμές του $\Delta T_g = T_g - T_{g,bulk}$ για (1) 40 nm πάχος P2VP ακάλυπτο σε υπόστρωμα πυριτίου, (2) καλυμμένο με στρώμα 78 nm PS, (3) καλυμμένο με στρώμα 10 nm PS, (a-c) στρώμα PS πάχους 12 και 14 nm πάνω από φιλμ PS πάχους 12, 46 και 500 nm, (d-f) στρώμα PS πάχους 12 και 14 nm πάνω από φιλμ PMMA πάχους 12, 46 και 500 nm και (g-i) στρώμα PS πάχους 12 και 14 nm πάνω από φιλμ P2VP πάχους 12, 46 και 500 nm [28].

Για την διερεύνηση της επίδρασης της ελεύθερης επιφάνειας στο P2VP, μετρήθηκε το T_g στρωμάτων P2VP πάχους 40 nm σε διαφορετικές γεωμετρίες (Εικόνα 2.5₁₋₃). Βρέθηκε ότι και στις τρεις περιπτώσεις το T_g του P2VP παρέμεινε το ίδιο, το οποίο μεταφράζεται ως κυριαρχία στη δυναμική του P2VP των ισχυρών αλληλεπιδράσεων με το υπόστρωμα. Όσον αφορά στην περίπτωση του PS, έχει δειχθεί [29] ότι υμένια PS με ελεύθερη επιφάνεια εμφανίζουν μεγάλη ελάττωση του T_g . Στην Εικόνα 2.5_{a-c} φαίνεται ότι όταν το δεύτερο στρώμα PS είναι το λιγότερο 46 nm σε πάχος, το ανώτερο στρώμα PS παρουσιάζει μια κοινή τιμή του ΔT_g περίπου ίση με -32 K. Αυτό σημαίνει ότι η δυναμική μένει ανεπηρέαστη από το υπόστρωμα. Όταν όμως το κάτω στρώμα γίνει παρεμφερές σε πάχος με το πάνω, το T_g του πάνω στρώματος αυξάνει με την μείωση του πάχους. Για να μελετηθεί περαιτέρω η επίδραση του T_g του επιφανειακού στρώματος PS από το υποκείμενο υλικό, τοποθετήθηκαν υμένια PS πάνω σε στρώματα PMMA και P2VP διαφορετικών παχών. Συγκρίνοντας τις Εικόνες 2.5_b και 2.5_c με τις 2.5_h και 2.5_i αντίστοιχα, παρατηρείται ότι το T_g του επιφανειακού στρώματος PS επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το υποκείμενο P2VP

στρώμα. Επίσης συγκρίνοντας τις Εικόνες 2.5_{b,e,h} (46 nm PS) συμπεραίνουμε ότι οι μεγάλες μειώσεις του T_g σε σχέση με το αντίστοιχο T_g απουσία περιορισμού μπορούν να απαλειφθούν σχηματίζοντας διστρωματικά φιλμς, με τα υποκείμενα πολυμερή να επιλέγονται προσεκτικά έτσι ώστε να τροποποιούν και να ελέγχουν τις ιδιότητες της ελεύθερης επιφάνειας. Εν κατακλείδι, μπορούμε να πούμε ότι το T_g λεπτών φιλμς PS με ελεύθερη επιφάνεια εξαρτάται τόσο από τον τύπο όσο και από την ποσότητα του υποκείμενου υλικού ή σε τελική ανάλυση, για να κάνουμε και μια σύνδεση με τα αποτελέσματα του κεφαλαίου 5, από την διεπιφανειακή ενέργεια αλληλεπίδρασης.

Αργότερα, οι Rotella et al [29b] χρησιμοποιώντας αυτή τη φορά $\Delta\Phi$ και εφαρμόζοντας την ίδια μέθοδο των πολυστρωματικών φιλμς, ήταν σε θέση να διερευνήσουν την κατανομή του δυναμικού T_g εντός αυτών. Οι μετρήσεις των τοπικών διηλεκτρικών ιδιοτήτων πραγματοποιήθηκαν τοποθετώντας επιλεκτικά, στρώματα PS τα οποία είχαν εμπλουτιστεί με μικρά μόρια υψηλής διπολικής ροπής σε διαφορετικά βάθη εντός φιλμς καθαρού PS διαφορετικών παχών. Επιπρόσθετα, εκτός από την πληροφορία για τη μεταβολή του T_g με το πάχος, η μελέτη του μηχανισμού χαλάρωσης επέτρεψε την χαρτογράφηση της μοριακής κινητικότητας μέσω της μεταβολής της διηλεκτρικής έντασης. Τα αποτελέσματα για τέσσερις διαφορετικές γεωμετρίες παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.6. Παρατηρήθηκε ότι για στρώματα μακριά από διεπιφάνειες δεν υπάρχουν αποκλίσεις από τη συμπεριφορά απουσία περιορισμού. Ωστόσο, τα διεπιφανειακά στρώματα έδειξαν μια ενδιαφέρουσα συμπεριφορά: i) μια μείωση του T_g κατά την θέρμανση και μια ακόλουθη αύξηση του T_g κατά την ψύξη και ii) η διηλεκτρική ένταση ελαττώθηκε κατά την θέρμανση ενώ μειώθηκε περαιτέρω κατά την ψύξη.



Εικόνα 2.6. Τιμές του δυναμικού T_g (a) και της διηλεκτρικής έντασης (b) για διαφορετικά πάχη γεωμετρίες των δειγμάτων. Τα χρώματα των συμβόλων αντιστοιχούν στο χρώμα των διαφορετικών γεωμετριών στα δεξιά. Τα ανοικτά σύμβολα αντιστοιχούν στις τιμές που μετρήθηκαν κατά την

θέρμανση και τα συμπαγή κατά την ψύξη. Στα ένθετα δίνονται τα προφίλ του T_g και του $\Delta\epsilon$ κατά μήκος του πάχους του φιλμ στην θέρμανση (κόκκινη) και την ψύξη (μπλε) [29b].

2.1.1.2 Υμένια χωρίς υπόστρωμα (free standing film)

Τα υμένια χωρίς υπόστρωμα τα οποία έχουν δύο ελεύθερες επιφάνειες και παρουσιάζουν εντονότερες αποκλίσεις της θερμοκρασίας υάλου, φτιάχνονται με τη μέθοδο της επικάλυψης με περιδίνιση σε επίπεδες ασθενώς προσροφητικές επιφάνειες. Οι μεμβράνες με το πολυμερές στην συνέχεια συλλέγονται και στεγνώνουν ή εναλλακτικά οι πολυμερικές στρώσεις επικαλύπτουν επιφάνειες που είναι για παράδειγμα διαλυτές στο νερό. Το κίνητρο για την μελέτη του T_g σε υμένια χωρίς υπόστρωμα ήταν να αποφευχθούν οι επιπλοκές που επιφέρουν οι διαφορετικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυμερών και υποστρωμάτων στην ανάλυση και ερμηνεία των διαφορετικών αποτελεσμάτων. Μολονότι η τρέχουσα βιβλιογραφία στα υμένια χωρίς υπόστρωμα περιορίζεται στην μελέτη PS και PMMA, παρατηρείται μια κοινή τάση στην εξάρτηση από το μοριακό βάρος. Συγκεκριμένα, κάτω από ένα κρίσιμο μοριακό βάρος, M^* (350 Kg/mol για το PS [30] και $159 < M^* < 509$ Kg/mol για το PMMA [31]), το $\Delta T_g(h)$ είναι ανεξάρτητο του M_w και ακολουθεί μια τάση παρόμοια με εκείνης στα υμένια με υπόστρωμα. Η μείωση στο T_g για μεγαλύτερες αλυσίδες υπακούει την γραμμική σχέση:

$$\Delta T_g = \begin{cases} 0 & h > h_0(M_w) \\ \alpha(M_w)(h - h_0) & h < h_0(M_w) \end{cases} \quad (2.4)$$

όπου η έναρξη της ελάττωσης του T_g , h_0 , είναι συνάρτηση του M_w για το PS και ανεξάρτητη του M_w για το PMMA. Η μικρότερη ελάττωση του T_g η οποία παρατηρείται στο PMMA ($\Delta T_g = -20$ K για το PMMA και $\Delta T_g = -60$ K για το PS για 40 nm πάχος), μπορεί να εξηγηθεί με βάση την διαφορά στην ενέργεια συνοχής μεταξύ των δύο υλικών [32]. Οι ισχυρότερες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις του PMMA σε σύγκριση με του PS, δηλώνουν ότι ένα μεγαλύτερο ενεργειακό φράγμα αντιτίθεται στην τοπική τμηματική κίνηση στο PMMA. Για σταθερό πάχος, περιμένουμε επομένως το PMMA να εμφανίζει μικρότερη κινητικότητα κοντά στις ελεύθερες επιφάνειές του και ως εκ τούτου να παρουσιάζει μικρότερη ελάττωση του T_g .

Η δυναμική των υμενίων χωρίς υπόστρωμα μελετήθηκε μέσω ΔΦ από τους Rotella et al [33] οι οποίοι τοποθέτησαν λεπτές μεμβράνες PS σε μεταλλικές δομές οι οποίες είχαν τον ρόλο των ηλεκτροδίων. Εκτός από την έντονη ελάττωση του T_g , παρατηρήθηκε και μια ασύμμετρη διεύρυνση της τμηματικής δυναμικής [34]. Η μεγαλύτερη ανισοτροπία στις μικρότερες θερμοκρασίες, σε συμφωνία με την ύπαρξη ενός επιφανειακού στρώματος με ταχύτερη δυναμική, παρουσίασε μια περίεργη εξάρτηση από το πάχος, εμφανίζοντας ένα μέγιστο σε ένα ενδιάμεσο

πάχος. Τα αποτελέσματα αυτά εξηγήθηκαν θεωρώντας ότι τα λεπτότερα υμένια αποτελούνται κυρίως από διεπιφανειακά στρώματα τα οποία θέτουν ένα φραγμό στους τρόπους ηρέμησης απουσία περιορισμού. Επιπρόσθετα, παρατηρήθηκε μια μείωση της ευθραυστότητας με την ελάττωση του πάχους του φιλμ (στα 40 nm, η ευθραυστότητα πλησιάζει το όριο του μονομερούς) και ερμηνεύτηκε ως ένδειξη για την ελάττωση της συνεργατικότητας στα διεπιφανειακά στρώματα.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η κινητικότητα των στατιστικών τμημάτων εξαιτίας των ελεύθερων επιφανειών είναι αυξημένη [35-38] με αποτέλεσμα το T_g να εμφανίζεται μειωμένο. Η ελάττωση αυτή γίνεται εντονότερη με την ελάττωση του πάχους του φιλμ, ακολουθώντας τη συνάρτηση:

$$T_g(h) = \frac{T_g^{bulk}}{(1 + h_0/h)} \quad (2.5)$$

όπου h_0 είναι μια χαρακτηριστική κλίμακα μήκους.

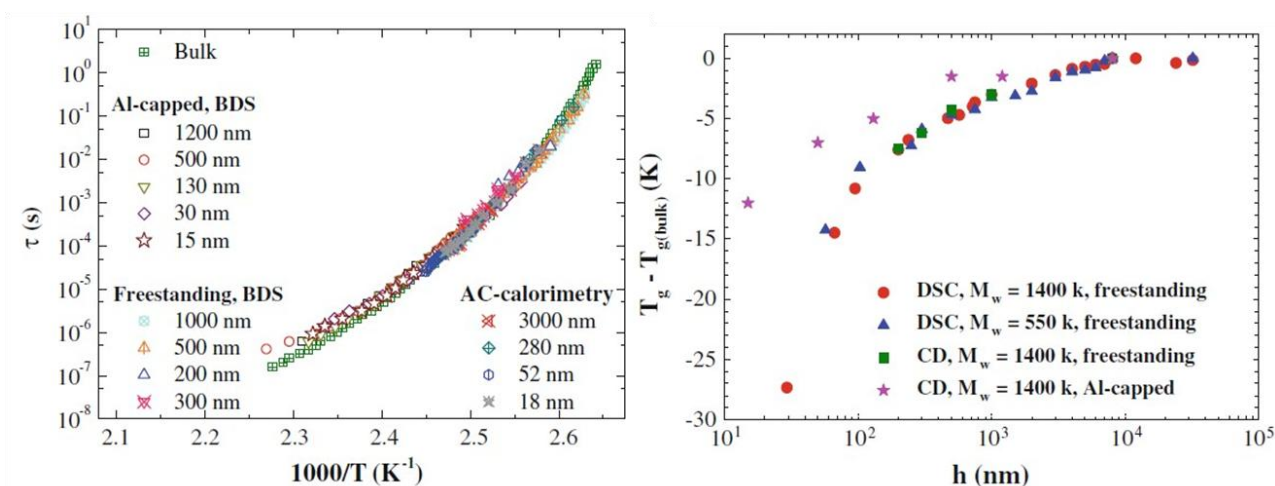
2.1.1.3 Υμένια με κάλυψη (capped films)

Τα υμένια με κάλυψη είναι λεπτές πολυμερικές στρώσεις μεταξύ δύο επίπεδων περιοριστικών μέσων. Τα συστήματα αυτά θεωρούνται πρότυπα για τη μελέτη πραγματικών νανοσύνθετων υλικών (nanocomposites) [39]. Εξαιτίας της ύπαρξης του άνω καλύμματος, η διερεύνηση του T_g μέσω ελλειψομετρίας είναι ένα πολύ δύσκολο εγχείρημα [40, 41]. Εναλλακτικά, το T_g μπορεί να μετρηθεί μέσω της τεχνικής της χωρητικής διαστολομετρίας (capacitive dilatometry), δηλαδή μετρώντας τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής χωρητικότητας των δειγμάτων. Από τη στιγμή που η μετατόπιση του T_g των καλυμμένων υμενίων έχει βρεθεί ότι μπορεί να είναι και αρνητική, συμπεραίνουμε ότι οι εικασίες για μια μονοσήμαντη συσχέτιση μεταξύ της ελάττωσης του T_g και της παρουσίας ελεύθερων επιφανειών δεν έχουν βάση.

Στις εργασίες [26, 42] μελετήθηκε με ΔΦ η δυναμική του α- και β-μηχανισμού λεπτών φιλμς με κάλυψη PMMA και των τριών δυνατών τακτικοτήτων (ατακτικό (a-PMMA), συνδιοτακτικό (s-PMMA) και ισοτακτικό (i-PMMA)). Παρατηρήθηκε ότι η δυναμική του β-μηχανισμού γίνεται σταδιακά γρηγορότερη με την ελάττωση του πάχους του φιλμ ενώ η δυναμική του α-μηχανισμού παραμένει σχεδόν αμετάβλητη πάνω από ένα κρίσιμο πάχος, d_c . Στο d_c , η δυναμική και των δύο μηχανισμών αλλάζει δραστικά και από εκεί και κάτω γίνονται πιο γρήγοροι όσο μειώνεται το πάχος. Αυτό υποδεικνύει ότι υπάρχει μια ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των δύο διεργασιών παρόλο που αντιστοιχούν σε διαφορετικές συχνότητες και θερμοκρασίες. Επιπλέον, η κατανομή των χρόνων ηρέμησης του α-μηχανισμού διεύρυνεται αρκετά με τη μείωση του πάχους. Εν συνεχεία,

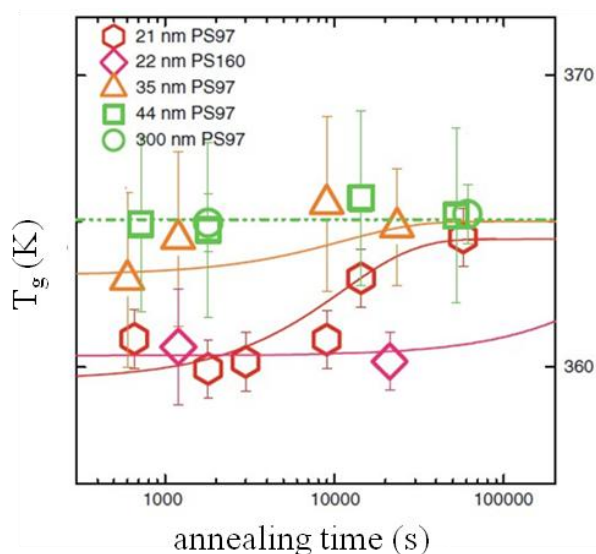
βρέθηκε ότι για μεγάλα πάχη ο α-μηχανισμός διαφοροποιείται ανάλογα με την τακτικότητα του πολυμερούς, με την διαφοροποίηση αυτή να εξαφανίζεται από τα 10 nm περίπου και κάτω, ενώ ο β-μηχανισμός δεν βρέθηκε να εξαρτάται από την εκάστοτε τακτικότητα. Αντίθετα, στην μελέτη [43] δεν αναφέρθηκε καμία μετατόπιση των χρόνων ηρέμησης του α-μηχανισμού για πάχη έως 6.6 nm. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στην διαφορετική επεξεργασία του φιλμ, αφού πριν τις διηλεκτρικές μετρήσεις το δείγμα υπέστη ανόπτηση σε υψηλή θερμοκρασία για αρκετές ώρες.

Τελειώνοντας τη συζήτηση των ιδιοτήτων των λεπτών υμενίων, αξίζει να αναφερθούμε σε ένα καίριο ερώτημα το οποίο αφορά στο αν η τμηματική δυναμική (δυναμικό T_g) και το θερμικό T_g είναι ισοδύναμα υπό περιορισμό. Το πρώτο, μετριέται μέσω AC θερμιδομετρίας και $\Delta\Phi$ ενώ το δεύτερο μέσω των τεχνικών της $\Delta\Theta\Sigma$ και της χωρητικής διαστολομετρίας. Χρησιμοποιώντας $\Delta\Phi$ και $\Delta\Theta\Sigma$ σε δείγματα με το ίδιο πρωτόκολλο προετοιμασίας και κάνοντας τις μετρήσεις κάτω από τις ίδιες συνθήκες, βρέθηκε ότι σε υμένια PS με και χωρίς υπόστρωμα [44-46] ενώ η τμηματική δυναμική είναι ανεξάρτητη του πάχους του φιλμ, το θερμικό T_g ελαττώνεται για πάχη από μερικά μm έως 15 nm. Τα αποτελέσματα αυτά αποτελούν μια ένδειξη για το γεγονός ότι η τμηματική κινητικότητα και το T_g επηρεάζονται διαφορετικά από τους γεωμετρικούς παράγοντες του περιορισμού και οδηγούν στο συμπέρασμα της κατάρρευσης της σχέσης Frenkel-Kobeko-Reiner (που συνδέει τον χρόνο ηρέμησης στο T_g με τον ρυθμό ψύξης) στην νανοκλίμακα. Στην Εικόνα 2.7 δείχνεται το παραπάνω φαινόμενο της αποσύζευξης, ότι δηλαδή είναι δυνατόν ένα σύστημα υπό περιορισμό να παρουσιάζει δυναμική ίδια με την αντίστοιχη απουσία περιορισμού και παράλληλα το T_g να μειώνεται. Τα παραπάνω ευρήματα μπορούν να εξηγηθούν ταυτόχρονα μέσω του μοντέλου της διάχυσης οπών (free volume hole diffusion) των Boucher et al [47, 48, 49]. Να επισημάνουμε ότι στα πλαίσια του του 2-D περιορισμού με τον οποίο θα ασχοληθούμε στην παρούσα διατριβή, δεν παρατηρήθηκε το συγκεκριμένο φαινόμενο.



Εικόνα 2.7. (αριστερά) Εξάρτηση της τμηματικής δυναμικής, τ , από την θερμοκρασία για PS φιλμς σε διαφορετικές συνθήκες περιορισμού μετρημένη μέσω AC θερμιδομετρίας, (δεξιά) Εξάρτηση του θερμικού T_g (μετρημένο μέσω $\Delta\Theta\Sigma$ και χωρητικής διαστολομετρίας) από το πάχος των φιλμς για τα ίδια συστήματα του αριστερού διαγράμματος [44].

Όσον αφορά στα υμένια PS με υπόστρωμα ή με κάλυμμα, πολύ πρόσφατα διερευνήθηκε η επίδραση της ανόπτησης σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες του T_g του πολυμερούς απουσία περιορισμού. Το αποτέλεσμα ήταν η ελάττωση των φαινομένων περιορισμού στο T_g [50-54] που υποδηλώνει ότι το πολυμερές μετά την δημιουργία του υμενίου βρισκόταν σε μια μετασταθή κατάσταση και με την συνδρομή της ανόπτησης επανήλθε σε κατάσταση ισορροπίας. Παράλληλα η εξάρτηση από το τον χρόνο ανόπτησης αυτής της μείωσης βρέθηκε ότι είναι συνάρτηση του μοριακού βάρους του πολυμερούς (Εικόνα 2.8).



Εικόνα 2.8. T_g συνάρτησι του χρόνου ανόπτησης στους 453 K για φιλμς PS με κάλυμμα Al για δύο διαφορετικά μοριακά βάρη [51].

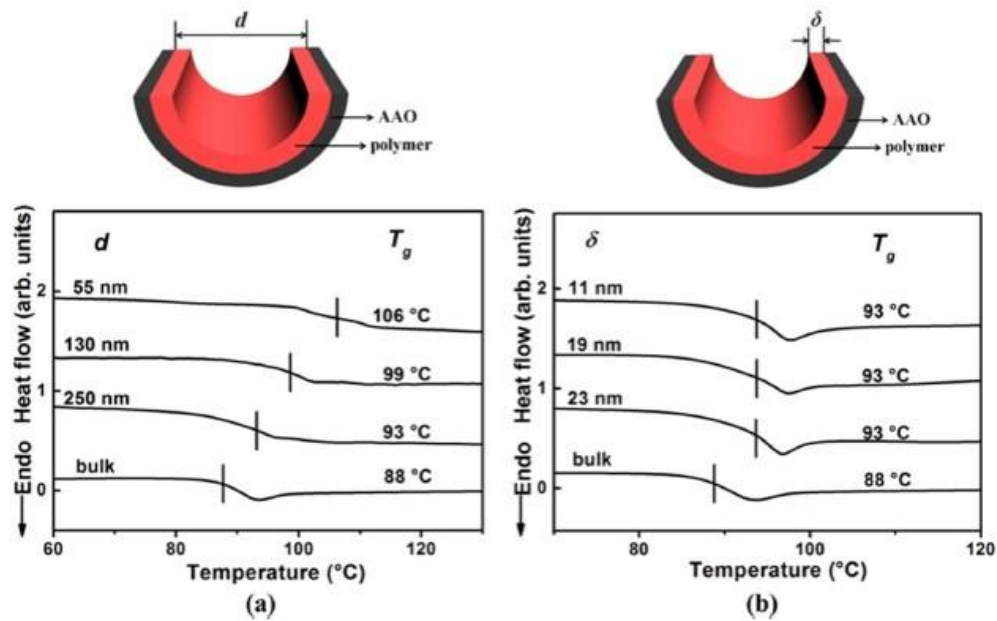
Ειδικότερα, για υμένια με μοριακό βάρος μεγαλύτερο από 160 Kg mol^{-1} δεν παρατηρήθηκε καμία μετατόπιση στο T_g για χρόνους ανόπτησης της τάξης των 10^5 s . Αντιστρόφως, σε παρεμφερείς χρόνους ανόπτησης, φιλμς με πολύ μικρότερα μοριακά βάρη μπορούν να επανακτήσουν την τιμή του T_g απουσία περιορισμού. Αυτό υποδεικνύει ότι η κινητική της προσρόφησης στο υπόστρωμα συνδέεται με κάποιον τρόπο με την δυναμική της αλυσίδας. Περαιτέρω διερεύνηση της επίδρασης της ανόπτησης σε υψηλές θερμοκρασίες στην μεταβολή του T_g , αποκάλυψε ότι η κρίσιμη παράμετρος που καθορίζει το μέγεθος του ΔT_g δεν είναι τόσο το πάχος του στρώματος προσρόφησης (adsorbed layer) αλλά το ποσοστό της ελεύθερης διεπιφάνειας [50].

2.1.2 2-D περιορισμός

Μεγαλύτερες τιμές του λόγου όγκος/επιφάνεια επιτυγχάνονται μέσω του 2-D περιορισμού, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση γεωμετριών με πόρους κυλινδρικής συμμετρίας. Η προετοιμασία αυτών των τύπων δειγμάτων απαιτεί πολύ μεγαλύτερη πειραματική προσπάθεια καθώς η ανύψωση της στάθμης του πολυμερούς εντός των νανοπόρων (κεφάλαιο 3) οδηγείται από τριχοειδείς δυνάμεις (κεφάλαιο 1). Τα περιοριστικά μέσα δημιουργούνται με διάφορους τρόπους, όπως για παράδειγμα μέσω ανοδίσωσης οξειδίου του αλουμινίου (AAO) που οδηγεί σε εξαγωνικά κανάλια, ή σε τυχαίους υαλώδεις πόρους (CPG) φτιαγμένους από βοροπιριτικό ύαλο. Από την στιγμή επίσης που η διάμετρος των πόρων μεταβάλλεται από αρκετά εκατοντάδες nm ως 2 nm, τα νανοπορώδη υλικά προσφέρονται για την μελέτη των δυναμικών ιδιοτήτων πολυμερών κάτω από διαφορετικούς βαθμούς περιορισμού. Ως τέτοια, έχουν χρησιμοποιηθεί για την διερεύνηση της επίδρασης του 2-D περιορισμού στις θερμικές, δυναμικές και δομικές ιδιότητες τόσο άμορφων [55, 56-67] όσο και ημικρυσταλλικών πολυμερών [68-76].

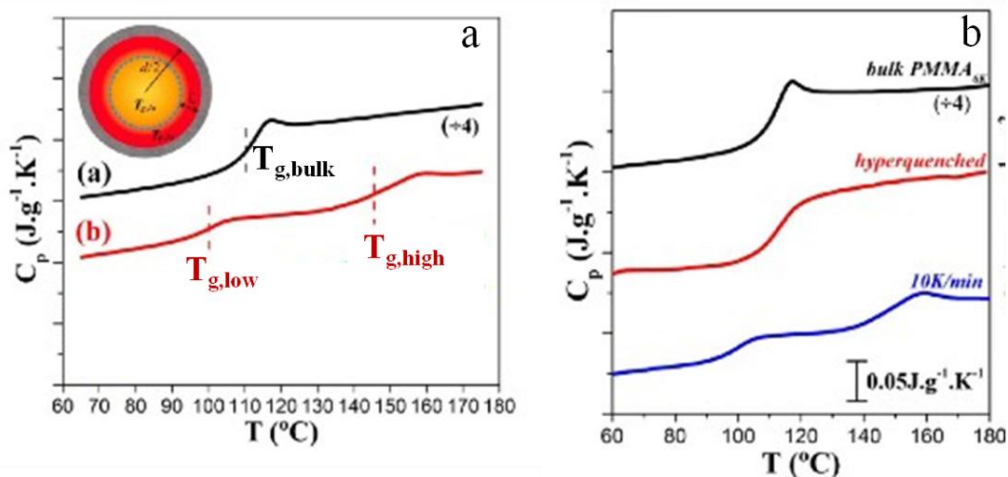
Οι Leger et al [77] ανέφεραν ότι μια μεγάλη ποικιλία πολυμερικών δομών μπορεί να κατασκευαστεί μέσω της τριχοειδούς ροής ενός πολυμερικού τήγματος ή ενός πολυμερικού διαλύματος εντός του AAO πόρου. Όταν το AAO δισκίο ερχόταν σε επαφή με το πολυμερές, σε πρώτο στάδιο η τριχοειδής ροή δημιουργούσε ανοικτούς νανοσωλήνες, ο σχηματισμός των οποίων ευνοήθηκε για μικρά μοριακά βάρη ενώ σε αντίθεση, για μεγάλα μοριακά βάρη, παρατηρήθηκαν ως επί το πλείστον "γεμάτες" νανοράβδοι. Ωστόσο, σε αντίστοιχες μελέτες 2-D περιορισμού ημικρυσταλλικών πολυμερών (iPP, PBLG, PEO, PCL [68, 69, 71]) στο εργαστήριό μας δεν παρατηρήθηκε (μέσω ΗΜΣ) άλλος σχηματισμός πέραν αυτού της νανοράβδου.

Αρκετές μελέτες έχουν χρησιμοποιήσει την τεχνική της ΔΘΣ για να διερευνήσουν την συμπεριφορά του T_g υπό περιορισμό [60, 66, 67, 78, 79]. Οι Chen et al [80] ανέφεραν ότι το T_g νανοσωλήνων PS σχηματισμένων εντός AAO πόρων είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο T_g απουσία περιορισμού, με τον βαθμό της αύξησης να εξαρτάται πρωτίστως από την διάμετρο του πόρου και πολύ λιγότερο από το πάχος του σωλήνα (Εικόνα 2.9).



Εικόνα 2.9. Θερμογράφημα ΔΘΣ το οποίο δείχνει τον τρόπο με τον οποίο το T_g νανοσωλήνων PS με $M_w=6$ Kg/mol εξαρτάται από (αριστερά) την διάμετρο του πόρου και (δεξιά) το πάχος του σωλήνα [80].

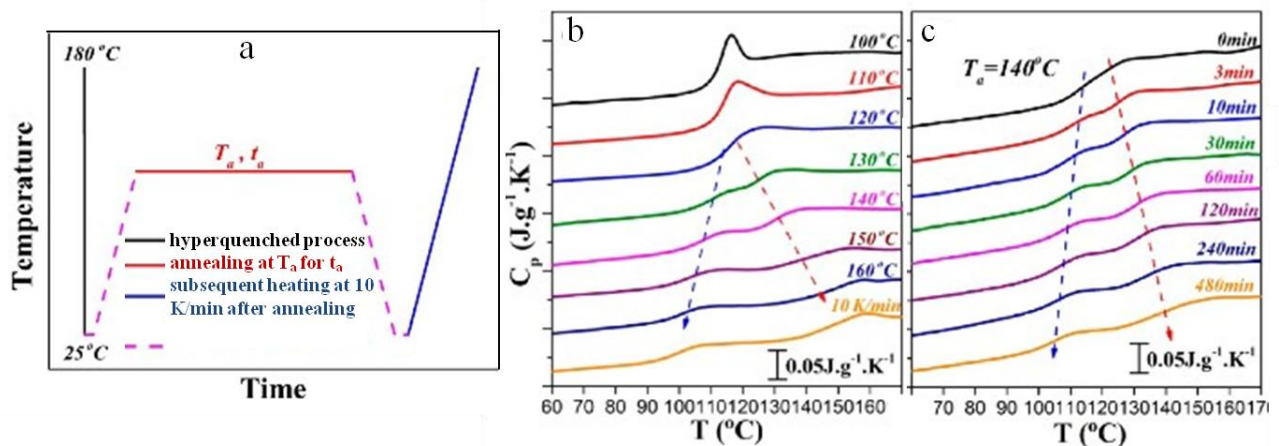
Σε μια πρόσφατη μελέτη [60, 81], παρατηρήθηκαν δύο T_g για πρώτη φορά (όπως θα δούμε στο κεφάλαιο 5 θα αντικρούσουμε τα συγκεκριμένα ευρήματα) σε νανοράβδους PMMA εντός AAO πόρων με διάμετρο 80 nm (Εικόνα 2.10a). Χρησιμοποιώντας ένα μοντέλο δύο στρώσεων, οι συγγραφείς υποστήριξαν ότι οι πλησιέστερες πολυμερικές αλυσίδες στα τοιχώματα θα έχουν μεγαλύτερο T_g από την περίπτωση απουσίας περιορισμού, εξαιτίας της αυξημένης ανάγκης για συνεργατικότητα που απορρέει από τις ελκτικές αλληλεπιδράσεις των πολυμερικών τμημάτων με το τοίχωμα. Αντιθέτως, οι αλυσίδες πλησίον του πυρήνα του πόρου παρουσιάζουν μικρότερο T_g σε σχέση με το PMMA απουσία περιορισμού εξαιτίας της μεγαλύτερης ευκινησίας τους.



Εικόνα 2.10. (a) Θερμογράφημα ΔΘΣ του PMMA απουσία περιορισμού (μαύρη γραμμή) και του PMMA εντός ΑΑΟ πόρων 80 nm (κόκκινη γραμμή). Διακρίνονται τα δύο T_g υπό περιορισμό ($T_{g,low}$ και $T_{g,high}$). (b) Θερμογράφημα ΔΘΣ του PMMA απουσία περιορισμού (μαύρη γραμμή), PMMA με υπέρψυξη εντός ΑΑΟ πόρων 80 nm (κόκκινη γραμμή) και απλό PMMA υπό περιορισμό στα 80 nm [60].

Ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι το φαινόμενο αυτό του διπλού T_g φαίνεται να είναι εξαρτώμενο από τον ρυθμό ψύξης (Εικόνα 2.10b). Ειδικότερα, για μεγάλους ρυθμούς ψύξης, ανιχνεύτηκε μόνο ένα T_g παρόμοιο με εκείνο απουσία περιορισμού. Ωστόσο, μια αργή ψύξη επέφερε δύο T_g . Προτάθηκε ότι αυτό οφείλεται στο γεγονός πως το σύστημα είναι εκτός ισορροπίας όταν ψύχεται γρήγορα ενώ ο αργός ρυθμός ψύξης είναι αναγκαίος για να προλάβει να σχηματιστεί το στρώμα προσρόφησης στο τοίχωμα [82].

Επίσης, με βάση το θερμικό πρωτόκολλο που φαίνεται στην Εικόνα 2.11a, διερευνήθηκε ο τρόπος εξέλιξης του T_g του υπερψηγμένου PMMA εντός των ΑΑΟ πόρων με διάμετρο 80 nm συναρτήσει της θερμοκρασίας ανόπτησης, T_a , όσο και του χρόνου ανόπτησης, t_a . Στην πρώτη περίπτωση (Εικόνα 2.11b), το υπερψηγμένο PMMA υφίσταται ανόπτηση σε διαφορετικές θερμοκρασίες για 60 λεπτά και παρατηρήθηκε ότι για $T_a > T_{g,bulk}$, έκαναν την εμφάνισή τους δύο θερμοκρασίες υάλου ενώ όσο μεγαλύτερο ήταν το T_a , τόσο μεγάλωνε και η διαφορά των δύο T_g . Στην δεύτερη περίπτωση (Εικόνα 2.11c), το υπερψυγμένο PMMA υφίσταται ανόπτηση σε θερμοκρασία 140 °C (πάνω από το $T_{g,bulk}$) για διαφορετικούς χρόνους και παρατηρήθηκε ότι όσο αυξανόταν ο t_a , τόσο αυξανόταν η διαφορά μεταξύ των δύο T_g .



Εικόνα 2.11. (a) Σχηματικό του θερμικού πρωτοκόλλου που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της εξέλιξης του T_g , (b) Θερμογράφημα ΔΘΣ του υπερψυγμένου PMMA εντός πόρων με διάμετρο 80 nm σε διαφορετικές T_a για 60 λεπτά και (c) Θερμογράφημα ΔΘΣ του υπερψηγμένου PMMA εντός πόρων διαμέτρου 80 nm στους 140 °C για διαφορετικά t_a [60].

Το αποτέλεσμα που επιφέρει η αλληλεπίδραση μονομερούς/τοιχώματος στη μετάβαση υάλου ενός πολυμερούς υπό διδιάστατο περιορισμό διερευνήθηκε επίσης στην περίπτωση του PC εντός ΑΑΟ πόρων [79]. Η επιφάνεια των πόρων τροποποιήθηκε χημικά με υδρόφοβο φθοροσιλάνιο ώστε να δημιουργηθούν μη ευνοϊκές αλληλεπιδράσεις με τα πολυμερικά τμήματα. Η παρουσία "απωστικής" διεπιφάνειας είχε ως αποτέλεσμα την ελάττωση του T_g σε σχέση με εκείνο απουσία περιορισμού.

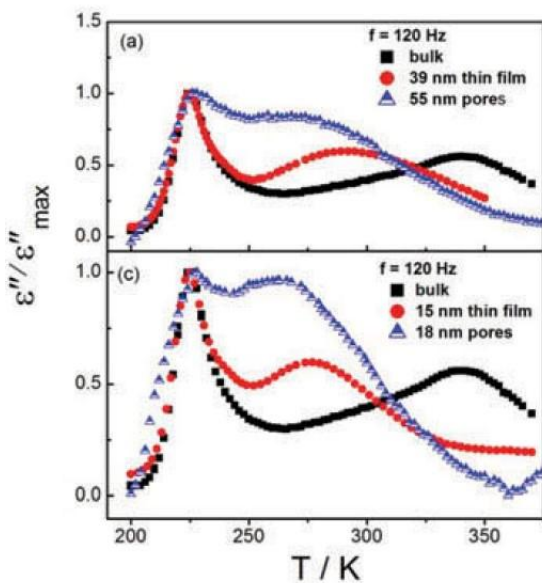
Επίσης, για πρώτη φορά μελετήθηκε η δυναμική του P2VP σε ΑΑΟ πόρους 200 nm, 40 nm και 18 nm [83] κατά την διάρκεια της τριχοειδούς ροής. Βρέθηκε ότι δεν υπάρχει καμία μεταβολή στους τμηματικούς χρόνους ηρέμησης και επομένως καμία μεταβολή του T_g , κάτι που σημαίνει αφετέρου ότι οποιοσδήποτε αλλαγές στη δυναμική λαμβάνουν χώρα σε κλίμακες πολύ μικρότερες από τα 18 nm και αφενός ότι πιθανές αλλαγές στις διαμορφώσεις των αλυσίδων εξαιτίας των τριχοειδικών δυνάμεων δεν μεταβάλλουν τη δυναμική του πολυμερούς σε κλίμακες γεωμετρικού περιορισμού συγκρίσιμες σε μέγεθος με αυτό των αλυσίδων.

Αντιθέτως, οι Blaszyk-Lezak et al [84] ανέφεραν μια μη ομοιόμορφη εξάρτηση της τμηματικής δυναμικής από το βαθμό περιορισμού του PMMA σε ΑΑΟ νανοπόρους. Βρήκαν ότι για μεγαλύτερους πόρους, τα διεπιφανειακά φαινόμενα επηρεάζουν την τμηματική δυναμική ενώ τα φαινόμενα πεπερασμένου μεγέθους ισχυροποιούνται στους μικρότερους πόρους. Ειδικότερα, ενώ για τους πόρους με διάμετρο 65 nm και 35 nm η τμηματική δυναμική του PMMA φάνηκε να είναι πιο αργή σε σχέση με την αντίστοιχη απουσία περιορισμού, στους πόρους με διάμετρο 25 nm παρατηρήθηκε ότι οι χρόνοι ηρέμησης έγιναν πιο γρήγοροι. Πρότειναν ότι το φαινόμενο αυτό είναι το αποτέλεσμα δύο ανταγωνιστικών παραγόντων. Για πόρους με μέγεθος μεγαλύτερο του R_g , οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μονομερών του PMMA και των τοιχωμάτων επιβραδύνουν την δυναμική του πολυμερούς ενώ στους μικρότερους πόρους, η δυναμική επιταχύνεται εξαιτίας εντροπικών λόγων.

Όσον αφορά στην περίπτωση πολυμερών τύπου-A σε 2-D περιορισμό, λίγο μετά την εργασία των Alexandris et al [59] σε PI χωρίς εμπλοκές εντός ΑΑΟ νανοπόρων, μελετήθηκε και το PI με εμπλοκές στην ίδια γεωμετρία [85] ενώ σε CPG γεωμετρίες είχαν μελετηθεί προγενέστερα τα PPG και PI με και χωρίς εμπλοκές [86-88]. Όσον αφορά τον περιορισμό του PI με εμπλοκές στην ΑΑΟ γεωμετρία, παρατηρήθηκε ότι i) το T_g του δεν μεταβάλλεται σε σχέση με εκείνο απουσία περιορισμού, ii) ο τρόπος χαλάρωσης ολόκληρης της αλυσίδας (Normal Mode) γίνεται γρηγορότερος σε σχέση με τον αντίστοιχο απουσία περιορισμού, το οποίο αποδόθηκε στην ακινητοποίηση ορισμένων τμημάτων της αλυσίδας έτσι ώστε μόνο τα άκρα από τις ουρές (ευκίνητα) να είναι διηλεκτρικά ενεργά, και iii) η διηλεκτρική ένταση, $\Delta\epsilon_{NM}$, του NM υπό

περιορισμό ελαττώθηκε, ένδειξη του ότι οι διαμορφώσεις των αλυσίδων έχουν αλλάξει ($\Delta\epsilon_{NM} \sim \langle r^2 \rangle$).

Στην Εικόνα 2.12 γίνεται μια σύγκριση των αποτελεσμάτων της $\Delta\Phi$ του PI σε ΑΑΟ πόρους με τα αντίστοιχα σε λεπτά υμένια (παράγραφος 2.1.1.1). Οι ομοιότητες/διαφορές που παρατηρούνται ανάμεσα στις δύο περιπτώσεις είναι: i) οι τμηματικοί χρόνοι ηρέμησης παραμένουν αμετάβλητοι όταν συγκρίνονται τα 1-D και 2-D συστήματα με τα δεδομένα απουσία περιορισμού, ii) ο τμηματικός μηχανισμός διευρύνεται στους ΑΑΟ πόρους, ένα φαινόμενο που δεν υπάρχει στον 1-D περιορισμό (καθώς ο λόγος όγκος/εμβαδόν είναι πολύ μεγαλύτερος εδώ και ως εκ τούτου υπάρχει αύξηση στα τμήματα ανά όγκο που αλληλεπιδρούν με την στερεή επιφάνεια) και iii) η κίνηση της αλυσίδας γίνεται γρηγορότερη με την ελάττωση της διαμέτρου των πόρων ή του πάχους του υμενίου, κάτι που δεν συμφωνεί με τα δικά μας αποτελέσματα [59].



Εικόνα 2.12. Σύγκριση των διηλεκτρικών απωλειών του PI 52 K κανονικοποιημένων ως προς την κορυφή της τμηματικής διεργασίας (στα 120 Hz), μετρημένων σε ΑΑΟ πόρους 55 nm και 18 nm και λεπτά φιλμς 39 nm και 15 nm [85].

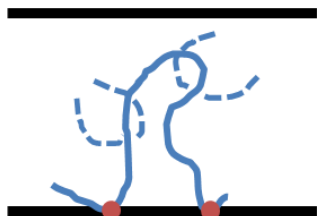
Στην περίπτωση του PI εντός CPG [86], χρησιμοποιήθηκαν πολυμερή με διαστάσεις από μικρότερες έως πολύ μεγαλύτερες σε σχέση με την ακτίνα του πόρου. Βρέθηκε ότι αμφότεροι οι μηχανισμοί διευρύνθηκαν σε μεγάλο βαθμό ενώ ειδικότερα ο NM για μεγάλα μοριακά βάρη ($M > M_e$) έγινε πιο γρήγορος εξαιτίας των μικρότερων τμημάτων των αλυσίδων (άκρων) που κινούνται ανεπηρέαστα από την παρουσία των τοιχωμάτων. Επίσης, η τροποποίηση με πυρίτιο των πόρων επέφερε σημαντικές αλλαγές τόσο στο πλάτος (έντονη διεύρυνση των δύο μηχανισμών) όσο και στη δυναμική (οι χρόνοι ηρέμησης του NM μετατοπίστηκαν σε μικρότερες συχνότητες εξαιτίας της λιγότερο κολλητικής επιφάνειας). Τέλος, η περίπτωση του PPG εντός της ανωτέρω γεωμετρίας παρουσιάζει κάποιες ιδιομορφίες, όπως για παράδειγμα η απουσία μονότονης μεταβολής του T_g με την ελάττωση της διαμέτρου του πόρου. Ειδικότερα, για τους μεγαλύτερους πόρους (>3 nm) το T_g παρατηρείται να μειώνεται ενώ για τους μικρούς πόρους (<3 nm) το T_g αυξάνεται με την ελάττωση

του μεγέθους του πόρου. Επιπρόσθετα, η δυναμική της αλυσίδας παρουσιάζει μια δραματική επιβράδυνση με την ελάττωση του μεγέθους του πόρου εξαιτίας ισχυρών φαινομένων προσκόλλησης ενώ στην περίπτωση όπου οι πόροι τροποποιούνται με πυρίτιο η προαναφερθείσα επιβράδυνση εξαφανίζεται σε μεγάλο βαθμό.

2.2 T_g και ο ρόλος των διεπιφανειών

Η επίδραση των διεπιφανειών σε ένα πολυμερές συνίσταται στη μεταβολή της μοριακής χαλάρωσης του, επηρεάζοντας κατ' επέκταση και την συμπεριφορά του πολυμερούς καθώς προσεγγίζει τη μετάβαση υάλου. Θα παρουσιάσουμε μια ανασκόπηση του ρόλου των διεπιφανειών καταγράφοντας τις γενικές τάσεις που αποκαλύφθηκαν με την βοήθεια πειραμάτων και προσομοιώσεων [89, 90]:

i) Οι διεπιφάνειες έχουν την μεγαλύτερη επίδραση στα στατιστικά τμήματα τα οποία βρίσκονται σε άμεση επαφή με αυτές. Ωστόσο, η επιρροή της διεπιφάνειας διαδίδεται με συνεχή τρόπο στο εσωτερικό του υμενίου (Εικόνα 2.13). Η κλίμακα μήκους αυτής της επιρροής τείνει να αυξάνει όσο η θερμοκρασία του δείγματος μειώνεται.

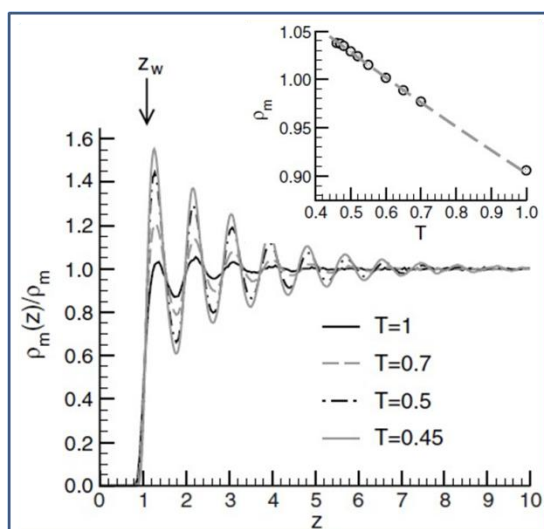


Εικόνα 2.13. Τρόπος με τον οποίο η επιρροή της επιφάνειας μεταφέρεται στο υπόλοιπο υμένιο στην περίπτωση αλυσίδας μεγάλου μοριακού βάρους η οποία εξαιτίας της προσρόφησης στο τοίχωμα σχηματίζει βρόχο επί του οποίου δημιουργούνται εμπλοκές με γειτονικές αλυσίδες (πολυμερική συνεκτικότητα).

ii) Οι διεπιφάνειες μπορούν να επηρεάσουν τα στατιστικά τμήματα άμεσα, μέσω ελκτικών ή απωστικών αλληλεπιδράσεων.

iii) Οι διεπιφάνειες μπορούν επίσης να επηρεάσουν τα στατιστικά τμήματα εξ' αποστάσεως, επιδρώντας στο πακετάρισμα και την οργάνωσή τους.

iv) Σαν αποτέλεσμα, τα προφίλ της δυναμικής και της πυκνότητας των μονομερών συναρτήσει του πάχους του υμενίου είναι αρκετά ετερογενή (Εικόνα 2.14). Ωστόσο, ένα σημαντικό αποτέλεσμα των προσομοιώσεων είναι ότι το προφίλ της πυκνότητας των στατιστικών τμημάτων δεν καθορίζει άμεσα την τοπική συμπεριφορά ηρέμησης των μονομερών. Άλλες παράμετροι, όπως η ακαμψία της αλυσίδας, η τοπική δομή και ο ελεύθερος όγκος θα πρέπει επίσης να ληφθούν υπόψιν.



Εικόνα 2.14. Θερμοκρασιακή εξάρτηση του προφίλ της πυκνότητας στατιστικών τμημάτων, $\rho_m(h)$, για $h=20$ ($\approx 14 R_g$), όπου z είναι η απόσταση του στατιστικού τμήματος από το τοίχωμα (z_w είναι η θέση του τοιχώματος για $T=0.45$). Το προφίλ της πυκνότητας είναι κανονικοποιημένο με την πυκνότητα απουσία περιορισμού, $\rho_m(T)$, η T -εξάρτηση της οποίας δείχνεται στο ένθετο.

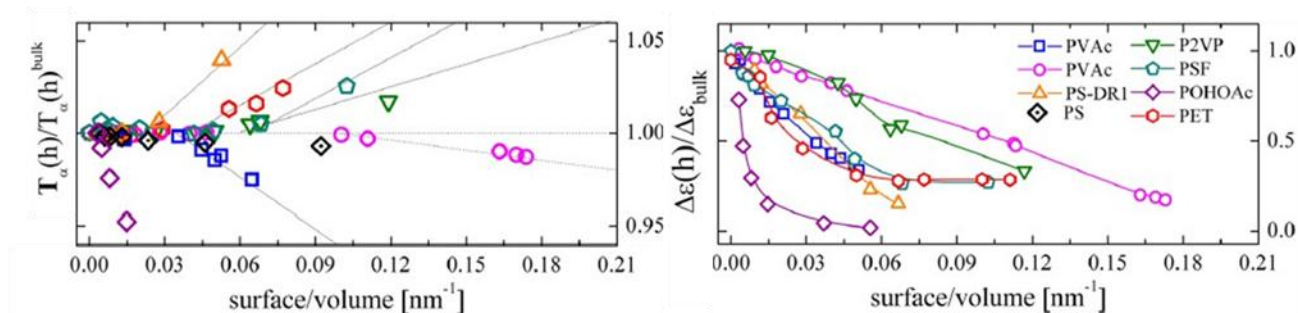
ν) Η μορφολογία της διεπιφάνειας-το γεγονός δηλαδή αν είναι λεία, τραχεία, κρυσταλλική ή άμορφη-όπως επίσης και η ισχύς της αλληλεπίδρασης μεταξύ πολυμερούς και διεπιφάνειας, έχει ουσιαστικό αντίκτυπο στον τρόπο με τον οποίο η διεπιφάνεια μεταβάλλει τη δυναμική των στατιστικών τμημάτων στο υμένιο.

Στην συνέχεια θα συζητήσουμε πιο λεπτομερώς τον τρόπο με τον οποίο οι διαφορετικοί τύποι διεπιφανειών επηρεάζουν τα πολυμερή κοντά στην μετάβαση υάλου τους

2.2.1 Στερεές διεπιφάνειες και διεπιφανειακή τραχύτητα

Οι Scheidler et al [91, 92] προσομοίωσαν τη δυναμική ενός υγρού Lennard-Jones υπό περιορισμό σε κουτί με σκληρά τοιχώματα (hard walls). Τα αποτελέσματα έδειξαν μεταβολές στον ρυθμό ηρέμησης των μορίων πλησίον των σκληρών διεπιφανειών συναρτήσει της τραχύτητας των τοιχωμάτων. Μικρότεροι χρόνοι ηρέμησης, τ , παρατηρούνται κοντά σε επίπεδα τοιχώματα ενώ το τ αυξάνει αυξανόμενης της τραχύτητας της επιφάνειας. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρθηκαν από τους Baschnagel και Binder [93] για την διαταραχή των διαμορφώσεων των πολυμερικών αλυσίδων σε επαφή με σκληρά τοιχώματα.

Ο πειραματικός έλεγχος των κριτηρίων που βασίζονται στην τραχύτητα είναι περιορισμένος λόγω της ισχυρής συσχέτισης μεταξύ της τραχύτητας και της διεπιφανειακής ενέργειας. Η τελευταία ποσότητα εξαρτάται από τον αριθμό των επαφών ανά μονάδα επιφάνειας και επομένως συνδέεται με την ενεργή επιφάνεια επαφής μεταξύ πολυμερούς και υποστρώματος, η οποία επηρεάζεται από την τραχύτητα και την φράκταλ τάξη της. Επιπλέον, οι τάσεις στην Εικόνα 2.15 (που αναφέρονται σε υμένα καλυμμένα με Al), διαψεύδουν την καθολικότητα των κριτηρίων τραχύτητας: το T_g διαφορετικών πολυμερών αυξάνει ή μειώνεται για σχεδόν σταθερή τραχύτητα της διεπιφάνειας πολυμερούς/υποστρώματος.



Εικόνα 2.15. Κανονικοποιημένη μεταβολή του T_g στην αναγραφόμενη συχνότητα (πάνω) και της διηλεκτρικής έντασης στην αναγραφόμενη θερμοκρασία (κάτω) συναρτήσει του λόγου επιφάνεια/όγκο [94] (ή του αντιστρόφου πάχους) για τα PVAc (τετράγωνα) ((100 Hz), $\Delta\epsilon$ (333 K)); PVAc (κύκλοι) ((38 Hz), $\Delta\epsilon$ (322 K)); PSDR1 (1.6 mHz, $\Delta\epsilon$ (421 K)); P2VP (1.6 mHz, $\Delta\epsilon$ (403 K)); PSF (1.6 mHz, $\Delta\epsilon$ (485 K)); POHOAc (1.6 mHz (0.3 Hz), $\Delta\epsilon$ (500 K)); PET (1.6 mHz, $\Delta\epsilon$ (363 K)).

2.2.2 Λείες απωστικές επιφάνειες

Τα λεία απωστικά τοιχώματα αποτελούν διεπιφάνειες οι οποίες δεν έχουν καμία μοριακή δομή και με τις οποίες τα στατιστικά τμήματα του πολυμερούς έχουν μόνο μικρού εύρους απωστικές αλληλεπιδράσεις. Ένα λείο τοίχωμα τείνει να ευνοεί την μοριακή τάξη στην κατεύθυνση κάθετα στην επιφάνεια [90]. Δίπλα στο τοίχωμα, αναπτύσσεται ένα στρώμα μονομερών των οποίων ο αποκλειόμενος όγκος δημιουργεί μια ζώνη ακριβώς δίπλα στο στρώμα αυτό, η οποία στερείται μονομερών. Υπάρχουν ατέλειες όμως που έχουν σαν αποτέλεσμα το επόμενο στρώμα μονομερών να είναι λιγότερο ομοιόμορφο και ούτω καθεξής, έως ότου η τοπική δομή των μονομερών γίνει ισοδύναμη με εκείνη απουσία περιορισμού μακριά από την διεπιφάνεια.

Τα πολυμερικά υμένια που είναι καλυμμένα με δύο λεία απωστικά τοιχώματα [89, 90] παρουσιάζουν δυναμική η οποία αποκλίνει σημαντικά από την αντίστοιχη απουσία περιορισμού. Η ανάλυση των αποτελεσμάτων από προσομοιώσεις δείχνουν ότι οι δύο απωστικές διεπιφάνειες προκαλούν αύξηση της κινητικότητας των μονομερών όσο πλησιάζουν προς αυτές, με αποτέλεσμα να ελαττώνεται το T_g του υμενίου.

2.2.3 Κρυσταλλικές και άμορφες διεπιφάνειες

Τα τοιχώματα με μοριακή δομή τείνουν να ευνοούν την συγκέντρωση των στατιστικών τμημάτων ακόμα και στις περιπτώσεις που η αλληλεπίδραση στατιστικού τμήματος/τοιχώματος είναι ασθενής [89, 90, 95-98]. Για παράδειγμα, ένα κρυσταλλικό τοίχωμα ευνοεί την τοπική διευθέτηση των στατιστικών τμημάτων με τέτοιο τρόπο ώστε να αποκτήσουν συμβατή συμμετρία με εκείνη του

κρυστάλλου. Επιπλέον, τα συμμετέχοντα στατιστικά τμήματα έχουν κινητικότητα μικρότερη από την αντίστοιχη απουσία περιορισμού. Εξαιτίας του ισχυρού φαινομένου προσανατολισμού (local ordering effect), οι διακυμάνσεις στην πυκνότητα σε συνάρτηση της απόστασης από το τοίχωμα, είναι πολύ μεγαλύτερες από αυτές που παρατηρούνται εξαιτίας ενός λείου τοιχώματος. Ομοίως, τα λεία τοιχώματα τείνουν να μειώνουν την κινητικότητα των προσκείμενων σε αυτά μονομερών παγιδεύοντάς τα σε μικρές κοίλες περιοχές. Ωστόσο, τα άμορφα τοιχώματα δεν ευνοούν την τοπική διάταξη των μονομερών και επομένως οι διακυμάνσεις στην πυκνότητα είναι ισοδύναμες με τις αντίστοιχες ενός λείου τοιχώματος.

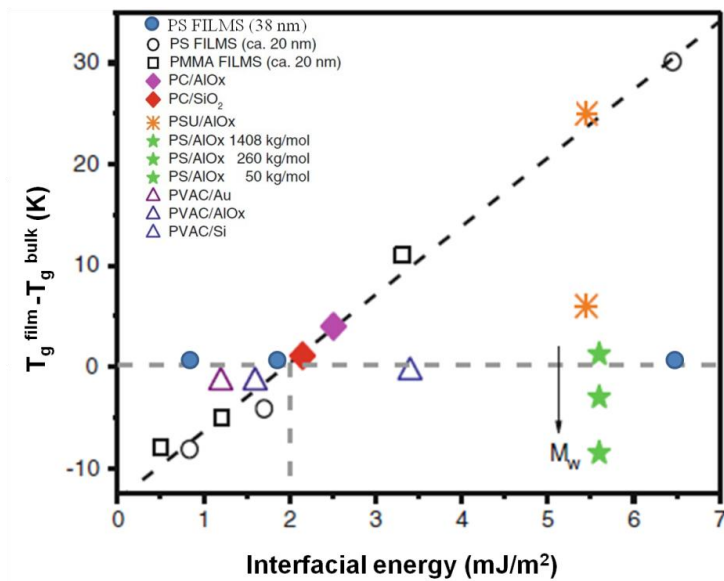
2.2.4 Διεπιφάνειες με ελκτικές αλληλεπιδράσεις

Παρουσία ελκτικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ ενός λείου τοιχώματος και του πολυμερούς, προκαλούνται αλλαγές στη δυναμική του συστήματος [99, 100]. Για ασθενή έλξη μονομερούς/τοιχώματος, η συμπεριφορά του συστήματος δεν αλλάζει σημαντικά από την περίπτωση του καθαρά απωστικού τοιχώματος. Στην συγκεκριμένη περίπτωση i) τα μονομερή εμφανίζουν διακυμάνσεις πυκνότητας που έχουν την μορφή στρώσεων, το πλάτος των οποίων ελαττώνεται όσο απομακρυνόμαστε από την διεπιφάνεια [101], ii) το φαινόμενο των στρώσεων γίνεται πιο έντονο όταν η θερμοκρασία του συστήματος μειώνεται και iii) η κινητικότητα των στατιστικών τμημάτων αυξάνει κοντά στην διεπιφάνεια. Ωστόσο, όσο η ισχύς της έλξης αυξάνει, τόσο περισσότερο τα μονομερή ευνοούνται στο να "κατοικήσουν" δίπλα στην διεπιφάνεια με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η κινητικότητά τους.

Μια πρόσφατη μελέτη [100] αποκάλυψε ότι κατά μέσο όρο, η κινητικότητα των στατιστικών τμημάτων σε ένα καλυμμένο υμένιο με δύο ελκτικά και λεία τοιχώματα, μειώνεται όταν η έλξη τμήματος/τοιχώματος είναι μικρή. Ωστόσο, η αύξηση της ισχύος της έλξης προκαλεί αύξηση της κινητικότητας των τμημάτων. Ανάλυση ανά στρώμα των προσομιώσεων δείχνει ότι τα στατιστικά τμήματα κοντά στο λείο τοίχωμα πάντα έχουν μικρή κινητικότητα, η οποία μειώνεται όσο η έλξη αυξάνει. Η μελέτη όμως δείχνει ακόμα ότι τα τμήματα στο εσωτερικό του υμενίου γίνονται περισσότερο κινητικά αυξανόμενης της αλληλεπίδρασης με το τοίχωμα.

Οι Fryer et al [102] ανέφεραν μια συσχέτιση μεταξύ της μεταβολής του T_g και της διεπιφανειακής ενέργειας, γ_{PS} , όπου μικρές τιμές της γ_{PS} αντιστοιχούν σε ελάττωση του T_g ($\Delta T_g < 0$) ενώ η κατάσταση $\Delta T_g > 0$ επιτυγχάνεται για μεγαλύτερες διεπιφανειακές ενέργειες. Η συλλογιστική αυτή υπονοεί την ύπαρξη μιας οριακής τιμής της γ_{SP} για την οποία κανένα φαινόμενο περιορισμού δεν εκδηλώνεται. Για παράδειγμα, στην περίπτωση των PS και PMMA σε OTS επιφάνειες, $\Delta T_g = 0$

για $\gamma_{SP}=2 \text{ mJm}^{-2}$. Επιπλέον, για σταθερή αλληλεπίδραση πολυμερούς/υποστρώματος, η τιμή του $|\Delta T_g|$ αυξάνει με τη μείωση του πάχους (Εικόνα 2.16)



Εικόνα 2.16. Μεταβολή του T_g με τον περιορισμό συναρτήσει της διεπιφανειακής αλληλεπίδρασης πολυμερούς/υποστρώματος για διαφορετικά συστήματα: PS/OTS (άδειοι κύκλοι, 22 nm και μπλε κύκλοι, 38 nm supported [102]); PS/Al (πράσινα αστέρια 20 nm capped [12]); PVA/SiO₂ (μπλε τρίγωνο, 22 nm, supported [104]); PVA/Al (μωβ τρίγωνο, 22 nm, supported [104]); PVA/Au (κυανό τρίγωνο, 22 nm, supported [104]); PSU/Al (πορτοκαλί αστερίσκος, 10 nm, capped [105]); PC/Al (μωβ ρόμβος, 22 nm, capped [106]); PC/SiO₂ (κόκκινος ρόμβος, 22 nm, capped [106]); PMMA/OTS (άδεια τετράγωνα, 22 nm, supported [102]). Αναπαραγωγή από Napolitano et al [107].

Πειραματικοί έλεγχοι των κριτηρίων που βασίζονται στην ενέργεια προσρόφησης είναι δυνατοί. Η τιμή της γ_{SP} μπορεί να εκτιμηθεί με την βοήθεια μοντέλων για την επιφανειακή ενέργεια όπως είναι ο αθροιστικός κανόνας των Fowkes-van Oss-Chaudhuri-Good [103]. Αυτοί οι υπολογισμοί απαιτούν την εκτίμηση της συνιστώσας διασποράς και της πολικής συνιστώσας της γ_{SP} μέσω μετρήσεων των γωνιών συνεπαφής στο υπό μελέτη υπόστρωμα μερικών δοκιμαστικών υγρών (κεφάλαιο 5). Το παραπάνω κριτήριο το οποίο βρέθηκε για το PS σε OTS επιφάνεια, υπολείπεται καθολικότητας (Εικόνα 2.15) όταν ο έλεγχός του επεκτείνεται σε μεγαλύτερο αριθμό πολυμερών και επιφανειών. Τα μειονεκτήματα της συγκεκριμένης εργασίας συνίστανται i) η τιμή του T_g προκύπτει από ελλειψομετρία που όπως προαναφέραμε αφενός εμπεριέχει μεγάλη αβεβαιότητα και αφετέρου αφορά μόνο ένα ρυθμό ψύξης, ii) χρησιμοποιήθηκαν μόνο τρία υγρά για τον υπολογισμό της διεπιφανειακής ενέργειας (κεφάλαιο 5) και iii) στην Εικόνα 2.16, η μηδενική διεπιφανειακή ενέργεια φαίνεται να αντιστοιχεί σε $\Delta T_g = -10 \text{ K}$, κάτι στερείται νοήματος.

Επίσης, σε μια παρεμφερή μελέτη [108], διερευνήθηκε μέσω των τεχνικών της ελλειψομετρίας και της ΔΦ, η πιθανή επίδραση των αλληλεπιδράσεων του PMMA με το υπόστρωμα του υμενίου στην δυναμική του α-μηχανισμού. Πριν τις μετρήσεις και με τις δύο μεθόδους, σε όλα τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν πανομοιότυπες συνθήκες ανόπτησης (εξ ου και τα διαφορετικά αποτελέσματα με άλλες αναφορές της βιβλιογραφίας). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν επιφάνειες που προσφέρουν ένα μεγάλο εύρος αλληλεπιδράσεων, από πολύ ισχυρά ελκτικές έως απωστικές, και βρέθηκε ότι μέχρι το μικρότερο πάχος των 10 nm το T_g του PMMA παρέμεινε αμετάβλητο. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε αντίθεση με παλαιότερες αναφορές στην βιβλιογραφία.

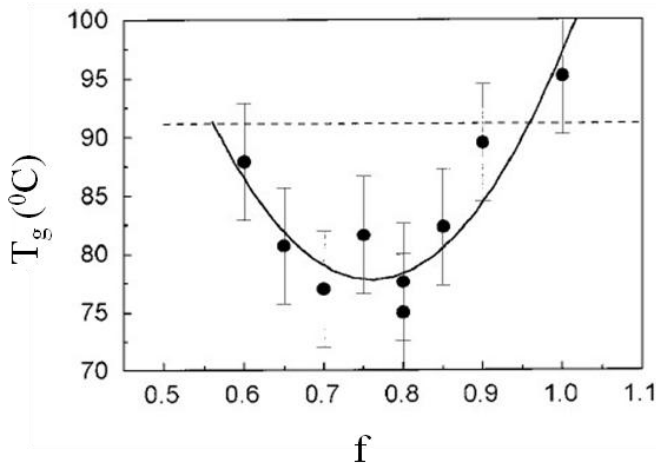
Πρόσφατα, οι Simmons et al [109, 110] πρότειναν ότι ένας μοριακός μηχανισμός ο οποίος συσχετίζει την γ_{SP} με την απόκλιση από το T_g απουσία περιορισμού, απαιτεί την εισαγωγή ενός παράγοντα που συνδέεται με το διατμητικό μέτρο σε υψηλές συχνότητες των αλληλεπιδρώντων μέσων. Βασιζόμενοι στα αποτελέσματα των προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής, έδειξαν ότι ο λόγος του T_g υπό περιορισμό προς το αντίστοιχο απουσία περιορισμού ισούται με το ελαττωμένο T_g σε ένα ισοδύναμο υμένιο χωρίς υπόστρωμα παρόμοιου πάχους διορθωμένο με έναν όρο ανάλογο του έργου προσρόφησης (δηλαδή της απαιτούμενης ενέργειας για να διαχωριστεί το πολυμερές από το υπόστρωμα) και της χαλαρότητας (softness) του περιορισμού:

$$\frac{T_g(h)}{T_g^{bulk}} = \frac{T_g^{film}(h)}{T_g^{bulk}} + AE \exp\left(-B \frac{\langle u^2 \rangle_{confining}^{bulk}}{\langle u^2 \rangle_{confined}^{bulk}}\right) \quad (2.6)$$

όπου A και B είναι παράμετροι και το E είναι ανάλογο του έργου προσρόφησης μεταξύ πολυμερούς και μέσου. Ο δεύτερος όρος στην δεξιά πλευρά, είναι ανάλογος του λόγου μεταξύ του παράγοντα Debye-Waller του περιοριστικού μέσου και του πολυμερούς, ποσότητες οι οποίες είναι προσβάσιμες πειραματικά μέσω της τεχνικής της σκέδασης νετρονίων. Ένας ευθύς έλεγχος της παραπάνω υπόθεσης δεν είναι προς το παρόν διαθέσιμος, ωστόσο υποστηρίζεται από πρόσφατη πειραματική δουλειά των Priestley et al [111] πάνω σε νανοσωματίδια PS αιωρούμενα σε διαφορετικά μέσα.

Οι Tsui et al [112] άσκησαν κριτική στην παραπάνω μελέτη των Fryer et al [102] υποστηρίζοντας ότι η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ πολυμερούς και υποστρώματος δεν μπορεί να είναι η μοναδική παράμετρος με συνεισφορά στην μεταβολή του T_g υπό περιορισμό στα λεπτά φιλμς, με το πακετάρισμα των αλυσίδων στην διεπιφάνεια να είναι ένας εξίσου καθοριστικός παράγοντας. Για το σκοπό αυτό, διερεύνησαν ένα σύστημα αποτελούμενο από φιλμς PS σε υπόστρωμα καλυμμένο με PS-r-PMMA (brushes), στο οποίο η γ_{SP} μπορεί να μεταβάλλεται ανάλογα με το ποσοστό, f , του PS στο συμπολυμερές. Βρέθηκε ότι η μεταβολή του T_g είναι μη μονότονη (Εικόνα 2.17) ενώ μέσω ανάκλασης νετρονίων δείχθηκε ότι αφενός για $f=1$, το PS

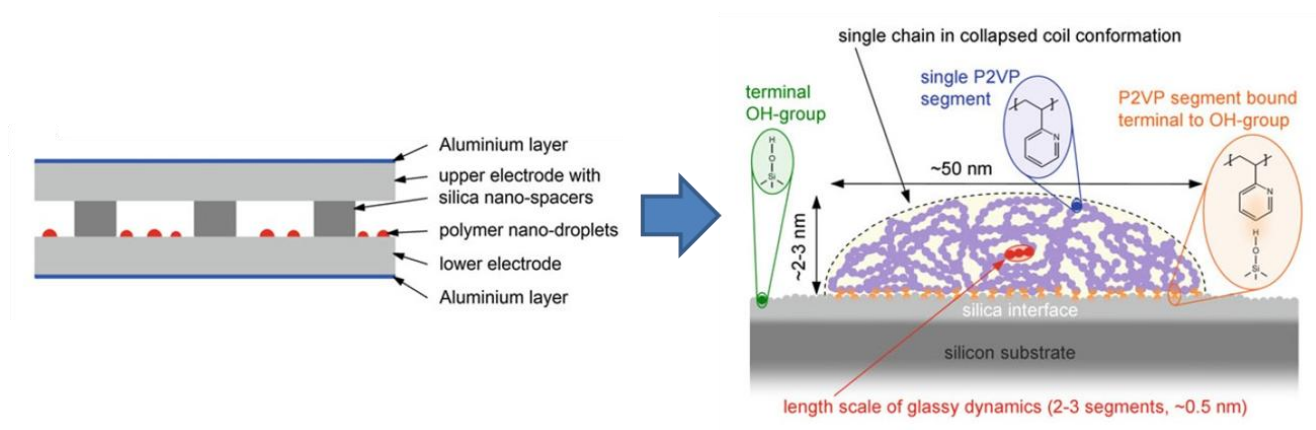
διδείχνει εξ ολοκλήρου στο συμπολυμερές και αφετέρου όσο μειώνεται το f τόσο ελαττώνεται η διεύθυνση. Ωστόσο, οι αλλαγές αυτές δεν είναι ικανές να εξηγήσουν την μείωση του T_g κατά 20 K όταν το ποσοστό αυτό μειώνεται από 1 σε 0.7 ενώ δεν μπορούν να εξηγήσουν και την επακόλουθη αύξηση του T_g για $f < 0.7$.



Εικόνα 2.17. T_g υμενίου PS πάχους 33 nm πάνω στο συμπολυμερές συναρτήσει του ποσοστού του στυρενίου στο συμπολυμερές. Η διακεκομμένη γραμμή είναι το T_g ενός υμενίου PS πάχους 33 nm πάνω σε γυμνή επιφάνεια πυριτίου.

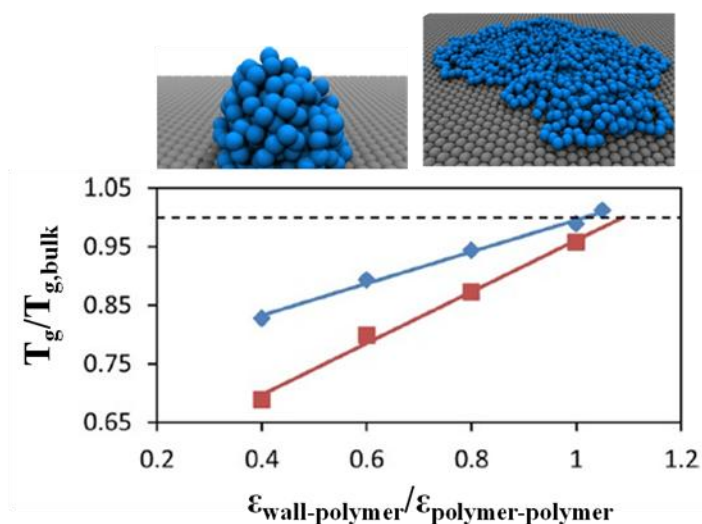
Στην διεπιφάνεια μεταξύ PS και υποστρώματος, οι προκληθείσες διαταραχές στις διαμορφώσεις των αλυσίδων, θα οδηγήσουν σε μεταβολή της πυκνότητας ρ και κατ'έκταση σε μεταβολή του T_g η οποία θα ισούται με $\Delta T_g / \Delta \rho = (dT_g / d\rho) (1/\rho\kappa) = 1.35 \times 10^{-3} \text{ K/gcm}^{-3}$. Η ελάττωση του T_g κατά 20 K θα απαιτούσε μια μείωση της πυκνότητας κατά 1.4%. Μια μεταβολή τέτοιου εύρους στην μέση πυκνότητα ενός υμενίου δεν έχει παρατηρηθεί ποτέ πειραματικά, οπότε δεν θα μπορούσε να περιγράψει τις παρούσες μεταβολές. Στην πορεία, εξέτασαν έναν μηχανισμό που θα επικεντρωνόταν στις αλλαγές στην διεπιφάνεια μεταξύ πολυμερούς και υποστρώματος. Θεωρώντας ένα διστρωματικό μοντέλο πάχους ζ , όπου η πυκνότητα του πολυμερούς είναι ρ_i σε μια απόσταση ζ από την διεπιφάνεια και ρ (πυκνότητα απουσία περιορισμού) για το υπόλοιπο $h-\zeta$ πάχος του φιλμ, εξέφρασαν την μεταβολή του T_g ως $\Delta T_g = (dT_g / d\rho) (\zeta / h) (\rho_i - \rho)$. Η μείωση λοιπόν των 20 K στο T_g (για $\zeta = 3 \text{ nm}$, δηλαδή αρκετά μήκη Kuhn) ισοδυναμεί με 5% ελάττωση της πυκνότητας στην διεπιφάνεια. Να σημειωθεί ότι το $\Delta \rho \zeta$ αναπαριστά το επιφανειακό πλεόνασμα (ή έλλειμμα αν $\Delta \rho < 0$) των πολυμερικών τμημάτων στο υπόστρωμα εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων. Όσο το h αυξάνει, το φαινόμενο αυτό μειώνεται σύμφωνα με το $\Delta \rho \zeta / h$ και μπορεί να εξηγηθεί ικανοποιητικά η μεταβολή του T_g με την αύξηση του πάχους του φιλμ. Συνοψίζοντας, η επίδραση της διεπιφανειακής αλληλεπίδρασης στο T_g του πολυμερούς, δεν μπορεί να περιγραφεί μόνο με όρους διεπιφανειακής ενέργειας πολυμερούς-υποστρώματος, αλλά πρέπει επιπλέον να λαμβάνεται υπόψιν και το επιφανειακό πλεόνασμα (έλλειμμα), $\Delta \rho \zeta$.

Τελειώνοντας, θα αναφερθούμε σε μια μελέτη [113, 114] η οποία προχωράει ένα βήμα πέρα από την διερεύνηση των λεπτών υμενίων και εξετάζει την μετάβαση υάλου μεμονωμένων πολυμερικών αλυσίδων, από την στιγμή που ένα μεμονωμένο μακρομόριο μπορεί να θεωρηθεί σαν το ακραίο όριο του νανοπεριορισμού. Για το σκοπό αυτό επιστρατεύτηκε μια νέα διάταξη νανοηλεκτροδίων (Εικόνα 2.18 αριστερά), όπου επειδή το υλικό δεν καλύπτει ολόκληρη την επιφάνεια αλλά σχηματίζει νανοσφαιρίδια (Εικόνα 2.18 δεξιά), χρησιμοποιήθηκαν μονωτικά νανοδιαχωριστικά πυριτίου ύψους 35 nm μεταξύ των δύο στρωμάτων Al. Σαν δείγμα επελέγη το P2VP επειδή λόγω της ισχυρής διπολικής ροπής του διασφαλίζει ένα δυνατό σήμα. Μετρήσεις ΔΦ επιβεβαίωσαν ότι οι απομονωμένες αλυσίδες σε μια νανοσταγόνα παρουσιάζουν μια δυναμική μετάβαση υάλου ενώ βρέθηκε ότι η τμηματική δυναμική τους είναι ίδια με εκείνη του P2VP απουσία περιορισμού. Αυτό συνοδεύτηκε και από μια διεύρυνση του διηλεκτρικού φάσματος από το οποίο μπορεί να εξαχθεί ότι ένα ποσοστό τμημάτων περίπου 12% κινείται πιο αργά εξαιτίας των ελκτικών αλληλεπιδράσεων με τις ομάδες OH. Εξαιτίας της τεράστιας τιμής του λόγου εμβαδόν/όγκο της νανοσταγόνας, αναμένεται οι αλληλεπιδράσεις στο σύνορο να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο στην δομή και δυναμική του συστήματος και από την στιγμή που η νανοσταγόνα στηρίζεται σε κάποιο υπόστρωμα, ένα σημαντικό ποσοστό του συνόρου θα αποτελείται από την διεπιφάνεια P2VP-πυριτίου (Εικόνα 2.18).



Εικόνα 2.18. (αριστερά) Σχηματικό της νανο-διάταξης, (δεξιά) Σχηματικό μιας απομονωμένης αλυσίδας σε διαμόρφωση νανοσταγόνας πάνω στο υπόστρωμα. Τόσο το ύψος και το εύρος της σταγόνας όσο και η διαμόρφωσή της υπολογίστηκαν μέσω ατομικής μικροσκοπίας σάρωσης. Φαίνεται ότι η έκταση της νανοσταγόνας είναι μεγαλύτερη από την κλίμακα της υαλώδους δυναμικής [109].

Το προαναφερθέν αποτέλεσμα έχει ερμηνευθεί ως ένδειξη πως ο νανοπεριορισμός δεν επιφέρει καμία αλλαγή στο T_g , μια οπτική σε σύμπνοια με μερικές άλλες μελέτες [53, 115, 116] σύμφωνα με τις οποίες οι οποιεσδήποτε μεταβολές του T_g είναι απόρροια των συγκεκριμένων συνθηκών προετοιμασίας του δείγματος (ανεπαρκής ισορροπία). Σε συμφωνία με το παραπάνω πειραματικό αποτέλεσμα, οι Simmons et al [117] μέσω προσομοιώσεων, έδειξαν (το προφανές) ότι ένα μεμονωμένο μακρομόριο παρουσιάζει μετάβαση υάλου και πιο συγκεκριμένα, βρήκαν ότι το T_g του μειώνεται σημαντικά σε σχέση με εκείνο απουσία περιορισμού, αλλά με την προσρόφηση του σε μια ελκτική επιφάνεια να είναι ικανή να αντιστρέψει το φαινόμενο αυτό. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποίησαν ένα τοίχωμα του οποίου την διεπιφανειακή ενέργεια ρύθμισαν μεταβάλλοντας τον λόγο της ενέργειας μονομερούς/τοιχώματος προς την ενέργεια μονομερούς/μονομερούς, $\epsilon_{\text{wall-polymer}}/\epsilon_{\text{polymer-polymer}}$. Στο πάνω μέρος της Εικόνας 2.19 δείχνεται μια αλυσίδα σε ένα κρυσταλλικό υπόστρωμα με ενέργεια αλληλεπίδρασης, $\epsilon_{\text{mon-wall}}$, 0.4 (αριστερά) και 1 (δεξιά). Στο κάτω μέρος της Εικόνας 2.19 παρουσιάζεται η εξάρτηση του T_g της αλυσίδας από τον ανωτέρω λόγο ενεργειών. Παρατηρούμε ότι όσο η τιμή του λόγου ενεργειών πλησιάζει την μονάδα, το T_g της αλυσίδας αυξάνει γραμμικά και τελικά πλησιάζει ένα σημείο αντιστάθμισης (compensation point) όπου βρίσκεται το T_g του P2VP απουσία περιορισμού. Η συμπεριφορά αυτή φαίνεται να είναι γενική, με παρόμοιες τάσεις να παρατηρούνται σε διαφορετικά είδη υμενίων [118-120]. Το σύστημα φτάνει στο σημείο αντιστάθμισης όταν ο όρος $\epsilon_{\text{wall-polymer}}$ γίνει μεγαλύτερος από τον όρο $\epsilon_{\text{polymer-polymer}}$. Αυτό σημαίνει ότι η αλυσίδα διαβρέχει πλήρως το υπόστρωμα (Εικόνα 2.19 (πάνω δεξιά)). Στο ερώτημα αν το αμετάβλητο T_g των Tress et al [113] μπορεί να συνδεθεί με ένα παρόμοιο σημείο αντιστάθμισης ή αντικατοπτρίζει απλά στην συγκεκριμένη περίπτωση την απουσία φαινομένων περιορισμού στο T_g απαντά η ατομική μικροσκοπία σάρωσης, η οποία αποκαλύπτει ότι η νανοσταγόνα έχει μια εντελώς πεπλατυσμένη διαμόρφωση, το οποίο είναι συμβατό με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για τις αλυσίδες πλησίον ενός σημείου αντιστάθμισης. Το συμπέρασμα οπότε στο οποίο καταλήγει η μελέτη, είναι ότι η απουσία μεταβολής του T_g , απορρέει από την προσέγγιση σε ένα σημείο αντιστάθμισης όπου η πιο αργή δυναμική κοντά σε μια ελκτική επιφάνεια αντισταθμίζεται από την τάση για μεγαλύτερη ευκινησία σε μια ελεύθερη διεπιφάνεια.



Εικόνα 2.19. (πάνω) Πολυμερική αλυσίδα σε κρυσταλλικό υπόστρωμα με $\epsilon_{\text{mon-wall}}$ 0.4 (αριστερά) και 1 (δεξιά), (κάτω) Κανονικοποιημένο T_g ως προς την αντίστοιχη τιμή απουσία περιορισμού δύο αλυσίδων με 256 (κόκκινη) και 1000 (μπλε) μονομερή, συναρτήσει του λόγου της ενέργειας μονομερούς/τοιχώματος προς την ενέργεια μονομερούς/μονομερούς [117].

Έχοντας δώσει την γενική εικόνα του πεδίου της μελέτης της δυναμικής υπό περιορισμό, θα κλείσουμε το κεφάλαιο επισημαίνοντας τα ανοικτά ερωτήματα τα οποία χρήζουν επιπλέον διερεύνησης: i) θα πρέπει να εξεταστεί περαιτέρω ο ρόλος της πυκνότητας στην μεταβολή της τμηματικής δυναμικής ενός πολυμερούς υπό περιορισμό, καθώς πρόκειται για ένα φαινόμενο το οποίο είναι πολύ δύσκολο να μετρηθεί άμεσα πειραματικά, ii) θα πρέπει να διαλευκανθεί η επίδραση της διεπιφανειακής ενέργειας, γ_{SP} , στην μεταβολή του T_g , όπου ένα βήμα προς αυτή την κατεύθυνση παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 5, iii) όσον αφορά την επίδραση της ισχύος της αλληλεπίδρασης μεταξύ αλυσίδας και υποστρώματος, είναι ασαφής ακόμα η σχέση των μεγεθών $\epsilon_{\text{wal-polymer}}$ και γ_{SP} που χρησιμοποιούνται σε προσομοιώσεις και πείραμα αντίστοιχα για την περιγραφή του φαινομένου iv) αν και έχει επιβεβαιωθεί ο σημαντικός ρόλος που διαδραματίζει η προετοιμασία και η θερμική ιστορία στην μοριακή δυναμική λεπτών πολυμερικών υμενίων, είναι αναγκαία μια συστηματική διερεύνηση των αλλαγών στους χρόνους ηρέμησης που επιφέρουν διαφορετικές διαδικασίες ανόπτησης, v) δεν είναι γνωστές ούτε οι συνθήκες οι οποίες χρειάζονται ώστε να επιτευχθεί η ισορροπία μέσω της ανόπτησης σε ένα πολυμερικό υμένιο, αλλά ούτε και το πως μπορεί να οριστεί η ισορροπία σε ένα τέτοιο σύστημα, και vi) στα πειράματα όπου γίνεται χρήση πολυστρωματικών υμενίων, θα πρέπει να εξηγηθεί ο τρόπος με τον οποίο διαδίδεται η βαθμίδα μοριακής κινητικότητας σε μεγάλα μήκη εντός του υμενίου.

2.3 Αναφορές

- [1] Forrest J A and Dalnoki-Veress K **2001** *Adv. Colloid Interface Sci.* **94** 167–95.
- [2] Napolitano S **2015** *Non-Equilibrium Phenomena in Confined Soft Matter* (Berlin: Springer).
- [3] Alcoutlabi M and McKenna G B **2005** *J. Phys.: Condens. Matter* **17** R461–524.
- [4] Reiter G and Napolitano S **2010** *J. Polym. Sci. B* **48** 2544–7.
- [5] Ediger M D and Forrest J A **2014** *Macromolecules* **47** 471–8.
- [6] Reiter G **1993** *Europhys. Lett.* **23** 579–84.
- [7] de Gennes P G **1980** *Macromolecules* **13** 1069–75.
- [8] Brazhnik P K, Freed K F and Tang H **1994** *J. Chem. Phys.* **101** 9143–54.
- [9] Tress M, Mapesa E, Kossack W, Kipnusu W, Reiche M, Kremer M **2013** *Science* **341** 1371–4.
- [10] Strobl G **2007** *The Physics of Polymers* 3rd edn (Berlin: Springer).
- [11] Burroughs M J, Napolitano S, Cangialosi D and Priestley R D **2016** *Macromolecules* **49** 4647–55.
- [12] Napolitano S and Wubbenhorst M **2011** *Nat. Commun.* **2** 260.
- [13] Vanroy B, Wubbenhorst M and Napolitano S **2013** *ACS Macro Lett.* **2** 168–72.
- [14] Napolitano S, Rotella C and Wubbenhorst M **2012** *ACS Macro Lett.* **1** 1189–93.
- [15] Keddie J L, Jones R A L and Cory R A **1994** *Faraday Discuss.* **98** 219–30.
- [16] Efremov M Y, Olson E A, Zhang M, Zhang Z and Allen L H **2003** *Phys. Rev. Lett.* **91** 085703.
- [17] Fakhraai Z and Forrest J A **2005** *Phys. Rev. Lett.* **95** 025701.
- [18] Wang J and McKenna G B **2013** *Macromolecules* **46** 2485–95.
- [19] Reiter G and de Gennes P G **2001** *Eur. Phys. J. E* **6** 25–8.
- [20] Richardson H, Carelli C, Keddie J L and Sferrazza M **2003** *Eur. Phys. J. E* **12** 437–40.
- [21] Richardson H, Sferrazza M and Keddie J L **2003** *Eur. Phys. J. E* **12** S87–91.
- [22] Richardson H, Lopez-Garcia I, Sferrazza M and Keddie J L **2004** *Phys. Rev. E* **70** 051805.
- [23] Hanakata P Z, Pazmino Betancourt B A, Douglas J F and Starr F W **2015** *J. Chem. Phys.* **142** 234907.
- [24] Keddie J L, Jones R A L and Cory R A **1994** *Europhys. Lett.* **27** 59–64.
- [25] Glynos E, Frieberg B, Chremos A, Sakellariou G, Gidley D, and Green P **2015** *Macromolecules* **48** 2305–12.
- [26] Fukao K **2003** *Eur. Phys. J. E* **12** 119–125.
- [27] Serghei A and Kremer F **2003** *Phys. Rev. Lett.* **91** 165702.
- [28] Roth C, McNerny K, Jager W and Torkelson J **2007** *Macromolecules* **40** 2568–2574.
- [29] (a) Ellison C and Torkelson J **2003** *Nat. Mater.* **2** 695–700. (b) Rotella C, Napolitano S, Cremer L, Koeckelberghs G and Wubbenhorst M **2010** *Macromolecules* **43** 8686–8691.

- [30] Dalnoki-Veress E, Forrest J A, Murray C, Gigault C and Dutcher J R **2001** *Phys. Rev. E* **63**03 1801.
- [31] Roth C B, Pound A, Kamp S W, Murray C A and Dutcher J R **2006** *Eur. Phys. J. E* **20** 441–8.
- [32] White R P and Lipson J E G **2014** *Macromolecules* **47** 3959–6.
- [33] Rotella C, Napolitano S and Wubbenhorst M **2009** *Macromolecules* **42** 1415–7.
- [34] Napolitano S and Wubbenhorst M **2010** *Polymer* **51** 5309–12.
- [35] Barrat J-L, Baschnagel J and Lyulin A **2010** *Soft Matter* **6** 3430–17.
- [36] Baschnagel J and Varnik F **2005** *J. Phys.: Condens. Matter* **17** R851–953.
- [37] Peter S, Meyer H and Baschnagel J **2006** *J. Polym. Sci. B* **44** 2951–67.
- [38] Peter S, Meyer H, Baschnagel J and Seemann R **2007** *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 205119.
- [39] Rittigstein P, Priestley R D, Broadbelt L J and Torkelson J M **2007** *Nat. Mater.* **6** 278–82.
- [40] Spiece J, Martinez-Tong D E, Sferrazza M, Nogales A and Napolitano S **2015** *Soft Matter* **11** 6179–86.
- [41] Sharp J S, Teichroeb J H and Forrest J A **2004** *Eur. Phys. J. E* **15** 473–87.
- [42] Wubbenhorst M, Murray C, Forrest J and Dutcher J **2002** *Proceedings of the 11th International Symposium of Electrets* 401-406.
- [43] Serghei A, Hartmann L and Kremer F **2007** *J. Non-Cryst. Solids* **353** 4330-4333.
- [44](a) Boucher V, Cangialosi D, Yin H, Schonhals A, Alegria A and Colmenero J **2012** *Soft Matter* **8** 5119. (b) Priestley R, Cangialosi D and Napolitano S **2015** *J. Non-Cryst. Solids* **407** 288-95.
- [45] Yin H, Cangialosi D and Schonhals A **2013** *Thermochim Acta* **566** 186-192.
- [46] Fukao K and Miyamoto Y **2000** *Phys. Rev. E* **61** 1743-1754.
- [47] Boucher V, Cangialosi D, Alegria A and Colmenero J **2012** *Macromolecules* **45** 5296–5306.
- [48] Fakhraai Z and Forrest J **2005** *Phys. Rev. Lett.* **95** 025701.
- [49] Boucher V, Cangialosi D, Alegria A and Colmenero J, Santos I, Marzan L **2011** *Soft Matter* **7** 3607-3620.
- [50] Napolitano S, Rotella C and Wubbenhorst M **2012** *ACS Macro Lett* **10** 1189–1193.
- [51] Napolitano S, Wubbenhorst M **2011** *Nat Commun* **2** 260.
- [52] Rotella C, Wubbenhorst M, Napolitano S **2011** *Soft Matter* **7** 5260–5266.
- [53] Serghei A, Kremer F **2008** *Macromol Chem Phys* **209** 810–817.
- [54] Yin H, Napolitano S, Schoenhals A **2012** *Macromolecules* **45** 1652–1652.
- [55] Shin K, Obukhov S, Chen J, Huh J, Hwang Y, Mok S, Dobriyal P, Thiagarajan P and Russell T **2007** *Nat. Mater.* **6** 961–5.
- [56] Noirez L, Stillings C, Bardeau J, Steinhart M, Schlitt S, Wendorff J, and Pépy G **2013** *Macromolecules* **46** 4932–6.

- [57] Krutyeva M, Wischniewski A, Monkenbusch M, Willner L, Maiz J, Mijangos C, Arbe A, Colmenero J, Radulescu A, Holderer O, Ohl M and Richter D **2013** *Phys. Rev. Lett.* **110** 108303.
- [58] Hofmann M, Herrmann A, Ok S, Franz C, Kruk D, Saalwächter K, Steinhart M and Rössler E **2011** *Macromolecules* **44** 4017–21.
- [59] Alexandris S, Sakellariou G, Steinhart M and Floudas G **2014** *Macromolecules* **47** 3895–900.
- [60] Li L L, Zhou D S, Huang D H and Xue G **2014** *Macromolecules* **47** 297–303.
- [61] Maiz J, Maiz J, Zhao, W. Gu Y, Lawrence J, Arbe A, Alegría A, Emrick T, Colmenero J, Russell T.P, Mijangos C **2014** *Polymer* **55** 4057–66.
- [62] Kipnusu W K, Elmahdy M, Mapesa E, Zhang J, Böhlmann W, Smilgies D, Papadakis C and Kremer F **2015** *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 12328–38.
- [63] Lange F, Judeinstein P, Franz C, Azanza B, Ok S, Steinhart M, and Saalwächter K **2015** *ACS Macro Lett.* **4** 561–5.
- [64] Tung W S, Composto R J, Riggelman R A and Winey K I **2015** *Macromolecules* **48** 2324–32.
- [65] Franz C, Lange F, Golitsyn Y, Azanza B, Steinhart M, Krutyeva M and Saalwächter K **2016** *Macromolecules* **49** 244–56.
- [66] Koh Y P and Simon S L **2010** *J. Phys. Chem. B* **114** 7727–34.
- [67] Li Q X and Simon S L **2009** *Macromolecules* **42** 3573–9.
- [68] (a) Duran H, Steinhart M, Butt H J and Floudas G *Nano Lett.* **11** 1671–5. (b) Duran H, Gitsas A, Floudas G, Mondeshki M, Steinhart M and Knoll W **2009** *Macromolecules* **42** 2881–2885.
- [69] Suzuki Y, Duran H, Akram W, Steinhart M, Floudas G and Butt H **2013** *Soft Matter* **9** 9189–98.
- [70] Suzuki Y, Duran H, Steinhart M, Butt H J and Floudas G **2014** *Macromolecules* **47** 1793–800.
- [71] Suzuki Y, Duran H, Steinhart M, Butt H J and Floudas G **2013** *Soft Matter* **9** 2621–8.
- [72] Woo E, Huh J, Jeong Y G and Shin K **2007** *Phys. Rev. Lett.* **98** 4.
- [73] Michell R M, Lorenzo A, Muller A, Lin M, Chen H, Blaszczyk I, Martín J and Mijangos C **2012** *Macromolecules* **45** 1517–28.
- [74] Michell R M, Blaszczyk-Lezak I, Mijangos C and Muller A J **2013** *Polymer* **54** 4059–77.
- [75] Martin J, Nogales A and Mijangos C **2013** *Macromolecules* **46** 7415–22.
- [76] Guan Y, Liu G, Gao P, Li L, Ding G and Wang D **2013** *ACS Macro Lett.* **2** 181–4.
- [77] Leger L, Erman M, Guinetpicard A M, Ausserre D and Strazielle C 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 2390–3.
- [78] Li L, Chen J, Deng W, Zhang C, Sha Y, Cheng Z, Xue G and Zhou D **2015** *J. Phys. Chem. B* **119** 5047–54.
- [79] Reid D K, Freire M A, Yao H Q, Sue H J and Lutkenhaus J L **2015** *ACS Macro Lett.* **4** 151–4.
- [80] Chen J, Li L L, Zhou D S, Wang X L and Xue G **2015** *Phys. Rev. E* **92** 8.

- [81] Zhang C, Li L, Wang X and Xue G **2017** *Macromolecules* **50** 1599-1609.
- [82] O'Shaughnessy B and Vavylonis D **2005** *J. Phys.: Condens. Matter* **17** R63–99.
- [83] Serghei A, Chen D, Lee D H and Russell T P **2010** *Soft Matter* **6** 1111–3.
- [84] Blaszczyk-Lezak I, Hernandez M and Mijangos C **2013** *Macromolecules* **46** 4995–5002.
- [85] Mapesa E U, Popp L, Kipnusu W K, Tress M and Kremer F **2014** *Soft Mater* **12** S22–30.
- [86] Petychakis L, Floudas G and Fleischer G **1997** *Europhys. Lett.* **40** 685-690.
- [87] Schonhals A, Goering H and Schick C **2002** *J. Non-Cryst. Solids* **305** 140-149.
- [88] Zhang Q and Archer L **2003** *Lamgmuir* **19** 8094-8101.
- [89] Barrat J-L, Baschnagel J and Lyulin A **2010** *Soft Matter* **6** 3430–17.
- [90] Baschnagel J and Varnik F **2005** *J. Phys.: Condens. Matter* **17** R851–953.
- [91] Scheidler P, Kob W and Binder K **2004** *J. Phys. Chem. B* **108** 6673–86.
- [92] Scheidler P, Kob W and Binder K **2002** *Europhys. Lett.* **59** 701–7.
- [93] Baschnagel J and Binder K **1995** *Macromolecules* **28** 6808–18.
- [94] Rotella C, Wubbenhorst M and Napolitano S **2011** *Soft Matter* **7** 5260–6.
- [95] Harmandaris V and Johnston K **2012** *Soft Matter* **8** 6320-6332.
- [96] Harmandaris V, Daoulas K and Mavrantzas V **2005** *Macromolecules* **38** 5796-5809.
- [97] Harmandaris V, Daoulas K and Mavrantzas V **2005** *Macromolecules* **38** 5780-5795.
- [98] Butt H, Duran H, Egger W, Faupel, Harmandaris V, Harms S, Johnston K, Kremer K, Lin F, Lue L, Ohrt C, Raetzke K, Ravelli, Steffen W and Vianna S **2014** *Macromolecules* **47** 8459-8465.
- [99] Batistakis C, Lyulin A V and Michels M A J **2012** *Macromolecules* **45** 7282–92.
- [100] Batistakis C, Michels M A J and Lyulin A V **2013** *J. Chem. Phys.* **139** 024906.
- [101] Peter S, Meyer H and Baschnagel J **2006** *J. Polym. Sci. B* **44** 2951–67.
- [102] Fryer D S, Peters R, Kim E, Tomaszewski J, Pablo J and Nealey P **2001** *Macromolecules* **34** 5627–34.
- [103] van Oss C J, Chaudhury M K and Good R J **1988** *Chem. Rev.* **88** 927–41.
- [104] Nguyen H K, Labardi M, Capaccioli S, Lucchesi M, Rolla P and Prevosto D **2012** *Macromolecules* **45** 2138–44.
- [105] Labahn D, Mix R and Schoenhals A **2009** *Phys. Rev. E* **79** 011801.
- [106] Yin H, Napolitano S and Schoenhals A **2012** *Macromolecules* **45** 1652–62.
- [107] Napolitano S, Capponi S and Vanroy B **2013** *Eur. Phys. J. E* **36** 61.
- [108] Erber M, Tress M, Mapesa E, Serghei A, Eichhorn K, Voit B and Kremer F **2010** *Macromolecules* **43** 7729–7733.
- [109] Lang D, Merling W and Simmons D **2014** *ACS Macro Lett.* **3** 758-62.
- [110] Simmons D **2015** *Macromol. Chem. Phys.* **217** 137-48.

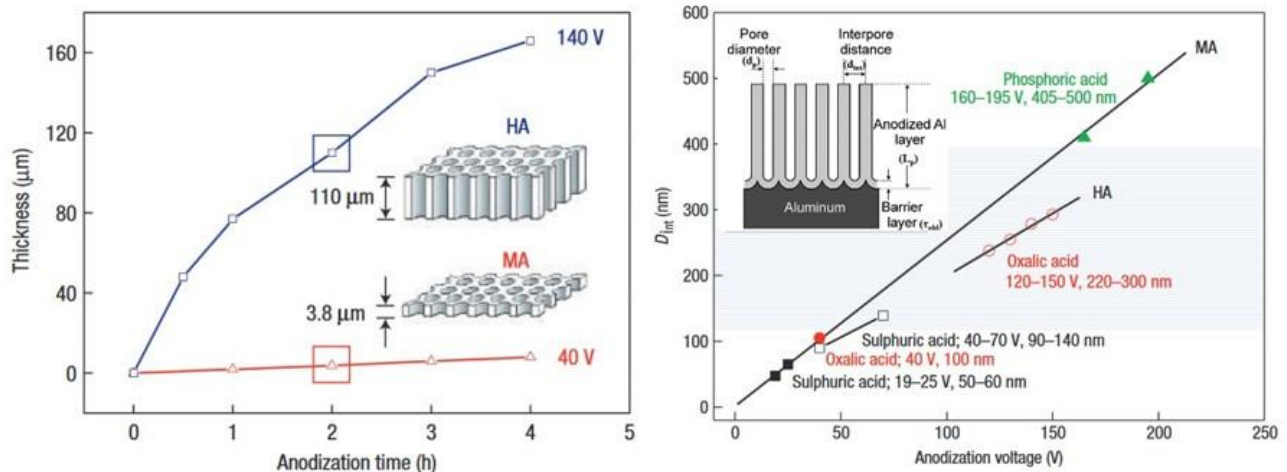
- [111] Christie D, Zhang C, Fu J, Koel B and Priestley R **2016** *J. Polym. Sci. B* **54** 1776-83.
- [112] Tsui O, Russell T and Hawker C **2001** *Macromolecules* **34** 5535–5539.
- [113] Tress M, Mapesa E, Kossack W, Kipnusu W, Reiche M and Kremer F **2013** *Science* **341**.
- [114] Tress M, Mapesa E and Kremer F **2015** *J. Non-Cryst. Solids* **407** 277-283.
- [115] Tress M, Serghei A, Kremer F **2009** *J. Chem. Phys.* **131** 154904.
- [116] Tress M, Erber M, Mapesa E, Huth H, Müller J, Serghei A, Schick C, Eichhorn K, Voit B and Kremer F **2010** *Macromolecules* **43** 9937–9944.
- [117] Merling W, Mileski J, Douglas J and Simmons D **2016** *Macromolecules* **49** 7597-7604.
- [118] Fryer D, Peters R, Kim E, Tomaszewski J, Nealey P, White C and Wu W **2001** *Macromolecules* **34** 5627.
- [119] Hanakata P, Douglas J and Starr F **2014** *Nat. Commun.* **5** 4163.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Πειραματικές Μέθοδοι-Υλικά-Μέθοδοι ανάλυσης

3.1 Δισκία Ανοδιωμένου Οξειδίου του Αλουμινίου (AAO)

Σημείο κλειδί στην παρούσα εργασία ήταν η επιλογή του τύπου του περιοριστικού μέσου. Ως εκ τούτου, νανοπόροι ανοδιωμένου οξειδίου αλουμίνιας που αποτελούνται από μια διάταξη παράλληλων, κυλινδρικών πόρων προσφέρουν μια καλά ελεγχόμενη γεωμετρία για την μελέτη του διδιάστατου περιορισμού. Δισκία AAO κατασκευάστηκαν πρώτη φορά το 1995 [1] από τους Fukuda et al μέσω ηλεκτροχημικής οξείδωσης αλουμινίου. Στις μέρες μας είναι δυνατόν να ελεγχθούν με ακρίβεια τα χαρακτηριστικά των πόρων μεταβάλλοντας την τάση ανοδίωσης και τον τύπο του ηλεκτρολύτη [2]. Πιο συγκεκριμένα, με το πρώτο στάδιο ανοδίωσης σε ένα φύλλο αλουμινίου δημιουργείται ένα στρώμα πόρων από οξείδιο του αλουμινίου απουσία τάξης. Στην συνέχεια αποκτούν την καλώς ορισμένη παράλληλη διάταξή τους με ένα δεύτερο στάδιο ανοδίωσης, όπου με τον κατάλληλο συνδυασμό τάσης και ηλεκτρολύτη καθορίζεται η διάμετρος τους.



Εικόνα 3.1. (αριστερά) Επίδραση του χρόνου και της τάσης ανοδίωσης στο πάχος των πόρων. (δεξιά) Επίδραση της τάσης ανοδίωσης και των χρησιμοποιούμενων οξέων στην διάμετρο των πόρων [1,2].

Στην μελέτη μας, χρησιμοποιήθηκαν δισκία AAO με διαμέτρους πόρων 400, 200, 65, 35 και 25 nm και πάχος περίπου 100 μm που κατασκευάστηκαν με τον παραπάνω τρόπο από την ερευνητική ομάδα του καθηγητή Martin Steinhart στο πανεπιστήμιο του Osnabruck.

3.2 Υλικά

Τα μοριακά χαρακτηριστικά των πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία δίνονται στους πίνακες 3.1 ως 3.4.

Πίνακας 3.1. Μοριακά βάρη (κατά αριθμό και κατά βάρος) και θερμοκρασίες υάλου των πολυϊσοπρενίων (από ΔΦ και ΔΘΣ).

δείγμα	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	T_g (K) (ΔΘΣ)	T_g (K) (ΔΦ)
I ₄	300		178	175
I ₇	500	560	182	180
I ₁₂	800	880	191	189
I ₂₄	1600	1730	197	198
I ₇₄	5000	5250	209	205
I ₂₉₄	2×10^4	2.08×10^4	211	208
I ₁₄₇₀	1×10^5	1.06×10^5		208

Πίνακας 3.2. Μοριακά βάρη (κατά αριθμό και κατά βάρος) και θερμοκρασίες υάλου (από ΔΦ και ΔΘΣ) για τα πολυ(μεθυλοφαινυλοσιλοξάνιο) (PMPS_x), πολυ(βινυλεστέρας του οξικού οξέος) (PVAc_x), πολυβουταδιένιο (PB_x), πολυ(διμεθυλοσιλοξάνιο) (PDMS_x), πολυστυρένιο (PS_x) και την γλυκερίνη. Ο δείκτης, x, συμβολίζει τον βαθμό πολυμερισμού.

δείγμα	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	T_g (K) (ΔΘΣ)	T_g (K) (ΔΦ)
PMPS ₇	970	1180	223	224
PMPS ₁₆	2200	2819	228	229
PMPS ₄₅	6140	7980	240	241
PMPS ₁₀₅	14260	17870	246	247
PMPS ₂₀₈	28300	29579	246	248
PVAc ₅₈₁	21210	59400	310	312
PI ₁₂	800	880	191	189
PB ₉	500	535	161	159

PB ₁₄	800	864	163	161
PB ₂₇	1500	1575	172	170
PB ₂₂₂	12000	12480	175	177
PB ₁₀₁₈	55000	58850	175	177
PDMS ₁₀₈	8000	8680	149	143
PS ₃	266	266	203	199
Glycerol	92		191	

Πίνακας 3.3. Μοριακά βάρη (κατά αριθμό και κατά βάρος) για τα πολυ(αιθυλενοξείδιο) (PEO), πολυ(ε-καπρολακτόνη) (PCL) και πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) (PMMA).

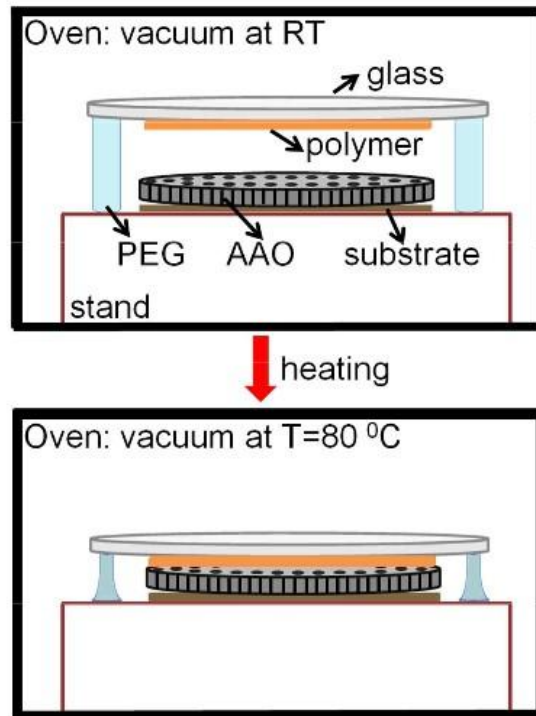
δείγμα	M_n (g/mol)	T_g (K) (ΔΦ)
PMMA ₉₀	6000	383
PCL ₂₈	7700	206
PEO ₃₉	2005	204

Πίνακας 3.4. Μοριακά βάρη (κατά αριθμό και βάρος) για τα πολυ(αιθυλενοξείδια).

δείγμα	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
PEO 50k	53090	44510	1.19
PEO 100k	92930	92930	1.11
PEO 500k	480000	480000	1.21
PEO 1M	1020000	884000	1.15

3.3 Μέθοδος ανύψωσης της στάθμης του πολυμερούς στους νανοπόρους

Η μελέτη της ανύψωσης των πολυμερών στους νανοπόρους ΑΑΟ πραγματοποιήθηκε υπό κενό με την μέθοδο που περιγράφεται στην Εικόνα 3.2.



Εικόνα 3.2. (πάνω) Τέσσερις κολώνες φτιαγμένες από PEO χρησιμοποιούνται για να στηρίξουν μια μικρή γιάλινη επιφάνεια στην οποία βρίσκεται απλωμένο ένα λεπτό φιλμ του πολυμερούς (~100 μm). Ένα δισκίο AAO τοποθετείται στη βάση και το συνολικό σύστημα εισέρχεται σε φούρνο υπό κενό σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από την θερμοκρασία τήξης του PEO. (κάτω) Οι κολώνες PEO τήκονται όταν η θερμοκρασία ξεπεράσει τους 60 $^{\circ}\text{C}$ και το πολυμερικό φιλμ έρχεται σε επαφή με τους νανοπόρους με αποτέλεσμα να ξεκινάει η διαδικασία του φιλτραρίσματος ($t=0$). Με αυτό τον τρόπο η ανύψωση της στάθμης του πολυμερούς μπορεί να μελετηθεί απουσία εγκλωβισμένου αέρα.

Στον πίνακα 3.5, παρουσιάζονται οι τιμές των μαζών των δειγμάτων που εισέρχονται στα διαφορετικά δισκία AAO μαζί με το κλάσμα όγκου των διαφορετικών πόρων (προέκυψε από ανάλυση μέσω του λογισμικού ImageJ).

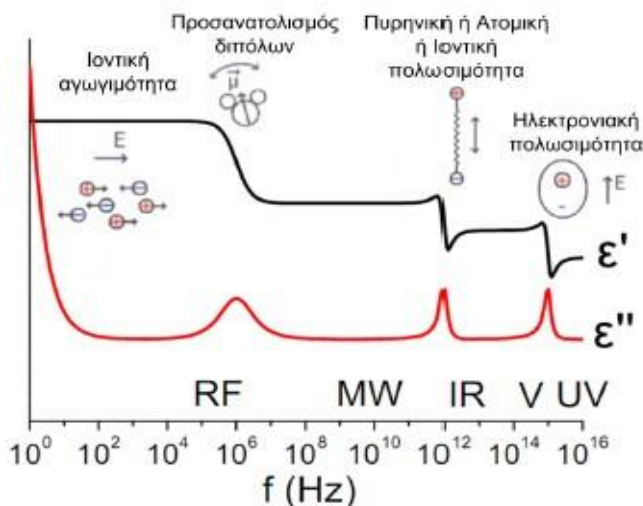
Πίνακας 3.5. Ολικό εμβαδόν, κλάσμα όγκου, άδειος όγκος και τυπική μάζα των δισκίων AAO.

	400 nm	65 nm	35 nm	25 nm
Ολικό εμβαδόν (m^2)	3.1×10^{-4}	3.1×10^{-4}	3.1×10^{-4}	3.1×10^{-4}
Κλάσμα όγκου (%)	58	44	14	40
Άδειος όγκος (m^3)	5.3×10^{-9}	5.3×10^{-9}	5.3×10^{-9}	5.3×10^{-9}
Τυπική μάζα (mg)	3-6	3-6	1.5-3.5	1.5-3.5

3.4 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία

3.4.1 Εισαγωγή

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία (ΔΦ) με μια μεγάλη περιοχή συχνοτήτων, μεταξύ 10^0 έως 10^{12} Hz [5,6], αποτελεί μία από τις πιο χρήσιμες τεχνικές για τη μελέτη της δυναμικής εύπλαστων υλικών, όπως πολυμερών και υγρών κρυστάλλων, μέσω των μόνιμων ηλεκτρικών διπόλων. Η μέθοδος βασίζεται στο φαινόμενο του συντονισμού και στην απόκριση του υλικού σε εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Σε ένα υλικό μπορούν να παρατηρηθούν διαφορετικοί διηλεκτρικοί μηχανισμοί, οι οποίοι αντιστοιχούν σε συγκεκριμένη συχνότητα f , ή χρόνο χαλάρωσης $\tau=1/f$ (εικόνα 3.3).



Εικόνα 3.3. Σχηματικό διάγραμμα διηλεκτρικών μηχανισμών ενός υλικού όπως εμφανίζονται στην διηλεκτρική διαπερατότητα (ϵ') και στις διηλεκτρικές απώλειες (ϵ'') για διάφορες συχνότητες.

Σύμφωνα με την Εικόνα 3.3 μπορούμε να παρατηρήσουμε, αρχίζοντας από τις υψηλές συχνότητες, τους εξής μηχανισμούς:

- (i) Ηλεκτρονική πολωσιμότητα: σε άτομα, όταν το ηλεκτρικό πεδίο μετατοπίζει το ηλεκτρονικό φορτίο σε σχέση με τον πυρήνα ($f \sim 10^{15}$ Hz).
- (ii) Πυρηνική ή ατομική ή ιοντική πολωσιμότητα: όταν γειτονικά θετικά και αρνητικά φορτία ταλαντώνονται παρουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου ($f \sim 10^{13}$ Hz).
- (iii) Διπολική χαλάρωση ή πόλωση από προσανατολισμό: οφείλεται στον προσανατολισμό των ενδογενών διπολικών ροπών του υλικού ως προς το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο ($f \sim 10^6$ Hz).
- (iv) Ιοντική χαλάρωση: ιοντική αγωγιμότητα ή διεπιφανειακή ή χωρική πολωσιμότητα ($f < 10^4$ Hz).

Στην παρούσα εργασία οι μετρήσεις έγιναν στην περιοχή συχνοτήτων 10^{-2} - 10^{-6} Hz.

3.4.2 Απόκριση παρουσία στατικού ηλεκτρικού πεδίου

Η απόκριση ενός υλικού λόγω των φαινομένων χαλάρωσης στο εφαρμοζόμενο εναλλασσόμενο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να παρακολουθηθεί μέσω της διηλεκτρικής συνάρτησης:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (3.1)$$

όπου ε' είναι το πραγματικό μέρος που ονομάζεται διηλεκτρική διαπερατότητα, και ε'' είναι το φανταστικό μέρος που ονομάζεται διηλεκτρική απορρόφηση ή διηλεκτρική απώλεια. Η μακροσκοπική πόλωση, \vec{P} , περιγράφει τη μετατόπιση του ηλεκτρικού φορτίου που προέρχεται από την απόκριση του υλικού σε ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο και συνδέεται με τη διηλεκτρική συνάρτηση μέσω της σχέσης:

$$\vec{P} = (\varepsilon^* - 1)\varepsilon_0\vec{E} \quad (3.2)$$

όπου ε_0 είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού. Η σχέση (3.2) περιγράφει μόνο τις διηλεκτρικές ιδιότητες στην γραμμική περιοχή (ένταση εξωτερικού πεδίου $< 10^6 \text{ Vm}^{-1}$) με τις οποίες και θα ασχοληθούμε στην παρούσα εργασία.

Ο Debye πρώτος μελέτησε την επίδραση ενός στατικού ηλεκτρικού πεδίου σε ένα σύστημα μορίων με ίδιες διπολικές ροπές που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου σε ένα υλικό επάγεται διπολική ροπή και η μακροσκοπική πόλωση δίνεται από τη σχέση:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i + \vec{P}_\infty = \frac{N}{V} \langle \vec{\mu} \rangle + \vec{P}_\infty \quad (3.3)$$

όπου μ_i τα μόνιμα ηλεκτρικά δίπολα, N ο αριθμός των διπόλων, P_∞ η συνολικά επαγόμενη ηλεκτρονιακή και ατομική πόλωση (στην παρούσα εργασία δεν θα εξεταστούν) και V ο όγκος των μορίων. Υποθέτοντας ότι το τοπικό πεδίο στην περιοχή ενός διπόλου ισούται με το εφαρμοζόμενο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, η ενέργεια ενός διπόλου είναι $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$. Σύμφωνα με την στατιστική Boltzmann, η μέση διπολική ροπή δίνεται από την σχέση:

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \frac{\int_{4\pi} \vec{\mu} \exp\left(\frac{\vec{\mu} \cdot \vec{E}}{k_B T}\right) d\Omega}{\int_{4\pi} \exp\left(\frac{\vec{\mu} \cdot \vec{E}}{k_B T}\right) d\Omega} \quad (3.4)$$

όπου T είναι η θερμοκρασία, k_B η σταθερά του Boltzmann και $d\Omega$ η στοιχειώδης στερεά γωνία. Σε ένα ισότροπο μέσο, στην πόλωση συνεισφέρει μόνο η συνιστώσα της διπολικής ροπής που είναι

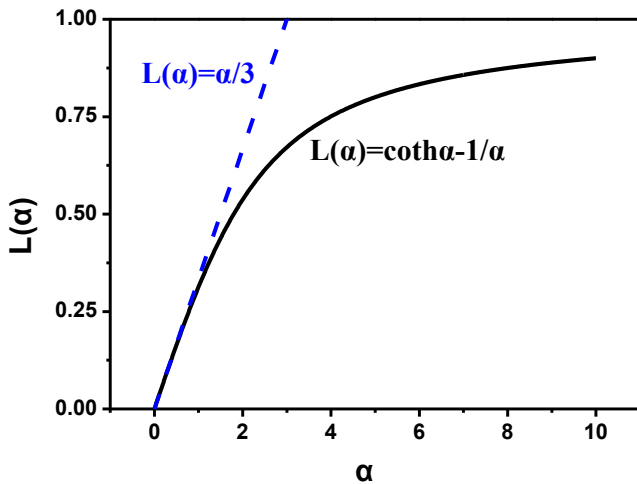
παράλληλη προς το εξωτερικό πεδίο και η ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι, $U = -\mu E \cos\theta$, όπου θ είναι η γωνία μεταξύ της διεύθυνσης της διπολικής ροπής και εκείνης του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Σύμφωνα με τα παραπάνω, η Εξ. (3.4) απλοποιείται σε:

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \frac{\int_0^\pi \mu \cos\theta \exp\left(\frac{\mu E \cos\theta}{k_B T}\right) \frac{1}{2} \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu E \cos\theta}{k_B T}\right) \frac{1}{2} \sin\theta d\theta} \quad (3.5)$$

Ο όρος $(1/2)\sin\theta d\theta$ αντιστοιχεί στη στερεά γωνία στη διεύθυνση θ . Θέτοντας $\alpha = \mu E / k_B T$ και $x = \mu E \cos\theta / k_B T$ προκύπτει $\langle \mu \rangle = \mu \langle \cos\theta \rangle$, όπου:

$$\langle \cos\theta \rangle = \frac{\frac{1}{a} \int_{-a}^a x \exp(x) dx}{\int_{-a}^a \exp(x) dx} = \coth(a) - \frac{1}{a} \equiv L(a) \quad (3.6)$$

είναι η συνάρτηση Langevin, $L(a)$, η οποία έχει ανάπτυγμα $L(a) = \frac{1}{3}a - \frac{1}{45}a^3 + \frac{2}{945}a^5 - \dots$. Η εξάρτηση της L από το a δίνεται στην Εικόνα 3.4.



Εικόνα 3.4. Εξάρτηση της συνάρτησης Langevin $L(a)$, από το a (μαύρη γραμμή) μαζί με την γραμμική προσέγγιση (μπλε γραμμή) για μικρές τιμές του a .

Για μικρές τιμές του ηλεκτρικού πεδίου ($\mu E / k_B T < 0.5$, για $\mu \sim 1$ debye και $k_B T \sim 0.02$ eV προκύπτει $E \sim 10^4$ V/m) ισχύει η γραμμική προσέγγιση:

$$\langle \vec{\mu} \rangle \cong \frac{\mu^2}{3k_B T} \vec{E} \quad (3.7)$$

Από τις εξισώσεις 3.2, 3.3 και 3.7 απουσία αλληλεπιδράσεων:

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{1}{3\varepsilon_0} \frac{\mu^2}{k_B T} \frac{N}{V}, \quad \varepsilon_\infty = 1 + \frac{P_\infty}{\varepsilon_0 E} \quad (3.8)$$

όπου $\varepsilon_\infty = \lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon'(\omega)$ και $\varepsilon_s = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \varepsilon'(\omega)$.

Η προσέγγιση Debye, δηλαδή ότι τα δίπολα δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, είναι αληθής μόνο σε πολύ αραιά διαλύματα. Ο Onsager, λαμβάνοντας υπόψη την πολωσιμότητα του τοπικού περιβάλλοντος και για πολικά μόρια σε σφαιρική κοιλότητα διηλεκτρικού συνεχούς μέσου, κατέληξε στη σχέση [7]:

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{1}{3\varepsilon_0} F \frac{\mu^2}{k_B T} \frac{N}{V}, \quad F = \frac{\varepsilon_s (\varepsilon_\infty + 2)^2}{3(2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)} \quad (3.9)$$

όπου F είναι ο παράγοντας διόρθωσης του τοπικού πεδίου (παράγοντας Onsager). Η σχέση 3.9 ισχύει για αραιά συστήματα (π.χ αραιά διαλύματα) αλλά παρουσιάζονται αποκλίσεις όταν τα δίπολα αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Σε αυτή την περίπτωση στην εξίσωση 3.8 εισάγεται ο παράγοντας συσχέτισης διπόλων Kirkwood-Fröhlich [8,9]:

$$g = \frac{\left\langle \sum_i \vec{\mu}_i \sum_j \vec{\mu}_j \right\rangle}{N\mu^2} = 1 + \frac{\left\langle \sum_i \sum_{i < j} \vec{\mu}_i \vec{\mu}_j \right\rangle}{N\mu^2} \quad (3.10)$$

ο οποίος εισάγει τη συνεισφορά της πόλωσης από προσανατολισμό στη διηλεκτρική συνάρτηση. Ο παράγοντας, g , μπορεί να είναι μικρότερος ή μεγαλύτερος από την μονάδα, ανάλογα με τον προσανατολισμό των μορίων (παράλληλα ή αντιπαράλληλα). Συνήθως το g είναι δύσκολο να μετρηθεί και υπολογίζεται μόνο η ενεργός διπολική ροπή, μ_{eff} :

$$\mu_{eff} = (g\mu^2)^{1/2} \quad (3.11)$$

Το g μπορεί να προκύψει από γνώση της διπολικής ροπής σε αραιά διαλύματα ή εναλλακτικά μέσω υπολογισμών της θεωρίας συναρτησιακής πυκνότητας (DFT) στην αέρια φάση.

3.4.3 Απόκριση παρουσία εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου

Με τη εφαρμογή εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου, $E(t)$, σε ένα διηλεκτρικό υλικό δημιουργείται πόλωση η οποία, στα πλαίσια της γραμμικής απόκρισης, δίνεται από τη σχέση:

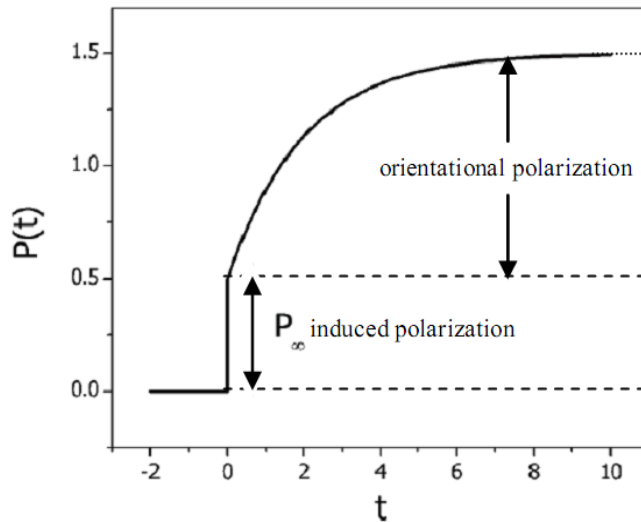
$$P(t) = P_{\infty} + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t \varepsilon(t-t') \frac{dE(t')}{dt'} dt' \quad (3.12)$$

Στη σχέση 3.12, $\varepsilon(t)$ είναι η χρονοεξαρτώμενη διηλεκτρική συνάρτηση και P_{∞} , η συνολική επαγόμενη πόλωση. Η εξίσωση 3.12 βασίζεται στη γραμμικότητα (η απόκριση του συστήματος σε δύο διεγέρσεις είναι το άθροισμα των δύο διαφορετικών αποκρίσεων) και στην αιτιότητα (μόνο παρελθούσες διεγέρσεις συνεισφέρουν στην απόκριση κατά το χρόνο, t). Η, $\varepsilon(t)$, μπορεί να μετρηθεί απευθείας ως η χρονικά εξαρτώμενη απόκριση που προκαλείται από μια μεταβολή του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου:

$$d\vec{E}(t)/dt = E_0 \delta(t) \quad (3.13)$$

$$\varepsilon(t) = (\vec{P}(t) - \vec{P}_{\infty} / \vec{E} \varepsilon_0) \quad (3.14)$$

Στην περίπτωση όπου ηλεκτρικό πεδίο E εφαρμόζεται την χρονική στιγμή $t=0$, έχουμε $P(t) = P_{\infty} + E \varepsilon_0 \varepsilon(t)$.



Εικόνα 3.5. Πόλωση ενός υλικού ως συνάρτηση του χρόνου, μετά από την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου, E , σε χρόνο $t=0$. Η ηλεκτρονιακή και η ατομική πόλωση, P_{∞} , επάγεται σχεδόν ακαριαία, ενώ η πόλωση από προσανατολισμό των μόνιμων διπόλων πλησιάζει ασυμπτωτικά την τελική της τιμή [9].

Αν εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο ως μια περιοδική συνάρτηση με σταθερή περίοδο:

$$\vec{E}(t, \omega) = E_0 \exp(-i\omega t) \quad (3.15)$$

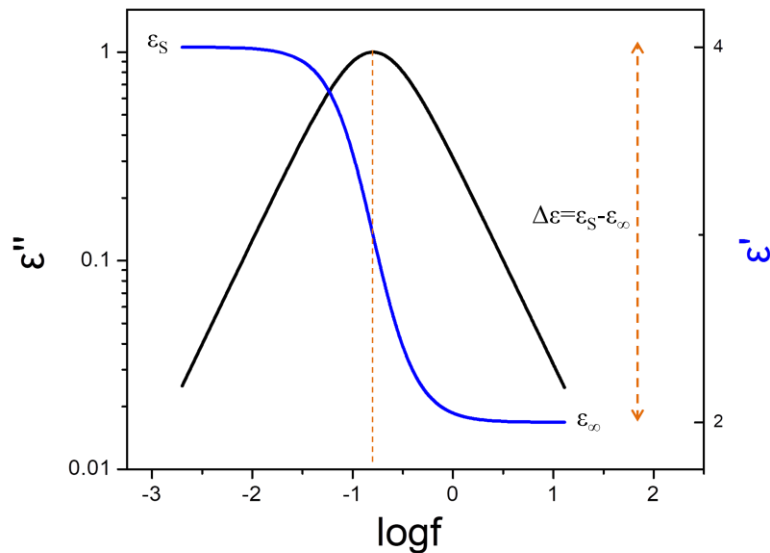
Όπου, $\omega=2\pi f$, είναι η γωνιακή συχνότητα, η εξίσωση 3.13 μετατρέπεται σε:

$$P(t, \omega) = \varepsilon_0 (\varepsilon^*(\omega) - 1) \vec{E}(t, \omega) \quad (3.16)$$

Η συσχέτιση μεταξύ της διηλεκτρικής συνάρτησης στο πεδίο συχνοτήτων, $\varepsilon^*(\omega)$, και στο πεδίο των χρόνων, $\varepsilon(t)$, δίνεται από την εξίσωση:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty - \int_0^\infty \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \exp(-i\omega t) dt \quad (3.17)$$

Το πραγματικό ($\varepsilon'(\omega)$) και το φανταστικό ($\varepsilon''(\omega)$) μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης αντιστοιχούν στην ενέργεια που αποθηκεύεται και στην ενέργεια που χάνεται ανά περίοδο. Η θέση του μεγίστου της $\varepsilon''(\omega)$ βρίσκεται κοντά στη μέση του σκαλοπατιού της $\varepsilon'(\omega)$ (για Debye ακριβώς στην μέση) και αντιστοιχεί σε μηχανισμό χαλάρωσης που περιλαμβάνει κάποια κίνηση των μόνιμων διπόλων (Εικόνα 3.6).



Εικόνα 3.6. Σχηματική αναπαράσταση του πραγματικού, ε' , και του φανταστικού, ε'' , μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης, ε^* , συναρτήσει του λογαρίθμου της κανονικοποιημένης γωνιακής συχνότητας για κατανομή χρόνων Debye.

Το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της $\varepsilon^*(\omega)$ δεν είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους, αλλά συνδέονται με τις εξισώσεις Kramers-Krönig [9]:

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\xi \varepsilon''(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi \quad (3.18)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\xi (\varepsilon'(\xi) - \varepsilon_\infty)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi + \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \quad (3.19)$$

Η απόκριση ενός συστήματος μπορεί ακόμη να εκφραστεί και μέσω του ηλεκτρικού μέτρου, $M^*(\omega)$, το οποίο συνδέεται με την διηλεκτρική συνάρτηση μέσω της σχέσης:

$$M^*(\omega) \varepsilon^*(\omega) = 1 \quad (3.20)$$

Το θεώρημα διακύμανσης-απορρόφησης [9] εγγυάται ότι τα μακροσκοπικά μεγέθη $\varepsilon^*(\omega)$, $M^*(\omega)$ αντανακλούν τις μικροσκοπικές ιδιότητες του υλικού, και συγκεκριμένα την κανονικοποιημένη συνάρτηση συσχέτισης:

$$\Phi(t) = \frac{\varepsilon(t) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{\langle \bar{\mu}(t) \bar{\mu}(0) \rangle}{\langle \mu^2 \rangle} \quad (3.21)$$

Από τη συνάρτηση συσχέτισης, $\varphi(t)$, (Εξ. 3.21), η εξάρτηση της διηλεκτρικής συνάρτησης καθώς και του πραγματικού, ε' , και φανταστικού, ε'' , μέρους της υπολογίζεται από:

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} &= 1 - i\omega \int_0^\infty \Phi(t) \exp(-i\omega t) dt \\ \frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} &= 1 - \omega \int_0^\infty \Phi(t) \sin(\omega t) dt \\ \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} &= \omega \int_0^\infty \Phi(t) \cos(\omega t) dt \end{aligned} \quad (3.22)$$

Η διηλεκτρική ένταση, $\Delta\varepsilon$, υπολογίζεται ολοκληρώνοντας το φανταστικό μέρος στην εξίσωση 3.20 για $\omega=0$, ως:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varepsilon''(\ln \omega) d \ln \omega \quad (3.23)$$

3.4.4 Κατανομή των χαρακτηριστικών χρόνων κίνησης – Μηχανισμός Debye

Το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο θέτει το σύστημα εκτός ισορροπίας. Αν ο χρόνος που απαιτείται για την επαναφορά είναι μοναδικός (μοντέλο Debye) τότε ο ρυθμός μείωσης της πόλωσης μπορεί να περιγραφεί από τη διαφορική εξίσωση:

$$\frac{d\bar{P}(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_D} \bar{P}(t) \quad (3.24)$$

όπου τ_D είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης του μοντέλου Debye (που είναι και η εξίσωση της ορμής του ηλεκτρονίου παρουσία εξωτερικού πεδίου με μηδενική απόσβεση στο μοντέλο Drude των μετάλλων). Η σχέση 3.24 έχει λύση εκθετικής μορφής και οδηγεί στη συνάρτηση συσχέτισης της μορφής:

$$\Phi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \quad (3.25)$$

Αντίστοιχα η διηλεκτρική συνάρτηση στην περιοχή των χρόνων έχει την μορφή

$$\varepsilon(t) = \varepsilon(\infty) + A \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \quad (3.26)$$

ενώ αντίστοιχα στην περιοχή των συχνοτήτων:

$$\begin{aligned} \varepsilon^*(\omega) &= \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left(1 - i\omega \int_0^\infty \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \exp(-i\omega t) dt\right) \\ &= \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1 + i\omega\tau_D} = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau_D} \end{aligned} \quad (3.27)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau_D^2} \quad (3.28)$$

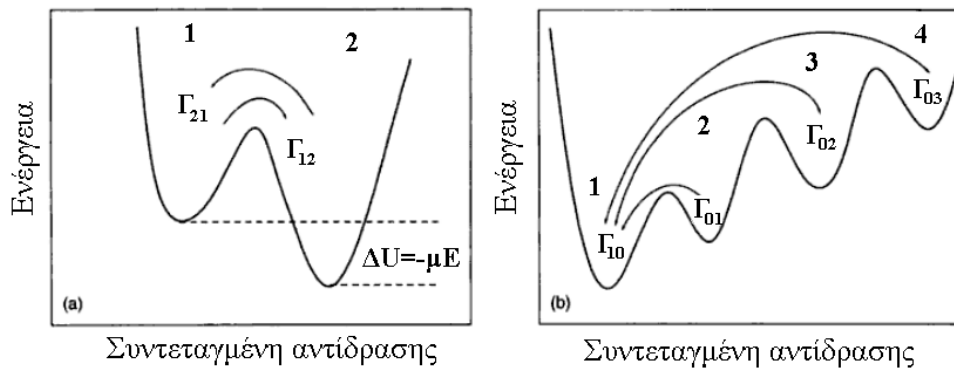
$$\varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon \frac{\omega\tau_D}{1 + \omega^2\tau_D^2}$$

Η περίπτωση αυτή, που είναι και η απλούστερη (η οποία όμως δεν απαντάται στη φύση) ονομάζεται χαλάρωση Debye, με κύριο χαρακτηριστικό τη συμμετρική κατανομή χρόνων γύρω από τη συχνότητα $f_{max} = \omega_{max}/2\pi = 1/2\pi\tau_{max}$. Η χαλάρωση Debye μπορεί να ερμηνευτεί μέσω ενός μοντέλου δύο καταστάσεων (Εικόνα 3.7). Σύμφωνα με αυτό, η εφαρμογή του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου διαταράσσει μία συμμετρική κατανομή ισοενεργεικών πληθυσμών με αποτέλεσμα τη δημιουργία μίας ευρείας (μη-συμμετρικής) κατανομής των χρόνων χαλάρωσης. Τα

ενεργειακά διαγράμματα κατά κανόνα είναι πιο πολύπλοκα, με αποτέλεσμα σπάνια να παρατηρείται χαλάρωση τύπου Debye. Επιλέγοντας ως συνάρτηση, $\Phi(t)$, τη συνάρτηση Kohlrausch–Williams–Watts (KWW) [9]:

$$\Phi(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta_{KWW}}\right) \quad (3.29)$$

όπου ο εκθέτης, β_{KWW} , λαμβάνει τιμές μεταξύ 0 και 1, η διηλεκτρική συνάρτηση μπορεί να περιγραφεί από εμπειρικές εξισώσεις. Οι πιο σημαντικές εμπειρικές εξισώσεις είναι οι Kohlrausch–Williams–Watts (KWW), Cole–Cole (CC), Cole–Davidson (CD) και Havriliak–Negami (HN) με πιο ακριβή την τελευταία την οποία και θα χρησιμοποιήσουμε στην ανάλυσή μας.



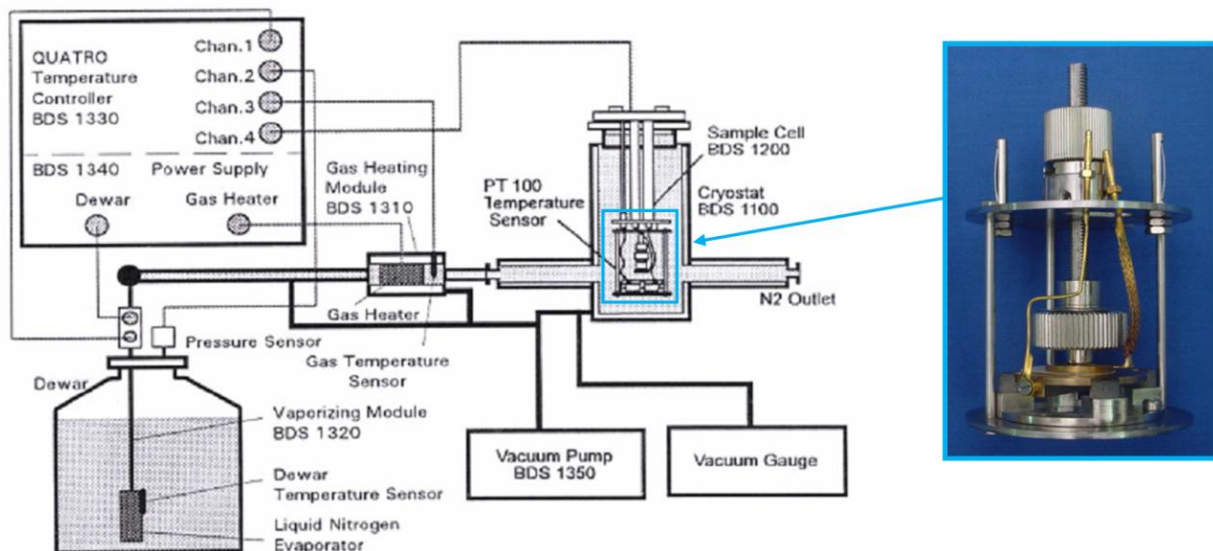
Εικόνα 3.7. Μοντέλο δύο καταστάσεων για τη χαλάρωση Debye. (a) Υπό την εφαρμογή του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου το σύστημα βρίσκεται εκτός ισορροπίας. Αυτό κάνει εφικτή τη μελέτη της χαλάρωσης μέσω της αλλαγής των πληθυσμών 1 και 2. (b) Πολύπλοκο ενεργειακό διάγραμμα με πολλά τοπικά ελάχιστα και πολλές μεταβάσεις που έχουν ως αποτέλεσμα μια ευρεία κατανομή χρόνων χαλάρωσης [10].

Πίνακας 3.6. Τρόποι περιγραφής της διηλεκτρικής συνάρτησης και οι αντίστοιχες σχέσεις για τη συσχέτιση των χαρακτηριστικών χρόνων με την προσαρμογή μέσω των παραπάνω εξισώσεων στη διηλεκτρική συνάρτηση, ϵ^* , και το ηλεκτρικό μέτρο, M^* .

• Debye:	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1 + i\omega\tau_D}$,	$\tau_{M''} = \tau_{\varepsilon''} \times \left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s} \right)$
• KWW:	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \times \left[1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right) \right]$,	$\tau_{M''} \sim \tau_{\varepsilon''} \times \left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s} \right)^{\frac{1}{\beta}}$
• CC:	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1 + (i\omega\tau_D)^\alpha}$,	$\tau_{M''} \sim \tau_{\varepsilon''} \times \left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s} \right)^{\frac{1}{\alpha}}$
• CD:	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{(1 + i\omega\tau_D)^\gamma}$,	$\tau_{M''} \sim \tau_{\varepsilon''} \times \left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s} \right)^{\frac{1}{\gamma}}$
• HN:	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{(1 + (i\omega\tau_D)^\alpha)^\gamma}$,	$\tau_{M''} \sim \tau_{\varepsilon''} \times \left(1 + \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_\infty} \right)^{\frac{1}{\alpha}}$

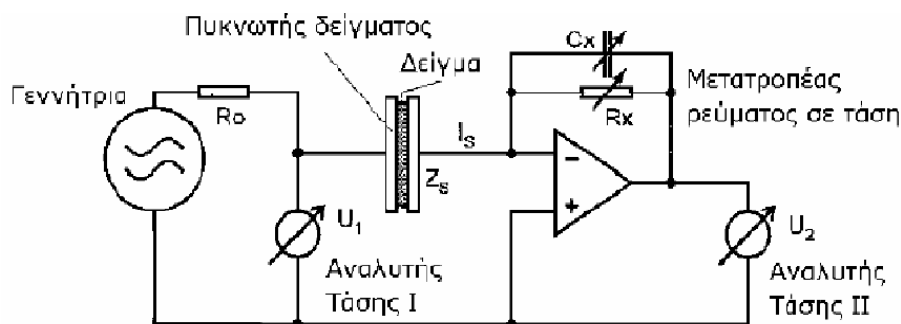
3.4.5 Πειραματική διάταξη

Η τεχνική της ΔΦ εφαρμόστηκε στο Εργαστήριο Ε του Τμήματος Φυσικής του Παν. Ιωαννίνων (Soft Matter Lab). Για τη μέτρηση της διηλεκτρικής συνάρτησης χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα BDS (Novocontrol) (Εικόνα 3.8), αποτελούμενο από έναν αναλυτή απόκρισης συχνότητας (Alpha) και ένα διηλεκτρικό μετατροπέα ευρείας ζώνης. Οι διηλεκτρικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 173-423 K σε ατμοσφαιρική πίεση και για συχνότητες από 10^{-2} έως 10^6 Hz. Το δείγμα μας αποτελούνταν από δύο ηλεκτρόδια, με διάμετρο 20 mm ή 10 mm (για τα καθαρά και τα υπό περιορισμό πολυμερή αντίστοιχα). Η θερμοκρασία ελεγχόταν με ένα σύστημα Novocontrol Quatro Cryosystem συνεχούς ροής αερίου αζώτου, με ακρίβεια ± 0.05 °C.



Εικόνα 3.8. (αριστερά) η πειραματική διάταξη του συστήματος διηλεκτρικής φασματοσκοπίας με μεταβαλλόμενη θερμοκρασία υπό ατμοσφαιρική πίεση, μαζί με το σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας, (δεξιά) μεγέθυνση τμήματος της κυψελίδας με τα δύο ηλεκτρόδια.

Στην Εικόνα 3.9 φαίνεται η βασική σύνθεση της μετρικής διάταξης για τη μέτρηση της σύνθετης αντίστασης ενός "πυκνωτή" που έχει ως διηλεκτρικό το προς μελέτη δείγμα.



Εικόνα 3.9. Το κύκλωμα διηλεκτρικών μετρήσεων. Το προς μέτρηση δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στους οπλισμούς του πυκνωτή και καταγράφεται η σύνθετη αντίσταση που οδηγεί στον υπολογισμό της διηλεκτρικής συνάρτησης.

Εφαρμόζοντας στους οπλισμούς του πυκνωτή ένα ημιτονοειδές ηλεκτρικό πεδίο

$$E^*(\omega) = E_0 \exp(-i\omega t) \quad (3.30)$$

με γωνιακή συχνότητα, ω , και με ένταση πεδίου μέσα στα όρια της γραμμικής απόκρισης, η ηλεκτρική διαπερατότητα μπορεί να προκύψει από μετρήσεις της μιγαδικής εμπίεσης, $Z^*(\omega)$, ως:

$$Z^*(\omega) = Z' + iZ'' = \frac{U_1}{I_s} = -\frac{U_1}{U_2} Z_x \quad (3.31)$$

όπου, Z_x , είναι η σύνθετη αντίσταση των παράλληλα συνδεδεμένων R_x και C_x . Η διηλεκτρική συνάρτηση, $\varepsilon^*(\omega)$, υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)} \Rightarrow \begin{cases} \varepsilon' = \frac{Z''}{\omega C_0 |Z|^2} \\ \varepsilon'' = \frac{Z'}{\omega C_0 |Z|^2} \end{cases} \quad (3.32)$$

όπου C_0 είναι η χωρητικότητα απουσία διηλεκτρικού η οποία υπολογίζεται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πυκνωτή (αν το υλικό είναι ωμικός αγωγός, τότε $Z=R$, $\varepsilon'=0$, και $\varepsilon''=1/\omega RC_0$, δηλαδή η ιοντική αγωγιμότητα εμφανίζεται μόνο στο φανταστικό μέρος). Μετά τον υπολογισμό της διηλεκτρικής συνάρτησης εύκολα προκύπτουν οι συναρτήσεις $M^*(\omega)$ και $\sigma^*(\omega)$, μέσω των παρακάτω σχέσεων:

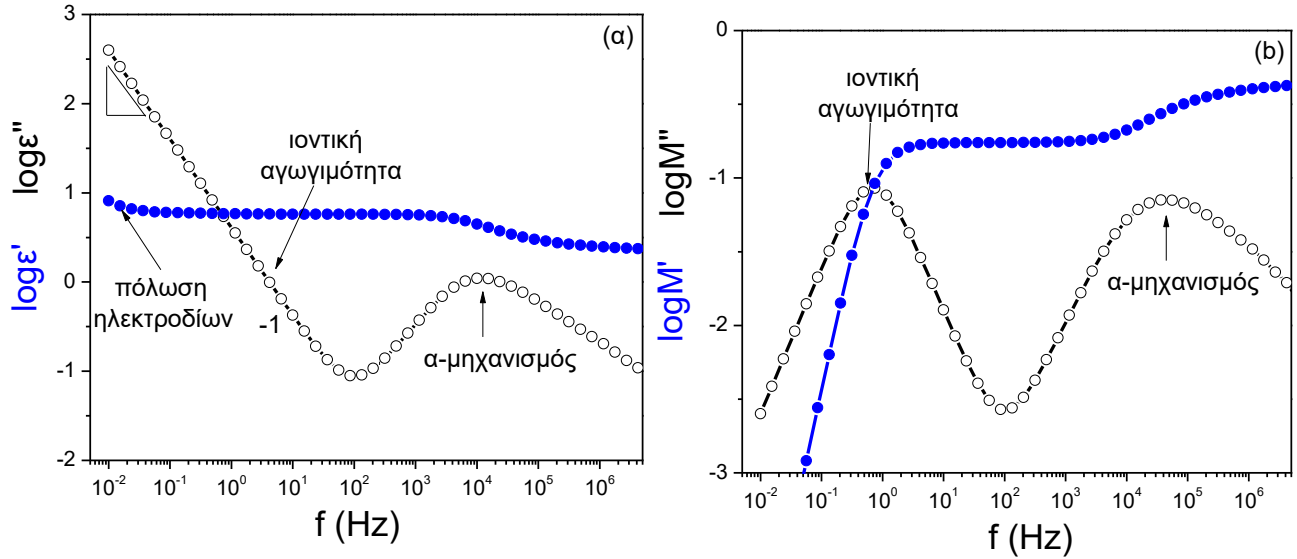
$$M^*(\omega) = M' + iM'' = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} \Rightarrow \begin{cases} M' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \\ M'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \end{cases} \quad (3.33)$$

$$\sigma^*(\omega) = \sigma' + i\sigma'' = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega) \Rightarrow \begin{cases} \sigma' = \omega\varepsilon_0\varepsilon'' \\ \sigma'' = \omega\varepsilon_0\varepsilon' \end{cases} \quad (3.34)$$

3.4.6 Ανάλυση των μετρήσεων

Στην Εικόνα 3.10a δείχνουμε ένα χαρακτηριστικό φάσμα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ενός πολυμερούς με τις καμπύλες του πραγματικού (ε') και του φανταστικού (ε'') μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας. Παρατηρούμε ότι στην περιοχή $f > 10^2$ Hz ο διηλεκτρικός μηχανισμός χαλάρωσης χαρακτηρίζεται από κορυφή στο ε'' (διηλεκτρική απορρόφηση) έχοντας συνήθως κάποια ασύμμετρη κατανομή (non - Debye), και από παράλληλη αύξηση με μορφή βήματος στο ε' (διηλεκτρική αποθήκευση) [11]. Σε χαμηλές συχνότητες υπάρχει αύξηση στο φανταστικό μέρος που οφείλεται στο φαινόμενο της ιοντικής αγωγιμότητας ($\varepsilon'' \sim \sigma_{dc}/\omega\varepsilon_0$ όπου σ_{dc} η αγωγιμότητα συνεχούς) καθώς και πόλωση των ηλεκτροδίων (λόγω συσσώρευσης φορτίου στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων). Όπως έχουμε αναφέρει και στην

παράγραφο 3.1.4, οι μηχανισμοί χαλάρωσης σπάνια ακολουθούν τη συμμετρική κατανομή Debye. Σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιούμε άλλες εμπειρικές συναρτήσεις (Πίνακας 3.6).



Εικόνα 3.10. (α) Πραγματικό (ϵ' , μπλε σημεία) και φανταστικό (ϵ'' , μαύρα σημεία) μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης, $\epsilon^*(\omega)$. Στις υψηλές συχνότητες εμφανίζεται ο α-μηχανισμός χαλάρωσης ενώ σε χαμηλότερες συχνότητες η ιοντική αγωγιμότητα και σε ακόμη πιο χαμηλές η πόλωση των ηλεκτροδίων. (β) Πραγματικό (M' , μπλε σημεία) και φανταστικό (M'' , μαύρα σημεία) μέρος του ηλεκτρικού μέτρου. Σε χαμηλές συχνότητες τα M' και M'' εμφανίζουν εξάρτηση $\sim \omega^2$ και $\sim \omega^1$, αντίστοιχα. Από το σημείο τομής τους μπορεί να εξαχθεί ο χαρακτηριστικός χρόνος κίνησης των ιόντων.

Στην παρούσα εργασία έγινε χρήση της συνάρτησης των Havriliak-Negami HN [12] που έχει αποδειχθεί ότι είναι η πιο εύχρηστη διηλεκτρική συνάρτηση έχοντας δύο παραμέτρους ασυμμετρίας:

$$\frac{\epsilon^*(\omega, T, P) - \epsilon_\infty(T, P)}{\Delta\epsilon(T, P)} = \frac{1}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha)^\gamma} \quad (3.35)$$

όπου $\Delta\epsilon$ είναι η διηλεκτρική ισχύς του υπό εξέταση μηχανισμού, τ_{HN} είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος της συνάρτησης, ενώ οι παράμετροι α και γ περιγράφουν τη συμμετρική και ασύμμετρη διεύρυνση της κατανομής των χρόνων χαλάρωσης, αντίστοιχα. Στην παρούσα εργασία οι χρόνοι χαλάρωσης εξήχθησαν από τις θέσεις μέγιστων απωλειών (τ_{max}) του φανταστικού μέρους ϵ'' της διηλεκτρικής συνάρτησης και σχετίζονται με τις παραμέτρους της συνάρτησης προσαρμογής HN (τ_{HN}) μέσω της σχέσης:

$$\tau_{\max} = \tau_{HN} \left[\frac{\sin\left(\frac{\alpha\gamma\pi}{2(1+\gamma)}\right)}{\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2(1+\gamma)}\right)} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad (3.36)$$

Η προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα έγινε με άθροισμα τόσων συναρτήσεων Havriliak-Negami όσοι είναι και οι μηχανισμοί που εμφανίζονται ταυτόχρονα στο φάσμα. Κατά τη διαδικασία χρησιμοποιήθηκε κυρίως το φανταστικό μέρος ε'' , αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις (φάσματα υψηλών θερμοκρασιών με επικαλύψεις κάποιων αργών μηχανισμών από την ιοντική αγωγιμότητα) έγινε χρήση και της παραγώγου του πραγματικού μέρους μέσω της σχέσης [13]:

$$\varepsilon''_{der} = -\left(\frac{\pi}{2}\right) \frac{d\varepsilon'}{d \ln \omega}, \quad \omega = 2\pi f \quad (3.37)$$

Αυτό γίνεται εξαιτίας του γεγονότος ότι το ε' δεν επηρεάζεται από την αγωγιμότητα και έτσι είναι πολύ χρήσιμο στην ανάλυση μηχανισμών που υπερκαλύπτονται από την αγωγιμότητα. Οι εξισώσεις που συνδέουν τα ε' , ε'' , και ε''_{der} με τη συνάρτηση HN είναι:

$$\varepsilon'_{HN} = \Delta\varepsilon \frac{\cos\theta}{\left(1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right)^{\gamma/2}} \quad (3.38)$$

$$\varepsilon''_{HN} = \Delta\varepsilon \frac{\sin\theta}{\left(1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right)^{\gamma/2}} \quad (3.39)$$

$$\varepsilon''_{der} = -\left(\frac{\pi}{2}\right) \Delta\varepsilon \frac{\alpha\gamma(\omega\tau)^\alpha (\cos(\theta - \alpha\pi/2) + \cos\theta(\omega\tau)^\alpha)}{\left(1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos(\alpha\pi/2) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right)^{(1+\gamma)/2}} \quad (3.40)$$

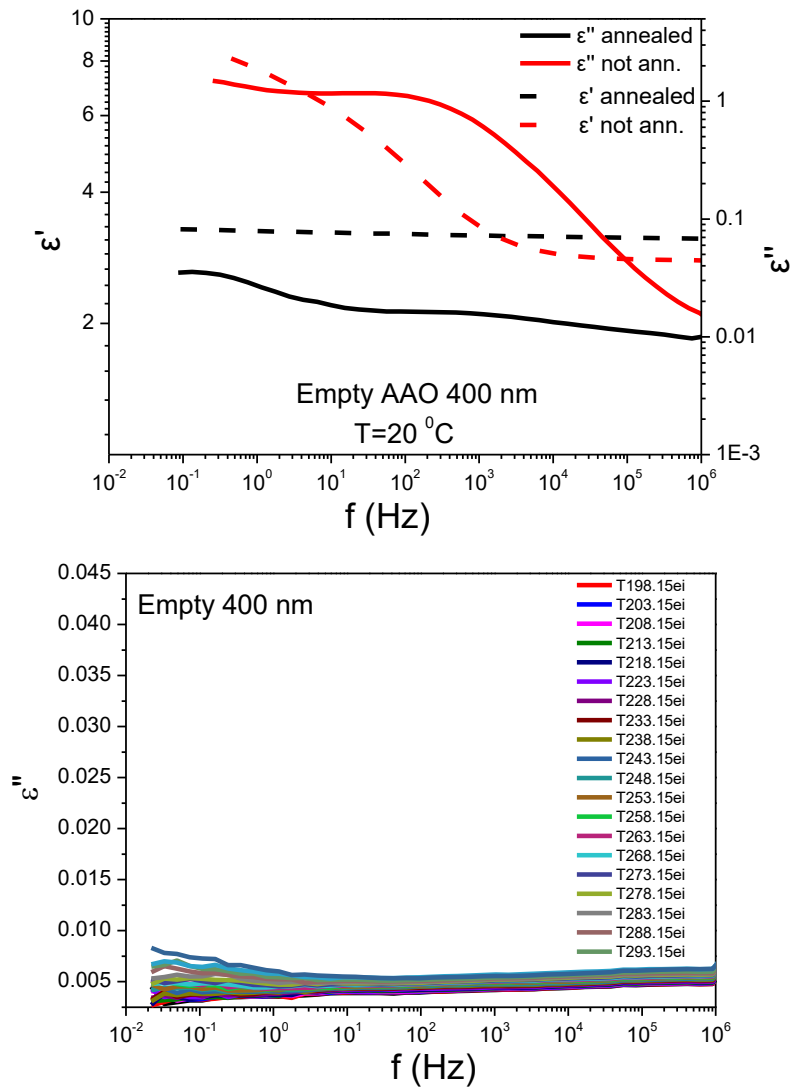
όπου

$$\theta = \gamma \tan^{-1} \left(\frac{(\omega\tau)^\alpha \sin(\alpha\pi/2)}{1 + (\omega\tau)^\alpha \cos(\alpha\pi/2)} \right) \quad (3.41)$$

3.4.7 Διηλεκτρική φασματοσκοπία υπό περιορισμό

Πριν τις διηλεκτρικές μετρήσεις, όλα τα ΑΑΟ δισκία υπέστησαν ανόπτηση στους 180 °C κατά την διάρκεια μιας νύχτας με σκοπό να απομακρυνθεί οποιαδήποτε ποσότητα υγρού έχουν απορροφήσει οι πόροι. Σαν ένα παράδειγμα, η Εικόνα 3.11 αναπαριστά την διηλεκτρική επιδεκτικότητα και την διηλεκτρική απορρόφηση άδεια αλουμίνας με διάμετρο πόρων 400 nm πριν και μετά την ανόπτηση σαν συνάρτηση της συχνότητας σε (πάνω) θερμοκρασία δωματίου και (κάτω)

διαφορετικές θερμοκρασίες. Είναι εμφανές, πριν την ανόπτηση, ένας μηχανισμός ηρέμησης μεγάλης διηλεκτρικής έντασης που οφείλεται στο δεσμευμένο νερό. Αντίθετα, μετά την ανόπτηση, η διηλεκτρική απορρόφηση έχει μια σταθερή πολύ μικρή τιμή παρουσιάζοντας μια ασθενή σχέση διασποράς για χαμηλές συχνότητες και θερμοκρασίες πλησίον της θερμοκρασίας δωματίου και άνω.



Εικόνα 3.11. (πάνω) Διηλεκτρική επιδεκτικότητα (διακεκομμένη γραμμή) και απορρόφηση (συμπαγής γραμμή) ενός άδειου AAO δισκίου με διάμετρο πόρων 400 nm πριν (κόκκινες γραμμές) και μετά (μαύρες γραμμές) την ανόπτηση συναρτήσει της συχνότητας σε θερμοκρασία δωματίου. (κάτω) Διηλεκτρική απορρόφηση σε διαφορετικές θερμοκρασίες οι οποίες δείχνονται με διαφορετικά χρώματα.

Στην πορεία, πριν την ανάλυση των αποτελεσμάτων, ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στο να ληφθεί υπόψιν το γεγονός ότι το υπό μελέτη σύστημα είναι ένα ετερογενές διηλεκτρικό μέσο αποτελούμενο από ένα μείγμα του υλικού της περιοριστικής μήτρας (AAO) και του πολυμερούς που βρίσκεται εντός της μήτρας (Εικόνα 3.12) και του οποίου η δυναμική μας ενδιαφέρει. Η

ύπαρξη ετερογένειας στο μέσο, ειδικά στην περίπτωση που οι δύο φάσεις έχουν αρκετά διαφορετικά χαρακτηριστικά (επιδεκτικότητα και αγωγιμότητα), οδηγεί στην εμφάνιση ισχυρής διεπιφανειακής πόλωσης η οποία έχει ως αποτέλεσμα να τροποποιείται η απόκριση του υλικού σε ένα εξωτερικό πεδίο. Το συγκεκριμένο πρόβλημα μελετήθηκε αρχικά από τους Maxwell και Wagner και αργότερα βελτιώθηκε από τον Sillars (MWS) [48-52]. Το γενικό αποτέλεσμα στο οποίο θα αναφερόμαστε ως σχέση MWS είναι:

$$\varepsilon_c^* = \varepsilon_m^* \frac{\eta \varepsilon_f^* + (1-\eta) \varepsilon_m^* + (1-\eta)(\varepsilon_f^* - \varepsilon_m^*) \phi_f}{\eta \varepsilon_f^* + (1-\eta) \varepsilon_m^* - \eta(\varepsilon_f^* - \varepsilon_m^*) \phi_f},$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \varepsilon_c' = \frac{\varepsilon_m'(ac + bd) - \varepsilon_m''(cb - ad)}{c^2 + d^2} \\ \varepsilon_c'' = \frac{\varepsilon_m'(cb - ad) + \varepsilon_m''(ac + bd)}{c^2 + d^2} \end{cases} \quad (3.42)$$

$$\text{όπου } a = \eta \varepsilon_f' + (1-\eta) \varepsilon_m' + (1-\eta) \varepsilon_f' \phi_f - (1-\eta) \varepsilon_m' \phi_f$$

$$b = \eta \varepsilon_f'' + (1-\eta) \varepsilon_m'' + (1-\eta) \varepsilon_f'' \phi_f - (1-\eta) \varepsilon_m'' \phi_f$$

$$c = \eta \varepsilon_f' + (1-\eta) \varepsilon_m' - \eta \varepsilon_f' \phi_f + \eta \varepsilon_m' \phi_f$$

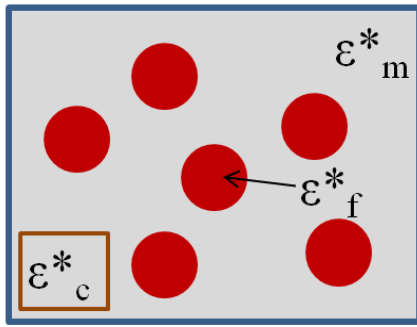
$$d = \eta \varepsilon_f'' + (1-\eta) \varepsilon_m'' - \eta \varepsilon_f'' \phi_f + \eta \varepsilon_m'' \phi_f$$

Εδώ, ε_c^* είναι η μιγαδική διηλεκτρική επιδεκτικότητα του μείγματος (μετρούμενη ποσότητα), ε_f^* είναι η μιγαδική διηλεκτρική επιδεκτικότητα του πολυμερούς υπό περιορισμό και ε_m^* η μιγαδική διηλεκτρική επιδεκτικότητα της μήτρας (ΑΑΟ). Στην σχέση (3.42), το ϕ_f αναπαριστά το ποσοστό όγκου του πολυμερούς ενώ η ποσότητα η συμβολίζει τον παράγοντα σχήματος ο οποίος μπορεί να προσαρμοστεί από σχήμα πεπλατυσμένου έως επιμήκους ελλειψοειδούς. Η σχέση (3.42) μπορεί να γραφεί και ως:

$$\varepsilon_c^* = (1 - \phi_f) \varepsilon_m^* + \phi_f \varepsilon_f^* - \frac{\eta \phi_f (1 - \phi_f) (\varepsilon_m^* - \varepsilon_f^*)}{\eta (1 - \phi_f) \varepsilon_f^* + (\eta (\phi_f - 1) + 1) \varepsilon_m^*}, \quad (3.43)$$

$$\Rightarrow \varepsilon_c^* = (1 - \phi_f) \varepsilon_m^* + \phi_f \varepsilon_f^* - \eta \phi_f (1 - \phi_f) \varepsilon_{cross}^*$$

Διαπιστώνουμε λοιπόν ότι το φάσμα δεν έχει μόνο συνεισφορές από τις δύο συνιστώσες με τα ποσοστά όγκου του καθενός (δύο πρώτοι όροι) αλλά περιέχει επίσης και τον όρο, ε_{cross}^* , ο οποίος μειώνει την ολική επιδεκτικότητα.



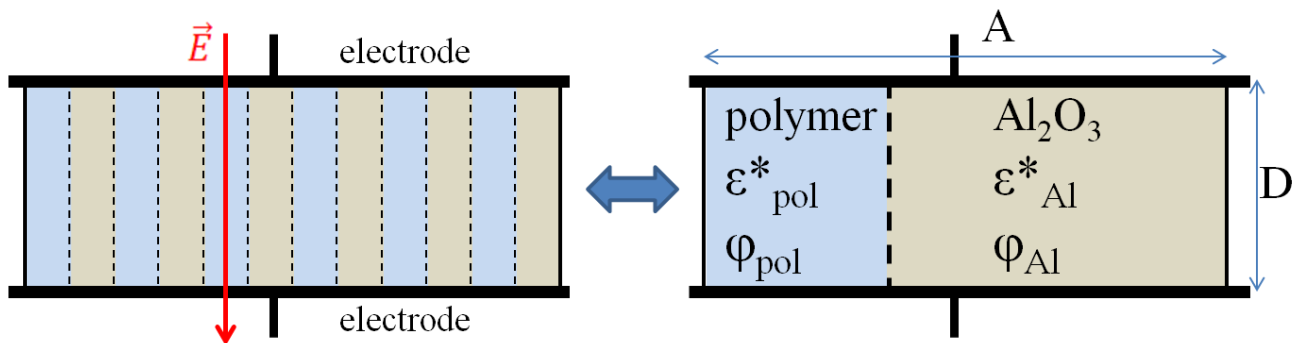
Εικόνα 3.12. Γεωμετρία του μοντέλου δύο φάσεων. Η ολική διηλεκτρική απόκριση σε μια συγκεκριμένη συχνότητα του ετερογενούς υλικού είναι ϵ_c^* .

Για την προσέγγιση κυλίνδρων με επιμήκη ελλειψοειδή, το η δίνεται από την σχέση:

$$\eta = -\frac{1}{\left(\frac{a}{b}\right)^2 - 1} + \frac{\frac{a}{b}}{\left(\left(\frac{a}{b}\right)^2 - 1\right)^{3/2}} \ln \left(\frac{a}{b} + \left(\left(\frac{a}{b}\right)^2 - 1 \right)^{1/2} \right), \quad (3.44)$$

Εδώ $a=100 \mu\text{m}$ και $b=400 \text{ nm}$, οπότε το η είναι ίσο με 8.34×10^{-5} .

Στην παρούσα μελέτη, το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο (\vec{E}) είναι παράλληλο στον μεγάλο άξονα των πόρων και ως εκ τούτου το ισοδύναμο κύκλωμα (Εικόνα 3.13) αποτελείται από δύο πυκνωτές σε παράλληλη σύνδεση που έχουν επιδεκτικότητες ϵ_{pol}^* και ϵ_{AAO}^* .



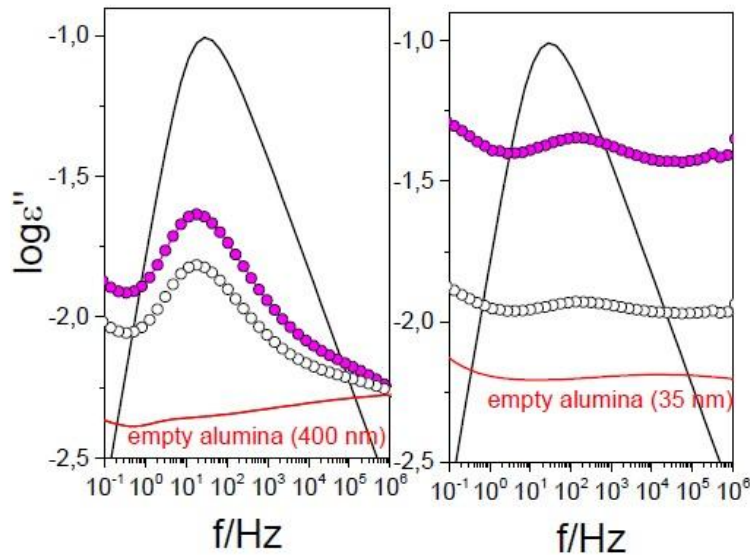
Εικόνα 3.13. Σχηματικό της πραγματικής γεωμετρίας που χρησιμοποιείται στις διηλεκτρικές μετρήσεις και της ισοδύναμης γεωμετρίας.

Η ολική μετρούμενη εμπέδηση συνδέεται με τις αντίστοιχες των ξεχωριστών πυκνωτών μέσω της σχέσης $1/Z_c^* = 1/Z_{pol}^* + 1/Z_{AAO}^*$ οδηγώντας στο εξής απλό σύστημα προσθετικών σχέσεων για τα πραγματικά και τα φανταστικά μέρη (όπου D =πάχος πυκνωτή και A =εμβαδόν ηλεκτροδίου):

$$\frac{1}{Z_c^*} = \frac{1}{Z_{pol}^*} + \frac{1}{Z_{AAO}^*} \Rightarrow \frac{1}{D} = \frac{1}{\varepsilon_c^* A} + \frac{1}{\varepsilon_{pol}^* \phi_{pol} A} + \frac{1}{\varepsilon_{AAO}^* \phi_{AAO} A}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \varepsilon_c' = \phi_{pol} \varepsilon_{pol}' + \phi_{AAO} \varepsilon_{AAO}' \\ \varepsilon_c'' = \phi_{pol} \varepsilon_{pol}'' + \phi_{AAO} \varepsilon_{AAO}'' \end{cases} \quad (3.44)$$

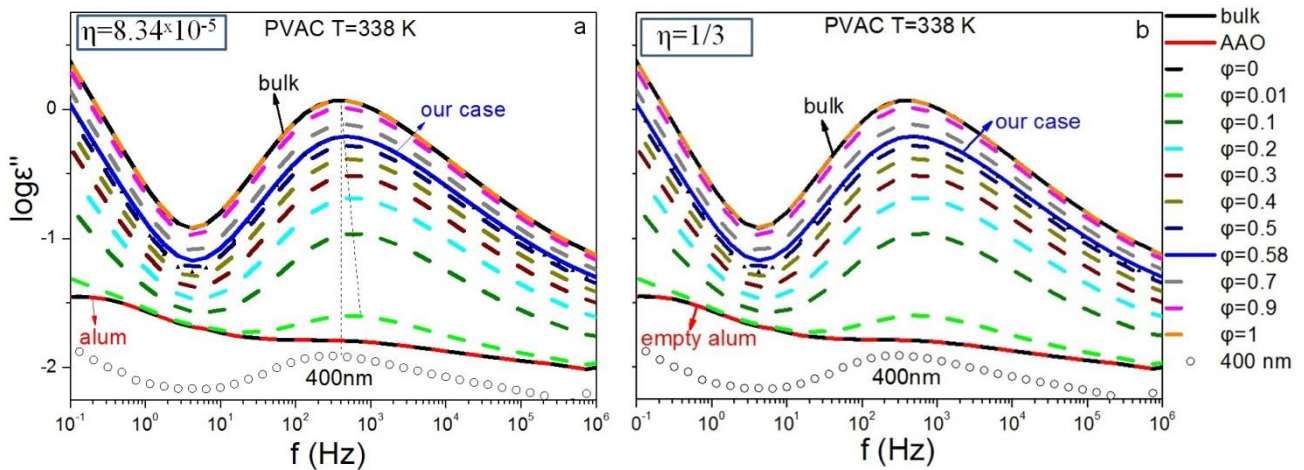
Στην Εικόνα 3.14 περιλαμβάνονται κάποιες ενδεικτικές καμπύλες οι οποίες δείχνουν τις συνεισφορές από την άδεια αλουμίνα και το καθαρό πολυμερές PMPS₄₅ εντός των ΑΑΟ πόρων με διαμέτρους 400 και 35 nm.



Εικόνα 3.14. (Αριστερά) Διάγραμμα διηλεκτρικών απωλειών του PMPS₄₅ άνευ περιορισμού (μαύρη γραμμή), PMPS₄₅ εντός πόρων με διάμετρο 400 nm (μαύροι κύκλοι), άδεια ΑΑΟ με διάμετρο 400 nm (κόκκινη γραμμή) και υπολογισμένη διηλεκτρική απώλεια του PMPS₄₅ μέσω των σχέσεων (3.42) ή (3.44) (γεμάτα σύμβολα). Όλες οι καμπύλες αναφέρονται σε θερμοκρασία 248 K. (Δεξιά) Διάγραμμα διηλεκτρικών απωλειών του PMPS₄₅ άνευ περιορισμού (μαύρη γραμμή), PMPS₄₅ εντός πόρων με διάμετρο 35 nm (μαύρη κύκλοι), άδεια ΑΑΟ με διάμετρο 35 nm (κόκκινη γραμμή) και υπολογισμένη διηλεκτρική απώλεια του PMPS₄₅ μέσω των σχέσεων (3.42) ή (3.44) (γεμάτα σύμβολα). Όλες οι καμπύλες αναφέρονται σε θερμοκρασία 248 K.

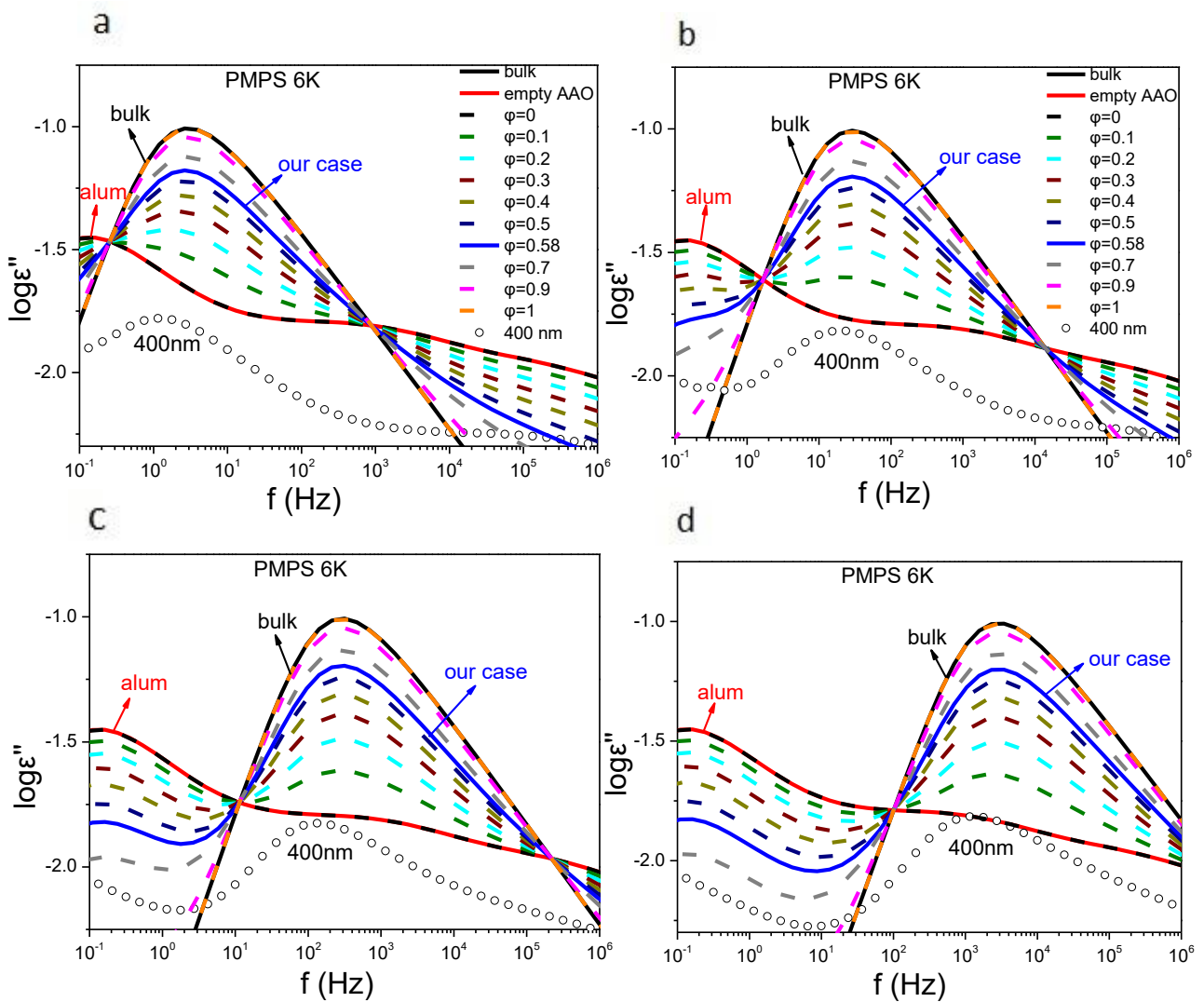
Το ερώτημα που χρήζει αποσαφήνισης εδώ σχετίζεται με το ποιο είναι το ποσοστό της μεταβολής που παρατηρείται στο διηλεκτρικό φάσμα υπό περιορισμό (όπως μείωση της διηλεκτρικής έντασης, διεύρυνση της κατανομής ή μετατόπιση των κορυφών) το οποίο οφείλεται στο φαινόμενο της διηλεκτρικής μίξης. Στην συνέχεια θα ελέγξουμε την επίδραση της MWS θεωρίας μέσω προσομοιώσεων για τα πολυμερή PMPS και PVAC. Η διηλεκτρική απορρόφηση, ε_c''

, η οποία δίνεται από την σχέση (3.42) (ή ισοδύναμα την (3.44)) φαίνεται στην Εικόνα 3.15 για διαφορετικές τιμές του φ (διακεκομμένες γραμμές) μαζί με τις αντίστοιχες καμπύλες του PVAC απουσία περιορισμού (μαύρη γραμμή), του PVAC εντός AAO με διάμετρο πόρου 400 nm (κύκλοι) και της άδειας αλουμίνιας (κόκκινη γραμμή). Παρατηρούμε ότι ικανοποιούνται τα δύο όρια του κλάσματος όγκου, δηλαδή όταν $\varphi \rightarrow 0$, $\varepsilon_c'' \rightarrow \varepsilon_{AAO}''$ και όταν $\varphi \rightarrow 1$, $\varepsilon_c'' \rightarrow \varepsilon_{bulk}''$. Η Εικόνα 3.15a περιλαμβάνει τα αποτελέσματα για την περίπτωση που ο παράγοντας σχήματος έχει την τιμή $\eta = 8.34 \times 10^{-5}$ (πολυμερές εντός κυλίνδρων) ενώ η 3.15b αναφέρεται σε $\eta = 1/3$, την περίπτωση δηλαδή που το πολυμερές σχηματίζει σφαιρικές περιοχές εντός της μήτρας. Το συμπέρασμα στο οποίο καταλήγουμε είναι: i) με προσαρμογή της εξίσωσης HN (3.35) σε όλες τις καμπύλες, διαπιστώνουμε ότι οι ε_c'' γίνονται πιο ευρείες αφού μεταβάλλοντας το φ από 1 ως 0.1 η παράμετρος α της συνάρτησης HN μειώνεται συστηματικά, ii) η τιμή του παράγοντα η δεν επηρεάζει την ε_c'' και iii) η MWS δεν αναπαράγει το εύρος της κατανομής των χρόνων της πειραματικής καμπύλης (όπου $\alpha = 0.57$). Παρόμοια αποτελέσματα ισχύουν και την περίπτωση του PMPS. Να σημειώσουμε εδώ ότι οι υπολογισθείσες ε_c'' προέκυψαν με την υπόθεση ότι το πολυμερές δεν αισθάνεται καμία επίδραση περιορισμού, δλδ. η επιδεκτικότητα ε_f'' αντικατοπτρίζει τις ιδιότητες του πολυμερούς απουσία περιορισμού. Όλες λοιπόν οι μεταβολές που παρατηρούνται στην ε_c'' οφείλονται αποκλειστικά στην διηλεκτρική μίξη.

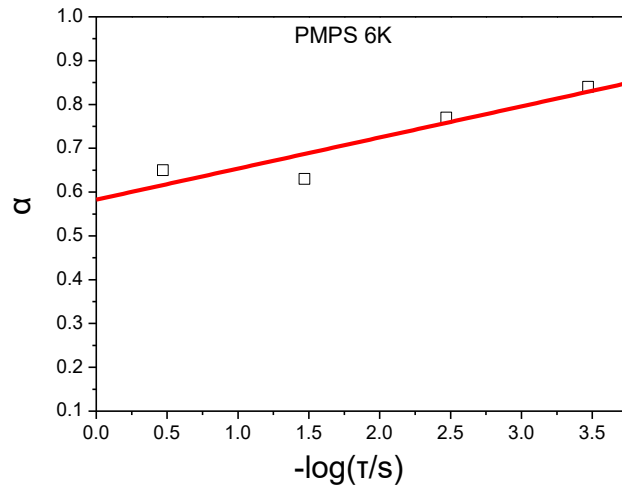


Εικόνα 3.15. Διηλεκτρική απορρόφηση του PVAC σε $T=338$ K για (a) $\eta=8.34 \times 10^{-5}$ και (b) $\eta=1/3$; PVAC απουσία περιορισμού (μαύρη γραμμή), PVAC εντός AAO με διάμετρο πόρου 400 nm (κύκλοι), άδεια αλουμίνια (κόκκινη γραμμή) και MWS καμπύλες (διακεκομμένες γραμμές). Η συμπαγής μπλε καμπύλη αντιστοιχεί σε κλάσμα όγκου $\varphi=0.58$ όπως είναι δηλαδή η περίπτωση για τα 400 nm.

Στην Εικόνα 3.16 εξετάζουμε την επίδραση στην μορφή της ε_c'' που επιφέρει η σχετική θέση του μεγίστου του α-μηχανισμού του PMPS ως προς το μέγιστο της καμπύλης της άδειας αλουμίνιας. Κάνοντας προσαρμογή με την συνάρτηση HN διαπιστώνουμε ότι οι ε_c'' γίνονται πιο ευρείες, αφού μεταβάλλοντας το φ από 1 ως 0.1 η παράμετρος α της συνάρτησης HN μειώνεται συστηματικά. Η διεύρυνση αυτή μάλιστα είναι εντονότερη όσο πιο κοντά βρίσκεται η θέση του μεγίστου του PMPS στο τοπικό μέγιστο της διηλεκτρικής απορρόφησης της άδειας αλουμίνιας (Εικόνα 3.17). Παρακάτω θεωρούμε τις περιπτώσεις όπου η κορυφή του PMPS βρίσκεται σε χρόνους (a) $-\log\tau=0.5$, (b) $-\log\tau=1.5$, (c) $-\log\tau=2.5$ και (d) $-\log\tau=3.5$. Στις δύο πρώτες περιπτώσεις αναπαράγεται επιτυχώς η διεύρυνση της πειραματικής καμπύλης (για $\varphi=0.58$).

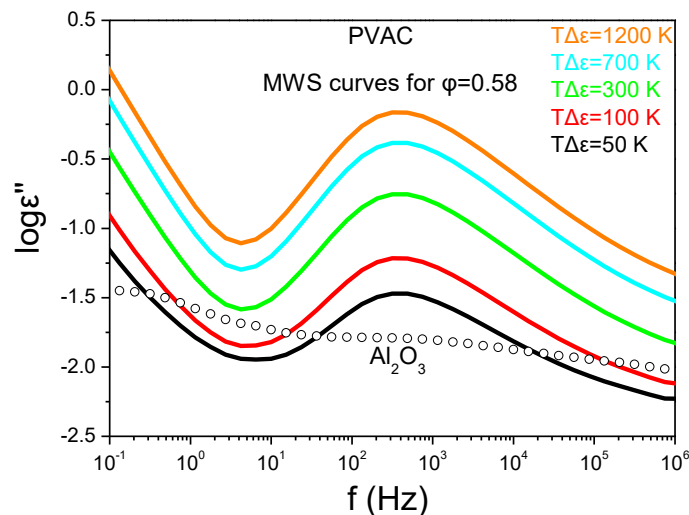


Εικόνα 3.16. Διηλεκτρική απορρόφηση του PMPS όταν η κορυφή του α-μηχανισμού βρίσκεται στις θέσεις με (a) $-\log\tau=0.5$, (b) $-\log\tau=1.5$, (c) $-\log\tau=2.5$ και (d) $-\log\tau=3.5$; PMPS απουσία περιορισμού (μαύρη γραμμή), PMPS εντός AAO με διάμετρο πόρου 400 nm (κύκλοι), άδεια αλουμίνη (κόκκινη γραμμή) και MWS καμπύλες (διακεκομμένες γραμμές). Η συμπαγής μπλε καμπύλη αντιστοιχεί σε κλάσμα όγκου $\varphi=0.58$ όπως είναι δηλαδή η περίπτωση για τα 400 nm.



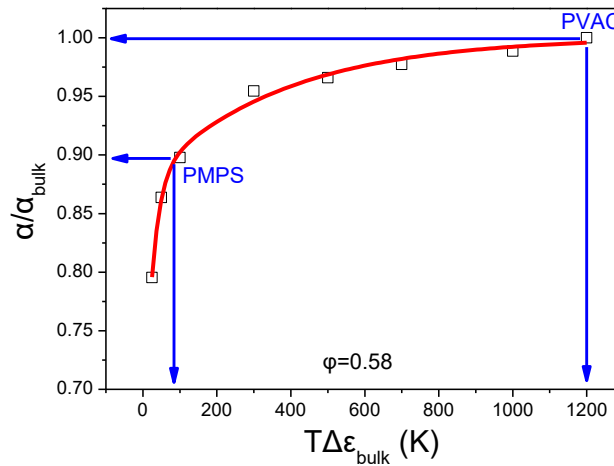
Εικόνα 3.17. Εξάρτηση της παραμέτρου α της συνάρτησης HN του α -μηχανισμού του PMPS από την θέση της κορυφής του σε σχέση με το τοπικό μέγιστο της άδειας αλουμίνιας. Η κόκκινη γραμμή αποτελεί γραμμική προσαρμογή στα δεδομένα.

Στην συνέχεια εξετάζουμε την επίδραση που έχει η διηλεκτρική ένταση του α -μηχανισμού του PVAC απουσία περιορισμού στον βαθμό διεύρυνσης της ε'' . Στην Εικόνα 3.18 παρουσιάζουμε τις MWS καμπύλες για διαφορετικές τιμές του γινομένου της διηλεκτρικής έντασης με την θερμοκρασία του α -μηχανισμού του PVAC.



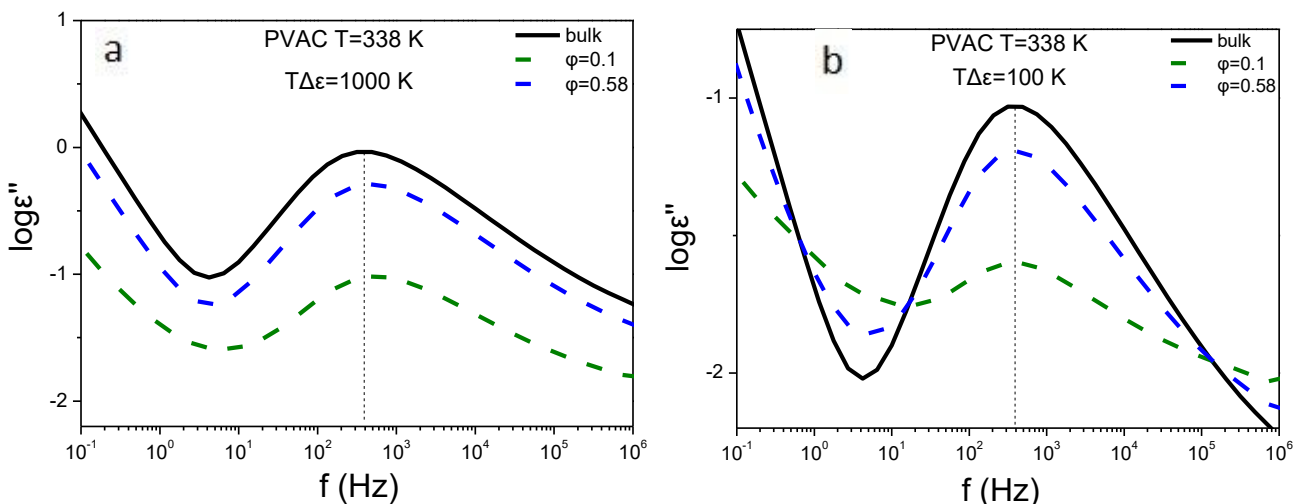
Εικόνα 3.18. MWS καμπύλες (για $\varphi=0.58$) της διηλεκτρικής απορρόφησης για διαφορετικές εντάσεις του PVAC απουσία περιορισμού: $T\Delta\varepsilon=50$ K (μαύρη γραμμή), $T\Delta\varepsilon=100$ K (κόκκινη γραμμή), $T\Delta\varepsilon=300$ K (πράσινη γραμμή), $T\Delta\varepsilon=700$ K (κυανή γραμμή) και $T\Delta\varepsilon=1200$ K (πορτοκαλί γραμμή).

Με προσαρμογή της συνάρτησης HN στις παραπάνω MWS καμπύλες φτάνουμε στο συμπέρασμα ότι όσο μικρότερη είναι η διηλεκτρική ένταση του πολυμερούς, τόσο πιο ευρύς γίνεται ο α-μηχανισμός για κάθε τιμή της παραμέτρου φ . Αυτό δείχνεται στην Εικόνα 3.19 όπου παρουσιάζεται η κανονικοποιημένη παράμετρος a της συνάρτησης HN (για $\varphi=0.58$) συναρτήσει του γινομένου της διηλεκτρικής έντασης με την θερμοκρασία του α-μηχανισμού του PVAC. Με μπλε βέλη δείχνονται οι πειραματικές τιμές τόσο για το PVAC όσο και το PMPS.



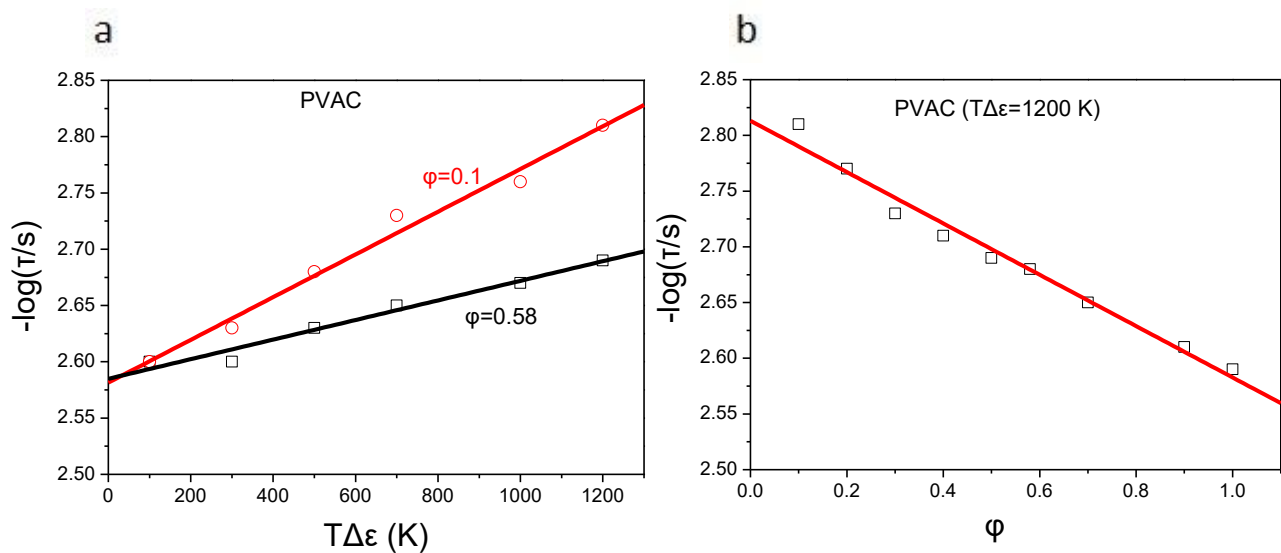
Εικόνα 3.19. Κανονικοποιημένη τιμή της παραμέτρου a της συνάρτησης HN ως προς την τιμή του πολυμερούς απουσία περιορισμού συναρτήσει του γινομένου της διηλεκτρικής έντασης με την θερμοκρασία του α-μηχανισμού του PVAC. Με μπλε βέλη δείχνονται οι πειραματικές τιμές τόσο για το PVAC όσο και το PMPS. Η κόκκινη γραμμή αποτελεί πολυωνμική προσαρμογή στα δεδομένα.

Τέλος, ερευνούμε την επιρροή έχει η διηλεκτρική ένταση του α-μηχανισμού του PVAC απουσία περιορισμού στην μετατόπιση της κορυφής της ε'' . Στην Εικόνα 3.20 παρουσιάζουμε τις MWS προσομοιώσεις για τις περιπτώσεις με (a) $T\Delta\varepsilon=1000$ K και (b) $T\Delta\varepsilon=100$ K.



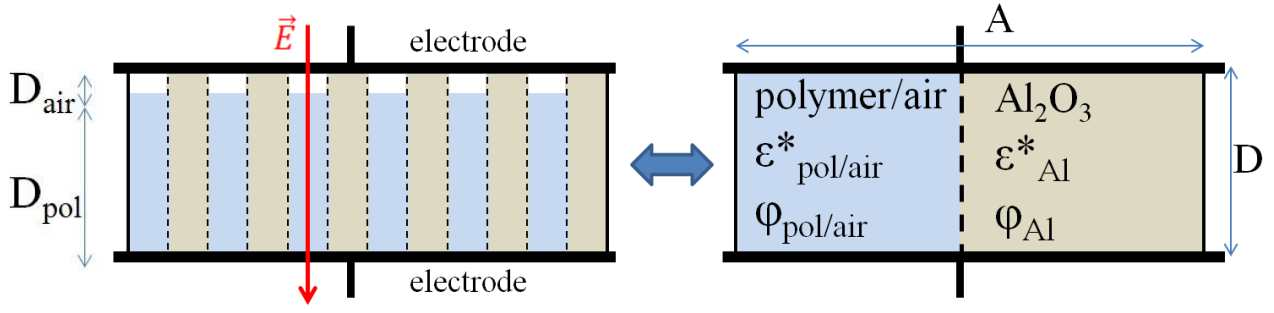
Εικόνα 3.20. Διηλεκτρική απορρόφηση του PVAC για (a) $T\Delta\varepsilon=1000$ K και (b) $T\Delta\varepsilon=100$ K; PVAC απουσία περιορισμού (μαύρη γραμμή) και MWS καμπύλες (διακεκομμένες γραμμές).

Παρατηρούμε ότι όσο πιο μεγάλη είναι η διηλεκτρική ένταση (Εικόνα 3.21a) του α-μηχανισμού του PVAC απουσία περιορισμού τόσο πιο γρήγορη γίνεται η δυναμική της ε_c'' με το αποτέλεσμα να εξαρτάται έντονα από το κλάσμα όγκου του πολυμερούς ϕ . Επίσης στην Εικόνα 3.15a δείχνεται με την βοήθεια των μαύρων διακεκομμένων γραμμών ότι για συγκεκριμένη ένταση, όσο μικρότερο είναι το ϕ , τόσο μεγαλύτερη είναι η μετατόπιση της κορυφής της ε_c'' σε σχέση με την κορυφή του πολυμερούς απουσία περιορισμού (Εικόνα 3.21b).



Εικόνα 3.21. (a) Εξάρτηση των χρόνων ηρέμησης του α-μηχανισμού στις MWS καμπύλες από την διηλεκτρική ένταση του αντίστοιχου μηχανισμού του PVAC απουσία περιορισμού για διαφορετικά ϕ : $\phi=0.1$ (κόκκινοι κύκλοι) και $\phi=0.58$ (μαύρα τετράγωνα). Οι συμπαγείς γραμμές αποτελούν γραμμική προσαρμογή στα δεδομένα της προσομείωσης. (b) Εξάρτηση των χρόνων ηρέμησης του α-μηχανισμού στις MWS καμπύλες από το κλάσμα όγκου ϕ για δεδομένη διηλεκτρική ένταση ($T\Delta\varepsilon=1200$ K). Η κόκκινη γραμμή αποτελεί γραμμική προσαρμογή στα δεδομένα της προσομείωσης.

Ενδιαφέρον, επίσης, παρουσιάζει η περίπτωση όπου στο υπό μελέτη ετερογενές σύστημα ένα ποσοστό των πόρων είναι κατειλημμένο από αέρα (Εικόνα 3.22).



Εικόνα 3.22. Σχηματικό της πραγματικής γεωμετρίας υπό την παρουσία αέρα και της ισοδύναμης γεωμετρίας.

Για να υπολογίσουμε, εν προκειμένω, την επιδεκτικότητα του τριπλού συστήματος, θεωρούμε καταρχήν ότι έχουμε συνδεδεμένους σε σειρά έναν πυκνωτή με αέρα (ϵ_{air}^* , ϕ_{air}) με έναν πυκνωτή με το πολυμερές (ϵ_{pol}^* , ϕ_{pol}). Τότε, η ολική εμπέδηση του υποσυστήματος (Z_{pa}^*) θα συνδέεται με τις αντίστοιχες των ξεχωριστών πυκνωτών (Z_{pol}^* , Z_{air}^*) μέσω της σχέσης:

$$Z_{pa}^* = Z_{pol}^* + Z_{air}^* \Rightarrow \frac{D}{\epsilon_{pa}^* A} = \frac{D_{pol}}{\epsilon_{pol}^* \phi_{pol} A} + \frac{D_{air}}{\epsilon_{air}^* \phi_{air} A}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\epsilon_{pa}^*} = \frac{\phi_{pol}}{\epsilon_{pol}^*} + \frac{\phi_{air}}{\epsilon_{air}^*} \quad (3.45)$$

Επομένως, η ολική επιδεκτικότητα βρίσκεται θεωρώντας ότι έχουμε σε παράλληλη σύνδεση έναν πυκνωτή με στοιχεία (ϵ_{AAO}^* , ϕ_{AAO}) με τον ανωτέρω σύνθετο πυκνωτή (ϵ_{pa}^* , ϕ_{pa}) των οποίων οι εμπεδήσεις συνδέονται με την ολική εμπέδηση του συστήματος, Z_c^* , ως εξής:

$$\frac{1}{Z_c^*} = \frac{1}{Z_{pa}^*} + \frac{1}{Z_{AAO}^*} \Rightarrow \epsilon_c^* = \epsilon_{pa}^* \phi_{pa} + \epsilon_{AAO}^* \phi_{AAO} \quad (3.46)$$

Συνδυάζοντας τις (3.45) και (3.46) μπορούμε να λύσουμε ως προς την επιδεκτικότητα του πολυμερούς, ϵ_{pol}^* , και να βρούμε το πραγματικό και το φανταστικό του μέρος (θέτοντας $\epsilon_{air}=1$):

$$\epsilon_{pol}^* = \frac{(\epsilon_c^* - \epsilon_{AAO}^* \phi_{AAO}) \phi_{pol}}{\phi_{pa} - \epsilon_c^* \phi_{air} + \epsilon_{AAO}^* \phi_{AAO} \phi_{air}},$$

$$\Rightarrow \varepsilon_{pol}'' = \frac{cb + ad}{c^2 + d^2} \quad (3.47)$$

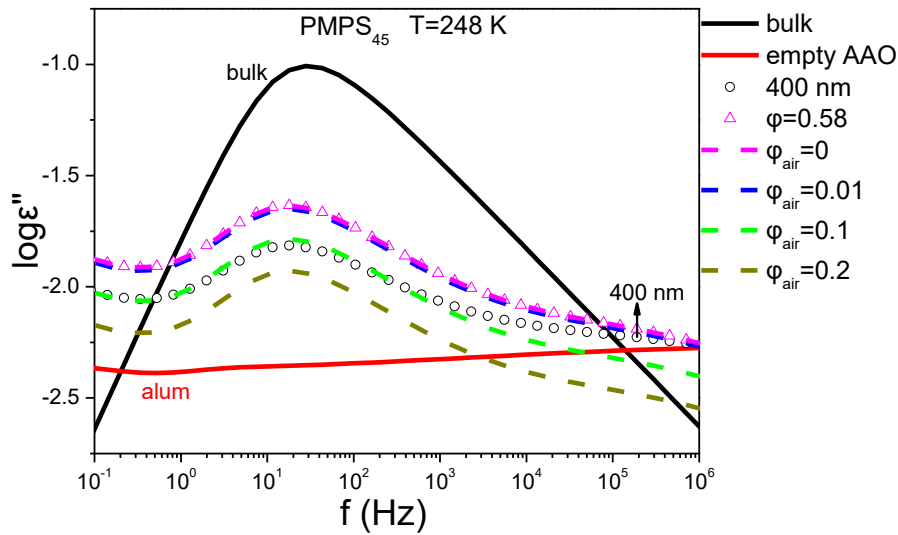
$$\text{όπου } a = \varepsilon_c' \phi_{pol} + \varepsilon_{AAO}' \phi_{AAO} \phi_{pol}$$

$$b = \varepsilon_c'' \phi_{pol} + \varepsilon_{AAO}'' \phi_{AAO} \phi_{pol}$$

$$c = \phi_{pa} - \varepsilon_c' \phi_{air} + \varepsilon_{AAO}' \phi_{AAO} \phi_{air}$$

$$d = \varepsilon_c'' \phi_{air} - \varepsilon_{AAO}'' \phi_{AAO} \phi_{air}$$

Στην Εικόνα 3.23 παρουσιάζονται οι καμπύλες ε_{pol}'' για διαφορετικές τιμές του κλάσματος όγκου του αέρα, ϕ_{air} .



Εικόνα 3.23. Διηλεκτρική απορρόφηση του PMPS σε $T=248$ K απουσία περιορισμού (μαύρη γραμμή), PMPS εντός AAO με διάμετρο πόρου 400 nm (κύκλοι), άδεια αλουμίνα (κόκκινη γραμμή), ε_c'' καμπύλη για $\phi=0.58$ (τρίγωνα) και ε_{pol}'' καμπύλες για διαφορετικά ϕ .

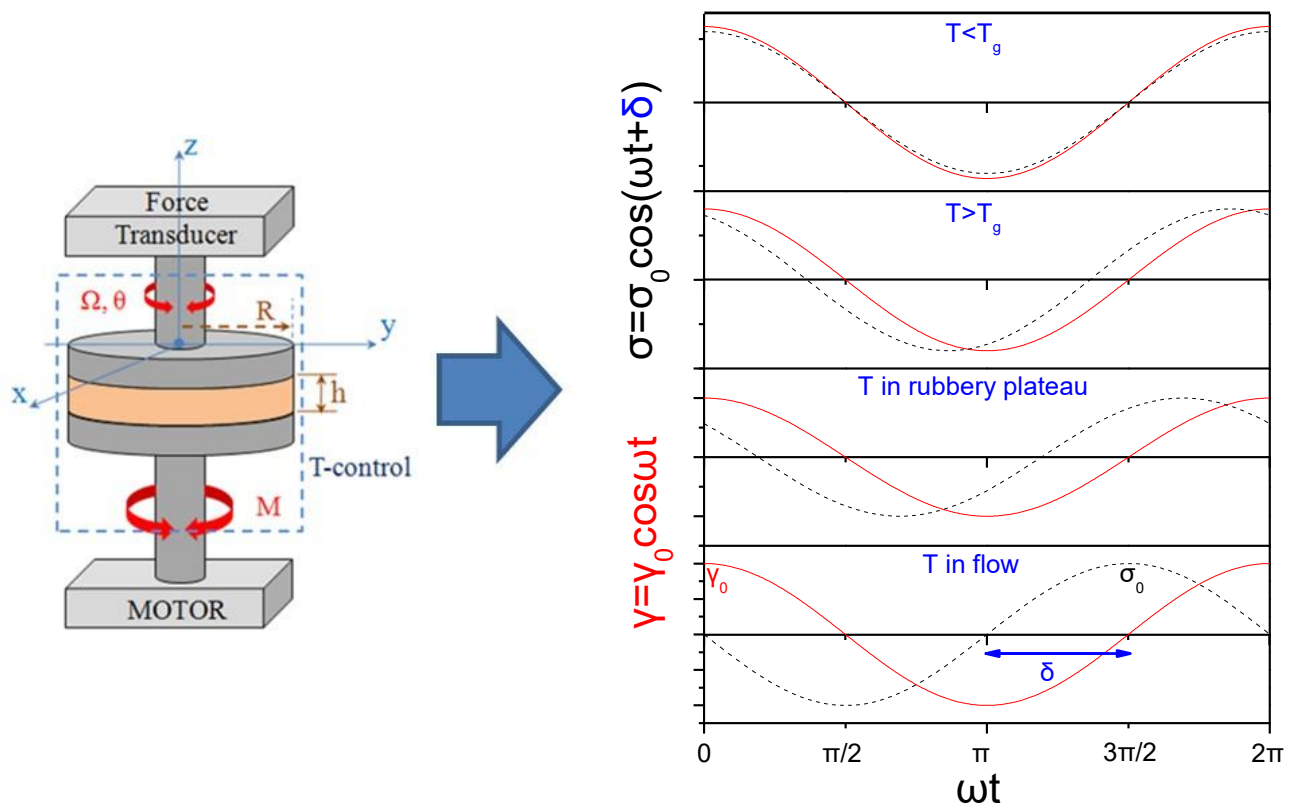
3.5 Ρεολογία

Η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε βρίσκεται στο Εργαστήριο Ε του Τμήματος Φυσικής του Πανεπ. Ιωαννίνων (Soft Matter Lab). Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ρεολογίας στα πολυμερή του πίνακα 3.2 με σκοπό την εύρεση των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων συναρτήσει της συχνότητας και ακολούθως τον υπολογισμό των χαρακτηριστικών χρόνων ηρέμησης της τμηματικής κίνησης αλλά κυρίως της κίνησης ολόκληρης της αλυσίδας. Τα πειράματα έγιναν με ένα ρεομετρικό σύστημα AR-G2 της TA Instruments με ταλαντευτικό τρόπο λειτουργίας, όπου το δείγμα ήταν τοποθετημένο μεταξύ δύο παράλληλων πλακών (Εικόνα 3.24a).

Παρακάτω περιγράφεται περιληπτικά η αρχή λειτουργίας της μεθόδου. Στο προς εξέταση δείγμα ασκείται διατμητική τάση, σ , με αποτέλεσμα να προκαλείται παραμόρφωση, γ . Το μέτρο διάτμησης, G , δίνεται από τη σχέση, $G=\sigma/\gamma$, ενώ η παραμόρφωση για τη συγκεκριμένη διάταξη (παράλληλων πλακών) υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\gamma = \frac{\theta r}{h}, \dot{\gamma} = \frac{r}{h} \frac{d\theta}{dt} = \frac{\Omega r}{h}, \sigma = \frac{M}{2\pi R^3} \left(3 + \frac{d \ln M}{d \ln \dot{\gamma}_R} \right) \quad (3.42)$$

όπου θ είναι η γωνία περιστροφής, $\Omega=d\theta/dt$, r η απόσταση από τον άξονα περιστροφής (η παραμόρφωση είναι ανάλογη του r) και $\dot{\gamma}$ ο ρυθμός παραμόρφωσης (μικρός για να μην εμφανίζονται μη γραμμικά φαινόμενα).



Εικόνα 3.24. (α) Πειραματική διάταξη ρεολογικών μετρήσεων τύπου παράλληλων πλακών. Στον ταλαντωτικό τρόπο λειτουργίας η γωνία θ μεταβάλλεται περιοδικά με το χρόνο, $\theta=\theta_0 \cos(\omega t)$, όπως και τα εξαρτώμενα από αυτήν μεγέθη: γ , M , σ και Ω . (β) Αναπαράσταση της διαφοράς φάσης μεταξύ τάσης και παραμόρφωσης για τέσσερις θερμοκρασιακές περιοχές του PS με μοριακό βάρος 41672 g/mol.

Στον ταλαντωτικό τρόπο λειτουργίας του ρεομετρικού συστήματος η γωνία θ , και επομένως όλα τα εξαρτώμενα από αυτή μεγέθη, μεταβάλλονται συνημιτονοειδώς με το χρόνο (Εικόνα 3.24b). Επομένως, ισχύουν οι σχέσεις:

$$\left. \begin{aligned} \theta &= \theta_0 \cos \omega t \\ \gamma &= \frac{\theta_0 r}{h} \cos \omega t \end{aligned} \right\} \Rightarrow \gamma = \gamma_0 \cos \omega t \quad (3.43)$$

$$\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) \quad (3.44)$$

Και με γενίκευση:

$$\begin{aligned} \gamma^* &= \gamma_0 \exp(i\omega t) \\ \sigma^* &= \sigma_0 \exp(i\omega t + \delta) \end{aligned} \quad (3.45)$$

όπου, δ , η διαφορά φάσης τάσης-παραμόρφωσης.

Το μέτρο διάτμησης, $G^*(\omega)$, που προκύπτει, είναι μιγαδικό:

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{i\delta} \Rightarrow \begin{cases} |G^*| = \sigma_0 / \gamma_0 = K(M / \theta) = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \\ \frac{G''}{G'} = \tan \delta \end{cases} \quad (3.46)$$

Στην εξίσωση 3.46, το K εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της διάταξης, το G' είναι το μέτρο αποθήκευσης που βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση και εκφράζει τη μέση αποθηκευόμενη ενέργεια ανά κύκλο παραμόρφωσης (μέτρο αποθήκευσης), ενώ το G'' είναι το μέτρο των απωλειών που είναι εκτός φάσης με την παραμόρφωση και εκφράζει την απώλεια ενέργειας (μέτρο απωλειών) στον αντίστοιχο κύκλο. Από τα ρεολογικά αποτελέσματα μπορεί επίσης να υπολογιστεί το δυναμικό ιξώδες, $\eta^*(\omega)$:

$$\eta^* = \eta' + i\eta'' = \frac{\sigma^*}{\dot{\gamma}^*} \Rightarrow \begin{cases} \eta' = \frac{G''}{\omega} \\ \eta'' = \frac{G'}{\omega} \end{cases} \quad (3.47)$$

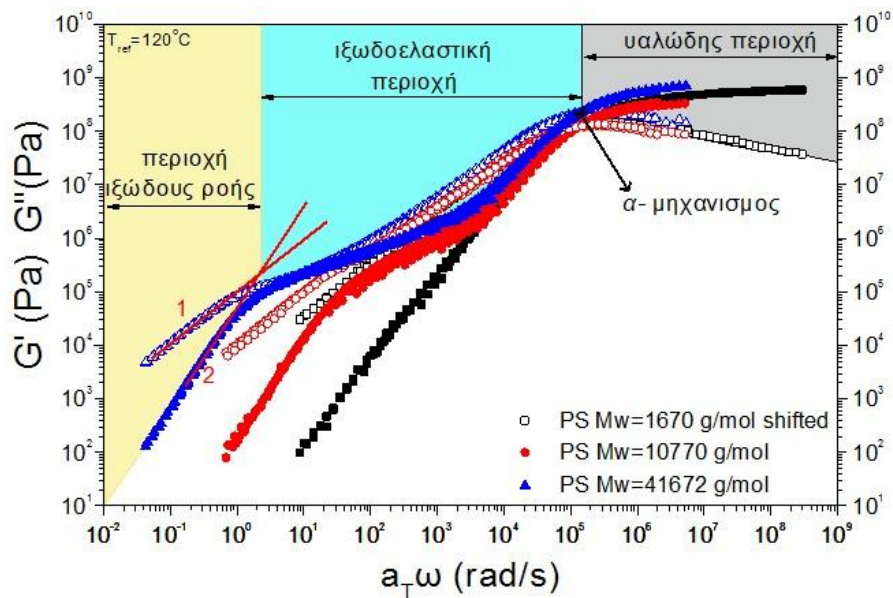
Στην Εικόνα 3.25 παρουσιάζεται ένα τυπικό παράδειγμα αποτελεσμάτων ρεολογίας για πολυστυρένια με διαφορετικά μοριακά βάρη. Η εικόνα δίνει το G' και G'' συναρτήσει της γωνιακής συχνότητας. Οι καμπύλες προέρχονται από οριζόντια υπέρθεση πειραματικών αποτελεσμάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες (με ένα συντελεστή a_T που εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Το σύστημα είναι θερμορεολογικά απλό). Ειδικότερα, για το πολυστυρένιο με το μεγάλο μοριακό

βάρος $M_w \sim 40 \text{ kgmol}^{-1}$ η ιξωδοελαστική συμπεριφορά μπορεί να χωριστεί σε τρεις περιοχές (Εικόνα 3.25):

(i) υαλώδης περιοχή (υψηλές συχνότητες): το υλικό πλησιάζει συμπεριφορά ελαστικού στερεού, $G' > G''$ με $|G^*| \geq 10^9 \text{ Pa}$.

(ii) ιξωδοελαστική περιοχή (ενδιάμεσες συχνότητες)

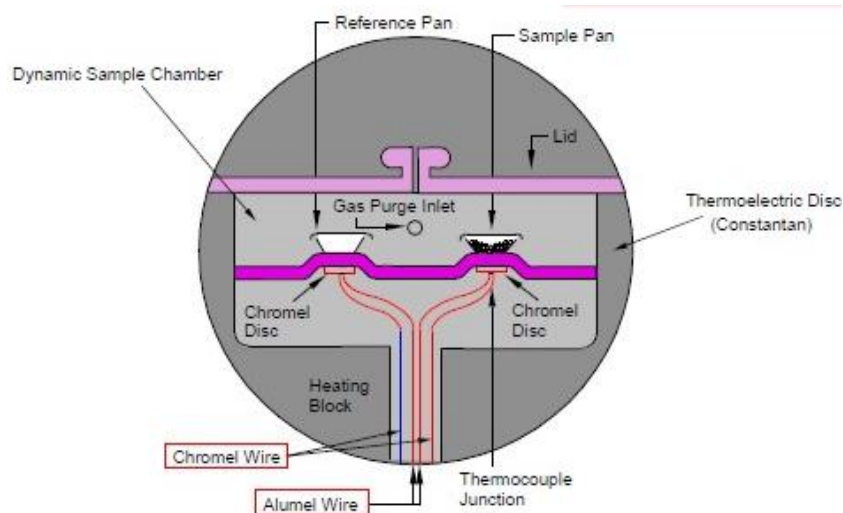
(iii) ιξώδους ροή (πολύ χαμηλές συχνότητες): το σύστημα εμφανίζει ροή, $G' < G''$ και $G' \sim \omega^2$, $G'' \sim \omega^1$.



Εικόνα 3.25. Πραγματικό G' (κλειστά σημεία) και φανταστικό G'' (ανοιχτά σημεία) μέρος του μέτρου διάτμησης για πολυστυρένια με διαφορετικά μοριακά βάρη. Διακρίνονται τρεις περιοχές: (δεξιά) υαλώδης, (μέση) ιξωδοελαστική και (αριστερά) περιοχή ιξώδους ροής. Ο άξονας των συχνοτήτων έχει μετατοπισθεί με παράγοντα $a_T(T)$ ως προς μια θερμοκρασία αναφοράς.

3.6 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (ΔΘΣ)

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης είναι η πιο διαδεδομένη πειραματική τεχνική θερμικής ανάλυσης. Στηρίζεται (Εικόνα 3.26) στη μέτρηση της διαφοράς ροής θερμότητας μιας ουσίας-δείγμα ως προς μία ουσία-αναφορά, συναρτήσει της θερμοκρασίας, όταν οι δύο ουσίες υπόκεινται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης ή/και ψύξης. Η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε βρίσκεται στο Εργαστήριο Ε του Τμήματος Φυσικής του Πανεπ. Ιωαννίνων (Soft Matter Lab). Τα πειράματα έγιναν με ένα θερμιδόμετρο Q2000 (TA Instruments) με δυνατότητα προγραμματισμού κύκλων θερμοκρασίας στην περιοχή 93-700 K με ακρίβεια $\pm 0.1 \text{ K}$ και ευαισθησία: $0.2 \mu\text{W}$.



Εικόνα 3.26. Πειραματική διάταξη θερμιδομετρικών μετρήσεων. Ρεύματα εφαρμόζονται στα θερμοστοιχεία που βρίσκονται κάτω από τα δύο βάθρα ώστε να αυξηθεί η θερμοκρασία στον ρυθμό που έχει επιλεγεί. Η διαφορά στην θερμότητα μεταξύ των δύο βάθρων που είναι απαραίτητη για να κρατηθούν στην ίδια θερμοκρασία, χρησιμοποιείται για να υπολογιστεί το dH/dt [14].

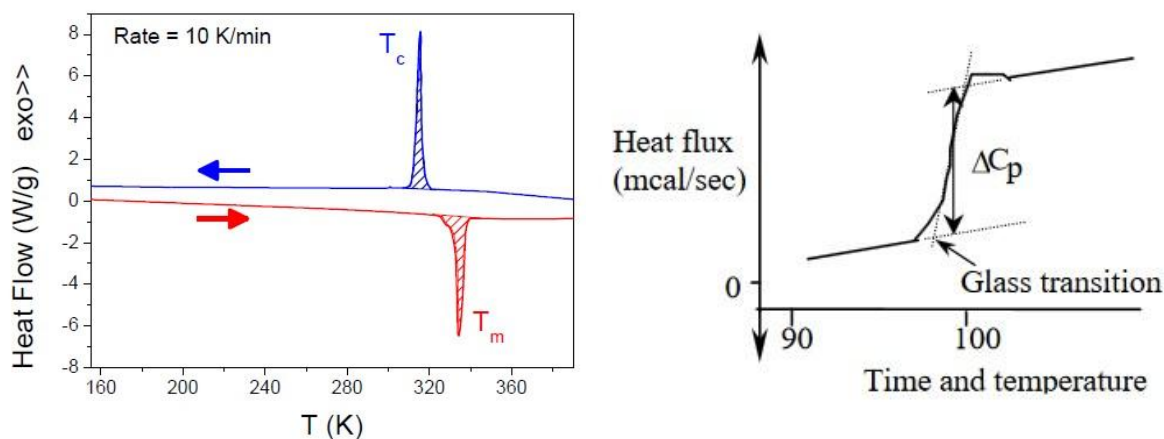
Η ενεργειακή ισορροπία ορίζει ότι ο ρυθμός ροής θερμότητας, dH/dt , είναι:

$$dH / dt = mc_p dT / dt \quad (3.48)$$

όπου m είναι η μάζα του δείγματος, c_p είναι η ειδική θερμότητα και, dT/dt , είναι ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας. Η ειδική θερμότητα και η μεταβολή της ενθαλπίας του υλικού ορίζονται αντίστοιχα ως:

$$c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p, \Delta H = \int c_p dT \quad (3.49)$$

Μια εφαρμογή δίνεται στο θερμογράφημα της Εικόνας 3.27a. Με την τεχνική αυτή είναι δυνατό να παρατηρηθούν οι μεταβάσεις πρώτης τάξης, όπως η κρυστάλλωση, T_c , (εξώθερμη κορυφή), η τήξη T_m (ενδόθερμη κορυφή) καθώς και ασθενείς μεταβάσεις ή κινητικές διεργασίες όπως η υαλώδης μετάπτωση η οποία εμφανίζεται ως "σκαλοπάτι" στο θερμογράφημα της Εικόνας 3.27b, λόγω της μεταβολής της θερμοχωρητικότητας. Τα εμβαδά των κορυφών επιτρέπουν τον υπολογισμό της ενθαλπίας των μετατροπών.



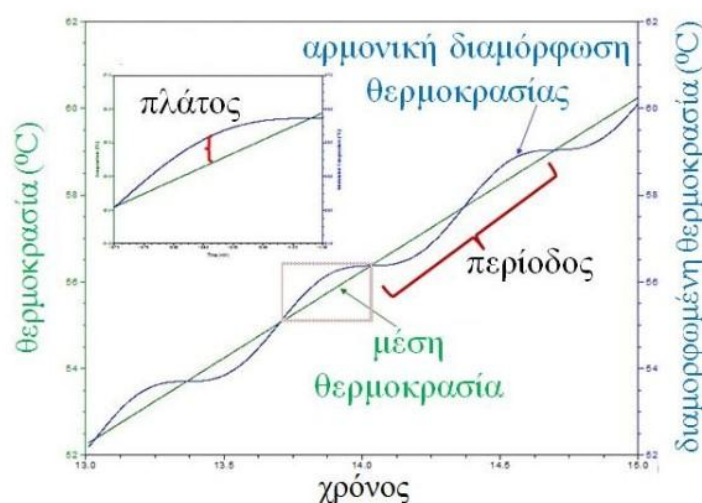
Εικόνα 3.27. (α) Θερμογράφημα ΔΘΣ για το σύστημα PEO 8k κατά την ψύξη και την ακόλουθη θέρμανση με ρυθμό 10 K/min. Δείχνει τις εξής θερμικές μεταβολές: θερμοκρασία κρυστάλλωσης (T_c) και τη θερμοκρασία τήξης (T_m). (β) Προσδιορισμός της θερμοκρασίας ναλώδους μετάβασης.

Η ΔΘΣ με διαμόρφωση θερμοκρασίας (TMDSC) αποτελεί μια πολύ χρήσιμη συμπληρωματική τεχνική [15,16]. Διαφέρει από την συμβατική ΔΘΣ ως προς το ότι το γραμμικά μεταβαλλόμενο θερμοκρασιακό προφίλ (baseline), $T=T_0+\beta t$, (β =ρυθμός θέρμανσης) επικαλύπτεται από μία ημιτονοειδώς διαμορφωμένη θερμοκρασιακή διαταραχή, $T=T_0+\beta t+B\sin\omega t$, (B =πλάτος διαμόρφωσης) με εύρος συχνοτήτων, ω , από 0.001 ως 0.1 Hz (1000-10 s περίοδος), όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.28. Εν γένει, ο ημιτονοειδής ρυθμός θερμότητας ($dT/dt=\omega B\cos\omega t=A_{HR}\cos\omega t$, A_{HR} =πλάτος διαμορφωμένου ρυθμού θερμότητας) και η επίσης ημιτονοειδής ροή θερμότητας ($dQ/dt=A_{HF}\cos\omega t$, A_{HF} =πλάτος διαμορφωμένης ροής θερμότητας) παρουσιάζουν μια διαφορά φάσης, δ , από την οποία μπορούν να υπολογιστούν οι εντός και εκτός φάσης συνιστώσες της θερμοχωρητικότητας, C_p :

$$\begin{aligned}\frac{A_{HF}}{A_{HR}}\cos\delta &= \text{εντός φάσης θερμοχωρητικότητα} \\ \frac{A_{HF}}{A_{HR}}\sin\delta &= \text{εκτός φάσης θερμοχωρητικότητα}\end{aligned}\tag{3.50}$$

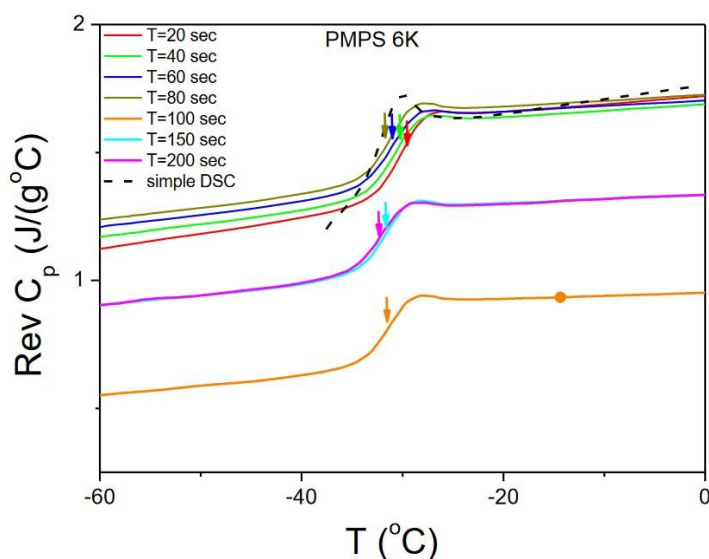
Ισοδύναμα, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε μιγαδικό συμβολισμό και να γράψουμε την θερμοχωρητικότητα συναρτήσει μιας πραγματικής, C_p' , (αποθήκευση) και μιας φανταστικής, C_p'' , (απώλειες) συνιστώσας:

$$C_P^* = C_P' - iC_P'' = \frac{A_{HF}}{A_{HR}} \Rightarrow \begin{cases} C_P' = \frac{A_{HF}}{A_{HR}} \cos \delta \\ C_P'' = \frac{A_{HF}}{A_{HR}} \sin \delta \end{cases} \quad (3.51)$$



Εικόνα 3.28. ΔΘΣ με διαμόρφωση θερμοκρασίας. Φαίνονται το πλάτος και η περίοδος του αρμονικού ρυθμού θέρμανσης.

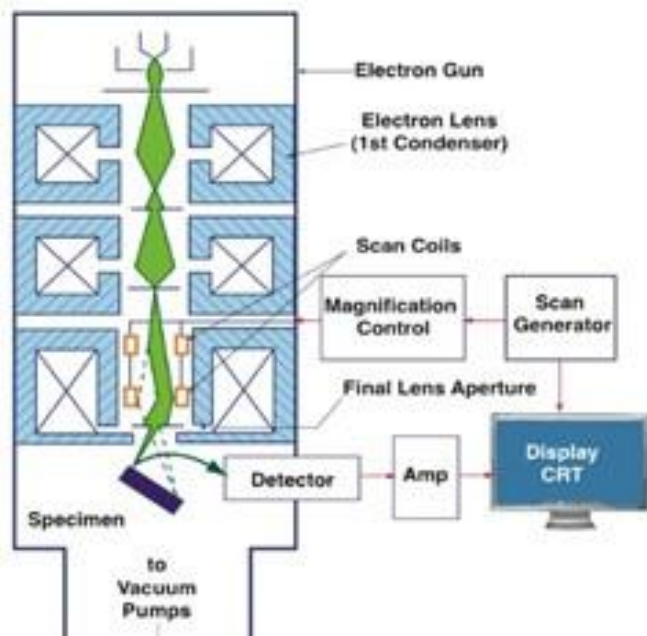
Η μέθοδος αυτή προσφέρει βελτιωμένη ευαισθησία και ανάλυση (resolution) σε συνδυασμό με την ικανότητα να διαχωρίζει αλληλοεπικαλυπτόμενα φαινόμενα. Ειδικότερα, διαχωρίζει την ολική ροή θερμότητας ή την θερμοχωρητικότητα σε αντιστρεπτές και μη αντιστρεπτές συνιστώσες. Αντιστρεπτές ονομάζονται εκείνες οι διεργασίες που εξαρτώνται από τον ρυθμό της θερμότητας (π.χ μετάβαση υάλου) ενώ στις μη αντιστρεπτές διεργασίες ανήκουν εκείνες οι οποίες είναι κινητικής φύσεως (π.χ κρυστάλλωση) (Εικόνα 3.29).



Εικόνα 3.29. Αντιστρεπτή συνιστώσα της θερμοχωρητικότητας του PMPS. Κάθε καμπύλη αντιστοιχεί σε διαφορετική περίοδο διαμόρφωσης ($T=20-200$ s). Τα βέλη στο μέσο των σκαλοπατιών δείχνουν την θερμοκρασία υάλου.

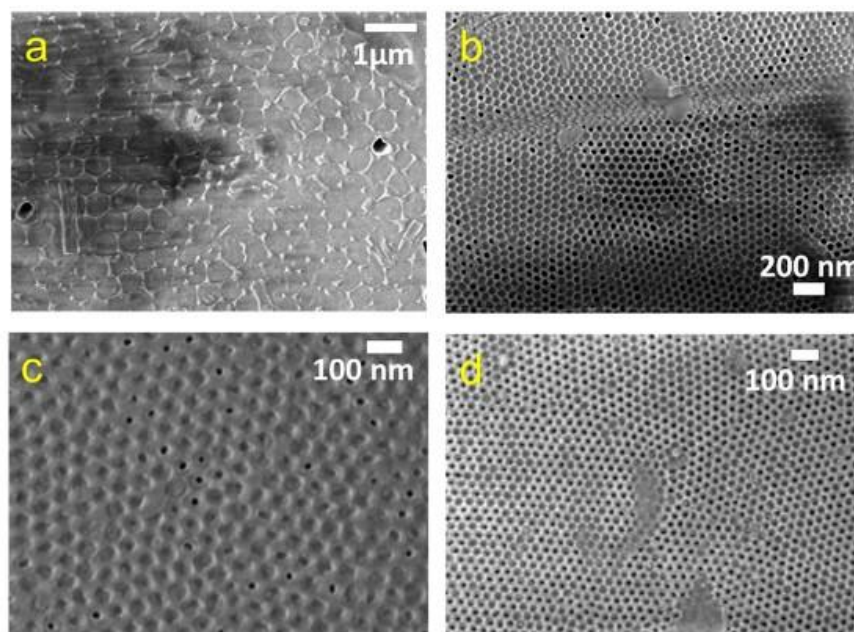
3.7 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (ΗΜΣ)

Η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε βρίσκεται στο Εργαστήριο Πολυμερικών υλικών του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπ. Ιωαννίνων (Polymers' Laboratory). Τα πειράματα έγιναν με ένα LEO Gemini 1530 λειτουργώντας σε τάσεις επιτάχυνσης από 10 ως 20 kV. Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Εικόνα 3.30), η επιφάνεια του δείγματος σαρώνεται με μια δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (προερχόμενα από μία κάθοδο) και η περιοχή όπου τα ενεργητικά ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το δείγμα εναποθέτοντας ενέργεια και παράγοντας εκείνες τις μορφές δευτερεύουσας ακτινοβολίας που μετράμε, ονομάζεται όγκος αλληλεπίδρασης. Ο όγκος αλληλεπίδρασης (ή αλλιώς η διείσδυση της δέσμης στο δείγμα) καθορίζεται από τέσσερις παραμέτρους: i) το πλήθος των ηλεκτρονίων της δέσμης (emission current), ii) την διάμετρο της δέσμης (spot size), iii) την ταχύτητα των ηλεκτρονίων (accelerating voltage) και iv) το είδος του δείγματος (ατομικός αριθμός). Οι αλληλεπιδράσεις που συμβαίνουν ανάμεσα στο δείγμα και τα ηλεκτρόνια της δέσμης περιλαμβάνουν: i) φόρτιση (charging), δηλαδή συσσώρευση φορτίου ηλεκτρονίων στο δείγμα, ii) ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων, iii) μη ελαστική σκέδαση ηλεκτρονίων και iv) θέρμανση του δείγματος. Στην ελαστική σκέδαση περιλαμβάνονται τα ελαστικά σκεδαζόμενα ηλεκτρόνια τα οποία δεν ανιχνεύονται από το σύστημα και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια τα οποία σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνία 180° και των οποίων το ποσοστό εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του δείγματος. Η ανίχνευσή τους γίνεται χρησιμοποιώντας ως ανιχνευτή τον ημιαγωγό στερεάς κατάστασης σχήματος ντόνατ. Η μη ελαστική σκέδαση περιλαμβάνει κατά κύριο λόγο τα δευτερογενή ηλεκτρόνια τα οποία προκύπτουν από την σκέδαση της δέσμης με τα ηλεκτρόνια των ατόμων του δείγματος και η συλλογή τους γίνεται μέσω ενός πλέγματος με θετικό δυναμικό που βρίσκεται μπροστά από τον ανιχνευτή. Δευτερευόντως, περιλαμβάνει ακτίνες X οι οποίες ανιχνεύονται από έναν κρύσταλλο πυριτίου και ηλεκτρόνια Auger. Το σήμα που λαμβάνεται, ενισχύεται και παρουσιάζεται σε μια οθόνη απεικονίζοντας το ανάγλυφο της επιφάνειας, την σύσταση και άλλες ιδιότητες όπως η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Η τεχνική αυτή δίνει εικόνες μεγάλου βάθους πεδίου, δίνοντας μια χαρακτηριστική τρισδιάστατη εμφάνιση, χρήσιμη για την κατανόηση της επιφανειακής δομής. Δίνει επίσης εικόνες υψηλής διακριτικότητας, με την ανάλυση να φτάνει τα $\sim 1-5$ nm, γεγονός που ευνοεί την παρατήρηση σε μεγάλη μεγέθυνση χαρακτηριστικών του δείγματος που βρίσκονται σε πολύ μικρή απόσταση μεταξύ τους.

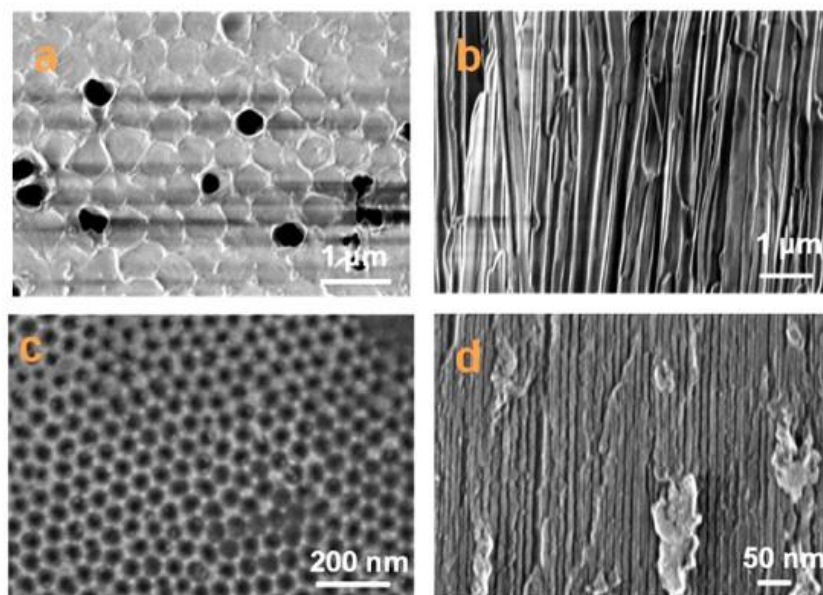


Εικόνα 3.30. Πειραματική διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης. Τα βασικά του τμήματα είναι ο εκτοξευτής ηλεκτρονίων, οι μαγνητικοί φακοί, τα διαφράγματα, τα πηνία ελέγχου μαγνητικής σάρωσης, το σύστημα άντλησης κενού και οι ανιχνευτές οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων όπως και των δευτερογενών ηλεκτρονίων.

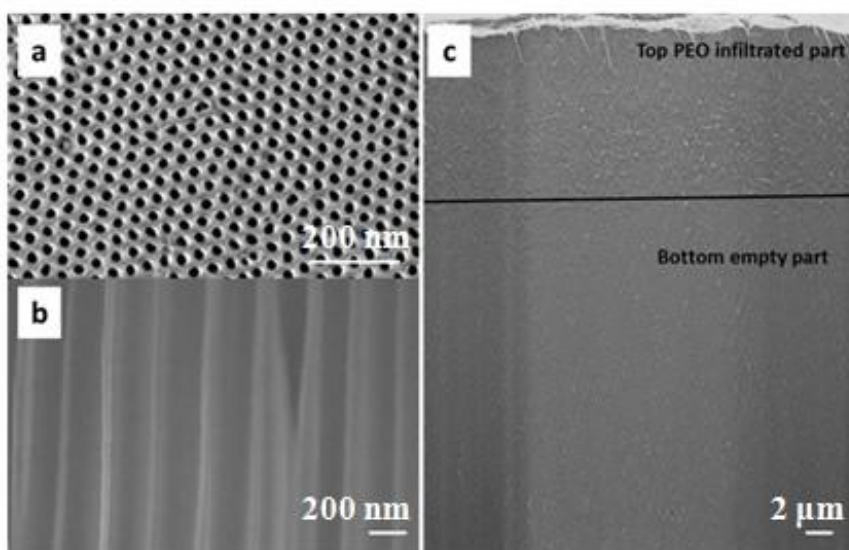
Στην συνέχεια παρουσιάζουμε εικόνες άδειων και γεμάτων δισκίων ΑΑΟ (Εικόνα 3.31-3.33). Εκτός από εικόνες της επιφάνειας, πάρθηκαν και εικόνες της διατομής των δισκίων (Εικόνα 3.31b και d) αφού πρώτα πάγωσαν σε υγρό άζωτο και κόπηκαν με ειδικό κοπτήρα για μέταλλα, ώστε να ελεγχθεί αν οι πόροι είναι πλήρως γεμάτοι.



Εικόνα 3.31. Εικόνες ΗΜΣ από ΑΑΟ εμποτισμένων με PI με διάμετρο 400 nm και 35 nm (a και c) και από άδεια ΑΑΟ με διαμέτρους 65 nm και 25 nm (b και d). Η κλίμακα δίνεται σε κάθε εικόνα με λευκή γραμμή.



Εικόνα 3.32. Εικόνες ΗΜΣ από την επιφάνεια ΑΑΟ εμποτισμένων με PMPS με διάμετρο 400 nm και 25 nm (a και c) και από τη διατομή ΑΑΟ με διαμέτρους 400 nm και 25 nm (b και d) όπου φαίνονται οι πλήρως γεμάτοι πόροι. Η κλίμακα δίνεται σε κάθε εικόνα με λευκή γραμμή.

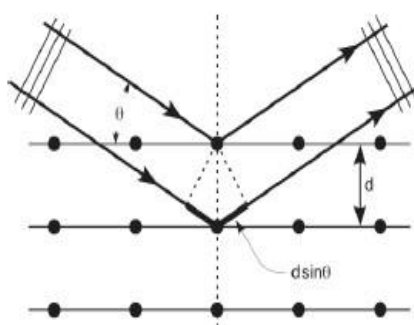


Εικόνα 3.33. Εικόνες ΗΜΣ από την επιφάνεια ΑΑΟ με διάμετρο 65 nm (a), από την διατομή άδειου ΑΑΟ με διάμετρο 400 nm (b) και διατομή ΑΑΟ με διάμετρο 65 nm εμποτισμένο με PEO 100 k για 100^2 s. Η κλίμακα δίνεται σε κάθε εικόνα με λευκή γραμμή.

3.8 Περίθλαση ακτίνων-X

Η αρχή λειτουργίας της διάταξης βασίζεται στην περίθλαση μιας δέσμης ακτίνων-X από διάφορα πλεγματικά επίπεδα (hkl) (Εικόνα 3.34) που συμβάλλουν ενισχυτικά για συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης, θ . Σύμφωνα με το νόμο Bragg η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή προκύπτει από την προϋπόθεση ότι η διαφορά οπτικού δρόμου δύο ή περισσότερων ακτίνων-X ανάμεσα σε δύο παράλληλα επίπεδα είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.50)$$



Εικόνα 3.34. Σχηματική αναπαράσταση μοριακής δομής για την οποία ισχύει η συνθήκη ενισχυτικής συμβολής Bragg.

3.8.1 Περίθλαση ακτίνων-X σε μικρές γωνίες

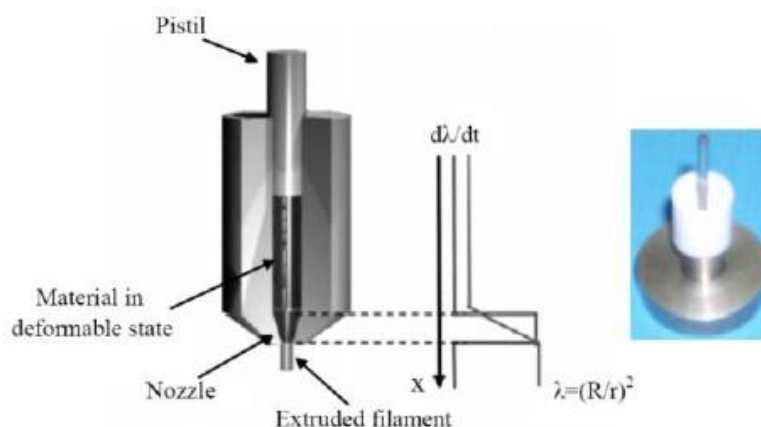
Η περίθλαση ακτίνων-X σε μικρές γωνίες (SAXS), περιγράφει την ελαστική σκέδαση ακτίνων X από τον υπό μελέτη υγρό κρύσταλλο στον οποίο προσπίπτει υπό μικρή γωνία (0.1° - 10°).

3.8.2 Περίθλαση ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες

Η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε βρίσκεται στο Max-Planck Institute for Polymer Research (MPI-P) στο Mainz. Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες (WAXS) στο καθαρό BTBT και στο αντίστοιχο σύστημα υπό περιορισμό εντός των δισκίων αλουμίνιας. Η περίθλαση ακτίνων-X σε ευρείες γωνίες χρησιμοποιείται συχνά για τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής και συγκεκριμένα για την εύρεση της μοναδιαίας κυψελίδας.

Το υλικό θερμαίνεται έτσι ώστε να έρθει σε μία φάση που να είναι πρακτικά παραμορφωμένο και ωθείται μέσω μίας λεπτής οπής με τη βοήθεια ενός εμβόλου κατά μήκος του κυλίνδρου.

Πολλοί παράγοντες καθορίζουν αυτή τη μηχανική διεργασία: η ταχύτητα του εμβόλου, οι διάμετροι του κυλίνδρου και του στομίου και το σχήμα της μήτρας όπως επίσης και εξαρτώμενες από το δείγμα παράμετροι (θερμοκρασία, μέτρο ελαστικότητας κ.α). Η οπή έχει διάμετρο 0.7 mm. Η διέλευση των δειγμάτων των ραβδόμορφων υγρών κρυστάλλων μέσα από αυτή την οπή αναγκάζει σε προσανατολισμό των ράβδων ως προς την διεύθυνση του εφελκυσμού. (Εικόνα 3.35).

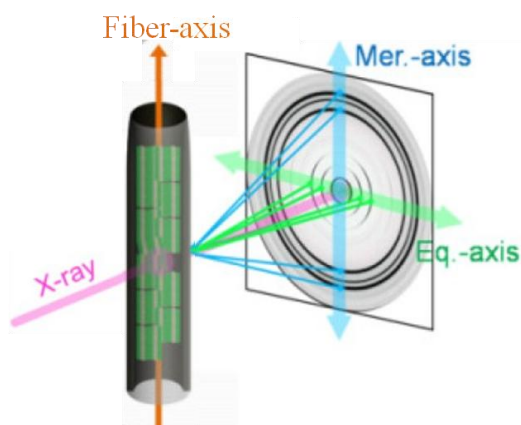


Εικόνα 3.35. Σχηματική απεικόνιση της διάταξης εφελκυσμού για την παραγωγή προσανατολισμένων ινών ραβδόμορφων υγρών κρυστάλλων. (δεξιά) Φωτογραφία του extruder.

Η πειραματική διάταξη περίθλασης από μία εφελκυσμένη ίνα στην περίπτωση των ραβδόμορφων υγρών κρυστάλλων δίνεται στην Εικόνα 3.36. Αρχικά η ίνα τοποθετήθηκε κάθετα στη δέσμη των ακτίνων-Χ και παράλληλα προς την επιφάνεια του ανιχνευτή, όπως στην Εικόνα 3.36. Χρησιμοποιήθηκε ένας ευθυγραμμιστής δέσμης με οπές (pinhole collimator) και ένας διδιάστατος ανιχνευτής Siemens A102647 με 1024×1024 pixel, ενώ ένας διπλός μονοχρωμάτορας γραφίτη για την ακτινοβολία $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0.154$ nm) της γεννήτριας, τοποθετήθηκε πριν από το δείγμα. Οι μετρήσεις έγιναν στην περιοχή των θερμοκρασιών 213-493 K για το καθαρό υλικό με θέρμανση και στη συνέχεια με ψύξη και στην θερμοκρασία δωματίου για τα δείγματα υπό περιορισμό. Καθώς η δέσμη ακτίνων Χ προσπίπτει κάθετα στην ίνα, πίσω της σχηματίζεται μια διδιάστατη εικόνα με μέγιστα περίθλασης. Τέλος, η σκεδαζόμενη ένταση αφού ολοκληρωθεί κατά τον μεσημβρινό και ισημερινό άξονα, τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται συναρτήσει του μέτρου του κυματανύσματος σκέδασης, q :

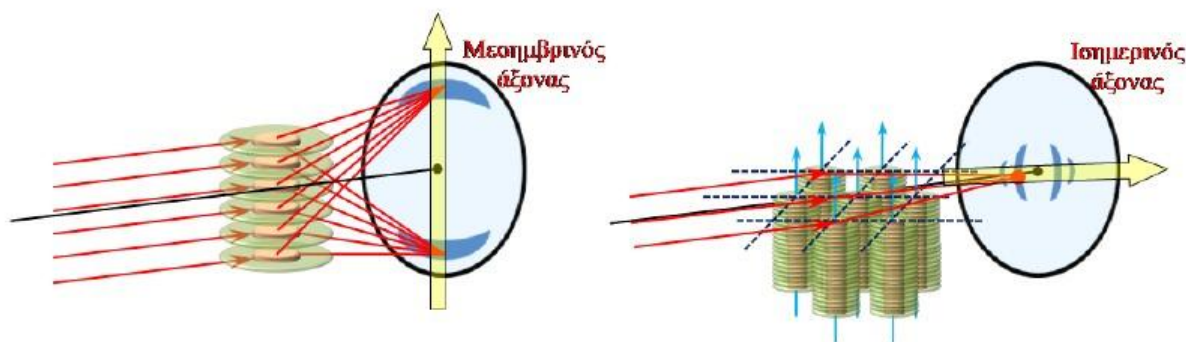
$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \quad (3.51)$$

όπου λ το μήκος κύματος των ακτίνων-X και 2θ η γωνία σκέδασης.



Εικόνα 3.36. Διάταξη δισδιάστατων μετρήσεων ακτίνων X (WAXS) από προσανατολισμένη ίνα. Η ίνα τοποθετείται κάθετα στη δέσμη ακτίνων X και παράλληλα προς τον ανιχνευτή.

Από τις θέσεις των ανακλάσεων στα διδιάστατα φάσματα είναι δινόταν να εξάγουμε πληροφορίες σχετικά με τις ενδο-μοριακές και δια-μοριακές συσχετίσεις. Επειδή η ίνα είναι τοποθετημένη κάθετα στην προσπίπτουσα δέσμη, οι μεσημβρινές ανακλάσεις προέρχονται από την ενδο-μοριακή οργάνωση, ενώ οι ισημερινές ανακλάσεις από την δια-μοριακή (Εικόνα 3.37).



Εικόνα 3.37. Σχηματική αναπαράσταση της προέλευσης των (αριστερά) μεσημβρινών ανακλάσεων (ενδομοριακή οργάνωση) και (δεξιά) ισημερινών ανακλάσεων (διαμοριακή οργάνωση) στις δισδιάστατες εικόνες από προσανατολισμένες ίνες υγρού κρυστάλλου [17].

3.9 Επιφανειακή τάση και γωνία συνεπαφής

Η μέθοδος της εκκρεμούς σταγόνας χρησιμοποιείται για μετρήσεις της επιφανειακής τάσης ρευστών (Εικόνα 3.38).

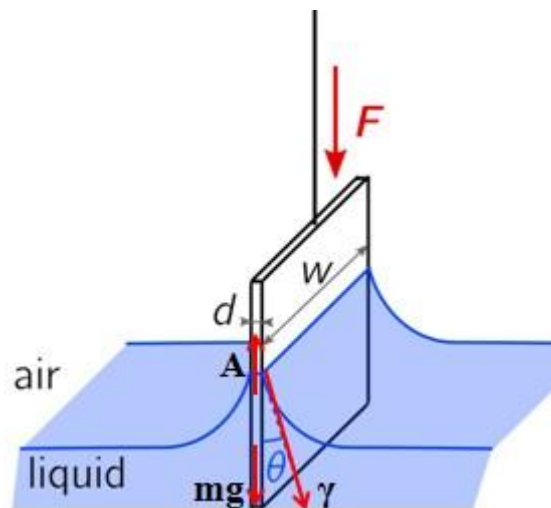


Εικόνα 3.38. Εκκρεμούσα σταγόνα για το πολυϊσοπρένιο. Το προφίλ της σταγόνας (κόκκινο περίγραμμα) εξαρτάται από την εξισορρόπηση της δύναμης της βαρύτητας που προκαλεί την επιμήκυνσή της με την επιφανειακή τάση που τείνει να την κρατήσει σφαιρική.

Το σχήμα της εκκρεμούς σταγόνας από την άκρη της βελόνας (εξωτερική διάμετρος 0.7 mm) αναλύεται με το λογισμικό Pendant Drop [18] ή το LB-ADSA plugin [19] του λογισμικού ImageJ με σκοπό να προσδιοριστεί η μέση καμπυλότητά της. Από την παραπάνω ανάλυση μπορούμε να εξάγουμε το χαρακτηριστικό τριχοειδικό μήκος [20]:

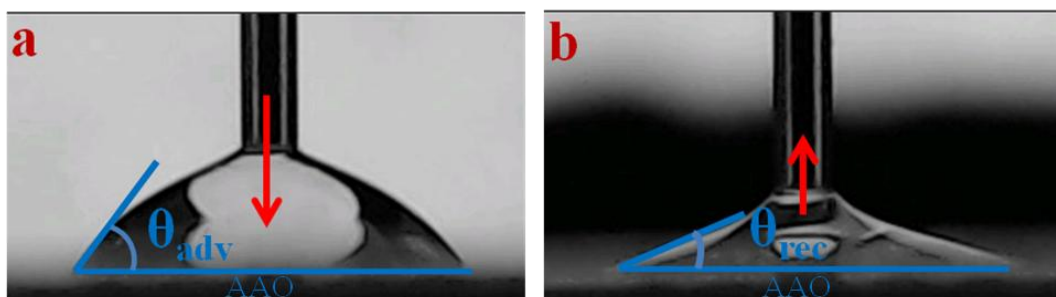
$$\lambda = \left(\frac{\gamma}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (3.52)$$

από το οποίο καθορίζεται το προφίλ της σταγόνας, όπου γ είναι η επιφανειακή τάση, ρ η πυκνότητα και g η επιτάχυνση της βαρύτητας. Για τον υπολογισμό της επιφανειακής τάσης των τηγμάτων των πολυ(αιθυλενοξειδίων) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του Wilhelmy [20]. Ένα πλακίδιο από πλατίνα-ιρίδιο (διαμέτρου 1.2 mm) τοποθετείται κάθετα στο πολυμερικό τήγμα (85 °C) (Εικόνα 3.39). Το πολυμερές έχει γωνία συνεπαφής γύρω στις 0° με την επιφάνεια του πλακιδίου. Η επιφανειακή τάση εξασκεί μια κατακόρυφη δύναμη, F , η οποία μετριέται με έναν μετρητή τάσης (DCAT 11BC, DataPhysics). Η επιφανειακή τάση, γ , μπορεί να υπολογιστεί από την σχέση, $F = L\gamma \cos\theta$, όπου L είναι η περιφέρεια του πλακιδίου και θ η γωνία συνεπαφής. Για να αποφευχθεί η επίδραση του ιξώδους του πολυμερούς, το πλακίδιο κινήθηκε πολύ αργά (με ταχύτητα 0.01 mm/s) έξω από το τήγμα. Η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε βρίσκεται στο Max-Planck Institute for Polymer Research (MPI-P) στο Mainz και οι μετρήσεις έγιναν από τις Franziska Henrich και Günter Auernhammer.



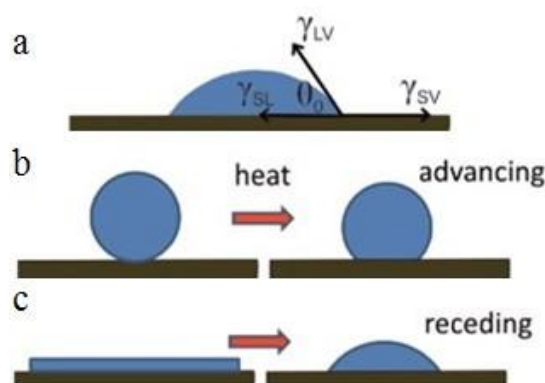
Εικόνα 3.39. Πλακίδιο που κινείται αργά έξω από το πολυμερικό τήγμα. Η συνολική δύναμη που αισθάνεται το πλακίδιο είναι το άθροισμα της επιφανειακής τάσης του υγρού (γ), του βάρους του πιάτου (mg) και της άνωσης (A). Εδώ, η επίδραση του βάρους και της άνωσης θεωρείται αμελητέα. Η ποσότητα, $L=2(w+d)$, που ορίζει την περιφέρεια του πλακιδίου ονομάζεται διαβρεχόμενο μήκος.

Οι στατικές γωνίες επαφής μετρώνται για καθήμενες σταγόνες με μια διάταξη κατασκευασμένη στο Εργαστήριο Ε του Τμήματος Φυσικής του Πανεπ. Ιωαννίνων (Soft Matter Lab) που αποτελείται από μια σύριγγα Hamilton με βελόνα 0.7 mm και μια κάμερα. Οι γωνίες επαφής προώθησης και υποχώρησης θ_{adv} και θ_{rec} μετρώνται αυξάνοντας ή μειώνοντας τον όγκο του ρευστού αντίστοιχα (Εικόνα 3.40). Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στο να διασφαλιστεί ότι η γραμμή επαφής τριών φάσεων (μπλε γραμμή) μετακινήθηκε και η ανάλυση των δύο γωνιών έγινε μέσω του λογισμικού ImageJ. Ας σημειωθεί ότι ο όρος στατική γωνία αναφέρεται στην σταθερή γραμμή επαφής τριών φάσεων.



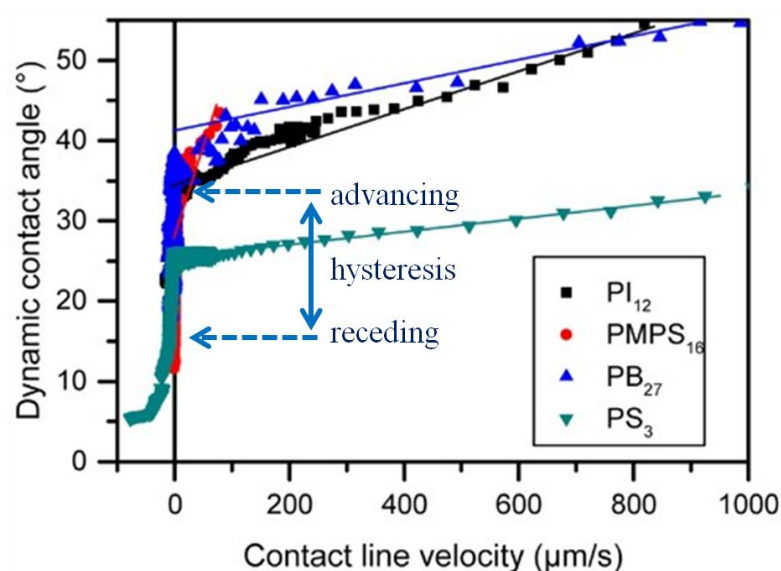
Εικόνα 3.40. (a) Γωνία προώθησης και (b) γωνία υποχώρησης του πολυϊσοπρενίου πάνω σε επιφάνεια αλουμίνιας. Με μπλε αναπαρίσταται η γραμμή επαφής τριών φάσεων.

Η μέθοδος αυτή δεν είναι εφαρμόσιμη σε πολυμερή που είναι στερεά σε θερμοκρασία δωματίου. Για να μετρηθεί η γωνία επαφής προώθησης, ένα σχεδόν σφαιρικό κομμάτι τοποθετήθηκε στο υπό εξέταση υπόστρωμα και θερμάνθηκε υπό κενό (για ένα βράδυ) σε μια θερμοκρασία όπου το πολυμερές έχει ένα σχετικά μικρό ιξώδες. Ως αποτέλεσμα, το πολυμερές απέκτησε σφαιρικό σχήμα εξαιτίας της επιφανειακής τάσης του σχηματίζοντας την γωνία προώθησης (Εικόνα 3.41b). Όσον αφορά στη γωνία υποχώρησης, χρησιμοποιήθηκε ένα λεπτό φιλμ του πολυμερούς, το οποίο πιάστηκε μεταξύ ενός κομματιού τεφλόν και του υποστρώματος αλουμίνιας και συρρικνώθηκε με την θέρμανση (για ένα βράδυ υπό κενό ώστε να επιτευχθεί ισορροπία) σχηματίζοντας την ζητούμενη γωνία (Εικόνα 3.41c).



Εικόνα 3.41. (a) Σε ισορροπία το υγρό σχηματίζει την γωνία επαφής Young με το στερεό υπόστρωμα. (b) μια πολυμερική σφαίρα απλώνεται με την θέρμανση, σχηματίζοντας την γωνία επαφής προώθησης. (c) ένα λεπτό φιλμ συρρικνώνεται σχηματίζοντας την γωνία επαφής υποχώρησης.

Οι γωνίες επαφής ρευστών με υψηλό ιξώδες χρειάζονται αρκετό χρόνο για να ισορροπήσουν. Για μεγαλύτερη ακρίβεια, οι δυναμικές γωνίες επαφής (Εικόνα 3.42) των υπό εξέταση πολυμερών μετρήθηκαν στο Max-Planck Institute for Polymer Research (MPI-P) στο Mainz από τον Περικλή Παπαδόπουλο σαν συνάρτηση της ταχύτητας της γραμμής επαφής τριών φάσεων [21,22], σε θερμοκρασία δωματίου με ένα γωνιόμετρο Dataphysics OCA20. Οι μετρήσεις έγιναν σε δισκία αλουμίνιας που συνιστούν μια επίπεδη επιφάνεια που μιμείται την επιφάνεια ανοδιομένου οξειδίου αλουμίνιας (AAO). Για να έχουμε την καλύτερη εκτίμηση των στατικών γωνιών προώθησης και υποχώρησης, οι μετρημένες τιμές προεκτείνονται για μηδενική ταχύτητα.



Εικόνα 3.42. Δυναμικές γωνίες επαφής για τα υπό μελέτη πολυμερή (PI₁₂, PMPS₁₆, PB₂₇, PS₃). Θετικές ταχύτητες αντιστοιχούν σε προωθούμενη γραμμική επαφή. Η ημιστατική γωνία επαφής προώθησης εκτιμάται επεκτείνοντας μια γραμμική προσαρμογή όλων των σημείων με $v > 20 \mu\text{m/s}$ σε $v < 0 \mu\text{m/s}$. Η ημιστατική γωνία επαφής υποχώρησης εκτιμάται με μια παρόμοια προέκταση από όλα τα σημεία με $v < -20 \mu\text{m/s}$ ή από την ελάχιστη τιμή όταν η ταχύτητα υποχώρησης δεν ξεπερνά τα $20 \mu\text{m/s}$.

3.10 Αναφορές

- [1] Masuda, H.; Fukuda, K. *Science* **268**, 1466 (1995).
- [2] Lee, W.; Ji, R.; Gosele, U.; Nielsch, K. *Nat. Mater.* **5**, 741 (2006).
- [3] Suzuki, Y.; Duran, H.; Steinhart, M.; Butt, H.; Floudas, G. *Soft Matter* **9**, 2621-2628 (2013).
- [4] Suzuki, Y.; Duran, H.; Steinhart, M.; Butt, H.; Akram, W.; Floudas, G. *Soft Matter* **9**, 9189-9198 (2013).
- [5] Kremer, F.; Schönhals, A. “*Broadband Dielectric Spectroscopy*”, Springer, Berlin, (2002).
- [6] Floudas, G.; Paluch, M.; Grzybowski, A.; Ngai, K. L. “*Molecular Dynamics of Glassforming systems: Effects of Pressure*”, Springer-Verlag, Berlin, (2011).
- [7] Onsager, L. *J. Am. Chem Soc.* **58**, 1486 (1938).
- [8] (a): Kirkwood, J. G. *J. Chem. Phys.* **58**, 911, (1939). (b): Kirkwood, J. G. *Ann. NY Acad. Sci.* **40**, 315 (1940) (c): Kirkwood, J. G. *Trans. Faraday Soc.* **42A**, 7, (1946). (d): Fröhlich, H. “*Theory of Dielectrics*”, Oxford University Press, London, (1958).
- [9] (a) Kohlrausch, R. *Pogg. Ann. Phys.* **12**, 393 (1847). (b) Williams, G.; Watts, D. C. *Trans. Faraday Soc.* **66**, 80 (1970). (c) Williams, G.; Watts, D. C.; Dev, S. B.; North, A. M. *Trans. Faraday Soc.* **67**, 1323 (1971).

- [10] Genzel, L.; Kremer, F.; Poslitsch, A.; Bechthold, G. *Biopolymers* **22**, 1715, (1983).
- [11] McCrum, N. G.; Read, B. E.; Williams, G. “*Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*”, Dover, New York, (1991).
- [12] Havriliak, S.; Negami, S. *Polymer* **8**, 161 (1967).
- [13] Steeman, P. A. M.; Turnhout, J. *Macromolecules* **27**, 5421 (1994).
- [14] Papila, M. *Thermal Analysis, (Lectures Notes)*
([http:// people.sabanciuniv.edu/~mpapila/MAT312_thermal_analysis_2.pdf](http://people.sabanciuniv.edu/~mpapila/MAT312_thermal_analysis_2.pdf))
- [15] Wunderlich, B.; Jin, Y.; Boller, A. *Thermochimica Acta* **238**, 277-293 (1994).
- [16] Simon, S. *Thermochimica Acta* **374**, 55-71 (2001).
- [17] Grigoriadis, C, *Ph.D. Thesis, Ioannina*, **2014**.
- [18] Daerr, A.; Mogne, A. *J. Open Res. Software* **2016**, 4 (I).
- [19] Stadler, A. F.; Melchior, T.; Muller, M.; Sage, D.; Blu, T.; Unser, M. *Colloids Surf. A* **2010**, *364*, 72-81.
- [20] de Gennes, P.; Wyart, F.; Quere, D. ‘*Capillarity and Wetting Phenomena*’, Springer, **2004**.
- [21] Starov, V. M.; Velande, M. G.; Radke, C. J. ‘*Wetting and Spreading Dynamics*’, CRC Press: London, **2007**.
- [22] (a) Cox, R. G. *J. Fluid Mech.* **1986**, *168*, 169-194. (b) Voinov, O. V. *Fluid Dyn.* **1977**, *11*, 714-721.
- [48] Kremer, F.; Schönhals, A. ‘*In Broadband Dielectric Spectroscopy*’, Springer: Berlin, **2002**.
- [49] Maxwell JC. *Electricity and Magnetism*. Oxford: Clarendon. 452 pp. **1892**.
- [50] Wagner KW. Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwellscher Vorstellungen. *Arch. Electrotechn.* **2**:371–87 **1914**.
- [51] Sillars RW. *J. Inst. Electr. Eng.* **80**, 378–94 **1937**.
- [52] Richert, R, *Eur. Phys. J. Special Topics* **189**, 37-46 **2010**.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Δυναμική της τριχοειδούς ανύψωσης πολυμερών PEO και PI σε νανοπόρους αλουμίνας

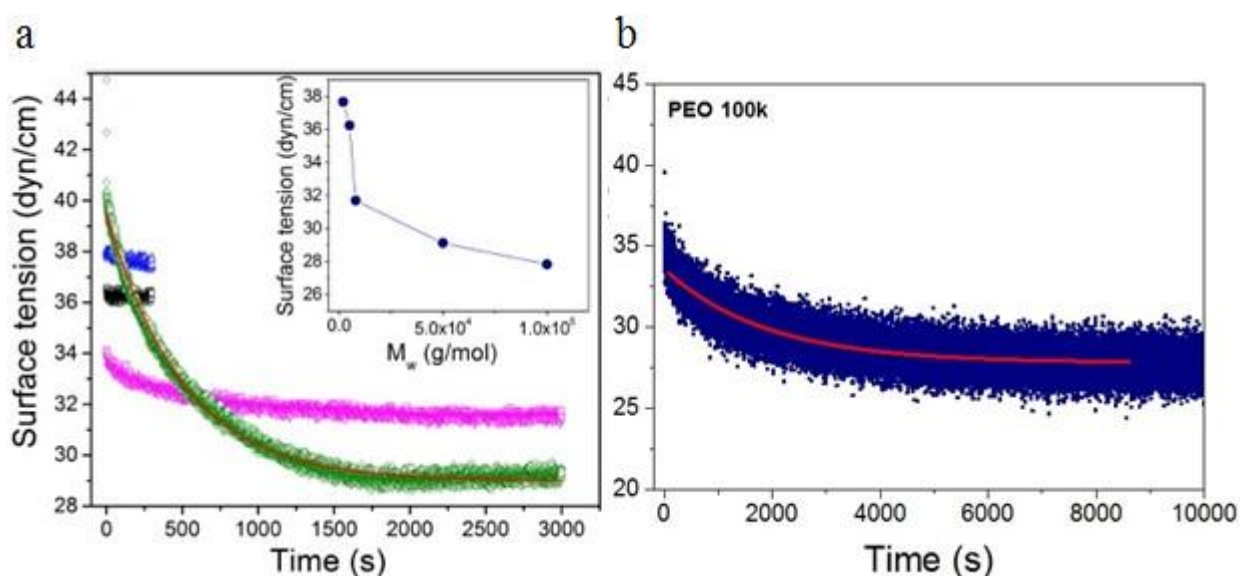
4.1 Τριχοειδής ανύψωση τήγματος πολυ(αιθυλενοξειδίου)

Με σκοπό τον ενεδωλεχτή έλεγχο της εφαρμοσιμότητας της LWE, χρησιμοποιήσαμε πολυ(αιθυλενοξείδιο) (PEO) με μοριακά βάρη από $M_w=5.3 \times 10^4$ g/mol ως $M_w=1.02 \times 10^6$ g/mol (Πίνακας 3.5). Σαν περιοριστικό μέσο χρησιμοποιήθηκαν νανοπόροι ανοδιωμένης αλουμίνας (AAO) [1-4] οι οποίοι έχουν χρησιμοποιηθεί ως πρότυπα συστήματα για την μελέτη της επίδρασης του 2-d περιορισμού στην δυναμική των άμορφων [5,6] και ημι-κρυσταλλικών [7-10] πολυμερών, συμπεριλαμβανομένου του PEO. Πιο πρόσφατα (κεφ. 5), ερευνήσαμε την επίδραση της διεπιφανειακής ενέργειας στην τμηματική δυναμική μιας πληθώρας πολυμερών εντός των ίδιων AAOs. Το συμπέρασμα στο οποίο καταλήξαμε [6] είναι ότι η διεπιφανειακή ενέργεια διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην τμηματική δυναμική των πολυμερών υπό περιορισμό, ελέγχοντας σε μεγάλο βαθμό τη θερμοκρασία μετάβασης υάλου, T_g .

Τα αποτελέσματά μας συναρτήσεϊ της διαμέτρου των πόρων και του μοριακού βάρους των πολυμερών δείχνουν την κατάρρευση της κλασσικής LWE για πολυμερικά τήγματα. Μολονότι μια γρηγορότερη τριχοειδής ροή σε σχέση με τις προβλέψεις της LWE έχει αναφερθεί προηγουμένως [11] και προβλεφθεί από τη θεωρία [18], είναι η πρώτη φορά που μια πιο αργή τριχοειδής ροή παρατηρείται για τήγμα πολυμερών με εμπλοκές κάτω από συνθήκες περιορισμού όπου οι μοριακές διαστάσεις είναι συγκρίσιμες με το μέγεθος των πόρων ($2R_g/d=1$) (ο όρος “γρηγορότερος” και “βραδύτερος” εδώ χρησιμοποιούνται σε σχέση με την κλίμακα ερπυσμού των αντίστοιχων καθαρών πολυμερών). Τα αποτελέσματα αυτά σχολιάζονται λαμβάνοντας υπόψιν τον πρόσφατα προτεινόμενο [11] μικροσκοπικό μηχανισμό για την ανύψωση πολυμερών εντός λεπτών τριχοειδών αγγείων που βασίζεται στο μοντέλο του ερπυσμού.

Τα μοριακά βάρη όλων των PEO της παρούσας εργασίας είναι μεγαλύτερα από το μοριακό βάρος μεταξύ των εμπλοκών ($M_e=1620$ g/mol [12]). Επιπρόσθετα, PEO με μικρά μοριακά βάρη ($M_w=2 \times 10^3$ g/mol, $M_w=5 \times 10^3$ g/mol και $M_w=8 \times 10^3$ g/mol) χρησιμοποιήθηκαν για τη μέτρηση της επιφανειακής τάσης στους 85 °C (μέθοδος Wilhelmy [13]). Για τα πολυμερή με μοριακά βάρη $M \sim M_e$, η τιμή της επιφανειακής τάσης σε ισορροπία προσεγγίζεται γρήγορα. Για μεγαλύτερα μοριακά βάρη όμως, χρειάστηκαν από μερικά εκατοντάδες δευτερόλεπτα ($M_w \sim 8 \times 10^3$ g/mol) έως μερικές ώρες ($M_w=10^5$ g/mol) για να φθάσει το σύστημα σε ισορροπία (Εικόνες 4.1a, b).

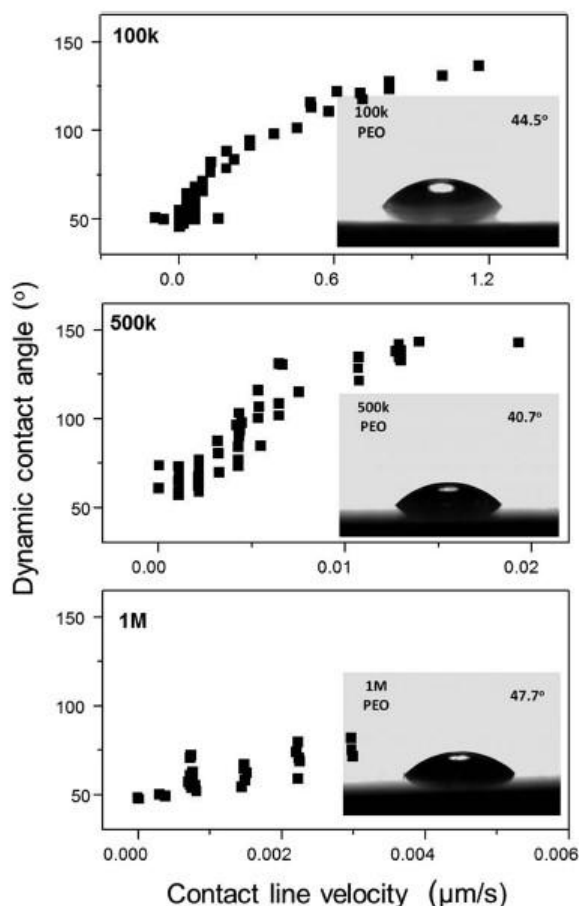
Ακολουθώντας μια εκθετική προσαρμογή της $\gamma(t)$, ο χαρακτηριστικός χρόνος ηρέμησης (προς την τιμή της γ σε ισορροπία) βρίσκεται να είναι πολύ μεγαλύτερος από τον χρόνο ηρέμησης ολόκληρης της αλυσίδας. Μια απλή διαστατική ανάλυση χρησιμοποιώντας το ιξώδες, την επιφανειακή τάση και το τριχοειδικό μήκος, λ ($\lambda=(\gamma/\rho g)^{1/2}$), παρέχει έναν χαρακτηριστικό χρόνο $\tau=\eta\lambda/\gamma$, που εξισορροπεί την τριχοειδή δύναμη με τη δύναμη της τριβής εξαιτίας της ροής. Ο χρόνος αυτός είναι παραπλήσιος (τάξη μεγέθους) με τον πειραματικό χρόνο. Στο ένθετο της Εικόνας 4.1a φαίνεται ότι η επιφανειακή τάση σε ισορροπία είναι φθίνουσα συνάρτηση του μοριακού βάρους. Για τα PEO 500K και PEO 1M οι χρόνοι της επιφανειακής τάσης σε ισορροπία ήταν υπερβολικά μεγάλοι. Στην συγκεκριμένη περίπτωση οι τιμές αυτές προέκυψαν με προέκταση από τα μικρότερα μοριακά βάρη με τη βοήθεια της εμπειρικής εξίσωσης $\gamma(M)=27.8+1724M^{-2/3}$.



Εικόνα 4.1. (a) Επιφανειακή τάση συναρτήσει του χρόνου για τα διαφορετικά μοριακά βάρη των PEO μετρημένη στους 85 °C; Μπλε άνω τρίγωνα: $M_w=2 \times 10^3$ g/mol, μαύρα τετράγωνα: $M_w=5 \times 10^3$ g/mol, ματζέντα κάτω τρίγωνα: $M_w=8 \times 10^3$ g/mol και πράσινοι ρόμβοι: $M_w=5.3 \times 10^4$ g/mol. Η συμπαγής γραμμή είναι το αποτέλεσμα της προσαρμογής με μια εκθετική συνάρτηση για τα $M_w=5.3 \times 10^4$ g/mol δεδομένα. Στο ένθετο, παρουσιάζονται οι τιμές σε ισορροπία της επιφανειακής τάσης συναρτήσει του μοριακού βαρους [23]. (b) Επιφανειακή τάση συναρτήσει του χρόνου για το PEO 100k. Η συμπαγής γραμμή είναι το αποτέλεσμα της προσαρμογής με μια εκθετική συνάρτηση.

Παράλληλα, οι γωνίες συνεπαφής ρευστών με πολύ υψηλό ιξώδες χρειάζονται μεγάλους χρόνους για να ισορροπήσουν. Οι δυναμικές γωνίες συνεπαφής των PEO 100k, 500k και 1M εξαρτώνται από την ταχύτητα της γραμμής συνεπαφής τριών φάσεων (Εικόνα 4.2). Για την καλύτερη εκτίμηση των στατικών γωνιών συνεπαφής προώθησης, οι τιμές προέκυψαν με

προέκταση σε μηδενική ταχύτητα. Είναι φανερό επίσης ότι η ταχύτητα της γραμμής συνεπαφής μειώνεται όσο αυξάνει το μοριακό βάρος του PEO. Οι τιμές (θ_e) επομένως που χρησιμοποιούνται στους υπολογισμούς συνοψίζονται στον πίνακα 4.1.

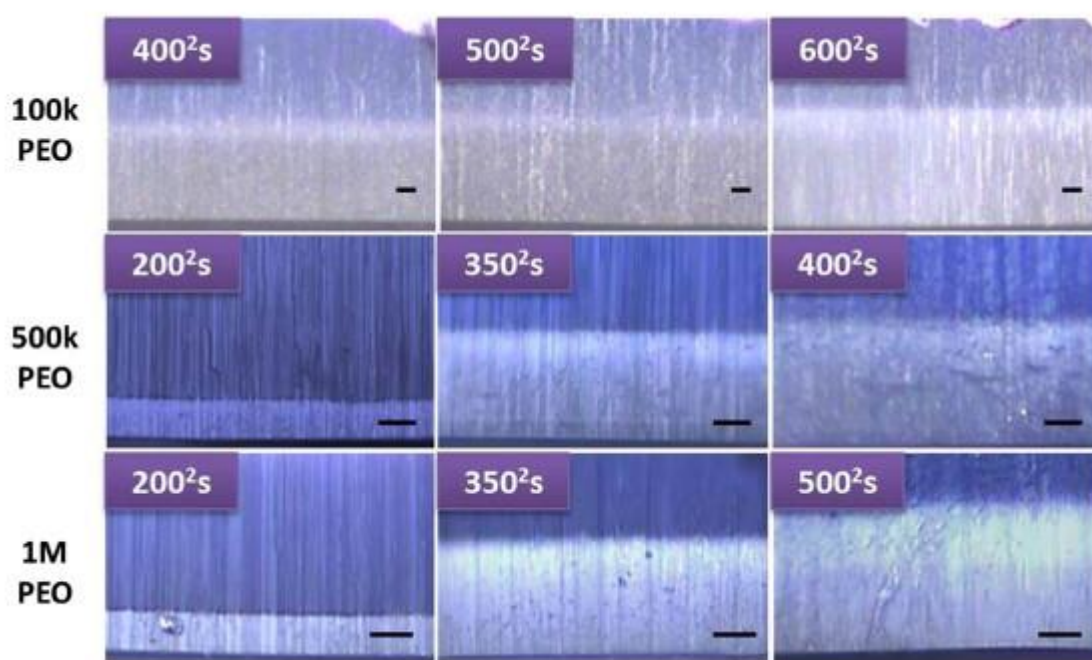


Εικόνα 4.2. Δυναμικές γωνίες συνεπαφής των τριών πολυμερών PEO. Η ημιστατική γωνία συνεπαφής προώθησης εκτιμάται από την μικρότερη ταχύτητα της γραμμής συνεπαφής. Εικόνες σταγόνων στην κατάσταση της ισορροπίας φαίνονται στα ένθετα [23].

Πίνακας 4.1. Παράμετροι που υπεισέρχονται στην LWE μαζί με τους χρόνους κίνησης ολόκληρης της αλυσίδας από τις ρεολογικές μετρήσεις και τους χαρακτηριστικούς χρόνους ηρέμησης της επιφανειακής τάσης (όλες μετρημένες στους 85 °C).

δείγμα	γ ($\times 10^{-3}$ N/m)	θ_e ($^\circ$)	η_0 (Pa·s)	$\tau_{terminal}$ (s)	τ_γ (s)
PEO 50k	29.1	44.0	4.3×10^2	9×10^{-3}	500
PEO 100k	27.8	44.5	3.9×10^3	0.2	1900
PEO 500k	28.1	40.7	4.6×10^5	7	-
PEO 1M	28.0	47.7	2.7×10^6	56	-

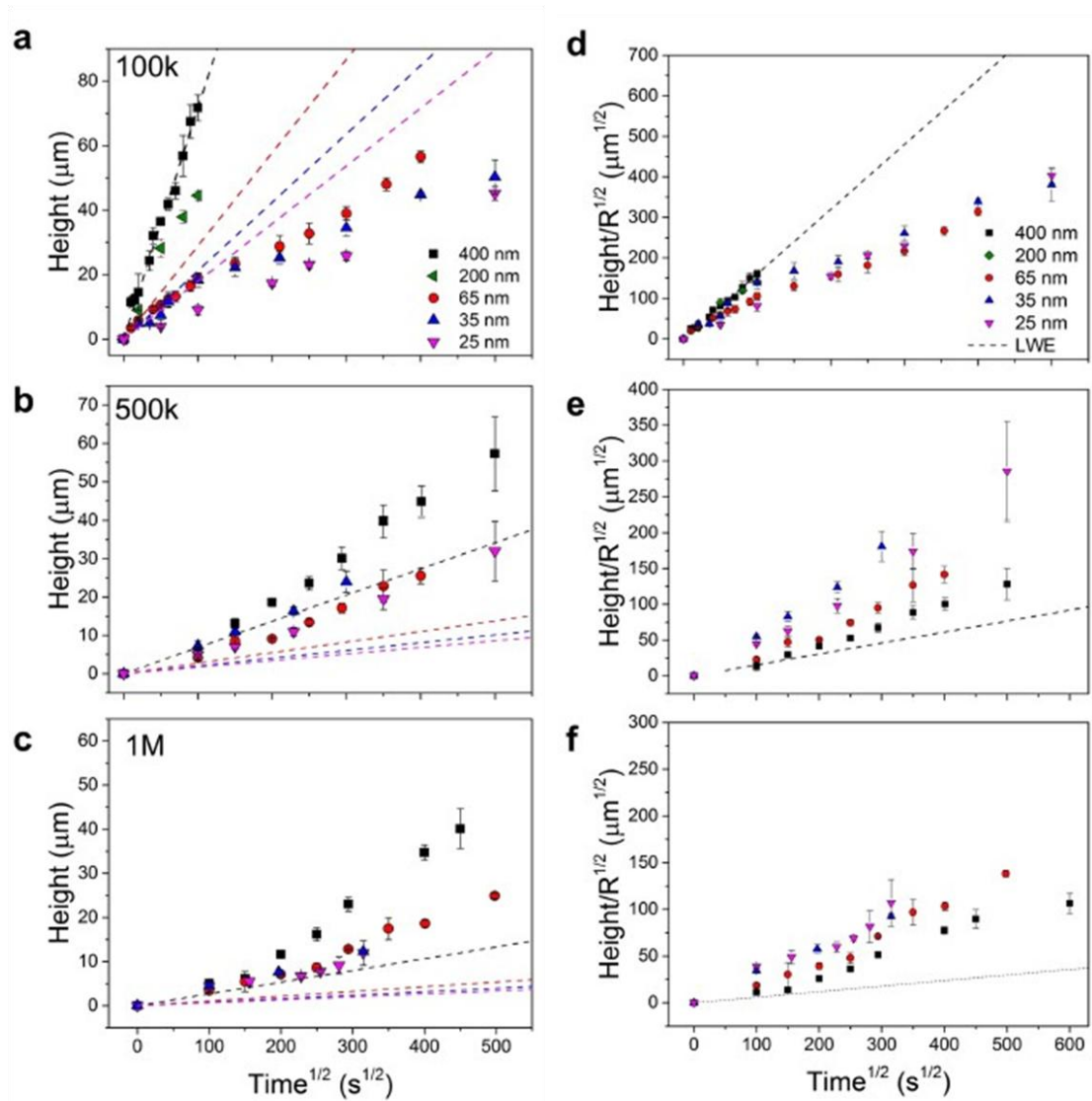
Αντιπροσωπευτικές εικόνες διατομής από ένα μικροσκόπιο ανάκλασης της διεργασίας της τριχοειδούς ανύψωσης για κάθε ένα από τα τρία PEO δείγματα φαίνονται στην Εικόνα 4.3. Οι μετρήσεις τριχοειδικής ανύψωσης πραγματοποιήθηκαν από την Yang Yao στο MPI-P. Εν γένει, οι εικόνες δείχνουν την άνοδο του μετώπου εισροής εντός των AAO πόρων με το χρόνο. Στη διεργασία αυτή, η βαρύτητα μπορεί να αγνοηθεί αφού το μήκος του πόρου είναι πολύ μικρότερο από το τριχοειδικό μήκος. Διαφορετικές διατομές εξετάστηκαν για κάθε χρονικό διάστημα και αποκάλυψαν ομοιόμορφη εισροή. Επιπλέον, για κάθε διατομή, τα μήκη εισροής μετρήθηκαν σε 20 διαφορετικά σημεία για κάθε χρόνο και η μέση τιμή χρησιμοποιήθηκε στην Εικόνα 4.4. Η οπτική αντίθεση προέρχεται από τη διαφορά στο δείκτη διάθλασης μεταξύ του άδειου AAO και του μέρους στο οποίο έχει εισχωρήσει το πολυμερές.



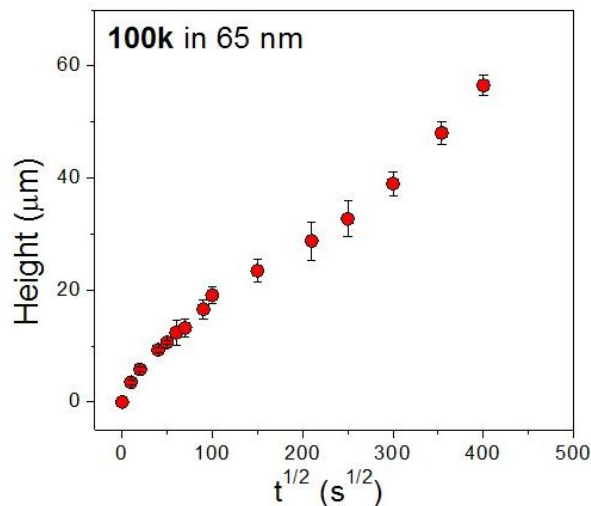
Εικόνα 4.3. Εικόνες μικροσκοπίου ανάκλασης των PEO εντός των AAO πόρων μετά από τριχοειδή ανύψωση για διαφορετικούς χρόνους: (πάνω) PEO 100k σε AAO 35 nm; (μέση) PEO 500k σε AAO 65 nm; (κάτω) PEO 1M σε AAO 65 nm. Οι μαύρες γραμμές αντιστοιχούν σε κλίμακα 10 μm .

Προφανώς, οι χρονικές κλίμακες που εμπλέκονται στα διάφορα δείγματα είναι πολύ διαφορετικές. Τα αποτελέσματα σε σχέση με το μήκος εισροής, h , σε συνάρτηση του $t^{1/2}$ συνοψίζονται στην Εικόνα 4.4 (a, b, c). Εν γένει, η $t^{1/2}$ εξάρτηση ισχύει προσεγγιστικά για όλα τα δείγματα. Όμως, μια προσεκτική εξέταση, ειδικά του PEO 100k εντός των AAO πόρων με

διάμετρο 65 nm, υποδεικνύει αποκλίσεις από την γραμμικότητα σε μεγαλύτερους χρόνους (Εικόνα 4.5).



Εικόνα 4.4. Ανύψωση στάθμης h , συναρτήσει του $t^{1/2}$ για (a) PEO 100k, (b) PEO 500k και (c) PEO 1M εντός AAO με διαφορετικές διαμέτρους; τετράγωνα: 400 nm, αριστερά τρίγωνα: 200 nm, σφαίρες: 65 nm, πάνω τρίγωνα: 35 nm, κάτω τρίγωνα: 25 nm. Τα αντίστοιχα δεδομένα κανονικοποιημένα με την ακτίνα των πόρων δείχνονται στα αριστερά (d-f). Οι διακεκομμένες γραμμές δίνουν την πρόβλεψη της LWE.



Εικόνα 4.5. Ανύψωση στάθμης h , συναρτήσει του $t^{1/2}$ για το PEO 100k εντός AAO με διάμετρο πόρων 65 nm.

Στην περίπτωση αυτή εξετάσαμε το αποτέλεσμα της χρησιμοποίησης των μικρότερων και μεγαλύτερων κλίσεων σε αντίθεση με την πλήρη χρονική περιοχή (σύμβολα στην Εικόνα 4.6). Και στις δύο περιπτώσεις τα ενεργά ιξώδη είναι εντός των γραμμών των σφλαμάτων που επισημαίνονται στην Εικόνα 4.6. Επομένως, η συγκεκριμένη επιλογή χρονικού διαστήματος δεν επηρεάζει τα συμπεράσματά μας. Για το PEO 100k σε AAO πόρους με διαμέτρους 400 nm και 200 nm, η θεωρητική LWE περιγράφει το χαρακτηριστικό μήκος ανύψωσης πολύ καλά. Όμως, είναι εμφανές ότι στους μικρότερους πόρους η ροή είναι πιο *αργή* από τη θεωρητικά προβλεπόμενη. Η Εικόνα 4d, δίνει την ανύψωση της στάθμης, h , κανονικοποιημένη με το $R^{1/2}$ όπως προβλέπεται από την LWE. Αν η LWE ήταν έγκυρη, όλα τα δεδομένα θα κατέρρεαν σε μια μοναδική καμπύλη όπως φαίνεται από τη διακεκομμένη γραμμή. Η Εικόνα 4.4d επιδεικνύει την κατάρρευση της LWE για το PEO με εμπλοκές.

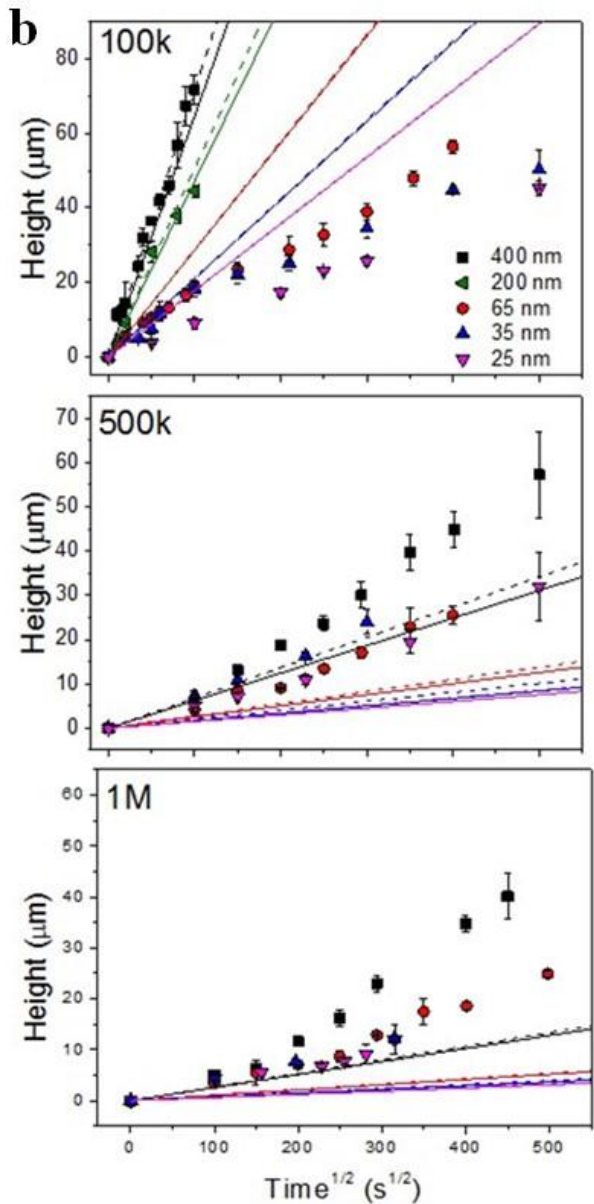
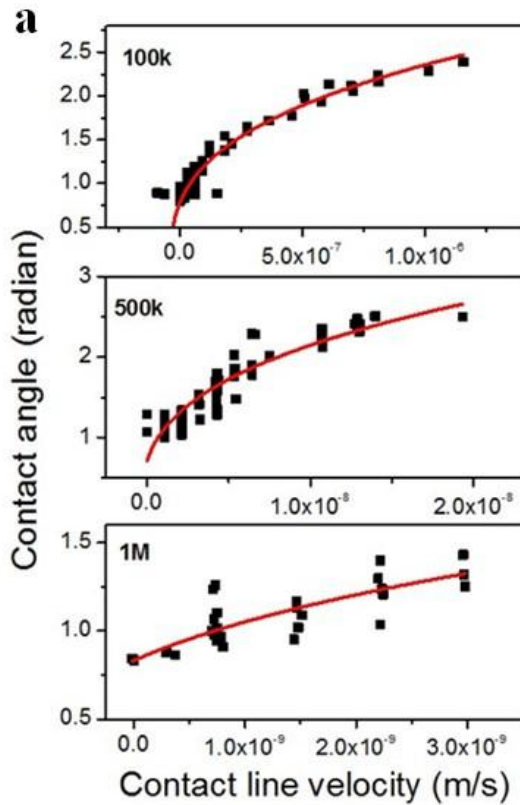
Η κατάσταση για την ανύψωση της στάθμης στην περίπτωση των PEO 500k και PEO 1M είναι εντελώς διαφορετική. Για το PEO 500k, οι Εικόνες 4.4(b, e) δείχνουν μια ταχύτερη ανύψωση σε σχέση με τη θεωρητικά προβλεπόμενη για όλες τις διαμέτρους. Παρόμοια αποτελέσματα δείχνονται για το PEO 1M (με παραμέτρους από τον πίνακα 4.1) (Εικόνες 4.4c, f). Σε όλες τις περιπτώσεις, τα πειραματικά σημεία ανύψωσης της στάθμης ξεπερνούν τις προβλέψεις της LWE για όλες τις διαμέτρους. Η συμπεριφορά της δυναμικής της εισροής παρουσιάζει μια αντιστροφή μεταξύ του PEO 100k με 50 εμπλοκές ανά αλυσίδα και των μεγαλύτερων μοριακών βαρών PEO με 244 και 542 εμπλοκές ανά αλυσίδα, αντίστοιχα.

Στη συνέχεια, μελετήθηκε το αποτέλεσμα της χρησιμοποίησης της δυναμικής γωνίας συνεπαφής ($\Delta\Gamma\Sigma$), θ_d , αντί για τη γωνία συνεπαφής σε ισορροπία ($\Pi\Sigma$), θ_e . Όπως αναφέρθηκε στην

παράγραφο 1.4.2, η ΔΓΣ εξαρτάται από την ταχύτητα της γραμμής συνεπαφής τριών-φάσεων, v , οδηγώντας σε τροποποίηση της LWE [14-16]. Με βάση την θεωρία του Cox [17]:

$$\theta_d = \left(\theta_e^3 + 9A \frac{\eta}{\gamma} v \right)^{1/3} \quad (4.1)$$

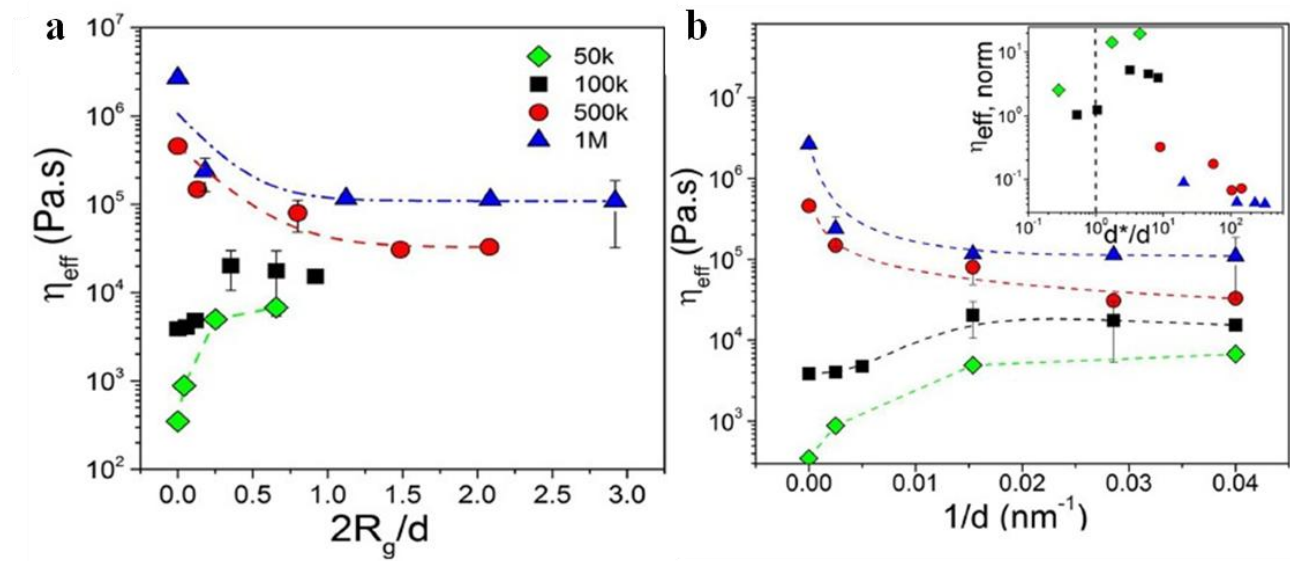
όπου $A = \ln(R/\delta)$, δ το μήκος ολίσθησης, η θ εκφράζεται σε radian και η v σε m/s. Αντιπροσωπευτικές προσαρμογές στα ΔΓΣ δεδομένα για τα PEO 100k και PEO 500k δίνονται στο σχήμα 4.6a. Το αποτέλεσμα της χρησιμοποίησης της ΔΓΣ αντί της ΙΓΣ στην LWE εξετάζεται στο σχήμα 4.7b υποθέτοντας ότι $v = dH/dt$. Αφού $\theta_e > \theta_d$, η τροποποιημένη LWE σταθερά προβλέπει μια μικρότερη τριχοειδή άνοδο. Οι διαφορές από τη συνήθη LWE είναι ελάχιστες, συνεπώς οι ΔΓΣ δεν μπορούν να λάβουν υπόψη τις πειραματικές παρατηρήσεις σε δείγματα με μικρότερα και μεγαλύτερα μοριακά βάρη.



Εικόνα 4.6. (a) Δυναμικές γωνίες συνεπαφής για τρία μοριακά βάρη δειγμάτων PEO. Οι κόκκινες γραμμές είναι αποτέλεσμα προσαρμογής στην εξίσωση Cox, (b) Ανύψωση στάθμης h , συναρτήσει του $t^{1/2}$ για (πάνω) PEO 100k, (μέση) PEO 500k και (κάτω) PEO 1M εντός AAO με διαφορετικές διαμέτρους; τετράγωνα: 400 nm, αριστερά τρίγωνα: 200 nm, σφαίρες: 65 nm, πάνω τρίγωνα: 35 nm, κάτω τρίγωνα: 25 nm. Οι διακεκομμένες και συμπαγείς γραμμές δίνουν την πρόβλεψη της LWE και της τροποποιημένης LWE με την ΔΓΣ.

Όπως έχει αναφερθεί στην παράγραφο 1.3, μια πρόσφατη θεωρητική μελέτη [11] της τριχοειδούς ανύψωσης ενός πολυμερούς με εμπλοκές σε λεπτό σωλήνα υπό την επίδραση διαφοράς πίεσης μεταξύ των άκρων των πόρων και λαμβάνοντας υπόψιν τις κολλητικές (stick) συνοριακές συνθήκες, προέβλεψε ότι η συνολική ροή του ρευστού διαμέσου μιας επιφάνειας δίνεται από τη σχέση $Q = p'b^2d^2/\eta_0(N/Ne)^{1.4}$, όπου b είναι το τμηματικό μήκος, d η διάμετρος των πόρων και η_0 το τοπικό ιξώδες. Επομένως, θεωρητικά το ιξώδες πρέπει να έχει μια ασθενή εξάρτηση από το μοριακό βάρος ($\eta \sim N^{1.4}$) σε αντίθεση με την αντίστοιχη εξάρτηση του πολυμερούς απουσία περιορισμού ($\eta \sim N^{3.4}$). Επίσης, όπως αναφέρθηκε, υπάρχει μια οριακή διάμετρος, $d^* = bN/Ne^{1/2}$, που διαχωρίζει τη μικροσκοπική ($d < d^*$) από τη μακροσκοπική ($d > d^*$) περιοχή.

Αυτές οι θεωρητικές προβλέψεις μπορούν να ελεγχθούν με βάση τα υπάρχοντα πειραματικά δεδομένα. Από την κλίση του $h(t)$ με το $t^{1/2}$ (Εικόνα 4.4) μπορεί να εξαχθεί ένα ενεργό ιξώδες υποθέτοντας την LWE όπου όλες οι άλλες παράμετροι μετριοούνται ανεξάρτητα. Στην Εικόνα 4.7 δίνεται η γραφική παράσταση του ενεργού ιξώδους, η_{eff} , συναρτήσει του $1/d$ και του $2R_g/d$.



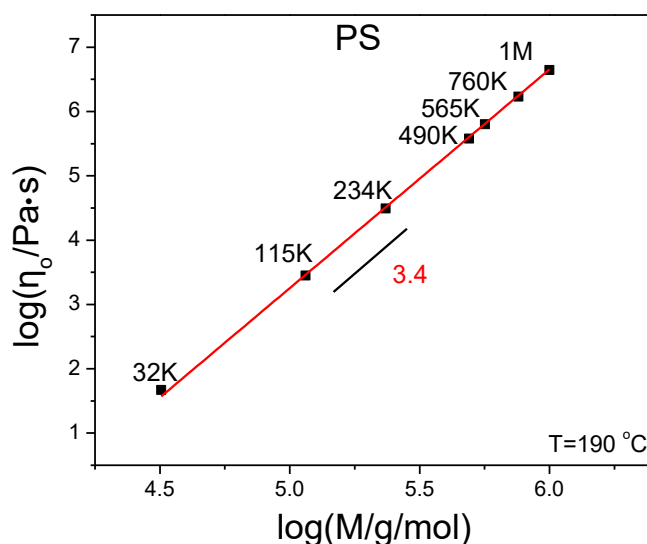
Εικόνα 4.7. (a) Ενεργά ιξώδη (υπολογισμένα από τις κλίσεις της εικόνας 4.6) για τα PEO σε AAO πόρους συναρτήσει του λόγου $2R_g/d$. (b) Ενεργά ιξώδη συναρτήσει της αντιστρόφου της διαμέτρου

των πόρων. Οι γραμμές είναι απλά οδηγός για το μάτι. Στο ένθετο παρουσιάζονται τα κανονικοποιημένα ιζώδη (ως προς τα αντίστοιχα ιζώδη των πολυμερών απουσία περιορισμού) σε συνάρτηση του κανονικοποιημένου μήκους, d^*/d . Η κατακόρυφη διακεκομμένη γραμμή χωρίζει τη μικροσκοπική από τη μακροσκοπική περιοχή.

Αρχικά να αναφέρουμε ότι σε μια συγκεκριμένη τιμή του περιορισμού, για παράδειγμα, για $2R_g/d=1$, το ενεργό ιζώδες έχει μια ασθενή εξάρτηση από το N ($\eta_{eff} \sim N^{0.9 \pm 0.1}$) σε αντίθεση με τις αλυσίδες του πολυμερούς απουσία περιορισμού στην περιοχή του ερπυσμού (με βάση τις τιμές του πίνακα 4.1 προκύπτει $\eta_{eff} \sim N^3$). Ομοίως, όταν η σύγκριση γίνεται για σταθερή διάμετρο πόρων ($d=25$ nm), το ενεργό ιζώδες παρουσιάζει εξάρτηση, $\eta_{eff} \sim N^{0.83 \pm 0.14}$. Ωστόσο, η αντιστροφή της συμπεριφορά του ενεργού ιζώδους στα PEO 50k και PEO 100k σε σχέση με αυτή των μεγαλύτερων μοριακών βαρών δεν μπορεί να εξηγηθεί μόνο από την εξάρτηση από το $2R_g/d$. Αυτό υπονοεί ότι και άλλες κλίμακες μηκών υπεισέρχονται στο φαινόμενο της τριχοειδικής ανύψωσης υπό περιορισμό. Στο ένθετο της Εικόνας 4.7b δίνεται το διάγραμμα του κανονικοποιημένου ενεργού ιζώδους ως προς το ιζώδες των πολυμερών απουσία περιορισμού ως προς το κρίσιμο μήκος, d^* , υπολογισμένο με $b=0.68$ nm και $N_e=37$ [10]. Σε συμφωνία με τις θεωρητικές προβέψεις, υπάρχει μια μείωση στο ιζώδες για $d^*/d \geq 1$, σημαίνοντας τη μετάβαση από τη μικροσκοπική στη μακροσκοπική ροή. Παρά την επιτυχή περιγραφή της γενικής μορφής ενός φθίνοντος ενεργού ιζώδους για $d^* > d$, η θεωρία αδυνατεί να εξηγήσει την καθαρά διαφορετική συμπεριφορά των PEO 50k και PEO 100k. Επιπλέον, η μακροσκοπική περιοχή προσεγγίζεται μόνο για τα PEO 50k και PEO 100k στις μεγαλύτερες διαμέτρους, ενώ για τα υπόλοιπα δείγματα η περιοχή αυτή δεν προσεγγίζεται για καμία διάμετρο.

Στη συνέχεια θα συγκρίνουμε τη συμπεριφορά κατά την τριχοειδική ανύψωση δύο πολυμερών (PEO και PS [18,19]) εντός των ίδιων πόρων AAO. Τα διαφορετικά PS των μελετών [18,19] αναφέρονται σε πόρους AAO μιας και μόνο διαμέτρου (15 nm). Διαδορετικά PS με μοριακά βάρη από 115k ως 1M [18] μελετήθηκαν με χρήση SAXS ενώ το PS 32k [19] μελετήθηκε αργότερα μέσω οπτικής μικροσκοπίας ανάκλασης. Στην Εικόνα 4.8 δείχνονται τα ιζώδη μηδενικού ρυθμού διάτμησης (αναφέρονται σε θερμοκρασία $T=190$ °C) συναρτήσει του μοριακού βάρους των διαφορετικών PS απουσία περιορισμού. Για τον υπολογισμό του ιζώδους κινούμεστε ως εξής: γνωρίζοντας [18] ότι το PS με $M_w=5.9 \times 10^5$ g/mol έχει γυροσκοπική ακτίνα 22.5 nm βρίσκουμε ότι το μήκος Kuhn του πολυμερούς είναι $b=0.73$ nm. Επίσης για το PS με $M_w=10^6$ g/mol ξέρουμε ότι έχει ιζώδες $\eta=4.4 \times 10^6$ Pa·s και ενεργό ιζώδες εντός των πόρων $\eta_{eff}=3.4 \times 10^3$ Pa·s. Σε συνδυασμό με τις εκφράσεις για τα ενεργά ιζώδη και τα ιζώδη απουσία περιορισμού, $\eta_{eff}=\kappa N^{1.4}$ και $\eta=\lambda N^{3.4}$, μπορούμε να προσδιορίσουμε τους συντελεστές κ και λ ($\kappa=8.9 \times 10^{-3}$ Pa·s και $\lambda=1.3 \times 10^{-7}$ Pa·s) και

κατ' επέκταση να υπολογίσουμε τα αντίστοιχα μεγέθη των υπολοίπων μοριακών βαρών (Πίνακας 4.2). Στην Εικόνα 4.9 παρουσιάζονται τα κανονικοποιημένα ενεργά ιξώδη κατά την τριχοειδική ανύψωση των PS και PEO συναρτήσει της κρίσιμης διαμέτρου. Συνολικά, παρατηρούμε ότι τα PS παρουσιάζουν πιο έντονη μείωση του ιξώδους σε σχέση με τα PEO. Να σημειώσουμε επιπλέον, ότι το PS 32k (του οποίου το μοριακό βάρος είναι ελαφρά μεγαλύτερο από το μοριακό βάρος μεταξύ των εμπλοκών) δεν ακολουθεί την τάση των υπολοίπων PS (μεγάλων μοριακών βαρών), με το ενεργό ιξώδες του να αυξάνεται εντός των πόρων.

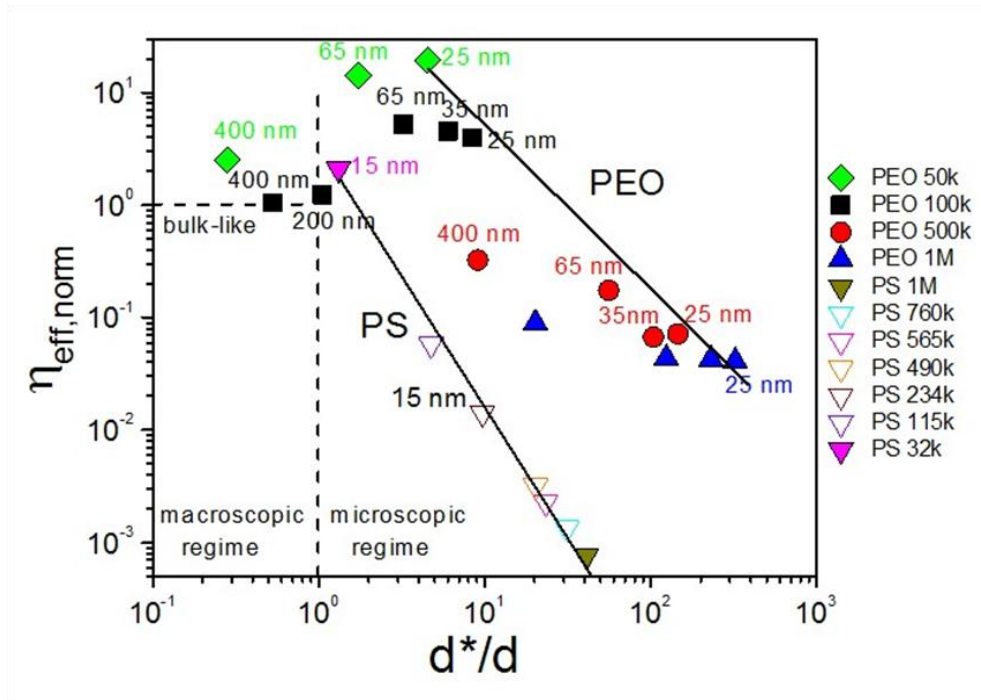


Εικόνα 4.8. Εξάρτηση του ιξώδους μηδενικού ρυθμού διάτμησης PS απουσία περιορισμού από το μοριακό βάρος σε διπλή λογαριθμική αναπαράσταση. Μια γραμμή με κλίση 3.4 υποδεικνύει την περιοχή του ερπυσμού. Όλα τα ιξώδη όλων των PS είναι υπολογισμένα στους 190 °C.

Πίνακας 4.2. Ενεργά ιξώδη, ιξώδη απουσία περιορισμού, γυροσκοπική ακτίνα και κρίσιμο μήκος για τα διαφορετικά PS.

M_w (g/mol)	N	d^* (nm)	d^*/d	η_{eff} (Pa·s)	η_{bulk} (Pa·s)	η_{eff}/η_{bulk}	R_g (nm)	$2R_g/d$
1M ^a	9615	621.1	41.1	3.4×10^3	4.4×10^6	7.7×10^{-4}	29.2	3.9
760k ^a	7307	472.0	31.4	2.3×10^3	1.7×10^6	1.4×10^{-3}	25.5	3.4
565k ^a	5432	350.9	23.4	1.5×10^3	6.3×10^5	2.3×10^{-4}	21.9	2.9
490k ^a	4711	304.0	20.3	1.2×10^3	3.8×10^5	3.2×10^{-3}	20.5	2.7
234k ^a	2250	145.4	9.7	4.4×10^2	3.1×10^4	1.4×10^{-2}	14.1	1.9
115k ^a	1106	71.5	4.8	1.6×10^2	2.8×10^3	5.8×10^{-2}	9.9	1.3
32k ^b	308	19.9	1.3	3222	1.5×10^3	2.1	5.2	0.4

^aΤριχοειδής ανύψωση μετρημένη στους 190 °C [19], ^bμετρημένη στους 156 °C [18]



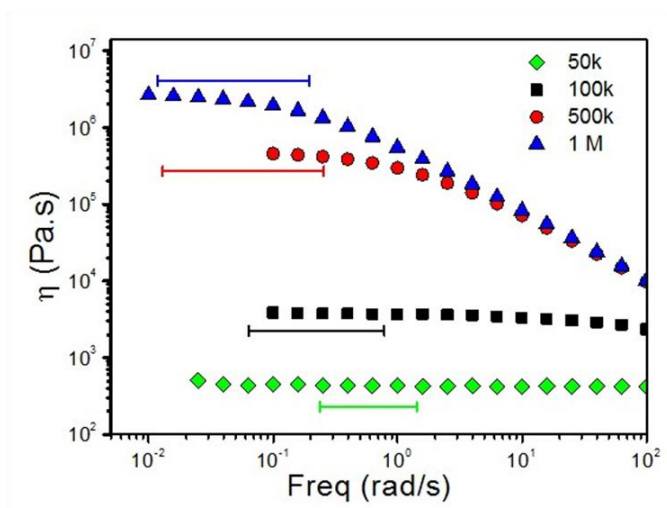
Εικόνα 4.9. Σύγκριση των αποτελεσμάτων του ενεργούς ιξώδους κατά την τριχοειδή ανύψωση στάθμης για δύο πολυμερή (PEO (για $T=85\text{ }^{\circ}\text{C}$) και PS (για $T=190\text{ }^{\circ}\text{C}$ στα μεγάλα μοριακά βάρη και $T=156\text{ }^{\circ}\text{C}$ στο μικρό μοριακό βάρος)) εντός των ίδιων ΑΑΟ πόρων: Κανονικοποιημένα ενεργά ιξώδη (ως προς τα αντίστοιχα ιξώδη των πολυμερών απουσία περιορισμού) συναρτήσει του κανονικοποιημένου μήκους, d^*/d . Για τα PS (κάτω τρίγωνα) όλες οι μετρήσεις αναφέρονται σε πόρους με διάμετρο 15 nm. Ας σημειωθεί ότι το ενεργό ιξώδες του PEO 50k (πράσινοι ρόμβοι), όπως και του PEO 32k, αυξάνεται σε σχέση με το πολυμερές απουσία περιορισμού με $d^*\sim d$. Οι συμπαγείς γραμμές είναι οδηγοί και αναφέρονται στα PS εντός πόρων με διάμετρο 15 nm και σε PEO εντός πόρων διαμέτρου 25 nm.

Επιπρόσθετα στοιχεία, που μπορούν να επηρεάσουν την τριχοειδή ροή σχετίζονται με την παρουσία (1) μη πλήρως “κολλητικών” συνοριακών συνθηκών, (2) φαινομένων πρόσφυσης, (3) επιφανειακής τραχύτητας και (4) αλλαγής της τμηματικής δυναμικής (δ.λ.δ. αλλαγές στη θερμοκρασία υάλου εξαιτίας του περιορισμού). Όσον αφορά στις συνοριακές συνθήκες (1) όπως αναφέρθηκε και στο Κεφ. 1, ο de Gennes ασχολήθηκε με την περίπτωση μιας μικτής Poiseuille ροής η οποία υπό την παρουσία ενός μήκους ολίσθησης είχε ως συνέπεια την εμφάνιση όρων ανάλογων του d^4 και d^3 στη ροή [20]. Ανάλογα με την κλίμακα της επιφανειακής τραχύτητας, τα ενεργά ιξώδη προβλέφθηκαν να μεταβάλλονται από $\eta_{\text{eff}} \sim N^{1.4}$ ως $\eta_{\text{eff}} \sim N^{3.4}$. Ισχυρά φαινόμενα πρόσφυσης (2) μπορούν να επηρεάσουν το συντελεστή της εξίσωσης ροής και σε ακραίες περιπτώσεις μπορούν ακόμα και να σταματήσουν τη ροή. Ωστόσο, αυτό δεν έχει παρατηρηθεί στα πειράματά μας. Μπορεί να θεωρηθεί ότι η αλυσίδα έχει αρκετά σημεία επαφής με την εσωτερική επιφάνεια του πόρου αλλά περιορισμένου χρόνου ζωής. Επιπρόσθετα, οι δεσμοί υδρογόνου με την επιφάνεια ΑΑΟ μπορούν να ενισχύσουν αυτό το φαινόμενο. Πρόσφυση μέσω δεσμών υδρογόνου

με τις ακραίες ομάδες, θα είναι περισσότερο αποτελεσματική στην επιβράδυνση των μικρότερων αλυσίδων. Υπό αυτές τις συνθήκες, η ανύψωση θα κυριαρχείται από αλυσίδες που βρίσκονται στην εσωτερική διάμετρο των πόρων. Αυτό το επιχείρημα προσφέρει έναν τρόπο συμφωνίας των μετρηθέντων μηκών ροής με την LWE εξίσωση για τις μικρότερες αλυσίδες υποθέτοντας ένα “νεκρό” στρώμα πολυμερικών αλυσίδων δίπλα στα τοιχώματα των πόρων. Το εξαγόμενο πάχος του “νεκρού” στρώματος για το PEO 100k είναι 24 nm (δ.λδ. $2R_g$, για το ιδανικό γκαουσιανό όριο) για AAO με διάμετρο 65 nm και 11 και 9 nm (δηλαδή της τάξης του R_g) για διαμέτρους 35 και 25 nm, αντίστοιχα. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν και για το PEO 50k. Σχετικά με την επιφανειακή τραχύτητα (3), η τραχύτητα της εσωτερικής επιφάνειας των πόρων μετρήθηκε πρόσφατα με χρήση μικροσκοπίας ατομικής δύναμης [10] και βρέθηκε να είναι μικρότερη από 0.6 nm, δηλαδή της τάξης του στατιστικού μήκους. Αυτό μπορεί να επηρεάσει το μήκος ανύψωσης εφόσον κατά την διάρκεια της ανύψωσης, αρκετές επαναλαμβανόμενες ομάδες μπορούν να παγιδευτούν μέσα στις επιφανειακές πτυχώσεις και να επιβραδύνουν την τριχοειδή ανύψωση. Επιπλέον, και όπως θα δείξουμε πιο κάτω αναλυτικά (ΚΕΦ 5), η τμηματική δυναμική (4) των πολυμερών ευρισκόμενων στα ίδια AAOs επηρεάζεται/ρυθμίζεται από τη διεπιφανειακή ενέργεια. Έχουμε δείξει πρόσφατα [6] ότι υπάρχει μια τάση για ελάττωση της θερμοκρασίας υάλου σε σχέση με το πολυμερές απουσία περιορισμού με αύξηση της διεπιφανειακής ενέργειας. Για το PEO έχει βρεθεί μια ελάττωση της θερμοκρασίας υάλου κατά 6 K για περιορισμό σε AAO με πόρους διαμέτρου 65 nm [9]. Αυτή η μείωση όμως επιφέρει και μια ελάττωση του T_g μόνο κατά 15%. Επομένως, μια μείωση του T_g δεν μπορεί από μόνη της να περιγράψει τις μεγάλες μεταβολές στο ενεργό ιξώδες υπό περιορισμό για τις μικρότερες ή μεγαλύτερες αλυσίδες. Άλλοι παράγοντες, όπως η μεταβολή λόγω περιορισμού της κατανομής των εμπλοκών (από δια-μοριακές σε ενδο-μοριακές εμπλοκές [21,22]) και ένας μηχανισμός απελευθέρωσης των περιορισμών (constraint release) για τις μικρότερες αλυσίδες είναι πιθανόν επίσης να παίζουν κάποιο ρόλο.

Τέλος, αξίζει να σχολιάσουμε το αποτέλεσμα του ρυθμού διάτμησης στο ενεργό ιξώδες. Ο ενεργός ρυθμός διάτμησης κατά την τριχοειδή ανύψωση (ο λόγος της ταχύτητας προς την ακτίνα) μπορεί να υπολογιστεί από τα δεδομένα της Εικόνας 4.4. Το εξαγόμενο εύρος των ρυθμών διάτμησης- με τους μεγαλύτερους ρυθμούς να εμφανίζονται σε μικρούς χρόνους- παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.10, μαζί με τα μετρημένα ιξώδη για τα τρία δείγματα PEO στους 85 °C συναρτήσει της συχνότητας. Εμφανώς, για τα PEO 50k και PEO 100k όλοι οι ρυθμοί διάτμησης που συναντώνται κατά την διαδικασία εισροής αντιστοιχούν στο ιξώδες μηδενικού ρυθμού διάτμησης, ενώ για το PEO 1M το ενεργό ιξώδες μειώνεται κατά ένα παράγοντα δύο για το μεγαλύτερο ρυθμό διάτμησης που συναντάται κατά την τριχοειδική ανύψωση. Άρα, η επίδραση του ρυθμού

διάτμησης δεν μπορεί να περιγράψει ούτε το μέτρο των μεταβολών του ιξώδους ούτε το πρόσημο των αλλαγών.

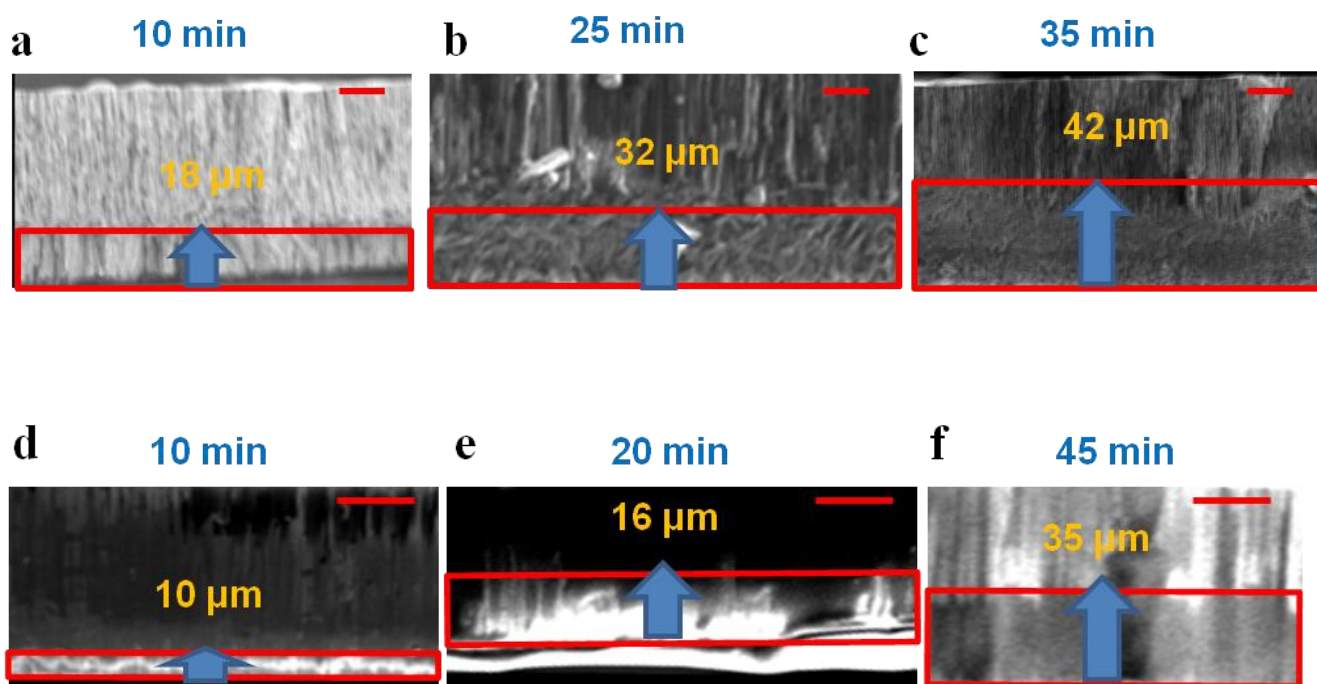


Εικόνα 4.10. Μετρημένα ιξώδη για τα τέσσερα δείγματα PEO στους 85 °C συναρτήσει της συχνότητας. Οι οριζόντιες μπάρες δείχνουν το εύρος των διατμητικών τάσεων που αναπτύσσονται κατά την τριχοειδή ανύψωση των αλυσίδων σε νανοπόρους αλουμίνας.

4.2 Τριχοειδής ανύψωση πολυϊσοπρενίου

Στην ενότητα αυτή θα εξετάσουμε την τριχοειδή ανύψωση διαμέσου των ίδιων ΑΑΟ πόρων (με διαμέτρους 400 και 65 nm) τριών άμορφων 1,4-*cis* πολυϊσοπρενίων. Τα μοριακά βάρη των δειγμάτων είναι 800, 2000 και 4000 g/mol, δηλαδή μικρότερα από το μοριακό βάρος των εμπλοκών ($M_e=5000$ g/mol). Η διαδικασία της τριχοειδικής ανύψωσης των δειγμάτων έγινε με τον τρόπο που έχει περιγραφεί στο κεφάλαιο 3. Η διαφορά εδώ είναι ότι σε πρώτο στάδιο εφαρμόστηκε μια διαδικασία διάβρωσης ώστε να απομακρυνθεί από τα δισκία το μέρος του αλουμινίου και να μείνουν μόνο οι ΑΑΟ πόροι. Στη συνέχεια, η τριχοειδής ανύψωση παρακολουθείται για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα μετά το πέρας των οποίων το δισκίο καθαρίζεται από τα υπολείμματα του δείγματος και εμβυθίζεται σε υγρό άζωτο ώστε να σταματήσει η ροή του πολυμερούς στον πόρο. Κατόπιν, η ανύψωση της στάθμης προσδιορίζεται από μια εγκάρσια διατομή του μέσω ΗΜΣ. Για κάθε διατομή, καταγράφηκαν τα μήκη διείσδυσης σε διαφορετικές θέσεις παίρνοντας στο τέλος μια μέση τιμή. Η ηλεκτρονική αντίθεση μεταξύ πολυμερούς και αλουμίνας προκύπτει εξαιτίας των διαφορετικών πυκνοτήτων των δύο υλικών. Παρόλα αυτά, οι εικόνες της ΗΜΣ είναι ποιοτικά κατώτερες από τις αντίστοιχες της μικροσκοπίας ανάκλασης της περίπτωσης του PEO. Να επισημάνουμε ότι μια σημαντική διαφορά ως προς την προηγούμενη μελέτη έγκειται στο ότι το PI σε θερμοκρασία δωματίου ρέει σε αντίθεση με το “παγωμένο” PEO (εξαιτίας της κρυστάλλωσης) με αποτέλεσμα να παρατηρείται ένα εύρος κατανομής $h(t)$. Στις Εικόνες 4.11 και 4.12 παρουσιάζουμε αντιπροσωπευτικές εικόνες της διεργασίας τριχοειδούς

ανύψωσης για τα PI 4k και PI 2k. Οι εικόνες παρουσιάζουν την ανύψωση της στάθμης με την πάροδο του χρόνου.

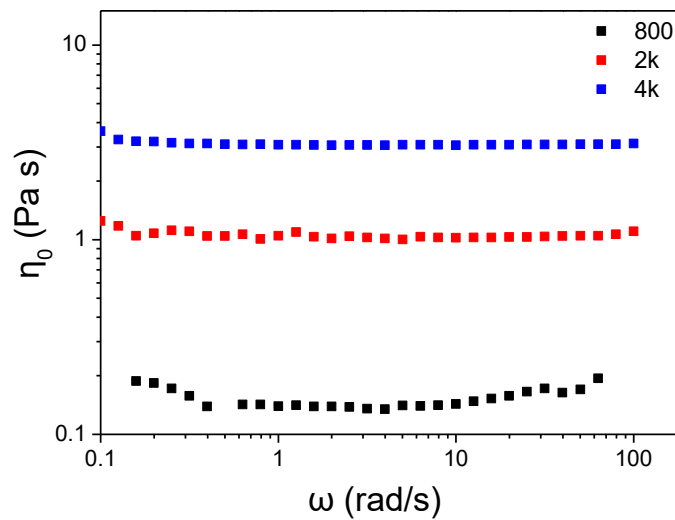


Εικόνα 4.11. Εικόνες ΗΜΣ του PI 4000 εντός πόρων με διαμέτρους 400 nm (a,b,c) και 65 nm (d,e,f). Αναγράφονται οι χρόνοι και τα μήκη διείσδυσης ($T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$). Με κόκκινο πλαίσιο τονίζεται η μέση στάθμη ανύψωσης για κάθε περίπτωση.



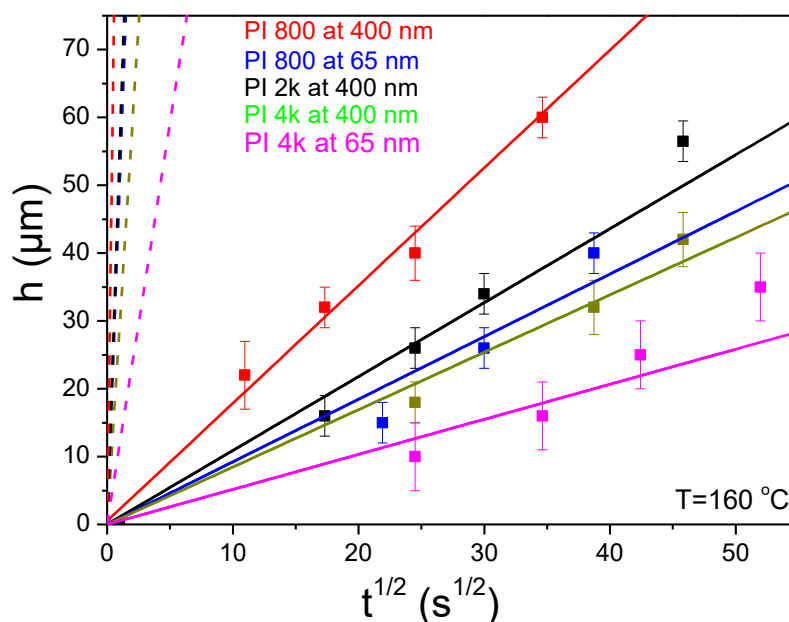
Εικόνα 4.12. (a,b,c) Εικόνες ΗΜΣ του PI 2000 εντός πόρων διαμέτρου 400 nm. Αναγράφονται οι χρόνοι ανύψωσης και τα μήκη διείσδυσης ($T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$). Με κόκκινο πλαίσιο τονίζεται η μέση στάθμη ανύψωσης για κάθε περίπτωση. Οι κόκκινες γραμμές αντιστοιχούν σε κλίμακα 20 μm .

Στην συνέχεια μέσω ενός πειράματος ρεολογίας μετρήσαμε τα ιξώδη των τριών δειγμάτων (Εικόνα 4.13).



Εικόνα 4.13. Μετρημένα ιξώδη για τα τρία δείγματα PI στους 60 °C (η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται η ανύψωση της στάθμης) συναρτήσει της συχνότητας.

Υποθέτοντας ότι ισχύει ο νόμος του LW για τις δύο προαναφερθείσες διαμέτρους, $h(t) = (\gamma R \cos\theta / 2\eta)^{1/2} t^{1/2}$, σε ένα διάγραμμα της ανύψωσης της στάθμης, $h(t)$, συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου εισροής, $t^{1/2}$, μπορεί να υπολογιστεί η θεωρητική κλίση της συνάρτησης η οποία δίνεται από τον όρο $(\gamma R \cos\theta / 2\eta)^{1/2}$. Πέραν από το ιξώδες, η επιφανειακή τάση, γ , αλλά και η γωνία συνεπαφής Young, $\cos\theta$, του PI είναι ποσότητες που έχουν μετρηθεί (δες κεφ. 5.2). Από την Εικόνα 4.14 προκύπτει, καταρχήν, ότι η ανύψωση της στάθμης εξαρτάται προσεγγιστικά από την τετραγωνική ρίζα του χρόνου διείσδυσης τόσο για τα 400 nm όσο και για τα 65 nm. Η δεύτερη παρατήρηση είναι ότι οι πειραματικές κλίσεις της συνάρτησης LW είναι δύο τάξεις μεγέθους μικρότερες από τις αντίστοιχες θεωρητικές τιμές. Για παράδειγμα, η κλίση για το PI 800 είναι μόλις $1.74 \mu\text{m/s}^{1/2}$ (με θεωρητική τιμή $137.6 \mu\text{m/s}^{1/2}$) που σημαίνει ότι η δυναμική της ανύψωσης γίνεται πολύ πιο αργή σε σχέση με την αντίστοιχη δυναμική απουσία περιορισμού.

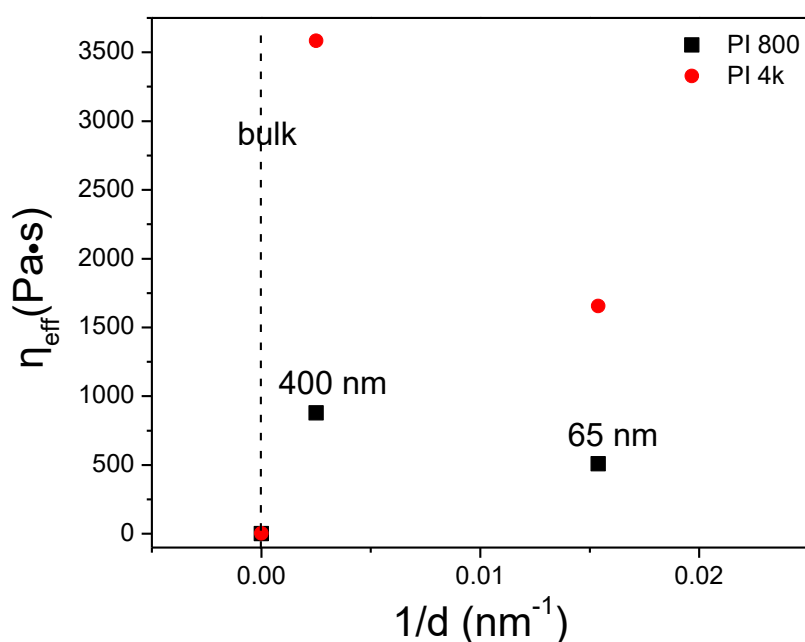


Εικόνα 4.14. Διάγραμμα ανύψωσης στάθμης PI εντός των ΑΑΟ πόρων ($T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$) συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου εισροής του: (κόκκινο) PI 800 στα 400 nm, (μπλε) PI 800 στα 65 nm, (μαύρο) PI 2k στα 400 nm, (σκούρο πράσινο) PI 4k στα 400 nm και (ματζέντα) PI 4k στα 65 nm. Οι διακεκομμένες γραμμές είναι οι θεωρητικές γραμμικές προσαρμογές της συνάρτησης LWE ενώ οι συνεχόμενες γραμμές είναι γραμμικές προσαρμογές των πειραματικών δεδομένων.

Όπως και στην περίπτωση του PEO, η εξήγηση αυτού του ευρήματος θα πρέπει να αναζητηθεί στη μεταβολή είτε της γωνίας συνεπαφής είτε του ιξώδους του πολυμερούς υπό περιορισμό. Το πρώτο ενδεχόμενο θα ίσχυε μόνο στην περίπτωση που η τραχύτητα του εσωτερικού τοιχώματος του πόρου ήταν τόσο έντονη ώστε να αλλάξει άρδην τις ιδιότητες διαβροχής του πολυμερούς. Το σενάριο αυτό όμως απορρίπτεται από τη στιγμή που δεν συνεπικουρείται από τα αποτελέσματα του πειράματος ΑΜΔ τα οποία κατέδειξαν ένα πολύ μικρό βαθμό τραχύτητας (κάτω από 0.6 nm) της ΑΑΟ επιφάνειας. Ειδικότερα, το μήκος Kuhn του PI, $b_{PI}=0.65\text{ nm}$, (παρεμφερές με το $b_{PEO}=0.68\text{ nm}$) είναι λίγο μεγαλύτερο από την κλίμακα της τραχύτητας, πράγμα που σημαίνει ότι δεν είναι πιθανό να εγκλωβίζονται τμήματα των αλυσίδων στα τοιχώματα κατά τη ροή. Επομένως, η βασική αιτία της συμπεριφοράς μπορεί να αποδοθεί στο ιξώδες. Στον πίνακα 4.3 αναγράφονται τα ενεργά ιξώδη και τα οριακά μήκη των PI ενώ στην Εικόνα 4.15 παρουσιάζονται συναρτήσεις της κανονικοποιημένης αντιστρόφου διαμέτρου των πόρων. Αξίζει να αναφερθεί ότι οι Tsui et al [17] μετρώντας το ιξώδες υμενίων PS μικρού μοριακού βάρους παρατήρησαν μια μείωση του η έως και 5 τάξεις μεγέθους σε σχέση με το ιξώδες απουσία περιορισμού.

Πίνακας 4.3. Κανονικοποιημένα ενεργά ιξώδη και κανονικοποιημένο οριακό μήκος για τα διαφορετικά PI ($T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$).

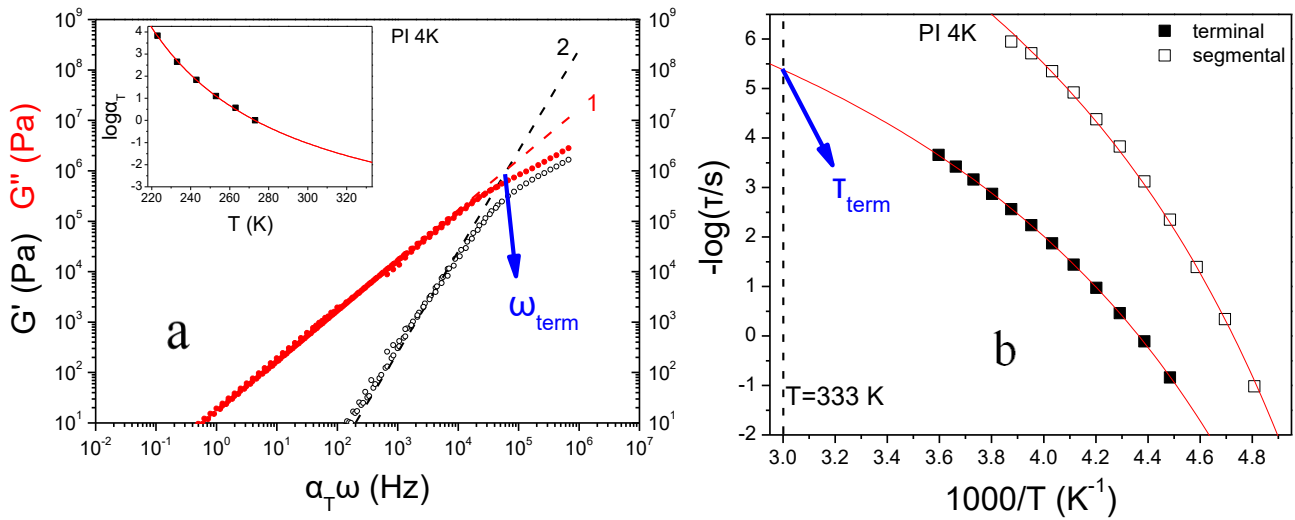
M_w (g/mol)	N	N_e	d (nm)	d^* (nm)	d^*/d	η_{eff} (Pa·s)	η_{bulk} (Pa·s)	η_{eff}/η_{bulk}
800	12	74	400	0.9	2.3×10^{-3}	879	0.14	6278
800	12	74	65	0.9	1.4×10^{-2}	509	0.14	3635
2000	29	74	400	2.2	5.5×10^{-3}	1969	1.03	1911
4000	59	74	400	4.5	1.1×10^{-2}	3584	3.07	1167
4000	59	74	65	4.5	6.9×10^{-2}	1655	3.07	539



Εικόνα 4.15. Ενεργά ιξώδη των PI συναρτήσει της αντιστρόφου της διαμέτρου των πόρων.

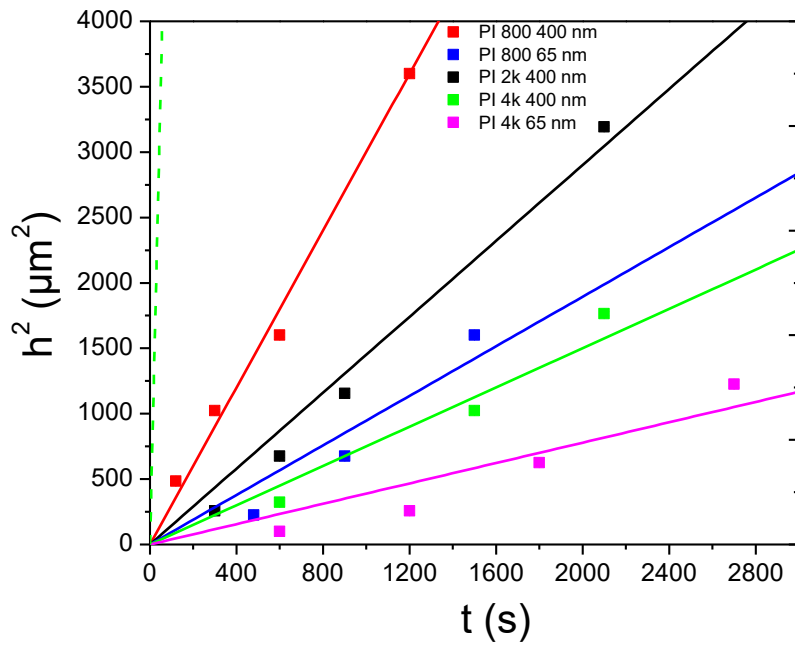
Στη συνέχεια, μπορούμε να εκτιμήσουμε το συντελεστή διάχυσης απουσία περιορισμού του PI, D_0 , και να τον συγκρίνουμε με τους αντίστοιχους ενεργούς συντελεστές υπό περιορισμό, D_{eff} . Ο D_0 δίνεται εξ' ορισμού από τη σχέση $D_0 = \langle R^2 \rangle / 6\tau$, όπου $\langle R^2 \rangle$ είναι η μέση τιμή του τετραγώνου του διανύσματος αρχής-τέλους της αλυσίδας και, τ , ο χαρακτηριστικός χρόνος κίνησης της αλυσίδας. Για τον υπολογισμό των $\langle R^2 \rangle$ παραπέμπουμε στην παράγραφο 5.1.2. Όσον αφορά στους χρόνους κίνησης της αλυσίδας, αυτοί μπορούν να προκύψουν είτε μέσω ενός πειράματος ρεολογίας (από την τομή των ευθειών με κλίσεις 1 και 2 ($G' \sim \omega^2$ και $G'' \sim \omega$ για μικρά ω) όπως φαίνεται στην

Εικόνα 4.16a), είτε μέσω $\Delta\Phi$ (Εικόνα 4.16b). Για παράδειγμα, για το PI 4k ($\langle R^2 \rangle^{1/2}=5$ nm, $\tau_{term}=3.9 \times 10^{-6}$ s) ο συντελεστής διάχυσης στους 60 °C έχει την τιμή $D_0=1.1 \times 10^{-12}$ m²/s.

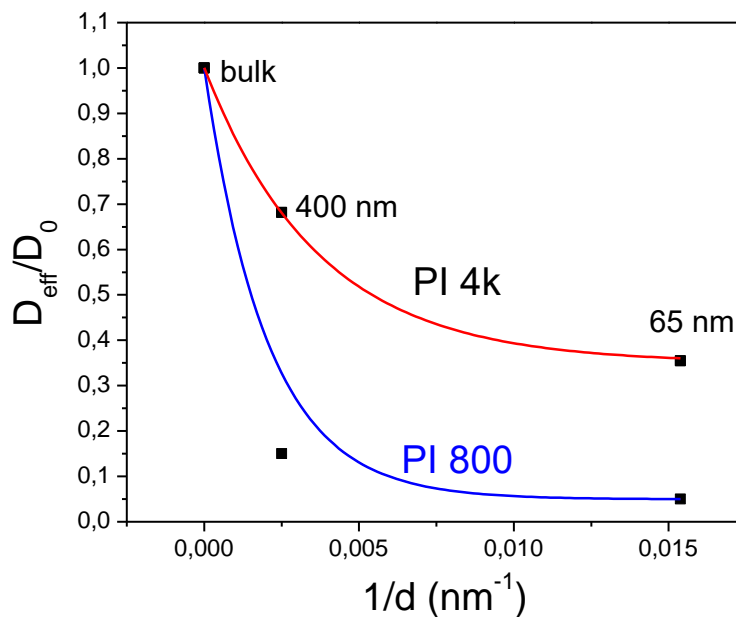


Εικόνα 4.16. (a) Γενικευμένες καμπύλες του μέτρου αποθήκευσης (G') και απωλειών (G'') συναρτήσει της συχνότητας. Η θερμοκρασία αναφοράς είναι $T_{ref}=0$ °C. Δείχνονται επίσης οι γραμμές με κλίσεις 1 και 2 από την τομή των οποίων προκύπτουν οι χαρακτηριστικοί χρόνοι κίνησης των αλυσίδων. Στο ένθετο δείχνεται η εξάρτηση του συντελεστή μετατόπισης από τη θερμοκρασία. Οι συντελεστές WLF στη θερμοκρασία υάλου ($T_g=204.5$ K) είναι ίσοι με $c_1^g=12.7$ και $c_2^g=59.2$ K. (b) Χρόνοι ηρέμησης της αλυσίδας (γεμάτα σύμβολα) και τμηματικοί χρόνοι (άδεια σύμβολα) από $\Delta\Phi$.

Οι ενεργοί συντελεστές διάχυσης του PI υπό περιορισμό, προκύπτουν από τις κλίσεις του τετραγώνου της ανύψωσης της στάθμης συναρτήσει του χρόνου διεύθυνσης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.17. Παρατηρούμε ότι ενώ ο συντελεστής διάχυσης έχει τη "θεωρητική"-αναμενόμενη τιμή (διακεκομμένη γραμμή, $h^2/t=\gamma R \cos\theta/\eta_{bulk}$) 8.8×10^{-10} m²/s για το PI 4k στα 400 nm, η αντίστοιχη πειραματική τιμή είναι τρεις τάξεις μεγέθους μικρότερη και συγκεκριμένα, $D_{eff}=7.4 \times 10^{-13}$ m²/s. Έχοντας επομένως στην διάθεσή μας και τους δύο συντελεστές (D_0 και D_{eff}), βρίσκουμε την εξάρτηση του κανονικοποιημένου συντελεστή διάχυσης, D_{eff}/D_0 , από την αντίστροφο διάμετρο των πόρων (Εικόνα 4.18).

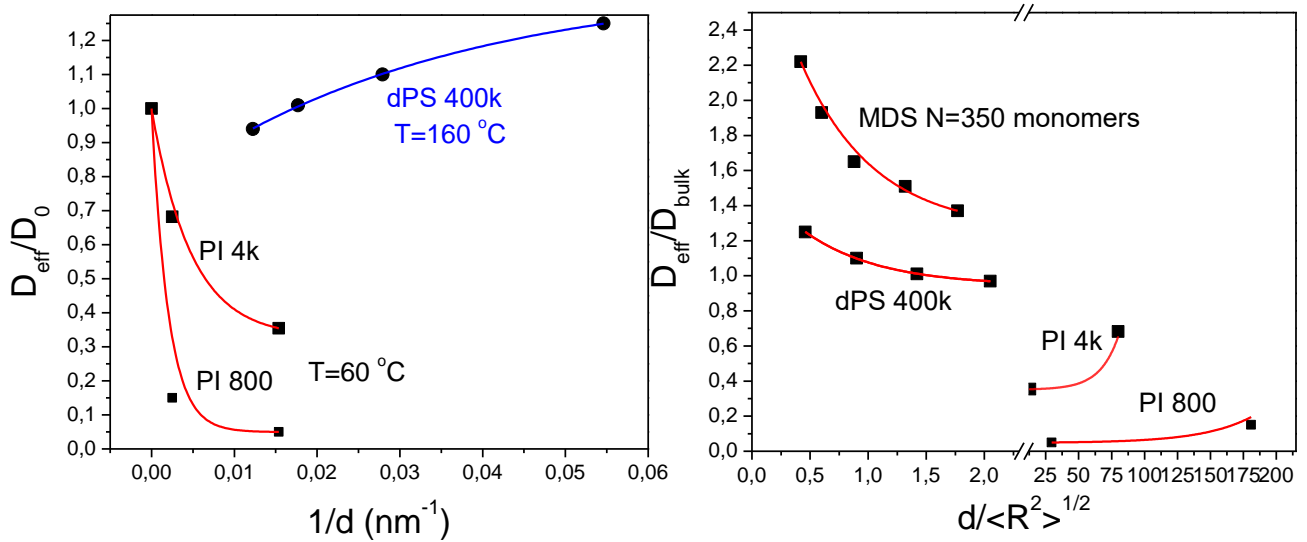


Εικόνα 4.17. Διάγραμμα του τετραγώνου της ανύψωσης της στάθμης ($T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$) συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου εισροής του PI εντός των ΑΑΟ πόρων: (κόκκινο) PI 800 στα 400 nm, (μπλε) PI 800 στα 65 nm, (μαύρο) PI 2k στα 400 nm, (σκούρο πράσινο) PI 4k στα 400 nm και (ματζέντα) PI 4k στα 65 nm. Η διακεκομμένη γραμμή είναι η θεωρητική γραμμική προσαρμογή της συνάρτησης LWE ενώ οι συνεχόμενες γραμμές είναι γραμμικές προσαρμογές των πειραματικών δεδομένων.



Εικόνα 4.18. Διάγραμμα του κανονικοποιημένου ενεργού συντελεστή διάχυσης του PI 4k ($T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$) ως προς τον συντελεστή διάχυσης απουσία περιορισμού σε συνάρτηση της αντιστρόφου της διαμέτρου των πόρων. Η κόκκινη γραμμή αποτελεί προσαρμογή σε μια εκθετική εξάρτηση του D_{eff} από το $1/d$.

Το συμπέρασμα που προκύπτει από την Εικόνα 4.18 είναι ότι ο ενεργός συντελεστής διάχυσης του PI μειώνεται όσο μειώνεται το μέγεθος των πόρων, σε αντίθεση με την περίπτωση των πολυμερών με μεγάλο πλήθος εμπλοκών (Winey et al [24]) όπου η διάχυση γίνεται πιο γρήγορη με την αύξηση του περιορισμού (παράγραφος 1.5.2). Στην Εικόνα 4.19 γίνεται σύγκριση μεταξύ των κανονικοποιημένων συντελεστών διάχυσης του PI 4k και των αποτελεσμάτων της [24] τόσο των πειραματικών για το δευτεριωμένο πολυστυρένιο (dPS) όσο και των προσομοιώσεων μέσω μοριακής δυναμικής (MDS).



Εικόνα 4.19. (αριστερά) Διάγραμμα του κανονικοποιημένου ενεργού συντελεστή διάχυσης του PI 4k (τετράγωνα) και του dPS (κύκλοι) ως προς τον συντελεστή διάχυσης απουσία περιορισμού σε συνάρτηση της αντιστρόφου της διαμέτρου των πόρων. Η κόκκινη γραμμή αποτελεί προσαρμογή σε μια εκθετική εξάρτηση του D_{eff} από το $1/d$. (δεξιά) Διάγραμμα του κανονικοποιημένου ενεργού συντελεστή διάχυσης του PI 4k (τετράγωνα), του dPS (κύκλοι) και των προσομοιώσεων (τρίγωνα) ως προς τον συντελεστή διάχυσης απουσία περιορισμού σε συνάρτηση του λόγου της διαμέτρου του περιορισμού προς την απόσταση αρχής-τέλους του πολυμερούς.

Στην συνέχεια (πίνακας 4.4), συγκρίνουμε τις πειραματικές τιμές του ενεργού συντελεστή διάχυσης (D_{eff}^{exp}) για τα PI 800 και PI 4k υπό περιορισμό όπως εξήχθησαν από την Εικόνα 4.17, με τις αντίστοιχες τιμές (D_{eff}^{theor}) που προκύπτουν από τη σχέση Stokes-Einstein:

$$D_{eff}^{theor} = \frac{k_B T}{N\zeta} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_{eff} \langle R^2 \rangle^{1/2}} \quad (4.2)$$

όπου ζ ο συντελεστή τριβής, k_B η σταθερά του Boltzmann, η_{eff} το "ενεργό" ιξώδες του πολυμερούς και, $\langle R^2 \rangle^{1/2}$, η μέση τιμή του τετραγώνου του διανύσματος αρχής-τέλους της πολυμερικής αλυσίδας.

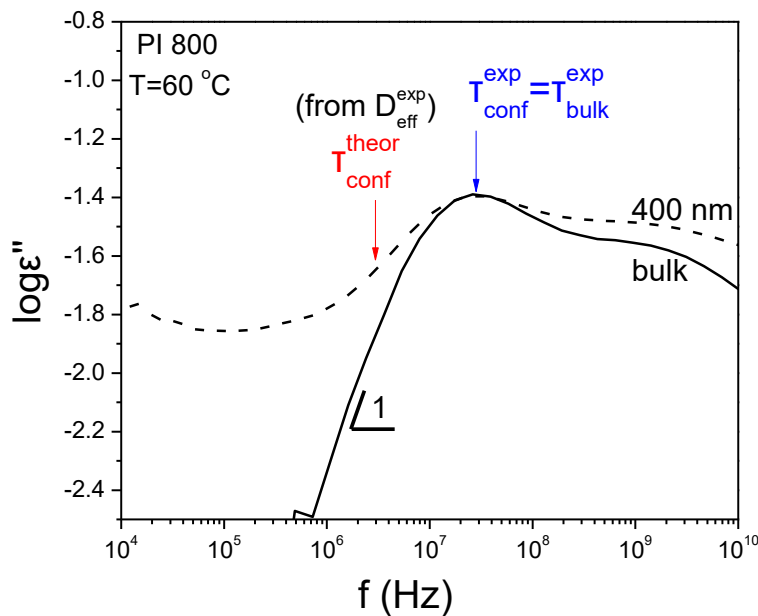
Πίνακας 4.4. Ενεργά ιξώδη, θεωρητικές και πειραματικές τιμές των συντελεστών διάχυσης για το PI 800 εντός πόρων 400 nm και 65 nm.

T=60 °C		τ_{term} (s)	η_0 (Pa·s)	η_{eff} (Pa·s)	$D_{eff}^{theor} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_{eff} \langle R^2 \rangle^{1/2}}$ (m ² /s)	$D_{eff}^{exp} = \frac{h^2}{t}$ (m ² /s)	$D_0^{exp} = \frac{\langle R^2 \rangle}{6\tau}$ (m ² /s)
PI 4k $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ =5 nm	bulk	3.9×10 ⁻⁸	3				1.1×10 ⁻¹²
	400 nm			3584	1.4×10 ⁻¹⁷	7.4×10 ⁻¹³	
	65 nm			1655	6.6×10 ⁻¹⁷	3.9×10 ⁻¹³	
PI 800 $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ =2.2 nm	bulk	3.9×10 ⁻⁹	0.14				2.0×10 ⁻¹¹
	400 nm			878	1.3×10 ⁻¹⁶	3.0×10 ⁻¹²	
	65 nm			509	2.0×10 ⁻¹⁶	9.5×10 ⁻¹³	

Παρατηρούμε ότι υπό περιορισμό, υπάρχει μια διαφορά σχεδόν τεσσάρων τάξεων μεγέθους μεταξύ του πειραματικού συντελεστή διάχυσης και του θεωρητικά αναμενόμενου. Η εικόνα αυτή υπονοεί την κατάρρευση της σχέσης Stokes-Einstein [26-40] η οποία έχει παρατηρηθεί τόσο σε απλά υγρά που σχηματίζουν ύαλο καθώς και σε πολυμερή. Πιο συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι σε υψηλές θερμοκρασίες, ο συντελεστής διάχυσης, D , ακολουθεί την θερμοκρασιακή εξάρτηση, $1/\eta$ (η =ιξώδες), της σχέσης Stokes-Einstein (4.2). Πλησιάζοντας όμως μια κρίσιμη θερμοκρασία, $T_B=1,2T_g$, παρατηρείται μια απόκλιση μεταξύ της μεταφορικής διάχυσης και του ιξώδους, με τον D να εμφανίζει ασθενέστερη θερμοκρασιακή εξάρτηση, η οποία μπορεί να εκφραστεί ως, $D \sim \eta^{-\zeta}$, όπου $\zeta < 1$. Οι προσπάθειες να εξηγηθεί το φαινόμενο αυτό βασίζονται στην ιδέα της χωρικά ετερογενούς δυναμικής [41], σύμφωνα με την οποία σε ένα ετερογενές σύστημα, η μεταφορική και περιστροφική διάχυση "αντιλαμβάνονται" με διαφορετικό τρόπο την ετερογένεια. Επίσης, μια άλλη αιτία της παρατηρούμενης απόκλισης θα μπορούσε να είναι επιμήκυνση των πολυμερικών αλυσίδων σε τέτοιο βαθμό ώστε να μεταβάλλεται σημαντικά η μέση τιμή του διανύσματος αρχής-

τέλους στην σχέση 4.2. Αυτό όμως θα απαιτούσε τεράστια μεταβολή των διαστάσεων που δεν αναμένεται στην πράξη.

Τα παραπάνω αποτελέσματα οδηγούν σε μια εκτίμηση του χαρακτηριστικού χρόνου κίνησης της αλυσίδας υπό περιορισμό. Εξισώνοντας την πειραματική τιμή του ενεργού συντελεστή διάχυσης υπό περιορισμό, $D_{eff}^{exp} (=h^2/t)$, με την σχέση ορισμού του συντελεστή διάχυσης, $\langle R^2 \rangle / 6\tau$, μπορούμε να εκτιμήσουμε (θεωρώντας αδιατάρακτες συνθήκες) τον πραγματικό χαρακτηριστικό χρόνο κίνησης, τ , της αλυσίδας υπό συνθήκες περιορισμού. Όπως εξηγείται στο κεφάλαιο 5, η κορυφή στο διηλεκτρικό φάσμα υπό περιορισμό που περιγράφει την κίνηση της αλυσίδας βρίσκεται στην ίδια θέση με την αντίστοιχη κορυφή απουσία περιορισμού αλλά δεν αντιστοιχεί στον πραγματικό χρόνο κίνησης της αλυσίδας καθώς η κλίση για μικρές συχνότητες είναι μικρότερη της μονάδας. Παρατηρούμε επομένως στην Εικόνα 4.20 για το PI 800 εντός των πόρων με διάμετρο 400 nm, ότι ο πραγματικός χαρακτηριστικός χρόνος κίνησης της αλυσίδας, η θέση του οποίου δίνεται από το κόκκινο βέλος, είναι πολύ πιο αργός από τον χρόνο του πιο έντονου τρόπου ταλάντωσης ο οποίος δίνεται από το μπλε βέλος.



Εικόνα 4.20. Διηλεκτρικό φάσμα απωλειών του PI 800 στους 60 °C απουσία περιορισμού (συμπαγής γραμμή) και υπό περιορισμό στα 400 nm (διακεκομμένη γραμμή). Με κόκκινο βέλος δείχνεται ο πραγματικός χαρακτηριστικός χρόνος κίνησης της αλυσίδας ο οποίος προκύπτει μέσω της πειραματικής τιμής του ενεργού συντελεστή διάχυσης. Με μπλε βέλος δίνεται ο χρόνος του πιο έντονου τρόπου ταλάντωσης.

4.3 Συμπεράσματα

Η τριχοειδική ανύψωση PI απουσία εμπλοκών και τηγμάτων PEO με εμπλοκές (με 27, 50, 244 και 542 εμπλοκές ανά αλυσίδα) εντός νανοπόρων AAO παρουσιάζει μια προσεγγιστική, $t^{1/2}$, συμπεριφορά όπως προβλέπεται από την εξίσωση LW. Ενώ στο PS υπό περιορισμό σε πόρους 15 nm βρέθηκε μέσω πειράματος SAXS ότι το ενεργό ιξώδες μειώνεται για όλα τα μοριακά βάρη, τα PEO με 27 και 50 εμπλοκές ανά αλυσίδα, διεισδύουν πιο αργά σε αντίθεση με τα PEO με υψηλότερο αριθμό εμπλοκών τα οποία διεισδύουν γρηγορότερα από το αναμενόμενο στους AAO πόρους. Υπάρχει συνεπώς μια αντιστροφή στη συμπεριφορά της τριχοειδούς ανύψωσης για αλυσίδες PEO με αριθμό εμπλοκών μεταξύ 50 και 244. Τα αποτελέσματα αυτά είναι μόνο μερικώς συμβατά με τις θεωρητικές προβλέψεις που αφορούν ένα κρίσιμο μήκος το οποίο εξαρτάται από το μοριακό βάρος και διαχωρίζει τη μακροσκοπική από τη μικροσκοπική περιοχή. Η θεωρία μπορεί να εξηγήσει τη μείωση του ενεργού ιξώδους στη μικροσκοπική περιοχή για τα μεγάλα μοριακά βάρη αλλά όχι την αντιστροφή της δυναμικής για τα μικρότερα μοριακά βάρη.

Η τριχοειδική ανύψωση PI μικρών μοριακών βαρών (απουσία εμπλοκών) εντός των ίδιων πόρων μελετήθηκε μέσω ΗΜΣ. Μια σημαντική διαφορά σε σχέση με τα PEO είναι ότι το PI είναι υγρό σε θερμοκρασία δωματίου με αποτέλεσμα να υπάρχει μια δυσκολία στην εύρεση της στάθμης ανύψωσης στις εικόνες ΗΜΣ. Έχοντας τους παραπάνω περιορισμούς κατά νου, προκύπτει ότι η δυναμική γίνεται ιδιαιτέρως πιο αργή εντός των πόρων. Αυτό σημαίνει πως το ενεργό είναι πολύ μεγαλύτερο από το αντίστοιχο απουσία περιορισμών και επιπλέον παρατηρούμε ότι $\eta_{eff}^{PI} \gg \eta_{eff}^{PEO}$. Ισοδύναμα, ο συντελεστής διάχυσης ελαττώνεται με την ελάττωση της διαμέτρου των πόρων. Αιτίες αυτής της διαφορετικής συμπεριφοράς θα μπορούσαν να είναι: (i) Η διαφορά στα τμηματικά μήκη των δύο πολυμερών σε σχέση με την κλίμακα της τραχύτητας των πόρων. Στην περίπτωση μας, τα δύο τμηματικά μήκη είναι παρεμφερή και ελαφρώς μεγαλύτερα από την τραχύτητα του πόρου με αποτέλεσμα να αποκλείεται η πιθανότητα εγκλωβισμού τμημάτων των αλυσίδων στα τοιχώματα κατά την ροή. (ii) Η μεγάλη διαφορά της διεπιφανειακής ενέργειας μεταξύ των δύο πολυμερών και των AAO τοιχωμάτων, $\gamma^{PI/AAO} \gg \gamma^{PEO/AAO}$ (κεφ. 5), γεγονός που επηρεάζει κατ' επέκταση την τμηματική δυναμική των πολυμερών. Στην περίπτωση του PEO, η παρατηρούμενη μείωση του T_g υπό περιορισμό κατά 6 K αντιστοιχεί σε μια μείωση του ενεργού ιξώδους κατά 15% η οποία δεν μπορεί να εξηγήσει τις μεγάλες μεταβολές στο η_{eff} . Όσον αφορά στο PI, η παρατηρούμενη αύξηση του ιξώδους κατά τρεις τάξεις μεγέθους θα αντιστοιχούσε σε αύξηση του T_g κατά 100 K εντός των πόρων κάτι το οποίο δεν παρατηρείται στο πείραμα (όπως θα δείξουμε στο κεφάλαιο 5, $\Delta T_g^{PI}=0$ K υπό περιορισμό).

4.2 Αναφορές

- [1] H. Masuda; K. Fukuda, *Science* **268**, 1466 (1995).
- [2] H. Masuda; F. Hasegawa; S. Ono, *J. Electrochem. Soc.* **144**, L127 (1997).
- [3] H. Masuda; K. Yada; A. Osaka, *Jpn .J. Appl. Phys.* **37**, L1340 (1998).
- [4] M. Steinhart, *Self-Assembled Nanomaterials II* (Springer, Berlin, 2008), pp. 123-187.
- [5] S. Alexandris; G. Sakellariou; M. Steinhart; G. Floudas, *Macromolecules* **47**, 3895 (2014).
- [6] S. Alexandris; P. Papadopoulos; G. Sakellariou; M. Steinhart; H. Butt; G. Floudas, *Macromolecules* **49**, 7400 (2016).
- [7] J. Martin; M. Krutyeva; M. Monkenbusch; A. Arbe; J. Allgaier; A. Radulescu; P. Falus; J. Maiz; C. Mijangos; J. Colmenero; D. Richter, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 197801 (2010).
- [8] Y. Suzuki, H. Duran, M. Steinhart, H.-J. Butt and G. Floudas, *Macromolecules* **47**, 1793 (2014).
- [9] Y. Suzuki; H. Duran; M. Steinhart; H. Butt; G. Floudas, *Soft Matter* **9**, 2621 (2013).
- [10] Y. Suzuki; M. Steinhart; M. Kappl; H. Butt; G. Floudas, *Polymer* **99**, 273 (2016).
- [11] A. Johnner; K. Shin; S. Obukhov, *Europhys. Lett.* **91**, 38002 (2010).
- [12] L. Fetters; D. Lohse; D. Richter; T. Witten; A. Zirkel, *Macromolecules* **27**, 4639 (1994).
- [13] S. Wu, *J. Macromol. Sci.* **10**, 1 (1974).
- [14] R. Hoffman, *J. Colloid Interface Sci.* **50**, 228 (1975).
- [15] M. Popescu; J. Ralston; R. Sedev, *Langmuir* **24**, 12710 (2008).
- [16] M. Yang; B.-Y. Cao; W. Wang, H. Yun; B. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **662**, 137 (2016).
- [17] R. Cox, *J. Fluid Mech.* **168**, 169 (1986).
- [18] K. Shin; S. Obukhov; J. Chen; J. Huh; Y. Hwang; S. Mok; P. Dobriyal; P. Thiyagarajan; T. Russell, *Nat. Mater.* **6**, 961 (2007).
- [19] A. Serghei, in *Dynamics in Geometrical Confinement* (Springer, Leipzig, 2014), pp. 165-170, F. Kremer (Ed.).
- [20] P.G. De Gennes, *J. Phys.* **40**, 783 (1979).
- [21] L. Si; M. Massa; K. Dalnoki-Veress; H. Brown; R. Jones, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 127801 (2005).
- [22] S. Rastogi; D. Lippits; G. Peters; R. Graf; Y. Yao; H. Spiess, *Nat. Mater.* **4**, 635 (2005).
- [23] Y. Yao; S. Alexandris; F. Henrich; G. Auernhammer; M. Steinhart; H. Butt; G. Floudas, *J. Chem. Phys.* **146**, 203320 (2017).
- [24] W. Tung; R. Composto; R. Riggelman; K. Winey, *Macromolecules* **48**, 2324-2332 (2015).

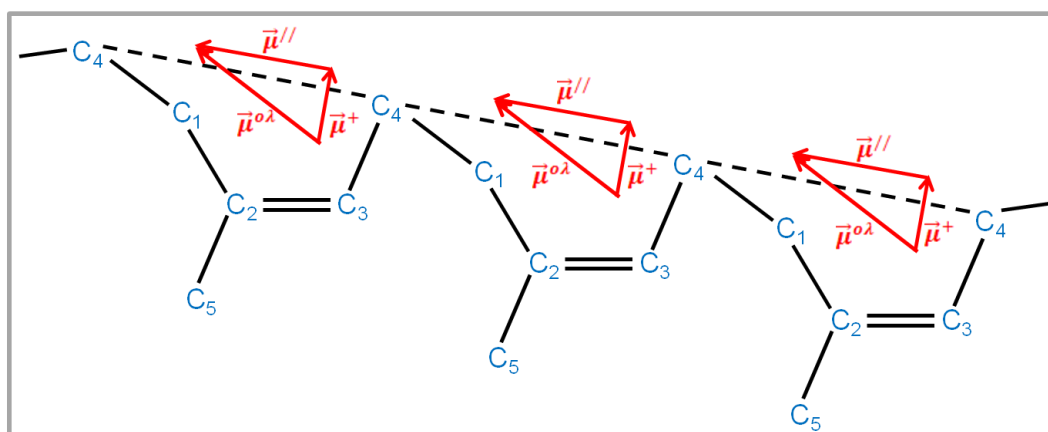
- [25] Tsui O, Yang Z, Fuji Y, Lee F and Lam C **2010** *Science* **328** 1676-1679.
- [26] C. Bartels; B. Crist; W. Graessley, *Macromolecules* **17**, 2702-2708 (**1984**).
- [27] F. Fujara; B. Geil; H. Sillescu; G. Fleisher, *Z. Phys., B, Condens. Matter* **88**, 195-204 (**1992**).
- [28] K. Ngai; J. Magill; D. Plazek, *J. Chem. Phys.* **112**, 1887-1892 (**2000**).
- [29] P. Goldstein; L. Garcia-Colin; L. Castillo, *Physica A* **275**, 325-335 (**2000**).
- [30] C. Roland; K. Ngai; D. Plazek, *Macromolecules* **37**, 7051-7055 (**2004**).
- [31] I. Chang; H. Sillescu, *J. Phys. Chem. B* **101**, 8794-8801 (**1997**).
- [32] K. Ngai, *J. Phys. Chem. B* **103**, 10684-10694 (**1999**).
- [33] O. Urakawa; S. Swallen; M. Ediger; E. Meerwall, *Macromolecules* **37**, 1558-1564 (**2004**).
- [34] D. Hall; A. Dhinojwala; J. Torkelson, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 103-106 (**1997**).
- [35] M. Cicerone; F. Blackburn; M. Ediger, *Macromolecules* **28**, 8224-8232 (**1995**).
- [36] M. Cicerone; M. Ediger, *J. Chem. Phys.* **103**, 5684-5692 (**1995**).
- [37] M. Cicerone; M. Ediger, *J. Chem. Phys.* **104**, 7210-7218 (**1996**).
- [38] H. Sillescu, *J. Non-Cryst. Solids* **243**, 81-108 (**1999**).
- [39] M. Ediger, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51**, 99-128 (**2000**).
- [40] J. Dyre, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 953-972 (**2006**).
- [41] K. Schmidt-Rohr; H.W. Spiess, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3020 (**1991**).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Δυναμική πολυμερών υπό περιορισμό

5.1 Δυναμική του *cis*-1,4-πολυϊσοπρενίου απουσία εμπλοκών σε νανοπόρους αλουμίνας

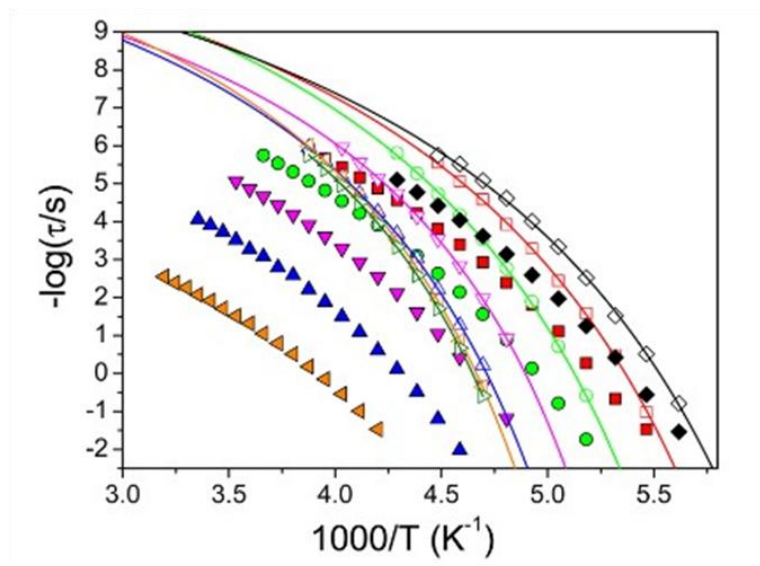
Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζουμε την επίδραση του διδιάστατου περιορισμού και της φύσης των τοιχωμάτων των πόρων στη δυναμική ενός πολυμερούς τύπου-A όπως το *cis*-1,4-πολυϊσοπρένιο για μια σειρά από μοριακά βάρη με $M \leq M_e$ ($M_e=5000$ g/mol). Εξαιτίας της έλλειψης συμμετρίας στη χημική του δομή, το πολυϊσοπρένιο έχει μη μηδενικές συνιστώσες της διπολικής ροπής κάθετα (μ^+) και παράλληλα (μ^{\parallel}) στον άξονα της αλυσίδας. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να εμφανίζονται δύο διηλεκτρικά ενεργοί μηχανισμοί, ένας γρήγορος (τμηματική κίνηση) και ένας αργός (δυναμική ολόκληρης της αλυσίδας, μοντέλο Rouse στο παράρτημα 1). Παρότι το φασματικό σχήμα της τμηματικής διεργασίας μπορεί να περιγραφεί πολύ καλά από τη συνάρτηση HN (3.36), η μορφή της δυναμικής της αλυσίδας - που περιλαμβάνει μια συλλογή από τρόπους ταλάντωσης με διαφορετικά πλάτη και χρόνους - δεν μπορεί να περιγραφεί από μία και μοναδική συνάρτηση HN. Επειδή όμως τα μοριακά βάρη της παρούσας εργασίας είναι μικρά, υπάρχει σημαντική αλληλοεπικάλυψη των δύο διεργασιών με αποτέλεσμα ένα άθροισμα δύο συναρτήσεων HN να αρκεί για την περιγραφή του διηλεκτρικού φάσματος υπό περιορισμό. Οι χαρακτηριστικοί χρόνοι ηρέμησης της αργής διεργασίας αντιστοιχούν για τα μεν πολυμερή απουσία περιορισμού στην κίνηση ολόκληρης της αλυσίδας, για τα δε πολυμερή υπό περιορισμό στη χαλάρωση του πιο έντονου κανονικού τρόπου ταλάντωσης της αλυσίδας.



Εικόνα 5.1. Χημική δομή του 1,4-*cis*-πολυϊσοπρενίου. Με βέλη συμβολίζονται η ολική διπολική ροπή της επαναλαμβανόμενης μονάδας καθώς και οι συνιστώσες της.

5.1.1 Δυναμική του πολυϊσοπρενίου απουσία περιορισμού

Η δυναμική των τύπου-A πολυμερών συμπεριλαμβανομένου του πολυϊσοπρενίου έχει μελετηθεί εκτενώς στο παρελθόν σαν συνάρτηση του μοριακού βάρους [1-7], της θερμοκρασίας και της πίεσης [8,9]. Παράλληλα, οι επιτυχίες και οι αδυναμίες του μοντέλου Rouse έχουν συζητηθεί επισταμένως [10-13]. Θα αναφερθούμε εν συντομία στη δυναμική των πολυϊσοπρενίων απουσία περιορισμού. Η μορφή του μέρους του φάσματος που περιγράφει την κίνηση ολόκληρης της αλυσίδας έχει την τυπική μορφή που προβλέπεται από το μοντέλο του Rouse, δηλαδή με κλίση στις χαμηλές συχνότητες $m=1$ ($\epsilon'' \sim \omega$). Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των χρόνων ηρέμησης (για τα διαφορετικά μοριακά βάρη) των πολυϊσοπρενίων απουσία περιορισμού δείχνονται στην Εικόνα 5.2.



Εικόνα 5.2. Διάγραμμα χρόνων συναρτήσει του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για πολυϊσοπρένια απουσία περιορισμού με την τμηματική δυναμική (ανοιχτά σύμβολα) και τη χαλάρωση ολόκληρης της αλυσίδας (κλειστά σύμβολα); (ρόμβοι): I_4 , (τετράγωνα): I_7 , (κύκλοι): I_{12} , (κάτω τρίγωνα): I_{24} , (πάνω τρίγωνα): I_{74} , (αριστερά τρίγωνα): I_{294} και (δεξιά τρίγωνα): I_{1470} . Οι συμπαγείς γραμμές αναπαριστούν προσαρμογές στην VFT εξίσωση για την τμηματική δυναμική.

Στο διάγραμμα φαίνονται οι χρόνοι ηρέμησης της τμηματικής κίνησης καθώς και ολόκληρης της αλυσίδας που ακολουθούν τη συνήθη Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) εξίσωση:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (5.1)$$

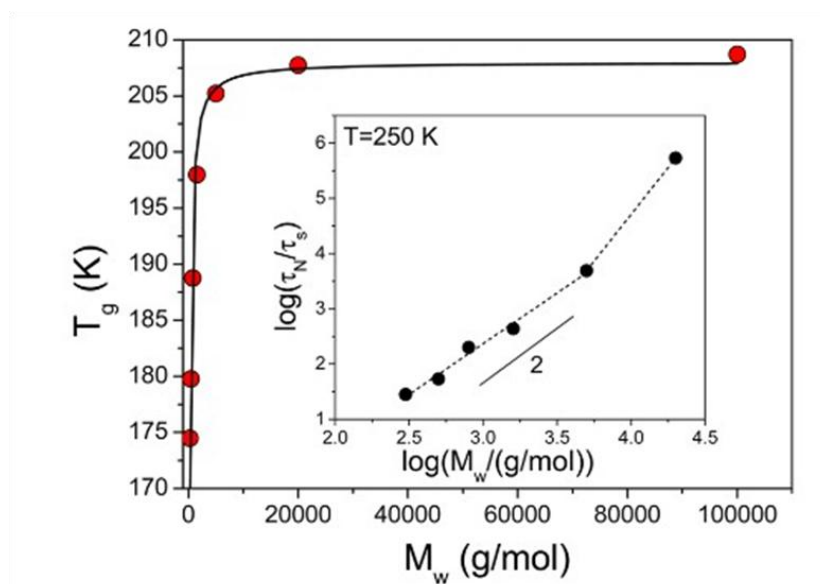
όπου τ_0 είναι ο χρόνος χαλάρωσης στο όριο των μεγάλων θερμοκρασιών, B είναι η παράμετρος ενεργοποίησης και T_0 η ιδανική θερμοκρασία υάλου. Οι τρεις αυτές παράμετροι και για τις δύο διεργασίες συνοψίζονται στον πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1. VFT παράμετροι για την τμηματική κίνηση και την κίνηση ολόκληρης της αλυσίδας.

δείγμα	τμηματική δυναμική			δυναμική αλυσίδας		
	τ_0 (s)	B (K)	T_0 (K)	τ_0 (s)	B (K)	T_0^a (K)
I ₄	2×10^{-12}	1300 ± 150	134 ± 3	5×10^{-11}	1220 ± 20	134
I ₇	5×10^{-12}	1400 ± 120	138 ± 3	6×10^{-11}	1250 ± 20	138
I ₁₂	1×10^{-13}	1500 ± 120	146 ± 2	1×10^{-10}	1290 ± 10	146
I ₂₄	9×10^{-11}	1220 ± 70	160 ± 2	9×10^{-11}	1140 ± 10	160
I ₇₄	2×10^{-12}	1410 ± 50	163 ± 1	9×10^{-9}	1320 ± 10	163
I ₂₉₄	4×10^{-12}	1410 ± 60	166 ± 1	4×10^{-7}	1310 ± 10	166
I ₁₄₇₀	7×10^{-13}	1290 ± 20	168 ± 1			

^aσταθερό στην αντίστοιχη τιμή της τμηματικής κίνησης.

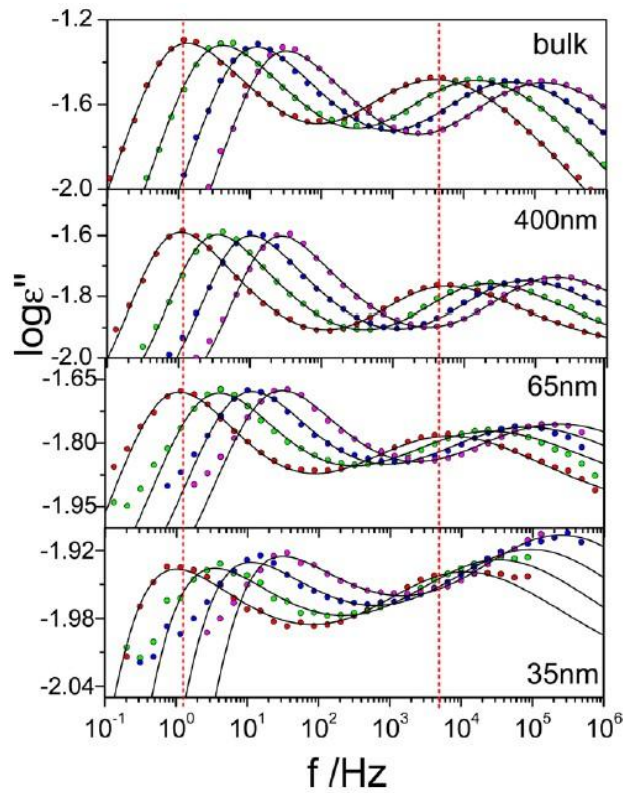
Η θερμοκρασία υάλου, όπως εξάγεται από προσαρμογή της VFT εξίσωσης στους χρόνους της τμηματικής διεργασίας (για $\tau=100$ s), φαίνεται στην Εικόνα 5.3 σε συνάρτηση του μοριακού βάρους. Η εξάρτηση ακολουθεί την εξίσωση των Fox-Flory, $T_g(M_w)=T_g^\infty-A/M_w$, όπου T_g^∞ (=208 K) είναι η θερμοκρασία υάλου στο όριο των πολύ μεγάλων μοριακών βαρών και A (11600 ± 900 gK/mol) είναι μια παράμετρος της προσαρμογής. Εξαιτίας της ισχυρής εξάρτησης της τμηματικής κίνησης από το μοριακό βάρος, οι χαρακτηριστικοί χρόνοι ολόκληρης της αλυσίδας κανονικοποιούνται στους αντίστοιχους τμηματικούς χρόνους. Η αποκτηθείσα γραμμική εξάρτηση με κλίση ~ 2 στην log-log αναπαράσταση επιβεβαιώνει ότι τα δείγματα I₄, I₇, I₁₂, I₂₄, I₇₄ ανήκουν στην περιοχή Rouse (δλδ. απουσία εμπλοκών), σε καλή συμφωνία με το χαρακτηριστικό μοριακό βάρος μεταξύ εμπλοκών ($M_e \sim 5000$ g/mol) [14].



Εικόνα 5.3. Εξάρτηση της θερμοκασίας υάλου των πολυϊσοπρενίων απουσία περιορισμού από το μοριακό βάρος. Η γραμμή είναι προσαρμογή στην εξίσωση των Fox-Flory. Στο ένθετο, φαίνονται οι χρόνοι κίνησης ολόκληρης της αλυσίδας κανονικοποιημένοι ως προς τους αντίστοιχους τμηματικούς χρόνους συναρτήσει του μοριακού βάρους σε μια διπλή λογαριθμική αναπαράσταση. Μια γραμμή με κλίση 2 σηματοδοτεί την περιοχή Rouse.

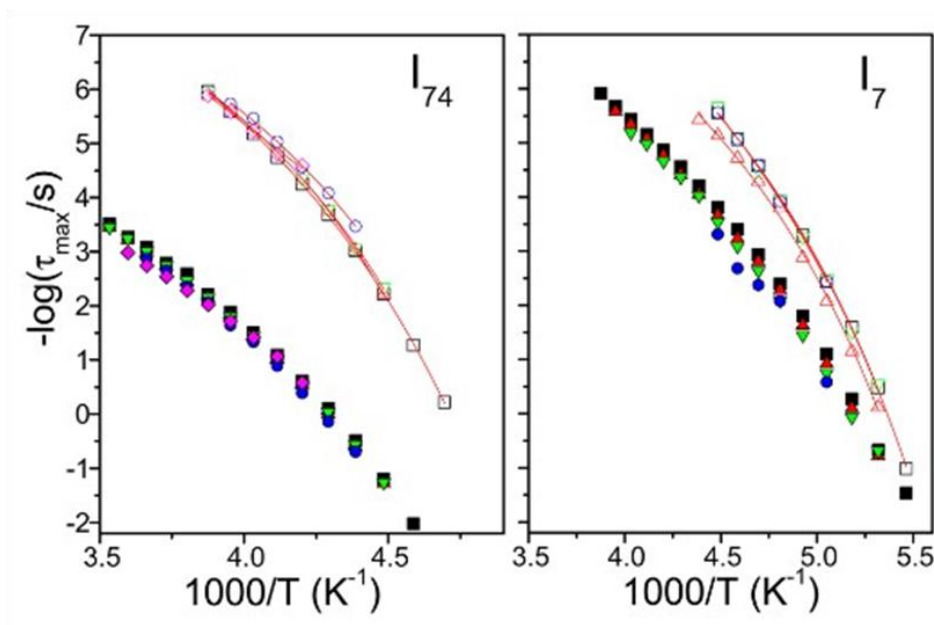
5.1.2 Δυναμική του πολυϊσοπρενίου εντός των ΑΑΟ πόρων

Στην Εικόνα 5.4 συγκρίνονται τα φάσματα διηλεκτρικών απωλειών του I_{74} απουσία περιορισμού με τα αντίστοιχα φάσματα του πολυμερούς εντός πόρων με διαμέτρους 400 nm, 65 nm και 35 nm σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι "γρήγορες" και "αργές" διεργασίες αναπαριστούν την τμηματική κίνηση και την κίνηση ολόκληρης της αλυσίδας, αντίστοιχα. Οι δύο κατακόρυφες γραμμές υποδεικνύουν τις θέσεις των μεγίστων των δύο διεργασιών στο I_{74} απουσία περιορισμού. Είναι φανερό ότι υπό περιορισμό και οι δύο διεργασίες βρίσκονται σχεδόν στην ίδια θέση σε σχέση με αυτές του I_{74} απουσία περιορισμού. Αυτό δεν σημαίνει απαραίτητα ότι η δυναμική ολόκληρης της αλυσίδας είναι ταυτόσημη με αυτή του πολυμερούς απουσία περιορισμού [11]. Απουσία περιορισμού, η πραγματική χαλάρωση ολόκληρης της αλυσίδας επιτυγχάνεται ($m=1$), ενώ υπό περιορισμό η αντίστοιχη κλίση παραμένει συνεχώς αρκετά μικρότερη από 1. Επομένως, η δυναμική ολόκληρης της αλυσίδας του πολυϊσοπρενίου εντός των πόρων ΑΑΟ γίνεται πιο αργή και ο βαθμός της καθυστέρησης είναι συνάρτηση του μεγέθους των πόρων.



Εικόνα 5.4. Φάσματα διηλεκτρικών απωλειών του I_{74} απουσία περιορισμού και του I_{74} εντός ΑΑΟ πόρων με διαμέτρους 400, 65 και 35 nm σε τέσσερις θερμοκρασίες: (κόκκινες σφαίρες) 233 K; (πράσινες σφαίρες) 238 K; (μπλε σφαίρες) 243 K; (ματζέντα σφαίρες) 248 K. Οι κατακόρυφες γραμμές δίνουν τις θέσεις της τμηματικής κίνησης και του χρόνου κίνησης ολόκληρης της αλυσίδας του πολυϊσοπρενίου απουσία περιορισμού.

Για τη διευκόλυνση της σύγκρισης με το πολυμερές απουσία περιορισμού (και μόνο), εδώ χρησιμοποιούμε τον πιο έντονο τρόπο ταλάντωσης της αλυσίδας που αντιστοιχεί στο μέγιστο του φάσματος απορρόφησης. Η σύγκριση φαίνεται στην Arrhenius αναπαράσταση των χρόνων ηρέμησης της Εικόνας 5.5 όπου δίνονται οι χρόνοι της τμηματικής κίνησης και του πιο έντονου τρόπου ταλάντωσης της αλυσίδας για δύο πολυμερή: τα I_7 και I_{74} (δες το παράρτημα 1 για έναν διαφορετικό τρόπο υπολογισμού των χρόνων κίνησης ολόκληρης της αλυσίδας). Για το I_{74} υπό περιορισμό, οι δύο ανωτέρω χρόνοι είναι σχεδόν πανομοιότυποι με τους αντίστοιχους απουσία περιορισμού. Ωστόσο, για το I_7 εντός των νανοπόρων, υπάρχει ασθενέστερη εξάρτηση της δυναμικής της αλυσίδας υπό περιορισμό (δλδ. μικρότερο T_g).

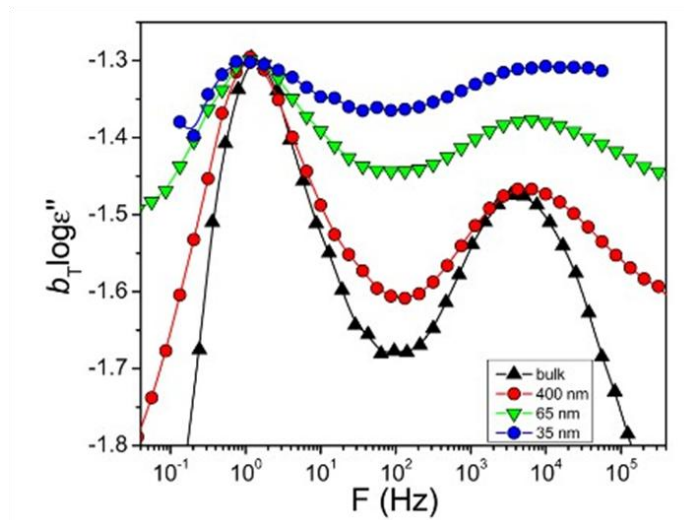


Εικόνα 5.5. Arrhenius αναπαράσταση των χρόνων ηρέμησης για την τμηματική κίνηση (ανοικτά σύμβολα) και του πιο έντονου τρόπου ταλάντωσης της αλυσίδας (γεμάτα σύμβολα) των I_{74} και του I_7 (τετράγωνα) απουσία περιορισμού καθώς επίσης και των I_{74} και I_7 εντός πόρων ΑΑΟ με διαμέτρους 400 nm (άνω τρίγωνα), 100 nm (αριστερά τρίγωνα), 65 nm (κάτω τρίγωνα), 35 nm (κύκλοι) και 25 nm (ρόμβοι). Η αβεβαιότητα των χρόνων ηρέμησης είναι μικρότερη από το μέγεθος των συμβόλων στην περίπτωση του I_{74} και περίπου ίση με το μέγεθος των συμβόλων του I_7 .

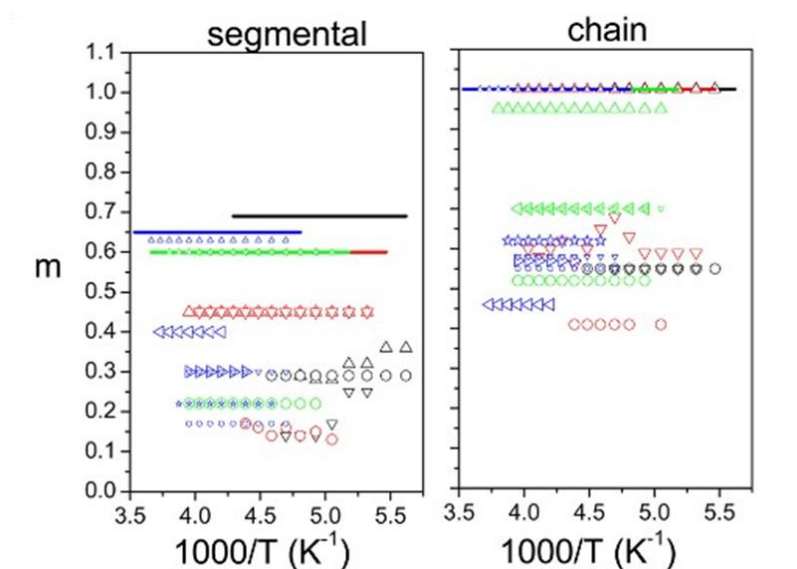
Ένα πολύ ενδιαφέρον στοιχείο που προκύπτει είναι ότι όσο μεγαλύτερος είναι ο περιορισμός τόσο πιο αργή είναι η δυναμική της αλυσίδας. Επιπρόσθετα, η τμηματική κίνηση εμφανίζεται να είναι ελαφρά πιο γρήγορη στους μικρότερους πόρους (35 nm και 25 nm) το οποίο είναι πέρα από την πειραματική αβεβαιότητα.

Αξίζει να αναφερθεί, ότι η κατανομή των χρόνων ηρέμησης και για τις δύο διεργασίες επηρεάζεται ισχυρά από τον περιορισμό. Αυτό απεικονίζεται στην Εικόνα 5.6 όπου τα φάσματα διηλεκτρικών απωλειών για το I_{74} απουσία περιορισμού και του I_{74} εντός των πόρων ΑΑΟ με διαφορετικές διαμέτρους συγκρίνονται στην ίδια θερμοκρασία. Μπορεί εύκολα να δει κάποιος ότι η κύρια επίδραση του περιορισμού είναι η διεύρυνση και των δύο διεργασιών. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται ακόμα και σε πολυϊσοπρένια που είναι τοποθετημένα σε πόρους με τη μεγαλύτερη διάμετρο, δηλαδή στα 400 nm. Εκτός από αυτό, μπορεί κάποιος να σημειώσει τη διαφορετική (μικρότερη) κλίση στις υψηλές συχνότητες (mn) για την τμηματική κίνηση. Η κλίση της διηλεκτρικής συνάρτησης στο όριο των υψηλών συχνοτήτων, έχει συζητηθεί ότι αντανakλά την τοπική δυναμική της αλυσίδας που επηρεάζεται από την προσρόφηση των αλυσίδων στα τοιχώματα των πόρων [15]. Το αποτέλεσμα αυτό γίνεται πολύ αισθητό στους μικρότερους πόρους;

από μια τιμή $n \sim 0.5$ του πολυμερούς I_{74} απουσία περιορισμού σε $n \sim 0.2$ υπό περιορισμό σε πόρους διαμέτρου 25 nm.



Εικόνα 5.6. Σύγκριση του φάσματος διηλεκτρικών απωλειών του I_{74} απουσία περιορισμού και του I_{74} εντός πόρων AAO με διαμέτρους 400, 65 και 35 nm στους 233 K. Τα δεδομένα έχουν μετατοπιστεί κατακόρυφα με συνετελεστή μετατόπισης, b_T , ώστε να συμπίπτουν στο μέγιστο της διηλεκτρικής συνάρτησης απωλειών που αντιστοιχεί στον πιο έντονο τρόπο ταλάντωσης της αλυσίδας.



Εικόνα 5.7. Κλίση του διηλεκτρικού μηχανισμού στις χαμηλές συχνότητες, m , που αντιστοιχεί στην τμηματική κίνηση (αριστερά) και στην κίνηση της αλυσίδας (δεξιά) για διαφορετικά πολυϊσοπρένια απουσία περιορισμού (γραμμές) και εντός πόρων AAO: (μαύρα σύμβολα) I_4 , (κόκκινα σύμβολα) I_7 , (πράσινα σύμβολα) I_{12} και (μπλε σύμβολα) I_{23} . Οι διάμετροι των πόρων είναι (άνω τρίγωνα) 400 nm, (δεξιά τρίγωνα) 200 nm, (αριστερά τρίγωνα) 100 nm, (κάτω τρίγωνα) 65 nm, (κύκλοι) 35 nm και (αστέρια) 25 nm.

Η μεταβολή της παραμέτρου κατανομής, m , για τις δύο διεργασίες των διαφορετικών πολυϊσοπρενίων ευρισκόμενα εντός πόρων με διαμέτρους από 400 nm ως 25 nm δίνεται στην Εικόνα 5.7 όπου φαίνεται η διεύρυνση και των δύο μηχανισμών κίνησης. Η διεύρυνση του αργού μηχανισμού συνιστά ότι η πλήρης ηρέμηση της αλυσίδας δεν έχει επιτευχθεί κάτω από συνθήκες περιορισμού.

Τα ευρήματα αυτά μπορούν να συζητηθούν με όρους περιορισμού και φαινομένων προσρόφησης. Όπως έχουμε αναφέρει και στο κεφάλαιο 1, ο περιορισμός εν γένει μπορεί να επηρεάσει την δυναμική των μακρομορίων. Υπό περιορισμό, ο αριθμός των διαθέσιμων διαμορφώσεων μιας πολυμερικής αλυσίδας μειώνεται. Αυτό οδηγεί σε ένα πλεόνασμα ελεύθερης ενέργειας η οποία για μια ιδανική αλυσίδα με μέγεθος $R = aN^{1/2}$, όπου N ο αριθμός των μονομερών και a το μέγεθος του μονομερούς, εγκλωβισμένη σε κύλινδρο διαμέτρου D ισούται με [16,17]:

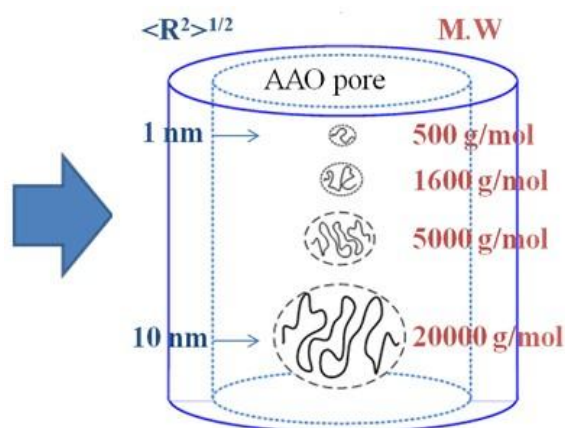
$$\frac{F_{conf}}{k_B T} \approx \left(\frac{R}{D} \right)^2 \quad (5.2)$$

Η παραπάνω σχέση προκύπτει από την ελάττωση της εντροπίας υπό περιορισμό (κεφ. 1), και μόνο, δλδ. απουσία αλληλεπιδράσεων με τα τοιχώματα των πόρων.

Στην παρούσα εργασία, ένα αξιοσημείωτο γεγονός είναι ότι η γυροσκοπική ακτίνα των πολυϊσοπρενίων που μελετήθηκαν είναι πολύ μικρότερη από τις διαμέτρους των νανοπόρων, όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.2 και στο διπλανό σχήμα.

Πίνακας 5.2. Μέτρο της απόστασης αρχής-τέλους για τα διαφορετικά πολυϊσοπρένια και σχηματικό όπου δίνεται μια αίσθηση της διαφοράς μεταξύ του μεγέθους των υπό μελέτη πολυμερών και των διαστάσεων των πόρων. Δεξιά του κυλίνδρου αναγράφονται τα μοριακά βάρη των αλυσίδων και στα αριστερά οι αντίστοιχες διαστάσεις.

M_n (g/mol)	$\langle R^2 \rangle^{1/2} = C_\infty n L^2$ (nm)
300	1.37
500	1.77
800	2.24
1600	3.16
5000	5.59
20.000	11.18



Για τον υπολογισμό του μέτρου του διανύσματος αρχής-τέλους $\langle R^2 \rangle^{1/2} = C_\infty n l^2$, όπου C_∞ είναι ο συντελεστής ευκαμψίας της αλυσίδας, n ο αριθμός των μονομερών του πολυμερούς και l το μήκος του δεσμού, χρησιμοποιήθηκε το γεγονός ότι η ποσότητα $\langle R^2 \rangle / M = 0.625$ έχει την συγκεκριμένη τιμή ανεξαρτήτως μοριακού βάρους και ότι ο συντελεστής C_∞ του πολυϊσοπρενίου έχει την τιμή 5 [14]. Για παράδειγμα, στο I_{74} ($M_n = 5000$ g/mol) το R ισούται με 5.6 nm, ο μικρότερος πόρος έχει διάμετρο 25 nm και η συνεισφορά του περιορισμού στην ελεύθερη ενέργεια είναι μόνο $F_{conf}/k_B T \sim 5\%$. Επομένως, τα φαινόμενα καθαρά λόγω περιορισμού έχουν μόνο ελάχισσونا συνεισφορά και δεν μπορούν να εξηγήσουν τα πειραματικά αποτελέσματα.

Μια αλυσίδα ωστόσο μπορεί να προσκολληθεί ελαφρά στα τοιχώματα των πόρων σχηματίζοντας μεγαλύτερους βρόγχους που εκτείνονται σε μια μέση απόσταση περίπου ίση με D .

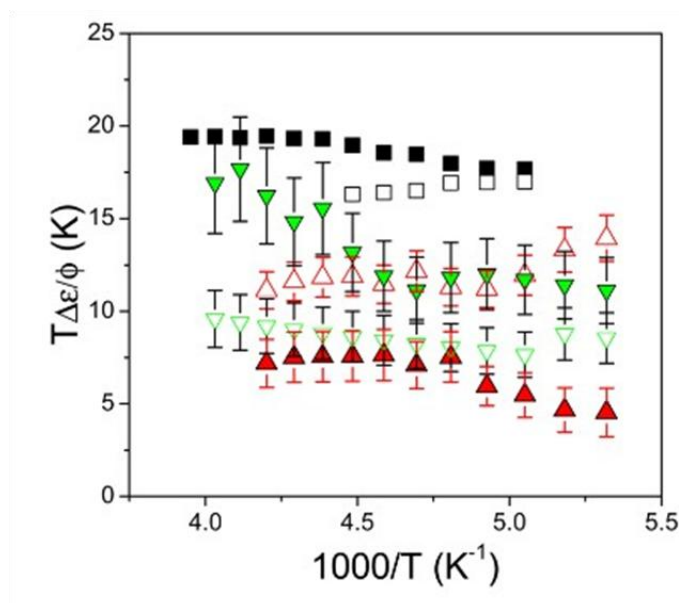
Με βάση την θεωρία του de Gennes (κεφ.1), η ελεύθερη ενέργεια ανά αλυσίδα τώρα θα είναι:

$$\frac{F_{conf}}{k_B T} \approx \left(\frac{R}{D} \right)^2 - \delta f N \quad (5.3)$$

Στην σχέση (5.3), ο πρώτος όρος είναι η ενέργεια λόγω περιορισμού ενώ ο δεύτερος όρος δίνει τις αλληλεπιδράσεις με τα τοιχώματα των πόρων, όπου $k_B T \delta$ είναι η ενεργός έλξη ενός μονομερούς προσροφημένου στην επιφάνεια και f το κλάσμα των προσροφημένων μονομερών. Πρέπει να έχουμε υπόψιν μας ότι προσρόφηση μίας και μοναδικής αλυσίδας δεν συμβαίνει ποτέ στην πράξη; το φαινόμενο αυτό είναι δυναμικό και πολλές αλυσίδες συναγωνίζονται για το ίδιο τμήμα της επιφάνειας.

Η διηλεκτρική ένταση τόσο της τμηματικής κίνησης όσο και της κίνησης της αλυσίδας εμπεριέχει επιπρόσθετη πληροφορία η οποία υποστηρίζει την παραπάνω εικόνα. Στην Εικόνα 5.8 φαίνονται οι κανονικοποιημένες εντάσεις και των δύο μηχανισμών για το I_7 απουσία περιορισμού και το I_7 εντός πόρων με δύο διαφορετικές διαμέτρους.

Μπορεί κάποιος να δει ότι και οι δύο εντάσεις είναι μειωμένες σε σχέση με τις αντίστοιχες των πολυμερών απουσία περιορισμού. Για παράδειγμα, για την περίπτωση του I_7 σε πόρους με διάμετρο 400 nm, η ένταση της τμηματικής κίνησης έχει ελαττωθεί κατά 30%. Αυτό μας επιτρέπει να εκτιμήσουμε το ποσοστό των προσροφημένων μονομερών (το f στην σχέση 5.3). Ωστόσο, οι αβεβαιότητες στις εντάσεις δεν επιτρέπουν μια περισσότερη ποσοτική σύγκριση (σαν συνάρτηση δηλαδή της διαμέτρου των πόρων και του μοριακού βάρους).



Εικόνα 5.8. Διηλεκτρική ένταση της κίνησης της αλυσίδας (γεμάτα σύμβολα) και του τμηματικού μηχανισμού (ανοικτά σύμβολα) του I_7 κανονικοποιημένη με το κλάσμα όγκου (ϕ) του πολυϊσοπρενίου εντός των πόρων: I_7 απουσία περιορισμού (τετράγωνα), I_7 εντός πόρων με διάμετρο 400 nm (άνω τρίγωνα) και 65 nm (κάτω τρίγωνα).

Η διαδικασία της προσρόφησης των αλυσίδων εμπεριέχει ένα μεγάλο εύρος χρόνων και μηκών. Λεπτομερής γνώση των διαμορφώσεων των αλυσίδων συμπεριλαμβανομένης της κατανομής των διαφορετικών δομικών μονάδων (βρόχοι, ουρές κ.λπ.) σε συνάρτηση του βαθμού αλληλεπίδρασης είναι απαιτούμενο για την συγκεκριμένη μελέτη. Για τον λόγο αυτό, προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής τόσο σε ατομιστικά όσο και σε πιο αδρομερή μοντέλα μπορούν να ρίξουν φως στις δομικές και δυναμικές ιδιότητες των αλυσίδων [18]. Μια τέτοια μελέτη ενός πολυμερικού τήγματος κοντά σε μια ελκτική ή ουδέτερη λεία επιφάνεια αποκάλυψε όσον αφορά στις στατικές ιδιότητες ότι (παράρτημα 2): i) ο αριθμός των βρόχων, των ουρών και των trains αυξάνουν όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος, ii) το μήκος των trains είναι σχεδόν ανεξάρτητο από το μοριακό βάρος ενώ το μήκος των ουρών αυξάνει γραμμικά με το μοριακό βάρος και iii) όλες αυτές οι αλυσιδικές διαταραχές εκτείνονται σε μια απόσταση ίση με δύο φορές την γυροσκοπική ακτίνα R_g του πολυμερούς από την επιφάνεια. Όσον αφορά στις δυναμικές ιδιότητες, βρέθηκε μια πιο αργή μοριακή κινητικότητα κοντά στην ελκτική επιφάνεια σε σχέση με το πολυμερές απουσία περιορισμού.

Ανακεφαλαιώνοντας, τα κύρια πειραματικά ευρήματα είναι η αισθητή διεύρυνση τόσο του τμηματικού μηχανισμού όσο και του μηχανισμού που περιγράφει την κίνηση της αλυσίδας καθώς μειώνεται η διάμετρος των πόρων. Επιπλέον, η διεύρυνση του πιο αργού μηχανισμού υποδεικνύει ότι η ηρέμηση ολόκληρης της αλυσίδας εμφανίζει σοβαρή καθυστέρηση υπό περιορισμό. Τα

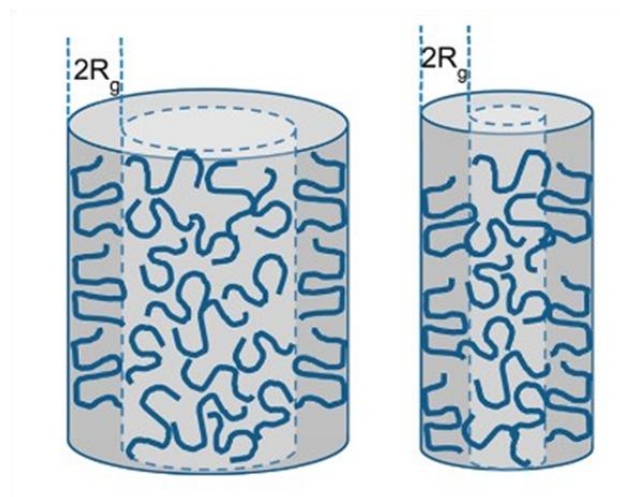
ανωτέρω μπορούν να συζητηθούν υπό το πρίσμα των αποτελεσμάτων από προσομειώσεις μοριακής δυναμικής. Αρχικά, μπορούμε να εκτιμήσουμε τον αριθμό των μονομερών σε μια απόσταση $2R_g$ από τα τοιχώματα των πόρων για διαφορετικές διαμέτρους. Στην περίπτωση του I_{74} για παράδειγμα, βρίσκουμε ότι ο αριθμός των μονομερών ποκίλει από 2% (για τα 400 nm) ως περίπου 30% (για τα 25 nm).

Πίνακας 5.3. Εκτιμώμενο ποσοστό πολυμερούς σε απόσταση $2R_g$ από τα τοιχώματα των πόρων.

	400 nm	200 nm	100 nm	65 nm	35 nm	25 nm
I_{74}	2.3%	4.5%	8.9%	13.6%	21.6%	31.6%
I_7	0.7%	1.5%	2.9%	4.5%	5.4%	10.5%

Οδηγούμαστε στο συμπέρασμα λοιπόν ότι εντός των μικρότερων πόρων, ένα μεγάλο ποσοστό επαναλαμβανόμενων μονάδων βρίσκονται σε διατάξεις (βρόχοι, ουρές, κ.λπ.) εντελώς διαφορετικές από τις διαμορφώσεις των αντίστοιχων πολυμερών απουσία περιορισμού. Το φαινόμενο αυτό γίνεται πιο έντονο αυξανόμενου του μοριακού βάρους όπως παρατηρείται και πειραματικά. Είναι ενδιαφέρον ότι η διηλεκτρική φασματοσκοπία είναι ιδιαίτερος ευαίσθητη ακόμα και στο πιο μικρό ποσοστό των διατάξεων που έχουν διαταραχθεί εντός των πόρων με διάμετρο 400 nm. Το γεγονός ότι και οι δύο κλίσεις, m και mn , επηρεάζονται από τον περιορισμό, είναι ίσως δηλωτικό του ότι αμφοτέρως οι δια- και ενδομοριακές κλίμακες κίνησης επηρεάζονται από την προσρόφηση.

Η προαναφερθείσα κατάσταση δείχνεται σχηματικά στην Εικόνα 5.9 για δεδομένο μοριακό βάρος σε δύο διαφορετικούς νανοπόρους. Ένα ποσοστό αλυσίδων με μη ιδανικές διατάξεις υπάρχει σε μια απόσταση $2R_g$ από τα τοιχώματα των πόρων και αυξάνεται σταδιακά όσο μειώνεται η διάμετρος των πόρων. Για τα μικρότερα μοριακά βάρη, ολόκληρη η αλυσίδα μπορεί να είναι μέρος ενός βρόχου ή ενός train επιβραδύνοντας κατ' επέκταση την ηρέμηση της αλυσίδας.



Εικόνα 5.9. Σχηματική αναπαράσταση των διαμορφώσεων της αλυσίδας μέσα σε πόρους με μεγάλη και μικρή διάμετρο. Διαφορετικές διατάξεις των προσροφημένων αλυσίδων υπάρχουν σε μια απόσταση $2R_g$ από τα τοιχώματα. Το ποσοστό αυτών των διατάξεων σε σχέση με του πολυμερούς απουσία περιορισμού εξαρτάται ισχυρά από την διάμετρο.

5.1.3 Συμπεράσματα

Το πολυϊσοπρένιο διαβρέχει την αλουμίνα και γεμίζει με ευκολία τους ΑΑΟ πόρους δια μέσω των ευνοικών ελκτικών αλληλεπιδράσεων με τα τοιχώματα των πόρων. Αυτό διευκόλυνε τη μελέτη της επίδρασης του ομοιόμορφου 2-διδιάστατου περιορισμού στην τμηματική δυναμική αλλά και στη δυναμική της αλυσίδας σε συνάρτηση του μοριακού βάρους και του μεγέθους των πόρων. Η θερμοκρασία υάλου έμεινε ανεπηρέαστη από τον περιορισμό. Ωστόσο, μια σημαντική διεύρυνση της κατανομής των χρόνων ηρέμησης και για τους δύο μηχανισμούς βρέθηκε ακόμα και σε πόρους με μέγεθος 50 φορές την αδιατάρακτη διάσταση της αλυσίδας. Επιπρόσθετα, η δυναμική της αλυσίδας έγινε πιο αργή στα μικρότερα μοριακά βάρη. Η έντονη διεύρυνση της κίνησης της αλυσίδας αποκάλυψε ότι η ηρέμηση της πλήρους αλυσίδας είναι ιδιαίτερος αργοποιημένη για τα πολυϊσοπρένια εντός των πόρων. Επιπλέον, στην υπό μελέτη περίπτωση, η επίδραση των φαινομένων πεπερασμένου μεγέθους είναι πολύ μικρή σε σχέση με τα διεπιφανειακά φαινόμενα όπως αυτά εκφράζονται από την προσρόφηση των αλυσίδων η οποία εμπεριέχει κλίμακες χρόνων και μηκών εντελώς διαφορετικών από τις αντίστοιχες των πολυμερών απουσία περιορισμού που μπορούν να εξηγήσουν τα πειραματικά αποτελέσματα. Κλείνοντας την παράγραφο αυτή, να αναφέρουμε ότι πειράματα με PI μεγάλων μοριακών βαρών ($M > M_e$) πραγματοποιούνται στο εργαστήριό μας όσο γράφεται η παρούσα διατριβή.

5.1.4 Αναφορές

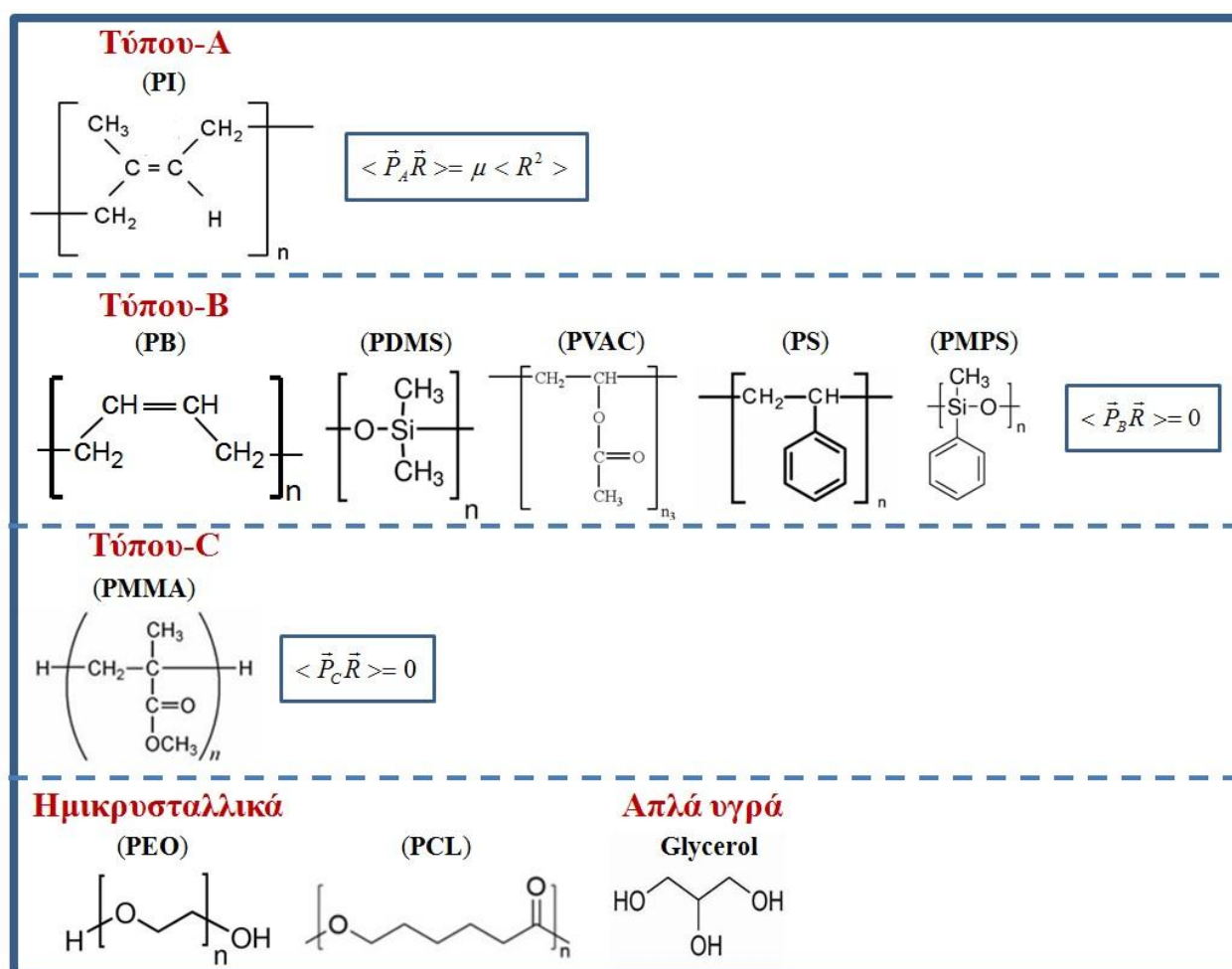
- [1] Stockmayer, W.H. *Pure Appl. Chem.* **1967**, *15*, 539.
- [2] Adachi, K.; Kotaka, T. *Macromolecules* **1985**, *18*, 466.
- [3] Boese, D.; Kremer, F.; Fetters, J. *Macromolecules* **1990**, *23*, 1826.
- [4] Yao, M.-L.; Watanabe, H.; Adachi, K.; Kotaka, T. *Macromolecules* **1991**, *24*, 6175.
- [5] Schönhals, A. *Macromolecules* **1993**, *26*, 1309.
- [6] Nicolai, T.; Floudas, G. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2578.
- [7] Floudas, G.; Meramveliotaki, K.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1999**, *32*, 7496.
- [8] Floudas, G.; Reisinger, T. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5201.
- [9] Floudas, G.; Gravalides, C.; Reisinger, T.; Wegner, G. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9847.
- [10] Plazek, D.J.; Schlosser, E.; Schönhals, A.; Ngai, K.L. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 6488.
- [11] Watanabe, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 127.
- [12] Kostov, K.S.; Freed, K.F.; Webb III, E.B.; Mondello, M.; Grest, G.S. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 9155.
- [13] Theodorou, D.N. *Molecular Phys.* **2004**, *102*, 147.
- [14] Fetters, L.J.; Lohse, D.J.; Richter, D.; Witten, T.A.; Zirkel, A. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4639.
- [15] Schönhals, A.; Schlosser, E. *Colloid Polym. Sci.* **1989**, *267*, 125.
- [16] de Gennes, P.-G. *Scaling Concepts in polymer Physics*, Cornell Univesrity Press, Ithaca 1979.
- [17] Sakaue, T.; Raphaël, E. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2621.
- [18] De Virgiliis, A.; Milchev, A.; Rostiashvili, V.G.; Vilgis, T.A. *Eur. Phys. J. E.* **2012**, *35*, 97.

5.2 Θερμοκρασία υάλου και διεπιφανειακή ενέργεια πολυμερών υπό περιορισμό σε νανοπόρους αλουμίνας

Η παρούσα μελέτη μπορεί να χωριστεί σε δύο μέρη. Στο πρώτο εξετάζουμε τη δυναμική μιας πληθώρας πολυμερών υπό περιορισμό σε νανοπόρους αλουμίνας ενώ στο δεύτερο μελετάμε έναν από τους προεξάρχοντες παράγοντες που πιστεύουμε ότι επηρεάζουν την παραπάνω δυναμική δλδ. την διεπιφανειακή ενέργεια του πολυμερούς με το περιοριστικό μέσο.

5.2.1 Δυναμική πολυμερών υπό περιορισμό

Τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν κατηγοριοποιούνται σε άμορφα [41] (τύπου-A, τύπου-B και τύπου-C ανάλογα με την κατεύθυνση της διπολικής ροπής (παράρτημα 1)), σε ημικρυσταλλικά και απλά υγρά που σχηματίζουν ύαλο (Εικόνα 5.9).



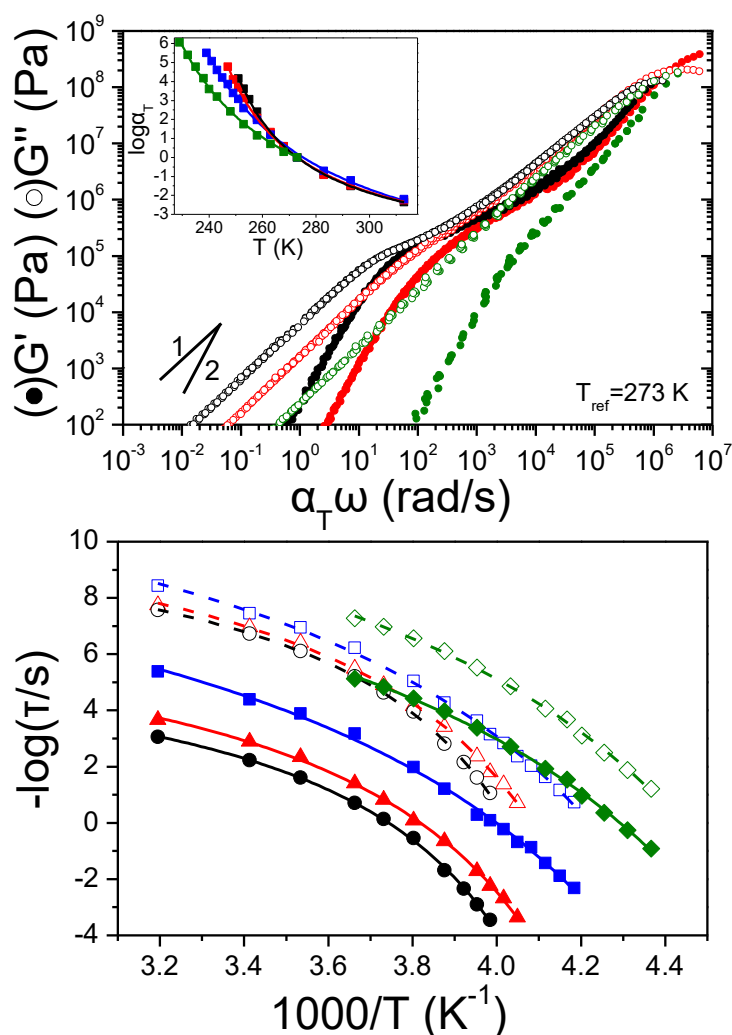
Εικόνα 5.9. Επαναλαμβανόμενες μονάδες των υπό μελέτη πολυμερών.

Πολυ(μεθυλο φαινυλο σιλοξάνιο) (PMPS)

Θα ξεκινήσουμε την παρουσίαση των αποτελεσμάτων από το PMPS απουσία περιορισμού, οι ιδιότητες των οποίων ερευνήθηκαν μέσω ΔΦ και ρεολογίας. Η τελευταία τεχνική μας προσφέρει πληροφορία για την πιο αργή ηρέμηση (προκειμένου να υπάρξει σύγκριση με πιθανούς αργούς μηχανισμούς εξαιτίας του περιορισμού). Στην ΔΦ, δύο διηλεκτρικοί μηχανισμοί παρατηρούνται οι οποίοι αντανakλούν την τμηματική δυναμική και μια Johari-Goldstein β -διεργασία [1] η οποία εμφανίζεται ως κορυφή που συγχωνεύεται κάτω από την κυρίαρχη τμηματική διεργασία (η συμπεριφορά της β -διεργασίας δεν θα συζητηθεί περαιτέρω υπό περιορισμό). Επειδή δεν υπάρχει διπολική ροπή κατά μήκος της κύριας αλυσίδας, η ΔΦ διερευνά μόνο τοπικές κινήσεις (υπάρχει μια διπολική ροπή εξαιτίας του δεσμού Si-O, της οποίας οι συνιστώσες στον κύριο άξονα αλληλοαναιρούνται εξαιτίας της χημικής δομής του PMPS ενώ προστίθενται στην κατακόρυφη διεύθυνση). Αντιθέτως, η ρεολογία μπορεί να εξετάσει όλες τις δυναμικές διεργασίες σε $T \geq T_g$. Η Εικόνα 5.10 δίνει τις γενικευμένες καμπύλες του μέτρου αποθήκευσης και απωλειών για τα διαφορετικά δείγματα PMPS. Σύμφωνα με την αρχή της υπέρθεσης (tTs), η εξάρτηση από τη συχνότητα του μιγαδικού διατμητικού μέτρου G^* σε κάθε θερμοκρασία μπορεί να προέλθει από μια γενικευμένη καμπύλη σε μια θερμοκρασία αναφοράς, T_r , σύμφωνα με την σχέση $G^*(\omega, T) = G^*(a_T \omega, T_r)$. Όταν η tTs είναι έγκυρη, σε κάθε θερμοκρασία, ένας και μοναδικός συντελεστής μετατόπισης επιτρέπει την υπέρθεση όλων των ιξωδοελαστικών δεδομένων σε μια θερμοκρασία T με τα αποτελέσματα στην θερμοκρασία αναφοράς. Στην γενικευμένη καμπύλη διακρίνουμε δύο περιοχές ηρέμησης, την τμηματική χαλάρωση στις υψηλές συχνότητες και την χαλάρωση της αλυσίδας στις μικρές συχνότητες (με $G' \sim \omega^2$ και $G'' \sim \omega$). Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των συντελεστών μετατόπισης, $a_T(T)$, υπακούει την εξίσωση WLF:

$$\log a_T = -\frac{c_1'(T - T_r)}{c_2' + T - T_r} \quad (5.4)$$

όπου c_1' και c_2' είναι παράμετροι προσαρμογής (χαρακτηριστικό του υλικού) που αντιστοιχούν στο T_r . Η εξάρτηση αυτή δείχνεται στο ένθετο της Εικόνας 5.10. Οι παραπάνω παράμετροι μπορούν να υπολογιστούν ξανά στην αντίστοιχη θερμοκρασία υάλου (c_1^g και c_2^g). Στην ίδια εικόνα οι διάφορες γενικευμένες καμπύλες έχουν μετατοπιστεί οριζόντια ώστε να συμπίπτουν στο T_g . Αυτό διευκολύνει την σύγκριση της χαλάρωσης της αλυσίδας στα διαφορετικά δείγματα.



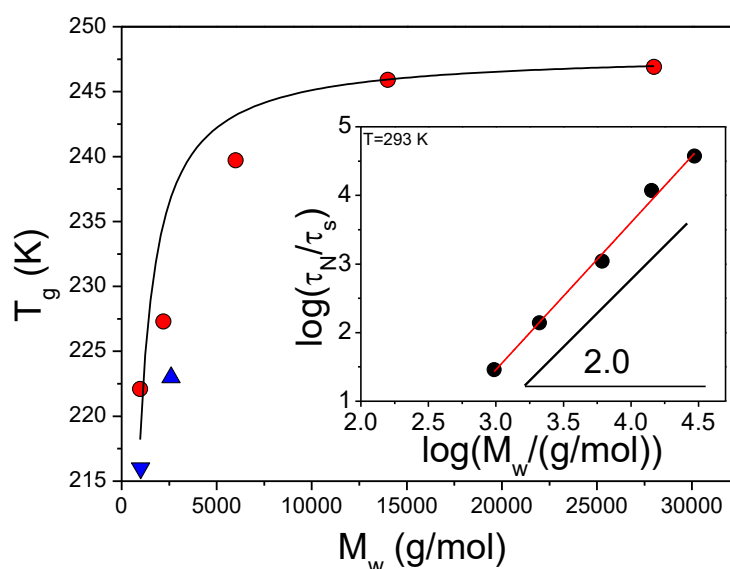
Εικόνα 5.10. (Πάνω) Γενικευμένες καμπύλες διατμητικών μέτρων αποθήκευσης (γεμάτα σύμβολα) και απωλειών (άδεια σύμβολα) των PMPS₂₀₈ (μαύρο), PMPS₁₀₅ (κόκκινο) και PMPS₁₆ (πράσινο). Το PMPS₄₅ παραλείπεται για λόγους διαύγειας. Οι WLF συντελεστές έχουν τις τιμές: c_1^g (=0.86, 10.32, 11.96, 12.76 για τα PMPS₂₀₈, PMPS₁₀₅, PMPS₄₅ και PMPS₁₆ αντίστοιχα) και c_2^g (=24.22, 30.54, 43.4, 40.94 K για τα PMPS₂₀₈, PMPS₁₀₅, PMPS₄₅ και PMPS₁₆ αντίστοιχα). Στο ένθετο, φαίνεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση των συντελεστών μετατόπισης για τα PMPS₂₀₈ (μαύρο), PMPS₁₀₅ (κόκκινο) και PMPS₁₆ (πράσινο) και PMPS₄₅ (μπλε). Γραμμές με κλίσεις 1 και 2 επίσης δείχνονται. (Κάτω) Τμηματικοί χρόνοι ηρέμησης (άδεια σύμβολα) και χρόνοι ηρέμησης της αλυσίδας (γεμάτα σύμβολα) υπολογισμένοι για τα PMPS₂₀₈ (μαύρο), PMPS₁₀₅ (κόκκινο) και PMPS₁₆ (πράσινο) και PMPS₄₅ (μπλε).

Η Εικόνα 5.10 μας δίνει επίσης τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της τμηματικής κίνησης και της κίνησης της αλυσίδας η οποία προκύπτει από την εφαρμογή των συντελεστών μετατόπισης, a_T , στις τομές των G' και G'' στις υψηλές και χαμηλές συχνότητες, αντίστοιχα. Οι εξαρτήσεις αυτές μπορούν να περιγραφούν από την εξίσωση VFT (σχέση 5.1), οι παράμετροι της οποίας και για τις δύο κινήσεις δίνονται στον πίνακα 5.3.

Πίνακας 5.4. VFT παράμετροι για την τμηματική κίνηση και την κίνηση ολόκληρης της αλυσίδας διαφορετικών PMPS.

δείγμα	Τμηματική δυναμική ($\Delta\Phi$)			Δυναμική αλυσίδας (Ρεολογία)		
	τ_0 (s)	B (K)	T_0 (K)	τ_0 (s)	B (K)	T_0^a (K)
PMPS ₇	10^{-15}	1430 ± 150	184 ± 1	10^{-14}	1710 ± 140	180 ± 2
PMPS ₁₆	10^{-15}	1710 ± 120	175 ± 1	2×10^{-12}	1380 ± 170	182 ± 4
PMPS ₄₅	10^{-15}	1600 ± 120	197 ± 1	3×10^{-11}	1400 ± 180	192 ± 4
PMPS ₁₀₅	10^{-15}	1550 ± 70	204 ± 1	10^{-7}	700 ± 70	218 ± 2
PMPS ₂₀₈	10^{-15}	1560 ± 50	205 ± 1	10^{-6}	610 ± 40	223 ± 2

Οι γενικευμένες καμπύλες υποδεικνύουν τον σχηματισμό ενός πλατό διεμπλοκών για το PMPS₂₀₈. Οι θερμοκρασίες μετάβασης υάλου (που ορίζονται στην $\Delta\Phi$ ως η θερμοκρασία όπου ο τμηματικός χρόνος ηρέμησης είναι 100 s) αναπαρίστανται γραφικά σαν συνάρτηση του μοριακού βάρους στην Εικόνα 5.11.

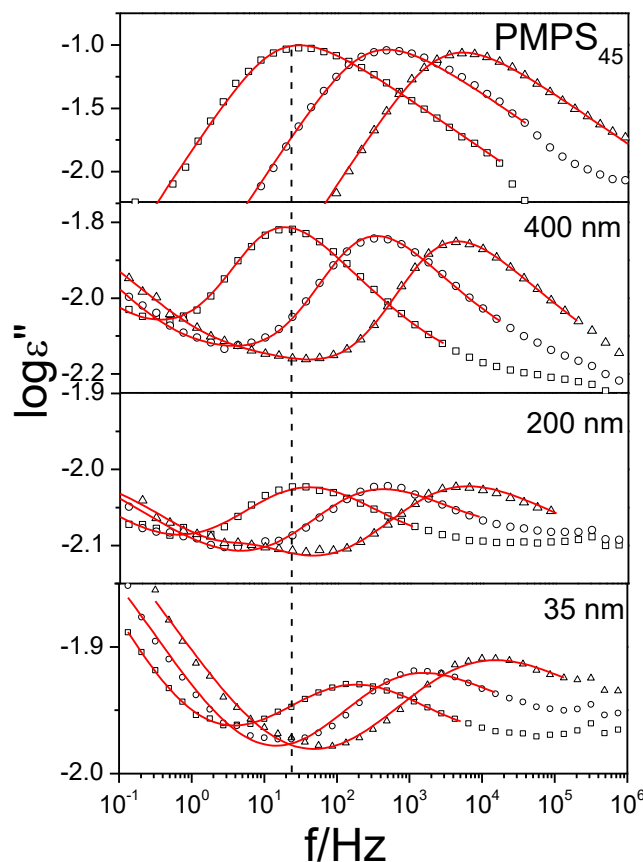


Εικόνα 5.11. Εξάρτηση της θερμοκρασίας υάλου από το μοριακό βάρος (μέσω $\Delta\Phi$ με ρυθμό 10 K/min) των PMPS απουσία περιορισμού. Τα μπλε σημεία αναπαριστούν τιμές της βιβλιογραφίας: (κάτω τρίγωνο) από $\Delta\Phi$ με ρυθμό 10 K/min; (άνω τρίγωνο) άγνωστος ρυθμός. Η γραμμή είναι προσαρμογή της εξίσωσης Fox-Flory. Στο ένθετο, παρουσιάζονται οι χρόνοι ηρέμησης της αλυσίδας (τ_N) κανονικοποιημένοι με τους αντίστοιχους τμηματικούς χρόνους (τ_s) σε συνάρτηση

του μοριακού βάρους σε μια διπλά λογαριθμική αναπαράσταση στους 293 K. Μια γραμμή με κλίση 2 δείχνεται επίσης (περιοχή Rouse).

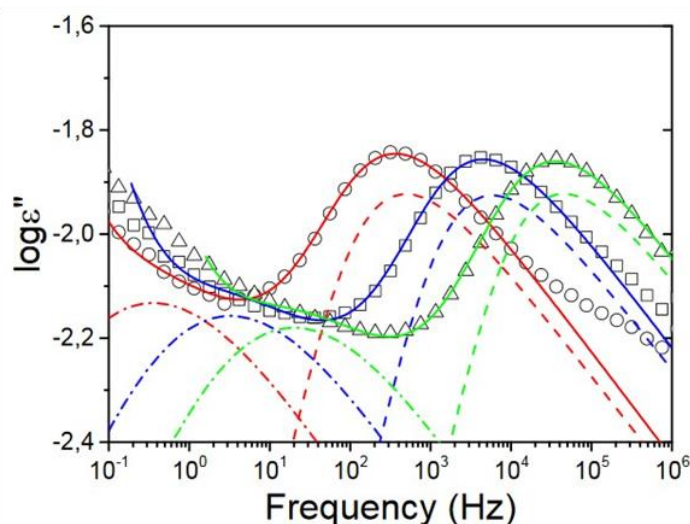
Η εξάρτηση υπακούει προσεγγιστικά την εξίσωση Fox-Flory με τιμές παραμέτρων ίσες με $T_g^\infty=248$ K και $A=28910$ gK/mol. Στο ένθετο της 5.11, παρουσιάζεται ο λόγος των χρόνων ηρέμησης της αλυσίδας (τ_N) προς τους αντίστοιχους τμηματικούς χρόνους (τ_s) σαν συνάρτηση του μοριακού βάρους. Μια γραμμή με κλίση 2 δείχνει ότι τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν δεν παρουσιάζουν διεμπλοκές.

Ξεκινώντας τη συζήτηση της δυναμικής του PMPS εντός των ΑΑΟ πόρων θα παρουσιάσουμε αντιπροσωπευτικά φάσματα διηλεκτρικών απωλειών τόσο για το PMPS₄₅ απουσία περιορισμού όσο και το PMPS₄₅ εντός των πόρων με διαφορετικές διαμέτρους για τρεις θερμοκρασίες (Εικόνα 5.12).



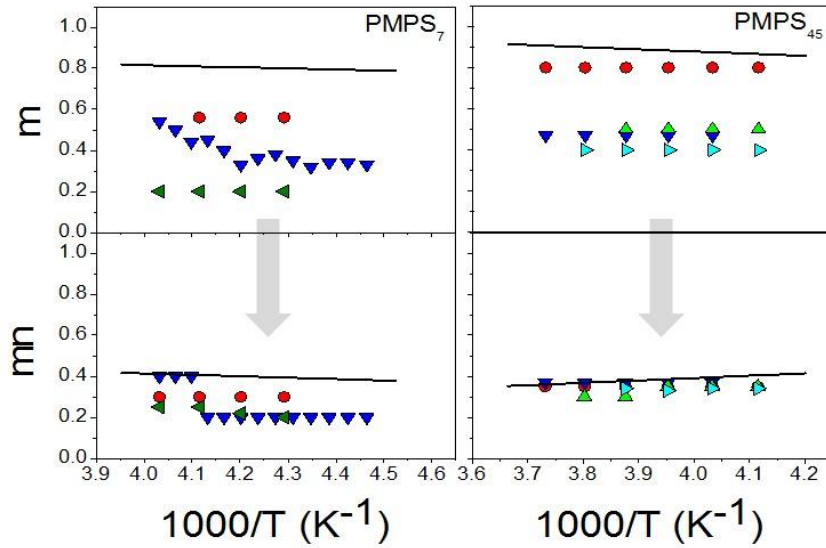
Εικόνα 5.12. Φάσμα διηλεκτρικών απωλειών σε συνάρτηση της συχνότητας για το PMPS₄₅ απουσία περιορισμού και το PMPS₄₅ εντός πόρων με διαμέτρους 400, 200 και 35 nm σε θερμοκρασίες $T=248$ K (τετράγωνα), $T=253$ K (κύκλοι) και $T=258$ K (τρίγωνα). Οι γραμμές είναι το αποτέλεσμα της προσαρμογής δύο HN διεργασιών με τη συνεισφορά της αγωγιμότητας.

Αρχικά, παρατηρούμε μια μείωση στη διηλεκτρική ένταση για τον κύριο μηχανισμό. Επιπρόσθετα, ιδιαίτερα έντονη εμφανίζεται και η διεύρυνση όλων των καμπυλών με παράλληλη μετατόπιση της κύριας κορυφής προς μεγαλύτερες συχνότητες. Για την ανάλυση του φάσματος υπό περιορισμό, χρησιμοποιήθηκαν δύο HN μηχανισμοί και η συνεισφορά από την αγωγιμότητα. Ενδεικτικές προσαρμογές δείχνονται στην Εικόνα 5.13.

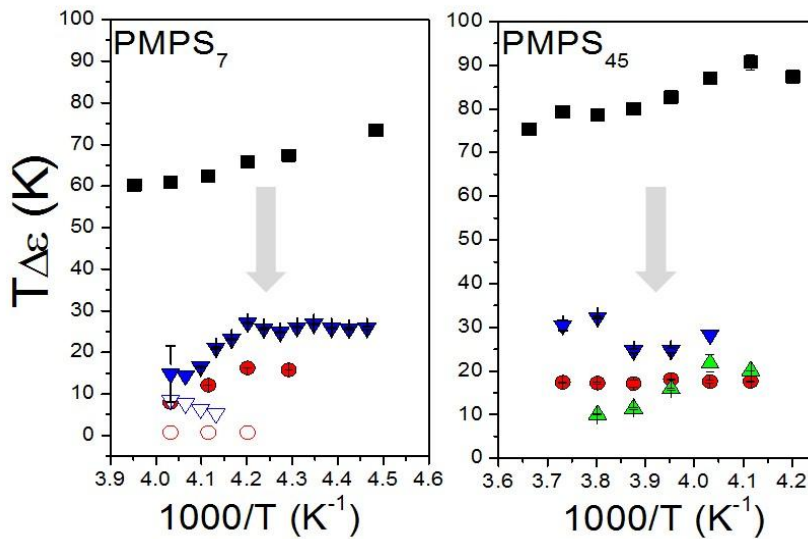


Εικόνα 5.13. Φάσμα διηλεκτρικών απωλειών του PMPS₄₅ εντός πόρων διαμέτρου 400 nm για τρεις θερμοκρασίες: 253 K (κύκλοι, κόκκινες γραμμές), 258 K (τετράγωνα, μπλε γραμμές) και 263 K (τρίγωνα, πράσινες γραμμές) με αντιπροσωπευτικές προσαρμογές και προσωμειώσεις του πιο αργού μηχανισμού (διακεκομμένες γραμμές με τελείες) και του κύριου μηχανισμού (διακεκομμένες γραμμές). Οι HN παράμετροι της προσαρμογής του αργού μηχανισμού είναι $m=0.45$ και $mn=0.25$.

Οι κλίσεις για μικρές και μεγάλες συχνότητες του κύριου (τμηματικού) μηχανισμού στα PMPS₇ και PMPS₄₅ απουσία περιορισμού όπως επίσης και υπό περιορισμό απεικονίζονται στην Εικόνα 5.14. Η διεύρυνση του τμηματικού μηχανισμού ξεκινά ήδη από τους πόρους με διάμετρο 400 nm και γίνεται εντονότερη στους μικρότερους πόρους. Ωστόσο, μεταξύ των δύο κλίσεων, η κλίση m επηρεάζεται περισσότερο από τον περιορισμό. Το γεγονός αυτό μπορεί να συζητηθεί επί τη βάση μιας πιο διευρυμένης κατανομής τμηματικών κινήσεων με μεγαλύτερους χρόνους από τη μέση τμηματική διεργασία. Παρόμοιο εύρημα αναφέρθηκε προηγουμένως για τα πολυϊσοπρένια εντός των ίδιων ΑΑΟ πόρων [2]. Εκεί, η διεύρυνση των κατανομών των χρόνων βρέθηκε ακόμα και σε πόρους με μέγεθος 50 φορές μεγαλύτερο από την διάσταση της αδιατάρακτης αλυσίδας.



Εικόνα 5.14. Κλίσεις για μικρές (m) και μεγάλες (mn) συχνότητες που αντιστοιχούν στην τμηματική κίνηση των PMPS_7 απουσία περιορισμού (αριστερά, μαύρες γραμμές) και PMPS_{45} (δεξιά, μαύρες γραμμές) και των αντίστοιχων πολυμερών εντός πόρων με διαμέτρους 400 nm (κύκλοι), 200 nm (άνω τρίγωνα), 65 nm (κάτω τρίγωνα), 35 nm (δεξιά τρίγωνα) και 25 nm (αριστερά τρίγωνα).

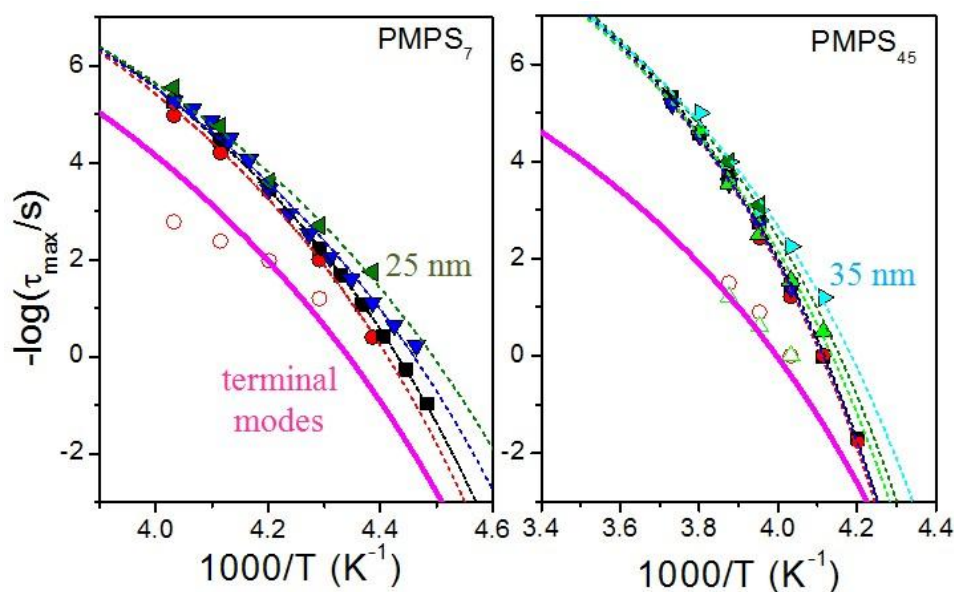


Εικόνα 5.15. Διηλεκτρική ένταση του τμηματικού μηχανισμού για τα PMPS_7 (αριστερά) και PMPS_{45} (δεξιά) κανονικοποιημένα με το κλάσμα όγκου του πολυμερούς στον εκάστοτε πόρο: PMPS απουσία περιορισμού (τετράγωνα), 400 nm (κύκλοι), 200 nm (άνω τρίγωνα) και 65 nm (κάτω τρίγωνα).

Η διηλεκτρική ένταση, $\Delta\epsilon$, του τμηματικού μηχανισμού για τα πολυμερή απουσία περιορισμού αλλά και αυτά εντός των πόρων φαίνεται στην Εικόνα 5.15 για δύο μοριακά βάρη: PMPS_7 και PMPS_{45} . Η συγκεκριμένη ποσότητα κανονικοποιήθηκε με τη θερμοκρασία και το κλάσμα όγκου

των πολυμερών εντός των πόρων. Παρά την αβεβαιότητα στην εξαγωγή της διηλεκτρικής έντασης, $\Delta\epsilon$ (~10%), και στην εκτίμηση του κλάσματος όγκου, γενικά εμφανίζεται μια ελάττωση στη διηλεκτρική ένταση υπό περιορισμό η οποία μπορεί να ερμηνευθεί θεωρώντας την παρουσία ακινητοποιημένων τμημάτων πολυμερών στην διεπιφάνεια [3] όπως και ισχυρών προσανατολιστικών φαινομένων [4].

Οι χρόνοι ηρέμησης για τα PMPS₇ και PMPS₄₅ εντός των πόρων μπορούν να συζητηθούν στη συνήθη Arrhenius αναπαράσταση (Εικόνα 5.16). Η χαλάρωση των αλυσίδων απουσία περιορισμού (μέσω ρεολογίας) συμπεριλαμβάνεται για λόγους σύγκρισης. Παρατηρείται μια επιτάχυνση της τμηματικής δυναμικής με τον περιορισμό η οποία γίνεται πιο έντονη στους μικρότερους πόρους. Οι VFT παράμετροι των τμηματικών κινήσεων συνοψίζονται στον πίνακα 5.5.



Εικόνα 5.16. Διάγραμμα χρόνων ηρέμησης για τις τμηματικές κινήσεις (γεμάτα σύμβολα) και την κίνηση της αλυσίδας (γραμμές ματζέντα) των (μαύρα τετράγωνα) PMPS₇ (αριστερά) και PMPS₄₅ (δεξιά) απουσία περιορισμού και των PMPS εντός των πόρων με διαμέτρους 400 nm (κύκλοι), 200 nm (άνω τρίγωνα), 65 nm (κάτω τρίγωνα), 35 nm (δεξιά τρίγωνα) και 25 nm (αριστερά τρίγωνα). Τα ανοικτά σύμβολα δίνουν τον πιο αργό μηχανισμό για μερικές διαμέτρους. Οι γραμμές είναι προσαρμογές στην εξίσωση VFT.

Πίνακας 5.5. VFT παράμετροι για την τμηματική κίνηση των PMPS απουσία περιορισμού και των PMPS σε διαφορετικούς πόρους.

	PMPS ₇				PMPS ₄₅						PMPS ₁₀₅					
	bulk	400 nm	65 nm	25 nm	bulk	400 nm	200 nm	65 nm	35 nm	25 nm	bulk	400 nm	200 nm	65 nm	35 nm	25 nm
τ_0 (s) ^a	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁵	10 ⁻¹⁵
B (K)	1430 ±10	1430 ±70	1520 ±50	1600 ±100	1600 ±10	1620 ±50	1710 ±70	1620 ±40	1800 ±120	1700 ±10	1610 ±30	1600 ±120	1650 ±80	1700 ±100	1600 ±50	1700 ±100
T₀ (K)	184 ±1	185 ±2	180 ±2	176 ±4	197 ±1	197 ±2	192 ±2	196 ±1	187 ±4	192 ±2	217 ±5	201 ±5	198 ±3	197 ±1	199 ±2	196 ±5

^aκρατήθηκε σταθερό στα απουσία περιορισμού αλλά και στα υπό περιορισμό PMPS

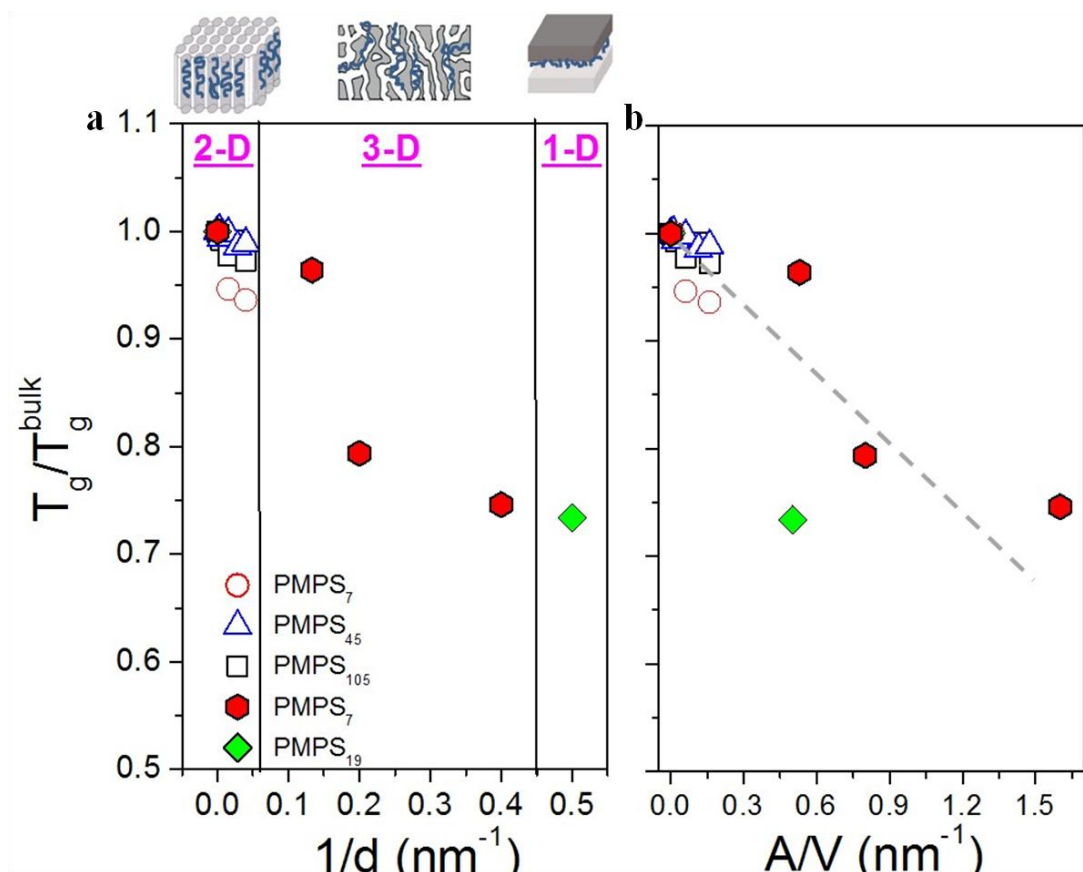
Ο πιο αργός διηλεκτρικός μηχανισμός που εμφανίζεται εξαιτίας του περιορισμού περιλαμβάνεται επίσης στην Εικόνα 5.16. Με κλίσεις $m=0.45$ και $mn=0.25$ είναι πιο ευρύς από τον κύριο τμηματικό μηχανισμό. Η θέση του βρίσκεται κοντά στους χρόνους χαλάρωσης της αλυσίδας, αλλά η απουσία διπόλου κατά μήκος αυτής δηλώνει ότι πρόκειται για σύμπτωση. Η συγκεκριμένη διεργασία θα μπορούσε να προέρχεται από ένα ποσοστό τμημάτων τα οποία είναι σχετικά ακινητοποιημένα στην ΑΑΟ επιφάνεια [3]. Υπάρχουν προσομειώσεις που συζητούν ένα φαινόμενο “εγκλωβισμού” το οποίο αντανακλά την διάδραση του τρόπου πακεταρίσματος (που ελέγχεται από την πυκνότητα) με τα διεδρικά φράγματα του δυναμικού στρέψης [5]. Ένα επιπλέον σχετικό ζήτημα αποτελεί η τραχύτητα του πόρου. Για την διερεύνηση του θέματος, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ΑΜΔ (δες 3.8) στην εσωτερική επιφάνεια του πόρου τα οποία αποκάλυψαν μια τραχύτητα της τάξης των 0.6 nm. Για πολυμερή όπου το συγκεκριμένο μήκος είναι μεγαλύτερο του τμηματικού μήκους, αναμένεται να επηρεάσει την τμηματική δυναμική όσον αφορά τα τμήματα που βρίσκονται πλησίον της ΑΑΟ επιφάνειας. Αυτό θα οδηγήσει πρακτικά σε ένα υψηλότερο τοπικό ιξώδες και κατ’ επέκταση σε μια πιο αργή δυναμική όπως εκδηλώνεται διηλεκτρικώς μέσω του πιο αργού μηχανισμού.

Τα προαναφερθέντα αποτελέσματα σχετικά με τον 2-d περιορισμό των PMPS μπορούν να συγκριθούν με προηγούμενες μελέτες σε 1-d και 3-d περιορισμό. Πιο συγκεκριμένα, τα PMPS έχουν ερευνηθεί με τις τεχνικές της ΔΦ, της ΔΘΣ με διαμόρφωση θερμοκρασίας και της σκέδασης νετρονίων: i) κάτω από αυστηρό 1-d περιορισμό όπου παρεμβάλλονται μεταξύ στρώσεων από οργανικά τροποποιημένες ενώσεις πυριτίου πάχους 1.5-2 nm [6-8] και ii) κάτω από 3-d περιορισμό σε τυχαίους υαλώδεις πόρους με ονομαστικό μέγεθος 2.5, 5 και 7.5 nm [9-12]. Τα κύρια ευρήματα των ανωτέρω μελετών μπορούν να συνοψιστούν στα εξής: i) η φύση των τοιχωμάτων των πόρων (πυριτωμένοι ή μη πόροι σε νανοπορώδη γυαλιά) επηρεάζει δραστικά την τμηματική δυναμική, ii) ένα διεπιφανειακό στρώμα μειωμένης κινητικότητας σχηματίζεται πλησίον των ακατέργαστων

πόρων, iii) η τροποποίηση των πόρων με χρήση πυριτίου προκαλεί επιτάχυνση της τμηματικής δυναμικής με παράλληλη αλλαγή από VFT θερμοκρασιακή εξάρτηση των χρόνων σε Arrhenius συμπεριφορά και iv) το σκαλοπάτι στην θερμοχωρητικότητα εξαφανίζεται για διαμέτρους πόρων κάτω από ~3 nm. Η ταχύτερη τμηματική δυναμική ερμηνεύτηκε i) θεωρώντας ότι η κλίμακα του συνεργατικού μήκους είναι μικρότερη από την κλίμακα του περιορισμού και ii) θεωρώντας ότι οι επαγόμενοι προσανατολισμοί των τμημάτων επιφέρουν μείωση της διαμοριακής παραμέτρου σύζευξης (στα πλαίσια του μοντέλου σύζευξης [1]). Από την άλλη πλευρά, ο μηδενισμός του σκαλοπατιού της θερμοχωρητικότητας εκλήφθηκε ως μια ένδειξη για την ύπαρξη ενός πεπερασμένου μήκους που σχετίζεται με την μετάβαση υάλου.

Η παρούσα εργασία διαφέρει από τις προαναφερθείσες ως προς δύο σημεία. Πρώτον, χρησιμοποιείται ένα ομοιόμορφο κυλινδρικό περιοριστικό μέσο (δηλαδή 2-d περιορισμός) που αποτελείται από ΑΑΟ. Δεύτερον, το εύρος των μοριακών βαρών (με αντίστοιχα μεγέθη καθορισμένα από την γυροσκοπική ακτίνα R_g) και των διαμέτρων των πόρων, d , δίνεται από την σχέση $0.024 < R_g/d < 0.1$ (για $d=25$ nm), δηλαδή είναι πολύ μικρότερο (σχετικά ασθενής περιορισμός) από κάθε προηγούμενη μελέτη. Αξιοσημείωτο είναι ότι ο τμηματικός μηχανισμός επηρεάζεται (διευρύνεται) ακόμα και στους πόρους 400 nm (όπου $R_g/d < 0.002$ για το PMPS₇). Επιπρόσθετα, επιτάχυνση της τμηματικής δυναμικής βρέθηκε για πόρους με διαμέτρους κάτω από 65 nm.

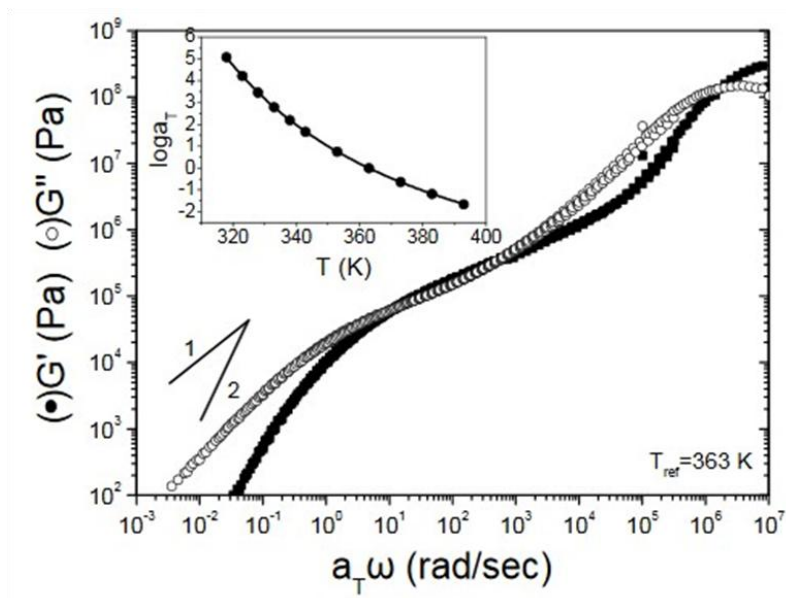
Οι θερμοκρασίες υάλου (κανονικοποιημένες στις αντίστοιχες θερμοκρασίες των πολυμερών απουσία περιορισμού) σαν συνάρτηση της διαμέτρου των πόρων σε σύγκριση με παλαιότερες μελέτες κάτω από 1-d και 3-d περιορισμό παρουσιάζονται στην Εικόνα 5.17. Η χρησιμοποιηθείσα κανονικοποίηση λαμβάνει υπόψιν τα διαφορετικά μοριακά βάρη των διαφόρων δειγμάτων. Η σύγκριση γίνεται με δύο τρόπους: με μία μοναδική παράμετρο για τον περιορισμό (Εικόνα 5.17a) και ίσως καταλληλότερα σαν συνάρτηση του λόγου επιφάνειας προς όγκο του περιοριστικού μέσου (Εικόνα 5.17b). Υπάρχει μια ξεκάθαρη ελάττωση στην θερμοκρασία υάλου με τον περιορισμό, ανεξαρτήτως του μοριακού βάρους. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο για λόγους επιφάνειας προς όγκο άνω του 0.2.



Εικόνα 5.17. (a) Εξάρτηση της κανονικοποιημένης θερμοκρασίας υάλου από την αντίστροφη διάμετρο του πόρου για τα PMPS₇ (κύκλοι), PMPS₄₅ (τρίγωνα) και PMPS₁₀₅ (τετράγωνα). Αποτελέσματα από τη βιβλιογραφία για τα PMPS₇ (γεμάτα πολύγωνα) [11] και PMPS₁₆ (γεμάτοι ρόμβοι) [6] περιλαμβάνονται επίσης. Οι κάθετες γραμμές στο (a) διαχωρίζουν τις τρεις διαφορετικές περιπτώσεις του περιορισμού. (b) Εξάρτηση της κανονικοποιημένης θερμοκρασίας υάλου από τον λόγο επιφάνειας προς όγκο για το κάθε περιοριστικό μέσο.

Πολυ(βινυλεστέρας του οξικού οξέος) (PVAC)

Η δυναμική του PVAC απουσία περιορισμού συζητείται με βάση την Εικόνα 5.18 όπου δείχνεται η γενικευμένη καμπύλη των G' και G'' . Φαίνονται δύο περιοχές χαλάρωσης σε μεγάλες συχνότητες (τμηματική κίνηση) και μικρές συχνότητες (κίνηση ολόκληρης της αλυσίδας). Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των συντελεστών μετατόπισης, $a_T(T)$, υπακούει στην εξίσωση WLF με τιμές παραμέτρων $c_1^s=14.4$ και $c_2^s=64.8$ K. Η τμηματική κίνηση (μέσω $\Delta\Phi$) και η κίνηση της αλυσίδας (μέσω ρεολογίας) υπακούουν στη VFT εξίσωση με τις αντίστοιχες παραμέτρους να δίνονται στον πίνακα 5.6.

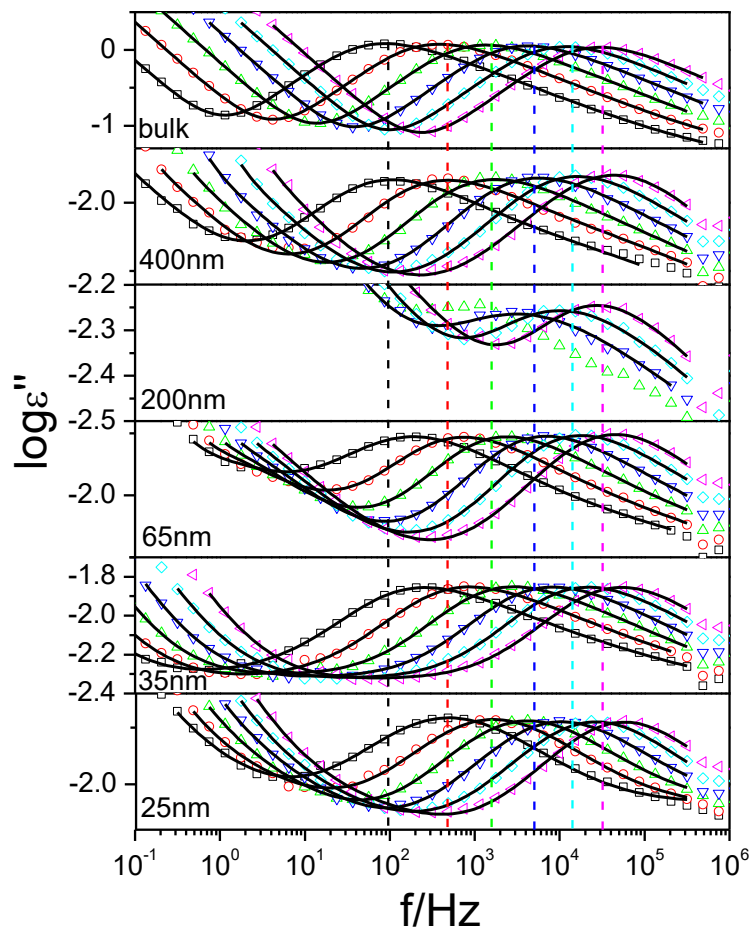


Εικόνα 5.18. Γενικευμένη καμπύλη του διατμητικού μέτρου αποθήκευσης (G') (γεμάτα σύμβολα) και απωλειών (άδεια σύμβολα) (G'') για το PVAC₆₉₁. Στο ένθετο δείχνονται η θερμοκρασιακή εξάρτηση των συντελεστών μετατόπισης.

Πίνακας 5.6. VFT παράμετροι για την τμηματική κίνηση και την κίνηση της αλυσίδας του PVAC απουσία περιορισμού.

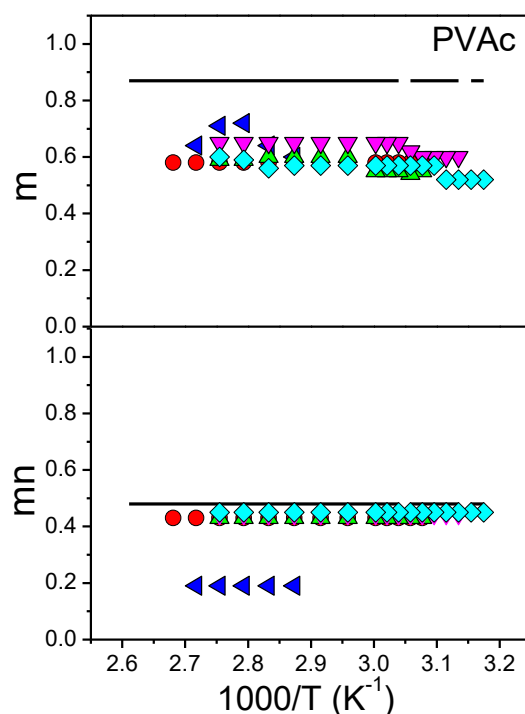
δείγμα	Τμηματική δυναμική ($\Delta\Phi$)			Δυναμική αλυσίδας (Ρεολογία)		
	τ_0 (s)	B (K)	T_0 (K)	τ_0 (s)	B (K)	T_0^a (K)
PVAC ₆₉₁	10^{-12}	1730 ± 3	258 ± 1	2×10^{-7}	2110 ± 90	248 ± 2

Τα φάσματα διηλεκτρικών απωλειών του PVAC απουσία περιορισμού και του PVAC εντός πόρων διαφόρων διαμέτρων δίνονται στην Εικόνα 5.19. Εκεί φαίνεται ότι η τμηματική διεργασία διευρύνεται και γίνεται ταχύτερη υπό περιορισμό όπως συμβαίνει με τα PI και PMPS υπό τον ίδιο περιορισμό.

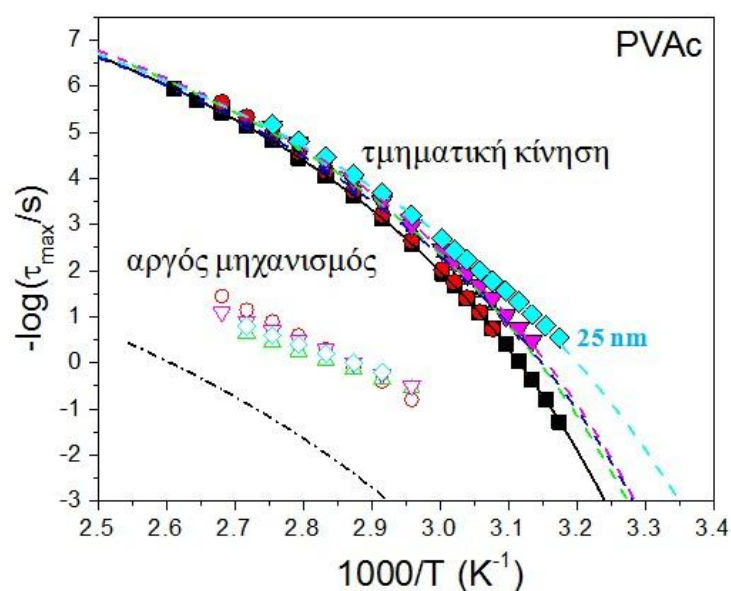


Εικόνα 5.19. Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών συναρτήσει της συχνότητας του PVAC₆₉₁ και του PVAC₆₉₁ απουσία περιορισμού εντός των πόρων με διαμέτρους 400, 200, 65, 35 και 25 nm σε έξι θερμοκρασίες: (μαύρα τετράγωνα) 333 K, (κόκκινοι κύκλοι) 338 K, (πράσινα άνω τρίγωνα) 343 K, (μπλε κάτω τρίγωνα) 348 K, (κυανοί ρόμβοι) 353 K και (ματζέντα αριστερά τρίγωνα) 358 K. Οι γραμμές είναι το αποτέλεσμα της προσαρμογής τριών συναρτήσεων HN (τμηματική, γρήγορη β-διεργασία και πιο αργός μηχανισμός) μαζί με συνεισφορά από αγωγιμότητα.

Οι αντίστοιχες διηλεκτρικές παράμετροι δείχνονται στην Εικόνα 5.20 και αποκαλύπτουν μια διεύρυνση ιδιαίτερα στην πλευρά των χαμηλών συχνοτήτων. Οι χρόνοι ηρέμησης στο Arrhenius διάγραμμα 5.21 δείχνουν μια γρηγορότερη τμηματική δυναμική υπό περιορισμό η οποία είναι πιο αισθητή όσο μικραίνει η διάμετρος των πόρων. Οι VFT παράμετροι της τμηματικής κίνησης του PVAC εντός των πόρων δίνονται στον πίνακα 5.7. Στην Εικόνα 5.21 συμπεριλαμβάνονται και οι χαρακτηριστικοί χρόνοι του πιο αργού μηχανισμού για μερικές διαμέτρους. Το μικρό όμως εύρος συχνοτήτων που είναι διαθέσιμο γι' αυτή την διεργασία αποτρέπει έναν σαφή προσδιορισμό της θερμοκρασίας "παγώματος". Εντούτοις, να σημειώσουμε ότι φέρει ομοιότητες με τον μηχανισμό προσρόφησης που βρέθηκε σε αλυσίδες PVAC πάνω σε επιφάνεια οξειδίου του πυριτίου [13].



Εικόνα 5.20. Κλίσεις για χαμηλές (m) και υψηλές (mn) συχνότητες που αντιστοιχούν στον τμηματικό μηχανισμό για το PVAc₆₉₁ απουσία περιορισμού (μαύρες γραμμές) και το PVAc₆₉₁ εντός των πόρων με διαμέτρους 400 nm (κύκλοι), 200 nm (αριστερά τρίγωνα), 65 nm (άνω τρίγωνα), 35 nm (κάτω τρίγωνα) και 25 nm (ρόμβοι).



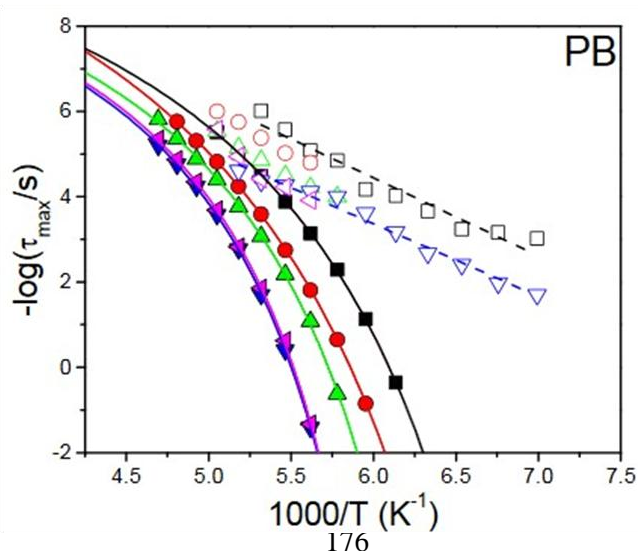
Εικόνα 5.21. Διάγραμμα χρόνων για την τμηματική κίνηση (γεμάτα σύμβολα) και την κίνηση της αλυσίδας (διακεκομμένη γραμμή με τελείες) του PVAc₆₉₁ απουσία περιορισμού όπως και του PVAc₆₉₁ εντός πόρων με διαμέτρους 400 nm (κύκλοι), 200 nm (αριστερά τρίγωνα), 65 nm (άνω τρίγωνα), 35 nm (κάτω τρίγωνα) και 25 nm (ρόμβοι). Ο πιο αργός μηχανισμός δείχνεται με ανοικτά σύμβολα.

Πίνακας 5.7. VFT παράμετροι για την τμηματική κίνηση απουσία περιορισμού και την κίνηση του PVAC₆₉₁ εντός ΑΑΟ πόρων με διαφορετικές διαμέτρους.

	PVAC ₆₉₁					
	bulk	400 nm	200 nm	65 nm	35 nm	25 nm
τ_0 (s) ^a	10 ⁻¹²	10 ⁻¹²	10 ⁻¹²	10 ⁻¹²	10 ⁻¹²	10 ⁻¹²
B (K)	1730±3	1710±3	1700±10	1740±10	1750±10	1920±30
T_0 (K)	258±1	258±1	259±1	255±1	253±1	243±1

Πολυβουταδιένιο (PB)

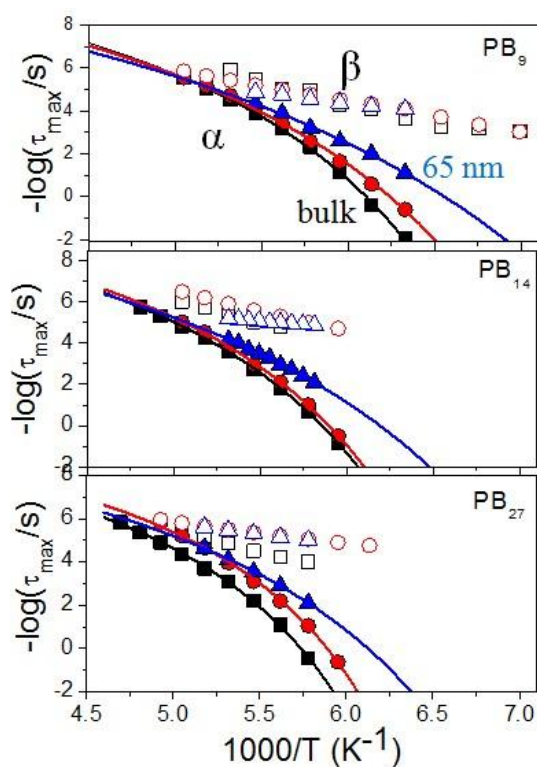
PB με μοριακά βάρη 1-200 kg/mol μελετήθηκαν στο παρελθόν υπό περιορισμό σε ΑΑΟ πόρους με διαμέτρους 60 και 20 nm [14,15] μέσω ΠΜΣ. Οι μελέτες αυτές αναφέρουν (με λίγες διεμπλοκές) ένα συνολικό διπολικό προσανατολισμό παράλληλα στον πόρο ενώ στα μεγάλα μοριακά βάρη υπάρχει ένας πυρήνας όπου το υλικό συμπεριφέρεται σαν να είναι ελεύθερο με μια ισότροπη κατανομή των τμημάτων του σωλήνα, σε συνύπαρξη με ένα διεπιφανειακό στρώμα όπου ο προσανατολισμός είναι κάθετος στα τοιχώματα. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήσαμε πολυβουταδιένια με $M < M_e$ σε πόρους με διαμέτρους 400 και 65 nm. Η δυναμική των PB απουσία περιορισμού συζητείται στην Εικόνα 5.22. Δύο διεργασίες (α- και β-) με VFT και Arrhenius θερμοκρασιακή εξάρτηση αντίστοιχα, φαίνονται στις διηλεκτρικές μετρήσεις, οι παράμετροι των οποίων δείχνονται στον πίνακα 5.8. Η τμηματική δυναμική των PB εντός των ΑΑΟ πόρων παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.23 μαζί με την β-διεργασία. Υπάρχει και εδώ μια επιτάχυνση της δυναμικής (οι VFT παράμετροι συνοψίζονται στον πίνακα 5.9) ενώ παρατηρείται μόνο μια μικρή μεταβολή στον β-μηχανισμό.



Εικόνα 5.22. Διάγραμμα χρόνων για την τμηματική κίνηση (γεμάτα σύμβολα) και την τοπική (β-) διεργασία (ανοικτά σύμβολα) των PB₉ (τετράγωνα), PB₁₄ (σφαίρες), PB₂₇ (άνω τρίγωνα), PB₂₁₆ (αριστερά τρίγωνα) και PB₉₈₉ (κάτω τρίγωνα) απουσία περιορισμού. Οι συνεχόμενες και διακεκομμένες γραμμές είναι προσαρμογές στις VFT και Arrhenius εξισώσεις αντίστοιχα.

Πίνακας 5.8. VFT παράμετροι για την τμηματική κίνηση απουσία περιορισμού.

δείγμα	Τμηματική δυναμική ($\Delta\Phi$)		
	τ_0 (s)	B (K)	T_0 (K)
PB ₂₇	10^{-11}	810 ± 150	140 ± 2
PB ₁₄	10^{-12}	1180 ± 120	129 ± 1
PB ₉	10^{-11}	920 ± 120	128 ± 1



Εικόνα 5.23. Arrhenius διάγραμμα χρόνων για την τμηματική κίνηση (γεμάτα σύμβολα) και την τοπική (β-) διεργασία (ανοικτά σύμβολα) για τα PB₉ (πάνω), PB₁₄ (μέσο), PB₂₇ (κάτω). Τα

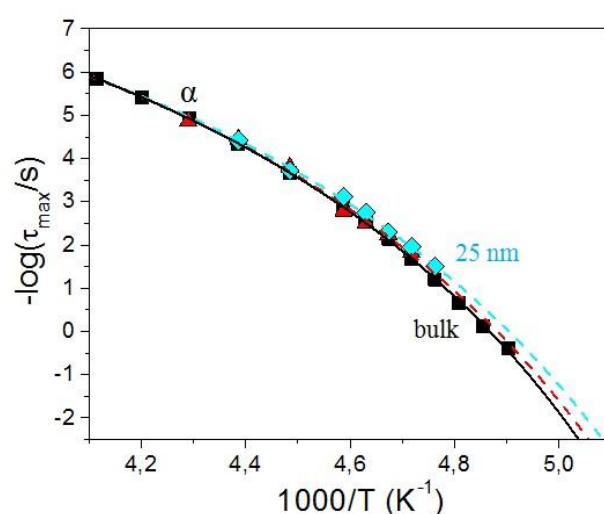
σύμβολα αντιστοιχούν σε (τετράγωνα) δείγματα απουσία περιορισμού, (κύκλοι) PB εντός πόρων με διάμετρο 400 nm και (άνω τρίγωνα) PB εντός πόρων με διάμετρο 65 nm. Οι γραμμές είναι προσαρμογές στην εξίσωση VFT.

Πίνακας 5.9. VFT παράμετροι για την τμηματική κίνηση των PB εντός των πόρων με διαφορετικές διαμέτρους.

VFT παράμετροι	PB ₂₇		PB ₁₄		PB ₉	
	400 nm	65 nm	400 nm	65 nm	400 nm	65 nm
τ_0 (s)	10^{-11}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-12}	10^{-12}	10^{-12}
B (K)	830±10	1080±10	1110±10	1400±20	1270±30	1550±40
T_0 (K)	137±1	121±1	130±1	111±1	115±1	97±1

Ολιγομερές στυρενίου (PS₃)

Οι χρόνοι ηρέμησης για το PS₃ απουσία περιορισμού αλλά και το PS₃ εντός των πόρων με διαμέτρους 65 και 25 nm φαίνονται στην Εικόνα 5.24. Εμφανίζει μια επιτάχυνση του τμηματικού μηχανισμού η οποία όμως είναι ασθενέστερη σε σχέση με τα υπόλοιπα πολυμερή. Αυτό είναι σε συμφωνία με μια προηγούμενη εργασία πολυστυρενίων μεγάλου μοριακού βάρους ($M_w=115-1210$ kg/mol) στους ίδιους AAO νανοπόρους [16].

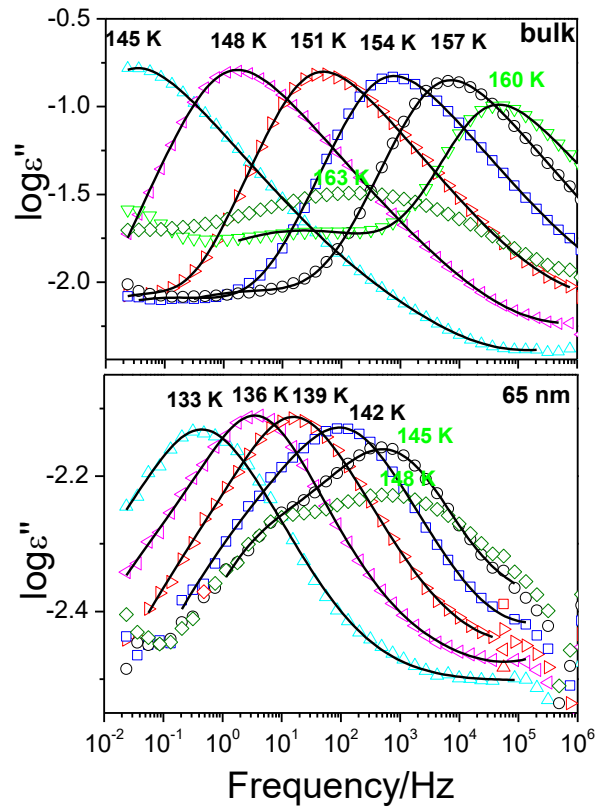


Εικόνα 5.24. Διάγραμμα χρόνων για την τμηματική κίνηση του PS₃ απουσία περιορισμού (τετράγωνα) και του PS₃ εντός των πόρων με διαμέτρους 65 nm (άνω τρίγωνα) και 25 nm (ρόμβοι). Οι γραμμές είναι προσαρμογές στην εξίσωση VFT.

Πολυ(διμεθυλο σιλοξάνιο) (PDMS)

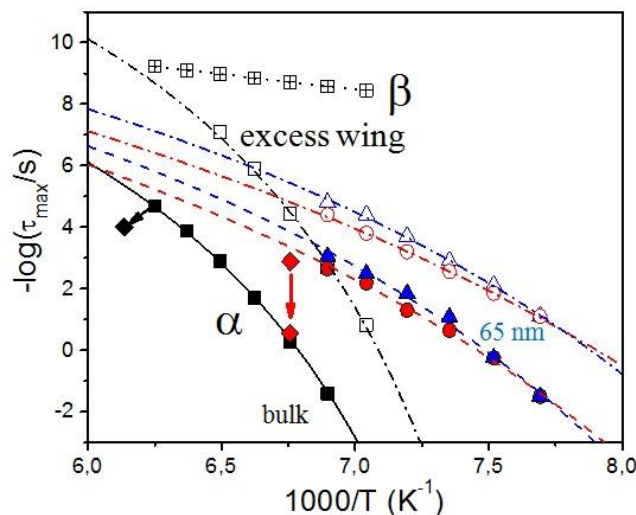
Έχουν υπάρξει δύο αναφορές πάνω στην δυναμική του PDMS υπό περιορισμό σε δισκία ΑΑΟ [15,17]. Ένα τήγμα PDMS χωρίς διεμπλοκές (6% h-PDMS/94% d-PDMS) εντός νανοπόρων ΑΑΟ (με διάμετρο 26 nm) μελετήθηκε μέσω φασματοσκοπίας νετρονίων (spin echo). Η δυναμική συμπεριφορά του PDMS συζητήθηκε στο πλαίσιο ενός μοντέλου δύο φάσεων: μίας φάσης ελεύθερης όπου οι αλυσίδες συμπεριφέρονται σαν του πολυμερούς απουσία περιορισμού και μιας δεύτερης φάσης όπου το πολυμερές βρίσκεται υπό περιορισμό. Υποθέτοντας ταυτόσημη τμηματική τριβή με του πολυμερούς απουσία περιορισμού, το παραπάνω μοντέλο έδωσε ένα ποσοστό 75% περιορισμένου PDMS και ένα 25% αλυσίδων με ελεύθερη Rouse συμπεριφορά. Ενδιαφέρον παρουσίασε το γεγονός ότι το περιοριστικό στρώμα (πάχους 6.5 nm) αποτελούνταν από δύο μέρη: i) από ένα κυρίαρχο ποσοστό από ιδιαίτερα ευκίνητα τμήματα και ii) από μία πολυμερική διεπιφάνεια αποτελούμενη από μερικώς προσροφημένες αλυσίδες οι οποίες σχημάτιζαν βρόχους μαζί με άλλες αλυσίδες σε αλληλεπίδραση με τους συγκεκριμένους βρόχους. Σε έτερη μελέτη, χρησιμοποιώντας πυρηνικό μαγνητικό συντονισμό (ΠΜΣ) σε PDMS με μικρό πλήθος διεμπλοκών ($M_e=12$ kg/mol), διαπιστώθηκε η ύπαρξη ενός μεγάλου ποσοστού ελευθέρως διαχωσμένων και ενός μικρότερου ποσοστού παροδικά ακινητοποιημένων αλυσίδων σε γενική συμφωνία με τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας σπιν έκο νετρονίων. Επίσης τα αποτελέσματα αυτά ήταν σε συμφωνία με πειράματα σκέδασης νετρονίων στα οποία βρέθηκε μια γρηγορότερη Rouse δυναμική. Ωστόσο, δεν παρατηρήθηκε ποσοστό ισχυρώς προσροφημένων αλυσίδων. Συμπερασματικά, με βάση τον ΠΜΣ, το PDMS προσροφάται ασθενέστερα και παροδικά στα τοιχώματα των ΑΑΟ πόρων.

Στην παρούσα μελέτη [42] που είναι η πρώτη με χρήση ΔΦ, χρησιμοποιήσαμε ένα δείγμα PDMS ($M_n=8000$ g/mol) χωρίς διεμπλοκές. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν κατά την θέρμανση και μερικά αντιπροσωπευτικά φάσματα διηλεκτρικών απωλειών δείχνονται στην Εικόνα 5.25 τόσο για το PDMS απουσία περιορισμού όσο και υπό περιορισμό σε πόρους με διαμέτρους 65 nm. Στην περίπτωση του πολυμερούς απουσία περιορισμού, η καμπύλη στους 160 K αντιστοιχεί στην έναρξη της ψυχρής κρυστάλλωσης. Η ψυχρή κρυστάλλωση κατόπιν οδηγεί σε: i) μετατόπιση του μεγίστου της διηλεκτρικής καμπύλης σε μικρότερες συχνότητες (για παράδειγμα στους 163 K) και ii) συνακόλουθη διεύρυνση της καμπύλης. Αμφότερα είναι συμβατά με την περιορισμένη κίνηση των τμημάτων σε ένα δυναμικά ετερογενές περιβάλλον. Σε θερμοκρασίες κάτω από την ψυχρή κρυστάλλωση, η καμπύλη διηλεκτρικών απωλειών μπορεί να αναλυθεί με προσαρμογή ενός αθροίσματος δύο συναρτήσεων HN: μία για τον κύριο μηχανισμό και άλλη μία που αντιστοιχεί στο πλεονάζον φτερό (excess wing).



Εικόνα 5.25. Φάσμα διηλεκτρικών απωλειών σε συνάρτηση της συχνότητας για το PDMS απουσία περιορισμού (πάνω) και του PDMS εντός των πόρων με διάμετρο 65 nm σε επιλεγμένες θερμοκρασίες που φαίνονται στο σχήμα. Οι καμπύλες στους 160 K (πάνω) και στους 145 K (κάτω) αντιστοιχούν στην έναρξη της ψυχρής κρυστάλλωσης.

Οι χρόνοι ηρέμησης δίνονται στην Εικόνα 5.26. Για το PDMS εντός των πόρων με διάμετρο 65 nm, η έναρξη της ψυχρής κρυστάλλωσης βρίσκεται τώρα στους 145 K. Το πιο έντονο όμως αποτέλεσμα του περιορισμού είναι η επιτάχυνση της τμηματικής δυναμικής. Οι VFT παράμετροι των χρόνων του πολυμερούς απουσία περιορισμού αλλά και υπό περιορισμό δίνονται στον πίνακα 5.10.

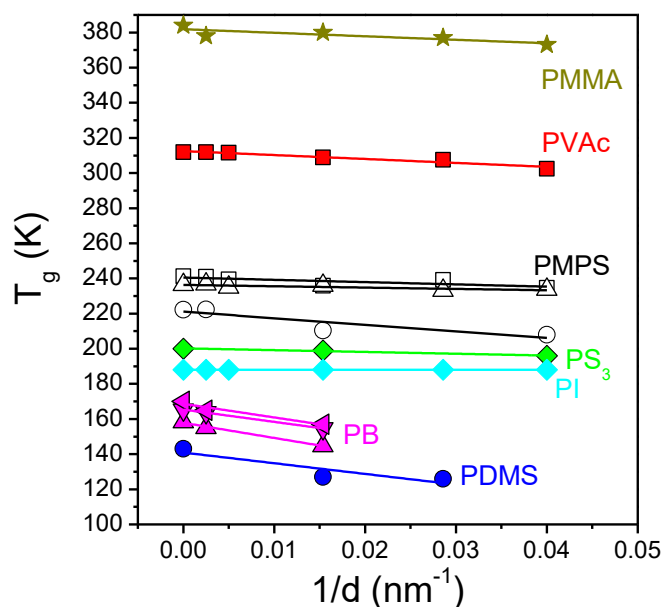


Εικόνα 5.26. Arrhenius διάγραμμα χρόνων της τμηματικής κίνησης (γεμάτα σύμβολα), του πλεονάζοντος φτερού (ανοικτά σύμβολα) και της τοπικής β-διεργασίας (τετράγωνα με σταυρούς). Τα σύμβολα αντιστοιχούν σε (τετράγωνα) δείγμα απουσία περιορισμού, (κύκλοι) PDMS σε πόρους με διάμετρο 400 nm και (τρίγωνα) PDMS σε πόρους με διάμετρο 65 nm. Ρόμβοι (και βέλη) σηματοδοτούν την τμηματική δυναμική στην έναρξη της ψυχρής κρυστάλλωσης. Οι γραμμές είναι προσαρμογές στην εξίσωση VFT στην άμορφη κατάσταση.

Πίνακας 5.10. VFT παράμετροι για την τμηματική κίνηση του PDMS εντός των πόρων.

PDMS ₁₀₈	bulk	65 nm	35 nm
τ_0 (s)	10^{-15}	10^{-15}	10^{-15}
B (K)	970 ± 10	1670 ± 60	1440 ± 70
T_0 (K)	120 ± 1	88 ± 1	87 ± 1

Τα αποτελέσματα όσον αφορά στην θερμοκρασία υάλου υπό περιορισμό εντός των ΑΑΟ πόρων για όλα τα πολυμερή που μελετήθηκαν έως τώρα συνοψίζονται στην Εικόνα 5.27. Σε όλες τις περιπτώσεις η θερμοκρασία υάλου ορίζεται διηλεκτρικά ως η θερμοκρασία στην οποία οι τμηματικοί χρόνοι ηρέμησης αντιστοιχούν σε $\tau=100$ s. Η Εικόνα περιλαμβάνει δεδομένα από το PI (παράγραφος 5.1) τα οποία έχουν δημοσιευθεί από την ομάδα μας [2]. Παρατηρείται εν γένει, μια τάση για μείωση της θερμοκρασίας υάλου υπό περιορισμό, δηλαδή, $\Delta T_g = T_g^{AAO} - T_g^{bulk} < 0$. Επιπρόσθετα, υπάρχει i) μια εξάρτηση από το μοριακό βάρος στην περίπτωση του PMPS (αλλά όχι για το PB) και ii) μια εξάρτηση από το μέγεθος των πόρων. Η μεγαλύτερη ελάττωση της θερμοκρασίας υάλου εμφανίζεται για το PDMS ενώ η μικρότερη για το PI.



Εικόνα 5.27. Εξάρτηση της θερμοκρασίας μετάβασης υάλου από την αντίστροφη διάμετρο του ΑΑΟ πόρου για όλα τα πολυμερή της παρούσας εργασίας. Για τα PMPS τα σύμβολα αντιστοιχούν στα PMPS₇ (κύκλοι), PMPS₄₅ (άνω τρίγωνα) και PMPS₁₀₅ (τετράγωνα). Για τα PB τα σύμβολα αντιστοιχούν στα PB₉ (άνω τρίγωνα), PB₁₄ (κάτω τρίγωνα) και PB₂₇ (αριστερά τρίγωνα). Οι γραμμές αναπαριστούν γραμμικές προσαρμογές στα δεδομένα.

5.2.2 Διεπιφανειακή ενέργεια

Θα ξεκινήσουμε την ενότητα αυτή δίνοντας κάποιους ορισμούς των βασικών μεγεθών με τα οποία θα ασχοληθούμε από εδώ και πέρα. Καταρχήν, η ενέργεια διεπιφάνειας, γ_{SL} , είναι ένα μέτρο της διαφοράς στην ισχύ των ελκτικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ τμημάτων πολυμερών και του στερεού υποστρώματος από τις αλληλεπιδράσεις των πολυμερικών τμημάτων μεταξύ τους και των μορίων του στερεού μεταξύ τους. Εδώ, θα ερευνήσουμε τη σύνδεση μεταξύ της μεταβολής της θερμοκρασίας υάλου των πολυμερών που βρίσκονται υπό περιορισμό σε ΑΑΟ πόρους και της διεπιφανειακής ενέργειας μεταξύ των πολυμερών και των τοιχωμάτων των πόρων. Η σχέση μεταξύ των δύο αυτών μεγεθών για κάποια πολυμερή έχει μελετηθεί στο παρελθόν για την περίπτωση περιορισμού σε λεπτά υμένα [18].

Η διεπιφανειακή ενέργεια υπολογίστηκε με την βοήθεια της εξίσωσης Young [19] η οποία συνδέει τις διεπιφανειακές ενέργειες στερεού/αέρα, γ_{SV} , στερεού/ρευστού, γ_{SL} και την επιφανειακή τάση του ρευστού (πολυμερούς), γ_{LV} (Εικόνα 3.27):

$$\gamma_{LV} \cos \theta_0 = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (5.5)$$

όπου θ_0 είναι η γωνία επαφής Young η οποία αναμένεται σε ισορροπία. Στην παραπάνω εξίσωση, μόνο τα μεγέθη θ_0 και γ_{LV} είναι άμεσα μετρήσιμα. Ο υπολογισμός της γ_{SL} εμπεριέχει την μέτρηση της γωνίας επαφής Young, της επιφανειακής τάσης του υγρού και τέλος την εκτίμηση της επιφανειακής ενέργειας του στερεού χρησιμοποιώντας κάποιο μοντέλο.

Αξίζει να σημειωθεί εδώ, ότι σε προηγούμενες εργασίες, οι υπολογισμοί της γ_{SL} υπέφεραν από αρκετά προβλήματα. Καταρχήν, πρόβλημα αποτελεί η χρήση της εσφαλμένης γωνίας επαφής στην σχέση του Young. Στην πράξη, τα ρευστά σε πραγματικές στερεές επιφάνειες παρουσιάζουν υστέρηση στην γωνία επαφής [20], σχηματίζοντας την γωνία προώθησης, $\theta_{adv} > \theta_0$, όταν η γραμμή επαφής κινείται στην πλευρά στερεής επιφάνειας και την γωνία υποχώρησης, $\theta_{rec} < \theta_0$, όταν η γραμμή επαφής κινείται προς την πλευρά του ρευστού (Εικόνα 3.26). Σε όλες τις περιπτώσεις, το φαινόμενο της υστέρησης δεν λήφθηκε υπόψιν και η θ_{adv} χρησιμοποιήθηκε στην θέση της θ_0 . Εδώ για την εκτίμηση της γωνίας επαφής Young κάνουμε χρήση της σχέσης [21,22]:

$$\cos\theta_0 = 0.5\cos\theta_{adv} + 0.5\cos\theta_{rec} \quad (5.6)$$

Το δεύτερο πρόβλημα σχετίζεται με την εκτίμηση της επιφανειακής ενέργειας του στερεού. Εν γένει, η άμεση μέτρηση της εν λόγω ποσότητας είναι ένα εξαιρετικά δύσκολο εγχείρημα. Πειραματικές τεχνικές όπως η αντίστροφη χρωματογραφία αερίου [23] συνήθως δίνουν αντιφατικά αποτελέσματα. Ως επί το πλείστον, θεωρητικά μοντέλα που εξαρτώνται από εύκολα προσβάσιμες ποσότητες, όπως επιφανειακές τάσεις υγρών και γωνίες επαφής, προτιμούνται. Το μοντέλο FOCG (Fowkes-Oss-Chaudhuri-Good) [24], το οποίο βασίζεται στον διαχωρισμό των επιφανειακών ενεργειών σε συνιστώσες ανάλογα με τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε κάθε φάση, είναι το πιο ευρέως εφαρμοσμένο από τα μοντέλα υπολογισμού της διεπιφανειακής ενέργειας. Πιο συγκεκριμένα, προτείνει ότι η επιφανειακή ενέργεια κάθε φάσης έχει συνεισφορά από δύο όρους: i) έναν όρο που ονομάζεται Lifshitz-van der Waals, γ^{LW} , και περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις διασποράς (μεταξύ διπόλων) και ii) τον όρο οξέος-βάσεως που περιγράφει τις πολικές αλληλεπιδράσεις και περιλαμβάνει δύο συνιστώσες, γ^+ και γ^- , στην περίπτωση που η υπό εξέταση φάση είναι ταυτόχρονα αποδέκτης και δότης ηλεκτρονίων. Επομένως, η επιφανειακή ενέργεια είτε της στερεάς είτε της υγρής φάσης μπορεί να γραφεί ως:

$$\gamma = \gamma^{LW} + 2(\gamma^+ \gamma^-)^{1/2} \quad (5.7)$$

Η διεπιφανειακή ενέργεια μεταξύ δύο φάσεων που συμβολίζουμε με ‘‘S’’ και ‘‘L’’ δίνεται από την σχέση:

$$\gamma_{SL} = ((\gamma_S^{LW})^{1/2} - (\gamma_L^{LW})^{1/2})^2 + 2((\gamma_S^+ \gamma_S^-)^{1/2} + (\gamma_L^+ \gamma_L^-)^{1/2} - (\gamma_S^+ \gamma_L^-)^{1/2} - (\gamma_S^- \gamma_L^+)^{1/2}) \quad (5.8)$$

Από τις σχέσεις 5.5 και 5.8 προκύπτει ότι:

$$(1 + \cos\theta_0)\gamma_L = 2((\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW})^{1/2} + (\gamma_S^+ \gamma_L^-)^{1/2} + (\gamma_S^- \gamma_L^+)^{1/2}) \quad (5.9)$$

Ενώ αυτές οι τρεις παράμετροι (γ^{LW} , γ^+ και γ^-) είναι γνωστές για μερικά υγρά αναφοράς, πρέπει να υπολογιστούν για ένα άγνωστο στερεό. Η συνήθης προσέγγιση είναι να μετρήσει κάποιος τις γωνίες επαφής τριών υγρών αναφοράς στην ίδια στερεά επιφάνεια που μας ενδιαφέρει και στη συνέχεια να λύσει ένα σύστημα τριών εξισώσεων. Στις περισσότερες περιπτώσεις της βιβλιογραφίας χρησιμοποιήθηκε η θ_{adv} αντί της θ_0 [24,25]. Επιπλέον, η λύση του προαναφερθέντος συστήματος εξαρτάται ισχυρά από την εκάστοτε επιλογή των τριών υγρών [26,27]. Ένα άλλο χαρακτηριστικό του αλγεβρικού συστήματος αποτελεί το γεγονός ότι μικρά σφάλματα στις παραμέτρους των υγρών ή τις γωνίες επαφής οδηγούν σε αρκετά μεγαλύτερα σφάλματα στις παραμέτρους του στερεού. Στο τελικό στάδιο, ο υπολογισμός της γ_{SL} με βάση το μοντέλο FOCG

απαιτεί και τον υπολογισμό των τριών συνιστωσών των πολυμερών, ο οποίος εκτός από το ότι αποτελεί ένα πειραματικά απαιτητικό εγχείρημα, εμπεριέχει και μεγάλα συσσωρευτικά σφάλματα. Για όλους τους παραπάνω λόγους οι τιμές της γ_{SL} που απαντώνται στην βιβλιογραφία είναι εξαιρετικά επισφαλείς και αμφισβητήσιμες.

Θα προχωρήσουμε στον υπολογισμό των ιδιοτήτων της στερεής επιφάνειας (AAO) μετρώντας τις γωνίες επαφής προώθησης και υποχώρησης (ώστε να υπολογίσουμε την θ_0) αρκετών υγρών αναφοράς. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήσαμε ένα υπερπροσδιορισμένο σύστημα εξισώσεων το οποίο επιτρέπει την ακριβή εκτίμηση της επιφανειακής ενέργειας της αλουμίνας. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε μια επίπεδη επιφάνεια αλουμίνας η οποία ετοιμάστηκε με τρόπο ίδιο με εκείνο των δισκίων AAO. Στην παρούσα εργασία μετρήσαμε εννιά υγρά αναφοράς (αντί για τρία) των οποίων οι συνιστώσες της επιφανειακής τάσης είναι γνωστές από την βιβλιογραφία [24]. Χρησιμοποιήθηκαν και κάποια υγρά (όπως το βενζυλο-βρωμίδιο) που θεωρούνται μη πολικά και μετρήθηκαν με την μέθοδο της εκκρεμούς σταγόνας. Σ αυτές τις περιπτώσεις, $\gamma_{LV}=\gamma^{LW}$ και $\gamma^+=\gamma^-=0$. Η εξίσωση 5.9 προβλέπει $\cos\theta_0>1$ σε μερικές περιπτώσεις, κάτι που φυσικά είναι αδύνατο, υπονοώντας ότι το υγρό διαβρέχει πλήρως σε ισορροπία το στερεό. Οπότε, χρησιμοποιήσαμε ως συνάρτηση προσαρμογής της $\cos\theta_0$ (Εικόνα 5.28) μια τροποποιημένη μορφή της εξίσωσης 5.9, όπου υπάρχει η τιμή 1 σαν όριο στην μέγιστη τιμή:

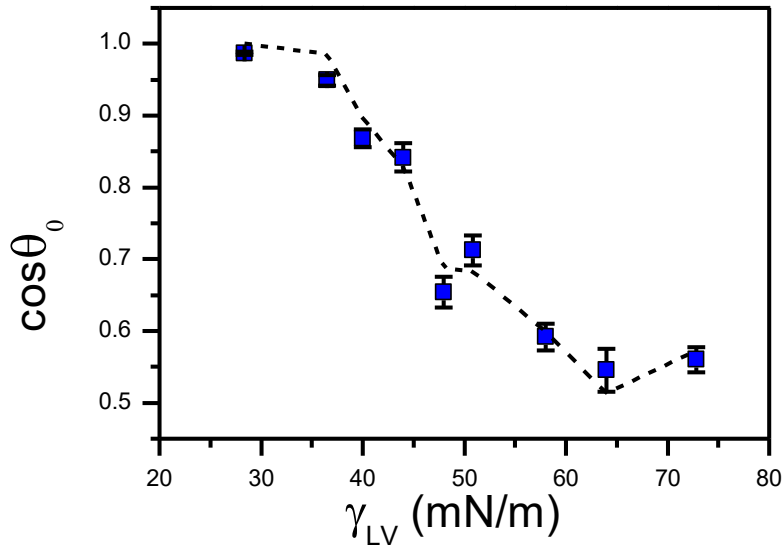
$$\cos\theta_0 = \min\left(\frac{2((\gamma_s^{LW}\gamma_L^{LW})^{1/2} + (\gamma_s^+\gamma_L^-)^{1/2} + (\gamma_s^-\gamma_L^+)^{1/2})}{\gamma_L^{LW} + 2\sqrt{\gamma_L^+\gamma_L^-}} - 1\right) \quad (5.10)$$

Οι παράμετροι FOCG και οι γωνίες επαφής των υγρών αναφοράς συνοψίζονται στον πίνακα 5.11.

Πίνακας 5.11. Συνιστώσες των επιφανειακών ενεργειών γ_{LV} , γ^{LW} , γ^+ , γ^- για τα εννιά υγρά αναφοράς μαζί με τις γωνίες επαφής προώθησης και υποχώρησης πάνω σε μια επίπεδη AAO επιφάνεια.

Liquid	γ_L (mN/m)	γ^{LW} (mN/m)	γ^+ (mN/m)	γ^- (mN/m)	θ_{adv} (°)	θ_{rec} (°)	$\cos\theta_0$
toluene ^a	28.4	28.4	0	0	12 ± 1	5 ± 2	0.987 ± 0.002
bromobenzene ^a	36.5	36.5	0	0	23 ± 2	12 ±	0.95 ± 0.01
benzyl bromide ^a	40.0	40.0	0	0	36 ± 2	22 ±	0.87 ± 0.01
DMSO ^b	44.0	36.0	0.5	32.0	42 ± 3	20 ±	0.84 ± 0.02
ethylene glycol ^b	48.0	29.0	1.92	47.0	62 ± 2	33 ±	0.65 ± 0.02
diiodomethane ^b	50.8	50.8	0	0	52 ± 2	36 ±	0.71 ± 0.02
formamide ^b	58.0	39.0	2.28	39.6	73 ± 2	27 ±	0.59 ± 0.02
glycerol ^b	64.0	34.0	5.3	42.5	71 ± 3	40 ±	0.55 ± 0.03
water ^b	72.8	21.8	25.5	25.5	82 ± 2	11 ±	0.56 ± 0.02

^aΜη πολικά. Οι επιφανειακές τάσεις μετρήθηκαν με την μέθοδο της εκκρεμούς σταγόνας. ^bΟι συνιστώσες των επιφανειακών τάσεων πάρθηκαν από την αναφορά [24].



Εικόνα 5.28. Εκτίμηση της επιφανειακής ενέργειας της αλουμίνας με προσαρμογή των γωνιών επαφής Young των διαφόρων υγρών αναφοράς μέσω της εξίσωσης 5.10. Η συνάρτηση προσαρμογής περιέχει τρεις ανεξάρτητες μεταβλητές γ^{LW} , γ^+ , γ^- αλλά εδώ δείχνουμε ένα μονοδιάστατο διάγραμμα ως προς την ολική επιφανειακή τάση γ_{LV} .

Η προσαρμογή που δείχνεται στην Εικόνα 5.28 μας παρέχει την βέλτιστη τριάδα συνιστωσών της επιφανειακής ενέργειας της αλουμίνας και κατ'επέκταση την βέλτιστη τιμή της συνολικής επιφανειακής ενέργειας με βάση την σχέση 5.7:

$$\left. \begin{array}{l} \gamma_s^{LW} \sim 36.3 \pm 0.5 \\ \gamma_s^+ \sim 0.0 \pm 0.1 \\ \gamma_s^- \sim 33 \pm 2 \end{array} \right\} \Rightarrow \gamma_s = 36.7 \pm 0.5 \text{ mN/m}$$

Υπάρχουν δύο τρόποι να εκτιμήσει κάποιος την διεπιφανειακή ενέργεια γ_{SL} , είτε με το μοντέλο FOCG (εξισώσεις 5.7-5.9) είτε μέσω της εξίσωσης Young (σχέση 5.5). Οι συνιστώσες FOCG όμως της επιφανειακής ενέργειας των υπό μελέτη πολυμερών δεν είναι γνωστές οπότε η στρατηγική που θα ακολουθήσουμε θα αφορά την εφαρμογή του μοντέλου FOCG μόνο για τον προσδιορισμό του γ_s , όπου τα όποια σφάλματα επηρεάζουν εξίσου το ίδιο όλες τις μετρήσεις και δεν μεταβάλλουν τις παρατηρούμενες τάσεις. Οι γωνίες επαφής Young των πολυμερών επί της αλουμίνας υπολογίστηκαν από τις θ_{adv} και θ_{rec} μέσω της σχέσης 5.6 (δες Εικόνα 3.41a,b,c). Οι γ_L , θ_{adv} και θ_{rec} της γλυκερίνης και όλων των πολυμερών τα οποία είναι σε υγρή κατάσταση σε θερμοκρασία

δωματίου (PI₁₂, PMPS₁₆, PB₂₇, PS₃, PDMS₁₀₈) μετρήθηκαν άμεσα. Το PCL₂₈ μετρήθηκε στους 90 °C. Για τα PVAc₅₈₁ και PMMA₉₀ χρησιμοποιήσαμε τιμές της βιβλιογραφίας στο T_g [29,30] και επιπλέον υποθέσαμε ότι το $\cos\theta_0$ δεν εξαρτάται από την θερμοκρασία. Για το PEO₃₉ χρησιμοποιήσαμε τιμές από την βιβλιογραφία στους 85 °C [28] όπου επίσης μετρήσαμε τις γωνίες επαφής. Οι προκύπτουσες τιμές της διεπιφανειακής ενέργειας στερεού-πολυμερούς σε θερμοκρασία δωματίου παρουσιάζονται στον πίνακα 5.12.

Ιδανικά, η γ_{SL} θα έπρεπε να είναι υπολογισμένη στα αντίστοιχα T_g των πολυμερών, όμως αυτό δεν ήταν εφικτό καθώς τα T_g των περισσοτέρων εξ' αυτών βρίσκονται πολύ πιο χαμηλά από τη θερμοκρασία δωματίου. Επίσης, καθώς οι θερμοκρασίες υάλου των υπό ερεύνηση συστημάτων καλύπτουν ένα πολύ μεγάλο εύρος τιμών, οι μετρήσεις των επιφανειακών ιδιοτήτων σε θερμοκρασία δωματίου ενέχει την πιθανότητα μεροληψίας. Γι αυτόν τον λόγο, γίνεται παράλληλα εκτίμηση της γ_{SL} στους T_g+100 K, η οποία είναι πλησίον της θερμοκρασίας δωματίου για τα περισσότερα συστήματα. Για τα άλλα συστήματα (PDMS, PMPS) υποθέσαμε ότι το $\cos\theta_0(T)$ [29] είναι σταθερό και εκμεταλλευτήκαμε το γεγονός ότι η επιφανειακή τάση είναι ανάλογη του ρ^4 [32] (ρ =πυκνότητα). Οι τιμές των πυκνοτήτων για κάθε θερμοκρασία πάρθηκαν από PVT δεδομένα [31]. Μια ακόμα εύλογη υπόθεση που κάναμε είναι ότι η επιφανειακή τάση του στερεού θεωρήθηκε σταθερή εξαιτίας του πολύ μικρού συντελεστή διαστολής. Η ίδια προσέγγιση επαναλήφθηκε για θερμοκρασία T_g+20 K. Οι διεπιφανειακές ενέργειες πολυμερούς-αλουμίνας για τις δύο αυτές θερμοκρασίες δείχνονται στους πίνακες 5.13 και 5.14.

Πίνακας 5.12. Επιφανειακές ενέργειες, ιδιότητες διαβροχής και μεταβολή του T_g υπό περιορισμό.

Polymer at RT	γ_P (mN/m)	θ_{adv} (°)	θ_{rec} (°)	$\cos\theta_0$	γ_{SP} (mN/m)	ΔT_g (K)	d (nm)
PI ₁₂ ^a	30.1 ± 1	33 ± 3	23 ± 2	0.88 ± 0.02	9.5 ± 1.4	0 ± 1	25
PMPS ₁₆ ^a	30.3 ± 1	26 ± 3	9 ± 2	0.94 ± 0.01	7.4 ± 1.4	-14 ± 1	25
PB ₂₇ ^a	32.7 ± 1	42 ± 3	13 ± 2	0.86 ± 0.02	7.9 ± 1.4	-13 ± 1	65
PS ₃ ^a	34.9 ± 1.1	25 ± 3	3 ± 2	0.96 ± 0.01	2.8 ± 1.5	-4 ± 1	25
PDMS ₁₀₈ ^c	19.0 ± 0.5				8.4 ± 1.4	-16 ± 1	35
glycerol ^a	64.0 ± 0.5	75 ± 2	35 ± 2	0.54 ± 0.02	1.5 ± 1.6	-3 ± 1	25
PVAc ₅₈₁ ^b	35 ± 1	39 ± 2	6 ± 2	0.88 ± 0.01	5.9 ± 1.4	-9 ± 1	25

PMMA ₉₀ ^b	34 ± 1	24 ± 2	18 ± 2	0.93 ± 0.01	4.3 ± 1.4	-10 ± 1	65
PEO ₃₉ ^b	42.8 ± 0.5	40 ± 2	20 ± 2	0.85 ± 0.01	0.2 ± 1.2	-6 ± 3	65
PCL ₂₈ ^d	36 ± 2	42 ± 2	11 ± 2	0.86 ± 0.01	1.5 ± 2.0	-5 ± 1	65

^aΌλες οι τιμές αναφέρονται στους 290 K. Το ΔT_g μετρήθηκε διηλεκτρικά σε πόρους διαμέτρου d . Η επιφανειακή τάση μετρήθηκε με την μέθοδο της εκκρεμούς σταγόνας σε θερμοκρασία δωματίου και οι γωνίες επαφής όπως στα υγρά. ^cΤο PDMS διαβρέχει πλήρως την αλουμίνη και η γ_{SL} εκτιμήθηκε εμμέσως μετρώντας μια σταγόνα PDMS πάνω στην αλουμίνη καλυμμένη με ακετονιτρίλιο (δες παράρτημα 3). ^bΕπιφανειακή τάση από την βιβλιογραφία [28,29,30]. Οι γωνίες επαφής μερήθηκαν με θέρμανση του πολυμερούς πάνω στην αλουμίνη (δες κείμενο). ^dΜετρημένη με την μέθοδο της εκκρεμούς σταγόνας στους 90 °C και έχοντας γίνει χρήση ακολούθως της αναλογίας με το ρ^4 . $\gamma_{90}^{\circ C} = 30 \pm 1$ mN/m, $\rho_{90}^{\circ C} = 1.043$ cm³/g, $\rho_{20}^{\circ C} = 1.089$ cm³/g για το PCL [31]. Οι γωνίες επαφής επίσης στους 90 °C. Το ΔT_g του PMMA αναφέρεται στο μικρότερο T_g της αναφοράς [40].

Πίνακας 5.13. Εκτιμώμενες διεπιφανειακές ενέργειες στους $T_g + 100$ K.

Polymer at $T_g + 100$ K	$T_g + 100$ K	$\gamma_P \times 10^{-3}$ (N/m)	$\gamma_{SP} \times 10^{-3}$ (N/m)
PI ₁₂ ^a	292	30 ± 1	9.6 ± 1.6
PMPS ₁₆ ^c	323	29 ± 1	8.6 ± 1.5
PB ₂₇ ^b	270	34 ± 2	6.8 ± 2.2
PS ₃ ^a	299	35 ± 1	2.7 ± 1.6
PDMS ₁₀₈ ^c	243	22 ± 1	11.4 ± 2.0
glycerol ^a	291	64.0 ± 0.5	1.5 ± 3.3
PVAc ₅₈₁ ^d	413	28.5 ± 1	8.7 ± 2.3
PMMA ₉₀ ^d	489	26 ± 1	9.1 ± 2.3
PEO ₃₉ ^d	304	42 ± 0.5	0.2 ± 1.2
PCL ₂₈ ^b	306	35 ± 2	1.5 ± 2.0

^aΤιμή σε θερμοκρασία δωματίου $\approx T_g + 100$ K. ^bΑπό την αναλογία με την ρ^4 [33]. ^cΓραμμική προέκταση από την [28]. Με την παραδοχή σταθερής $\gamma_L(T) - \gamma_{SL}(T) = 10.6$ mN/m. ^dΑπό την [32]. ^eΑπό την αναλογία με την ρ^4 [33]. Οι γωνίες επαφής ίδιες με τον πίνακα 5.12.

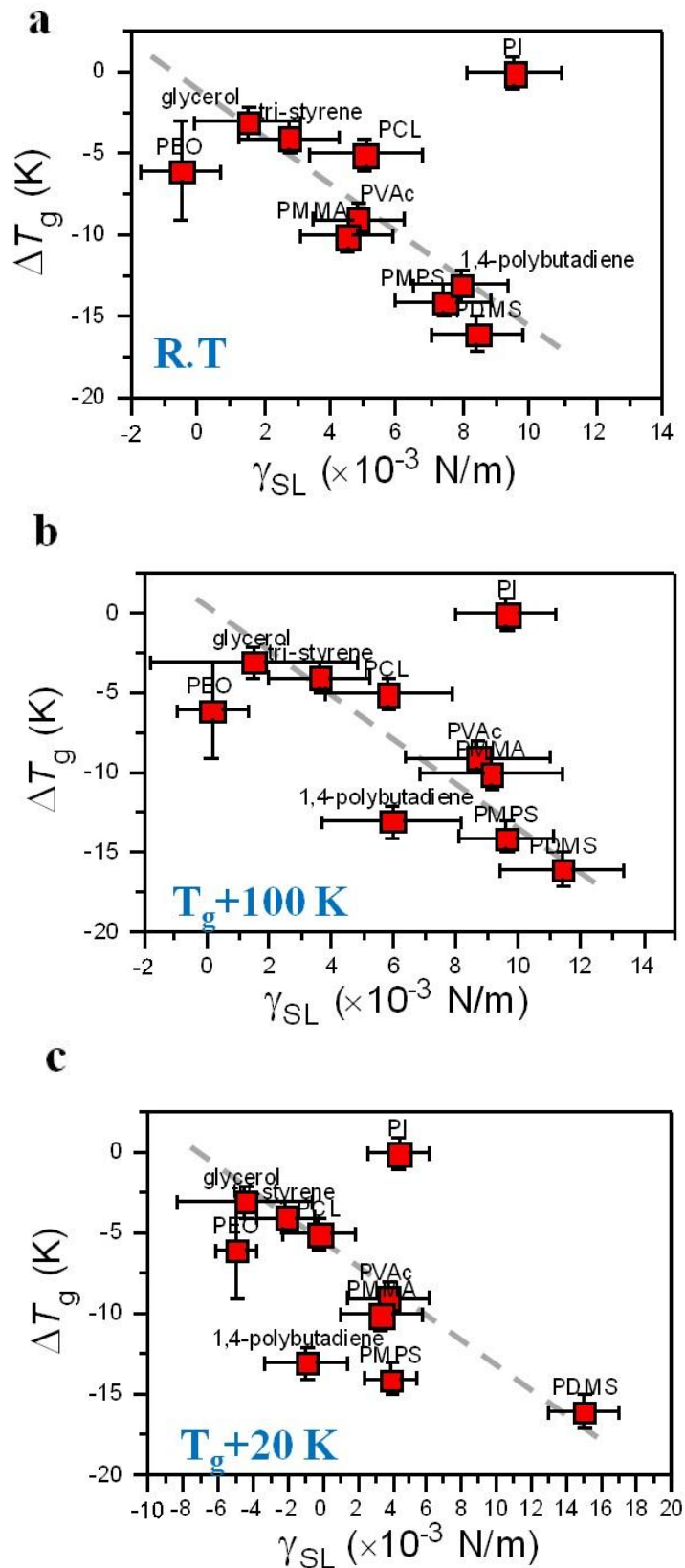
Πίνακας 5.14. Εκτιμώμενες διεπιφανειακές ενέργειες στους T_g+20 K.

Polymer at $T_g + 20$ K	$T_g + 20$ K	$\gamma_P \times 10^{-3}$ (N/m)	$\gamma_{SP} \times 10^{-3}$ (N/m)
PI ₁₂ ^b	212	36 ± 1	4.3 ± 1.8
PMPS ₁₆ ^c	243	34 ± 1	3.9 ± 1.5
PB ₂₇ ^b	190	43 ± 2	-0.9 ± 2.0
PS ₃ ^f	219	40 ± 1	-2.0 ± 1.6
PDMS ₁₀₈ ^c	163	26 ± 1	15 ± 2.0
glycerol ^g	211	75 ± 1	-4 ± 3
PVAc ₅₈₁ ^d	333	34 ± 1	4 ± 2
PMMA ₉₀ ^d	409	32 ± 1	3.3 ± 2.0
PEO ₃₉ ^d	224	48 ± 1	-5 ± 1
PCL ₂₈ ^b	226	42 ± 2	-0.2 ± 2.0

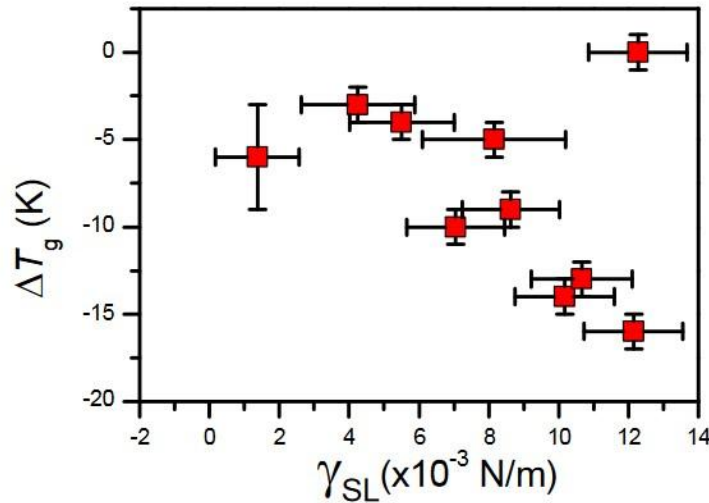
^bΑπό την αναλογία με την ρ^4 [31]. ^cΓραμμική προέκταση από την [28]. Με την παραδοχή σταθερής $\gamma_L(T)-\gamma_{SL}(T)=10.6$ mN/m. ^dΑπό την [32]. ^eΑπό την αναλογία με την ρ^4 [33]. ^f $d\gamma/dT$ από την [30]. ^gΑπό την αναλογία με την ρ^4 [34].

Η εξάρτηση της μεταβολής της θερμοκρασίας υάλου, ΔT_g , από την διεπιφανειακή ενέργεια, γ_{SL} , σε θερμοκρασία δωματίου, σε T_g+100 K και σε T_g+20 K δείχνεται στην Εικόνα 5.29a,b,c αντίστοιχα. Παρά τις διαφορετικές διαμέτρους των πόρων (πίνακας 5.12), υπάρχει μια γενική τάση μείωσης της θερμοκρασίας υάλου αυξανομένης της διεπιφανειακής ενέργειας για πολυμερή υπό περιορισμό σε ΑΑΟ δισκία. Τα δύο άκρα στην εικόνα αυτή είναι από τη μία πλευρά η γλυκερίνη ($\gamma_{SL}=1.5\pm1.6$ mN/m, $\Delta T_g=-3\pm1$ K) και από την άλλη το PDMS ($\gamma_{SL}=8.4\pm1.4$ mN/m, $\Delta T_g=-16\pm1$ K). Το PEO μπορεί επίσης να θεωρηθεί ότι έχει χαμηλή διεπιφανειακή ενέργεια με το ΑΑΟ, αλλά στην συγκεκριμένη περίπτωση (όπως και στο PCL) η τμηματική δυναμική είναι ήδη περιορισμένη από τους κρυσταλλικούς τομείς και από την περιορισμένη άμορφη φάση [35-37]. Όταν η διεπιφανειακή ενέργεια υπολογίζεται στους 290 K, η κλίση της γραμμικής εξάρτησης (γκρι διακεκομμένη γραμμή) είναι $d(\Delta T_g)/d(\gamma_{SL}) \sim -0.6$ K/(10^{-3} N/m). Όταν η σύγκριση γίνεται στους T_g+100 K, η κλίση που προκύπτει ισούται με $d(\Delta T_g)/d(\gamma_{SL}) \sim -0.7$ K/(10^{-3} N/m). Επιπρόσθετα, είναι ενθαρυντικό ότι δεν εμφανίζεται καμία μεταβολή στην θερμοκρασία υάλου κάτω από συνθήκες όπου $\gamma_{SL}\sim 0$,

(δηλαδή σε περιβάλλον όπου τα πολυμερή συμπεριφέρονται ως ελεύθερα), όπως και αναμενόταν. Τέλος, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.30, η επίδραση της τροποποιημένης ΑΑΟ επιφάνειας (με θέρμανση στους 500 °C σε ατμόσφαιρα αργού) είναι ελάχιστων.



Εικόνα 5.29. Εξάρτηση του $\Delta T_g = T_g^{AAO} - T_g^{bulk}$ από την γ_{SL} , με την τελευταία να υπολογίζεται στους 290 K (a), $T_g + 100$ K (b) και $T_g + 20$ K (c). Να σημειωθεί ότι τα δεδομένα δεν αναφέρονται ακριβώς στην ίδια διάμετρο των πόρων.



Εικόνα 5.30. Εξάρτηση του ΔT_g από τη διεπιφανειακή ενέργεια. Οι μετρήσεις έγιναν σε τροποποιημένη AAO επιφάνεια.

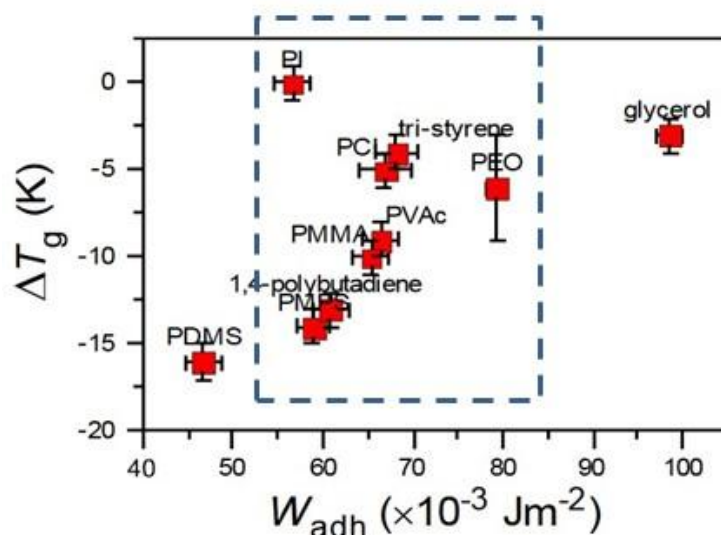
Να σημειωθεί ότι στην Εικόνα 5.29, τα δεδομένα δεν καταρρέουν σε μια γραμμή (με το PI να διαφέρει από τα υπόλοιπα πολυμερή), κάτι που έχει διάφορες πηγές προέλευσης. Από τη μία πλευρά, το ΔT_g αναφέρεται σε AAO δισκία με διαφορετικούς πόρους (65-25 nm). Επιπλέον, άλλα φαινόμενα όπως i) μεταβολές της τμηματικής πυκνότητας στην διεπιφάνεια πολυμερούς/υποστρώματος [3], ii) διάδραση του τρόπου πακεταρίσματος (που ελέγχεται από την πυκνότητα) με τα διεδρικά φράγματα του δυναμικού στρέψης όπως τονίζεται από πρόσφατες προσομοιώσεις [5] και iii) επιφανειακή τραχύτητα [38] πρέπει να ληφθούν υπόψιν. Όσον αφορά στην επιφανειακή τραχύτητα, υπενθυμίζουμε ότι πρόσφατα πειράματα ΑΜΔ [39] αποκάλυψαν ότι η τραχύτητα του εσωτερικού των πόρων είναι περίπου 0.6 nm, δηλαδή συγκρίσιμη με το τμηματικό μήκος.

Τελειώνοντας την συζήτηση, πέρα από την εξάρτηση του ΔT_g από το γ_{SL} , έγινε έλεγχος για τυχόν εξάρτηση από το έργο προσρόφησης, W_{adh} , το οποίο ορίζεται ως [32,33]:

$$\left. \begin{aligned} W_{adh} &= \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \\ \gamma_{SL} &= \gamma_S - \gamma_L \cos \theta_0 \end{aligned} \right\} \Rightarrow W_{adh} = \gamma_L (1 + \cos \theta_0) \quad (5.11)$$

Το μέγεθος αυτό αντιπροσωπεύει το έργο το οποίο πρέπει να παραχθεί για να διαχωριστούν μεταξύ τους δύο παρακείμενες φάσεις (υγρού με υγρό ή υγρού με στερεό). Βρήκαμε ότι η συσχέτιση

μεταξύ των δύο μεγεθών είναι ασθενής (Εικόνα 5.31) πιθανότατα επειδή το έργο εμπεριέχει συνεισφορές από την απώλεια ενέργειας συσχετιζόμενη με τις διαταραγμένες διατάξεις των αλυσίδων στη διεπιφάνεια. Σε αντίθεση, οι Simmons et al (κεφάλαιο 2, σχέση 2.6) έδειξαν μέσω προσομοιώσεων ότι υπάρχει μια γραμμική σχέση μεταξύ της μεταβολής του T_g και του έργου προσρόφησης.



Εικόνα 5.31. Εξάρτηση του ΔT_g από το έργο προσρόφησης.

5.2.3 Συμπεράσματα

Η τμηματική δυναμική μιας πληθώρας άμορφων πολυμερών με διαφορετικές θερμοκρασίες υάλου και αλληλεπιδράσεις με το περιοριστικό μέσο μελετήθηκε μέσω $\Delta\Phi$. Η διεπιφανειακή ενέργεια, γ_{SL} , υπολογίστηκε με την εξίσωση Young ενώ η επιφανειακή τάση της AAO επιφάνειας προέκυψε μετρώντας τις γωνίες επαφής πολλών υγρών αναφοράς. Συνολικά, τα υπό διερεύνηση συστήματα έχουν ένα εύρος T_g περίπου 170 K (με T_g από 143 ως 312 K) και ένα εύρος γ_{SL} περίπου 10×10^{-3} N/m (από 0.2×10^{-3} ως 10×10^{-3} N/m). Καταλήξαμε ότι η διεπιφανειακή ενέργεια διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην τμηματική δυναμική πολυμερών υπό περιορισμό σε νανοπορώδη αλουμίνα. Είναι εμφανής η τάση για ελάττωση του T_g σε σχέση με τα πολυμερή απουσία περιορισμού όσο αυξάνεται η γ_{SL} . Το PDMS παρουσιάζει την υψηλότερη διεπιφανειακή ενέργεια και τη μεγαλύτερη μείωση της θερμοκρασίας υάλου εντός των πόρων. Να σημειωθεί ότι η συσχέτιση μεταξύ των δύο μεγεθών δεν είναι τέλεια, το οποίο σημαίνει ότι και άλλοι παράγοντες συνεισφέρουν στη μεταβολή του T_g . Εν τέλει, βρέθηκε μια ασθενέστατη συσχέτιση μεταξύ του έργου προσρόφησης και του ΔT_g .

5.2.4 Αναφορές

- [1] Ngai, K. L. *Philos. Mag. B* **2002**, 82, 291– 303.
- [2] Alexandris, S.; Sakellariou, G.; Steinhart, M.; Floudas, G. *Macromolecules* **2014**, 47, 3895– 3900.
- [3] Tsui, O. K. C.; Russell, T. P.; Hawker, C. *Macromolecules* **2001**, 34, 5535– 5539.
- [4] Franz, C.; Lange, F.; Golitsyn, Y.; Hartmann-Azanza, B.; Steinhart, M.; Krutyeva, M.; Saalwächter, K. *Macromolecules* **2016**, 49, 244– 256.
- [5] Solar, M.; Yelash, L.; Virnau, P.; Binder, K.; Paul, W. *Soft Mater.* **2014**, 12, S80– S89.
- [6] Anastasiadis, S. H.; Karatasos, K.; Vlachos, G.; Manias, E.; Giannelis, E. P. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 915– 918.
- [7] Chrissopoulou, K.; Anastasiadis, S. H.; Giannelis, E. P.; Frick, B. *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 144910.
- [8] Frick, B.; Alba-Simionesco, C.; Dosseh, G.; Le Quellec, C.; Moreno, A. J.; Colmenero, J.; Schönhals, A.; Zorn, R.; Chrissopoulou, K.; Anastasiadis, S. H.; Dalnoki-Veress, K. J. *J. Non-Cryst. Solids* **2005**, 351, 2657– 2667.
- [9] Schönhals, A.; Goering, H.; Schick, C.; Frick, B.; Zorn, R. *Colloid Polym. Sci.* **2004**, 282, 882– 891.
- [10] Schönhals, A.; Goering, H.; Schick, C.; Frick, B.; Zorn, R. *J. Non-Cryst. Solids* **2005**, 351, 2668– 2677.
- [11] Schönhals, A.; Goering, H.; Schick, C.; Frick, B.; Mayorova, M.; Zorn, R. *Eur. Phys. J.: Spec. Top.* **2007**, 141, 255– 259.
- [12] Schönhals, A.; Zorn, R.; Frick, B. *Polymer* **2016**, 105, 393-406.
- [13] Füllbrandt, M.; Purohit, P. J.; Schönhals, A. *Macromolecules* **2013**, 46, 4626– 4632.
- [14] Hofmann, M.; Herrmann, A.; Ok, S.; Franz, C.; Kruk, D.; Saalwächter, K.; Steinhart, M.; Rössler, E. A. *Macromolecules* **2011**, 44, 4017.
- [15] Lange, F.; Judeinstein, P.; Franz, C.; Hartmann-Azanza, B.; Ok, S.; Steinhart, M.; Saalwächter, K. *ACS Macro Lett.* **2015**, 4, 561– 565.
- [16] Shin, K.; Obukhov, S.; Chen, J.-T.; Huh, J.; Hwang, Y.; Mok, S. *Nat. Mater.* **2007**, 6, 961.
- [17] Krutyeva, M.; Wischniewski, A.; Monkenbusch, M.; Willner, L.; Maiz, J.; Mijangos, C.; Arbe, A.; Colmenero, J.; Radulescu, A.; Holderer, O.; Ohl, M.; Richter, D. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, 110, 108303.
- [18] Fryer, D. S.; Peters, R. D.; Kim, E. J.; Tomaszewski, J. E.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F.; White, C. C.; Wu, W.-L. *Macromolecules* **2001**, 34, 5627– 5634.

- [19] Young, T. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1805**, 95, 65– 87.
- [20] Extrand, C. *Langmuir* **2002**, 18, 7991– 7999.
- [21] Della Volpe, C.; Maniglio, D.; Siboni, S.; Morra, M. *Oil Gas Sci. Technol.* **2001**, 56, 9– 22.
- [22] Koch, B. M. L.; Amirfazli, A.; Elliott, J. A.W. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 18554– 18563.
- [23] Cava, D.; Gavara, R.; Lagarón, J. M.; Voelkel, A. *J. Chromatography A* **2007**, 1148, 86– 91.
- [24] Good, R. J.; van Oss, C. J. *Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications* Plenum Press: New York, **1992**.
- [25] Napolitano, S.; Prevosto, D.; Lucchesi, M.; Pingue, P.; D’Acunto, M.; Rolla, P. *Langmuir* **2007**, 23, 2103– 2109.
- [26] Kwok, D. Y.; Li, D.; Neumann, A. W. *Langmuir* **1994**, 10, 1323– 1328.
- [27] Holländer, A. *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, 169, 493– 496.
- [28] Roe, R.-J. *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 2013– 2017.
- [29] Wu, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1969**, 31, 153– 161.
- [30] Wu, S. *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 632– 638.
- [31] Zoller, P.; Walsh, D. J. *Standard Pressure-Volume-Temperature Data for Polymers*; Technomic Pub. Co.: Lancaster, PA, **1995**.
- [32] Wu, S. *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.* **1974**, 10, 1– 73.
- [33] Paluch, M.; Casalini, R.; Patkowski, A.; Pakula, T.; Roland, C. M. *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **2003**, 68, 31802, Mpoukouvalas, K.; Floudas, G. *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **2003**, 68, 031801.
- [34] Blazhnov, I. V.; Malomuzh, N. P.; Lishchuk, S. V. *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 6435– 6441.
- [35] Suzuki, Y.; Duran, H.; Akram, W.; Steinhart, M.; Floudas, G.; Butt, H.-J. *Soft Matter* **2013**, 9, 9189– 9198.
- [36] Suzuki, Y.; Duran, H.; Steinhart, M.; Butt, H.-J.; Floudas, G. *Macromolecules* **2014**, 47, 1793– 1800.
- [37] Suzuki, Y.; Duran, H.; Steinhart, M.; Butt, H.-J.; Floudas, G. *Soft Matter* **2013**, 9, 2621– 2628.
- [38] Johner, A.; Shin, K.; Obukhov, S. *EPL* **2010**, 91, 38002.
- [39] Suzuki, Y.; Steinhart, M.; Kappl, M.; Butt, H.-J.; Floudas, G. *Polymer* **2016**, 99, 273– 280.
- [40] Li, L.; Zhou, D.; Huang, D.; Xue, G. *Macromolecules* **2014**, 47, 297.
- [41] Kremer, F.; Schönhals, A. *In Broadband Dielectric Spectroscopy*; Springer: Berlin, **2002**.

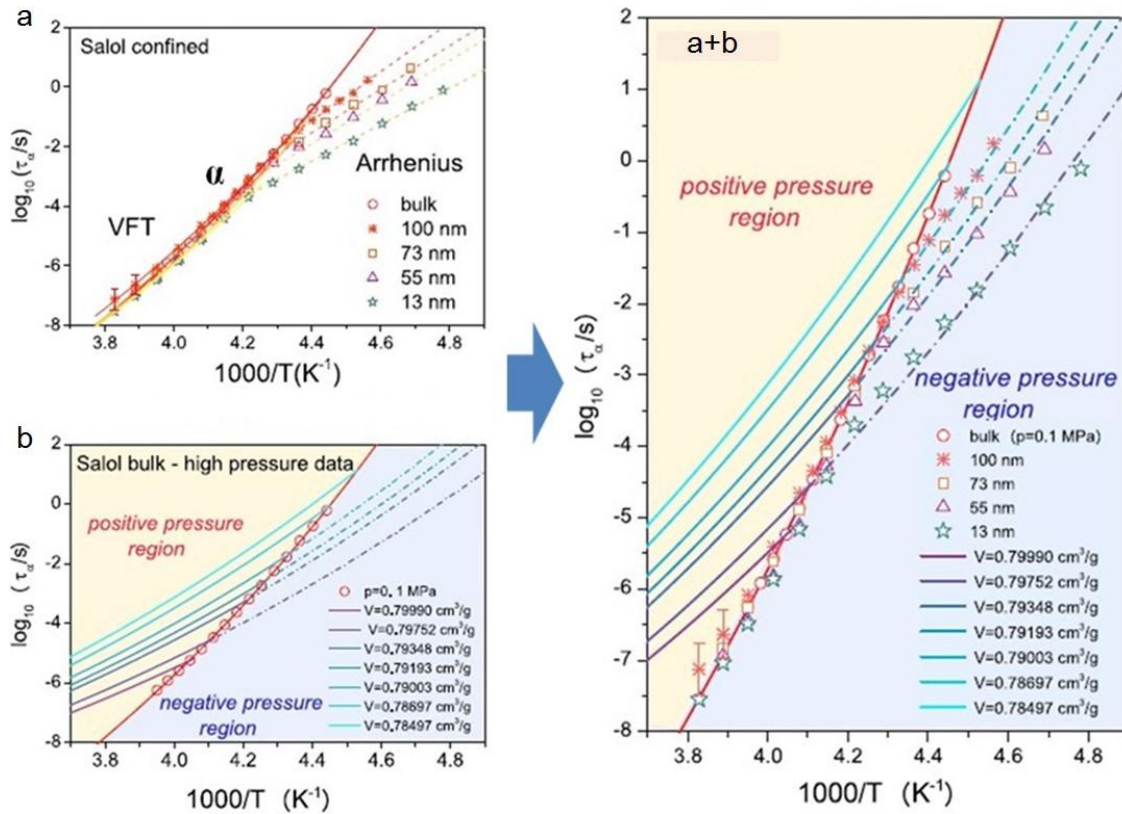
[42] Alexandris, S.; Papadopoulos, P.; Sakellariou, G.; Steinhart, M.; Butt H.; Floudas, G. *Macromolecules* 2016, *49*, 7400-7414.

5.3 Αρνητική πίεση πολυμερούς υπό περιορισμό σε ισόχωρες συνθήκες

Υπάρχουν ενδείξεις ότι η επίδραση της πίεσης δεν πρέπει να αγνοείται όταν αναλύεται η συμπεριφορά της χαλαρής ύλης σε διδιάστατο περιορισμό. Οι ενδείξεις αυτές απορρέουν από τις ομοιότητες μεταξύ πολυάριθμων φαινομένων τα οποία είναι χαρακτηριστικά μόνο σε μεγάλες πιέσεις αλλά παρατηρούνται παράλληλα και σε νανοπόρους [1,2]. Θεωρητικοί υπολογισμοί επιπλέον έχουν δείξει ότι υγρά σε νανοπόρους υπόκεινται σε υδροστατική πίεση θετικού ή αρνητικού προσήμου [3,4]. Αξίζει επομένως να ελέγξουμε την υπόθεση ότι η "αρνητική πίεση διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην μείωση του T_g εντός των νανοπόρων". Πρώτοι οι Simon et al [5] παρουσίασαν πειραματικά αποτελέσματα (enthalpy recovery experiments) μελετώντας απλά υγρά σε CPG πόρους, με βάση τα οποία, μολονότι υπάρχει σημαντική υδροστατική τάση στο υγρό εντός των νανοπόρων, αυτή δεν αναπτύσσεται παρά μόνο πλησίον του T_g του υλικού υπό περιορισμό. Ως εκ τούτου, η υπόθεση των ισόχωρων συνθηκών που είναι απαραίτητες για την εμφάνιση αρνητικών πιέσεων απορρίφθηκε. Ένας επιπρόσθετος λόγος που συνηγορεί σε αυτό το συμπέρασμα, είναι ότι οι αρνητικές πιέσεις που απαιτούνται για να περιγράψουν την παρατηρούμενη ελάττωση του T_g είναι μεγαλύτερες από εκείνες που προκαλούν κοιλότητες (cavitation) στο υλικό.

Οι Paluch et al [6] επανεξέτασαν τον ρόλο της αρνητικής πίεσης στο σχηματισμό υάλου ενός υγρού υπό περιορισμό σε ΑΑΟ νανοπόρους. Για το σκοπό αυτό, αρχικά διερευνάται η δυναμική του υγρού υπό περιορισμό και οι συνθήκες που πρέπει να ικανοποιούνται για να εισέλθει το σύστημα στην περιοχή της αρνητικής πίεσης και σε επόμενο στάδιο χρησιμοποιείται για λόγους σύγκρισης η θερμοκρασιακή εξάρτηση των ισόχωρων χρόνων ηρέμησης. Στην [6] μελετήθηκε ο περιορισμός της σαλόλης (salol) σε νανοπόρους ΑΑΟ (με διαμέτρους από 100 ως 13 nm) μέσω ΔΦ όπου βρέθηκε ότι προσεγγίζοντας το T_g και ελαττώνοντας παράλληλα την διάμετρο των πόρων, η δυναμική γίνεται πιο γρήγορη με ταυτόχρονη μεταβολή της $\tau_a(T)$ εξάρτησης από VFT σε Arrhenius (Εικόνα 5.32a). Να αναφέρουμε εδώ ότι μια τέτοιου είδους συμπεριφορά απόκλισης από την VFT εξάρτηση υπό περιορισμό δεν έχει παρατηρηθεί σε κανένα από τα υπό μελέτη πολυμερή της παρούσας διατριβής. Η παρατηρούμενη αυτή μεταβολή έχει δειχθεί από την ίδια ομάδα [7] ότι σηματοδοτεί τη μετάβαση υάλου των μορίων πλησίον των τοιχωμάτων των πόρων (αποσύζευξη μεταξύ της δυναμικής του πυρήνα και των μορίων της διεπιφάνειας του πόρου). Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας δεδομένα για τη δυναμική του α -μηχανισμού σε υψηλές πιέσεις (Εικόνα 5.32b), παρατηρήθηκε μια συμφωνία μεταξύ της θερμοκρασιακής εξάρτησης του α -μηχανισμού και των ισόχωρων χρόνων ηρέμησης προεκτεινόμενων από το θετικό εύρος πιέσεων στον τομέα των αρνητικών πιέσεων (Εικόνα 5.32(a+b)). Το συγκεκριμένο εύρημα παρέχει την ένδειξη ότι ένα υγρό

υπό περιορισμό σε νανοπόρους εισέρχεται σε ισόχωρες συνθήκες από την στιγμή που η κινητικότητα του διεπιφανειακού στρώματος μορίων παγώνει.



Εικόνα 5.32. Θερμοκρασιακή εξάρτηση των χρόνων ηρέμησης του α -μηχανισμού της σαλόλης (a) απουσία περιορισμού και εντός των ΑΑΟ πόρων με διαμέτρους από 100 ως 13 nm, (b) κατά μήκος των ισόχωρων (σε συνθήκες σταθερού όγκου). Οι ανοικτοί κύκλοι δείχνουν την εξάρτηση των χρόνων σε ατμοσφαιρική πίεση (απουσία περιορισμού), (c) συνδυασμένες θερμοκρασιακές εξαρτήσεις των χρόνων ηρέμησης στους πόρους και κατά μήκος των ισόχωρων καμπυλών. Οι διακεκομμένες γραμμές αποτελούν προέκταση επιλεγμένων $\tau_\alpha(T)$ εξαρτήσεων υπό ισόχωρες συνθήκες από τις θετικές πιέσεις έως το αρνητικό εύρος τιμών [6].

Επίσης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.32b, η μεταβολή του χρόνου ηρέμησης της σαλόλης κατά μήκος των ισόχωρων καμπυλών είναι πολύ ασθενέστερη από ότι κατά μήκος της ισοβαρούς καμπύλης. Αυτό είναι ενδεικτικό του ότι η συνεισφορά της πυκνότητας στη δυναμική της σαλόλης είναι σημαντική. Η παρατήρηση αυτή μπορεί να ποσοτικοποιηθεί μέσω του λόγου E_v/E_p ο οποίος δίνεται από δύο ισοδύναμες σχέσεις (ρ =πυκνότητα):

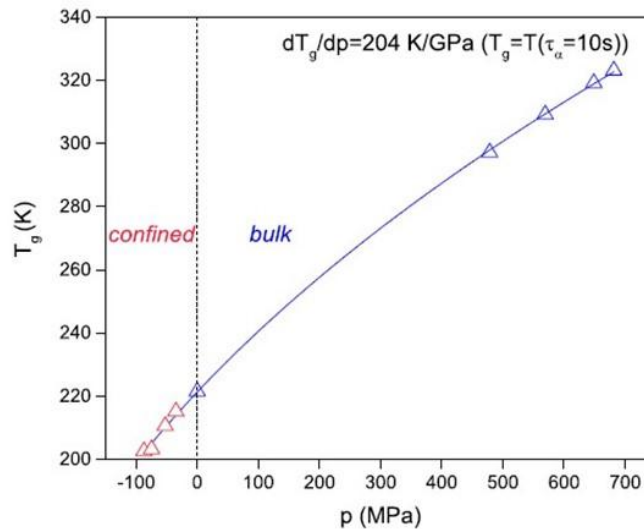
$$\frac{E_v}{E_p} = \frac{R \left(\frac{\partial \ln \tau_\alpha}{\partial (1/T)} \right)_v}{R \left(\frac{\partial \ln \tau_\alpha}{\partial (1/T)} \right)_p} = 1 - \frac{\left(\frac{\partial \ln \tau_\alpha}{\partial \rho} \right)_T}{\left(\frac{\partial \ln \tau_\alpha}{\partial \rho} \right)_p} \quad (5.12)$$

Όταν ο λόγος $E_v/E_p \rightarrow 0$ η δυναμική του α-μηχανισμού ελέγχεται αποκλειστικά από διακυμάνσεις του όγκου ενώ στο άλλο όριο όπου $E_v/E_p \rightarrow 1$ η δυναμική είναι ελεγχόμενη από διακυμάνσεις της θερμικής ενέργειας. Για την σαλόλη, $E_v/E_p=0.43$, που σημαίνει ότι η πυκνότητα και η θερμική ενέργεια είναι συνεισφέρουν εξίσου στον έλεγχο της δυναμικής. Ακριβώς αντίθετη είναι η περίπτωση της γλυκερίνης, της οποίας η δυναμική είναι γνωστό ότι ελέγχεται σχεδόν αποκλειστικά από τη θερμική ενέργεια ($E_v/E_p=0.94$). Επίσης, η $\tau_\alpha(T)$ εξάρτηση της γλυκερίνης κατά μήκος των ισόχωρων καμπυλών, ελάχιστα διαφοροποιείται από την ισοβαρή καμπύλη σε ατμοσφαιρική πίεση, το οποίο δείχνει ότι η εμφάνιση ισόχωρων συνθηκών δεν είναι ικανή να επιφέρει αισθητές αλλαγές στη δυναμική. Η εικόνα αυτή συμφωνεί με την συμπεριφορά της $\tau_\alpha(T)$ εξάρτησης για την γλυκερίνη υπό περιορισμό σε νανοπόρους ΑΑΟ όπου η δυναμική είναι ίδια με εκείνη απουσία περιορισμού. Ο λόγος, E_v/E_p , επομένως θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για να εκτιμηθεί η απόκλιση από τη δυναμική απουσία περιορισμού.

Στην Εικόνα 5.33 παρουσιάζεται η εξάρτηση των θερμοκρασιών μετάβασης υάλου της σαλόλης από την πίεση κάνοντας προσαρμογή των δεδομένων με την εμπειρική σχέση Anderson-Anderson [8]:

$$T_g = k_1 \left(1 + \frac{k_2}{k_3} P \right)^{1/k_2} \quad (5.13)$$

Μπορεί να γίνει εύκολα αντιληπτό ότι προεκτείνοντας την $T_g(P)$ εξάρτηση από τη θετική στην αρνητική περιοχή πίεσης, περιγράφεται σωστά η μεταβολή του T_g υπό περιορισμό.

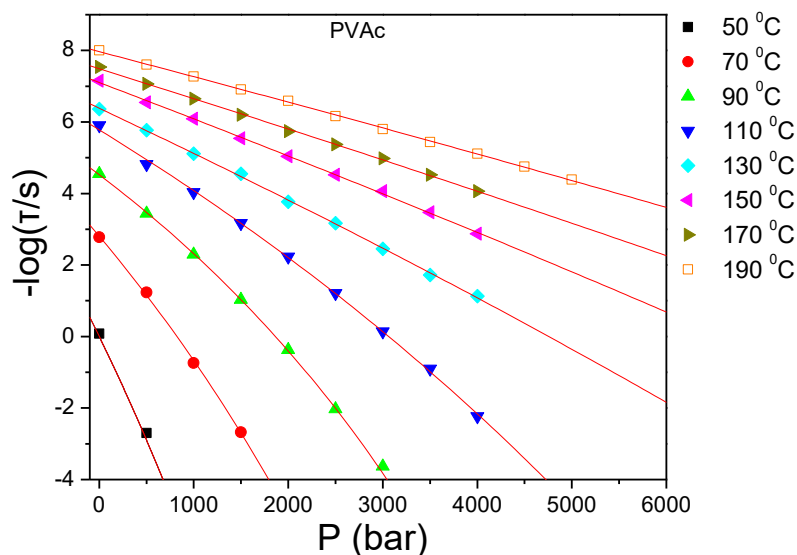


Εικόνα 5.33. Εξάρτηση των θερμοκρασιών μετάβασης υάλου της σαλόλης από την πίεση καλύπτοντας τα πειραματικά δεδομένα από το θετικό και αρνητικό εύρος πιέσεων (δεδομένα υπό περιορισμό). Η συμπαγής γραμμή αποτελεί προσαρμογή της εξίσωσης Anderson-Anderson και στο ένθετο φαίνεται η μεταβολή της πυκνότητας σε συνάρτηση της διαμέτρου του πόρου [6].

Εν συνεχεία, θα ελέγξουμε την υπόθεση της αρνητικής πίεσης συγκρίνοντας την δυναμική υπό περιορισμό σε νανοπόρους ΑΑΟ για το PVAc (την οποία μελετήσαμε στην παράγραφο 5.2) με την αντίστοιχη δυναμική για υψηλές πιέσεις [9]. Στην Εικόνα 5.35 δείχνονται οι χρόνοι, $\tau(P)$, του α-μηχανισμού του PVAc για πιέσεις έως 500 MPa και θερμοκρασίες έως 463 K μαζί με τις αντίστοιχες προσαρμογές στην τροποποιημένη για την πίεση VFT εξίσωση:

$$\tau = \tau_a e^{\left(\frac{CP}{P_0 - P} \right)} \quad (5.14)$$

όπου τ_a είναι ο χρόνος ηρέμησης σε ατμοσφαιρική πίεση για δεδομένη θερμοκρασία, C είναι μια αδιάστατη παράμετρος και P_0 η πίεση που αντιστοιχεί στον ιδανικό ύαλο.

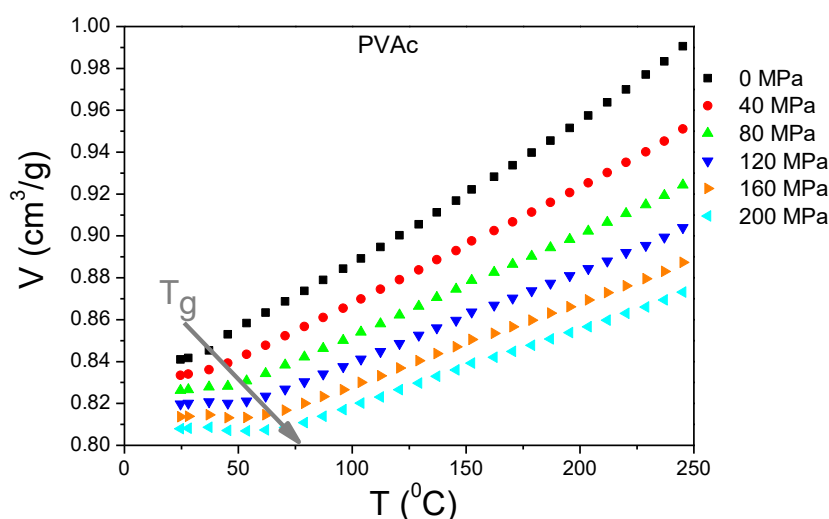


Εικόνα 5.35. Χρόνοι ηρέμησης για το PVAc συναρτήσει της πίεσης. Οι ισόθερμες αντιστοιχούν σε $T=323$ K (■), $T=343$ K (●), $T=363$ K (▲), $T=383$ K (▼), $T=403$ K (◆), $T=423$ K (◄), $T=443$ K (►) και $T=463$ K (□). Οι συμπαγείς γραμμές είναι προσαρμογές της εξίσωσης (5.14) [9].

Η γνώση της καταστατικής εξίσωσης αποτελεί σημαντικό στοιχείο στη μελέτη της συμπεριφοράς ενός συστήματος. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιήθηκαν PVT δεδομένα (Εικόνα 5.36) [9]. Η εξίσωση Tait χρησιμοποιήθηκε για να εκφραστεί ο ειδικός όγκος συναρτήσει της θερμοκρασίας:

$$V(T, P) = (\alpha_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2) \left(1 - 0.0894 \ln \left(1 + \frac{P}{b_0 e^{-b_1 T}}\right)\right) \quad (5.15)$$

όπου α_0 , α_1 και α_2 είναι συντελεστές της θερμικής διαστολής και b_0 και b_1 είναι παράμετροι που περιγράφουν την T-εξάρτηση της συμπίεστότητας. Οι τιμές των παραμέτρων δίνονται στον πίνακα 5.15.



Εικόνα 5.36. Μεταβολή του ειδικού όγκου με την θερμοκρασία του PVAc. Το εύρος της πίεσης κυμαίνεται από 0 ως 200 MPa με βήμα 40 MPa από πάνω προς τα κάτω. Η αλλαγή της κλίσης κάθε ισοβαρούς αντιστοιχεί στην μετάβαση υάλου και το βέλος δείχνει την μεταβολή του T_g με την πίεση [10].

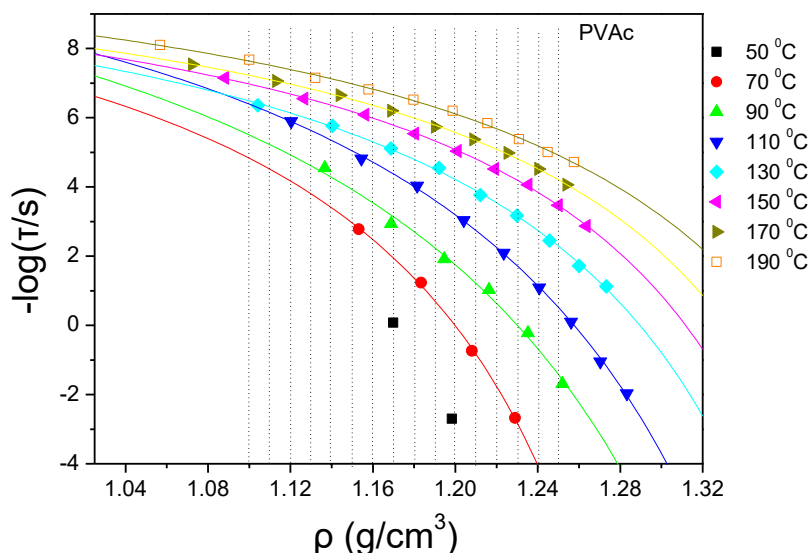
Πίνακας 5.15. Tait παράμετροι για το PVAc.

	α_0 (cm ³ /g)	α_1 (cm ³ /gK)	α_2 (cm ³ /gK ²)	b_0 (MPa)	b_1 (K ⁻¹)
PVAc	0.8248	5.85×10^{-4}	2.82×10^{-7}	2.03×10^3	4.25×10^{-3}

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω καταστατική εξίσωση, οι χρόνοι ηρέμησης υπό ισοβαρείς (Εικόνα 5.21) και ισόθερμες (Εικόνα 5.35) συνθήκες μπορούν να συνδυαστούν χρησιμοποιώντας την πυκνότητα, ρ , σαν μεταβλητή σε μια $\tau(T, \rho)$ αναπαράσταση η οποία παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.37. Στην ίδια Εικόνα φαίνονται οι προσαρμογές των $\tau(T, \rho)$ με την τροποποιημένη για την πυκνότητα VFT εξίσωση:

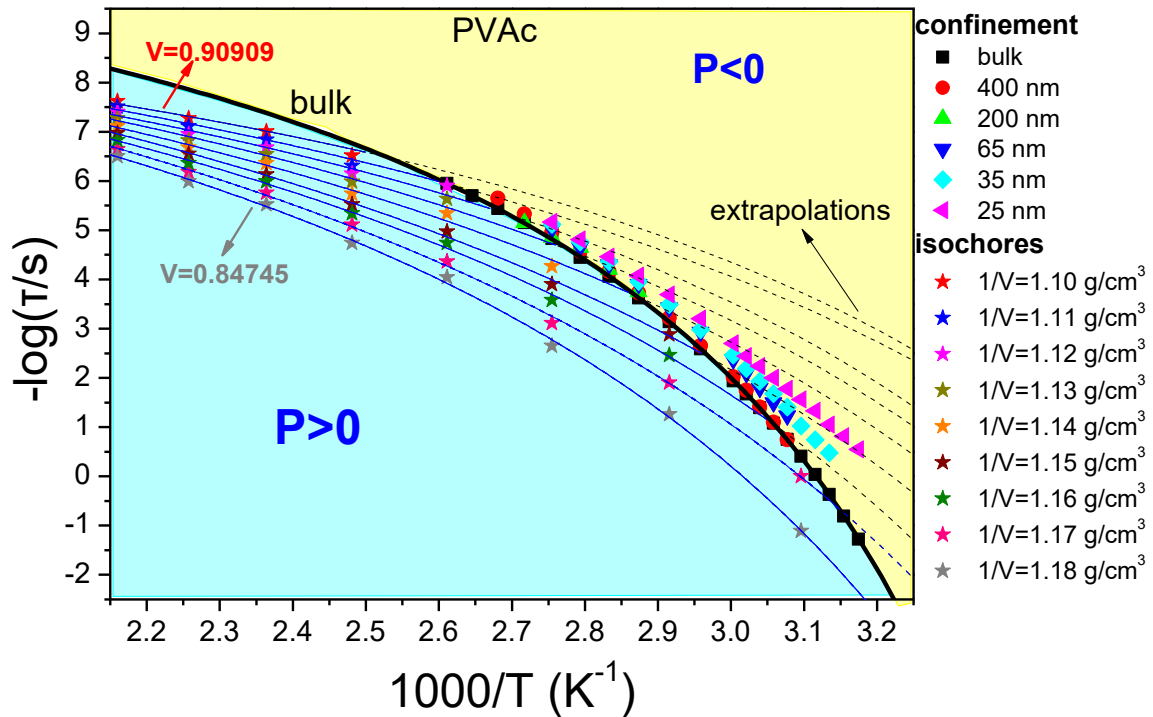
$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{D\rho}{\rho_0 - \rho} \right)} \quad (5.16)$$

όπου D είναι μια αδιάστατη παράμετρος, τ_0 είναι το όριο των χρόνων ηρέμησης σε μεγάλες πυκνότητες και ρ_0 η πυκνότητα του ιδανικού υάλου. Από τις σχέσεις 5.12 μπορεί να υπολογιστεί ο λόγος των ενεργειών ενεργοποίησης υπό ισόχωρες και ισοβαρείς συνθήκες ο οποίος λαμβάνει την τιμή $E_v/E_p \approx 0.6$. Αυτό υποδεικνύει ότι αμφότεροι, η πυκνότητα και η θερμική ενέργεια συνεισφέρουν στην δυναμική του PVAc.



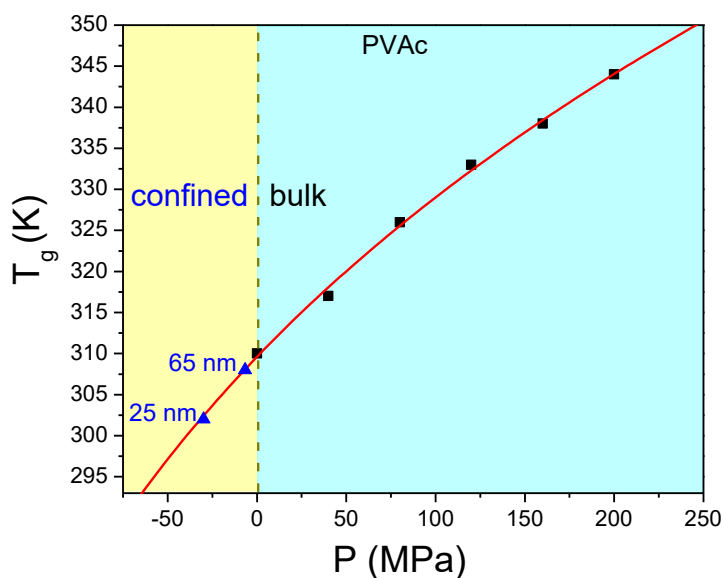
Εικόνα 5.37. Τμηματικοί χρόνοι ηρέμησης του PVAc συναρτήσει της πυκνότητας. Οι συμπαγείς γραμμές είναι προσαρμογές στην τροποποιημένη VFT εξίσωση (5.16). Οι ισόθερμες αντιστοιχούν σε $T=323$ K (■), $T=343$ K (●), $T=363$ K (▲), $T=383$ K (▼), $T=403$ K (◆), $T=423$ K (◄), $T=443$ K (►) και $T=463$ K (□).

Στην συνέχεια, από την Εικόνα 5.37 μπορούν να εξαχθούν οι ισόχωροι χρόνοι ηρέμησης (αστέρια) του PVAc. Η ισοβαρής καμπύλη για ατμοσφαιρική πίεση (μαύρη συμπαγής γραμμή) μαζί με τις ισόχωρες καμπύλες (μπλε συμπαγείς γραμμές) (Εικόνα 5.38), διαχωρίζουν το θετικό εύρος (μετρήσιμο) πιέσεων στα αριστερά (κυανή περιοχή) από την αρνητική περιοχή πιέσεων (κίτρινη περιοχή). Πειραματικά, οι ισόχωροι χρόνοι ηρέμησης στην αρνητική περιοχή πιέσεων δεν είναι προσβάσιμοι. Παρόλα αυτά, μπορούν να εκτιμηθούν προεκτείνοντας τις αντίστοιχες $\tau_a(T)$ εξαρτήσεις (διακεκομμένες γραμμές) από την θετική περιοχή πιέσεων. Εισάγοντας στην ίδια εικόνα και τους χρόνους του PVAc υπό περιορισμό, παρατηρούμε ότι οι ισόχωρες στην αρνητική περιοχή πιέσεων δεν συμπίπτουν με τα δεδομένα υπό περιορισμό όπως συμβαίνει στην περίπτωση της σαλόλης. Ειδικότερα, οι χρόνοι για μια συγκεκριμένη διάμετρο πόρων, δεν αντιστοιχούν σε μία και μόνο ισόχωρη. Επομένως, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι πολυμερή υπό περιορισμό σε νανοπόρους δεν δημιουργούν ύαλο κάτω από συνθήκες αρνητικής πίεσης που επιβάλλονται από ένα περιβάλλον σταθερού όγκου.



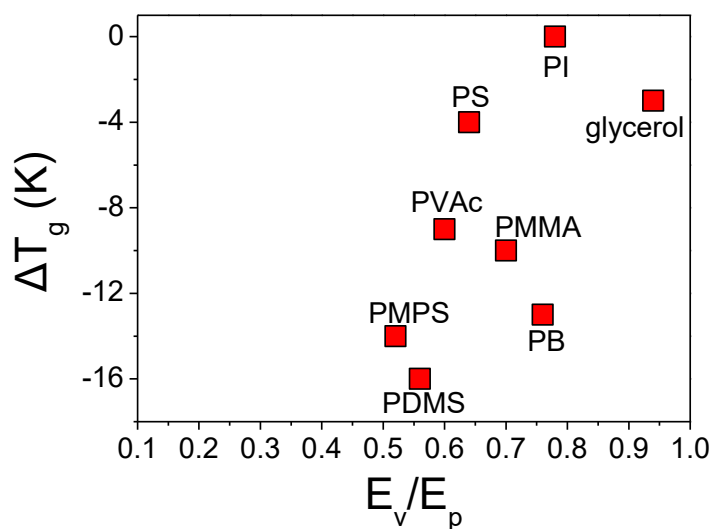
Εικόνα 5.38. Θερμοκρασιακές εξαρτήσεις στο PVAc (i) των χρόνων ηρέμησης απουσία περιορισμού (τετράγωνα) και υπό περιορισμό στους ΑΑΟ πόρους με διαμέτρους: 400 nm (κύκλοι), 200 nm (άνω τρίγωνα), 65 nm (κάτω τρίγωνα), 35 nm (ρόμβοι), 25 nm (αριστερά τρίγωνα) και (ii) των χρόνων ηρέμησης κατά μήκος των ισόχωρων καμπυλών. Επίσης φαίνονται η ισοβαρής καμπύλη για ατμοσφαιρική πίεση (μαύρη συμπαγής γραμμή) μαζί με τις ισόχωρες καμπύλες (μπλε συμπαγείς γραμμές) στο θετικό εύρος πιέσεων (κυανή περιοχή) και τις προεκτεινόμενες ισόχωρες καμπύλες (διακεκομμένες γραμμές) στο αρνητικό εύρος πιέσεων (κίτρινη περιοχή).

Τελειώνοντας τη συζήτηση, στην Εικόνα 5.39 παρουσιάζεται η εξάρτηση των θερμοκρασιών μετάβασης υάλου του PVAc από την πίεση κάνοντας παράλληλα προσαρμογή των δεδομένων με την εμπειρική σχέση Anderson-Anderson 5.13. Η παράμετρος k_1 (=312 K) εκφράζει την θερμοκρασία υάλου όπου ο χαρακτηριστικός χρόνος ηρέμησης αντιστοιχεί σε 100 s, ενώ τα k_2 (=5.9) και k_3 (=1368 MPa) είναι παράμετροι χαρακτηριστικές του κάθε πολυμερούς. Παρατηρεί κάποιος ότι οι μετατοπισμένες θερμοκρασίες υάλου υπό περιορισμό στα 65 nm και 25 nm αντιστοιχούν σε αρνητικές τιμές της πίεσης οι οποίες βρίσκονται στην προέκταση της $T_g(P)$ εξάρτησης από την περιοχή των θετικών τιμών πιέσεων. Μπορεί επίσης να ελεγχθεί ότι για την περίπτωση πόρων διαμέτρου 25 nm, το ζεύγος τιμών $T_g = 302$ K, $P = -29.8$ MPa, δίνει με την βοήθεια της καταστατικής εξίσωσης 5.15 μια τιμή $1/V = 1.2$ g/cm³, η οποία όμως δεν αντιστοιχεί (όπως φαίνεται από την Εικόνα 5.38) σε καμία από τις υπάρχουσες ισόχωρες καμπύλες.



Εικόνα 5.39. Εξάρτηση των θερμοκρασιών μετάβασης υάλου του PVAc από την πίεση καλύπτοντας τα πειραματικά δεδομένα από το θετικό (PVT δεδομένα) και αρνητικό εύρος πιέσεων (δεδομένα υπό περιορισμό). Η συμπαγής γραμμή είναι αποτελεί προσαρμογή της εξίσωσης Anderson-Anderson.

Τελειώνοντας, θα εξετάσουμε αν ο λόγος, E_v/E_p , μπορεί να περιγράψει κατάλληλα τη μεταβολή της θερμοκρασίας υάλου των πολυμερών υπό περιορισμό που μελετήθηκαν στην παράγραφο 5.2. Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα, θα πρέπει τα πολυμερή με τη μικρότερη τιμή του λόγου E_v/E_p να εμφανίζουν τη μεγαλύτερη μεταβολή του T_g . Στην Εικόνα 5.34 παρουσιάζεται το ΔT_g των πολυμερών συναρτήσει του λόγου E_v/E_p [8].



Εικόνα 5.34. Εξάρτηση του $\Delta T_g = T_g^{AAO} - T_g^{bulk}$ από τον E_v/E_p .

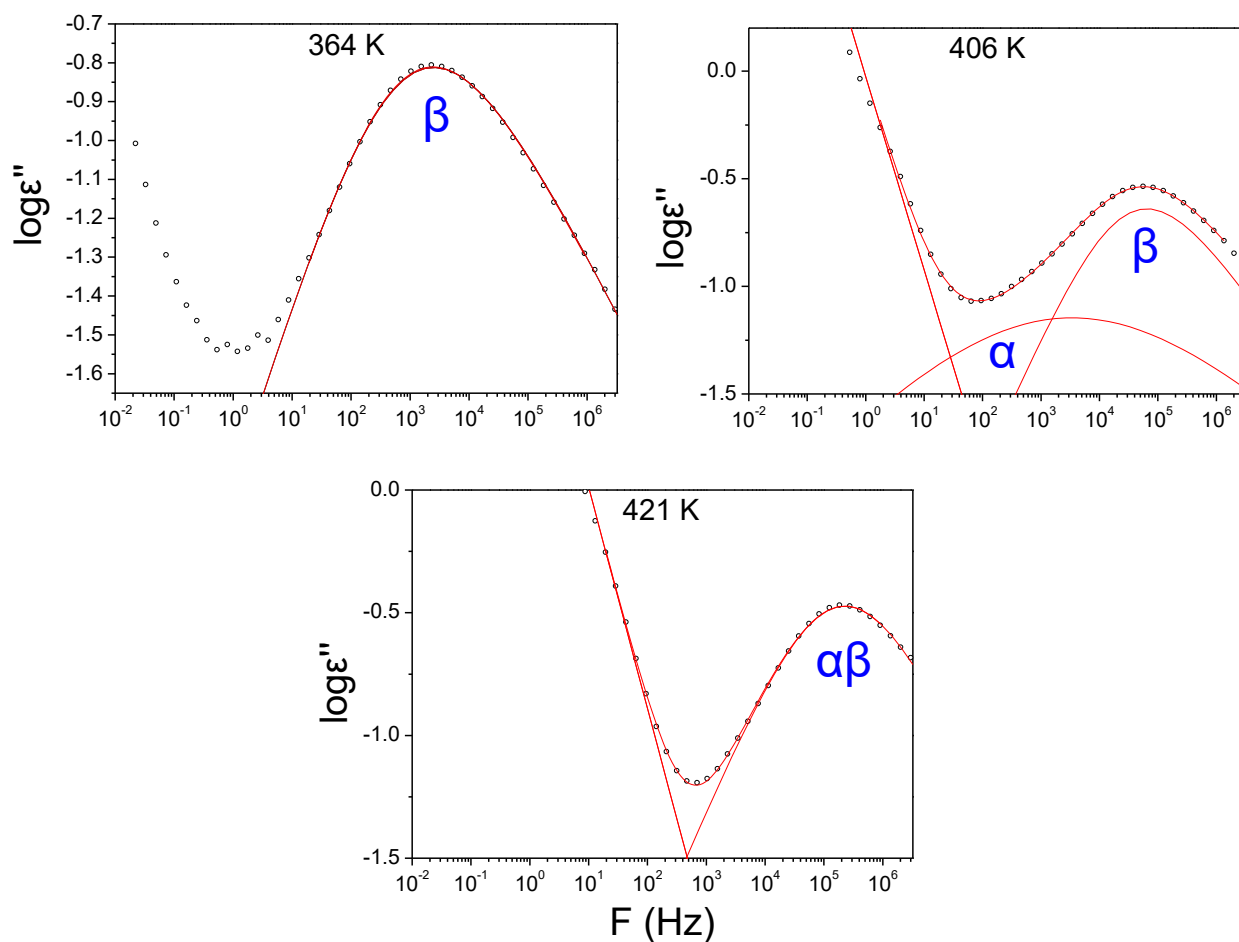
Συγκρίνοντας με την Εικόνα 5.29a, όπου δείχνεται η εξάρτηση του ΔT_g από τη διεπιφανειακή ενέργεια γ_{SL} , θα πρέπει το όριο $E_v/E_p \rightarrow 1$ να ισοδυναμεί με το όριο $\gamma_{SL} \rightarrow 0$. Παρατηρούμε ότι, με εξαίρεση το PS, οι δύο εικόνες είναι σχεδόν ταυτόσημες.

5.3.1 Αναφορές

- [1] Beiner M.; Rengarajan G.; Pankaj S.; Enke D.; Steinhart M. *Nano Lett.* (2007), 7, 1381.
- [2] Ha J.-M.; Wolf J. H.; Hillmyer M. A.; Ward M. D. *J. Am. Chem. Soc.* (2004), 126, 3382.
- [3] Sliwinska-Bartkowiak M.; Drozdowski H.; Kempinski M.; Jazdzewska M.; Long Y.; Palmer J. C.; Gubbins K. E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2012), 14, 7145.
- [4] Long Y.; Sliwinska-Bartkowiak M.; Drozdowski H.; Kempinski M.; Phillips K. A.; Palmer J. C.; Gubbins K. E. *Colloids Surf.* (2013), 33, 437.
- [5] Simon S.; Park J.; McKenna G.B. *Eur. Phys. J. E* (2002), 8, 209-216.
- [6] Adrjanowicz K.; Kaminski K.; Koperwas K.; Paluch M. *Phys. Rev. Lett.* (2015), 115, 265702.
- [7] Adrjanowicz K.; Kolodziejczyk K.; Kipnusu W. K.; Tarnacka M.; Mapesa E. U.; Kaminska E.; Pawlus S.; Kaminski K.; Paluch M. *J. Phys. Chem. C* (2015), 119, 14366.
- [8] Floudas G.; Paluch M.; Grzybowski A.; Ngai K.L. *Molecular Dynamics of Glass Forming Systems*, Springer-Verlag Berlin, 2011.
- [9] Roland C.M.; Casalini R. *Macromolecules* (2003), 36, 1361-1367.
- [10] Zoller P.; Walsh D. J. *Standard Pressure-Volume-Temperature Data for Polymers*, Technomic Pub. Co.: Lancaster, PA, 1995.

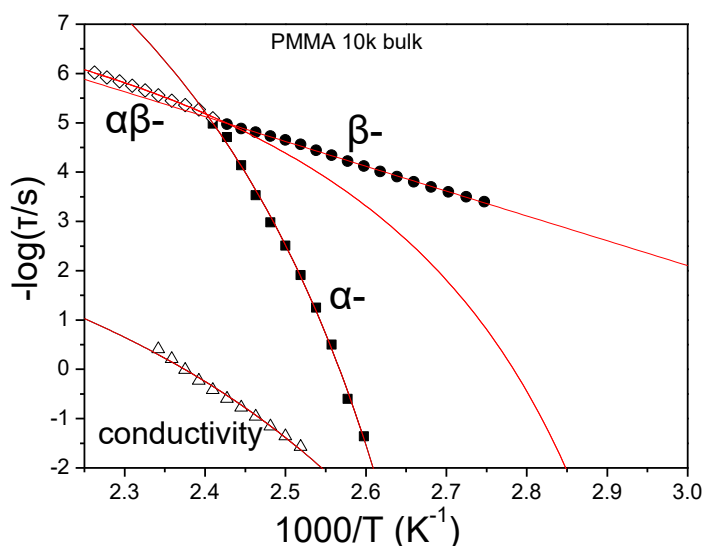
5.4 Δυναμική του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) υπό περιορισμό

Κατά τη διάρκεια της παρούσας διατριβής, εμφανίστηκαν οι εργασίες των Xue et al [1, 2] οι οποίες αφορούσαν στη δυναμική του PMMA υπό διδιάστατο περιορισμό, τα βασικά συμπεράσματα των οποίων αναλύσαμε στην παράγραφο 2.1.2. Θα κλείσουμε την συζήτηση του παρόντος κεφαλαίου παρουσιάζοντας κάποια αποτελέσματα μιας εν εξελίξει μελέτης πάνω στο ίδιο θέμα τα οποία βρίσκονται σε ασυμφωνία με τα παραπάνω δεδομένα της βιβλιογραφίας. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήσαμε ένα συνδυαστικό πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα) με $M_w=9.800$ g/mol ($T_g=115$ °C, $M_w/M_n=1.08$, $M_e \approx 13.000$ g/mol). Τα πολυμερή τα οποία έχουν δίπολα σε μια εύκαμπτη πλευρική ομάδα, ονομάζονται τύπου-C με την προϋπόθεση η πλευρική αυτή ομάδα να μπορεί να περιστραφεί σε μικρότερη χρονική κλίμακα από εκείνη της τμηματικής δυναμικής, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του PMMA [3]. Αυτό έχει ως συνέπεια να εμφανίζονται μέσω διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ένας ασθενής α-μηχανισμός και ένας πολύ ισχυρός β-μηχανισμός. Στην Εικόνα 5.35 δείχνουμε μερικά αντιπροσωπευτικά διηλεκτρικά φάσματα του PMMA απουσία περιορισμού.



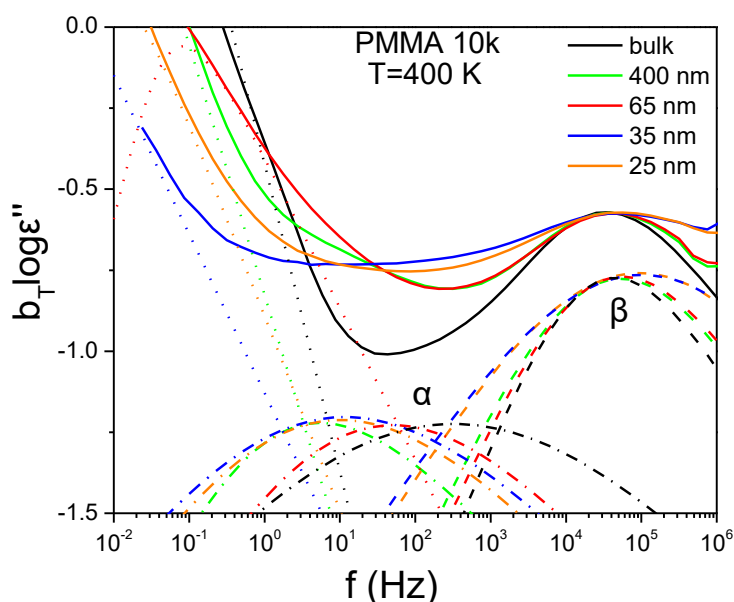
Εικόνα 5.35. Φάσμα διηλεκτρικών απωλειών στις τρεις αναγραφόμενες θερμοκρασίες με αντιπροσωπευτικές προσαρμογές και προσωμειώσεις των τριών μηχανισμών.

Διακρίνονται τρεις θερμοκρασιακές περιοχές στο φάσμα: i) για $364 < T < 382$ K όπου μόνο ο β-μηχανισμός είναι παρών, ii) για $385 < T < 412$ K όπου συνυπάρχουν αμφοτέροι οι α- και β-μηχανισμοί και iii) για $415 < T < 442$ K όπου οι δύο διεργασίες έχουν συγχωνευτεί στον αβ-μηχανισμό. Στην Arrhenius αναπαράσταση των χρόνων ηρέμησης της Εικόνας 5.36 δίνονται οι χαρακτηριστικοί χρόνοι της τμηματικής κίνησης (α), του β-μηχανισμού, του συγχωνευμένου μηχανισμού αβ και της ιοντικής κίνησης. Επιπλέον, ελέγχοντας την τιμή του λόγου $E_V(T,V)/E_P(T,P)$ για όλες τις διεργασίες συμπεραίνουμε ότι οι μηχανισμοί αβ- και α- έχουν κοινά χαρακτηριστικά/προέλευση [4].



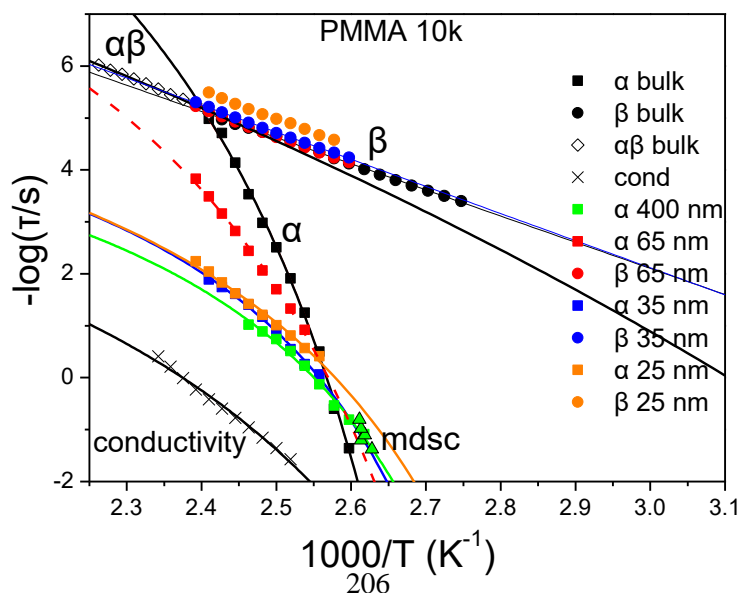
Εικόνα 5.36. Διάγραμμα χρόνων ηρέμησης για την τμηματική κίνηση (τετράγωνα), τον β-μηχανισμό (κύκλοι), τον αβ-μηχανισμό (ρόμβοι) και την ιοντικό μηχανισμό (τρίγωνα). Οι γραμμές είναι προσαρμογές στην εξίσωση VFT.

Ξεκινώντας τη συζήτηση της δυναμικής του PMMA εντός των ΑΑΟ πόρων θα παρουσιάσουμε αντιπροσωπευτικά φάσματα διηλεκτρικών απωλειών τόσο απουσία περιορισμού όσο και εντός των πόρων με διαφορετικές διαμέτρους για θερμοκρασία $T=400$ K (Εικόνα 5.37). Οι καμπύλες υπό περιορισμό έχουν μετατοπιστεί κατακόρυφα με συντελεστή, b_T , για λόγους καλύτερης σύγκρισης. Παρατηρούμε ότι ο β-μηχανισμός είναι ελαφρά μετατοπισμένος προς μεγαλύτερες συχνότητες έχοντας υποστεί διεύρυνση. Όσον αφορά στον α-μηχανισμό, φαίνεται αρκετά πιο αργός ενώ δεν έχει μεταβληθεί η κατανομή των χρόνων του. Επιπλέον, στις χαμηλές συχνότητες η συνεισφορά από την αγωγιμότητα έχει αντικατασταθεί στα φάσματα υπό περιορισμό από έναν πολύ αργό μηχανισμό.



Εικόνα 5.37. Φάσμα διηλεκτρικών απωλειών ($T=400$ K) για το PMMA απουσία περιορισμού (μαύρη γραμμή) και το PMMA εντός πόρων με διαμέτρους 400 nm (πράσινη γραμμή), 65 nm (κόκκινη γραμμή), 35 nm (μπλε γραμμή) και 25 nm (πορτοκαλί γραμμή) με αντιπροσωπευτικές προσαρμογές και προσωμειώσεις του πιο αργού μηχανισμού (τελείες), του α-μηχανισμού (διακεκομμένες γραμμές με τελείες) και του β-μηχανισμού (διακεκομμένες γραμμές).

Στην Εικόνα 5.38 παρουσιάζονται οι χρόνοι ηρέμησης των μηχανισμών του PMMA τόσο απουσία περιορισμού όσο και εντός των νανοπόρων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι υπό περιορισμό δεν παρατηρείται συγχώνευση του α- με τον β-μηχανισμό στις υψηλές θερμοκρασίες και αφετέρου ενώ έχει αλλάξει άρδην η θερμοκρασιακή εξάρτηση των χαρακτηριστικών χρόνων του α-μηχανισμού. Να σημειώσουμε ότι το φαινόμενο αυτό δεν έχει παρατηρηθεί σε κανένα άλλο από τα πολυμερικά συστήματα των οποίων ο περιορισμός μελετήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής.



Εικόνα 5.38. Arrhenius αναπαράσταση των χρόνων ηρέμησης για την τμηματική κίνηση (τετράγωνα) και του β-μηχανισμού (κύκλοι) του PMMA 10k απουσία περιορισμού (μαύρα σύμβολα) καθώς επίσης και του PMMA 10k εντός πόρων AAO με διαμέτρους 400 nm (πράσινο), 65 nm (κόκκινο), 35 nm (μπλε) και 25 nm (πορτοκαλί). Τα τρίγωνα αναπαριστούν τους χρόνους της τμηματικής κίνησης για τα 400 nm όπως έχουν εξαχθεί από TMDSC.

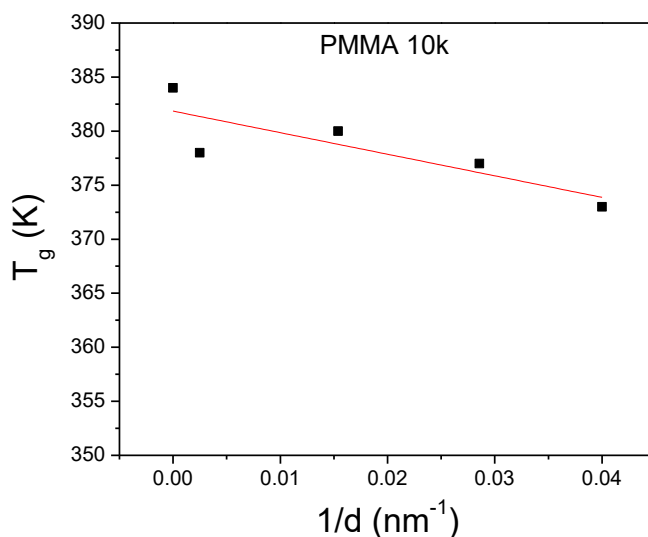
Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να ποσοτικοποιηθεί υπολογίζοντας την ευθραυστότητα, m , των χρόνων ηρέμησης που αντιστοιχούν σε κάθε διάμετρο των πόρων. Στον πίνακα 5.15 παρουσιάζονται οι τιμές του m και είναι εμφανής η μεγάλη επίδραση που επιφέρει ο περιορισμός στον α-μηχανισμό του PMMA.

$$\left. \begin{aligned} m &= \frac{d \log \tau}{d(T_g/T)} \Big|_{T=T_g} \\ \tau &= \tau_0 e^{\frac{B}{T-T_0}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow m = \frac{BT_g \log e}{(T_g - T_0)^2} \quad (5.12)$$

Πίνακας 5.15. Εκτιμώμενες ευθραυστότητες για το PMMA απουσία περιορισμού και εντός των πόρων.

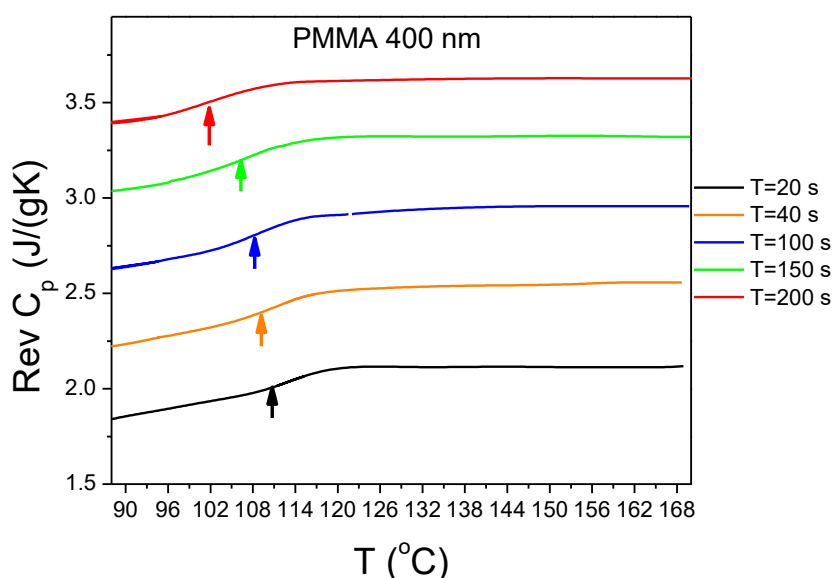
	bulk	400 nm	65 nm	35 nm	25 nm
m	144	63	91-95	73	62-63

Το αποτέλεσμα όσον αφορά στην θερμοκρασία υάλου υπό περιορισμό εντός των AAO πόρων δίνεται στην Εικόνα 5.39. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των χαρακτηριστικών χρόνων υπό περιορισμό είναι τέτοια, ώστε το T_g να ελαττώνεται.



Εικόνα 5.39. Εξάρτηση της θερμοκρασίας μετάβασης υάλου από την αντίστροφη διάμετρο του ΑΑΟ πόρου για το PMMA. Η γραμμή αναπαριστά γραμμική προσαρμογή στα δεδομένα.

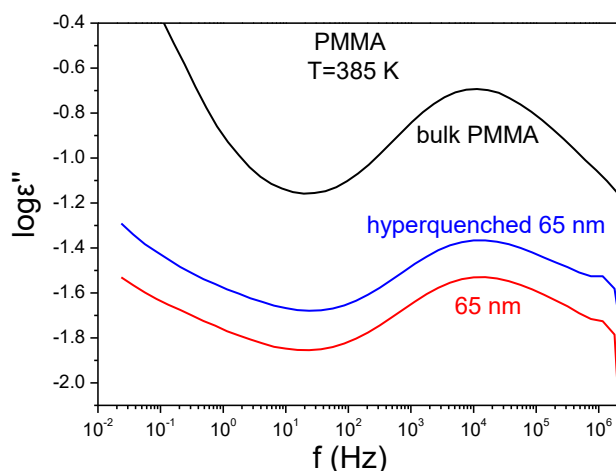
Στην πορεία θα παρουσιάσουμε διάφορα θερμικά πρωτόκολλα στα οποία υποβάλλαμε το PMMA υπό περιορισμό με σκοπό να διερευνηθεί τόσο η μεταβολή του T_g όσο και η εγκυρότητα του μοντέλου των δύο φάσεων [1] το οποίο προτάθηκε πως περιγράφει την συμπεριφορά του PMMA εντός των πόρων. Καταρχήν, να επισημάνουμε ότι μέσω ενός πειράματος ΔΘΣ με διαμόρφωση θερμοκρασίας (Εικόνα 5.40) παρατηρήσαμε ότι, σε αντίθεση με τους Xue et al [1], το PMMA υπό περιορισμό εμφανίζει μόνο ένα T_g .



Εικόνα 5.40. Θερμοκρασιακή εξάρτηση της αντιστρεπτής συνιστώσας της θερμοχωρητικότητας του PMMA. Διαφορετικά χρώματα αντιστοιχούν σε διαφορετικές περιόδους της διαμορφωμένης θερμοκρασίας: (κόκκινο): $T=200$ s; (μαύρο): $T=20$ s; (μπλε): $T=100$ s; (πράσινο): $T=150$ s; (πορτοκαλί): $T=40$ s. Τα βέλη δείχνουν την θερμοκρασία μετάβασης για κάθε περίοδο.

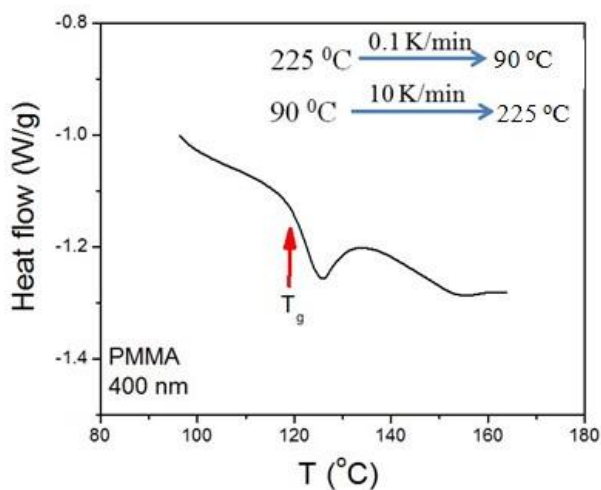
Οι Forrest et al [5] ανέφεραν ότι το μειωμένο T_g στα λεπτά υμένια παρουσιάζει έντονη εξάρτηση από τον ρυθμό ψύξης, με τέτοιο τρόπο ώστε όταν ξεπεραστεί ένας συγκεκριμένος ρυθμός να εξαφανίζεται η εξαρτώμενη από το πάχος του υμενίου ελάττωση του T_g . Εξετάσαμε επομένως την επίδραση του ρυθμού ψύξης στη θερμοκρασία υάλου. Στην Εικόνα 5.41 συγκρίνουμε τα φάσματα διηλεκτρικών απωλειών σε θερμοκρασία $T=385$ K ενός PMMA απουσία περιορισμού, ενός υπερψηγμένου PMMA (hyperquenched) εντός πόρων διαμέτρου 65 nm και ενός PMMA υπό περιορισμό στα 65 nm που έχει ψυχθεί με πεπερασμένο ρυθμό. Για την υπέρψυξη, το τήγμα του δείγματος εντός των πόρων (σε $T=225$ °C) μεταφέρθηκε γρήγορα σε δοχείο υγρού αζώτου όπου παρέμεινε για δύο λεπτά, με τον εκτιμώμενο ρυθμό ψύξης να είναι ~ 150 K/min. Το αποτέλεσμα

είναι ότι το υπερψυγμένο δείγμα δεν ανακτά τα χαρακτηριστικά του PMMA απουσία περιορισμού όπως παρουσιάσαμε στην παράγραφο 2.1.2. Αυτό φαίνεται από την σύγκριση των φασμάτων αλλά και τον έλεγχο ότι ο α-μηχανισμός δεν επηρεάστηκε καθόλου από την υπέρψυξη.



Εικόνα 5.41. Φάσμα διηλεκτρικών απωλειών του PMMA απουσία περιορισμού (μαύρο), υπερψυγμένου PMMA εντός πόρων 65 nm (μπλε) και PMMA υπό περιορισμό στα 65 nm.

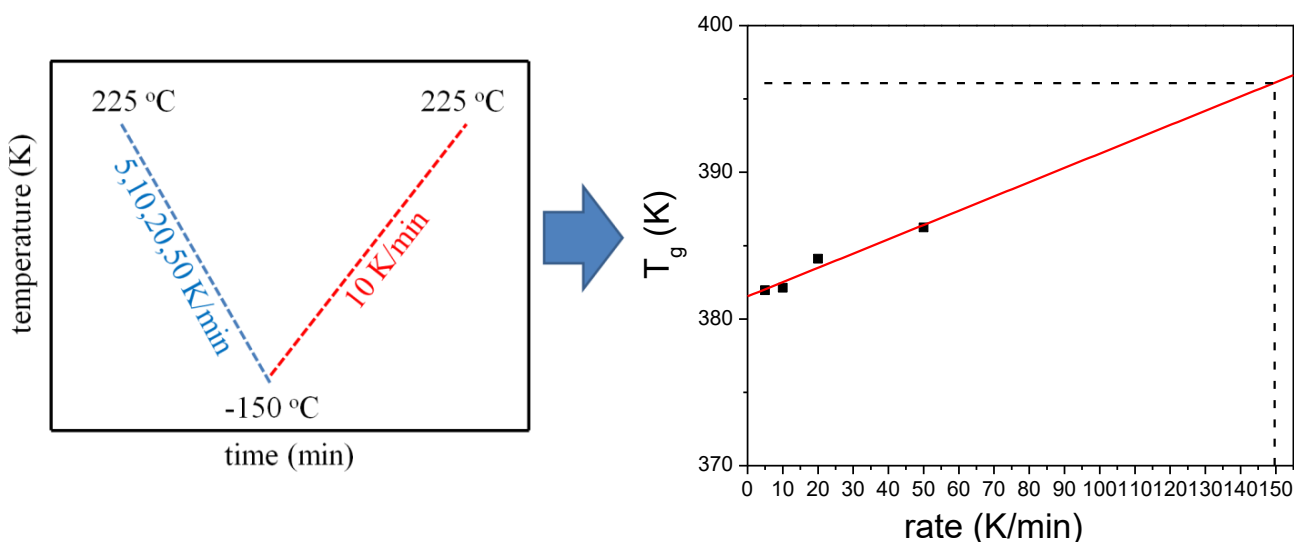
Σε μεταγενέστερη εργασία των Xue et al [2] αναφέρθηκε ότι ψύχοντας το δείγμα εντός των πόρων με ένα πολύ αργό ρυθμό της τάξης του 0.1 K/min από την κατάσταση τήγματος σε μια θερμοκρασία μικρότερη του T_g απουσία περιορισμού ώστε να προλάβει να σχηματιστεί η διπλή δομή πυρήνα/κελύφους και κατόπιν θερμαίνοντας με ρυθμό 10 K/min, εμφανίζονται δύο θερμοκρασίες υάλου (μία ίση με εκείνη απουσία περιορισμού και μία μεγαλύτερη). Εδώ για να εξετάσουμε την ύπαρξη ή μη δύο T_g , ακολουθήσαμε το ίδιο πρωτόκολλο. Στην Εικόνα 5.44 παρουσιάζεται το αποτέλεσμα μιας μέτρησης $\Delta\Theta\Sigma$ για το PMMA στα 400 nm με βάση την προαναφερθείσα ακολουθία. Το αποτέλεσμα είναι η εμφάνιση ενός μόνο T_g πολύ κοντά στο T_g απουσία περιορισμού.



Εικόνα 5.43. Ίχνος ΔΘΣ για το PMMA εντός πόρων διαμέτρου 400 nm κατά την θέρμανση με 10 K/min αφού έχει προηγηθεί ψύξη από τους 225 °C με ρυθμό 0.1 K/min.

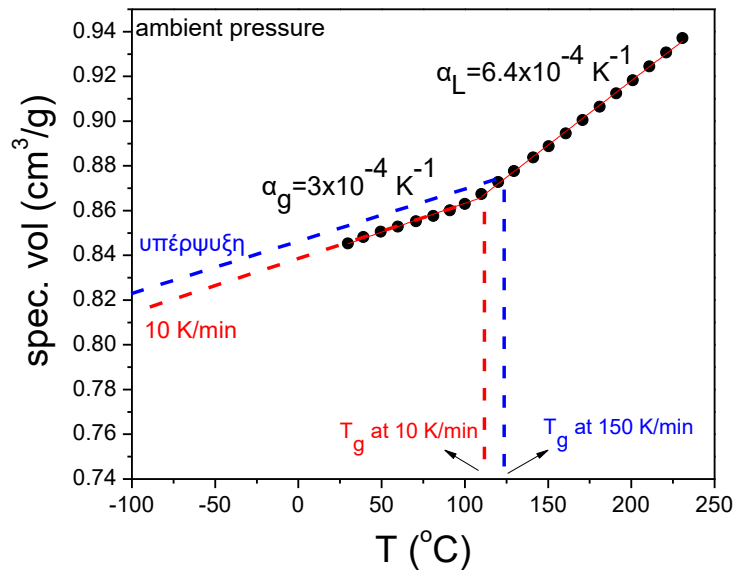
Τελειώνοντας τη συζήτηση του PMMA υπό περιορισμό, θα αναφερθούμε λίγο αναλυτικότερα στην επίδραση της υπέρψυξης. Έχει προταθεί ότι η απότομη ψύξη μπορεί να οδηγήσει σε αποκόλληση του δείγματος από τα τοιχώματα των πόρων εξαιτίας της διαφοράς των συντελεστών θερμικής διαστολής μεταξύ αλουμίνιας ($\alpha_V \sim 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) και πολυμερούς ($\alpha_V \sim 10^{-4} \text{ K}^{-1}$). Το αποτέλεσμα επομένως θα είναι η συμπεριφορά του πολυμερούς εντός των πόρων να είναι πιο κοντά σε εκείνη απουσία περιορισμού.

Καταρχήν απαιτείται γνώση του T_g για ρυθμό ψύξης $\sim 150 \text{ K/min}$ (που αντιστοιχεί στην υπέρψυξη σε υγρό άζωτο). Για το σκοπό αυτό μετρήσαμε την εξάρτηση του T_g από το ρυθμό ψύξης (με βάση το πρωτόκολλο στο ένθετο) και με γραμμική προέκταση εξάγαμε τη ζητούμενη τιμή (Εικόνα 5.44).



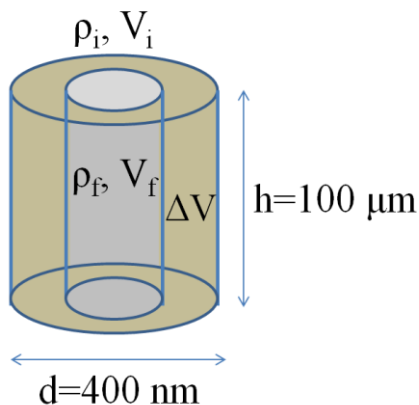
Εικόνα 5.44. Εξάρτηση του T_g από το ρυθμό ψύξης με βάση το πρωτόκολλο που δείχνεται στα αριστερά.

Εν συνεχεία, μέσω των PVT δεδομένων [6] μπορούμε να βρούμε τον ειδικό όγκο ή ισοδύναμα την πυκνότητα του PMMA σε ατμοσφαιρική πίεση για την περίπτωση της υπέρψυξης. Στην Εικόνα 5.45 δείχνεται η εξάρτηση του ειδικού όγκου του δείγματος από τη θερμοκρασία για ρυθμούς ψύξης 10 K/min και 150 K/min μαζί με τους γραμμικούς συντελεστές διαστολής του PMMA στην υγρή και υαλώδη κατάσταση αντίστοιχα.



Εικόνα 5.45. Εξάρτηση του ειδικού όγκου του δείγματος (σε ατμοσφαιρική πίεση) από την θερμοκρασία για ρυθμούς ψύξης 10 K/min (κόκκινη διαδρομή) και 150 K/min (μπλε διαδρομή).

Με αυτά τα δεδομένα μπορεί να υπολογιστεί το ποσοστό της μάζας ή του όγκου του υλικού το οποίο έχει αποκολληθεί από τα τοιχώματα του πόρου. Θα παρουσιάσουμε τον υπολογισμό για την περίπτωση των πόρων με διάμετρο 400 nm. Γνωρίζοντας τον όγκο του πόρου, V_i , και βρίσκοντας από την Εικόνα 5.45 την πυκνότητα του PMMA τόσο σε θερμοκρασία τήγματος (225 °C), ρ_i , όσο και στους -100 °C, ρ_f , μπορούμε να υπολογίσουμε τον όγκο ΔV (ή την μάζα Δm) του αποκολλημένου υλικού εξαιτίας της συστολής.



Εικόνα 5.46. Σχηματικό του πόρου και του υλικού το οποίο έχει συσταλεί σε όγκο V_f .

Καταλήγουμε επομένως ότι το ποσοστό αποκόλλησης του PMMA είναι $\Delta V/V = \Delta m/m \approx 10\%$.

Να αναφέρουμε ότι η παρούσα μελέτη βρίσκεται εν εξελίξει και ο σκοπός είναι να μελετηθεί περαιτέρω η επίδραση στην τμηματική δυναμική θερμικών διεργασιών όπως η ανόπτηση σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

5.4.1 Συμπεράσματα

Στην παράγραφο αυτή εξετάσαμε την δυναμική του PMMA εντός νανοπόρων αλουμίνας. Είδαμε ότι η δυναμική του α -μηχανισμού παρουσιάζει εντελώς διαφορετική θερμοκρασιακή εξάρτηση σε σύγκριση με την αντίστοιχη απουσία περιορισμού το οποίο οδηγεί σε ελάττωση του T_g εντός των πόρων. Στη συνέχεια μελετήθηκε η επίδραση της υπέρψυξης η οποία δεν επέφερε κάποια μεταβολή στην τμηματική δυναμική. Τέλος, καμία θερμική διεργασία δεν οδήγησε στην εμφάνιση δύο T_g υπό περιορισμό, κάτι που θέτει εν αμφιβόλω το μοντέλο των δύο φάσεων το οποίο προτάθηκε πως περιγράφει την συμπεριφορά του πολυμερούς εντός των πόρων.

5.4.2 Αναφορές

- [1] Li L L, Zhou D S, Huang D H and Xue G **2015** *Macromolecules* **47** 297–303.
- [2] Zhang C, Li L, Wang X and Xue G **2017** *Macromolecules* **50** 1599-1609.
- [3] Kremer, F.; Schönhals, A. *In Broadband Dielectric Spectroscopy*; Springer: Berlin, **2002**.
- [4] Mpoukouvalas K, Floudas G and Williams G **2009** *Macromolecules* **42** 4690-4700.
- [5] Fakhraai Z and Forrest J **2005** *Phys. Rev. Lett.* **95** 2.
- [6] Zoller P.; Walsh D. J. *Standard Pressure-Volume-Temperature Data for Polymers*, Technomic Pub. Co.: Lancaster, PA, **1995**.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε τόσο η τριχοειδική ανύψωση των πολυμερών σε νανοπόρους αλουμίνας όσο και η επίδραση του διδιάστατου περιορισμού και της φύσης των τοιχωμάτων των πόρων στη δυναμική των πολυμερών. Τα κυριότερα συμπεράσματα στα οποία κατέληξε η μελέτη είναι τα εξής:

Η τριχοειδική ανύψωση PI και τηγμάτων PEO με εμπλοκές (με 27, 50, 244 και 542 εμπλοκές ανά αλυσίδα) εντός ΑΑΟ νανοπόρων παρουσιάζει μια προσεγγιστική, $t^{1/2}$, συμπεριφορά όπως προβλέπεται από την εξίσωση LW. Ωστόσο, η εξάρτηση από την διάμετρο των πόρων έδειξε αποκλίσεις από την LW. Τα PEO με 27 και 50 εμπλοκές ανά αλυσίδα, διεισδύουν πιο αργά σε αντίθεση με τα PEO με υψηλότερο αριθμό εμπλοκών τα οποία διεισδύουν γρηγορότερα από το αναμενόμενο στους πόρους. Υπάρχει συνεπώς μια αντιστροφή στη συμπεριφορά της τριχοειδούς ανύψωσης για αλυσίδες PEO με 27 ως 50 διεμπλοκές. Όσον αφορά την ανύψωση PI μικρών μοριακών βαρών (απουσία εμπλοκών) εντός των ίδιων πόρων η δυναμική γίνεται ιδιαιτέρως πιο αργή εντός των πόρων, το οποίο σημαίνει πως το ενεργό ιξώδες είναι πολύ μεγαλύτερο από το αντίστοιχο απουσία περιορισμού.

Η μελέτη της επίδρασης του 2-διδιάστατου περιορισμού στην τμηματική δυναμική αλλά και στη δυναμική της αλυσίδας του PI απουσία εμπλοκών έδειξε καταρχήν ότι η θερμοκρασία υάλου εμφανίζει μικρή μόνο μείωση. Ωστόσο, παρατηρήθηκε σημαντική διεύρυνση της κατανομής των χρόνων ηρέμησης και για τους δύο μηχανισμούς ακόμα και εντός πόρων με διάμετρο 50 φορές τις αδιατάρακτες διαστάσεις της αλυσίδας. Η έντονη διεύρυνση του μηχανισμού ολόκληρης της αλυσίδας αποκάλυψε ότι η ηρέμηση ολόκληρης της αλυσίδας είναι ιδιαιτέρως αργοπορημένη. Επιπλέον, στην υπό μελέτη περίπτωση ($M < M_e$, $R_g < d$), η επίδραση των φαινομένων πεπερασμένου μεγέθους είναι πολύ μικρή σε σχέση με τα διεπιφανειακά φαινόμενα όπως αυτά εκφράζονται από την προσρόφηση των αλυσίδων, η οποία εμπεριέχει κλίμακες χρόνων και μηκών εντελώς διαφορετικές από τις αντίστοιχες των πολυμερών απουσία περιορισμού που μπορούν να εξηγήσουν τα πειραματικά αποτελέσματα.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η τμηματική δυναμική υπό περιορισμό μιας πληθώρας άμορφων και ημικρυσταλλικών πολυμερών με διαφορετικές θερμοκρασίες υάλου και αλληλεπιδράσεις με το περιοριστικό με χρήση διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Η διεπιφανειακή ενέργεια, γ_{SL} ,

υπολογίστηκε μέσω της εξίσωσης Young ενώ η επιφανειακή τάση της επιφάνειας ΑΑΟ προέκυψε μετρώντας τις γωνίες επαφής πολλών υγρών αναφοράς. Συνολικά, τα υπό διερεύνηση συστήματα έχουν ένα εύρος T_g περίπου 240 K (με τιμές της θερμοκρασίας υάλου από 143 K ως 383 K) και ένα εύρος γ_{SL} περίπου 10×10^{-3} N/m (από 0.2×10^{-3} ως 10×10^{-3} N/m). Καταλήξαμε ότι η διεπιφανειακή ενέργεια, γ_{SL} , διαδραματίζει σημαίνοντα ρόλο στην τμηματική δυναμική πολυμερών υπό περιορισμό σε νανοπορώδη αλουμίνα. Είναι εμφανής η τάση για ελάττωση του T_g σε σχέση με τα πολυμερή απουσία περιορισμού όσο αυξάνεται η γ_{SL} . Να σημειωθεί ότι η συσχέτιση μεταξύ των δύο μεγεθών δεν είναι τέλεια το οποίο σημαίνει ότι πιθανώς και άλλοι παράγοντες συνεισφέρουν στην μεταβολή του T_g υπό περιορισμό. Επίσης, βρέθηκε μια ασθενής συσχέτιση μεταξύ του έργου προσρόφησης και του ΔT_g .

Επιπλέον, η εξέταση της δυναμικής του PMMA υπό περιορισμό έδειξε αφενός μια μείωση του T_g εντός των πόρων αλλά με μια πρωτοφανή αλλαγή της θερμοκρασιακής εξάρτησης των χαρακτηριστικών χρόνων ηρέμησης υπό περιορισμό και αφετέρου μια ελάχιστονα επίδραση στο T_g των διαφορετικών θερμικών διεργασιών. Τέλος, δείξαμε ότι η μείωση του T_g εντός των πόρων δεν είναι συμβατή με ισόχωρες συνθήκες οι οποίες ισοδυναμούν με αρνητικές πιέσεις. Τα δύο τελευταία αποτελέσματα δεν βρίσκονται σε συμφωνία με δεδομένα της πρόσφατης βιβλιογραφίας.

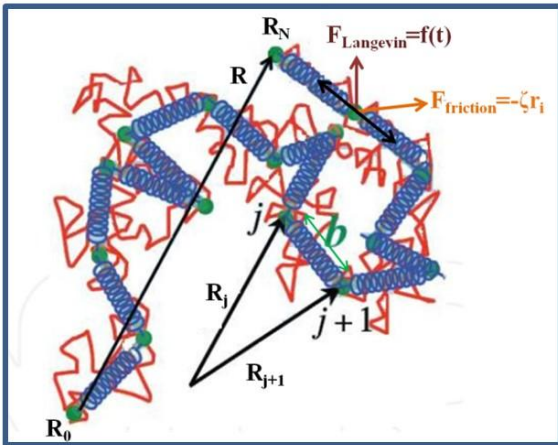
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

Μοντέλο Rouse

1.1 Ιδιότητες αλυσίδων

Για να μελετήσουμε την δυναμική μιας μικρής γκαουσιανής αλυσίδας (ώστε ν αποφύγουμε την ύπαρξη διεμπλοκών), θεωρούμε ότι τα τμήματα της μπορούν να αναπαρασταθούν από σφαίρες ενωμένες με αρμονικά ελατήρια (μήκους b), όπως στην Εικόνα 1.1. Αν υποθέσουμε ότι έχουμε $N+1$ διανύσματα θέσης R_0, R_1, \dots, R_N , μπορούμε να ορίσουμε N διανύσματα δεσμού $r_1=R_1-R_0, \dots, r_N=R_N-R_{N-1}$ και να γράψουμε το διάνυσμα τέλους-αρχής ως:

$$R = R_N - R_0 = \sum_{i=1}^N r_i \quad (\Pi 1.1)$$



Εικόνα 1.1. Η γκαουσιανή αλυσίδα αναπαρίσταται σαν μια συλλογή σφαιρών συνδεόμενες με αρμονικά ελατήρια.

Η ελεύθερη ενέργεια του πολυμερούς δίνεται από την σχέση:

$$F = U - TS = F_0 + 3k_B T R^2 / 2Nb^2 \quad (\Pi 1.2)$$

όπου T είναι η θερμοκρασία και k_B η σταθερά του Boltzmann. Παρατηρούμε δηλαδή ότι η ελεύθερη ενέργεια σχετίζεται με το τετράγωνο της απόστασης αρχής-τέλους, σαν να είναι η αλυσίδα ένα αρμονικό ελατήριο με σταθερά $3k_B T / Nb^2$. Σε αντίθεση με το σύνηθες ελατήριο, όμως, η σταθερά εδώ αυξάνει με την θερμοκρασία.

1.2 Δυναμική

Όταν μια πολυμερική αλυσίδα κινείται σ έναν διαλύτη, κάθε σφαίρα θα αισθανθεί εκτός από μια δύναμη τριβής ανάλογη της ταχύτητας της ($-\zeta v$, όπου ζ είναι το ιξώδες) και μια δύναμη στοχαστικής φύσεως ($f(t)$) οδηγώντας το σύστημα σε μια κίνηση Brown [1,2]. Το μοντέλο που περιγράφουμε όταν εφαρμόζεται σε αραιωμένο διάλυμα δεν δίνει καλά αποτελέσματα, υποδεικνύοντας την σημασία των υδροδυναμικών αλληλεπιδράσεων τις οποίες στην παρούσα φάση αγνοούμε. Αντιθέτως, όταν εφαρμόζεται σε τήγματα ή πυκνά διαλύματα, δίνει πολύ πιο αξιόπιστα αποτελέσματα. Οι εξισώσεις κίνησης του συστήματος ανάγονται σ ένα σύστημα συζευγμένων στοχαστικών διαφορικών εξισώσεων Langevin:

$$\frac{dR_n}{dt} = \nabla D - \frac{1}{\zeta} \frac{\partial U}{\partial R_n} + f_n, \quad U = \frac{1}{2} K \sum_{n=1}^N (R_n - R_{n-1})^2 \quad (\Pi 1.3)$$

$$\langle f_n(t) \rangle = 0 \quad (\Pi 1.4)$$

$$\langle f_n(t) f_n(t') \rangle = 2D \delta(t - t') \quad (\Pi 1.5)$$

όπου οι δύο τελευταίες εξισώσεις αποτελούν εύλογες υποθέσεις όσον αφορά στην χρονική συμπεριφορά της στοχαστικής δύναμης και η U εκφράζει την δυναμική ενέργεια των ελατηρίων (με την σταθερά του ελατηρίου να δίνεται από την σχέση $3k_B T/b^2$). Επίσης έχουμε υποθέσει ότι κάθε σφαίρα αισθάνεται το ίδιο ιξώδες ζ και ότι η σταθερά διάχυσης $D = k_B T/\zeta$ είναι ανεξάρτητη της θέσης R_n των σφαιρών. Το ανωτέρω μοντέλο για την περιγραφή της κίνησης ενός πολυμερούς ονομάζεται μοντέλο Rouse. Με βάση τις υποθέσεις που περιγράψαμε, οι εξισώσεις κίνησης της αλυσίδας Rouse παίρνουν την μορφή:

$$\frac{dR_0}{dt} = -\frac{3k_B T}{\zeta b^2} (R_0 - R_1) + f_0 \quad (\Pi 1.6)$$

$$\frac{dR_n}{dt} = -\frac{3k_B T}{\zeta b^2} (2R_n - R_{n-1} - R_{n+1}) + f_n \quad (\Pi 1.7)$$

$$\frac{dR_N}{dt} = -\frac{3k_B T}{\zeta b^2} (R_N - R_{N-1}) + f_N \quad (\Pi 1.8)$$

1.3 Ανάλυση Rouse

Για να επιλυθεί το συγκεκριμένο σύστημα εξισώσεων, θα αγνοήσουμε αρχικά τις τυχαίες δυνάμεις f_n και θα δοκιμάσουμε λύσεις της μορφής:

$$R_n(t) = X(t) \cos(an + c) \quad (\Pi 1.9)$$

Η συγκεκριμένος τρόπος επίλυσης ονομάζεται ανάλυση σε κανονικούς τρόπους ταλάντωσης οδηγώντας στο εξής απλουστευμένο σύστημα. Για να βρούμε την γενική λύση του συστήματος, σχηματίζουμε έναν γραμμικό συνδυασμό όλων των ανεξάρτητων λύσεων, παίρνοντας τον ακέραιο p στο εύρος $p=0, \dots, N$:

$$R_n(t) = X_0 + 2 \sum_{p=1}^N X_p \cos\left(\frac{p\pi}{N+1}(n+1/2)\right) \quad (\Pi 1.10)$$

Η σχέση αυτή μπορεί να αντιστραφεί και να λυθεί ως προς την συνάρτηση που περιγράφει τους τρόπους ταλάντωσης, X_p :

$$X_p = \frac{1}{N+1} \sum_{n=0}^N R_n \cos\left(\frac{p\pi}{N+1}(n+1/2)\right) \quad (\Pi 1.11)$$

1.3.1 Περιγραφή της κίνησης του κέντρου μάζας της αλυσίδας Rouse

Ο μηδενικός τρόπος ταλάντωσης Rouse, X_0 , είναι η θέση του κέντρου μάζας της πολυμερικής αλυσίδας με την μέση τετραγωνική μετατόπιση του, $g_{com}(t)$, να ισούται με:

$$g_{com}(t) = \langle (X_0(t) - X_0(0))^2 \rangle = 6D_G t, \text{ όπου } X_0(t) = X_0(0) + \int_0^t d\tau F_0(\tau) \quad (\Pi 1.12)$$

Παρατηρούμε συνεπώς ότι το κέντρο μάζας υφίσταται διάχυση με συντελεστή διάχυσης $D_G = k_B T / N\zeta$. Στην συνέχεια θα χρειαστεί να υπολογίσουμε τις συναρτήσεις χρονικής συσχέτισης των τρόπων ταλάντωσης. Λύνοντας την εξίσωση κίνησης έχουμε:

$$X_p(t) = X_p(0)e^{-t/\tau_p} + \int_0^t d\tau e^{-(t-\tau)/\tau_p} F_p(\tau), \quad \tau_p \approx \frac{\zeta b^2 (N+1)^2}{3\pi^2 k_B T} \frac{1}{p^2} \quad (\Pi 1.13)$$

όπου τ_p είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος ηρέμησης. Από τις παραπάνω εξισώσεις παρατηρούμε ότι οι χαμηλότεροι τρόποι Rouse, που αναπαριστούν κινήσεις με μεγαλύτερα μήκη κύματος, είναι και οι πιο αργοί τρόποι. Ο χρόνος ηρέμησης του πιο αργού τρόπου, $p=1$, ονομάζεται χρόνος Rouse τ_R .

1.3.2 Περιγραφή της περιστροφικής κίνησης ολόκληρης της αλυσίδας

Μια σημαντική δυναμική ποσότητα που μας ενδιαφέρει είναι η συνάρτηση χρονικής συσχέτισης του διανύσματος τέλους-αρχής R . Ισχύει ότι:

$$R(t) = R_N(t) - R_0(t) = 2 \sum_{p=1}^N X_p [(-1)^p - 1] \cos\left(\frac{p\pi}{2(N+1)}\right) = -4 \sum_{p=1}^N X_p \quad (\text{Π1.14})$$

από την στιγμή που τα πλάτη των τρόπων Rouse φθίνουν σαν p^{-2} και τα αποτελέσματα κυριαρχούνται από τιμές του p που είναι πολύ μικρές. Επίσης το άθροισμα περιλαμβάνει μόνο περιττές τιμές του p . Άρα η συνάρτηση συσχέτισης γράφεται ως:

$$\langle R(t)R(0) \rangle = (Nb^2 / \pi^2) \sum_p \frac{1}{p^2} \exp(-tp^2 / \tau_R), \quad \tau_R = \frac{(N+1)b^2}{D_G} \quad (\text{Π1.15})$$

όπου τ_R είναι ο περιστροφικός χρόνος ηρέμησης της πολυμερικής αλυσίδας που μπορεί να ερμηνευθεί σαν τον χρόνο που απαιτείται για το κέντρο μάζας να διαχυθεί σε μια απόσταση συγκρίσιμη με το μέγεθος του πολυμερούς. Η πρόβλεψη του μοντέλου Rouse και του μοντέλου Zimm που λαμβάνει υπόψιν τις υδροδυναμικές αλληλεπιδράσεις, για τις εξαρτήσεις των ποσοτήτων D_G και τ_R από το μοριακό βάρος είναι οι εξής:

$$\left. \begin{array}{l} \tau_R \propto M^2 \\ D_G \propto M^{-1} \end{array} \right\} \text{Rouse} \quad \text{και} \quad \left. \begin{array}{l} \tau_R \propto M^{3/2} \\ D_G \propto M^{-1/2} \end{array} \right\} \text{Zimm} \quad (\text{Π1.16})$$

Τα πειραματικά αποτελέσματα για Θ-συνθήκες παρουσιάζουν συμφωνία με το μοντέλο Zimm.

1.3.3 Περιγραφή της τμηματικής κίνησης

Σε αυτή την ενότητα θα υπολογίσουμε την χρονική μεταβολή της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης του νιοστού τμήματος της αλυσίδας Rouse:

$$\Phi(t) = \frac{1}{N+1} \sum_{n=0}^N \langle (R_n(t) - R_n(0))^2 \rangle = 6D_G t + 4 \sum_{p=1}^N \langle X_p^2 \rangle \left(1 - \exp\left(-\frac{tp^2}{\tau_R}\right)\right) \quad (\text{Π1.17})$$

Θα διακρίνουμε δύο όρια τα οποία παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Αρχικά, για μεγάλους χρόνους, $t \gg \tau_I$, ο πρώτος όρος υπερισχύει, δίνοντας:

$$\Phi(t) \approx 6D_G t \quad (\text{Π1.18})$$

Αυτό είναι συμβατό με το γεγονός ότι ολόκληρη η αλυσίδα, διαχέεται με σταθερά διάχυσης D_G . Για χρόνους μικρούς, $t < \tau_L$, το άθροισμα κυριαρχεί. Αν $N \gg 1$, το άθροισμα αντικαθίσταται από ένα ολοκλήρωμα:

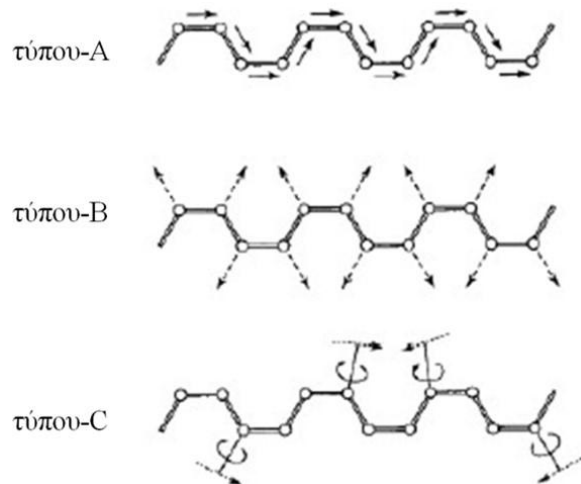
$$\Phi(t) = \frac{2b^2(N+1)}{\pi^2} \int_0^\infty dp \frac{1}{p^2} (1 - \exp(-\frac{tp^2}{\tau_r})) = (\frac{12k_B T b^2}{\pi \zeta})^{1/2} t^{1/2} \quad (\text{Π1.19})$$

Επομένως, για μικρούς χρόνους ένα τυχαίο τμήμα εκτελεί υποδιάχυση με εκθέτη $1/2$ και η μετατόπισή του είναι ανεξάρτητη του αριθμού N των τμημάτων της αλυσίδας.

Τέλος, για να εφαρμόσουμε τις προβλέψεις του Rouse μοντέλου σε πραγματικές πολυμερικές αλυσίδες, είναι αναγκαίο να συνδέσουμε τις παραμέτρους των δύο μοντέλων καταλλήλως. Η μέση τετραγωνική απόσταση αρχής-τέλους μιας πραγματικής αλυσίδας γράφεται ως $\langle R^2 \rangle = CN_{bonds}L^2$, όπου N_{bonds} είναι ο αριθμός των δεσμών του πολυμερικού κορμού, C ο συντελεστής ευκαμψίας και L το μέσο μήκος του δεσμού. Συγκρίνοντας με την έκφραση $\langle R^2 \rangle = Nb^2$, καταλήγουμε στις σχέσεις $N = N_{bonds}/C$ και $b = CL$.

1.4 Περιγραφή της διηλεκτρικής χαλάρωσης πολυμερών τύπου-A βάση του μοντέλου Rouse

Με βάση την ταξινόμηση Stockmayer (εικόνα 1.2), οι πολυμερικές αλυσίδες με διπολική ροπή ευθυγραμμισμένη παράλληλα στην κύρια αλυσίδα ονομάζονται τύπου-A [3]. Εφόσον η διηλεκτρική χαλάρωση των αλυσίδων τύπου-A μπορεί να περιγραφεί από τους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης της θεωρίας Rouse, θα αναφέρεται από εδώ και πέρα ως διηλεκτρική χαλάρωση του κανονικού τρόπου (ΔXKT). Η ΔXKT συνδέεται με την κίνηση ολόκληρης της αλυσίδας αφού μπορεί εύκολα να δει κάποιος ότι η διπολική ροπή της τύπου-A αλυσίδας είναι ανάλογη του διανύσματος αρχής-τέλους της.



Εικόνα 1.2. Οι τρεις τύποι πολυμερών στην ταξινόμηση κατά Stockmayer: τα τύπου-A έχουν διπολική ροπή κατά μήκος της αλυσίδας ($\langle \vec{P}_A \vec{R} \rangle = \mu \langle R^2 \rangle$), τα τύπου-B έχουν δίπολα κάθετα στην κύρια αλυσίδα ($\langle \vec{P}_B \vec{R} \rangle = 0$) ενώ τα τύπου-C έχουν δίπολα στις πλευρικές ομάδες ($\langle \vec{P}_C \vec{R} \rangle = 0$).

1.4.1 Ταξινόμηση διπολικών ροπών

Θα εξετάσουμε καταρχάς τις διπολικές ροπές των πολυμερών και θα περιγράψουμε την σχέση μεταξύ της διπολικής ροπής του μονομερούς και της τύπου-Α συνιστώσας. Θεωρούμε μια αλυσίδα αποτελούμενη από μία επαναλαμβανόμενη μονάδα που περιέχει αρκετά άτομα, $-(C_1-C_2-\dots)-$. Αν τα C_i και C_{i+1} είναι διαφορετικά, ο δεσμός C_i-C_{i+1} θα έχει διπολική ροπή m_i . Ακόμα και αν είναι ίδια αλλά κουβαλούν διαφορετικές πλαινές ομάδες, επίσης θα έχουν διπολική ροπή m_i . Συμβολίζουμε την διπολική ροπή της πλαινής ομάδας ως q_i . Τότε, η διπολική ροπή της επαναλαμβανόμενης ομάδας θα δίνεται από:

$$p = \sum_i (m_i + q_i) \quad (\text{Π1.20})$$

Έστω u το μήκος της επαναλαμβανόμενης ομάδας. Αν P_0 είναι η ολική διπολική ροπή και R το διάνυσμα αρχής-τέλους, τότε:

$$P_0 = \sum_i p_i, \quad R = \sum_i u_i \quad (\text{Π1.21})$$

Η τύπου-Α διπολική ροπή P μιας αλυσίδας ορίζεται ως η συνιστώσα ανάλογη του R και δίνεται με μία από τις παρακάτω ισοδύναμες εκφράσεις:

$$P \equiv \mu R = \frac{\langle P_0 R \rangle}{\langle R^2 \rangle} R \quad \text{ή} \quad P = \left\langle \frac{P_0 u}{u^2} \right\rangle R \quad (\text{Π1.22})$$

όπου μ , $\langle R^2 \rangle$ και $\langle u^2 \rangle$ συμβολίζουν την διπολική ροπή ανά μοναδιαίο μήκος της αλυσίδας, την μέση τετραγωνική απόσταση αρχής-τέλους της αλυσίδας και το μέσο τετραγωνικό μήκος ανά επαναλαμβανόμενη μονάδα αντίστοιχα. Ο μη μηδενισμός της ποσότητας $\langle P_0 R \rangle$ στην σχέση (Π1.22) αποτελεί κριτήριο για την κατάταξη ενός πολυμερούς στα τύπου-Α.

Εν γένει, η διπολική ροπή p_n της n -οστής επαναλαμβανόμενης ομάδας ενός τύπου-Α πολυμερούς μπορεί να χωριστεί σε μια συνιστώσα παράλληλη p_n'' και μια συνιστώσα κάθετη p_n^+ :

$$p_n = p_n'' + p_n^+ \quad (\text{Π1.23})$$

Η στατιστική μέση τιμή της συνιστώσας p_n'' γράφεται ως $\mu(\langle u^2 \rangle)^{1/2}$. Αθροίζοντας στην συνέχεια για όλες τις επαναλαμβανόμενες μονάδες, μπορούμε να γράψουμε την διπολική ροπή P_0 ολόκληρης της αλυσίδας:

$$P_0 = P + \sum_n p_n^+ \quad (\text{Π1.24})$$

Στα πλαίσια του μοντέλου Rouse, μπορούμε να ορίσουμε την διπολική ροπή P μιας τύπου-A αλυσίδας ως εξής:

$$P = \mu R = \mu \sum_i b_i \quad (\Pi 1.25)$$

$$\langle R^2 \rangle = Nb^2 \quad (\Pi 1.26)$$

όπου N είναι ο αριθμός των σφαιρών και b το μήκος μεταξύ δύο τέτοιων σφαιρών.

1.4.2 Διηλεκτρική χαλάρωση αλυσίδων τύπου-A

Εν γένει, η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά δίνεται από τον Fourier-Laplace μετασχηματισμό της συνάρτησης χρονικής συσχέτισης $\Phi(t)$ της πόλωσης M ενός μοναδιαίου όγκου του υλικού:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\Delta\varepsilon} = -\int_0^\infty \frac{d\Phi}{dt} \exp(-i\omega t) dt, \quad \Phi(t) = \frac{\langle M(0)M(t) \rangle}{\langle M(0)M(0) \rangle} \quad (\Pi 1.27)$$

όπου $\Delta\varepsilon$ είναι η διηλεκτρική ένταση, ε_∞ είναι η τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς για μεγάλες συχνότητες και ω η γωνιακή συχνότητα. Ας θεωρήσουμε ένα διάλυμα ενός πολυμερούς με τύπου-A αλυσίδες οι οποίες φέρουν διπολική ροπή P_0 όπως ορίζεται από την σχέση (Π1.24) με τα μόρια του διαλύτη να φέρουν διπολική ροπή m_s . Η πόλωση M του συστήματος επομένως θα ισούται με:

$$M(t) = \sum_a \sum_n (P^a + [p_n^+]^a) + \sum_k m_s^k \quad (\Pi 1.28)$$

όπου το άθροισμα στα a εκτείνεται σε όλες τις τύπου-A αλυσίδες και το άθροισμα στα k καλύπτει όλα τα μόρια του διαλύτη. Αγνοώντας τις συσχετίσεις μεταξύ των τύπου-A διπόλων και των καθέτων συνιστωσών, αυτές μεταξύ των διπόλων πολυμερούς και διαλύτη και των διπόλων διαλύτη μεταξύ τους επειδή μειώνονται πολύ γρηγορότερα σε σχέση με τις αντίστοιχες συσχετίσεις μεταξύ των διπόλων τύπου-A, καταλήγουμε στην εξής μορφή για την $\Phi(t)$:

$$\Phi(t) = \frac{\langle P(0)P(t) \rangle}{\langle P(0)P(0) \rangle} \quad (\Pi 1.29)$$

Με την βοήθεια της εξίσωσης (Π1.22), η διηλεκτρική σταθερά εξαιτίας της ΔΧΚΤ εκφράζεται με την βοήθεια της συνάρτησης αυτοσυσχέτισης του διανύσματος αρχής-τέλους:

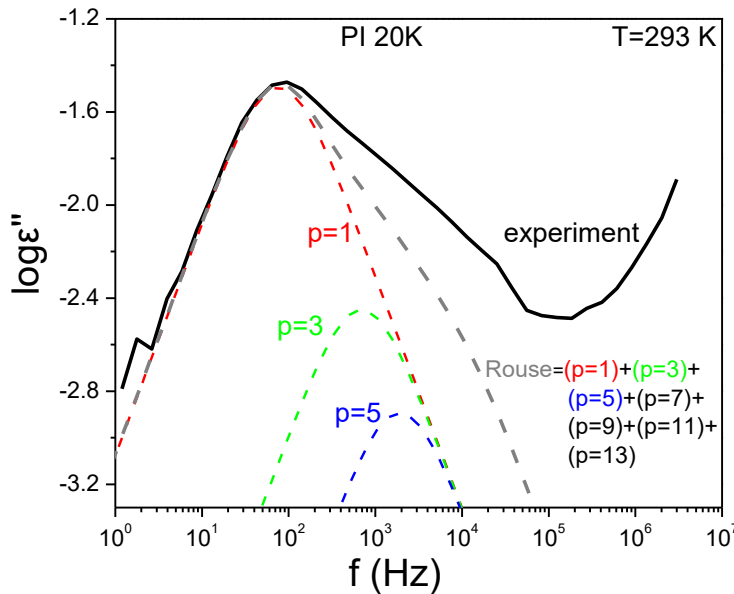
$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\Delta\varepsilon} = -\frac{1}{\langle r^2 \rangle} \int_0^\infty \frac{d \langle R(0)R(t) \rangle}{dt} \exp(-i\omega t) dt \quad (\Pi 1.30)$$

1.4.3 Σύνδεση με το μοντέλο Rouse

Για να χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση (Π1.30), χρειάζεται να εκφράσουμε την συνάρτηση συσχέτισης του διανύσματος αρχής-τέλους βασιζόμενοι σε κάποιο μοριακό μοντέλο. Για την περίπτωση γραμμικών αλυσίδων Rouse χωρίς εμπλοκές, η εν λόγω ποσότητα δίνεται από την σχέση (Π1.15) και η τελική μορφή της διηλεκτρικής σταθεράς παίρνει την μορφή:

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon^*(t) - \varepsilon_\infty}{\Delta\varepsilon} &= \sum_{p=odd} \frac{1}{p^2} \exp(-tp^2 / \tau_R) \\ \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} \varepsilon'(\omega) &= \Delta\varepsilon \frac{2b^2}{N} \sum_{p:odd} \cot^2\left(\frac{p\pi}{2N}\right) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \\ \varepsilon''(\omega) &= \Delta\varepsilon \frac{2b^2}{N} \sum_{p:odd} \cot^2\left(\frac{p\pi}{2N}\right) \frac{\omega \tau_p}{1 + \omega^2 \tau_p^2} \end{aligned} \right. \quad (\Pi 1.31) \end{aligned}$$

Στην Εικόνα 1.3 φαίνεται το φάσμα διηλεκτρικών απωλειών συναρτήσει της συχνότητας του πολυϊσοπρενίου με μοριακό βάρος 20k. Η ΔΧΚΤ, η οποία αντιστοιχεί στην κίνηση ολόκληρης της αλυσίδας, όπως έχουμε δείξει, εμπεριέχει ένα άθροισμα από συνεισφορές κανονικών τρόπων ταλάντωσης περιττής τάξης εκ των οποίων στην Εικόνα 1.3 δείχνονται οι τρεις πρώτοι (η συνεισφορά του όρου για $p=1$ είναι η κυρίαρχη).



Εικόνα 1.3. Προσομοίωση της εξίσωσης (1.31) για τους επτά πρώτους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης ξεχωριστά και για το άθροισμά τους. κόκκινο: $p=1$; πράσινο: $p=3$; μπλε: $p=5$; μαύρο: $p=7-13$; γκρι: άθροισμα επτά πρώτων όρων για το πολυϊσοπρένιο με μοριακό βάρος 20k σε θερμοκρασία 293 K.

1.5 Αλυσίδα Rouse υπό περιορισμό σε αρμονικά ακτινικά δυναμικό με κυλινδρική συμμετρία

Θεωρούμε ένα ακτινικό δυναμικό στο επίπεδο χ_1, χ_2 της μορφής (soft walls) [4]:

$$U(\rho) = \frac{\kappa}{2} \rho^2 \quad (\text{Π1.32})$$

όπου η μεταβλητή ρ είναι η ακτινική απόσταση από το κέντρο του κυλίνδρου, $\rho = (\chi_1^2 + \chi_2^2)^{1/2}$. Μπορούμε να ορίσουμε μια ενεργό διάμετρο του παραπάνω δυναμικού, $\delta \equiv 2(2k_B T / \kappa)^{1/2}$, με βάση την οποία το δυναμικό καναγράφεται ως:

$$U(\rho) = \frac{4k_B T}{\delta^2} \rho^2 \quad (\text{Π1.33})$$

Επομένως, το ολικό δυναμικό μια αλυσίδας Rouse θα είναι το άθροισμα ενός όρου που περιγράφει την ενδομοριακή δυναμική ενέργεια, $U_0(r_n(t))$, και του αρμονικού δυναμικού:

$$U(r_n(t)) = \sum_n^{N-1} \left(\frac{4k_B T}{2b^2} (R_{n+1}(t) - R_n(t))^2 + \frac{4k_B T}{\delta^2} (\chi_{1n}^2 + \chi_{2n}^2) \right) \quad (\text{Π1.34})$$

Αναλύοντας σε κανονικούς τρόπους ταλάντωσης, $X_p(t)$, γράφουμε τα $R_n(t)$ ως:

$$R_n(t) = X_0 + 2 \sum_{p=1}^N X_p \cos\left(\frac{p\pi}{N+1} (n+1/2)\right) \quad (\text{Π1.35})$$

Εξαιτίας της επιλογής του αρμονικού δυναμικού, οι τρόποι Rouse συνεχίζουν να είναι ιδιοσυναρτήσεις του συστήματος και μόνο οι χρόνοι ηρέμησης και τα πλάτη θα αλλάξουν. Να σχολιάσουμε επίσης ότι προσομοιώσεις Monte Carlo σε έναν κυλινδρικό πόρο με σκληρά τοιχώματα (hard walls) δίνουν παρεμφερή ποιοτικά αποτελέσματα. Η δυναμική ενέργεια γράφεται:

$$U = \frac{12k_B T}{b^2} \sum_{\substack{p=1 \\ a=1,2}}^{N-1} \left(\sin^2\left(\frac{\pi p}{2N}\right) + \frac{8N}{\delta^2} \right) X_{pa}^2 + \frac{12k_B T}{b^2} \sum_{p=1}^{N-1} \sin^2\left(\frac{\pi p}{2N}\right) X_{p3}^2 + \frac{4Nk_B T}{\delta^2} (\chi_{01}^2 + \chi_{02}^2) \quad (\text{Π1.36})$$

Μπορεί ναδειχθεί ότι οι τετραγωνικές μέσες τιμές των τρόπων ταλάντωσης δίνονται από τις σχέσεις:

$$\frac{1}{\langle X_{pa}^2 \rangle} = \frac{24N \sin^2(\frac{\pi p}{2N})}{b^2} + \frac{16N}{\delta^2}, a=1,2 \quad (\Pi 1.37)$$

$$\frac{1}{\langle X_{p3}^2 \rangle} = \frac{24N \sin^2(\frac{\pi p}{2N})}{b^2} \quad (\Pi 1.38)$$

όπου ο πρώτος όρος αναπαριστά την τιμή σε ισορροπία της α συνιστώσας του p-οστού τρόπου ταλάντωσης της ελεύθερης αλυσίδας Rouse. Από τις (Π1.37) και (Π1.38) είναι εμφανές ότι το αρμονικό δυναμικό αλλάζει την χωρική κατανομή των πολυμερικών τμημάτων στο (χ_1, χ_2) -επίπεδο, δηλαδή η αρμονική δύναμη έλκει τμήματα προς τον άξονα συμμετρίας, χ_3 , ενώ δεν υπάρχει μεταβολή στην χ_3 διεύθυνση σε σχέση με την γκαουσιανή διαμόρφωση.

Η τροποποιημένη εξίσωση Langevin για το n-οστό τμήμα της αλυσίδας έχει την μορφή:

$$m\ddot{R}_n(t) = -\zeta\dot{R}_n(t) - \frac{\partial}{\partial R_n}U(R_n) + f_n(t) \quad (\Pi 1.39)$$

Για χρόνους $t \gg m/\zeta \sim 10^{-13}$ s, ο όρος επιτάχυνσης αγνοείται και εισάγοντας την (Π1.36) παίρνουμε:

$$\zeta\dot{R}_n(t) = \frac{3k_B T}{b^2} (R_{n+1}(t) + R_{n-1}(t) - 2R_n(t)) - \frac{3k_B T}{\delta^2} \rho_n + f_n(t) \quad (\Pi 1.40)$$

όπου $\rho_n = \chi_1 e_1 + \chi_2 e_2$. Από την (Π1.40) βρίσκουμε τις εξισώσεις κίνησης των $X_{pa}(t)$:

$$\begin{aligned} \dot{X}_{pa}(t) &= -\frac{1}{\tau_{pa}} X_{pa}(t) + f_{pa}(t), \\ \frac{1}{\tau_{pa}} &= \frac{1}{\tau_p} + \frac{1}{\tau_e}, a=1,2 \\ \frac{1}{\tau_{p3}} &= \frac{1}{\tau_p} \end{aligned} \quad (\Pi 1.41)$$

όπου

$$\frac{1}{\tau_p} = \frac{4}{\pi^2 \tau_e} \sin^2(\frac{\pi p}{2N}), \quad \frac{1}{\tau_e} = \frac{8b^2}{3\pi^2 \delta^2 \tau_s}, \quad \frac{1}{\tau_s} = \frac{3\pi^2 k_B T}{b^2 \zeta} \quad (\Pi 1.42)$$

Για $t \ll \tau_e$, η αλυσίδα αναμένεται να κινείται ελεύθερη ενώ για $t \gg \tau_e$ η κίνησή της είναι περιορισμένη στην ακτινική διεύθυνση. Η λύση της (Π1.41) για την συνάρτηση συσχέτισης είναι:

$$\langle X_{pa}(t)X_{m\beta}(0) \rangle = \delta_{\alpha\beta}\delta_{pm} \langle X_{pa}^2 \rangle e^{-\frac{1}{\tau_{pa}}} \quad (\Pi 1.43)$$

Οι μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις στο επίπεδο (χ_1, χ_2) δίνονται από:

$$\begin{aligned} \langle (\rho_n(t) - \rho_n(0))^2 \rangle &= \langle (\chi_{n1}(t) - \chi_{n2}(0))^2 \rangle + \langle (\chi_{n1}(t) - \chi_{n2}(0))^2 \rangle \\ &= 2 \langle (\chi_{01}(t) - \chi_{01}(0))^2 \rangle + 8 \sum_{p=1}^{N-1} (1 - e^{-\frac{1}{\tau_{p1}}}) \langle X_{p1}^2(0) \rangle \end{aligned} \quad (\Pi 1.44)$$

Στο όριο $t \gg \tau_e$:

$$\langle (\rho_n(\infty) - \rho_n(0))^2 \rangle = 4 \langle \chi_{01}^2(0) \rangle + 8 \sum_{p=1}^{N-1} \langle X_{p1}^2(0) \rangle \quad (\Pi 1.45)$$

Χρησιμοποιώντας τις (Π1.37) και (Π1.38) έχουμε:

$$\langle (\rho_n(\infty) - \rho_n(0))^2 \rangle = \frac{\delta^2}{4N} + 8 \sum_{p=1}^{N-1} \frac{\frac{b^2}{24N \sin^2(\frac{\pi p}{2N})} \frac{\delta^2}{16N}}{\frac{b^2}{24N \sin^2(\frac{\pi p}{2N})} + \frac{\delta^2}{16N}} \quad (\Pi 1.46)$$

Στο όριο όπου $N \rightarrow \infty$ μπορεί να υπολογιστεί αναλυτικά:

$$\langle (\rho_n(\infty) - \rho_n(0))^2 \rangle \approx \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{\delta b}{\pi} \arctan \left(\sqrt{\frac{3}{8}} \pi \frac{\delta}{b} \right) \quad (\Pi 1.47)$$

Αν η ενεργός διάμετρος δ είναι πολύ μεγαλύτερη από τμ μήκος Kuhn, b , τότε:

$$\langle (\rho_n(\infty) - \rho_n(0))^2 \rangle \approx \frac{1}{\sqrt{6}} \delta b \quad (\Pi 1.48)$$

Η (Π1.44), για $t \ll \tau_e$ προβλέπει ανώμαλη διάχυση σε κάθε διεύθυνση όπως προβλέπεται από την δυναμική Rouse:

$$\langle (\rho_n(t) - \rho_n(0))^2 \rangle \approx \frac{4}{3\pi^{3/2}} b^2 \left(\frac{t}{\tau_s} \right)^{1/2} \quad (\Pi 1.49)$$

Και τα δύο όρια για τις μέσες τετραγωνικές εγκάρσιες μετατοπίσεις (Π1.48 και Π1.49) μπορούν να συνδυαστούν σε μια απλή αναλυτική έκφραση που δίνει τις σωστές ασυμπτωτικές εκφράσεις:

$$\langle (\rho_n(t) - \rho_n(0))^2 \rangle \approx \frac{4}{3\pi^{3/2}} b^2 \left(\frac{t}{\tau_s} \right)^{1/2} \frac{1}{1 + \frac{4}{3\pi^{3/2}} \frac{b^2}{\delta^2} \left(\frac{t}{\tau_s} \right)^{1/2}} \quad (\text{Π1.50})$$

Από την άλλη πλευρά, οι μέσες τετραγωνικές μετατοπίσεις κατά μήκος του άξονα χ_3 συμφωνούν με εκείνες της ελεύθερης Rouse αλυσίδας και δίνουν τα σωστά όρια για $\tau_s \ll t \ll \tau_R$ και $t \gg \tau_R$:

$$\langle (R_{n3}(t) - R_{n3}(0))^2 \rangle \approx \frac{2}{3\pi^2} \frac{b^2}{N} \frac{t}{\tau_s} + \frac{2}{3\pi^{3/2}} b^2 \left(\frac{t}{\tau_s} \right)^{1/2} \frac{1}{1 + \frac{6}{N\pi^{3/2}} \left(\frac{t}{\tau_s} \right)^{1/2}} \quad (\text{Π1.50})$$

Για την περίπτωση $\alpha=3$ και $p=0$ έχουμε:

$$\langle (X_{30}(t) - X_{30}(0))(X_{\beta m}(t) - X_{\beta m}(0)) \rangle = 2\delta_{3\beta} \delta_{0m} D_{//} t \quad (\text{Π1.51})$$

όπου $D_{//} = k_B T / N\zeta$ είναι ο συντελεστής διάχυσης κατά μήκος του άξονα του κυλίνδρου.

Για την διάχυση κάθετα στον άξονα του κυλίνδρου ο συντελεστής διάχυσης D_+ δίνεται:

$$D_+ = \frac{1}{2t} \langle (X_{10}(t) - X_{10}(0))^2 \rangle = \frac{1}{2t} \langle (X_{20}(t) - X_{20}(0))^2 \rangle = \frac{\delta^2}{8Nt} (1 - e^{-\frac{t}{\tau_e}}) \quad (\text{Π1.52})$$

Για $t \ll \tau_e$, $D_{//} = D_+$. Επίσης για $\delta \rightarrow \infty$ (απουσία περιορισμού) $D_{//} = D_+$.

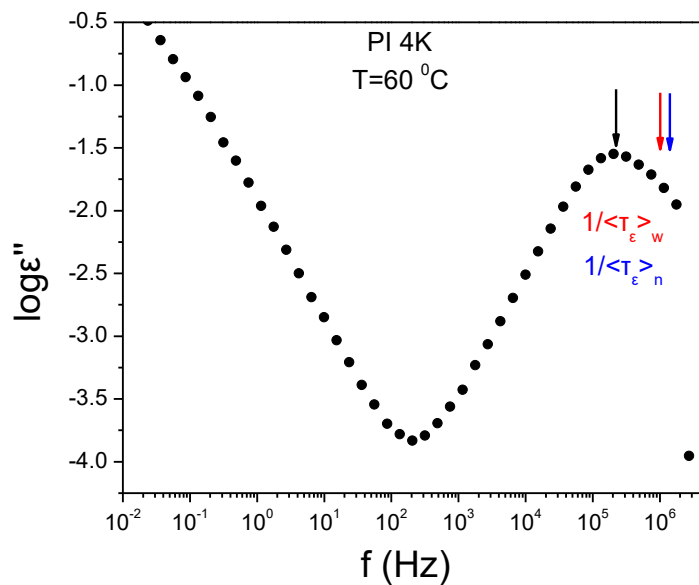
1.6 Εναλλακτικός υπολογισμός χρόνων ηρέμησης πολυμερούς τύπου-A

Ένας εναλλακτικός τρόπος να αναλύσει κάποιος την διηλεκτρική συμπεριφορά της χαλάρωσης της αλυσίδας σε ένα τύπου-A πολυμερές, είναι μέσω μιας μεθόδου που είναι ανεξάρτητη από το χρησιμοποιούμενο μοντέλο προσαρμογής (KWW, HN,...) [5]. Κατ' αναλογία με τις καθιερωμένες ιξωδοελαστικές σχέσεις που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή της κίνησης της αλυσίδας ($\epsilon_0 - \epsilon' \sim \omega^2$ και $\epsilon'' \sim \omega$ για μικρά ω), μπορούμε να ορίσουμε δύο τύπους μέσων χρόνων ηρέμησης ως εξής:

$$\langle \tau_\varepsilon \rangle_W \equiv \frac{[\varepsilon_0 - \varepsilon'(\omega)/\omega]_{\omega \rightarrow 0}}{[\varepsilon''(\omega)/\omega]_{\omega \rightarrow 0}} = \frac{\sum_p \tau_p^2 g_p}{\sum_p \tau_p g_p} \quad (\text{Π1.53})$$

$$\langle \tau_\varepsilon \rangle_n \equiv \frac{[\varepsilon''(\omega)/\omega]_{\omega \rightarrow 0}}{\Delta \varepsilon_n} = \frac{\sum_p \tau_p g_p}{\sum_p g_p} \quad (\text{Π1.54})$$

όπου g_p και τ_p είναι η κανονικοποιημένη διηλεκτρική ένταση ($g_p = \delta \Delta \varepsilon / \pi^2 p^2$) και ο χρόνος ηρέμησης του p -οστού διηλεκτρικού τρόπου. Οι $\langle \tau_\varepsilon \rangle_W$ και $\langle \tau_\varepsilon \rangle_n$ είναι οι μέσες τιμές του τ_p με παράγοντες βάρους $g_p \tau_p$ και g_p αντίστοιχα και αναφέρονται ως δεύτερης και πρώτης τάξης ροπή του διηλεκτρικού χρόνου ηρέμησης. Ο $\langle \tau_\varepsilon \rangle_W$ είναι συνήθως κοντά στον μεγαλύτερο διηλεκτρικό χρόνο ηρέμησης. Αντί για τις παραπάνω δύο μέσες τιμές, χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά ένας χρόνος ηρέμησης $\tau_{\varepsilon, \text{peak}}$ ο οποίος υπολογίζεται από την γωνιακή συχνότητα ω_{peak} της κορυφής στο ε'' , δηλαδή $\tau_{\varepsilon, \text{peak}} = [\omega_{\text{peak}}]^{-1}$. Ωστόσο, ευτυχώς, προκύπτει πειραματικά ότι τα πολυμερή τύπου-Α με πολύ μικρή διασπορά και χωρίς διπολική αντιστροφή, παρουσιάζουν στενή διηλεκτρική κατανομή η οποία χαρακτηρίζεται από μια έντονη ε'' -κορυφή ακολουθούμενη από έναν κλάδο για μικρά ω , για τον οποίο ισχύει ότι $\varepsilon'' \sim \omega$ για $\omega < \omega_{\text{peak}}$. Όντως, για το 1,4-*cis* πολυϊσοπρένιο βρίσκουμε ότι $\tau_{\varepsilon, \text{peak}} \approx \langle \tau_\varepsilon \rangle_W \approx \tau_l$, από το οποίο συνεπάγεται ότι είναι ασφαλές να χρησιμοποιείται ο $\tau_{\varepsilon, \text{peak}}$ ως ο μεγαλύτερος διηλεκτρικός χρόνος ηρέμησης. Στην Εικόνα 1.4 συγκρίνονται οι χρόνοι που δίνονται από τις σχέσεις (Π1.53) και (Π1.54) (κόκκινο και μπλε βέλος) με τον χρόνο που προκύπτει από την κορυφή της καμπύλης ε'' για την περίπτωση του PI 4k.



Εικόνα 1.4. Καμπύλη διηλεκτρικής απορρόφησης συναρτήσει της συχνότητας για το PI 4k (T=60 °C). Με κόκκινο και μπλε βέλος δίνονται οι χρόνοι κίνησης της αλυσίδας με βάση τις σχέσεις (Π1.53) και (Π1.54) ενώ με μαύρο βέλος ο χρόνος που αντιστοιχεί στην κορυφή της ϵ''

1.6 Αναφορές

- [1] Padding, J. *Theory of Polymer Dynamics*, Lecture notes, (2005)
- [2] Doi, M.; Edwards, S. *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, (1986)
- [3] Adachi, K.; Kotaka, T. *Prog. Polym. Sci.* **18**, 585-622 (1993).
- [4] Denisov, A.; Krutyeva, M.; Fatkullin, N. *J. Chem. Phys.* **116**, 5217-5230 (2002).
- [5] Watanabe, H. *Macromol. Rapid Commun.* **22**, 127 (2001).

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

Προσομειώσεις μοριακής δυναμικής

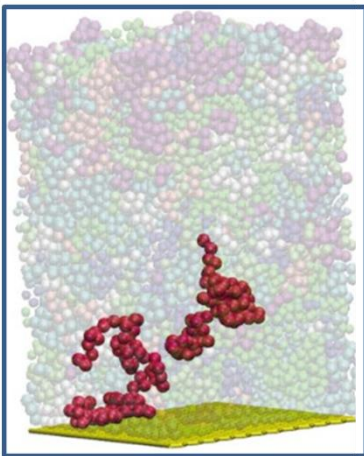
2.1 Στατικές ιδότητες πολυμερικού τήγματος

Οι ιδιότητες ενός πολυμερικού τήγματος που βρίσκεται σε επαφή με ένα στερεό υπόστρωμα παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον τόσο θεωρητικό όσο και λόγω μιας πληθώρας πιθανών εφαρμογών. Εν γένει, σε όλες τις περιπτώσεις ο παράγοντας που ελέγχει τις ιδιότητες του συστήματος δεν είναι άλλος από την ισχύ της αλληλεπίδρασης της αλυσίδας με την εκάστοτε επιφάνεια. Εδώ θα παρουσιάσουμε τις μεταβολές στις δομικές και δυναμικές ιδότητες ενός πολυμερικού τήγματος στην γειτονιά μιας στερεής επιφάνειας με εν δυνάμει δυνατότητα προσρόφησης σε αυτήν, μέσω προσομειώσεων μοριακής δυναμικής για διάφορους βαθμούς αλληλεπίδρασης [1].

Όσον αφορά στην αλληλεπίδραση του υποστρώματος με το πολυμερές (αποτελούμενο από γραμμικές αλυσίδες μηδενικής διασποράς), μπορεί να μοντελοποιηθεί μέσω ενός δυναμικού:

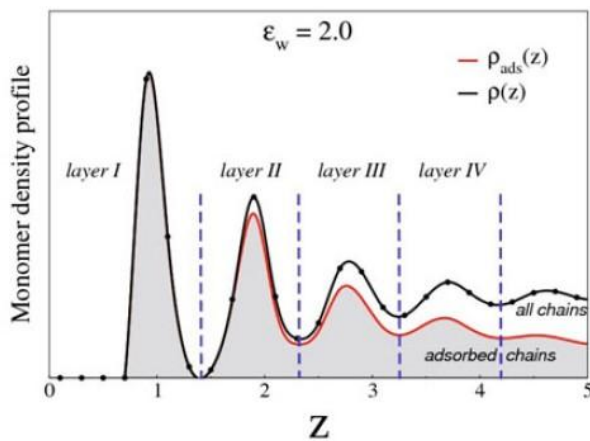
$$U^{surf} = \begin{cases} 4\varepsilon_w \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] & , r \leq r_c \\ 0 & , r \geq r_c \end{cases} \quad (\text{Π2.1})$$

όπου σ είναι το μέγεθος του μονομερούς, $r_c = 2.5\sigma$ και η παράμετρος ε_w μετράει την ισχύ της αλληλεπίδρασης.



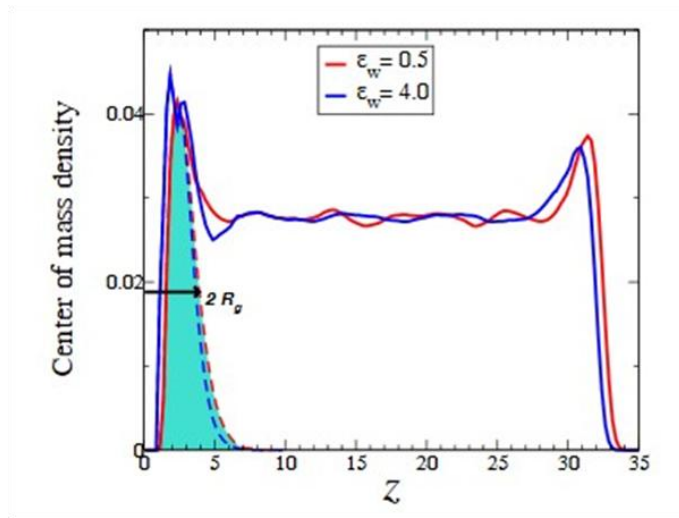
Εικόνα 2.1. Στιγμιότυπο διάταξης του τήγματος που εμπεριέχει 150 αλυσίδες, αποτελούμενη κάθε μία από 80 μονομερή και με $\varepsilon_w=2$, δηλαδή ελκτική αλληλεπίδραση. Οι δύο τονισμένες αλυσίδες αναπαριστούν τυπικές διατάξεις υπό την έννοια ότι μία εκ των δύο προσροφάται από την επιφάνεια ενώ η έτερη είναι ελεύθερη.

Στην Εικόνα 2.2 παρουσιάζεται η μεταβολή στην πυκνότητα των μονομερών στην διεύθυνση κάθετα στην επιφάνεια (στο $z=0$) ενώ γίνεται διάκριση μεταξύ μονομερών που ανήκουν στις προσροφημένες αλυσίδες (γκρι περιοχή) και των μονομερών του υπόλοιπου τμήματος. Παρατηρεί κάποιος ένα τυπικό φαινόμενο διαστρωμάτωσης στην κατανομή μάζας που προερχόμενο από τις δυνάμεις διασποράς οι οποίες εξασθενούν πέρα από μια απόσταση $z=5\sigma \sim R_g$. Επομένως, το εύρος της διεπιφάνειας στην γειτονιά του υποστρώματος είναι περίπου 5 στρώσεις παχύ. Η πρώτη κορυφή ονομάζεται στρώμα προσρόφησης και εφεξής θα ορίσουμε ως προσροφημένα πολυμερή εκείνα που έχουν τουλάχιστον ένα μονομερές στο πρώτο στρώμα.



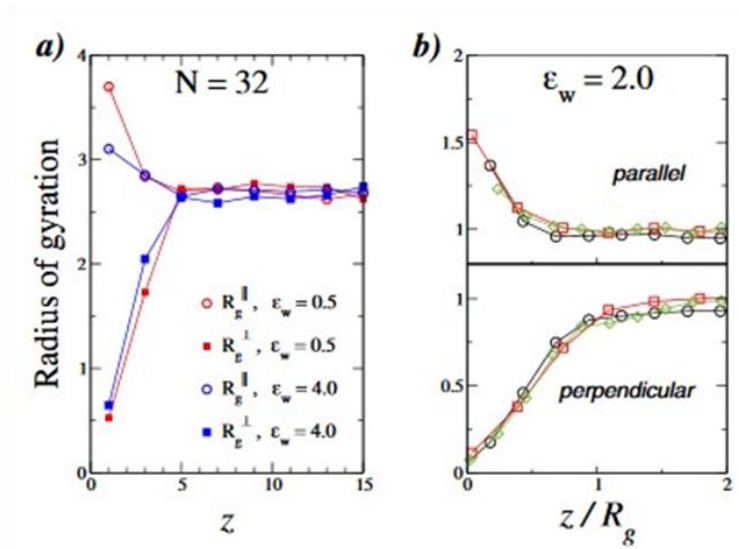
Εικόνα 2.2. Προφίλ πυκνότητας μονομερών σαν συνάρτηση της απόστασης από το τοίχωμα. Η ισχύς της προσρόφησης είναι $\varepsilon_w=2$. Η γκρι περιοχή αναπαριστά τις προσροφημένες αλυσίδες ενώ η περιοχή κάτω από την μαύρη γραμμή αναπαριστά το σύνολο των αλυσίδων.

Ενώ οι προηγούμενες γραφικές παραστάσεις ασχολούνται με την επιδραση της επιφάνειας στο επίπεδο των μονομερών, η Εικόνα 2.3 μας παρέχει πληροφορία για τα χαρακτηριστικά ολόκληρων αλυσίδων και συγκεκριμένα για την πυκνότητα των αλυσίδων σαν συνάρτηση της απόστασης του κέντρου μάζας από το τοίχωμα. Μπορεί να δει κάποιος ότι το υπόστρωμα επηρεάζει εξίσου και ολόκληρες τις αλυσίδες. Στην γειτονιά μιας διεπιφάνειας είτε πρόκειται για ελκτική ($\varepsilon_w=4$) είτε για ουδέτερη ($\varepsilon_w=0.5$), ένα πολυμερές παραμορφώνεται και επιφέρει επιπλάτυνση στο περιστροφικό ελλειψοειδές. Συγκριτικά πολύ περισσότερες αλυσίδες κατ' αυτόν τον τρόπο πακετάρονται κοντά στην διεπιφάνεια κάτι που είναι έκδηλο από την έντονη κορυφή στην πυκνότητα του κέντρου μάζας. Οι μεταβολές του $\rho_{cm}(z)$ δίπλα στο τοίχωμα επιμένουν για αποστάσεις συγκρίσιμες με το μέγεθος των καθαρών αλυσίδων ($\sim 2R_g$).



Εικόνα 2.3. Πυκνότητα του κέντρου μάζας για πολυμερή με μέγεθος $N=32$, για δύο διαφορετικές τιμές της παραμέτρου ε_w . Η γαλάζια περιοχή επιδεικνύει τις πυκνότητες του κέντρου μάζας των πολυμερών που έχουν έστω ένα μονομερές εντός του πρώτου στρώματος.

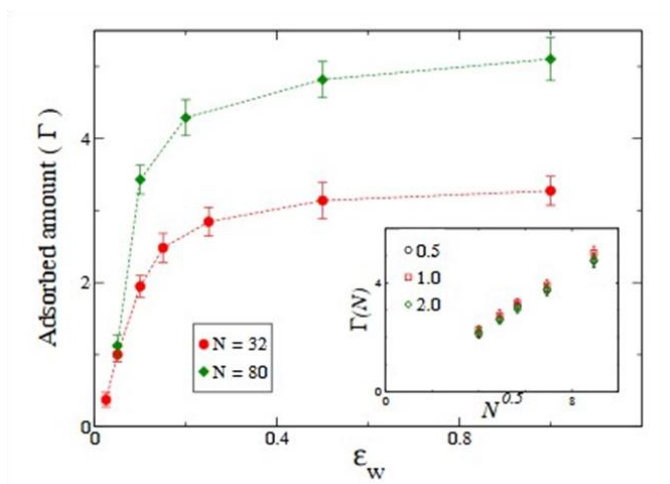
Η ανισοτροπία που επιβάλλεται στο σχήμα των πολυμερών από την παρουσία του τοιχώματος δείχνεται στην Εικόνα 2.4. Από την γραφική παράσταση της γυροσκοπικής ακτίνας σε κατευθύνσεις κάθετα και παράλληλα στην επιφάνεια, βλέπουμε ότι για μικρά z , οι αλυσίδες πεπλατώνονται παράλληλα στο τοίχωμα και συμπιέζονται στην κάθετη διεύθυνση, με τα αποτελέσματα της παραμόρφωσης να εξαφανίζονται για αποστάσεις μεγαλύτερες του $2R_g$. Παρατηρείται επίσης ότι μια αύξηση στην ε_w προκαλεί μόνο ελάχιστο μεταβολή της παραμόρφωσης του πολυμερούς.



Εικόνα 2.4. Γυροσκοπικές ακτίνες: α) επίδραση της ισχύος της αλληλεπίδρασης και στις δύο συνιστώσες της R_g , παράλληλη (κύκλοι) και κάθετη (τετράγωνα). β) Εξάρτηση των δύο ανωτέρω

συνιστωσών από την κανονικοποιημένη απόσταση από το τοίχωμα για διαφορετικά μεγέθη πολυμερών N .

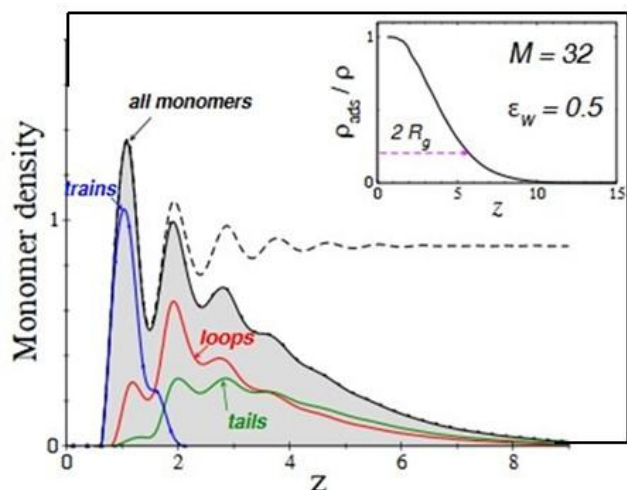
Από την στιγμή που οι διαμορφώσεις τις οποίες λαμβάνει το πολυμερές στην γειτονιά του υποστρώματος διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο, θα αναφερθούμε σε μερικά χαρακτηριστικά του στρώματος προσρόφησης. Ενδιαφέρον για παράδειγμα παρουσιάζει η συνεισφορά στην κατανομή της πυκνότητας μάζας που προέρχεται αποκλειστικά και μόνο από τις προσροφημένες αλυσίδες. Αυτή η ποσότητα, που ονομάζεται ποσοστό προσρόφησης και συμβολίζεται με Γ , ορίζεται σαν η μάζα των μονομερών που ανήκουν στα προσροφημένα πολυμερή ανά μονάδα επιφάνειας (γκρι περιοχή στην Εικόνα 2.2).



Εικόνα 2.5. Διάγραμμα του προσροφημένου ποσοστού Γ συναρτήσει της ϵ_w . Στο ένθετο φαίνεται ένα τεστ της θεωρητικής σχέσης $\Gamma(N) \sim N^{1/2}$ για διαφορετικά ϵ_w .

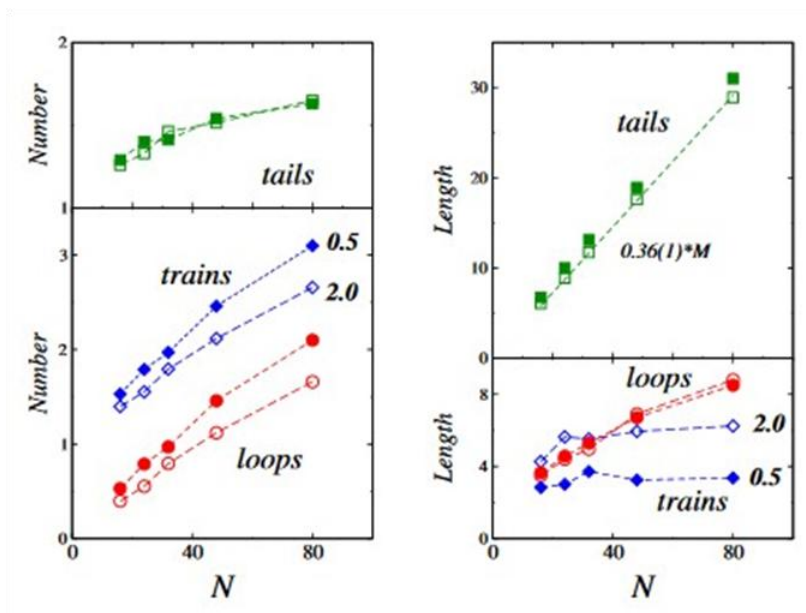
Αυξάνοντας την ϵ_w , το Γ αυξάνει μέχρις ότου φτάσει σε μια σταθερή τιμή. Αυτή η οριακή τιμή εξαρτάται από το μέγεθος του πολυμερούς ως $\Gamma(N) \sim N^{1/2}$. Τα προσροφημένα μονομερή που συνεισφέρουν στην ποσότητα Γ , υιοθετούν διαφορετικές διαμορφώσεις ανάλογα με το μέγεθος τους και τις αλληλεπιδράσεις τους. Κάποιος διακρίνει μεταξύ: trains, τα οποία είναι διαδοχικά τμήματα με κέντρα εντός του στρώματος προσρόφησης (στρώμα I στην Εικόνα 2.2); βρόχων, οι οποίοι είναι ακολουθίες τμημάτων που σθνδέουν δύο trains αλλά με κέντρα εκτός του στρώματος προσρόφησης; και ουρών οι οποίες συγκροτούν ακολουθίες τμημάτων που τερματίζονται στην μια πλευρά από το άκρο μιας ελεύθερης αλυσίδας και από την άλλη πλευρά από ένα μονομερές συνδεδεμένο σε ένα train. Η κατανομή λοιπόν των προσροφημένων μονομερών θα περιέχει συνεισφορές από δεσμούς που ανήκουν σε βρόχους, ουρές και trains. Με βάση την σύμβαση, η παρουσία των trains περιορίζεται στο πρώτο προσροφημένο στρώμα. Στην Εικόνα 2.6 παρατηρεί

κάποιοι ότι σε μικρές αποστάσεις από το τοίχωμα, οι βρόχοι κυριαρχούν έναντι των ουρών ενώ στην εξωτερική περιοχή του στρώματος προσρόφησης και οι δύο διαμορφώσεις συνυπάρχουν εξίσου.



Εικόνα 2.6. Προφίλ πυκνοτήτων των προσροφημένων αλυσίδων. Ο ολικός αριθμός των προσροφημένων μονομερών κατηγοριοποιείται σε βρόχους, ουρές και trains. Το κυρίως διάγραμμα δείχνει την περίπτωση ασθενούς προσρόφησης ($\epsilon_w=0.5$).

Στην Εικόνα 2.7, εξετάζεται ο τρόπος με τον οποίο οι βρόχοι, οι ουρές και τα trains συνεισφέρουν στο ολικό μήκος των πολυμερών σαν συνάρτηση του μεγέθους της αλυσίδας για δύο διαφορετικές τιμές του ϵ_w (0.5 και 2). Καταρχήν, και οι τρεις διαμορφώσεις αυξάνουν μονοτονικά με το N και είναι σχεδόν ανεξάρτητες από το ϵ_w . Όσον αφορά στο μέγεθός τους, τα trains παραμένουν σταθερά με την αύξηση του N αλλά την ίδια στιγμή δείχνουν μια εξάρτηση από το ϵ_w ενώ οι βρόχοι και οι ουρές αυξάνουν γραμμικά με το N .

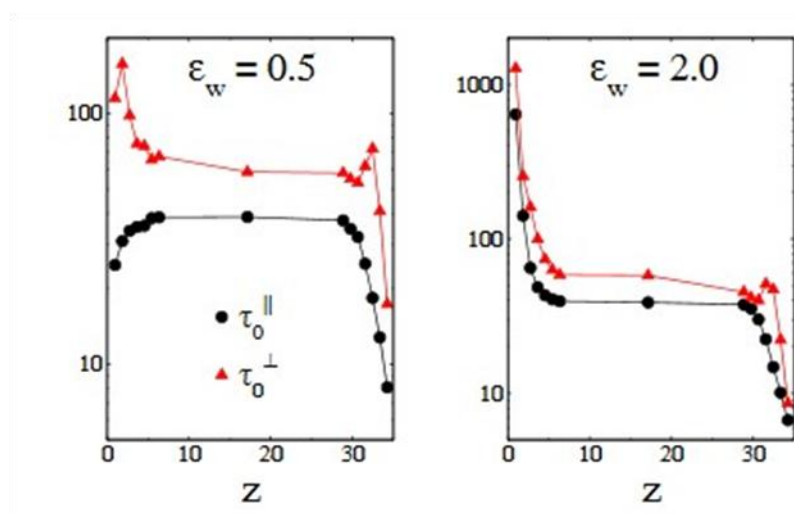


Εικόνα 2.7. (Αριστερά) Εξάρτηση του μέσου αριθμού (ανά αλυσίδα) των ουρών, βρόχων και trains από το μέγεθος του πολυμερούς N για δύο τιμές του ε_w . (Δεξιά) Εξάρτηση του μέσου μήκους των βρόχων, ουρών και trains από το N . Τα γεμάτα σύμβολα αντιστοιχούν σε $\varepsilon_w=0.5$ και τα άδεια σε $\varepsilon_w=2$.

2.2 Δυναμικές ιδότητες πολυμερικού τήγματος

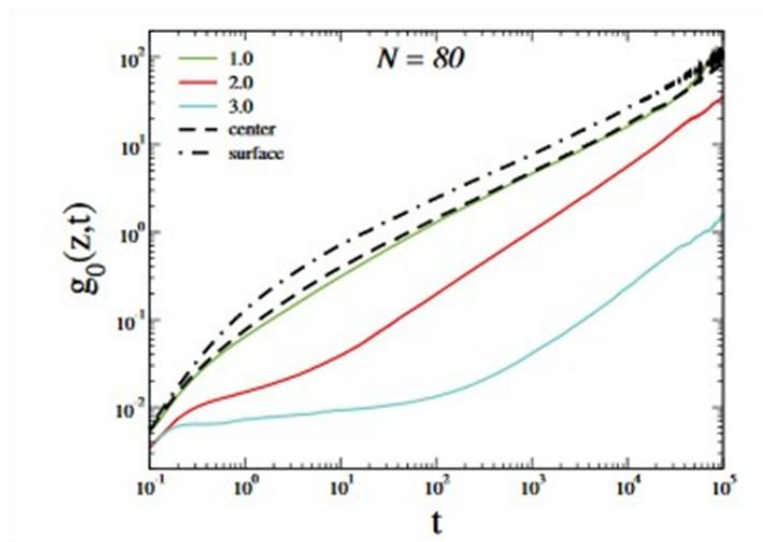
Στην παράγραφο αυτή θα αναφερθούμε στα αποτελέσματα πάνω στην δυναμική του πολυμερικού τήγματος στην διεπιφάνεια. Εξαιτίας της παρουσίας επιφανειών, η δυναμική του συστήματος τώρα γίνεται ανισοτροπική (πρέπει κάποιος να διαχωρίζει μεταξύ κινήσεων παράλληλα και κάθετα στο τοίχωμα) όπως επίσης και ετερογενής (οι ποσότητες εξαρτώνται από την απόσταση από το τοίχωμα).

Μπορεί κάποιος (με την βοήθεια της μέσης τετραγωνικής μετατόπισης) να ορίσει έναν χαρακτηριστικό χρόνο ηρέμησης τ_o'' για κινήσεις παράλληλα στο υπόστρωμα και ομοίως έναν χρόνο τ_o^+ για τις κινήσεις κάθετα σε αυτό. Οι ποσότητες αυτές παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.8 για δύο τυπικές τιμές της ε_w . Είναι εμφανές ότι κοντά στην επιφάνεια η συμπεριφορά είναι ποιοτικά διαφορετική. Για την περίπτωση της ισχυρής προσρόφησης αμφότερα τα τ_o'' και τ_o^+ αυξάνουν γρήγορα πλησιάζοντας το τοίχωμα. Εν αντιθέσει, για ασθενέστερη προσρόφηση η δυναμική παράλληλα στο υπόστρωμα γίνεται πιο γρήγορη όσο μειώνεται το z , δηλαδή τα μονομερή ολισθαίνουν στην επιφάνεια.



Εικόνα 2.7. Χρόνοι ηρέμησης παράλληλα και κάθετα στο τοίχωμα για τις δύο τιμές $\varepsilon_w=0.5$ και $\varepsilon_w=2$.

Τελειώνοντας την συζήτηση περί της δυναμικής, μπορούμε να θεωρήσουμε την επίδραση του ε_w στην μέση τετραγωνική μετατόπιση $g_0(z,t)$ των μονομερών που βρίσκονται στο στρώμα προσρόφησης. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.8, κάτω από ισχυρή προσρόφηση ένα χαρακτηριστικό πλατό εμφανίζεται που αντιστοιχεί σε μια υαλώδη συμπεριφορά στην γειτονιά του τοιχώματος. Για ένα σχετικά μεγάλο ε_w , τα προσροφημένα μονομερή παγιδεύονται πιο ισχυρά, ο χρόνος παραμονής τους επιμηκώνεται και έχουν την τάση να επιβραδύνουν την δυναμική των γειτόνων τους. Μειώνοντας τώρα την ε_w , η δυναμική γίνεται πιο γρήγορη έτσι ώστε προσεγγίζοντας την τιμή $\varepsilon_w=1$ να μην μπορούμε να διακρίνουμε μεταξύ της δυναμικής της διεπιφάνειας και του καθαρού πολυμερούς.



Εικόνα 2.8. Μέση τετραγωνική μετατόπιση $g_0(z,t)$ για τα μονομερή των αλυσίδων με μήκος $N=80$ εντός του στρώματος προσρόφησης ($0 < z < 1.5$). Μόνο μετατοπίσεις παράλληλα στο υπόστρωμα θεωρούνται εδώ. Η αντίστοιχη συμπεριφορά στο κέντρο του τήγματος και στην ελεύθερη επιφάνεια συμπεριλαμβάνεται για λόγους σύγκρισης.

2.3 Αναφορές

[1] De Virgiliis, A.; Milchev, A.; Rostiashvili, V.G.; Vilgis, T.A. *Eur. Phys. J. E.* **2012**, 35, 97.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3

Διεπιφανειακή ενέργεια

3.1 Υπολογισμός επιφανειακής ενέργειας στερεού

Όπως αναφέρθηκε και στην πααράγραφο 5.2, η μέθοδος που χρησιμοποιείται στην βιβλιογραφία για τον υπολογισμό της γ_s είναι μέσω της χρήσης τριών υγρών αναφοράς με γνωστές παραμέτρους FOCG, ώστε να δημιουργηθεί ένα σύστημα τριών εξισώσεων με τρεις αγνώστους με βάση την σχέση:

$$(1 + \cos\theta)\gamma_L = 2((\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW})^{1/2} + (\gamma_s^+ \gamma_L^-)^{1/2} + (\gamma_s^- \gamma_L^+)^{1/2}) \quad \text{Π3.1}$$

από την λύση του οποίου θα προκύψουν οι γ_s^{LW} , γ_s^+ και γ_s^- . Όσον αφορά στα υγρά, μπορεί κάποιος να επιλέξει είτε να είναι και τα τρία πολικά, είτε τα δύο πολικά και το τρίτο μη πολικό. Τα αποτελέσματα και για τις δύο περιπτώσεις παρουσιάζονται στους πίνακες 3.1a και 3.1b αντίστοιχα

Πίνακας 3.1a,b. Παράμετροι FOCG του στερεού για τις διάφορες τριάδες υγρών

a										
3 polar liquids	Water Glycer Dmso	Water Glycer Forma	Glycer Forma Dmso	Water Forma Dmso	Glycer Forma Ethylg	Water Forma Ethylg	Glycer Water Ethylg	Ethylg Glycer Dmso	Ethylg Form Dmso	Ethylg Water Dmso
γ_s^{LW}	17.615	8.569	6.787	117.61	12.499	22.999	-	66.119	27.448	34.451
γ_s^+	4.581	10.213	21.178	-	0.293	0.962	244.332	-	1.297	0.002
γ_s^-	22.105	24.29	3.106	31.478	118.942	25.884	57.786	143.197	8.979	24.29
b										
2 polar + 1 apolar liquids	Diod Glycer Water	Diod Water Forma	Diod Water Dmso	Diod Water Ethylg	Diod Glycer Forma	Diod Glycer Ethylg	Diod Forma Dmso	Diod Forma Ethylg	Diod Dmso Ethylg	Diod Glycer Dmso
γ_s^{LW}	37.222	37.222	37.222	37.222	37.222	37.222	37.222	37.222	37.222	37.222
γ_s^+	0.311	-	-	-	-	-	0.0006	2.009	-	-
γ_s^-	19.021	27.027	24.601	23.984	1304	283.244	11.526	-	31.495	67.522

Στον πίνακα 3.2 παρουσιάζονται οι τιμές της επιφανειακής ενέργειας του στερεού για κάθε τριάδα υγρών αναφοράς. Παρατηρούμε ότι κάθε τριάδα δίνει εντελώς διαφορετικές συνιστώσες ενώ και η

συνολική γ_s καλύπτει ένα μεγάλο εύρος τιμών. Όλα τα παραπάνω κατάδεικνύουν την αναξιοπιστία της συγκεκριμένης μεθόδου.

Πίνακας 3.2. Τιμές της συνολικής γ_s για κάθε τριάδα υγρών αναφοράς.

γ_s	
37.741	<i>Water-Glycer-Dmso</i>
40.069	<i>Water-Glycer-Form</i>
23.008	<i>Glycer-Form-Dmso</i>
24.306	<i>Glycer-Form-Ethyl</i>
32.979	<i>Water-Form-Ethyl</i>
34.273	<i>Ethyl-Form-Dmso</i>
34.892	<i>Ethyl-Water-Dmso</i>
42.086	<i>Diiod-Glycer-Water</i>
37.375	<i>Diiod-Form-Dmso</i>

3.2 Εναλλακτικός υπολογισμός επιφανειακής ενέργειας στερεού

Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε μια εναλλακτική μέθοδο υπολογισμού η οποία επιτρέπει την εκτίμηση μόνο της ολικής επιφανειακής ενέργειας του στερεού. Το θετικό της μεθόδου είναι ότι δεν χρειάζεται υποθέσεις που να αφορούν τις διάφορες αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην διεπιφάνεια στερεού-πολυμερούς όπως την ανάλυσή τους σε συνιστώσες, την προσθετικότητα τους κτλ. Γνωρίζοντας τις γωνίες επαφής προώθησης ($\cos\theta_a$) και υποχώρησης ($\cos\theta_r$) ενός υγρού επί της υπό μελέτη επιφάνειας και την επιφανειακή τάση του γ_L , υπολογίζουμε την γ_s^{tot} με βάση την σχέση:

$$\gamma_s^{tot} = \gamma_L (\cos\theta_r - \cos\theta_a) \frac{(1 + \cos\theta_a)^2}{(1 + \cos\theta_r)^2 - (1 + \cos\theta_a)^2} \quad \text{Π3.2}$$

Εφαρμόζοντας την παραπάνω σχέση για ένα πλήθος υγρών και παίρνοντας στο τέλος την μέση τιμή, βρίσκουμε την ζητούμενη γ_s της αλουμίνας (πίνακας 3.3).

Πίνακας 3.3. Τιμές της γ_s^{tot} για κάθε υγρό αναφοράς και η μέση τιμή τους.

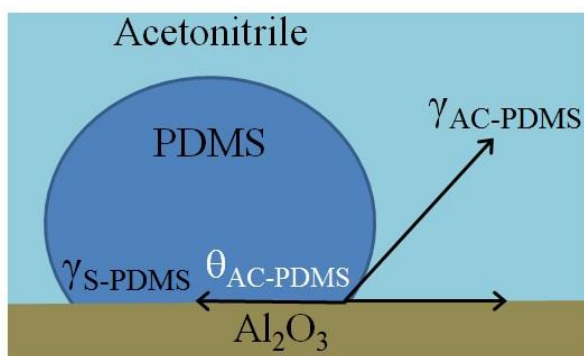
	γ_L	AAO		γ_s^{tot}	mean value
		θ_{adv}	θ_{rec}		
<i>Water</i>	72.8	80	22	32.3	34
<i>Glycer</i>	64	75	35	32.9	
<i>Form</i>	58	70	45	34.3	
<i>Diiod</i>	50.8	52	36	38.6	
<i>Ethylg</i>	48	60	35	32.5	
<i>Dmso</i>	44	48	22	34.1	

3.3 Υπολογισμός διεπιφανειακής ενέργειας AAO/PDMS

Το PDMS αποτελεί μια ιδιάζουσα περίπτωση καθώς έχει την μικρότερη επιφανειακή τάση από όλα τα πολυμερή και διαβρέχει πλήρως την αλουμίνα, με αποτέλεσμα η εξίσωση Young να μην μπορεί να εφαρμοστεί για τον υπολογισμό της γ_{SL} . Στην περίπτωση αυτή εκτιμήσαμε την γ_{S-PDMS} έμμεσα, εφαρμόζοντας την εξίσωση Young πρώτα σε μια σταγόνα PDMS πάνω στην αλουμίνα η οποία είχε βυθιστεί σε ακετονιτρίλιο (Εικόνα 3.1). Το ακετονιτρίλιο επιλέχθηκε γιατί είναι ένας πολικός διαλύτης ο οποίος δεν διαλύει το PDMS και έχει μικρότερη πυκνότητα από αυτό ($\rho_{PDMS}=0.96 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{AC}=0.78 \text{ g/cm}^3$). Η εξίσωση Young δίνει:

$$\gamma_{S-PDMS} = \gamma_{S-AC} - \gamma_{AC-PDMS} \cos \theta_{AC-PDMS} \quad \text{Π3.3}$$

Όπου $\gamma_{AC-PDMS}$ είναι η διεπιφανειακή ενέργεια ακετονιτρίλιου με PDMS και $\cos \theta_{AC-PDMS}=0.06$. Τα PDMS και ακετονιτρίλιο είναι μη αναμειζίμα και η $\gamma_{AC-PDMS}=4.6 \pm 0.1 \text{ mN/m}$ μετρήθηκε με την μέθοδο της εκκρεμούς σταγόνας όπου μια σύριγγα με PDMS τοποθετήθηκε σε ένα δοχείο με ακετονιτρίλιο ($\lambda_C = (\gamma / (\rho_{PDMS} - \rho_{AC})g)^{1/2}$).



Εικόνα 3.1. Καθήμενη σταγόνα PDMS πάνω σε αλουμίνα περικυκλωμένη από ακετονιτρίλιο.

Στην πορεία χρησιμοποιήσαμε άλλη μια φορά την εξίσωση Young για το ακετονιτρίλιο πάνω στην αλουμίνα ώστε να βρούμε την γ_{S-AC} :

$$\gamma_{S-AC} = \gamma_S - \gamma_{AC} \cos\theta_{AC} \quad \text{Π3.4}$$

όπου $\gamma_{AC}=28.5\pm0.5$ mN/m, $\cos\theta_{AC}=0.96$. Συνδυάζοντας τις Π3.3 και Π3.4 προκύπτει ότι:

$$\gamma_{S-PDMS} = \gamma_S - \gamma_{AC} \cos\theta_{AC} - \gamma_{AC-PDMS} \cos\theta_{AC-PDMS} \quad \text{Π3.5}$$

Από αυτό βρίσκουμε το ζητούμενο αποτέλεσμα $\gamma_{S-PDMS}=8.4\pm1.4$ mN/m.

3.4 Εναλλακτικός υπολογισμός διεπιφανειακής ενέργειας στερεού/πολυμερή

Θα παρουσιάσουμε έναν διαφορετικό τρόπο υπολογισμού της διεπιφανειακής ενέργειας μεταξύ ενός στερεού και ενός πολυμερούς ο οποίος χρησιμοποιήθηκε ως τώρα στην βιβλιογραφία. Η συγκεκριμένη μέθοδος απαιτεί την γνώση των συνιστωσών FOCG της επιφανειακής τάσης των υπό μελέτη πολυμερών. Για το σκοπό αυτό, εκχέουμε αρχικά μια σταγόνα πολυμερούς μέσα σε ένα υγρό (μη αναμειξιμο με το πολυμερές) του οποίου γνωρίζουμε τις συνιστώσες (γ_L^{LW} , γ_L^+ , γ_L^-) και από το τριχοειδικό μήκος υπολογίζουμε την διεπιφανειακή τάση, γ_{LP} , υγρού/πολυμερούς. Στην συνέχεια, επαναλαμβάνοντας την διαδικασία με τρία διαφορετικά υγρά και χρησιμοποιώντας την σχέση (ισοδύναμη με την 5.8):

$$\gamma_{LP} = ((\gamma_L^{LW})^{1/2} - (\gamma_P^{LW})^{1/2})^2 + 2((\gamma_L^+ \gamma_L^-)^{1/2} + (\gamma_P^+ \gamma_P^-)^{1/2} - (\gamma_L^+ \gamma_P^-)^{1/2} - (\gamma_L^- \gamma_P^+)^{1/2}) \quad \text{Π3.6}$$

δημιουργούμε ένα σύστημα τριών εξισώσεων με τρεις αγνώστους από την λύση του οποίου εξάγουμε τις συνιστώσες γ_P^{LW} , γ_P^+ , γ_P^- του πολυμερούς. Το σύστημα αυτό είναι μη γραμμικό, πεπλεγμένο και τάξης μεγαλύτερο της μονάδας με αποτέλεσμα να παρουσιάζει δυσκολίες στην επιλυσή του. Καταρχήν, δεν δίνει μοναδική λύση αλλά δύο δυνατές τριάδες λύσεων. Σημαντικό ρόλο παίζει και η επιλογή των τριών υγρών. Επιπλέον, έχει πολύ μεγάλη ευαισθησία ως προς τις τιμές των γ_{LP} με τις οποίες θα τροφοδοτηθεί το σύστημα. Για παράδειγμα η ακρίβεια στην τιμή της γ_{LP} καθορίζει αν το σύστημα θα έχει πραγματικές ή φανταστικές λύσεις ή ακόμα και αν δεν θα έχει

καμία λύση. Βλέπουμε δηλαδή ότι σαν προσέγγιση παρουσιάζει πολλές αδυναμίες από την στιγμή που τα αποτελέσματα κάθε άλλο παρά αξιόπιστα μπορούν να θεωρηθούν.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4

Επίδραση του περιορισμού στην θερμοκρασία υάλου

4.1 Μεταβολή της θερμοκρασίας υάλου συναρτήσει της διαμέτρου του πόρου

Έχει παρατηρηθεί ότι ο περιορισμός πολλών υγρών ή πολυμερών σε 3-D (τυχαίοι υαλώδεις πόροι) και 2-D (ΑΑΟ πόροι) γεωμετρίες έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της θερμοκρασίας υάλου, η ελάττωση αυτή επιπλέον, γίνεται τόσο πιο έντονη όσο μειώνεται η διάμετρος του πόρου. Μέχρι στιγμής, δεν υπάρχει κάποια θεωρία που μπορεί να χρησιμοποιηθεί αναλυτικά για να εξηγήσει το παραπάνω φαινόμενο. Είναι όμως δυνατόν, με φαινομενολογικό τρόπο, μέσω θερμοδυναμικών επιχειρημάτων, να περιγραφεί η παρατηρούμενη τάση του T_g εντός των πόρων.

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση Kelvin για ένα κυλινδρικό πόρο με διάμετρο, r , η μείωση της πίεσης στο υγρό υπό περιορισμό σε σύγκριση με την πίεση των ατμών, μπορεί να γραφεί ως:

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad \text{Π4.1}$$

όπου σ είναι η επιφανειακή ενέργεια του υγρού. Εφόσον η τιμή του dT_g/dP είναι συνήθως γνωστή από πειράματα σε υψηλές πιέσεις, μπορεί να εκτιμηθεί η αντίστοιχη μείωση του T_g στους πόρους ως:

$$\Delta T_g = \frac{dT_g}{dP} \Delta P = \frac{dT_g}{dP} \frac{2\sigma}{r} \quad \text{Π4.2}$$

Συνεπώς, η ζητούμενη $1/r$ εξάρτηση του ΔT_g έχει εξαχθεί. Επίσης, έχει ελεγχθεί για απλά υγρά όπως η σαλόλη και το OTP σε τυχαίους υαλώδεις πόρους (ακτίνας ~ 2.5 nm) ότι είναι σε πολύ καλή συμφωνία με την πειραματικά μετρούμενη τιμή του ΔT_g [1,2]. Στην περίπτωση που το περιοριστικό μέσο είναι οι ΑΑΟ πόροι, χρησιμοποιώντας την επιφανειακή τάση της γλυκερόλης, $\gamma_L=64$ mN/m, βρίσκουμε ότι η μείωση της πίεσης σε πόρους με διάμετρο 25 nm έχει την τιμή $\Delta P=10$ MPa. Παίρνοντας σαν δεδομένο ότι $dT_g/dP=0.04$ K/MPa για την γλυκερόλη, υπολογίζουμε την ελάττωση της θερμοκρασίας υάλου, $\Delta T_g=0.4$ K. Η συγκεκριμένη τιμή, δεν συμφωνεί με τα πειραματικά ευρήματα ($\Delta T_g=3$ K) της παραγράφου 5.2. Αυτό σημαίνει ότι η ελάττωση του T_g δεν μπορεί να είναι απλά το αποτέλεσμα της τριχοειδούς επίδρασης στα υπό περιορισμό υγρά ή πολυμερή εντός ΑΑΟ πόρων.

4.2 Αναφορές

[1] Zhang J.; Liu G.; Jonas J. *Phys. Chem.* (**1992**), 96, 3478-3480.

[2] Patkowski A.; Ruths T.; Fischer E.W. *Phys. Rev. E* (**2003**), 67, 021501.

List of publications

[1] **Stelios Alexandris**, Georgios Sakellariou, Martin Steinhart, and George Floudas, “Dynamics of Unentangled *cis*-1,4-Polyisoprene Confined to Nanoporous Alumina” **Macromolecules**, *47*, 3895–3900 (2014).

[2] **Stelios Alexandris**, Periklis Papadopoulos, Georgios Sakellariou, Martin Steinhart, Hans-Jürgen Butt, and George Floudas, “Interfacial Energy and Glass Temperature of Polymers Confined to Nanoporous Alumina” **Macromolecules**, *49*, 7400–7414 (2016).

[3] Yang Yao, **Stelios Alexandris**, Franziska Henrich, Günter Auernhammer, Martin Steinhart, Hans-Jürgen Butt, and George Floudas, “Complex dynamics of capillary imbibition of poly(ethylene oxide) melts in nanoporous alumina” **Journal of Chemical Physics**, *146*, 203320 (2017).

[4] **Stelios Alexandris**, Adrian Franczyk, George Papamokos, Bogdan Marciniak, Krzysztof Matyjaszewski, Kaloian Koynov, Markus Mezger, and George Floudas, “Polymethacrylates with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Moieties: Influence of Spacer Length on Packing, Thermodynamics, and Dynamics” **Macromolecules**, *48*, 3376–3385 (2015).

[5] **Stelios Alexandris**, Adrian Franczyk, George Papamokos, Bogdan Marciniak, Robert Graf, Krzysztof Matyjaszewski, Kaloian Koynov, and George Floudas, “Dynamic Heterogeneity in Random Copolymers of Polymethacrylates Bearing Different Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Moieties (POSS)” **Macromolecules**, *50*, 4043–4053 (2017).

(In preparation)

[6] **Stelios Alexandris**, Aggelos Iosifidis, Martin Steinhart, Yves Geerts and George Floudas, “Polymorphism of benzothiophene derivatives on confinement” in preparation

[7] **Stelios Alexandris**, Martin Steinhart and George Floudas, “Dynamics of Poly(methyl methacrylate) Confined to Nanoporous Alumina” in preparation