



Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών στη Φυσική με Ειδίκευση στην
Πειραματική Φυσική

Επίδραση της Αρχιτεκτονικής του
Πολυϊσοπρενίου στη Δυναμική υπό
Περιορισμό

Παναγιώτης Καρδάσης

Επιβλέπων

Γεώργιος Φλούδας

Ιωάννινα 2021

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Φυσικής Συμπυκνωμένης Ύλης και Επιστήμης των Υλικών του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, στα πλαίσια του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών στη Φυσική με ειδίκευση στην Πειραματική Φυσική.

Αρχικά ευχαριστώ θερμά τον Καθηγητή του τμήματος Φυσικής κ. Φλούδα Γεώργιο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, τη συνεχή καθοδήγηση, την αμέριστη υποστήριξή του, την ανάθεση και την υπόδειξη ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος. Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω του χημικούς τον Αν. Καθηγητή κ. Σακελλαρίου Γεώργιο του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών για τη σύνθεση των αστεροειδών πολυϊσοπρενίων και τον Καθηγητή κ. Martin Steinhart του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Osnabrueck για την κατασκευή των μεμβρανών της νανοπορώδους αλουμίνας.

Δε θα μπορούσα να παραλείψω τις ευχαριστίες μου στην ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου για την άψογη συνεργασία και το καθημερινά ευχάριστο κλίμα καθώς και στον τεχνικό του εργαστηρίου κ. Γ. Τσουμάνη για την τεχνική υποστήριξη και την καθημερινή βοήθεια του.

Ευχαριστώ το ΕΛΙΔΕΚ για την υποτροφία μέσω του Προγράμματος για την ενίσχυση των μελών ΔΕΠ και Ερευνητών/τριών και την προμήθεια ερευνητικού εξοπλισμού μεγάλης αξίας το οποίο συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Τράπεζα Επενδύσεων. Έργο 183: “Δυναμική Πολυμερών υπό Διδιάστατο Περιορισμό (POLYCONF)”.

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε -για πρώτη φορά- η επίδραση της αρχιτεκτονικής στη δυναμική πολυμερών υπό περιορισμό. Χρησιμοποιήθηκαν μια σειρά μοντέλων αστεροειδών πολυμερών που βασίζονται στο *cis* - 1,4 πολυϊσοπρένιο με αριθμό κλάδων από 6 έως 64 και διαφορετικές μοριακές μάζες καθώς και περιοριστικά μέσα νανοπορώδους αλουμίνας με διάμετρο, d , ώστε ο λόγος του μεγέθους της αλυσίδας προς τη διάμετρο να μεταβάλλεται από $2R_g/d = 0.011$ (ασθενής περιορισμός) σε 0.631 (ισχυρός περιορισμός).

Βρέθηκε ότι τα αστεροειδή πολυμερή εμφανίζουν διαφορές στις διαμορφώσεις και τη δυναμική υπό περιορισμό σε σχέση με τα γραμμικά πολυμερή. Ο μεγάλος αριθμός ελεύθερων άκρων και η τάση τους για προσρόφηση στα τοιχώματα της αλουμίνας μειώνουν τη διηλεκτρική ένταση του μηχανισμού της κίνησης των κλάδων. Από τη μείωση της διηλεκτρικής έντασης του μηχανισμού εκτιμήθηκε ότι μεγάλο ποσοστό των κλάδων βρίσκεται σε απόσταση $2R_g$ από την επιφάνεια και επηρεάζεται από αυτή. Στους μικρότερους πόρους που μελετήθηκαν (20 nm , $2R_g/d = 0.598$) πρακτικά όλες οι αλυσίδες βρίσκονται σε απόσταση $2R_g$ από τα τοιχώματα και η διηλεκτρική ένταση του μηχανισμού ήταν ελάχιστη.

Η προσρόφηση των αλυσιδών στην επιφάνεια, έχει επιπτώσεις και στη δυναμική των κλάδων αλλά και των τμημάτων της αλυσίδας (segments). Βρέθηκε ότι η δυναμική της αλυσίδας επηρεάζεται (γίνεται βραδύτερη) από την αύξηση των εμπλοκών κοντά στην επιφάνεια. Η ύπαρξη βαθμίδας εμπλοκών - περισσότερες κοντά στα τοιχώματα και λιγότερες στο κέντρο των πόρων - έχει επιπτώσεις και στην τμηματική δυναμική σε θερμοκρασίες στη γειτονία της υαλοποίησης (T_g). Πρόεκυψε ότι τα αστεροειδή πολυμερή βρίσκονται εκτός ισορροπίας ακόμη και σε θερμοκρασίες $T_g^{bulk} + 10\text{ K}$ παρά τον ασθενή περιορισμό ($2R_g/d = 0.030$). Τα αποτελέσματα της εργασίας ως προς τη διαφοροποίηση γραμμικών και αστεροειδών πολυμερών πρέπει να ληφθούν υπόψη σε εφαρμογές όπου πολύπλοκες μακρομοριακές αρχιτεκτονικές βρίσκονται σε περιορισμένες γεωμετρίες.

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή στη Δυναμική Γραμμικών και Αστεροειδών Πολυμερών	10
1.1	Εισαγωγή	10
1.2	Εφαρμογές	11
1.3	Υαλώδης Μετάβαση	12
1.4	Δυναμική Γραμμικών Πολυμερών	14
1.4.1	Μοντέλο Rouse και κανονικοί τρόποι ταλάντωσης	16
1.5	Δυναμική Αστεροειδών Πολυμερών	18
1.5.1	Μοντέλο Rouse	20
1.5.2	Διαμόρφωση Αστεροειδών Πολυμερών.	23
1.5.3	Περαιτέρω Ανάλυση των Μηχανισμών Χαλάρωσης	28
	Αναφορές	34
2	Δισδιάστατος Περιορισμός Πολυμερών σε Νανοπορώδη Αλουμίνια	36
2.1	Εισαγωγή	36
2.2	Ένθεση πολυμερών σε Νανοπόρους	37
2.3	Προσρόφηση και Διαμόρφωση Αλυσίδων σε Επιφάνειες	39
2.4	Διεπιφανειακή Ενέργεια και Θερμοκρασία Υάλου	42
2.5	Πολυ(προπυλενογλυκόλη) υπό Περιορισμό	45
2.6	Αστεροειδή Πολυμερή υπό Περιορισμό	46

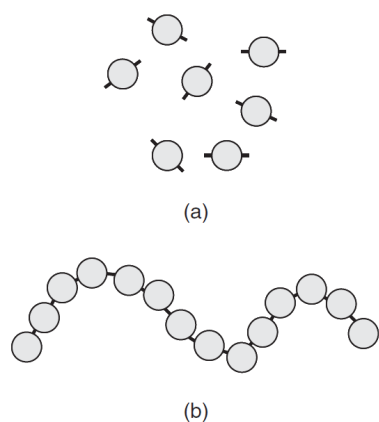
2.7	Γραμμικό Πολυϊσοπρένιο υπό Περιορισμό	46
	Αναφορές	52
3	Πειραματικές Τεχνικές	54
3.1	Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης	54
3.1.1	Διαφορική θερμιδομετρία Σάρωσης Διαμορφωμένου ρυθμού	57
3.2	Ρεολογία	60
3.3	Διηλεκτρική Φασματοσκοπία	66
3.3.1	Μηχανισμός Debye και Ανάλυση Δεδομένων	71
3.3.2	Κατανομή διηλεκτρικών χρόνων χαλάρωσης	74
	Αναφορές	79
4	Αποτελέσματα και Συζήτηση	82
4.1	Εισαγωγή	82
4.2	Δυναμική Αστεροειδούς Πολυϊσοπρενίου Απουσία Περιορισμού	83
4.3	Αστεροειδή Πολυϊσοπρένια Υπό Περιορισμό σε Νανοπορώδη Αλουμίνα	93
4.3.1	Δυναμική Αστεροειδών Πολυϊσοπρενίου Υπό Περιορισμό	94
4.3.2	Ποια η προέλευση των δύο τμηματικών μηχανισμών υπό περιορισμό; Εξάρτηση της τμηματικής δυναμικής από το ρυθμό ψύξης.	105
4.3.3	Διαμορφώσεις Αστεροειδών στα Τοιχώματα των Πόρων	114
	Αναφορές	122

Συμπεράσματα	124
Α' Παράρτημα	126

1 Εισαγωγή στη Δυναμική Γραμμικών και Αστεροειδών Πολυμερών

1.1 Εισαγωγή

Ως εύπλαστη ύλη (ή χαλαρή στερεά ύλη) χαρακτηρίζεται η ύλη που παραμορφώνεται εύκολα από θερμικές διακυμάνσεις και εξωτερικές δυνάμεις.[1] Τα κύρια χαρακτηριστικά της εύπλαστης ύλης είναι οι μεγάλες κλίμακες μήκους και χρόνου των σωματιδίων, κλίμακες κίνησης από μερικά νάνο-δευτερόλεπτα έως ώρες και αιώνες (aging), συμπεριφορές που καθορίζονται κυρίως από εντροπικές αλληλεπιδράσεις, συστήματα εκτός ισορροπίας και μεγάλη απόκριση σε εξωτερικές διαταραχές όπως διατμητική ροή και ηλεκτρικό πεδίο. Επιπλέον, παρουσιάζει πολύπλοκες δομές με ιδιαίτερες ιδιότητες που μπορούν να προκύψουν από μόνες τους κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες και θερμοκρασία. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται αυτο-οργάνωση (self-assembly) και αποτελεί βασικό συστατικό για τη ζωή.[2, 3] Η εύπλαστη ύλη περιλαμβάνει μια μεγάλη ποικιλία υλικών όπως τα κολλοειδή, τους υγρούς κρυστάλλους και με κύριο εκπρόσωπο τα πολυμερή: υλικά τεράστιας τεχνολογικής σημασίας και μεγάλου ενδιαφέροντος από την άποψη βασικής φυσικής. Τα πολυμερή χρησιμοποιούνται σχεδόν σε όλους τους τομείς της σύγχρονης ζωής.[4]



Σχήμα 1: (a) Απεικόνιση μορίων (μονομερή) σε τυχαίες θέσεις, (b) τα μονομερή ενώνονται δημιουργώντας μια αλυσίδα (πολυμερές) από επαναλαμβανόμενες μονάδες.

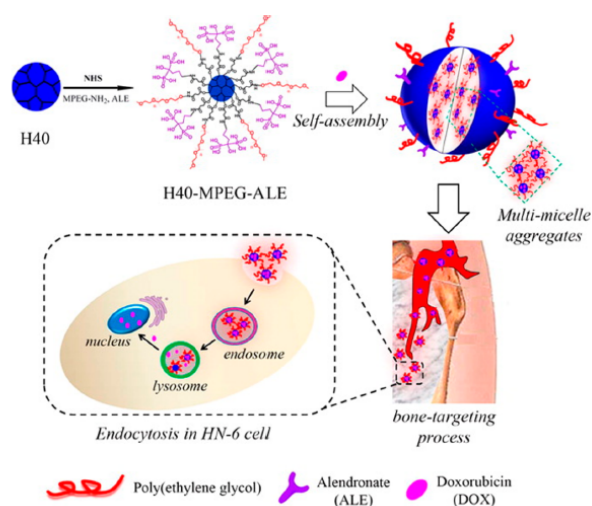
Τα πολυμερή μπορεί να είναι τεχνητά ή φυσικά. Αποτελούνται από μακρομόρια, σε μια αλυσίδα από επαναλαμβανόμενες μονάδες. Το είδος της επαναλαμβανόμενης μονάδας (πολωσιμότητα, συμμετρία, μέγεθος, είδος ατόμων) και ο βαθμός πολυμερισμού καθορίζουν εν πολλοίς τη δομή (μορφολογία) και τη δυναμική τους. Τα πολυμερή αποτελούν πολλά από τα υλικά των ζωντανών οργανισμών, συμπεριλαμβανομένων, για παράδειγμα, πρωτεϊνών,

κυτταρίνης και νουκλεϊκών οξέων. Οι γενετικές πληροφορίες της ζωής είναι εγγεγραμμένες σε μια άλλη σημαντική κατηγορία βιο-πολυμερούς, το DNA.

Σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της δυναμικής του *cis* – 1,4 πολυϊσοπρενίου σε αρχιτεκτονική αστεριού σε bulk και υπό δισδιάστατο περιορισμό σε νανοπορώδη αλουμίνα. Παρότι διάφορα γραμμικά πολυμερή (συμπεριλαμβανομένου του *cis* – 1,4 PI) έχουν μελετηθεί υπό περιορισμό, η μελέτη αστεροειδούς πολυμερούς γίνεται για πρώτη φορά. Το ενδιαφέρον εστιάζεται κυρίως στην επίδραση του αριθμού των κλάδων και τη μοριακής μάζας στη δυναμική υπό περιορισμό.

1.2 Εφαρμογές

Τα αστεροειδή πολυμερή είχαν προσελκύσει σημαντικό ενδιαφέρον ήδη κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1990. Πρώτον, από τεχνικής άποψης, τα αστεροειδή πολυμερή είναι σημαντικά σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές. Ένα παράδειγμα είναι τα υδρογονωμένα πολυϊσοπρένια, τα οποία χρησιμοποιούνται ως τροποποιητές ιξώδους σε εφαρμογές βιομηχανίας πετρελαίου λόγω της εξαιρετικής τους σταθερότητας.[5] Παράλληλα, τα εμπορικά αστεροειδή πολυμερή χρησιμεύουν σε πολλές φαρμακευτικές και ιατρικές εφαρμογές. Τα αστεροειδή έχουν εξεταστεί ως φορείς φαρμάκων καθώς μπορούν να παρέχουν παρατεταμένη, ελεγχόμενη και στοχευμένη μεταφορά φαρμάκων (σχήμα 2). Ως τέτοια συστήματα έχουν προταθεί υπερ-διακλαδωμένοι πολυεστέρες. Ωστόσο, οι περισσότερες εφαρμογές σε αυτόν τον τομέα, που περιγράφονται στη βιβλιογραφία, αφορούν δενδριμερή. Μια ενδιαφέρουσα μελέτη εξέτασε την επίδραση του μεγέθους δενδριμερούς όταν χρησιμοποιείται μέσα στο ανθρώπινο σώμα. Διαπίστωσαν ότι τα μεγάλα δενδριμερή που διοχετεύθηκαν, απεκκρίθηκαν από το σώμα εντός δύο ημερών ενώ τα μικρότερα δενδριμερή συσσωρεύτηκαν κυρίως στο ήπαρ, στους νεφρούς και στον σπλήνα.[8] Η χρήση των υπερ-διακλαδωμένων πολυμερών ως βάση για διάφορες ρητίνες επικάλυψης ή επένδυσης έχει περιγραφεί στη βιβλιογραφία.[9]



Σχήμα 2: Μικύλλια σε διάλυμα ως φορέας για τη χορήγηση φαρμάκων με στόχο τα οστά. Η ουσία *doxorubicin* χρησιμοποιήθηκε ως πρότυπο αντικαρκινικό φάρμακο και ενσωματώθηκε στα μικύλλια.[6, 7]

1.3 Υαλώδης Μετάβαση

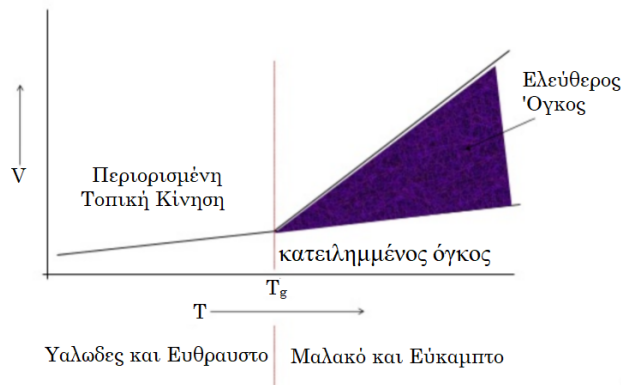
Ο νομπελίστας φυσικός P.W. Anderson είχε αναφέρει το 1995 ότι «το πιο ενδιαφέρον άλυτο πρόβλημα στη θεωρία της στερεάς κατάστασης είναι πιθανά, η θεωρία της φύσης της υάλου και της υαλώδους μετάβασης».[10] Τα κανονικά υγρά μπορούν να μετασχηματιστούν κατά τη διαδικασία της ψύξης σε δύο διαφορετικές στερεές μορφές: ύαλο και κρύσταλλο. Τα υαλώδη στερεά χαρακτηρίζονται πρωτίστως από δομική αταξία.[11] Τα μόρια στην ύαλο στερεοποιούνται σε τυχαίες θέσεις παρόμοιες με αυτές που είχαν στην υγρή φάση. Ως υαλώδης μετάβαση, αναφέρεται η δραματική επιβράδυνση των κινητικών διεργασιών, όπως η διάχυση, η ροή και οι μοριακοί επαναπροσανατολισμοί. Είναι ένα γενικό φαινόμενο που απαντάται σε οργανικά, ανόργανα, μεταλλικά, πολυμερή και κολλοειδή υλικά. Η θερμοκρασία μετάβασης στον ύαλο είναι αναμφισβήτητα η πιο σημαντική παράμετρος που ελέγχει τις ιδιότητες τους. Στα άμορφα πολυμερή συνοδεύεται από τη μετάβαση, από ρευστο-ελαστική στην εύθραυστη υαλώδη κατάσταση.

Η μετάβαση από την υγρή στη στερεά φάση δεν λαμβάνει χώρα σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία αλλά σε ένα θερμοκρασιακό διάστημα στη περιοχή μιας θερμοκρασίας T_g (Glass-to-liquid temperature), που καλείται θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης.[12] Το θερμοκρασιακό εύρος της μετάβασης, ΔT_g , εξαρτάται από την ταχύτητα ψύξης του υλικού. Υπάρχουν διάφοροι ορισμοί για την θερμοκρασία μετάβασης. Στο T_g , ο όγκος V , η ενθαλπία

H και η εντροπία S του συστήματος αποκλίνουν από τη γραμμή της ισορροπίας (σχήμα 3). Με τη μείωση της θερμοκρασίας T ή την αύξηση της πίεσης P , ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης των υπερψυγμένων υγρών (supercooled liquids) γίνεται όλο και μεγαλύτερος. Το T_g μπορεί να οριστεί πρακτικά ως η θερμοκρασία στην οποία ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης των μορίων είναι περίπου εκατό δευτερόλεπτα. Η υαλώδης ‘μετάβαση’ παρότι είναι κινητικής προέλευσης εμφανίζει κάποια χαρακτηριστικά θερμοδυναμικής μετάβασης δεύτερης τάξης. Για αυτόν τον λόγο, έχουν γίνει κάποιες προσπάθειες για να περιγραφεί μέσω των εξισώσεων Ehrenfest[13]:

$$\left(\frac{dT_g}{dP}\right) = \frac{V_g T_g \Delta\alpha_P}{\Delta C_P} \quad (1.1)$$

όπου, ΔC_P , η μεταβολή της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση στο T_g και $\Delta\alpha_P$ η μεταβολή του συντελεστή θερμικής διαστολής υπό σταθερή πίεση.



Σχήμα 3: Σχηματική παράσταση της θερμοκρασιακής εξάρτησης του ειδικού όγκου του συστήματος για ένα υγρό που μπορεί σχηματίσει ύαλο. Σε κατάσταση ρευστού και υπερψυγμένου υγρού ο όγκος μειώνεται γραμμικά ενώ στην υαλώδη κατάσταση ελαττώνεται με πολύ πιο αργό ρυθμό.

Διάφορα θεωρητικά μοντέλα έχουν αναπτυχθεί στην προσπάθεια να περιγράψουν την υαλώδη μετάβαση. Το πιο γνωστό μοντέλο είναι η θεωρία του ελεύθερου όγκου. Στο μοντέλο του ελεύθερου όγκου, το μέγεθος του μη κατελιημμένου (ελεύθερου) όγκου, μειώνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας (σχήμα 3). Σε θερμοκρασίες πάνω από T_g , η κινητικότητα των αλυσίδων αυξάνεται λόγω της θερμικής ενέργειας και της διαθεσιμότητας περισσότερου ελεύθερου όγκου, οδηγώντας σε γρηγορότερες τμηματικές κινήσεις. Ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης των τμηματικών κινήσεων των πολυμερών περιγράφεται συναρτήσει της

θερμοκρασίας από τη σχέση VFT (Vogel-Fulcher-Tammann)[14]:

$$\tau = \tau_0 e^{B/(T-T_0)} \quad (1.2)$$

όπου τ είναι ο χρόνος χαλάρωσης, το τ_0 είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης σε άπειρη θερμοκρασία, B είναι παράμετρος που καθορίζεται από το υλικό και T_0 η ιδανική θερμοκρασία υάλου (περίπου 30 K κάτω από το T_g).[15] Εάν όλες αυτές οι σταθερές είναι γνωστές, τότε μπορεί να υπολογίσει το T_g από την εξίσωση VFT για $\tau=100$ s.

1.4 Δυναμική Γραμμικών Πολυμερών

Η διαμόρφωση των πολυμερών είναι γενικά ανεξάρτητη από τις χημικές λεπτομέρειες ενώ εξαρτάται από την εντροπία και την ελεύθερη ενέργεια Helmholtz .Η αλυσίδα πρέπει να βρει ένα συμβιβασμό μεταξύ αυτών των δύο όρων ώστε να βελτιστοποιήσει το σχήμα και το μέγεθός της.[16] Ένα γραμμικό ομοπολυμερές μπορεί να περιγραφεί ως μια διαδρομή ενός τυχαίου περιπατητή. Θεωρούμε ότι το διάνυσμα του κάθε δεσμού περιγράφεται σύμφωνα με μια κατανομή Gauss με μέση τιμή μηδέν και διακύμανση $b^2/3$ και δίνεται από τη σχέση:

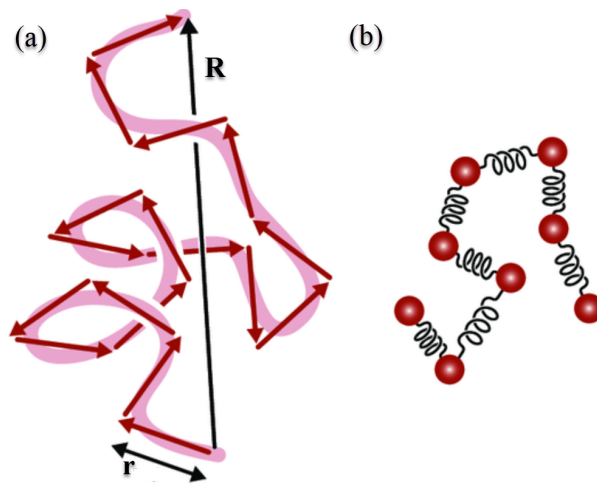
$$P(\vec{r}) = \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{3\vec{r}^2}{2b^2}\right] \quad (1.3)$$

όπου b το μήκος το οποίο γειτονικά τμήματα του πολυμερούς δε συσχετίζονται μεταξύ τους, το στατιστικό μήκος Kuhn. Μια τέτοια αλυσίδα Gauss περιγράφεται συχνά από ένα μηχανικό μοντέλο σφαιριδίων που συνδέονται με αρμονικά ελατήρια. Η δυναμική ενέργεια μιας τέτοιας αλυσίδας δίνεται από:

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{2}\kappa \sum_{i=1}^N r_i^2 \quad (1.4)$$

με $\kappa = \frac{3\kappa_B T}{b^2}$ η σταθερά του εκάστοτε ελατηρίου.

Το ιξώδες των πολυμερικών υλικών καθορίζεται από τη δυναμική των πολυμερικών αλυσίδων. Εάν οι αλυσίδες είναι πολύ μικρές η δυναμική τους καθορίζεται από την τριβή μεταξύ των μονομερών. Σύμφωνα με τη θεωρία Rouse[18], το ιξώδες η αυτών των μορίων έχει μια απλή σχέση που κλιμακώνεται με το μήκος της αλυσίδας N , ως $\eta \propto N$, όπου N ο αριθμός



Σχήμα 4: (a) Πολυμερές που αντιπροσωπεύεται από τυχαίο περιπατητή με βήματα μήκους r και R η απόσταση από άκρο σε άκρο μεταξύ των δύο άκρων της αλυσίδας. (b) Αναπαράσταση του μοντέλου στο οποίο η αλυσίδα αντιπροσωπεύεται από μια σειρά σφαιριδίων που συνδέονται με ελατήρια.[17]

των επαναλαμβανόμενων μονάδων. Όταν το μήκος της αλυσίδας είναι μεγαλύτερο από ένα κρίσιμο μήκος, γνωστό και ως μήκος εναγκαλισμού, N_e , η δυναμική των αλυσίδων θα παρεμποδίζεται σε μεγάλο βαθμό από τοπολογικούς περιορισμούς, που αναφέρονται ως εμπλοκές μεταξύ των αλυσίδων. Οι εμπλοκές θεωρούνται συνήθως ότι περιορίζουν αποτελεσματικά την πλευρική κίνηση μεμονωμένων πολυμερικών αλυσίδων σε μια περιοχή τύπου σωλήνα (έτσι, μια αλυσίδα θα ολισθαίνει εμπρός και πίσω ή θα επανέρχεται κατά μήκος του σωλήνα, αντί να κινείται τυχαία μέσω ενός τρισδιάστατου χώρου). Όταν ο χρόνος t είναι μικρότερος από τον χαρακτηριστικό χρόνο, τ , εμπλοκής της αλυσίδας δεν αισθάνεται τους περιορισμούς του σωλήνα που σχηματίζεται από τις γειτονικές της αλυσίδες. Έτσι, μπορεί να κινηθεί ιστροπικά. Σε ενδιάμεσους χρόνους, $\tau_e < t < \tau_R$, τα τμήματα της αλυσίδας κινούνται κατά μήκος του άξονα του σωλήνα με τρόπο που μοιάζει με την κίνηση Rouse όπου τ_R είναι ο χρόνος Rouse και μόνο τα δύο άκρα της αλυσίδας εξερευνούν νέο χώρο. Τα εσωτερικά τμήματα της αλυσίδας συμπεριφέρονται από το μοντέλο τυχαίου περιπατητή στο εσωτερικό του σωλήνα. Το μοντέλο Rouse περιγράφεται αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο.

Πέρα από το χρόνο Rouse ($\tau_R < t < \tau_d$), η αλυσίδα κινείται μέσα στον σωλήνα με μονοδιάστατο διάχυτο τρόπο, όπου τ_d είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος απεμπλοκής. Σε μεγαλύτερους χρόνους ($t > \tau_d$) η αλυσίδα μπορεί να ξεφύγει εντελώς από τον αρχικό σωλήνα και να σχηματίσει ένα νέο σωλήνα με τις γειτονικές αλυσίδες.[19] Το μοντέλο αυτό, γνωστό

και ως μοντέλο του ερπυσμού προτάθηκε από τον Pierre-Gilles de Gennes (Nobel φυσικής το 1991).[1] Σύμφωνα με το μοντέλο το ιξώδες δίνεται από τη σχέση $\eta \propto N^3$, που γενικά βρίσκεται σε συμφωνία με τις πειραματικές παρατηρήσεις.[20] Πειραματικά έχει βρεθεί ένας εκθέτης ~ 3.4 ως αποτέλεσμα δυο μηχανισμών: (α) των διακυμάνσεων του μήκους του σωλήνα, (β) της μερικής άρσης των περιορισμών και της αναδιοργάνωσης του σωλήνα.[21]

1.4.1 Μοντέλο Rouse και κανονικοί τρόποι ταλάντωσης

Στην περίπτωση γραμμικών πολυμερών που δεν μπλέκονται, η δυναμική των ίδιων περιγράφεται από το μοντέλο Rouse κατά το οποίο μια αλυσίδα θεωρείται ότι αποτελείται από μια σειρά από σφαίρες ή χάντρες που συνδέονται με ελατήρια και θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι είναι ένας απλός γραμμικός αρμονικός ταλαντωτής του οποίου η δυναμική μπορεί να μοντελοποιηθεί από την κίνηση τύπου Brown. Το μοντέλο Rouse αγνοεί τις υδροδυναμικές αλληλεπιδράσεις (αλληλεπίδραση των σφαιριδίων με το διαλύτη). Ένας τρόπος περιγράφης της κίνηση Brown είναι να γραφεί το άθροισμα των δυνάμεων λόγω αδιάκοπης τυχαίας σύγκρουσης των μορίων του ρευστού με το σωματίδιο. Δεδομένου ότι η ακριβής χρονική εξάρτηση μιας τέτοιας δύναμης δεν μπορεί να είναι γνωστή, θεωρείται ως στοχαστική μεταβλητή με την αντίστοιχη κατανομή.

Έστω μια γραμμική αλυσίδα αποτελούμενη από N Gaussian υπομόρια που τοποθετείται σε ιξώδες μέσο. Κάθε υπομόριο, αποτελούμενο από N Kuhn τμήματα διαμορφώνεται περαιτέρω ως σφαιρίδιο με συντελεστή τριβής, $\zeta = N\zeta_0$, όπου ζ_0 ο συντελεστής τριβής ενός τμήματος. Η τριβή μπορεί να θεωρηθεί ότι προκαλείται από την κίνηση μιας αλυσίδας σε σχέση με το υπόλοιπο υλικό, η οποία σε μια πρώτη προσέγγιση μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι σε ηρεμία. Η χρονική εξέλιξη της θέσης $\vec{R}(n, t)$ της n -οστής σφαίρας της αλυσίδας καθορίζεται από ελαστικές δυνάμεις, δυνάμεις τριβής καθώς και δυνάμεις τύπου Brownian. Για $N \gg 1$, η χρονοεξαρτώμενη εξίσωση που τη περιγράφει λαμβάνει τη μορφή:

$$\vec{F}_b(n, t) - \zeta \left[\frac{\partial \vec{R}(n, t)}{\partial t} - \vec{u}(n, t) \right] + \kappa \frac{\partial^2 \vec{R}(n, t)}{\partial n^2} = 0 \quad (1.5)$$

όπου $\vec{F}_B(n, t)$ είναι η δύναμη τύπου Brownian, $\vec{u}(n, t)$ η ταχύτητα του μέσου και κ η σταθερά του ελατηρίου. Λόγω του χαοτικού χαρακτήρα του, οι ακόλουθες υποθέσεις φαίνεται να είναι

κατάλληλες για τις μέσες τιμές των ιδιοτήτων:

$$\begin{aligned}\langle \vec{F}_B(n, t) \rangle &= 0 \\ \langle \vec{F}_B(n, t) \vec{F}_B(n', t') \rangle &= 2\zeta\kappa_B T \delta(n - n') \delta(t - t')\end{aligned}\quad (1.6)$$

Για μια ελεύθερη αλυσίδα Rouse (που δεν υφίστανται εξωτερικές δυνάμεις εφελκυσμού στα άκρα της) η συνοριακή συνθήκη για τη σχέση (1.5) δίνεται από:

$$\frac{\partial \vec{R}}{\partial t} = 0 \text{ για } n = 0, N \quad (1.7)$$

Από τις σχέσεις 1.5 και 1.7, το διάνυσμα \vec{R} αναπτύσσεται σε άθροισμα γραμμικών συνδυασμών όλων των ανεξάρτητων λύσεων σε ένα εύρος $p = 0, \dots, N$:

$$\vec{R}(n, t) = \sum_{p=0}^N \vec{X}_p(t) \cos\left(p\pi \frac{n + 1/2}{N + 1}\right) \quad (1.8)$$

με $\vec{X}_p(t)$ το πλάτος των κανονικών τρόπων ταλάντωσης με $p=0, 1, \dots, N-1$. Η παραπάνω σχέση μπορεί να αναστραφεί ως προς τη συνάρτηση των τρόπων ταλάντωσης:

$$\vec{X}_p = \frac{1}{N + 1} \sum_{n=0}^N \vec{R}_n \cos\left(p\pi \frac{n + 1/2}{N + 1}\right) \quad (1.9)$$

Βάση των παραπάνω ο συντελεστής αυτοσυσχέτισης $C_p(t) = \langle \vec{X}_p(t) \cdot \vec{X}_p(0) \rangle$ δίνεται από τη σχέση:

$$C_p = \frac{Nb^2}{6\pi^2} \frac{1}{p^2} \exp\left[-\frac{p^2 t}{\tau_R}\right] \quad (1.10)$$

με συνάρτηση χρονικής συσχέτισης του διανύσματος αρχής-τέλους, R ,

$$\langle \vec{R}(t) \cdot \vec{R}(0) \rangle = \frac{N + 1}{\pi^2} b^2 \sum_{p=1}^N \frac{1}{p^2} \exp\left[-\frac{p^2 t}{\tau_R}\right] \quad (1.11)$$

όπου $\tau_R = \frac{\zeta N^2 b^2}{3\pi^2 \kappa_B T}$ ο μέγιστος χρόνος Rouse ($p = 1$) που προκύπτει θεωρώντας ότι

το υλικό διαχέεται σύμφωνα με τη σχέση Einstein με ολικό συντελεστή τριβής $\zeta = \frac{\kappa T}{D}$, όπου D ο συντελεστής διάχυσης.[22] Ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης του εκάστοτε τρόπου ταλάντωσης είναι αντιστρόφως ανάλογος του τετραγώνου του p , $\tau_p = \frac{\tau_R}{p^2}$.

Το μοντέλο του ελατηρίου που αναπτύχθηκε από τον Rouse, το οποίο δεν ενσωματώνει της αλληλεπίδραση με το διαλύτη, βρέθηκε να περιγράφει την ιξωδοελαστική συμπεριφορά των μικρών, γραμμικών αλυσίδων αρκετά καλά.[23] Για αλυσίδες μεγαλύτερες από μια κρίσιμη μοριακή μάζα ή μοριακή μάζα εναγκαλισμών, το συγκεκριμένο μοντέλο αποτυγχάνει να περιγράψει τη δυναμική των αλυσίδων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το μοντέλο έχει σχεδιαστεί για μια απομονωμένη αλυσίδα.

Ένα τροποποιημένο μοντέλο Rouse, το μοντέλο της «ημι-ευέλικτης» αλυσίδας (semiflexible chain model) αναπτύχθηκε από τον Haranau και ενσωματώνει την τοπική δυσκαμψία της αλυσίδας.[24] Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, οι χρόνοι των κανονικών τρόπων ταλάντωσης δίνονται από την σχέση:

$$\tau_p = \frac{\tau_R}{p^2 + \frac{\pi^2 C_\infty^2}{4N^2 \sin^2 \theta/2^4} p^4} \quad (1.12)$$

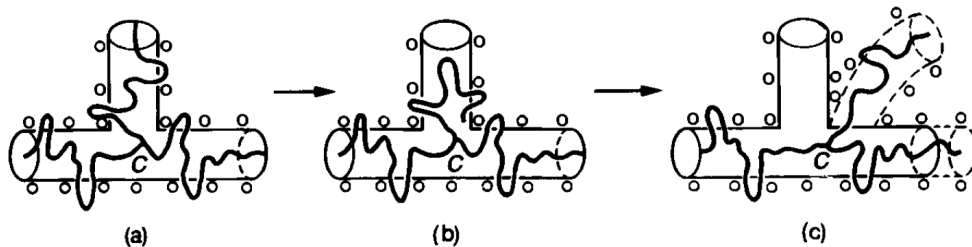
με C_∞ ο συντελεστής ευκαμψίας της αλυσίδας και θ η γωνία δεσμού της κύριας αλυσίδας.[25]

1.5 Δυναμική Αστεροειδών Πολυμερών

Τα πολυμερή σε αρχιτεκτονική αστεριού είναι μακρομοριακές οντότητες που αποτελούνται από f πολυμερικές αλυσίδες προσδεμένες σε ένα κοινό σημείο γνωστό και ως πυρήνας ή braching point .[6] Ο αριθμός των κλάδων f ονομάζεται επίσης *funcionality*. Όταν ο βαθμός πολυμερισμού N είναι ο ίδιος για όλες τις αλυσίδες τα αστερία ονομάζονται κανονικά ή συμμετρικά. Αυτά τα μακρομόρια μπορούν να ταξινομηθούν περαιτέρω σύμφωνα με τη χημική δομή ή μοριακή φύση του πυρήνα. Ένα αστέρι δυο κλάδων αποτελεί αναγκαστικά ένα γραμμικό πολυμερές. Οι μικροσκοπικές διαστάσεις του πυρήνα στον οποίο προσκολλώνται οι κλάδοι είναι σχετικά μικρός και μπορεί να θεωρηθούν αμελητέες. Καθώς ο αριθμός των κλάδων αυξάνεται, ή το μέγεθος του πυρήνα μικραίνει, δηλαδή η πυκνότητα των αλυσίδων ανά μονάδα επιφάνειας του πυρήνα μεγαλώνει, τα 'σωματίδια' μπορούν να θεωρηθούν ως

στερεοχημικά σταθεροποιημένα κολλοειδή.[26] Αντίθετα όταν το μέγεθος του πυρήνα είναι πολύ μεγαλύτερο από το χαρακτηριστικό μέγεθος του κλάδου, και η πυκνότητα ανα μονάδα επιφάνειας είναι σχετικά μικρή, ονομάζονται «νανοσωματίδια» (nanocomposites).

Το μοντέλο του ερπυσμού που περιγράφει τα γραμμικά πολυμερή αδυνατεί να περιγράψει τη δυναμική των διακλαδωμένων πολυμερών. Για λόγους απλούστευσης θεωρούμε ένα αστέρι με τρία άκρα όπως το σχήμα 5. Για ένα τέτοιο πολυμερές, το σημείο διακλάδωσης της αλυσίδας αποτελεί και το σημείο διακλάδωσης του νοητού σωλήνα μέσα στο οποίο βρίσκεται. Αν το σημείο διακλάδωσης μετακινείται σε έναν κλάδο του σωλήνα, το απωθούν προς την αρχική του θέση ελκτικές δυνάμεις που ασκούνται από τα υπόλοιπα άκρα. Σε αυτή τη περίπτωση, η κίνηση του ερπυσμού παρεμποδίζεται. Η χαλάρωση της αλυσίδας μπορεί να λάβει χώρα μέσω της ανάκλησης του κλάδου κατά μήκος του σωλήνα. Για παράδειγμα, μια πολυμερική αλυσίδα μπορεί να υπαναχωρήσει κατά μήκος του σωλήνα προς το σημείο διακλάδωσης και στη συνέχεια να μεταβεί σε ένα νέο σωλήνα (σχήμα 5).[19, 20]



Σχήμα 5: (a) Αστέρι με τρία ελεύθερα άκρα σε ένα δίκτυο από εμπόδια. (b) Το ένα άκρο υποχωρεί προς το κέντρο του πυρήνα κατά μήκος του σωλήνα. (c) Μετάβαση του άκρου σε νέο σωλήνα.[19]

Η ανάκληση του κλάδου κατά μήκος του σωλήνα κοστίζει ελεύθερη ενέργεια, και ως εκ τούτου η διεργασία είναι εκθετικά αργή με δυναμική ενέργεια ΔU . Συνεπώς, ο χρόνος χαλάρωσης για ένα πολυμερές με αρχιτεκτονική αστεριού μπορεί να περιγραφεί από τη σχέση:

$$\tau \propto \tau_0 \exp\left[\frac{\Delta U}{\kappa_B T}\right] \quad (1.13)$$

όπου τ_0 ο χαρακτηριστικός χρόνος της ‘απόπειρας/προσπάθειας’ για κίνηση, $\Delta U = U(L_a) - U(L_{eq})$ η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας του κλάδου μεταξύ της κατάστασης υπαναχώρησης και της κατάστασης σε ισορροπία. Η κίνηση μπορεί να απεικονιστεί ως κίνηση τύπου Brown ενός σωματιδίου σε αρμονικό δυναμικό, με κατανομή πιθανότητας $p \propto \exp\left[-\frac{\Delta U}{\kappa_B T}\right]$ και δυναμική

ενέργεια:

$$\Delta U = \frac{\kappa_B T}{N b^2} L_{eq}^2 \quad (1.14)$$

Από τις σχέσεις (1.13) και (1.14) προκύπτει ότι:

$$\tau \propto \tau_0 e^{\nu \frac{M_a}{M_e}} \quad (1.15)$$

όπου M_a η μοριακή μάζα ανα αλυσίδα, M_e η μοριακή μάζα εναγκαλισμού και ν μια υπολογίσιμη αριθμητική σταθερά.

Αντιστοίχως, μπορεί να υπολογιστεί και ο συντελεστής διάχυσης και το ιξώδες.[19, 27]
Το ιξώδες λαμβάνει τη μορφή:

$$\eta_0 \propto \left(\frac{M}{f M_e}\right)^2 \exp\left[\frac{15M}{8f M_e}\right] \quad (1.16)$$

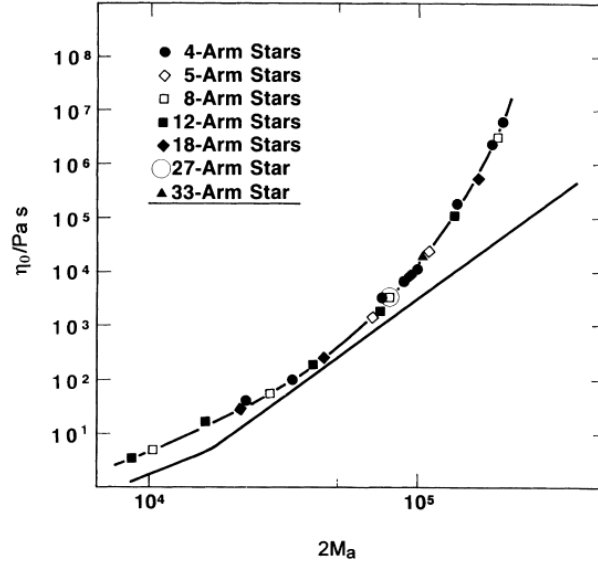
με f ο αριθμός των κλάδων, M η ολική μοριακή μάζα του αστεριού και M_e η μοριακή μάζα μεταξύ εμπλοκών. Επειδή $M_a \sim \frac{M}{f}$ το ιξώδες είναι ανεξάρτητο του f και εξαρτάται μόνο από το M_a . Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα έχει επιβεβαιωθεί πειραματικά. Στο σχήμα (6) διακρίνεται η εκθετική συμπεριφορά του ιξώδους σε αστέρια πολυϊσοπρενίου για διάφορες μοριακές μάζες και αριθμό άκρων. Παρατηρούμε την ισχυρή (εκθετική) εξάρτηση του ιξώδους από το $2M_a$ και την ανεξαρτησία από το f .

1.5.1 Μοντέλο Rouse

Ο Masao Doi το 1974 επίλυσε το μοντέλο Rouse για αστεροειδή πολυμερικά στο συνεχές όριο σε αντίθεση με τη διακριτή λύση που πρότεινε ο Rouse.[28, 29] Θεώρησε την εξίσωση της κίνησης των σφαιριδίων μιας γραμμικής αλυσίδας σύμφωνα με τη σχέση:

$$\zeta \frac{\partial \vec{r}_n}{\partial t} = -\vec{F}_n + \vec{F}_{n+1} \quad (n = 1, 2, \dots, N) \quad (1.17)$$

με r_1, r_2, \dots, r_N οι συντεταγμένες του κάθε υπό-μορίου, ζ ο συντελεστής τριβής όλων των σφαιριδίων και \vec{F}_n η στοχαστική δύναμη που ασκείται από το σφαιρίδιο στη θέση $(n - 1)$ στο



Σχήμα 6: Εξάρτηση του ιξώδους μηδενικής διάτμησης, η_0 , για πολυίσοπρένια με αρχιτεκτονική αστεριού, ως προς τη μοριακή μάζα της έκτασης του αστεριού (δηλαδή, το διπλάσιο της μοριακής μάζας μιας αλυσίδας). Η μαύρες ευθείες γραμμές υποδεικνύουν το ιξώδες των γραμμικών πολυίσοπρενίων ως προς τη μοριακή μάζα.[27]

n -οστό. Η δύναμη μπορεί να γραφεί ρητά στην ακόλουθη μορφή:

$$\vec{F}_n = \frac{3\kappa_B T}{b^2} (r_n - r_{n+1}) \quad (n = 2, 3, \dots, N) \quad (1.18)$$

με

$$\vec{F}_1 = \vec{F}_{N+1} = 0 \quad (1.19)$$

Θεωρώντας ότι η παράμετρος n , δε λαμβάνει διακριτές τιμές αλλά είναι μια συνεχής μεταβλητή, οι σχέσεις (1.17) και (1.16) μπορούν να ξαναγραφούν στη μορφή:

$$\zeta \frac{\partial \vec{r}(n, t)}{\partial t} = \frac{\partial \vec{F}(n, t)}{\partial n} \quad (1.20)$$

$$\vec{F}(n, t) = \frac{3\kappa T}{b^2} \frac{\partial \vec{r}(n, t)}{\partial n} \quad (1.21)$$

Για μια γραμμική αλυσίδα με χρόνο χαλάρωσης τ , το παραπάνω σύνολο διαφορικών εξισώσεων μπορεί να λυθεί εύκολα χρησιμοποιώντας μια γενική εξίσωση Maxwell της μορφής:

$r(n, t) = \Phi(n)e^{t/\tau}$ και οριακή συνθήκη, στο άκρο της αλυσίδας, $d\Phi/dn = 0$. Οι σχέσεις απλοποιούνται στη μορφή:

$$\frac{d^2\Phi}{dn^2} = -Q^2\Phi \quad (1.22)$$

με $Q^2 = 1/D\tau$, όπου $D = \frac{3k_B T}{b^2 \zeta}$ ο συντελεστής διάχυσης. Εφαρμόζοντας τη συνοριακή συνθήκη, η ιδιοσυνάρτηση Φ δίνεται από:

$$\Phi_p(n) = \cos(Q_p^2 n) \quad (1.23)$$

με $Q_p = \frac{p\pi}{N}$ και ιδιοχρόνους $\tau_p = \frac{\tau_{max}}{p^2}$, όπου $\tau_{max} = \frac{N^2}{D\pi^2}$.

Για αστεροειδή πολυμερή η υπο-αλυσίδα καθορίζεται από δύο παραμέτρους $n = (a, s)$, όπου a και s υποδεικνύουν κατά αντιστοιχία την υποαλυσίδα και το υπομόριο της υποαλυσίδας. Ως υπο-αλυσίδα του μη γραμμικού πολυμερούς ορίζεται το τμήμα μεταξύ των άκρων της αλυσίδας. Επιπλέον, θεωρούμε μια συνάρτηση λ τέτοια ώστε $\lambda(n) = d\Phi/dn$ που ικανοποιεί τη σχέση (1.22):

$$\frac{d^2\lambda}{dn^2} = -Q^2\lambda \quad (1.24)$$

με συνοριακές συνθήκες $\lambda(n) = 0$ στο άκρο της αλυσίδας και στο σημείο τομής με το πυρήνα $\frac{d\lambda}{dn}|_{n=n_1} = \frac{d\lambda}{dn}|_{n=n_2} = \dots = \frac{d\lambda}{dn}|_{n=n_N} = 0$. Η λύση που ικανοποιεί τη προηγούμενη σχέση καθώς και τη συνοριακή συνθήκη στο άκρο της αλυσίδας γράφεται ως:

$$\Phi(a, s) = A_a \cos(Q^2 s) \quad (1.25)$$

Οι συνοριακές συνθήκες στο κοινό σημείο ή σημείο διακλάδωσης των πολυμερών δίνουν τις εξισώσεις:

$$\begin{aligned} A_1 \cos(QN_1) &= A_1 \cos(QN_1) = A_2 \cos(QN_2) = \dots = A_f \cos(QN_f) \\ A_1 \cos(QN_1) + A_1 \cos(QN_1) + A_2 \cos(QN_2) + \dots &= +A_f \cos(QN_f) = 0 \end{aligned} \quad (1.26)$$

Απαλείφοντας τα πλάτη A , η τελική σχέση για τις ιδιοτιμές είναι:

$$\sum_{a=1}^f \tan(QN_a) = 0 \quad (1.27)$$

Η παραπάνω εξίσωση λύθηκε γραφικά για να δώσει τους τρόπους χαλάρωσης Rouse

ενός αστεριού με αριθμό κλάδων f . Η λύση $Q = 0$ αντιστοιχεί σε ομοιόμορφη μεταφορική κίνηση (translation mode). Ο μεγαλύτερος κανονικός τρόπος ταλάντωσης (longest normal mode) προκύπτει από την αμέσως μεγαλύτερη τιμή του Q με $Q_{min} \propto \frac{\pi}{N_1+N_2}$. Συνεπώς, ο κυρίαρχος κανονικός τρόπος κίνησης (longest normal mode) για αστεροειδές πολυμερές είναι σχεδόν ίσος με εκείνον του γραμμικού θεωρώντας ότι αποτελεί της δυο υποαλυσίδες του αστεριού.

1.5.2 Διαμόρφωση Αστεροειδών Πολυμερών.

Η πειραματική μετρήσιμη ποσότητα που χαρακτηρίζει το μέγεθος ενός αστεριού είναι η γυροσκοπική ακτίνα R_g . [30] Η γυροσκοπική ακτίνα ορίζεται ως η απόσταση των μονομερών μιας πολυμερικής αλυσίδας από το κέντρο μάζας του μακρομορίου και μπορεί να γραφεί ως:

$$R_g = \left[\frac{1}{N+1} \sum_{i=0}^N \langle s_i^2 \rangle \right]^{1/2} \quad (1.28)$$

με s_i το άνωσμα που ενώνει το κέντρο μάζας του αστεριού με ένα μονομερές i . Θεωρητικές καθώς και πειραματικές μελέτες έχουν δείξει ότι [31]:

$$R_g^{star} = R_g^{arm} \sqrt{\frac{3f-2}{f}} \quad (1.29)$$

$$(R_g^{arm})^2 = \frac{Nb^2}{6}$$

όπου R_g^{arm} η γυροσκοπική ακτίνα μιας γραμμικής αλυσίδας, με N τμήματα Kuhn και b το μήκος Kuhn. Έστω, ένα διακλαδωμένο πολυμερές με τρεις αλυσίδες, με τμήματα Kuhn N_a , προσδεδεμένες στον πυρήνα. Λόγω του όρου $(3 - \frac{2}{f})$ το αστέρι έχει ακτίνα περίπου μιάμιση φορές μεγαλύτερη σε σχέση με μια ελεύθερη αλυσίδα αποτελούμενη από N_a τμήματα Kuhn. Για $f \gg$ το πλήθος το ελεύθερων άκρων μπορεί να αγνοηθεί. Σε αυτή την περίπτωση προκύπτει ότι $R_g^{star} \sim \sqrt{3}R_g^{arm}$. Από τη σχέση (1.29), μπορούμε να αντιληφθούμε ότι οι διαστάσεις των αστεροειδών διαφέρουν από τα γραμμικά. Η αντίστοιχη αλυσίδα του αστεριού είναι πιο εκτεταμένη και η έκταση εξαρτάται από των αριθμό των κλάδων. Παρόλα αυτά, η σχέση (1.29) αδυνατεί να περιγράψει σε ικανοποιητικό βαθμό ένα αστέρι με μεγάλο αριθμό κλάδων ($f \gg$). Για δύο αστέρια με $f = 64$ και $f = 128$, προκύπτει ότι $R_g^{f=64} \sim R_g^{f=128}$. Θεωρώντας, ότι και τα

δύο αστέρια αποτελούνται από πυρήνα αμελητέων διαστάσεων, θα αναμέναμε για το αστέρι με περισσότερες αλυσίδες μεγαλύτερη ακτίνα λόγω μεγαλύτερης πυκνότητας αλυσίδων γύρω από το σημείο των διακλαδώσεων.

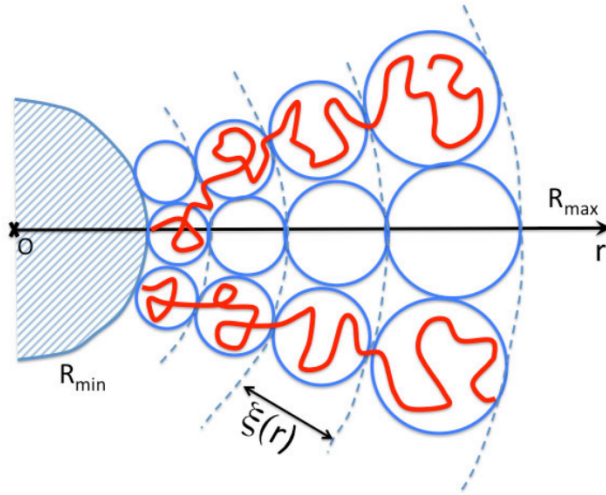
Μια πειραματικά μετρήσιμη ποσότητα είναι η νοητή ακτίνα ενός κελύφους το οποίο περικλείει όλα τα μονομερή στο εσωτερικό του. Αρχικά θεωρούμε ένα ομοιόμορφο αστέρι με f κλάδους αποτελούμενοι από N επαναλαμβανόμενα τμήματα Kuhn μήκους b . Επειδή όλες οι αλυσίδες πρέπει να ενταχθούν στο κέντρο του αστεριού η πυκνότητα σε αυτή την περιοχή θα είναι μεγαλύτερη και θα φθίνει με την απόσταση από το κέντρο. Συνεπώς η ακτίνα του σφαιρικού κελύφους (*CoronaRadius*), R_c , μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση

$$\int_0^{R_c} p(r) dV = 4\pi \int_0^{R_c} r^2 p(r) dr = Nf \quad (1.30)$$

με r η απόσταση από το κέντρο του πυρήνα και $p(r)$ η συγκέντρωση των μονομερών γύρω από το κέντρο του αστεριού. Ένας τρόπος να υπολογιστεί η ακτίνα είναι μέσω της θεωρίας των *Daoud and Cotton* στα πλαίσια του μοντέλου της φυσαλίδας (ή σταγόνας) (blob model) για αστεροειδή πολυμερή στο διάλυμα.[32] Το αστέρι εντός του νοητού κελύφους περιγράφεται από διαδοχικές και ομόκεντρες φυσαλίδες μεγέθους $\xi(r)$. Στο εσωτερικό των σφαιρικών φυσαλιδίων, οι οποίες είναι στενά πακεταρισμένες, η αλυσίδα συμπεριφέρεται ως ελεύθερη, αγνοώντας αλληλεπιδράσεις με γειτονικές αλυσίδες. Το μέγεθος της εκάστοτε φυσαλίδας καθορίζεται από τη θέση της εντός του κελύφους (σχήμα 7). Μια παράμετρος διόγκωσης, a , μπορεί να θεωρηθεί σαν τον λόγο μεταξύ μιας διογκωμένης φυσαλίδας και μιας ιδανικής φυσαλίδας $\xi_0(r)$:

$$a(r) = \frac{\xi(r)}{\xi_0(r)} \quad (1.31)$$

με $\xi(r) \sim r f^{-1/2}$ προσδιορισμένο από γεωμετρικούς υπολογισμούς. Οι διαμορφώσεις των αλυσίδων του αστεριού μπορούν να προσδιοριστούν θεωρώντας τρεις διαφορετικές περιοχές με διαφορετική πυκνότητα, (i) τη διογκωμένη (swollen region), (ii) τη ημι-διογκωμένη περιοχή (unswollen region), και (iii) μια περιοχή με σταθερή πυκνότητα γύρω από το σημείο διακλάδωσης (core region). Τα όρια των περιοχών καθορίζονται από την τιμή της παραμέτρου a . Στην εξωτερική περιοχή ή περιοχή των διογκωμένων φυσαλίδων (i) το ξ μεταβάλλεται με τον αριθμό των μονομερών σύμφωνα με τον εκθέτη *Flory* ($\nu = 3/5$), παράγοντας τις εξής



Σχήμα 7: Δισδιάστατη αναπαράσταση ενός αστεροειδούς πολυμερούς σύμφωνα με το μοντέλο των *Daoud and Cotton* για διαλύματα πολυμερών. Οι φυσαλίδες αναπαρίστανται με μπλε κύκλους διαμέτρου ξ . Η διάμετρος αυξάνεται ανάλογα με την απόσταση από το κέντρο. Με κόκκινο χρώμα απεικονίζονται οι κλάδοι.[33]

ποσότητες:

$$\begin{aligned} a(r) &\sim \left(\frac{r}{b}\right)^{1/6} f^{-1/12} v^{1/6} \\ p(r) &\sim b^{-3} \left(\frac{r}{b}\right)^{-4/3} v^{-1/3} f^{2/3} \end{aligned} \quad (1.32)$$

με v η παράμετρος του αποκλινόμενου όγκου (excluded volume). Στην ενδιάμεση περιοχή ή ημι-διογκωμένη περιοχή (ii) η παράμετρος ξ μικραίνει καθώς προσεγγίζει τον πυρήνα με τις φυσαλίδες να έχουν σχεδόν ιδανικό μέγεθος, δηλαδή $a \sim 1$. Η τελευταία υπόθεση οδηγεί στα εξής αποτελέσματα:

$$\begin{aligned} a(r) &\sim 1 \\ p(r) &\sim b^{-3} \left(\frac{r}{b}\right)^{-1} f^{1/2} \end{aligned} \quad (1.33)$$

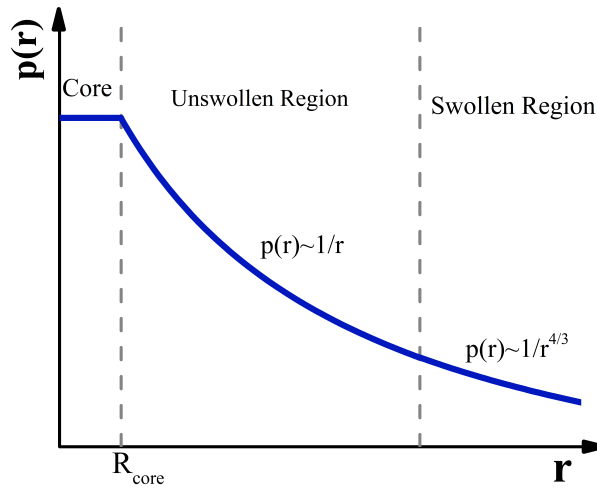
Στην αμέσως επομένη κλίμακα, (iii) (core) στο κέντρο του αστεριού το μέγεθος των φυσαλίδων παραμένει σχεδόν σταθερό και είναι περίπου ίσο με το μέγεθος ενός πολυμερούς. Η πυκνότητα του αστεριού παραμένει επίσης σταθερή και λαμβάνει την μέγιστη δυνατή τιμή

(σχήμα 8). Συνοψίζοντας, σε αυτό τον υποχώρο προκύπτει ότι:

$$\begin{aligned} R_{core} &\sim b f^{1/2} \\ p(r) &\sim b^{-3} \end{aligned} \quad (1.34)$$

Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα για την τιμή της πυκνότητας στην κάθε περιοχή, από την σχέση (1.30) η ακτίνα R_c του κελύφους γράφεται ως:

$$R_c \sim [Nf + \frac{1}{10} \frac{f^{3/2}}{v^2} + \frac{1}{6} f^{3/2}]^{3/5} v^{1/5} b f^{-2/5} \quad (1.35)$$



Σχήμα 8: Το προφίλ πυκνότητας. Εμφανίζονται τρεις περιοχές με διαφορετική πυκνότητα. Η συγκέντρωση είναι σταθερή για $r < R_{core}$. Στην περιοχή των ημι-διογκωμένων καθώς και στην περιοχή των διογκωμένων φυσαλιδίων η πυκνότητα μεταβάλλεται ως $1/r$ και $1/r^{4/3}$, αντίστοιχα.

Ανάλογα με τον αριθμό τμημάτων Kuhn N (μήκος των αλυσίδων), και το αριθμό των κλάδων f , από την παραπάνω σχέση μπορούμε να ξεχωρίσουμε τρεις περιοχές για το μέγεθος του αστεριού. Για πολύ μακριές αλυσίδες ή σε υψηλές θερμοκρασίες υπό την συνθήκη $N \gg f^{1/2} v$, η σχέση (1.35) λαμβάνει την μορφή $R_c \sim N^{3/5} v^{1/5} b f^{1/5}$. Για μικρότερες αλυσίδες, $f^{1/2} v^{-2} \gg N \gg f^{1/2}$, γράφεται ως $R_c \sim N^{1/2} b f^{1/4}$. Τέλος, για αρκετά μικρές αλυσίδες, με $f^{1/2} \gg N$, το αστέρι προσομοιάζει με σφαίρα ακτίνας $R_c \sim (Nf)^{1/3} b$.

Η εικόνα του αστεριού σε τρία επίπεδα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης και για την πρόβλεψη της δυναμικής των τρόπων χαλάρωσης. Υπάρχουν τουλάχιστον τρεις διαχωρίσιμοι

μηχανισμοί κίνησης για ένα αστέρι, οι οποίοι αναφέρονται σε διαφορετικούς χρόνους. Σε μελέτη προσομοιώσεων σε πολυμερή ο *Grest* [34, 35] έδειξε ότι ο πρώτος αφορά στην ελαστική παραμόρφωση του αστεριού και είναι σχεδόν ανεξάρτητος από το f σε αντίθεση με το μοντέλο των Zimm and Klib [36] το οποίο προβλέπει ότι $\tau_{el} \propto f$. Ο κυρίαρχος χρόνος χαλάρωσης (longest relaxation time), δίνεται απο τη σχέση:

$$\tau_{el} \sim N^{1+2\nu} f^{1-\frac{1+2\nu}{2}} \quad (1.36)$$

όπου ν ο εκθέτης του αποκλεισμένου όγκου ($\nu = \frac{3}{5}$ στο μοντέλο Flory). Ο επόμενος χρόνος χαλάρωσης περιγράφει την περιστροφική κίνηση ολόκληρου του αντικειμένου ή την κίνηση ολόκληρου του αστεριού σε απόσταση ίση με το μέγεθος του. Ο συντελεστής διάχυσης δίνεται από τη σχέση $D \sim (Nf)^{-1}$ και ο χαρακτηριστικός χρόνος χαλάρωσης, τ_D στον οποίο το αστέρι μετακινείται σε μια απόσταση ίση με τη διάμετρο του είναι:

$$\tau_D = \frac{R^2}{D} \sim N^{1+2\nu} f^{2-\nu} \quad (1.37)$$

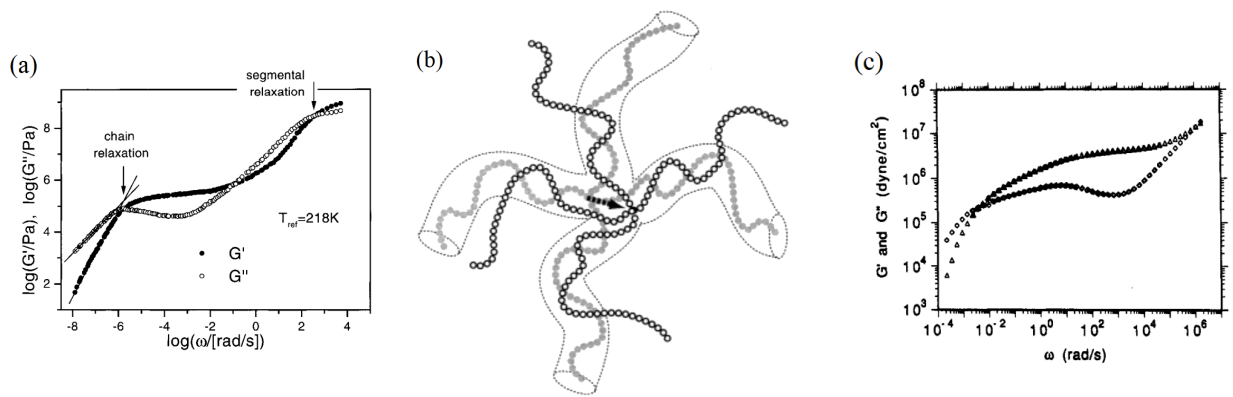
Ο τρίτος και τελευταίος τρόπος χαλάρωσης του αστεριού, αφορά τις απεμπλοκές δύο ή περισσότερων αλυσίδων. Για ένα αστέρι ο χρόνος αυτής της κίνησης προβλέπεται ότι εξαρτάται εκθετικά εις την $f^{1/2}$.

Μια πρόσφατη πειραματική μελέτη στο εργαστήριο μας σε αστεροειδή πολυβουταδιενίου με μεγάλο αριθμό κλαδών έδειξε την ύπαρξη τριών διαχωρίσιμων τμηματικών τρόπων κίνησης.[37] Ταυτοποιήθηκαν τρία επίπεδα/στρώματα κινητικότητας, που περιλαμβάνουν εξωτερικά, ενδιάμεσα τμήματα και τμήματα γύρω από τον πυρήνα όλα με ισχυρή εξάρτηση από τη θερμοκρασία (τύπου VFT). Οι αντίστοιχες θερμοκρασίες υάλου βρέθηκαν να αυξάνονται ως $f^{1/2}$, σε ποιοτική συμφωνία με τα αποτελέσματα μιας πρόσφατης προσομοίωσης.[38] Το f επηρέασε ακόμη και τη δυναμική αυτών των τμημάτων που βρίσκονται στο εξωτερικό στρώμα που έδειξαν βραδύτερη δυναμική και υψηλότερη ευθραυστότητα (fragility) σε σύγκριση με τις γραμμικές αλυσίδες. Τα ενδιάμεσα τμήματα και τα τμήματα γύρω από τον πυρήνα εξαρτώνται από το f ως $f^{-1.3}$ και $f^{-2.0}$, αντίστοιχα.

1.5.3 Περαιτέρω Ανάλυση των Μηχανισμών Χαλάρωσης

Όπως έχει ήδη ειπωθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, ο τρόπος χαλάρωσης του αστεριού δεν δύναται να περιγραφεί από το μοντέλο τους ερπυσμού. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το σημείο διακλάδωσης δεν μπορεί να κινηθεί κατά μήκος του σωλήνα λόγω ελκτικών δυνάμεων που ασκούνται από τις υπόλοιπες αλυσίδες. Ο μηχανισμός ανάκλησης των κλάδων επιτρέπει στην αλυσίδα να μεταφερθεί σε ένα νέο σωλήνα. Για κάθε κλάδο που μεταφέρεται σε ένα νέο σωλήνα το κέντρο του αστεριού μετακινείται ελαφρώς. Όταν όλοι οι κλάδοι έχουν μεταβεί σε έναν νέο σωλήνα, το σημείο διακλάδωσης έχει επίσης μεταβεί σε μια νέα θέση. Συνεπώς, ολόκληρο το αστέρι έχει κινηθεί κατά μια θέση (σχήμα 9 (b)). Ο μηχανισμός ανάκλησης της αλυσίδας, γνωστός και ως arm retraction, καθώς και η κίνησης ολόκληρου του αστεριού μπορούν να μελετηθούν πειραματικά προσδιορίζοντας τον χρόνο χαλάρωσης του εκάστοτε μηχανισμού. Με την αύξηση του μεγέθους του αστεριού ο μηχανισμός ανάκλησης είναι εντροπικά αδύνατον να συμβεί, συνεπώς είναι θερμικά ενεργοποιήσιμος, ενώ η κίνηση ολόκληρου του αστεριού γίνεται εκθετικά πιο αργή (σχέση 1.15).

Για ένα γραμμικό πολυμερές, σε πειράματα ρεολογίας, όπου υπολογίζεται το μέτρο διάτμησης του υλικού συναρτήσει της συχνότητας (σχήμα 9 (a)), παρατηρούνται δύο κύριοι μηχανισμοί. Σε υψηλές συχνότητες όπου το πραγματικό με το φανταστικό μέρος τέμνονται προσδιορίζεται ο χρόνος χαλάρωσης της τμηματικής κίνησης των αλυσιδών, ενώ από τις χαμηλές συχνότητες και κοντά στο σημείο τομής, προσδιορίζονται ο χρόνος κίνησης ολόκληρης της αλυσίδας. Σε ένα αστεροειδές πολυμερές, μερικές δεκάδες μετά τον κύριο τρόπο χαλάρωσης ολόκληρου του πολυμερούς και πριν τη δεύτερη τομή μεταξύ φανταστικού και πραγματικού μέρους, διακρίνεται ο μηχανισμός ανάκλησης του κλάδου. Ο μηχανισμός γίνεται πιο έντονος καθώς αυξάνονται οι εμπλοκές μεταξύ των αλυσιδών (σχήμα 9 (c)) δηλαδή αύξηση της μοριακής μάζας. Η χαλάρωση του αστεροειδούς πολυμερούς, μπορεί να περιγραφεί σε ικανοποιητικό βαθμό από το μοντέλο των Milner και McLeish.[41] Πρόκειται για μια θεωρία χωρίς επιπλέον παραμέτρους για τη χαλάρωση του κλάδου. Χρησιμοποιεί την έννοια της δυναμικής αραίωσης του σωλήνα με την κατάλληλη εξάρτηση από το μήκος εμπλοκής και ενσωματώνοντας ανώτερης τάξης κανονικούς τρόπους ταλάντωσης Rouse στην ανάκληση του κλάδου. Η θεωρία εξετάζει την ανάκληση ενός κλάδου του αστεριού στο τήγμα, λαμβάνοντας υπόψη ένα τμήμα του κλάδου σε ένα κλάσμα s' από το άκρο του κλάδου, όλα τα τμήματα με



Σχήμα 9: (a) Πραγματικό και φανταστικό μέρος του μέτρου διάτμησης για πολυίσοπρένιο με μοριακή μάζα $M_w = 13 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ συναρτήσει της συχνότητας σε λογαριθμική κλίμακα και θερμοκρασία 218 K. Τα βέλη υποδεικνύουν σε υψηλές συχνότητες την τμηματική κίνηση της αλυσίδας (segmental relaxation) και την κίνηση ολόκληρης της αλυσίδας (chain relaxation) σε χαμηλότερες συχνότητες.[39] (b) Η μετάβαση των κλάδων σε νέο σωλήνα και η μετακίνηση ολόκληρου του αστεροειδούς κατά μια θέση.[40] (c) Φανταστικό και πραγματικό μέρος για αστερί πολυίσοπρενίου αποτελούμενο από τέσσερις κλάδους και μοριακή μάζα ανα αλυσίδα $M_n = 95 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Σε χαμηλές συχνότητες διακρίνεται η χαρακτηριστική κίνηση ολόκληρου του αστεριού, μερικές δεκάδες σε πιο ψηλές συχνότητες εμφανίζεται ο μηχανισμός ανάκλισης του κλάδου (ενώ η τμηματική κίνηση βρίσκεται εκτός παραθύρου).[27]

$s' > s$ έχουν ήδη χαλαρώσει και υποτίθεται ότι είναι ευκίνητα. Συνεπώς τα τμήματα της αλυσίδας αισθάνονται ένα ενεργό δυναμικό U_{eff} . Στα πλαίσια του μοντέλου του σωλήνα, το μοντέλο των Milner και McLeish περιγράφει επιτυχώς την ανάκλιση του κλάδου κατά μήκος του σωλήνα για μικρές τιμές f . Οι παράμετροι που χρησιμοποιεί το συγκεκριμένο μοντέλο είναι: η μοριακή μάζα εναγκαλισμού M_e , το αντίστοιχο μέτρο στο plateau, G_N^0 , για τον θεωρητικό προσδιορισμό του μέτρου διάτμησης και τέλος ο χαρακτηριστικός χρόνος ενός εναγκαλισμένου τμήματος της αλυσίδας τ_e . Ο συγκεκριμένος χαρακτηριστικός χρόνος μπορεί να υπολογισθεί πειραματικά. Επί παραδείγματι, στο σχήμα 9 (c), στο δεύτερο σημείο διασταύρωσης του πραγματικού και φανταστικού μέρους ισχύει ότι $\tau_e = 1/\omega_e \sim 10^{-6}$. Από το συγκεκριμένο μοντέλο προκύπτουν οι παρακάτω ποσότητες:

$$\begin{aligned}
\Phi(t) &= \int_0^1 e^{-\frac{t}{\tau(s)}} ds \\
\tau_{early} &= \frac{225\pi^3}{256} \left(\frac{N}{N_e}\right)^4 \tau_e s^4 \\
\tau_{activated} &\simeq \tau_e \left(\frac{N}{N_e}\right)^{3/2} \left(\frac{\pi^5}{30}\right)^{1/2} \frac{\exp[U_{eff}(s)]}{s[(1-2s)^{2a} + \left[\left(\frac{4N_e}{15N}\right)(1+a)\right]^{\frac{2a}{a+1}} \Gamma\left(\frac{1}{a+1}\right)^{-2}]^{1/2}} \\
\tau(s) &= \left[\frac{e^{-U_{eff}(s)}}{\tau_{early}(s)} + \frac{1}{\tau_{activated}(s)} \right] \\
U_{eff}(s) &= \frac{15N}{4N_e} \frac{1-s^{1+a}[1+(1+a)(1-s)]}{(1+a)(2+a)}
\end{aligned} \tag{1.38}$$

όπου Γ είναι η συνάρτηση γάμμα του Euler:

$$\Gamma(\xi) = \int_0^{+\infty} \xi^{z-1} e^{-\xi} d\xi \tag{1.39}$$

Ο συνολικός χρόνος χαλάρωσης, τ , εξαρτάται από ένα πρώιμο χρόνο τύπου Rouse, τ_{early} , ενώ για μεγαλύτερο s ή μεγαλύτερους χρόνους, ο μηχανισμός ανάκλησης ενεργοποιείται με χρόνο $\tau_{activated}$. Η παράμετρος a μπορεί να επιλεχθεί ως 1 ή 4/3.[16] Ακολούθως, μπορεί να υπολογιστεί ένα αντίστοιχο ιξώδες. Για $N \gg N_e$, το ιξώδες η_0 λαμβάνει την μορφή[42]:

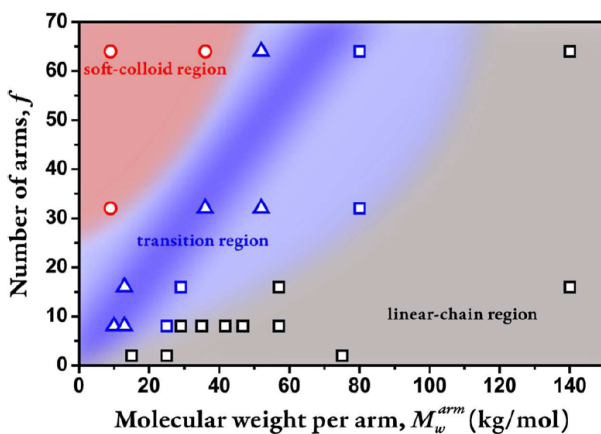
$$\eta_0 \sim \frac{N}{N_e} \exp\left[-(27/56) \frac{N}{N_e}\right] \tag{1.40}$$

Το παραπάνω μοντέλο ισχύει για αστέρια με κλάδους με μοριακή μάζα μεγαλύτερη από τη μοριακή μάζα εναγκαλισμού, ενώ αποτυγχάνει για αλυσίδες με μικρότερη μοριακή μάζα ή αστέρια με μεγάλο f . Προσομοιώσεις σε ατομιστικά μοριακά μοντέλα δυναμικής, προβλέπουν ότι η δυναμική για αστέρια πολυστυρενίου με μοριακή μάζα μικρότερη της, M_e , ακολουθεί το μοντέλο Rouse.[43] Για αστέρι με τρία άκρα, υπάρχουν δυο ιδιοσυναρτήσεις ημιτόνου και άλλη μια συνημιτόνου. Η τελική έκφραση είναι της μορφής:

$$\Psi(t) = \frac{4b^2}{\pi} \sum_p \frac{1}{2p-1} \left[\cos\left(\frac{1}{2}(2p-1)\pi \frac{b}{N_a}\right) \sin\left(\frac{1}{2}(2p-1)\pi\right) e^{-\frac{(2p-1)^2}{4} \frac{t}{\tau_R}} \right] \tag{1.41}$$

με b το μήκος Kuhn και N_a Kuhn τμήματα.[44, 45]

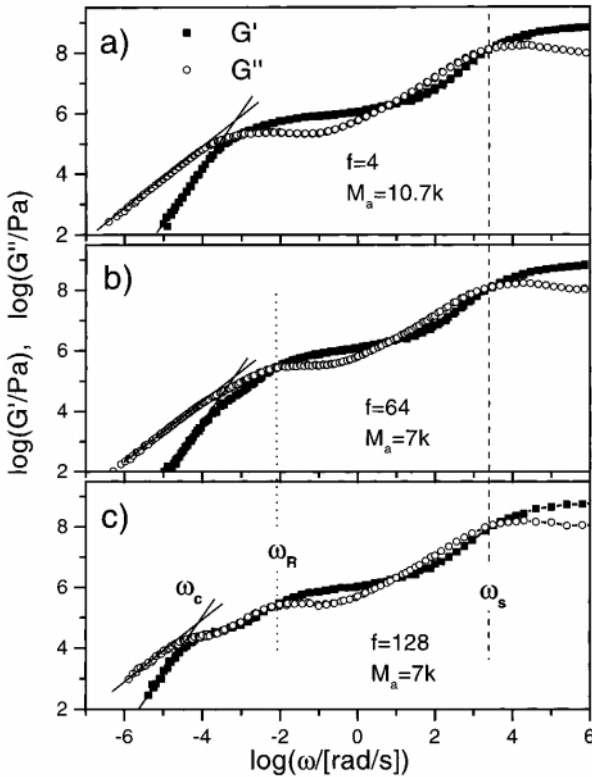
Μελέτες σε αστέρια με πολύ μεγάλο αριθμό κλάδων f σε πειράματα ρεολογίας έχουν δείξει την ύπαρξη ενός πιο αργού μηχανισμού. Ενώ για μεγάλα f ο διαχωρισμός των μηχανισμών διακρίνεται έντονα, δεν συμβαίνει ότι ίδιο και για ενδιάμεσες τιμές f . Πιο συγκεκριμένα, καθώς αυξάνεται ο αριθμός των κλάδων, η συνεισφορά του πυρήνα (σχέση 1.34) σύμφωνα με το μοντέλο των *Daoud and Cotton* γίνεται λιγότερο αμελητέα, με την εκδήλωση ενός πιο αργού μηχανισμού. Για μεγάλο αριθμό κλάδων και μικρό N ένα αστεροειδές πολυμερές προσεγγίζει μια κολλοειδή σφαίρα. Για μικρό N και μεγάλο f , μπορούμε να προσομοιάσουμε τα αστέρια σαν ‘χνουδωτές’ μπάλες. Στο σχήμα (10) διακρίνεται η σχέση μεταξύ f και N . Τα αστεροειδή με μεγάλο αριθμό κλάδων και μικρά N , λόγω της πυκνότητας εμπίπτουν στην περιοχή των κολλοειδών. Το διάγραμμα ισορροπίας ‘φάσεων’ (σχήμα (10)), προέκυψε έπειτα από μελέτη της υαλώδης μετάπτωσης σε δείγματα πολυστυρενίου. Ένα εναλλακτικό ‘διάγραμμα φάσεων’ απεικονίζεται μέσω του αντίστροφου αριθμού των κλάδων f^{-1} συναρτήσει του αριθμού των εμπλοκών $Z = N/N_e$. [46]



Σχήμα 10: Διάγραμμα ισορροπίας ‘φάσεων’ για αστεροειδή πολυστυρένια. Με κόκκινο χρώμα απεικονίζεται η περιοχή των κολλοειδών και με μπλε χρώμα μια ενδιάμεση περιοχή-περιοχή ‘μετάβασης’. [47]

Στο σχήμα (11) παρουσιάζονται τρεις διαφορετικές περιπτώσεις σε αστεροειδή πολυβουταδιενίου. Στην πρώτη περίπτωση, για το αστέρι με τέσσερις κλάδους και μοριακή μάζα $M_w = 10700 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, παρατηρείται ο μηχανισμός της τμηματικής κίνησης καθώς και ολόκληρου του αστεριού ενώ ο μηχανισμός ανάκλησης δεν διακρίνεται εξαιτίας του μικρού plateau. Στη δεύτερη περίπτωση, για αστέρι με $f = 64$ και μοριακή μάζα $M_w = 7000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, η τμηματική κίνηση δεν μεταβάλλεται και ο μηχανισμός χαλάρωσης γίνεται πιο γρήγορος. Σε

χαμηλές συχνότητες εμφανίζεται ένας επιπλέον μηχανισμός η προσέλευση του οποίου οφείλεται στην κολλοειδή συμπεριφορά των αστεριών. Διπλασιάζοντας τον αριθμό των κλάδων ο αργός μηχανισμός γίνεται ακόμα πιο αργός και πιο έντονος. Με την αύξηση των κλάδων οι υπόλοιποι μηχανισμοί κίνησης δεν επηρεάζονται. Ο αργός μηχανισμός χαλάρωσης μπορεί να ερμηνευτεί ως μια σειρά από αλληλεπιδράσεις μεταξύ γειτονικών αστεριών λόγω μεταφορικής κίνησης. Συνεπώς, στα αστέρια με πολλές μικρές αλυσίδες κυριαρχούν μεταφορικές κινήσεις, ενώ στα αστέρια με λίγες και μεγάλες αλυσίδες κυριαρχούν προσανατολιστικές κινήσεις των άκρων.



Σχήμα 11: Εξάρτηση του πραγματικού G' και φανταστικού μέρους G'' του μέτρου διάτμησης για αστέρια πολυβουταδιενίου (polybutadiene). (a) Αστέρι με $f = 4$ και μοριακή μάζα $M_w = 10.7 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Με ω_s ο χαρακτηριστικός χρόνος τμηματικής κίνησης του αστεροειδούς. (b) Αστέρι με μοριακή μάζα ανά αλυσίδα $M_w = 7 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $f = 64$. Σε χαμηλές συχνότητες διακρίνεται ένα επιπλέον μηχανισμός. (c) Αστέρι με την ίδια μοριακή μάζα αλλά με διπλάσιο αριθμό κλάδων. Με την αύξηση του f ο αργός μηχανισμός ω_c γίνεται πιο αργός και πιο έντονος.[39]

Θεωρητικές μελέτες περιγράφουν τον αργό μηχανισμό, στην περιοχή $f^{1/2} \ll N \ll f^2$, ως ενεργοποιήσιμο μηχανισμό με ελεύθερη ενέργεια $F \sim \kappa_B T \frac{f^{5/3}}{bN^{1/3}}$ με b το στατιστικό τμήμα του πολυμερούς.[48] Το δυναμικό του συστήματος δίνεται από τη σχέση $U \sim \kappa_B T \frac{b^2}{N_e^3} \frac{N^{11/3}}{f^{4/3}}$ και ο χρόνος χαλάρωσης ως προς τον αντίστοιχο χρόνο της τμηματικής κίνησης δίνεται από:

$$\frac{\tau_{slow}}{\tau_s} \sim b^{-1/3} f^{11/3} N_e^{26/9} N_e^{-1} \exp\left[\frac{C_1}{b} \frac{f^{5/3}}{N^{1/3}} + C_2 b^2 \frac{N^{11/3}}{N_e^3 f^{4/3}}\right] \quad (1.42)$$

όπου C_1 και C_2 είναι άγνωστες αριθμητικές σταθερές. Για μεγάλες τιμές του f προβλέπεται η

εξάρτηση μόνο από το f και το N_a ως

$$\frac{\tau_{slow}}{\tau_s} \sim f^{2.5} N_a^5 \quad (1.43)$$

Αναφορές

- [1] P.-G. de Gennes, *SOFT MATTER*, Nobel Media, **1991**.
- [2] R. M. Capito, H. S. Azevedo, Y. S. Velichko, A. Mata, S. I. Stupp, *Science* **2008**, *319*, 1812–1816.
- [3] G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, *295*, 2418–2421.
- [4] M. Doi, *Soft matter physics*, Oxford University Press, **2013**.
- [5] G. Grest, L. Fetters, J. Huang, *Vol. XCIV edited by I. Prigogine and SA Rice Wiley New York* **1996**.
- [6] J. Ren, T. Mckenzie, Q. Fu, E. Wong, J. Xu, Z. An, S. Shanmugam, T. Davis, C. Boyer, G. Qiao, *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 6743–6836.
- [7] H. Chen, G. Li, H. Chi, D. Wang, C. Tu, L. Pan, L. Zhu, F. Qiu, F. Guo, X. Zhu, *Bioconjugate chemistry* **2012**, *23*, 1915–1924.
- [8] J. C. Roberts, M. K. Bhargat, R. T. Zera, *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials and The Japanese Society for Biomaterials* **1996**, *30*, 53–65.
- [9] M. Johansson, E. Malmström, A. Hult, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1993**, *31*, 619–624.
- [10] P. W. Anderson, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1995**, *92*, 6653–6654.
- [11] R. N. Haward, *The physics of glassy polymers*, Springer Science & Business Media, **2012**.
- [12] C. Angell, K. Ngai, G. McKenna, P. McMillan, S. Martin, *Journal of Applied Physics* **2000**, *88*, 3113–3157.
- [13] P. Ehrenfest, *Phasenumwandlungen im ueblichen und erweiterten Sinn, classifiziert nach den entsprechenden Singularitaeten des thermodynamischen Potentiales*, NV Noord-Hollandsche Uitgevers Maatschappij, **1933**.
- [14] G. Tammann, W. Hesse, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1926**, *156*, 245–257.
- [15] L. S. Garca-Coln, L. F. del Castillo, P. Goldstein, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 7040–7044.
- [16] M. Rubinstein, R. H. Colby, et al., *Polymer physics, Vol. 23*, Oxford university press New York, **2003**.
- [17] M. Gauthier, PhD thesis, **2007**.
- [18] P. E. Rouse, *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 1272–1280.
- [19] M. Doi, S. F. Edwards, S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics, Vol. 73*, oxford university press, **1988**.
- [20] P.-G. De Gennes, P.-G. Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell university press, **1979**.
- [21] H. Watanabe, S. Ishida, Y. Matsumiya, T. Inoue, *Macromolecules* **2004**, *37*, 6619–6631.
- [22] A. Einstein, *Annalen der Physik* **1905**, *322*, 549–560.

- [23] V. A. Harmandaris, V. G. Mavrantzas, D. N. Theodorou, M. Kröger, J. Ramírez, H. C. Öttinger, D. Vlassopoulos, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1376–1387.
- [24] L. Harnau, R. G. Winkler, P. Reineker, *The Journal of Chemical Physics* **1995**, *102*, 7750–7757.
- [25] L. Fetters, D. Lohse, R. Colby in **2007**, pp. 447–454.
- [26] C. N. Likos, *Physics Reports* **2001**, *348*, 267–439.
- [27] L. J. Fetters, A. D. Kiss, D. S. Pearson, G. F. Quack, F. J. Vitus, *Macromolecules* **1993**, *26*, 647–654.
- [28] M. Doi, *Polymer Journal* **1974**, *6*, 108–120.
- [29] M. Doi, H. Nakajima, *Chemical Physics* **1974**, *6*, 124–129.
- [30] T. Birshtein, E. Zhulina, *Polymer* **1984**, *25*, 1453–1461.
- [31] W. D. Dozier, J. S. Huang, L. J. Fetters, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2810–2814.
- [32] M. Daoud, J. Cotton, *Journal de Physique* **1982**, *43*, 531–538.
- [33] A. Johner, N.-K. Lee, *The European Physical Journal E* **2018**, *41*.
- [34] G. S. Grest, K. Kremer, T. Witten, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1376–1383.
- [35] G. S. Grest, K. Kremer, S. T. Milner, T. A. Witten, *Macromolecules* **1989**, *22*, 1904–1910.
- [36] B. H. Zimm, R. W. Kilb, *Journal of Polymer Science* **1959**, *37*, 19–42.
- [37] P. Kardasis, N. Kalafatakis, M. Gauthier, D. Vlassopoulos, G. Floudas, *Phys. Rev. Lett.* **2021**, *126*, 207802.
- [38] J. Fan, H. Emamy, A. Chremos, J. F. Douglas, F. W. Starr, *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *152*, 054904.
- [39] T. Pakula, D. Vlassopoulos, G. Fytas, J. Roovers, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8931–8940.
- [40] H. Watanabe, Y. Matsumiya, K. Osaki, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2000**, *38*, 1024–1036.
- [41] S. T. Milner, T. C. B. McLeish, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2159–2166.
- [42] A. L. Frischknecht, S. T. Milner, *Macromolecules* **2000**, *33*, 9764–9768.
- [43] P. Bačová, E. Gkolfi, L. G. D. Hawke, V. Harmandaris, *Physics of Fluids* **2020**, *32*, 127117.
- [44] P. Bačová, L. G. D. Hawke, D. J. Read, A. J. Moreno, *Macromolecules* **2013**, *46*, 4633–4650.
- [45] S. Holler, A. J. Moreno, M. Zamponi, P. Bačová, L. Willner, H. Iatrou, P. Falus, D. Richter, *Macromolecules* **2018**, *51*, 242–253.
- [46] L. Gury, M. Gauthier, M. Cloitre, D. Vlassopoulos, *Macromolecules* **2019**, *52*, 4617–4623.
- [47] E. Glynos, B. Frieberg, A. Chremos, G. Sakellariou, D. W. Gidley, P. F. Green, *Macromolecules* **2015**, *48*, 2305–2312.
- [48] M. Kapnistos, A. N. Semenov, D. Vlassopoulos, J. Roovers, *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *111*, 1753–1759.

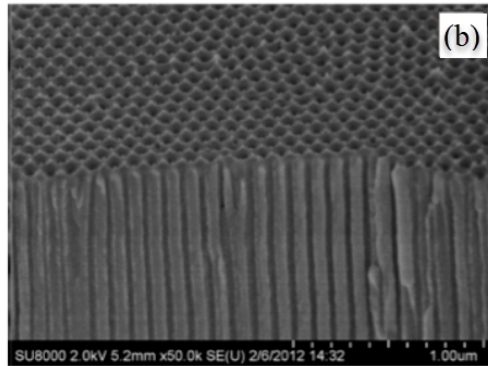
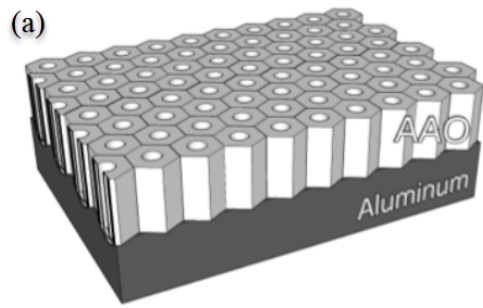
2 Δισδιάστατος Περιορισμός Πολυμερών σε Νανοπορώδη Αλουμίνα

2.1 Εισαγωγή

Δεν υπάρχει υλικό χωρίς επιφάνειες ή διεπιφάνειες. Δεδομένου ότι τα μόρια κοντά σε μια επιφάνεια εκτίθενται αναπόφευκτα σε μόρια διαφορετικού τύπου, συμπεριφέρονται διαφορετικά από εκείνα του bulk. Ο όρος διεπιφάνεια (interface) υποδηλώνει το όριο που σχηματίζεται μεταξύ μη αναμίξιμων φάσεων. Τα τελευταία χρόνια ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην μελέτη της δυναμικής των πολυμερών υπό περιορισμό σε νανοπόρους.[1, 2] Η τεχνική του νανοπεριορισμού (nanococonfinement) προσελκύει επίσης ενδιαφέρον για την αποθήκευση ενέργειας. Ο νανο-περιορισμός μπορεί να επιτευχθεί με την εισχώρηση του ενεργού υλικού, σε κυλινδρικούς πόρους. Για αυτό το σκοπό χρησιμοποιούνται υλικά μεγάλης επιφάνειας, ελαφριά, αδρανή, φθηνά και άφθονα με κατάλληλη καθαρότητα, όπως υλικά με βάση τον άνθρακα, πυρίτια ή αλουμίνα.

Στη μελέτη μας, χρησιμοποιήθηκαν δισκία AAO με διαμέτρους πόρων 400, 65, 40 και 25 ή 20 nm πάχους περίπου 100 μm που κατασκευάστηκαν με τον κατάλληλο συνδυασμό τάσης και ηλεκτρολύτη. Στο σχήμα (12(a)) παρουσιάζεται μια ιδεατή απεικόνιση ενός δισκίου αλουμίνας όμοιο με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη μας. Τα δισκία αποτελούνται από μια μεμβράνη ανοδιωμένου οξειδίου αλουμίνας στη βάση της οποίας υπάρχει μια λεπτή στρώση αλουμινίου. Η παρασκευή της νανοπορώδης αλουμίνας με το υπόστρωμα αλουμινίου πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο του καθηγητή M. Steinhart (Osnabrück, Γερμανία). Χρησιμοποιήθηκαν επίσης και νανοπορώδης αλουμίνα (διαμέτρου 100, 40, 20 nm) με ανοικτά και τα δύο άκρα της εταιρίας InRedox (Longmont, Colorado, Η.Π.Α). Στο σχήμα (12(b)) διακρίνεται η επιφάνεια του δισκίου καθώς και η ομοιομορφία των πόρων από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης.

Καθότι δεν υπάρχουν γνωστές μελέτες για τη δυναμική αστεροειδών πολυμερών υπό περιορισμό, που είναι το αντικείμενο της δικής μας μελέτης, σε αυτό το κεφάλαιο εστιάζουμε στη δυναμική γραμμικών πολυμερών σε επιφάνειες και περιορισμένων σε νανοπόρους.



Σχήμα 12: (a) Απεικόνιση ενός δισκίου αλουμίνιας αποτελούμενο από μια λεπτή στρώση αλουμινίου στην βάση. Οι πόροι απεικονίζονται ως τέλεια εξαγωνικοί. (b) Μικρογραφία της επιφάνειας και της διατομής, αλουμίνιας από SEM.[3]

2.2 Ένθεση πολυμερών σε Νανοπόρους

Για Νευτώνεια ρευστά το μοντέλο που περιγράφει τον ρυθμό εισχώρησής τους σε πόρους υπό την άσκηση τριχοειδικών δυνάμεων, είναι γνωστό ως μοντέλο των Lucas-Washburn.[4] Για πόρο διαμέτρου R και ύψος h ο χρόνος που απαιτείται για να γεμίσει πλήρως δίνεται από την εξίσωση

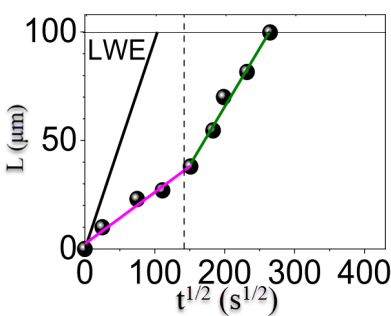
$$t = \frac{2\eta_0}{R\gamma \cos(\theta_E)} h^2 \quad (2.1)$$

όπου γ η επιφανειακή τάση του ρευστού, θ_E η γωνία συνεπαφής, και η_0 το ιξώδες μηδενικής διάτμησης. Η ποσότητα $\frac{R\gamma \cos(\theta_E)}{2\eta_0} = A$ είναι ένα μέτρο της διεισδυτικής ισχύος ενός υγρού και ονομάζεται συντελεστής διεισδυτικότητας. Επειδή, όλες οι ποσότητες πλην του ιξώδους, παραμένουν αναγκαστικά αναλλοίωτες από τα πειραματικά δεδομένα μπορούμε να εξάγουμε ένα "ενεργό" ιξώδες (effective viscosity) ως:

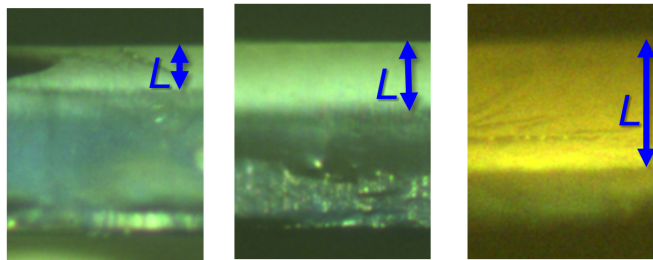
$$\eta_{eff} = \frac{R\gamma \cos(\theta_E)}{2A^2} \quad (2.2)$$

Στο σχήμα (13) παρουσιάζεται το ποσοστό του πόρου το οποίο έχει γεμίσει συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου για πολυϊσοπρένιο με μοριακή μάζα $M_w = 42 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Η μαύρη συνεχής γραμμή είναι η αναμενόμενη συμπεριφορά σύμφωνα με το θεωρητικό μοντέλο.

Οι γεμάτες σφαίρες αντιστοιχούν στα πειραματικά δεδομένα, η ροζ και η μαύρη γραμμή υποδεικνύουν τις δυο διαφορετικές γραμμικές εξαρτήσεις. Το ενεργό ιξώδες στη ροζ περιοχή αντιστοιχεί σε $4660 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ενώ στην πράσινη περιοχή το ιξώδες μειώνεται στα $910 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Το ιξώδες του συγκεκριμένου δείγματος απουσία περιορισμού είναι στα $285 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Παρατηρούμε ότι και στις δυο περιοχές το PI εισχωρεί στους πόρους με μεγαλύτερο ενεργό ιξώδες από το ιξώδες απουσία περιορισμού. Το φαινόμενο, σχετίζεται με την διαφοροποίηση (αύξηση) των εμπλοκών των αλυσίδων εξαιτίας της προσρόφησης τους στην επιφάνεια του πόρου. Αυτό το φαινόμενο (προσρόφηση) θα μας απασχολήσει και σε αυτή τη μελέτη.



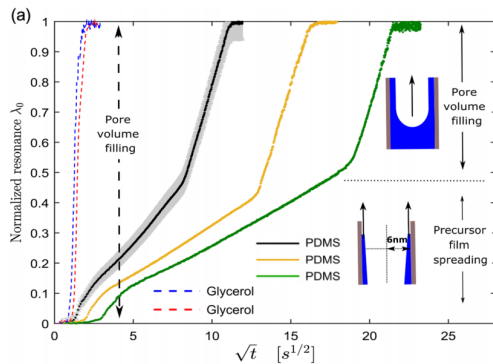
Σχήμα 13: Ρυθμός εισχώρησης του πολυϊσοπρενίου με $M_w = 42 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ σε νανοπόρους αλουμίνιας διαμέτρου 40 nm σε θερμοκρασία 303 K . Η μαύρη γραμμή υποδεικνύει την θεωρητική σχέση και οι σφαίρες τα πειραματικά δεδομένα. Η διαδικασία ένθεσης ακολουθήθηκε για συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα και το μήκος της εισχώρησης προσδιορίστηκε από τις διατομές των μεμβρανών AAO με οπτική μικροσκοπία ανάκλασης (ROM).[5]



Σχήμα 14: Οπτικές εικόνες που δείχνουν το μήκος εισχώρησης εντός AAO με διάμετρο πόρων 40 nm στους $30 \text{ }^\circ\text{C}$ για διαφορετικές χρονικές περιόδους: (αριστερά) $111 \text{ s}^{1/2}$ $L = 27 \mu\text{m}$, (κέντρο) $150 \text{ s}^{1/2}$ $L = 38 \mu\text{m}$, και (δεξιά) $199 \text{ s}^{1/2}$ $L = 70 \mu\text{m}$. Οι περιοχές που καθορίζονται με μπλε βέλη αντιπροσωπεύουν τις περιοχές που γεμίζουν με πολυϊσοπρένιο.[5]

Σε διαφορετικά συστήματα, σε νανοπόρους πυρίτιδας με πόρους μεγαλύτερων διαμέτρων, έχειδειχθεί ότι το σπάσιμο στον ρυθμό εισχώρησης έχει αποδοθεί στον τρόπο με τον οποίο εισέρχεται το υλικό στον πόρο. Τα υλικά που μελετήθηκαν ήταν η γλυκερίνη και ένα συνθετικό πολυμερές γνωστό ως πολυ(διμέθυλο σιλοξάνιο) (PDMS). Συνοπτικά, καθώς το πολυμερές εισέρχεται στον πόρο δημιουργείται έναν λεπτό στρώμα στα τοιχώματα και εν συνεχεία γεμίζει ομοιόμορφα προς τα πάνω. Ωστόσο, η παραπάνω εικόνα δεν ισχύει για όλα τα πολυμερή. Ο

μηχανισμός εισχώρησης καθορίζεται από την επιφάνεια και την χημεία του πόρου, από το βαθμό πολυμερισμού του πολυμερούς και κυρίως από τις αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-επιφάνειας.

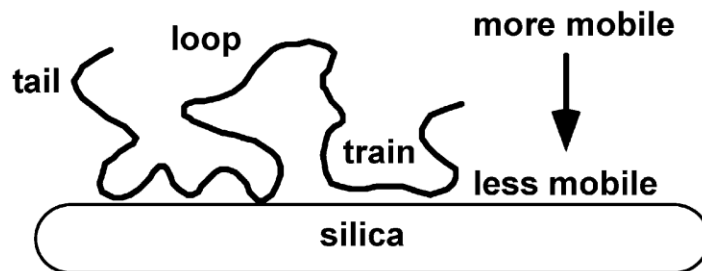


Σχήμα 15: Το ποσοστό του πόρου που έχει γεμίσει συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας του χρόνου. Οι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στην γλυκερόλη και οι συνεχείς γραμμές σε PDMS .[6]

2.3 Προσρόφηση και Διαμόρφωση Αλυσίδων σε Επιφάνειες

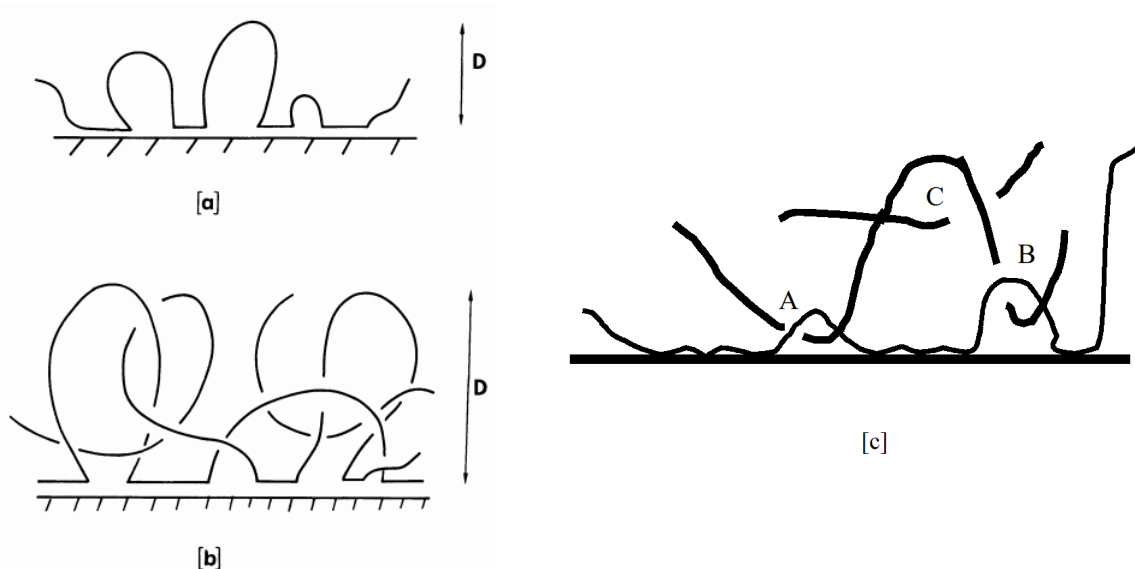
Για να αντιληφθούμε πλήρως τον τρόπο με τον οποίο εισέρχεται ένα υλικό στον πόρο καθώς και το πως και αν η δυναμική του πολυμερούς επηρεάζεται, θα πρέπει αρχικά να κατανοήσουμε την αλληλεπίδραση μεταξύ επιφάνειας και υλικού. Η δυναμική του πολυμερούς στα όρια του τοιχώματος καθορίζεται από την χημεία της επιφάνειας και του δείγματος που εξετάζουμε. Εξαιτίας ελκτικών δυνάμεων μεταξύ επιφάνειας και πολυμερούς, τμήματα της αλυσίδας (μεγάλα ή μικρά) ακινητοποιούνται επάνω της. Τα τμήματα αυτά είναι γνωστά στη διεθνή βιβλιογραφία ως διαμορφώσεις τύπου τρένου (*trains*) (σχήμα 16). Στη περιοχή ανάμεσα σε δύο *trains*, τα μόρια του μακρομορίου μπορούν να κινηθούν με μειωμένους βαθμούς ελευθερίας λόγω των πακτωμένων άκρων. Συνεπώς στη δυναμική του πολυμερούς συνεισφέρουν τμήματα ή υπο-αλυσίδες, με αναμενόμενη κίνηση τύπου Rouse.[7] Οι ενδιάμεσες περιοχές λόγω του σχήματος τους αναφέρονται ως βρόχοι (*loops*). Τέλος, εάν τα άκρα ολόκληρης της αλυσίδας είναι ελεύθερα να κινηθούν χαρακτηρίζονται ως ουρές (*tails*).

Η δυναμική του πολυμερούς στα όρια της επιφάνειας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μήκος του. Αλυσίδα με $M < M_e$, εξαιτίας εντροπικών διεργασιών και ελαχιστοποίηση της ενεργείας, θα προτιμήσει να κολλήσει ολόκληρη επάνω στην επιφάνεια. Επειδή όμως και οι υπόλοιπες αλυσίδες επιθυμούν να προσροφηθούν και αυτές στην επιφάνεια, θα παρατηρηθούν συνεργατικές διαδικασίες προσρόφησης/αποκόλλησης στην επιφάνεια μέχρις ότου επέλθει κορεσμός και το σύστημα φτάσει σε θερμοδυναμική ισορροπία. Για αλυσίδες με $M_w > M_e$ οι



Σχήμα 16: Υποθετική διαμόρφωση αλυσίδας προσροφημένη σε πυρίτια. Η αλυσίδα περιγράφεται από διαμορφώσεις τύπου τρένου, βρόχου και ουράς. Η δυναμική της αλυσίδας καθορίζεται από το μέγεθος των βρόχων και των ουρών.[8]

διαδικασίες προσρόφησης/αποκόλλησης καθορίζονται σημαντικά από τον αριθμό των εμπλοκών. Στο σχήμα (1.17 [a]), απεικονίζεται μια υποθετική αλυσίδα με μήκος μεγαλύτερο από το αντίστοιχο μήκος εναγκαλισμού απουσία άλλων αλυσίδων. Το μήκος της αλυσίδας επιτρέπει τη δημιουργία πολλαπλών και μεγάλων βρόχων και τρένων. Το ύψος D της προσροφημένης στρώσης επάνω στη νοητή επιφάνεια, είναι ίσο με το ύψος του μεγαλύτερου βρόχου. Στο σχήμα (1.17 [b]) το ύψος D είναι πολύ μεγαλύτερο και οφείλεται στις εμπλοκές με τις υπόλοιπες αλυσίδες. Καθώς η αλυσίδα προσεγγίζει την επιφάνεια συμπαρασύρει μαζί της και άλλες αλυσίδες. Στην επιφάνεια παρατηρούνται διαμορφώσεις τρένου από διάφορες αλυσίδες αυξάνοντας δραματικά τον αριθμό των περιορισμών. Πιο συγκεκριμένα, οι βαθμοί ελευθερίας κίνησης του τμήματος της αλυσίδας, που δημιουργεί το βρόχο, μειώνονται αισθητά ανάλογα με τον βαθμό των εμπλοκών. Επιπλέον, η σύμπλεξη μεταξύ δύο ή και περισσότερων βρόχων επιβραδύνει την κίνηση των τμημάτων του πολυμερούς που βρίσκονται στη γειτονία τους. Στο σχήμα (1.17 [c]), απεικονίζεται μια αλυσίδα προσροφημένη σε επιφάνεια δημιουργώντας δυο βρόχους, A και B , διαφορετικού μήκους. Μια δεύτερη αλυσίδα, η οποία δεν είναι προσκολλημένη στην επιφάνεια, διέρχεται διαμέσου των δύο βρόχων. Το μέγεθος του βρόχου επηρεάζει τη δυναμική της δεύτερης αλυσίδας, μειώνοντας τη διάμετρο του σωλήνα μέσα στον οποίο κινείται, με τη διάμετρο στο σημείο A να είναι αναγκαστικά μικρότερη σε σχέση με το σημείο B . Έστω μια τρίτη αλυσίδα η οποία εμπλέκεται με τη δεύτερη αλυσίδα στο σημείο C . Το σημείο A , το οποίο είναι ακίνητο στην επιφάνεια είναι αυτό που καθορίζει τη δυναμική. Όσο στενεύει ο βρόχος A , η κίνηση της δεύτερης αλυσίδας περιορίζεται και αναπόφευκτα και η τρίτη αλυσίδα δυσκολεύεται να κινηθεί. Τα παραπάνω που απεικονίζονται γραφικά στο σχήμα (1.17 [c]), δείχνουν την ύπαρξη μια ευρείας κατανομής περιορισμών (εμπλοκών) κάθετα στην επιφάνεια πολυμερούς/επιφάνειας. Κοντά στην επιφάνεια οι εμπλοκές

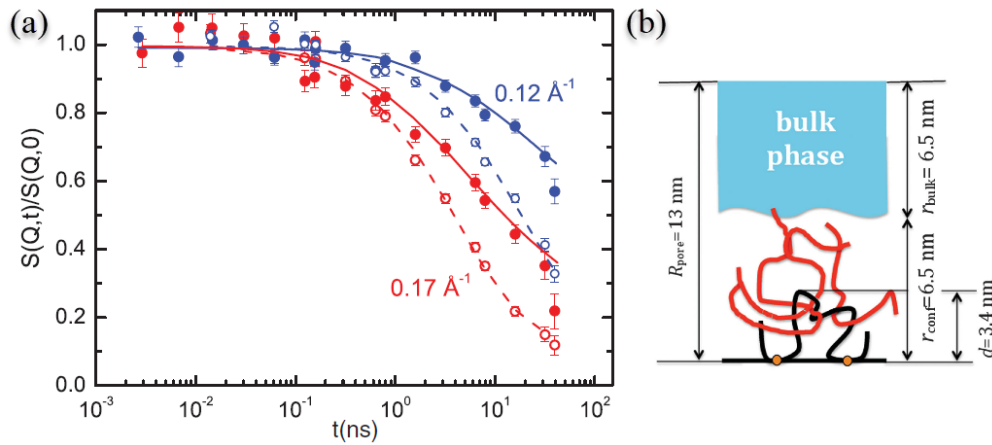


Σχήμα 17: [a] Αλυσίδα με $M > M_e$, προσροφημένη σε επιφάνεια, [b],[c] η ίδια αλυσίδα παρουσία επιπλέον αλυσίδων. [9, 10]

αυξάνονται, με την παραπάνω εικόνα να εξηγεί γιατί η δυναμική του πολυμερούς είναι αργότερη σε σχέση με το πολυμερές απουσία περιορισμού. Πρόσφατα πειράματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο εργαστήριο μας, κατά την εισχώρηση πολυϊσοπρενίου σε νανοπορώδη αλουμίνα, έχουν επιβεβαιώσει αυτή την εικόνα. Πειραματικά έχειδειχθεί η ύπαρξη ισχυρής τοπολογικής επίδρασης στην κινητικότητα, αντιστρόφως ανάλογη του τετραγώνου του N . [11]

Προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής σε ατομιστικά μοντέλα επιδίωξαν να ρίξουν φως στις δομικές και δυναμικές ιδιότητες των αλυσίδων κοντά στην επιφάνεια. Μελέτη σε ένα πολυμερικού τήγμα εξέτασε τις στατικές ιδιότητες κοντά σε μια ελκτική ή ουδέτερη λεία επιφάνεια. [12] Συνοπτικά, ο αριθμός των διαμορφώσεων τύπου τρένου, βρόχου και ουράς αυξάνουν με την αύξηση της μοριακής μάζας, με τις ουρές να μεγαλώνουν γραμμικά με τη μοριακή μάζα ενώ οι διαταραχές εκτείνονται σε μια απόσταση ίση με $2R_g$ από την επιφάνεια.

Οι Krutyeva et.al. χρησιμοποίησαν τη φασματοσκοπία σκέδασης νετρονίου (neutron spin echo, NSE), για την εκτίμηση του μη προσροφημένου τήγματος PDMS εντός πόρων διαμέτρου 26 nm . Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν είχαν μοριακή μάζα $M_w = 17.4 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $M_w = 21.2 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ με $M_e = 12 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Διαπιστώθηκε ότι η δυναμική απόκριση του PDMS επηρεάστηκε έντονα από τον περιορισμό και ακολούθησε ένα μοντέλο δύο «φάσεων»: η μία «φάση» αποτελείται από αλυσίδες τύπου bulk και η άλλη «φάση» από περιορισμένες αλυσίδες. Η περιορισμένη «φάση» χαρακτηρίζεται από μια απουσία διάχυσης



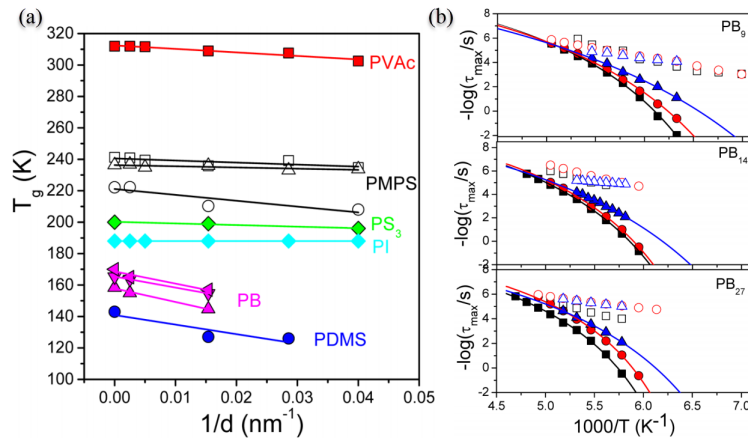
Σχήμα 18: (a) NSE δεδομένα για PDMS (ανοικτά σύμβολα) απουσία περιορισμού και υπό περιορισμό σε νανοπώρους αλουμίνας (γεμάτα σύμβολα). (b) Σχηματική αναπαράσταση των τεχνητών επιφανειακών εμπλοκών στο περιορισμένο πολυμερές. Η μαύρη γραμμή αντιπροσωπεύει την αλυσίδα που προσροφάτε στην επιφάνεια ενός νανοπόρου ενώ οι κόκκινες γραμμές αντιπροσωπεύουν αλυσίδες στην περιορισμένη φάση. [13]

του κέντρου μάζας των αλυσίδων και από την καταστολή των κανονικών τρόπων δόνησης Rouse μεγάλου μήκους. Ως εκ τούτου, αποδόθηκε σε πολλαπλά προσροφημένες και τοπολογικά περιορισμένες αλυσίδες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ένα ποσοστό 75% περιορισμένων αλυσίδων και ποσοστό 25% αλυσίδων με δυναμική τύπου Rouse. Το περιορισμένο στρώμα μήκους 6.5 nm αποτελείται από ένα κυρίαρχο κλάσμα ευκίνητων τμημάτων (segments) και από ένα μικρότερο αριθμό προσροφημένων τμημάτων στην επιφάνεια. Το μέγεθος μιας υποαλυσίδας PDMS μεταξύ δυο προσροφημένων σημείων ήταν 3.4 nm υποδεικνύοντας ότι το στρώμα πάχους 6.5 nm δεν αποτελείται μόνο από αλυσίδες προσροφημένες στην επιφάνεια. Οι γειτονικές αλυσίδες μπορούν να διεισδύσουν στους βρόχους της προσροφημένης αλυσίδας και να διαχέονται μόνο με ερπυσμό.

2.4 Διεπιφανειακή Ενέργεια και Θερμοκρασία Υάλου

Μια εκτενής μελέτη της επίδρασης του διαδιάστατου περιορισμού στη δυναμική των πολυμερών, σε νανοπόρους αλουμίνας με διαμέτρους 400, 65, 35 και 25 nm και πάχος περίπου 100 μm, πραγματοποιήθηκε από τους Alexandris et al. στο εργαστήριο μας.[14] Στη συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν άμορφα πολυμερή ή κρυσταλλικά αλλά σε θερμοκρασία μεγαλύτερη της θερμοκρασίας τήξης, με $M < M_e$ και εξετάστηκε ο τρόπος με το

οποίο οι χημικές λεπτομέρειες του εκάστοτε υλικού και η αλληλεπίδραση με την αλουμίνα επηρεάζει την μεταβολή του T_g υπό περιορισμό. Πιο συγκεκριμένα εξετάστηκε η σχέση μεταξύ της διεπιφανειακής ενέργειας (πολυμερούς και αλουμίνας) και της μεταβολής της θερμοκρασίας υάλου υπό περιορισμό. Η θερμοκρασία υάλου προσδιορίστηκε από πειράματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας. Αρχικά, παρατηρήθηκε ότι η τμηματική (segmental) δυναμική, σε όλα τα



Σχήμα 19: (a) Θερμοκρασία υάλου συναρτήσει του d^{-1} , όπου d η διάμετρος των πόρων για: PMPS, PS (πολυστυρένιο), PI (πολυϊσοπρένιο), PVAc, PB (πολυβουταδιένιο) και PDMS. Με διαφορετικό χρώμα αναπαρίσταται το κάθε υλικό και με διαφορετικό σχήμα διαφορετικές μοριακές μάζες. (b) Τρία διαγράμματα Arrhenius για πολυβουταδιένια διαφορετικής μοριακής μάζας. Με γεμάτα σύμβολα απεικονίζεται η τμηματική κίνηση και με άδεια σύμβολα ο τοπικός β μηχανισμός, σε πόρους διαμέτρου 400 nm (κόκκινο χρώμα) και 65 nm (μπλε χρώμα). Το μαύρο χρώμα/σύμβολα αντιστοιχεί στη δυναμική του bulk

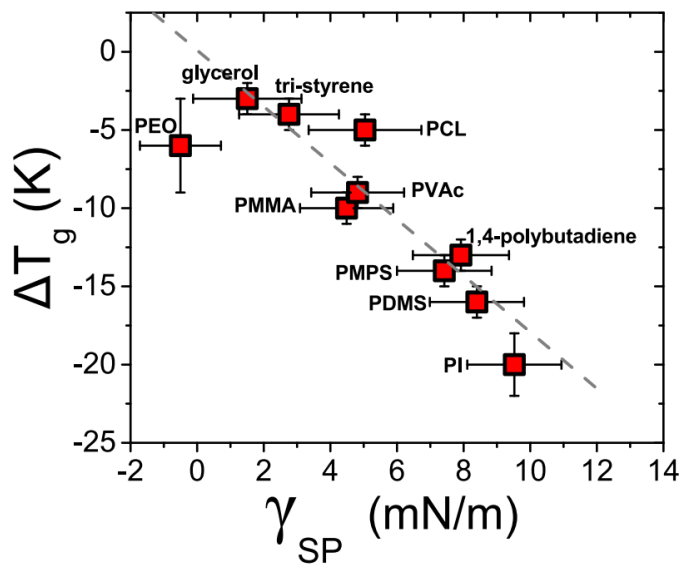
δείγματα, έγινε πιο γρήγορη υπό περιορισμό οδηγώντας σε ελάττωση της θερμοκρασίας υάλου (σχήμα 19 (a)). Η μεγαλύτερη ελάττωση της θερμοκρασίας υάλου εμφανίστηκε στο PDMS ενώ η μικρότερη στο PI. Για παράδειγμα, στο σχήμα (19 (b)) παρουσιάζονται τρία διαγράμματα Arrhenius για πολυβουταδιένια (PB) με μοριακή μάζα $M_n = 0.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_n = 0.8 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $M_n = 1.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ κατά αντιστοιχία. Στο πολυβουταδιένιο παρατηρήθηκαν δύο μηχανισμοί χαλάρωσης: η τμηματική κίνηση, που οφείλεται σε δίπολα κάθετα στην αλυσίδα, και ένας τοπικός β μηχανισμός στην υαλώδη κατάσταση. Όπως αναμένονται, ο τοπικός β μηχανισμός δεν παρουσιάζει εξάρτηση από τον περιορισμό, σε αντίθεση με την τμηματική κίνηση που γινόταν έντονα πιο γρήγορη (ο μηχανισμός εμφανιζόταν σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες) ειδικά σε πόρους με μικρότερη διάμετρο (65 nm, μπλε τρίγωνα). Η αντίστοιχη θερμοκρασία υάλου υπολογίστηκε σε χρόνο χαλάρωσης $\tau \sim 10^2 \text{ s}$.

Παράλληλα προσδιορίστηκε η διεπιφανειακή ενέργεια, γ_{SL} , από τη σχέση του *Young*:

$$\gamma_{LV} \cos(\theta_0) = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (2.3)$$

όπου θ_0 η γωνία συνεπαφής στην ισορροπία και γ_{SV} , γ_{SL} οι διεπιφανειακές ενέργειες επιφάνειας-αέρα και επιφάνειας-ρευστού, αντίστοιχα (η γωνία θ_0 υπολογίστηκε από τη σχέση $\theta_0 = \frac{1}{2}(\theta_{adv} + \theta_{rec})$ όπου θ_{adv} και θ_{rec} είναι οι γωνίες προώθησης και υποχώρησης του υγρού και σχετίζονται με την υστέρηση της γωνίας *Young*). Η διεπιφανειακή ενέργεια γ_{SV} υπολογίστηκε σύμφωνα με το μοντέλο *FOCG* (Fowkes-Oss-Chaudhuri-Good)[15]. Οι μετρήσεις έδειξαν ότι η επιφανειακή ενέργεια στην επιφάνεια της αλουμίνιας είναι $\gamma_{SV} = (36.7 \pm 0.5) \times 10^{-3} \text{N/m}$.

Στη συνέχεια διερευνήθηκε η πιθανή εξάρτηση της μεταβολής της θερμοκρασίας υάλου ΔT_g ($\Delta T_g = T_g^{AAO} - T_g^{Bulk}$) από τη διεπιφανειακή ενέργεια, γ_{SL} (σχήμα 20). Τα γραφήματα

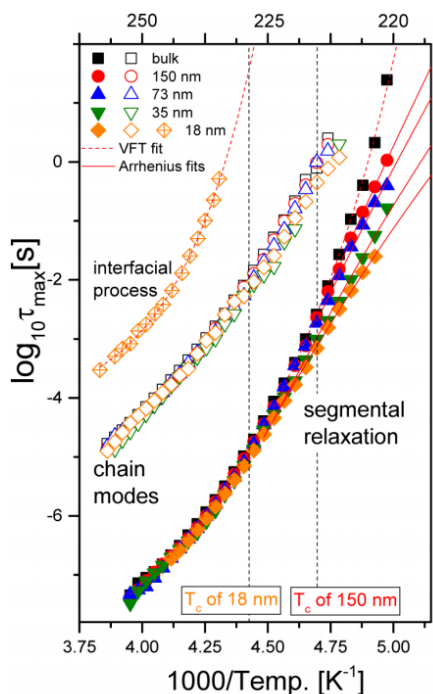


Σχήμα 20: Διαφορά της θερμοκρασίας υάλου $\Delta T_g = T_g^{AAO} - T_g^{Bulk}$ συναρτήσει της διεπιφανειακής ενέργειας μετρημένη σε θερμοκρασία 290 K. Η διάμετρος των πόρων ποικίλει μεταξύ 65 και 25 nm. Περιλαμβάνονται αβεβαιότητες τόσο στον οριζόντιο όσο και στον κατακόρυφο άξονα. [14, 16]

της θερμοκρασίας υάλου ως προς τη διεπιφανειακή ενέργεια υπέδειξαν την συσχέτιση μεταξύ της διεπιφανειακής ενέργειας και της δυναμικής των τμημάτων εντός των πόρων. Για την πλήρη κατανόηση της μεταβολής της θερμοκρασίας υάλου θα πρέπει να ληφθούν υπόψη και άλλα φαινόμενα όπως η τμηματική πυκνότητα στα τοιχώματα των πόρων, ο τρόπος με τον οποίο πακετάρονται στην επιφάνεια αλλά πιθανώς και η μεταβολή του συντελεστή τριβής, ζ_0 , με την απόσταση από τη διεπιφάνεια (σχήμα 17).

2.5 Πολυ(προπυλενογλυκόλη) υπό Περιορισμό

Οι *Tarnacka et al.* μελέτησαν την επίδραση του περιορισμού στη δυναμική της τμηματικής κίνησης και της κίνησης ολόκληρης της αλυσίδας στο σύστημα της προπυλενογλυκόλης (PPG) σε πόρους AAO με διαμέτρους σε εύρος από 150 nm έως 18 nm.[17] Παρατηρήθηκαν δύο διακριτές θερμοκρασίες υάλου υπό περιορισμό σε μετρήσεις διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης κατά τη θέρμανση. Σε διηλεκτρικές μετρήσεις παρατηρήθηκε πιο γρήγορη τμηματική

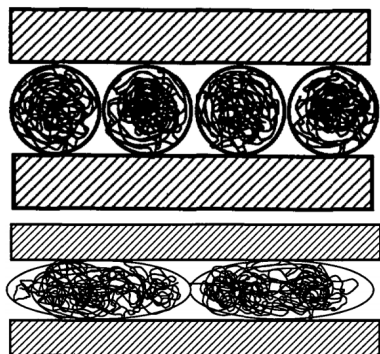


Σχήμα 21: Διάγραμμα χρόνων χαλάρωσης για PPG απουσία περιορισμού (μαύρα σύμβολα) και εντός πόρων AAO: 150 nm (κόκκινα σύμβολα), 73 nm (μπλε σύμβολα), 35 nm (πράσινα σύμβολα) και 18 nm (κίτρινα σύμβολα). Αναφέρονται τρεις συνολικά διεργασίες: η τμηματική κίνηση (ανοικτά σύμβολα), η κίνηση ολόκληρης της αλυσίδας (γεμάτα σύμβολα) και μια διεπιφανειακή διεργασία (interfacial process) μόνο για την περίπτωση των 18 nm.[17]

διεργασία του PPG υπό περιορισμό σε σχέση με τη τμηματική διεργασία απουσία περιορισμού, ενώ μικρές μεταβολές παρατηρήθηκαν στη δυναμική ολόκληρης της αλυσίδας. Στην περίπτωση του περιορισμού σε πόρους διαμέτρου 18 nm παρατηρήθηκε μια διεργασία σε χρόνους μεγαλύτερους ακόμα και από την χαλάρωση ολόκληρης της αλυσίδας (σχήμα 21). Το θερμοκρασιακά υψηλό T_g αποδόθηκε στο πάγωμα του πολύ αργού μηχανισμού συσχετίζοντας τον με πιο αργές τμηματικές διεργασίες των αλυσίδων στα τοιχώματα του πόρου. Επιπλέον, υποστηρίζουν ότι η θερμοκρασία στην οποία εμφανίζεται η απόκλιση της τμηματικής δυναμικής του PPG σε AAO από τη δυναμική απουσία περιορισμού συμβαίνει στη θερμοκρασία όπου η διεπιφανειακή διεργασία παγώνει.

2.6 Αστεροειδή Πολυμερή υπό Περιορισμό

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, πειράματα περιορισμού σε πολυμερή με δομή αστεριού δεν έχουν πραγματοποιηθεί ή δεν είναι γνωστά. Στο μόνο γνωστό πείραμα που ελέγχθηκε ο ρόλος της αρχιτεκτονικής υπό περιορισμό, αφορούσε τον τρόπο με τον οποίο το υλικό διαχέεται εντός των πόρων.[18] Πιο συγκεκριμένα, η ροή του γραμμικού και διακλαδωμένου πολυϊσοπρενίου μετρήθηκε προκειμένου να προσδιοριστεί ο ρόλος της μοριακής δομής στην παρεμπόδιση της διάχυσης. Διαπιστώθηκε ότι η διάχυση των πολυμερών μέσω μικρών πόρων σε μεμβράνες επηρεάζεται έντονα από τις διαστάσεις των πόρων. Ο συντελεστής παρεμποδισμένης διάχυσης μειώνεται καθώς αυξάνεται η αναλογία μεγέθους πολυμερούς και πόρου. Τα πειράματα έδειξαν επίσης, ότι αυτό το φαινόμενο εξαρτάται από τη δομή του μακρομορίου με τα αστέρια να διαχέονται μέσω των πόρων πιο αργά από τις γραμμικές αλυσίδες με την ίδια υδροδυναμική ακτίνα. Θεωρητικές μελέτες επεδίωξαν να προσδιορίσουν την ελεύθερη ενέργεια και το εκτεταμένο μέγεθος του μορίου. [19]. Στο σχήμα (22) διακρίνονται δύο περιπτώσεις αστεριών εντός πόρου, σύμφωνα με το θεωρητικό μοντέλο.

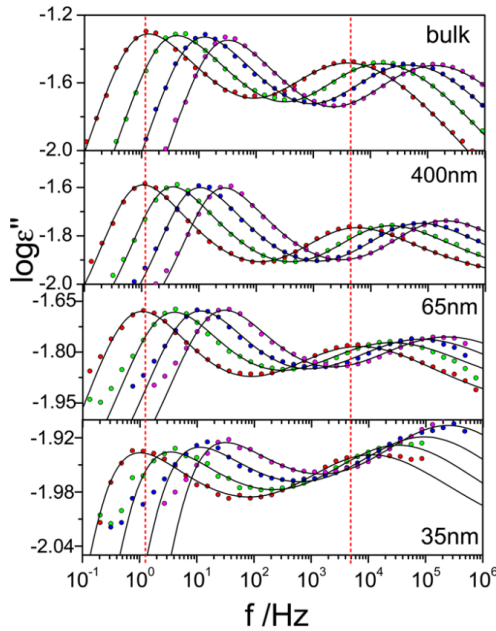


Σχήμα 22: Γραφιστική απεικόνιση αστεριών εντός πόρου που πακετάρονται ομοιόμορφα (πάνω) και εντός πόρου με μικρότερη διάμετρο όπου τα αστέρια είναι συμπιεσμένα και τεντωμένα. [19]

2.7 Γραμμικό Πολυϊσοπρένιο υπό Περιορισμό

Σε αυτό το κεφάλαιο επιδιώκουμε να συνοψίσουμε κάποια ήδη γνωστά πειραματικά δεδομένα από γραμμικά πολυϊσοπρένια υπό περιορισμό σε νανοπορώδη αλουμίνα. Αρχικά, παρουσιάζονται κάποια σημαντικά αποτελέσματα για πολυϊσοπρένια με μοριακή μάζα $M < M_e$, και ακολούθως τα αποτελέσματα για μοριακές μάζες $M_w > M_e$, από την ίδια επιστημονική ομάδα. Η μελέτη των πολυϊσοπρενίων απουσία περιορισμού πραγματοποιήθηκε από τους *Alexandris et al.* στο εργαστήριο μας.[20] Στο σχήμα (23), διακρίνονται τα φάσματα διηλεκτρικών απωλειών

πολυϊσοπρενίου με μοριακή μάζα $M_w = 1.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, απουσία περιορισμού με τις αντίστοιχες καμπύλες εντός πόρων με διαμέτρους 400 nm, 65 nm και 35 nm σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι δύο κατακόρυφες διακεκομμένες ροζ γραμμές υποδεικνύουν τις θέσεις των



Σχήμα 23: Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών πολυϊσοπρενίου ($M_w = 1.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) απουσία περιορισμού και στο εσωτερικό πόρων AAO με διαμέτρους 400, 65 και 35 nm σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες: 233 K (κόκκινα), 238 K (πράσινα), 243 K (μπλε), 248 K (ματζέντα).

μεγίστων των δύο μηχανισμών χαλάρωσης απουσία περιορισμού σε θερμοκρασία 233 K. Στις συγκεκριμένες θερμοκρασίες στις υψηλές συχνότητες εμφανίζεται η τμηματική κίνηση και στις χαμηλές συχνότητες η κίνηση ολόκληρης της αλυσίδας. Στις μεγάλες διαμέτρους δεν παρατηρείται κάποια διαφορά στους χρόνους χαλάρωσης τόσο στην τμηματική όσο και στην κίνηση ολόκληρης της αλυσίδας. Σε πιο μικρούς πόρους, η κίνηση ολόκληρης της αλυσίδας γίνεται πιο αργή (σχήμα 23 και 24) και χάνοντας παράλληλα ένταση. Στο σχήμα (24), συγκρίνονται οι καμπύλες των διηλεκτρικών απωλειών κανονικοποιημένες ως προς το bulk, υποδεικνύοντας τόσο τη μείωση της έντασης όσο και την διεύρυνση των μηχανισμών κίνησης. Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, υπό περιορισμό, ο αριθμός των διαθέσιμων διαμορφώσεων μειώνεται. Αγνοώντας, αλληλεπιδράσεις τοιχωμάτων και πολυμερών, το πλεόνασμα ελεύθερης ενέργειας εντός των πόρων, από την ελαχιστοποίηση της εντροπίας, λαμβάνει τη μορφή:

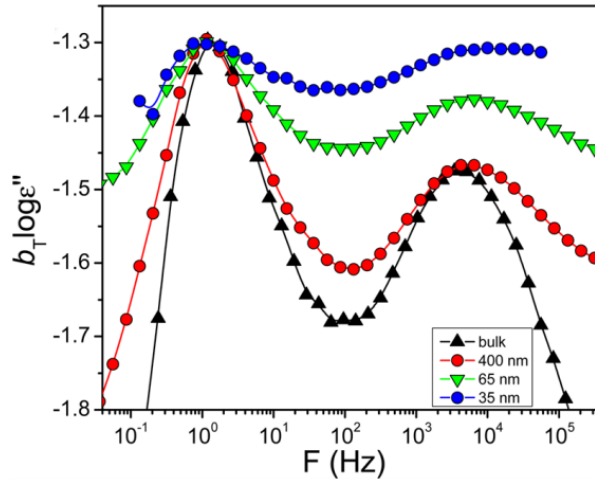
$$\frac{F_{conf}}{k_B T} \sim \left(\frac{R}{D}\right)^2 \quad (2.4)$$

όπου $R = bN^{1/2}$ με b το στατιστικό μήκος Kuhn, N ο αριθμός των Kuhn τμημάτων, $D = 2R$ η διάμετρος των πόρων και T η θερμοκρασία. Παρουσία αλληλεπιδράσεων η παραπάνω σχέση

τροποποιείται ως εξής:

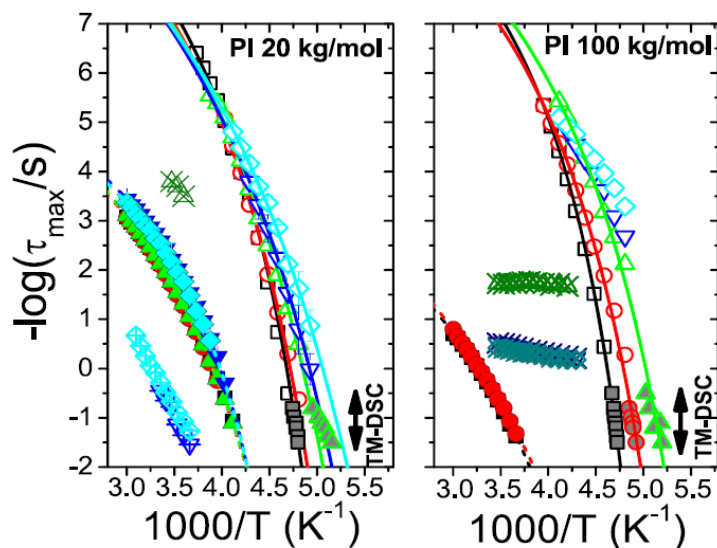
$$\frac{F_{conf}}{\kappa_B T} \sim \left(\frac{R}{D}\right)^2 - \delta f N \quad (2.5)$$

Ο επιπλέον όρος περιγράφει τις αλληλεπιδράσεις με τα τοιχώματα των πόρων, όπου $\kappa_B T \delta N$ είναι η ενεργός έλξη ενός προσροφημένου τμήματος στην επιφάνεια και f το κλάσμα των προσροφημένων τμημάτων.



Σχήμα 24: Κανονικοποιημένες (ως προς τον αργό μηχανισμό) καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών πολυίσοπρενίου ($M_w = 1.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) απουσία περιορισμού και του εντός AAO πόρων με διαμέτρους 400, 65 και 35 nm σε θερμοκρασία 233 K.[20]

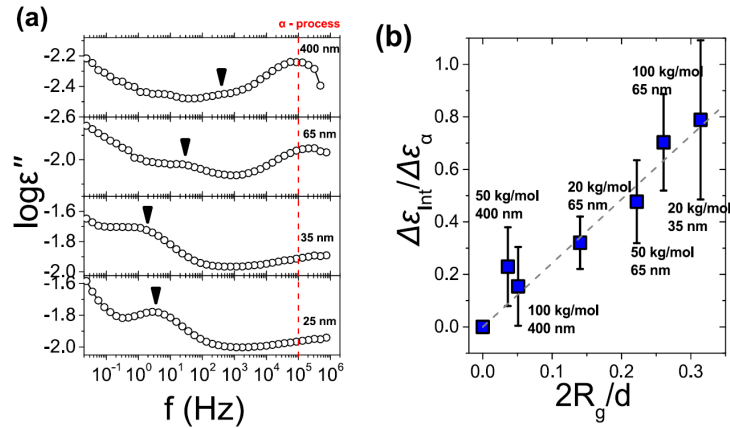
Η περίπτωση της δυναμικής πολυίσοπρενίων υπό περιορισμό με $M > M_e$ μελετήθηκε από τους Politidis et al. στο εργαστήριο μας.[16] Συνολικά μελέτησαν πέντε δείγματα με μοριακή μάζα 8.5, 13.5, 20, 50 και 100 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Στο σχήμα (25) φαίνεται η σύγκριση σε μια Arrhenius αναπαράσταση των χρόνων ηρέμησης όπου δίνονται οι χρόνοι της τμηματικής κίνησης και του πιο έντονου τρόπου ταλάντωσης της αλυσίδας απουσία περιορισμού, και εντός πόρων με διάμετρο 400, 65, 35 και 25 nm. Για μεγάλες μοριακές μάζες υπό περιορισμό αναφέρθηκε ένας επιπλέον μηχανισμός ο οποίος μεταβάλλεται αμυδρά με τη μεταβολή της θερμοκρασίας (με ενέργεια ενεργοποίησης $\sim 7 \text{ kJ/mol}$). Ο ενδιάμεσος μηχανισμός γίνεται πιο έντονος καθώς η διάμετρος των πόρων μικραίνει (σχήμα 26 (a)). Καθώς ο γρήγορος μηχανισμός, που αντιστοιχεί στη τμηματική δυναμική, δεν εμφανίζει μεγάλες διαφοροποιήσεις υπό περιορισμό, χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά για τον προσδιορισμό του ενδιάμεσου μηχανισμού. Η γραμμική εξάρτηση (σχήμα 26 (b)) με τη μείωση της διαμέτρου των πόρων υποδεικνύει την ισχυρή συσχέτιση του ενδιάμεσου μηχανισμού χαλάρωσης των πολυμερών με



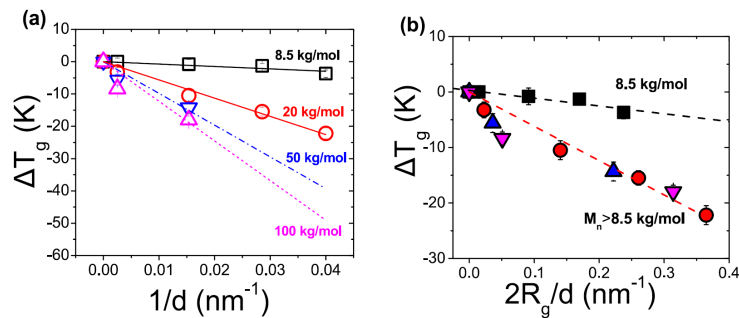
Σχήμα 25: Διάγραμμα Arrhenius για γραμμικά πολυϊσοπρένια με μοριακή μάζα $M_n = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (αριστερά) και $M_n = 100 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ (δεξιά) απουσία περιορισμού (μαύρο) και υπό περιορισμό σε νανοπόρους αλουμίνας με διάμετρο 400 (κόκκινο), 65 (πράσινο), 35 (μπλε σκούρο) και 25 nm (μπλε ανοικτό). Με γεμάτα σύμβολα αναπαριστάται η κίνηση ολόκληρης της αλυσίδας και με ανοικτά σύμβολα η τμηματική κίνηση. Ο ενδιάμεσος μηχανισμός είναι πιο εμφανής στα δείγματα με τη μεγαλύτερη μοριακή μάζα.

τον περιορισμό. Ο λόγος, $2R_g/d$, είναι ένα μέτρο του βαθμού περιορισμού. Σε αντίθεση, με τις $M < M_e$, σε $M > M_e$ παρατηρήθηκε διαφορά στην τμηματική δυναμική σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ο μηχανισμός έγινε πιο γρήγορος συνεπάγοντας την μετάβαση της θερμοκρασίας υάλου σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες. Στο σχήμα (27 (a)), διακρίνεται η γραμμική εξάρτηση της μεταβολής του T_g με την μείωση της διαμέτρου των πόρων ενώ στο σχήμα (27 (b)) δίνεται η γραμμική μεταβολή του T_g συναρτήσει του βαθμού περιορισμού. Να σημειωθεί ότι το ένα δείγμα με μοριακή μάζα $M_w = 8.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ακολουθεί επίσης γραμμική εξάρτηση αλλά με διαφορετική (μικρότερη) κλίση.

Κλείνοντας το κεφάλαιο του περιορισμού, σημαντικό θα ήταν να σημειωθεί η εμφάνιση διπλού T_g κυρίως κατά την θέρμανση του δείγματος. Στο σχήμα (27) παρουσιάζεται η μεταβολή του c_p κατά την ψύξη και τη θέρμανση για δείγμα πολυϊσοπρενίου με μοριακή μάζα $M_w = 50 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ σε νανοπορώδη αλουμίνα με πόρους διαμέτρου: (a) 400 nm και (b) στα 65 nm. Κατά τη θέρμανση παρατηρήθηκαν δύο διαφορετικές θερμοκρασίες υάλου, η μια κοντά στη θερμοκρασία υάλου απουσία περιορισμού και μια σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Στην ψύξη υπάρχει η υπόνοια ύπαρξης επίσης διπλού T_g . [16]



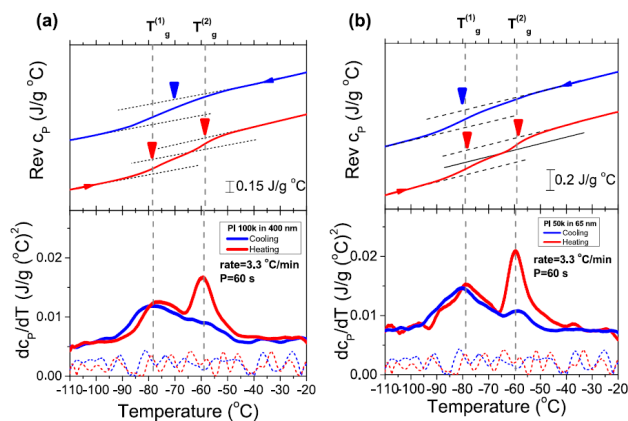
Σχήμα 26: (a) Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών συναρτήσει της συχνότητας για πολυϊσοπρένιο με μοριακή μάζα $M_n = 50 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ υπό περιορισμό σε νανοπόρους αλουμίνας με διάμετρο 400, 65, 35 και 25 nm. Τα κάθετα μαύρα βέλη υποδεικνύουν τον ενδιάμεσο μηχανισμό. (α) Ο λόγος της διηλεκτρικής έντασης του ενδιάμεσου μηχανισμού ως προς την τμηματική κίνηση συναρτήσει του βαθμού περιορισμού.



Σχήμα 27: Εξάρτηση του $\Delta T_g = T_g^{AAO} - T_g^{bulk}$ (a) ως προς το $1/d$, όπου d η διάμετρος των πόρων και (b) ως προς τον βαθμό περιορισμού, $2R_g/d$.

Τα ευρήματα από τη μελέτη της δυναμικής των πολυϊσοπρενίων υπό περιορισμό έφεραν στην επιφάνεια καινούργια ερωτήματα τα οποία καλούμαστε να απαντήσουμε στη μελέτη των αστεροειδών πολυμερών υπό περιορισμό. Τα ανοικτά ερωτήματα είναι τα εξής:

- Ποια η φύση των δύο T_g ;
- Γιατί παρατηρούνται πιο ευκρινώς κατά τη θέρμανση;
- Γιατί παρατηρούνται πιο ευκρινώς σε μεγάλες αλυσίδες ($M > M_e$);
- Ποιό είναι πιο κοντά στην ισοροπία και γιατί;
- Ποιός ο ρόλος της ύπαρξης ευρείας κατανομής εμπλοκών κάθετα στην επιφάνεια;



Σχήμα 28: Θερμοχωρητικότητα (πάνω) και πρώτη παράγωγος της θερμοχωρητικότητας (κάτω) συναρτήσει της θερμοκρασίας. (a) Πολυϊσοπρένιο με μοριακή μάζα $M_n = 100 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ σε νανοπορώδη αλουμίνα διαμέτρου 400 nm , (b) πολυϊσοπρένιο με μοριακή μάζα $M_n = 50 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ σε νανοπόρους αλουμίνας διαμέτρου 65 nm . Με πλέ χρώμα αναπαρίσταται η ψύξη του δείγματος και με κόκκινο χρώμα η θέρμανση.[16]

– Τέλος, πως η αρχιτεκτονική του πολυμερούς επηρεάζει τη δυναμική;

Αναφορές

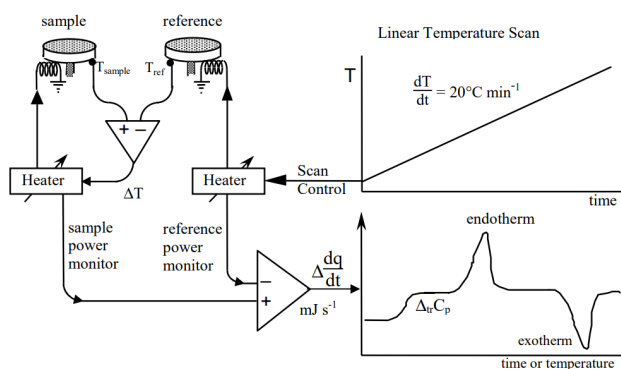
- [1] P. E. de Jongh, P. Adelhelm, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1332–1348.
- [2] C. Mijangos, R. Hernández, J. Martín, *Progress in Polymer Science* **2016**, *54-55*, The Effects of Confinement on Polymeric Thermal Transitions and Nanostructuring, 148–182.
- [3] I. Blaszczyk-Lezak, M. Hernández, C. Mijangos, *Macromolecules* **2013**, *46*, 4995–5002.
- [4] E. W. Washburn, *Phys. Rev.* **1921**, *17*, 273–283.
- [5] C.-H. Tu, J. Zhou, M. Doi, H.-J. Butt, G. Floudas, *Phys. Rev. Lett.* **2020**, *125*, 127802.
- [6] L. G. Cenchá, G. Dittrich, P. Huber, C. L. A. Berli, R. Urteaga, *Phys. Rev. Lett.* **2020**, *125*, 234502.
- [7] J. Douglas, H. Johnson, S. Granick, *Science (New York N.Y.)* **1994**, *262*, 2010–2.
- [8] F. Blum, W.-Y. Lin, C. Porter, *Colloid and Polymer Science* **2003**, *281*, 197–202.
- [9] P.-G. De Gennes, *Journal de Physique* **1976**, *37*, 1445–1452.
- [10] S. Granick, *The European physical journal. E Soft matter* **2003**, *9*, 421–4, discussion 425.
- [11] H. E. Johnson, J. F. Douglas, S. Granick, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 3267–3270.
- [12] A. De Virgiliis, A. Milchev, V. Rostiashvili, T. Vilgis, *The European physical journal. E Soft matter* **2012**, *35*, 9772.
- [13] M. Krutyeva, A. Wischniewski, M. Monkenbusch, L. Willner, J. Maiz, C. Mijangos, A. Arbe, J. Colmenero, A. Radulescu, O. Holderer, M. Ohl, D. Richter, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 108303.
- [14] S. Alexandris, P. Papadopoulos, G. Sakellariou, M. Steinhart, H.-J. Butt, G. Floudas, *Macromolecules* **2016**, *49*, 7400–7414.
- [15] G. I. Loeb, M. E. Schrader, *Modern approaches to wettability: theory and applications*, Springer Science & Business Media, **2013**.
- [16] C. Politidis, S. Alexandris, G. Sakellariou, M. Steinhart, G. Floudas, *Macromolecules* **2019**, *52*, 4185–4195.
- [17] M. Tarnacka, K. Kaminski, E. U. Mapesa, E. Kaminska, M. Paluch, *Macromolecules* **2016**, *49*, 6678–6686.
- [18] M. P. Bohrer, L. J. Fetters, N. Grizzuti, D. S. Pearson, M. V. Tirrell, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1827–1833.
- [19] T. A. Vilgis, P. Haronska, M. Benhamou, *Journal de Physique II* **1994**, *4*, 2187–2196.
- [20] S. Alexandris, G. Sakellariou, M. Steinhart, G. Floudas, *Macromolecules* **2014**, *47*, 3895–3900.

3 Πειραματικές Τεχνικές

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της δυναμικής των αστεροειδών πολυϊσοπρενίων.

3.1 Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης

Η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry) αποτελεί μια διαδεδομένη πειραματική τεχνική θερμικής ανάλυσης. Η ιδέα ενός πειράματος *DSC* είναι η θέρμανση ή η ψύξη ενός δείγματος που επιθυμούμε να μελετήσουμε και ενός δείγματος αναφοράς, σύμφωνα με ένα καθορισμένο ρυθμό.[1–3] Το δείγμα και η ουσία-αναφορά τοποθετούνται σε πανομοιότυπα μεταλλικά κυψελίδια και διατηρούνται στην ίδια θερμοκρασία καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Όταν συμβαίνει ένα θερμικό συμβάν στο δείγμα, πρέπει να παρέχεται ή να αποσυρθεί από το δείγμα κάποια επιπλέον ποσότητα ενέργειας για να διατηρηθεί μηδενική διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και της αναφοράς. Εάν εμφανιστεί μια εξώθερμη διεργασία στο δείγμα, πρέπει να παρέχεται περισσότερη θερμότητα στην κυψελίδα αναφοράς, ώστε να διατηρηθεί η ίδια θερμοκρασία. Κατά τη διάρκεια μιας ενδόθερμης διαδικασίας, παρέχεται επιπλέον ποσότητα ενέργειας στο θερμαντήρα του δείγματος. Η διαφορά στη θερμότητα που παρέχεται στο δείγμα και την αναφορά καταγράφεται συναρτήσει της θερμοκρασίας. Οι μεταβολές της θερμοκρασίας του δείγματος μετριοούνται με τη βοήθεια θερμοστοιχείων που βρίσκονται ακριβώς κάτω από το δείγμα (σχήμα 29).



Σχήμα 29: Απεικόνιση πειραματικής διάταξης της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης. Υπό σταθερό ρυθμό ψύξης και θέρμανσης μετριοούνται μέσω θερμοστοιχείων οι μεταβολές της ροής θερμότητας που επιδέχεται το δείγμα ως προς ένα δείγμα αναφοράς.[4]

Επειδή η διεργασίες γίνονται υπό σταθερή πίεση, το ποσό θερμότητας της ενδόθερμης/εξώθερμης διεργασίας δίνει και τη μεταβολή της ενθαλπίας της διεργασίας ($d\mathcal{H} = TdS + VdP^0 = dQ_P$). Το ολοκλήρωμα κάτω από την περιοχή της κορυφής, και άνω από τη γραμμή της βάσης (baseline) του οργάνου, δίνει την ολική μεταβολή της ενθαλπίας της διεργασίας ($\Delta\mathcal{H} = \Delta Q_P$).

$$\int \left[\frac{dH}{dt} \right]_{sample} dt = \Delta\mathcal{H} \quad (3.1)$$

όπου $H = Heat\ flow = \frac{Heat}{Time}$ η ροή θερμότητας που παρέχεται ανά μονάδα χρόνου και $\Delta\mathcal{H}$ η μεταβολή της ενθαλπίας. Η θερμοχωρητικότητα, C , ενός συστήματος είναι το ποσοστό της θερμότητας που απαιτείται για να αυξήσουμε τη θερμοκρασία του κατά $1\ K$. Επομένως, για πειράματα *DSC* όπου η πίεση του δείγματος διατηρείται σταθερή, ισχύει:

$$C_P = \left. \frac{dH}{dT} \right|_P \quad (3.2)$$

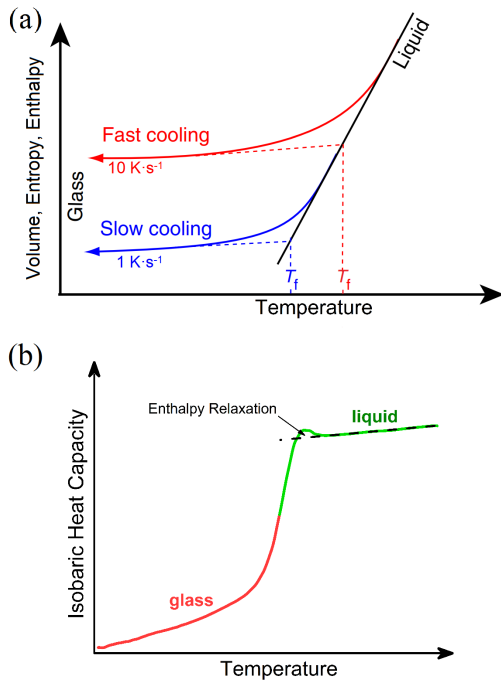
Χρησιμοποιώντας τον κανόνα της αλυσίδας μπορούμε να γράψουμε:

$$C_P = \left(\frac{dH}{dt} \right) \left(\frac{dt}{dT} \right) \quad \text{ή} \quad \frac{dH}{dt} = C_P \frac{dT}{dt} \quad (3.3)$$

όπου, $\frac{dH}{dt}$ η ροή θερμότητας, $C_P = m\ c_p$, όπου m η μάζα του δείγματος, C_P είναι η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση, c_p η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα [$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$] ή ειδική θερμότητα [$J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$] και dT/dt ο ρυθμός θέρμανσης/ψύξης.

Σε πειράματα *DSC* μπορούν να παρατηρηθούν και ασθενέστερες μεταβάσεις όπως είναι τα κινητικά φαινόμενα που σχετίζονται με τη θερμοκρασία υάλου, T_g . Στο σχήμα (30(b)), παρουσιάζεται μια ποιοτική απεικόνιση της μετάβασης του, C_P , ενός άμορφου πολυμερούς στην μετάβαση από την ύαλο σε υπερψυγμένο ρευστό. Κατά την μετάβαση τα υλικά εμφανίζουν έναν μηχανισμό που συσχετίζεται με την ενθαλπία γνωστό και ως *Enthalpy Relaxation*. Η συγκεκριμένη διεργασία προκύπτει από το γεγονός ότι αυτά τα υλικά βρίσκονται σε κατάσταση μη ισορροπίας όταν διατηρούνται σε θερμοκρασίες $T < T_g$ για μεγάλο χρονικό διάστημα. Κάτω από αυτές τις συνθήκες το σύστημα υπόκειται σε ανόπτηση που οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας (γνωστό ως γήρανση, aging).

Η μοριακή κινητικότητα μιας άμορφης κατάστασης δεν εξαρτάται μόνο από τη



Σχήμα 30: (a) Ποιοτική μεταβολή του ειδικού όγκου, της εντροπίας και της ενθαλπίας για διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης. (b) Ποιοτική απεικόνιση της θερμοχωρητικότητας στη μετάβαση υάλου συναρτήσει της θερμοκρασίας.

θερμοκρασία αλλά και από το χρόνο. Ένας βολικός τρόπος για να εκφραστεί η θερμοκρασία και η χρονική εξάρτηση της μοριακής δυναμικής είναι να εισαχθεί η «πλασματική θερμοκρασία», T_f , η οποία ορίζεται ως η θερμοκρασία στην οποία το υπό έρευνα σύστημα έχει τις ίδιες θερμοδυναμικές ιδιότητες με την κατάσταση ισορροπίας σε εκείνη τη θερμοκρασία και εκείνη τη χρονική στιγμή (σχήμα 30(b)).[5] Η διαμορφωτική εντροπία μπορεί να περιγραφεί από:

$$S_{conf}^g(T) = S_{conf}^e(T_f) = \int_{T_0}^{T_f} \frac{C_P^{conf}}{T} dt \quad (3.4)$$

όπου S_{conf}^g η διαμορφωτική εντροπία του τέλει υάλου και S_{conf}^e η διαμορφωτική εντροπία του υπό ισορροπία ρευστού. Μέσω ενός αριθμού αναδιατάξεων και αντικαταστάσεων ο χρόνος χαλάρωσης μπορεί να γραφεί στη μορφή:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left[\frac{B}{T - (T/T_f)T_0}\right] \quad (3.5)$$

όπου B εμπειρική σταθερά, T_0 η θερμοκρασία για μηδενική διαμορφωτική εντροπία και T_f η πλασματική θερμοκρασία. Συνεπώς, ο χρόνος χαλάρωσης, τ , μπορεί να εκφραστεί από την πλασματική θερμοκρασία που περιέχει τις συνεισφορές από τη διαμορφωτική εντροπία.

3.1.1 Διαφορική θερμοδομετρία Σάρωσης Διαμορφωμένου ρυθμού

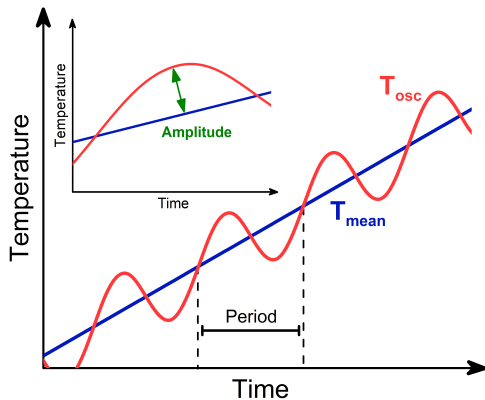
Η διαφορική θερμοδομετρία σάρωσης διαμορφωμένου ρυθμού ψύξης/θέρμανσης (Modulated-DSC, MDSC ή TMDSC) είναι μια επέκταση του συμβατικού *DSC*. Η πειραματική διάταξη του *DSC* χρησιμοποιείται για το *MDSC*, αλλά μια ημιτονοειδής ταλάντωση της θερμοκρασίας επιβάλλεται στο συμβατικό/γραμμικό ρυθμό θέρμανσης.[6–8] Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο ρυθμός θέρμανσης να είναι μερικές φορές ταχύτερος ή βραδύτερος από τον υποκείμενο γραμμικό ρυθμό θέρμανσης. Ο πραγματικός ρυθμός θέρμανσης εξαρτάται από τρεις πειραματικές μεταβλητές: τον υποκείμενο ρυθμό θέρμανσης (β), το πλάτος της διαμόρφωσης (A) και την περίοδο (συχνότητα) διαμόρφωσης (ω). Το προφίλ θερμοκρασίας του *MDSC* μπορεί να γραφεί ως:

$$T(t) = T_{mean} + T_{osc} = T_0 + \beta t + A \sin(\omega t) \quad (3.6)$$

Η παραγωγή της παραπάνω σχέσης οδηγεί στον διαμορφωμένο ρυθμό θέρμανσης:

$$\frac{dT}{dt} = \beta + \omega A \cos(\omega t) \quad (3.7)$$

Η επιβολή μιας ημιτονοειδούς διαταραχής στη μεταβολή της θερμοκρασίας δίνει τη δυνατότητα



Σχήμα 31: Ποιοτική απεικόνιση του προφίλ της θερμοκρασίας του *MDSC*. Στο ένθετο παρουσιάζεται το πλάτος της ταλάντωσης.

να διαχωρίσουμε το σήμα σε μια συνιστώσα εντός φάσης και μία συνιστώσα εκτός φάσης. Ο διαχωρισμός αυτός περιγράφεται μέσω μιας διαφοράς φάσης δ , μεταξύ του ημιτονοειδούς ρυθμού

και της ροής θερμότητας:

$$\frac{dT_{osc}}{dt} = A_{HR} \cos(\omega t) \quad (3.8)$$

$$\frac{dQ_{osc}}{dt} = A_{HF} \cos(\omega t + \delta) \quad (3.9)$$

όπου A_{HR} και A_{HF} τα αντίστοιχα πλάτη. Χρησιμοποιώντας την σχέση 3.2, μπορούμε να περιγράψουμε την απόκριση του συστήματος μέσω της μιγαδικής θερμοχωρητικότητας C_P^* ως:

$$C_P^* = C_P' - iC_P'' \quad (3.10)$$

$$C_P' = \frac{A_{HF}}{A_{HR}} \cos(\delta) \quad (3.11)$$

$$C_P'' = \frac{A_{HF}}{A_{HR}} \sin(\delta) \quad (3.12)$$

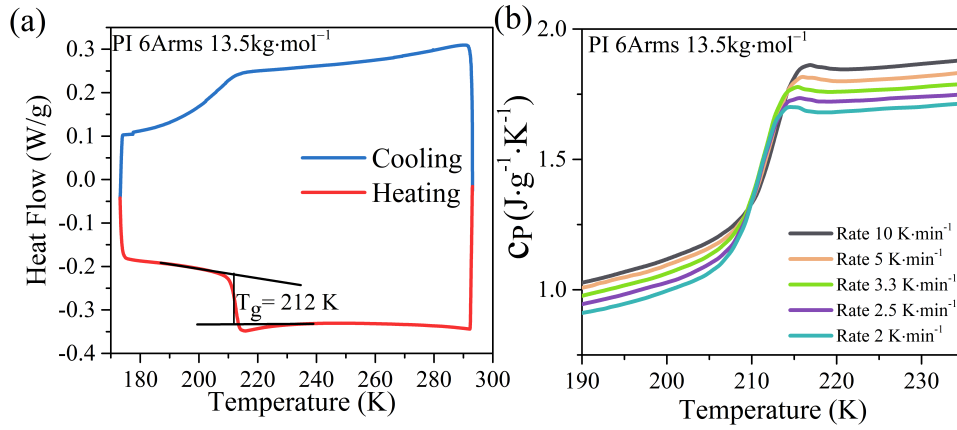
Οι μεταβολές του παρατηρούνται στο C_P' αντιστοιχούν σε φαινόμενα που σχετίζονται με αντιστρεπτές διαδικασίες και βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με την ημιτονοειδή διαταραχή (εντός φάσης). Αντίθετα, οι μεταβολές στο C_P'' , σχετίζονται με μη αντιστρεπτές διαδικασίες που συμβαίνουν εκτός ισορροπίας.

Σε μετρήσεις *TMDSC* η επιλογή του ρυθμού και της περιόδου εκτιμήθηκαν από την εμπειρική σχέση[9]:

$$\beta = \frac{\Delta T_{1/2}}{nP} 60s/min \quad (3.13)$$

με β ο ρυθμός θέρμανσης/ψύξης, $\Delta T_{1/2}$ το πλάτος στο μισό του χαρακτηριστικού βήματος του T_g , n ο αριθμός των κύκλων ταλάντωσης στην περιοχή του T_g και P η περίοδος της ταλάντωσης. Στο σχήμα (32 (a)) παρουσιάζεται η ροή θερμότητας ενός αστεροειδούς πολυϊσοπρενίου, με 6 κλάδους και μοριακή μάζα $M_n = 13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, κατά την θέρμανση (κόκκινη γραμμή) και κατά την ψύξη (μπλε γραμμή). Στο σχήμα (32 (b)), παρουσιάζεται η ειδική θερμότητα όπως προέκυψε από το πείραμα της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης με διαμορφωμένο ρυθμό για το ίδιο δείγμα. Τα ζεύγη ρυθμού/περιόδου που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής: 20 s|10 K/min, 40 s|5 K/min, 60 s|3.3 K/min, 80 s|2.5 K/min και 100 s|2 K/min.

Επιπλέον, από το μοντέλο του Donth [10] μπορούμε να υπολογίσουμε μια κλίμακα μήκους ή περιοχή συνεργατικότητας που σχετίζεται με τη θερμοκρασία υάλου (κυμαίνεται μεταξύ 2 και



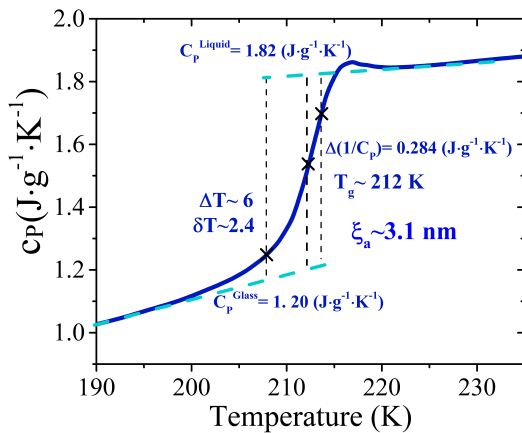
Σχήμα 32: (a) Γραμμές ροής θερμότητας κατά την ψύξη και θέρμανση για ένα αστεροειδές πολυϊσοπρένιο με 6 κλάδους και μοριακή μάζα $M_n = 13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Η θερμοκρασία υάλου υπολογίστηκε στους 212 K. (b) Ειδική θερμότητα για το ίδιο δείγμα για πέντε διαφορετικά ζεύγη ρυθμού/περιόδου.

3 nm). Η κλίμακα αυτή μπορεί να υπολογιστεί από τα δεδομένα του TMDSC γύρω από το T_g ως εξής:

$$N_a = \frac{\xi_a^3 \rho N_A}{M} = \frac{RT_g^2 \Delta(1/C_V)}{M \delta T^2} \quad (3.14)$$

$$\xi_a \sim \left[\frac{\kappa_B T_g^2 \Delta(1/C_P)}{\rho \delta T^2} \right]^{1/3} \quad (3.15)$$

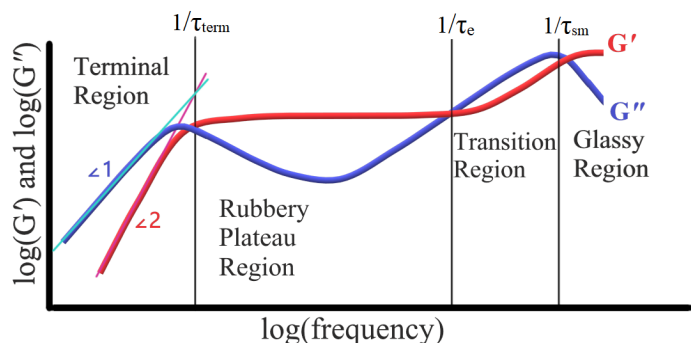
με $\Delta(1/C_P) = \frac{1}{C_P^{\text{glass}}} - \frac{1}{C_P^{\text{liquid}}}$, $\delta T = \frac{\Delta T}{2.5}$ η θερμοκρασιακή διακύμανση στο εύρος ΔT του T_g , ρ η πυκνότητα και κ_B η σταθερά του Boltzmann. Στο σχήμα (33), παρουσιάζονται οι παραπάνω ποσότητες και το χαρακτηριστικό μήκος στη μετάβαση υάλου που εξήχθηκε, $\xi_a \sim 3 \text{ nm}$.



Σχήμα 33: Η αντιστρεπτή συνιστώσα της ειδικής θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για ένα αστεροειδές πολυϊσοπρένιο με 6 κλάδους και μοριακή μάζα $M_n = 13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Το χαρακτηριστικό μήκος που σχετίζεται με τη θερμοκρασία υάλου υπολογίστηκε στα 3 nm. Το χαρακτηριστικό μήκος αντιστοιχεί σε $\sim 0.5 R_g$ (πίνακας 2.)

3.2 Ρεολογία

Η ρεολογία μελετά τον τρόπο με τον οποίο τα υλικά ρέουν ή παραμορφώνονται κάτω από μια εξωτερική τάση. Ως προς τη ρεολογική τους απόκριση τα υλικά χωρίζονται σε: υγρά, στερεά και ιξωδοελαστικά. Τα τελευταία αποτελούν μια ενδιάμεση κατηγορία μεταξύ των ελαστικών στερεών και των (Νευτωνικών) υγρών. Από τα πειράματα της ρεολογίας μπορούν να υπολογιστούν ποσότητες όπως το μέτρο διάτμησης (G^*) και το ιξώδες (η^*), συναρτήσει της θερμοκρασίας ή της συχνότητας.[11] Για άμορφα πολυμερή, όπως το πολυίσοπρένιο, οι ισόθερμες μετρήσεις συναρτήσει της συχνότητας, παρέχουν πληροφορίες για τη δυναμική τους. Ένα τυπικό ιξωδοελαστικό «φάσμα» για ένα πολυμερές με εμπλοκές ($M > M_e$) σε ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων φαίνεται στο σχήμα (34). Συχνά είναι δυνατόν μόνο να παρατηρηθεί ένα τμήμα αυτού του «φάσματος» χρησιμοποιώντας τυπικές ρεομετρικές τεχνικές ανάλογα με την ευαισθησία του ρεόμετρου και τους χρόνους χαλάρωσης του υλικού. Γενικά, η ιξωδοελαστική συμπεριφορά των γραμμικών πολυμερών με $M > M_e$ περιγράφεται από τέσσερις περιοχές: την τερματική περιοχή (terminal region) της ιξώδους ροής, την περιοχή όπου εμφανίζεται plateau το οποίο εξαρτάται από τον αριθμό των εμπλοκών (rubbery plateau region), μια περιοχή μετάβασης (transition region) και την υαλώδη περιοχή (glassy region). Το όριο μεταξύ κάθε



Σχήμα 34: Ιξωδοελαστική συμπεριφορά γραμμικού πολυμερούς με $M > M_e$. Με κόκκινη γραμμή περιγράφεται το πραγματικό μέρος του μέτρου διάτμησης και με μπλε χρώμα το φανταστικό.

περιοχής αντιστοιχεί και σε ένα χαρακτηριστικό χρόνο χαλάρωσης. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο πρώτο κεφάλαιο, στις χαμηλές συχνότητες ανιχνεύεται ο χαρακτηριστικός χρόνος κίνησης ολόκληρης της αλυσίδας. Στο όριο μεταξύ της δεύτερης και της τρίτης περιοχής ή στο σημείο τομής του πραγματικού και του φανταστικού μέρους, προσδιορίζεται ο χαρακτηριστικός χρόνος ενός εναγκαλισμένου τμήματος της αλυσίδας τ_e . Στις υψηλές συχνότητες υπολογίζεται

ο χαρακτηριστικός χρόνος της τμηματικής κίνησης της αλυσίδας.

Η αρχή λειτουργίας του ρεόμετρου βασίζεται στην εφαρμογή μιας διατμητικής τάσης, σ , στο δείγμα με αποτέλεσμα να προκαλείται παραμόρφωση, γ . [12] Το μέτρο διάτμησης δίνεται από τη σχέση $G = \sigma/\gamma$. Ο ρυθμός παραμόρφωσης μπορεί να γραφεί σε διαφορική μορφή:

$$\dot{\gamma}^* = i\omega\gamma^* \quad (3.16)$$

Η λύση της διαφορικής εξίσωσης δίνει:

$$\gamma^* = \gamma_0 \exp(i\omega t) \quad (3.17)$$

Η διατμητική τάση μπορεί να περιγραφεί από μια αντίστοιχη σχέση

$$\sigma^* = \sigma_0 \exp(i(\omega t + \delta)) \quad (3.18)$$

όπου δ η διαφορά φάσης μεταξύ της τάσης και της παραμόρφωσης. Οι παραπάνω σχέσεις μπορούμε να τις ανάγουμε από μορφή Euler σε ημιτονοειδή ή συνημιτονοειδή σχέση ενσωματώνοντας το i στο πλάτος. Η μορφή των σχέσεων δεν επηρεάζει το μέτρο διάτμησης το οποίο υπολογίζεται μέσω των πλατών και της διαφοράς φάσης:

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{i\delta} \quad (3.19)$$

Το πραγματικό μέρος του μέτρου (G') χαρακτηρίζεται ως μέτρο αποθήκευσης και βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση ενώ το (G'') ως το μέτρο των απωλειών που βρίσκεται εκτός φάσης. Από τα ρεολογικά αποτελέσματα μπορεί να υπολογιστεί επίσης το δυναμικό ιξώδες (η^*) ως:

$$\eta^* = \eta' + i\eta'' = \frac{G^*}{\omega} \quad (3.20)$$

Ο Maxwell προσπάθησε να κατασκευάσει ένα απλό θεωρητικό μοντέλο για την περιγραφή της ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς. [13] Χρησιμοποιώντας ένα μοντέλο αποτελούμενο από ένα ελατήριο (ελαστική συνεισφορά) και ένα ιξωδομειωτήρα (ιξώδης συνεισφορά) έφτασε

στη διαφορική εξίσωση:

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\sigma}}{G} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (3.21)$$

Από τις σχέσεις (3.17) και (3.18) και υπό τη γραμμική εξάρτηση $\tau = \eta/G$ κατέληξε ότι το πραγματικό και το φανταστικό μέρος περιγράφονται ως εξής:

$$G' = G_0 \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.22)$$

$$G'' = G_0 \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.23)$$

Οι παραπάνω σχέσεις αντιστοιχούν σε ένα μηχανισμό ηρέμησης τύπου Debye.[14] Στο όριο των χαμηλών συχνοτήτων ($\omega \rightarrow 0$) προκύπτει ότι:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} G' = G_0 \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \propto \omega^2 \quad (3.24)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} G'' = G_0 \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \propto \omega^1 \quad (3.25)$$

Συνεπώς στο όριο των χαμηλών συχνοτήτων, η ιξωδοελαστική συμπεριφορά σε λογαριθμική κλίμακα περιγράφεται από δυο ευθείες με κλίση ένα και δύο (σχήμα 34), αντίστοιχα για το G' και G'' .

Χρησιμοποιώντας κατάλληλο μετασχηματισμό Fourier μπορούμε να μεταπηδήσουμε από τον χώρο των συχνοτήτων στο χώρο των χρόνων, t , και στους χαρακτηριστικούς χρόνους χαλάρωσης, τ . [11, 15] Το μέτρο διάτμησης εφαρμόζοντας απλά τον μετασχηματισμό γράφεται:

$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^{\infty} G(t) e^{-i\omega t} dt \quad (3.26)$$

με $G(t)$ το μέτρο χαλάρωσης της τάσης. Στην περίπτωση του μοντέλου του Maxwell, για σταθερή παραμόρφωση η ηρέμηση της τάσης $\sigma(t)$ είναι εκθετική $\sigma(t) = \sigma_0 e^{-t/\tau}$ και το μέτρο χαλάρωσης περιγράφεται από μια εκθετικά αποσβενούμενη συνάρτηση $G(t) = G_0 e^{-t/\tau}$. Το μέτρο διάτμησης μπορεί να γραφεί σε μια γενικευμένη μορφή εφαρμόζοντας μετασχηματισμό Laplace :

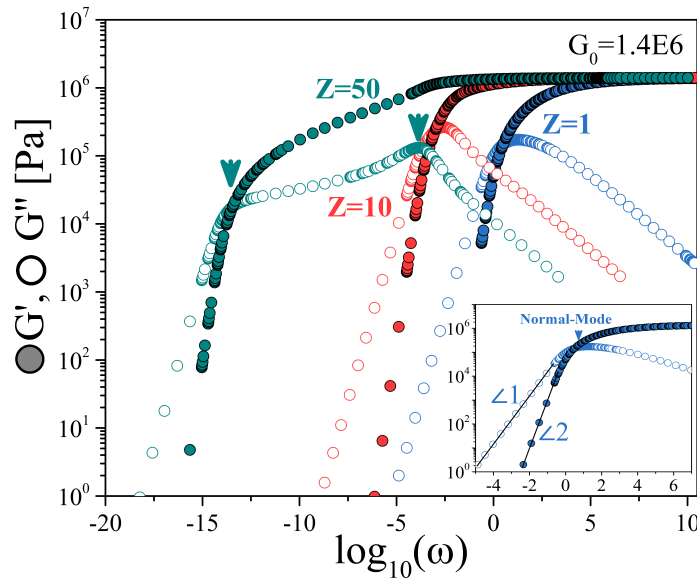
$$G(t) = \int_0^{\infty} \frac{f(\tau)}{\tau} e^{-t/\tau} d\tau \quad \text{με} \quad \int f(\tau) d\ln(\tau) = 1 \quad (3.27)$$

με $f(\tau)$ η κατανομή των χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης. Συνεπώς οι ιξωδοελαστικές

ιδιότητες ενός πολυμερούς μπορούν να περιγραφούν από μια κατανομή χρόνων χαλάρωσης. Η κατανομή των χρόνων χαλάρωσης $f(\tau)$ σχετίζεται με τις μετρούμενες ποσότητες του μέτρου διάτμησης $G'(\omega)$ και απωλειών $G''(\omega)$ μέσα από τις σχέσεις:

$$G'(\omega) = G_0 \int_0^\infty f(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d\ln(\tau) \quad (3.28)$$

$$G''(\omega) = G_0 \int_0^\infty f(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\ln(\tau) \quad (3.29)$$



Σχήμα 35: Γραμμές ιξωδοελαστικής συμπεριφοράς σύμφωνα με το μοντέλο των Milner και McLeish για διαφορετικές τιμές αριθμού εμπλοκών, $Z = \frac{M}{M_e}$: $Z = 1$ (μπλε), $Z = 10$ (κόκκινο) και $Z = 50$ (πράσινο). Το πραγματικό (G') και το φανταστικό μέρος (G'') δίνονται με ανοικτά και στα κλειστά σύμβολα, αντίστοιχα. Τα πράσινα βέλη (για $Z = 50$) υποδεικνύουν την κύρια διεργασία χαλάρωσης του αστεροειδούς και τη διεργασία ανάκλησης του κλάδου με την τελευταία να διακρίνεται έντονα μόνο σε αστεροειδή με μεγάλες μοριακές μάζες. Στο ένθετο παρουσιάζεται σε σμίκρυνση η περίπτωση $Z = 1$. Στις χαμηλές συχνότητες η ιξωδοελαστική συμπεριφορά περιγράφεται από δυο ευθείες με κλίση ένα και δύο, σύμφωνα με το μοντέλο του Maxwell.

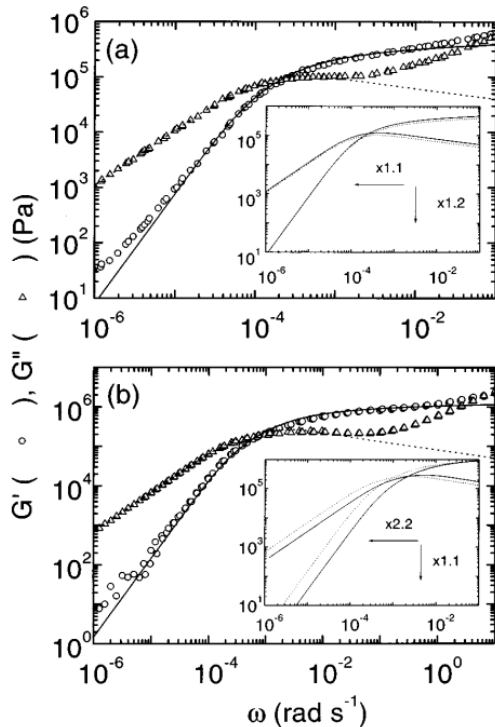
Για τα αστεροειδή πολυμερή όπου εμφανίζονται επιπλέον μηχανισμοί χαλάρωσης, το πλέον καταλληλότερο μοντέλο για την περιγραφή του μηχανισμού ανάκλησης είναι το μοντέλο των Milner & Mc Leish [16–18] το οποίο έχει ήδη περιγράψει στο πρώτο κεφάλαιο. Για αυτή την περίπτωση από τις σχέσεις (1.38) το μέτρο χαλάρωσης της τάσης λαμβάνει τη μορφή:

$$G(t) = (a + 1)G_0 \int_0^1 (1 - s)^a e^{-t/\tau(s)} ds \quad (3.30)$$

και στο χώρο των συχνοτήτων το μέτρο διάτμησης είναι:

$$G^*(\omega) = (a + 1)G_0 \int_0^1 (1 - s)^a \left[\frac{-i\omega\tau(s)}{1 - i\omega\tau(s)} \right] ds \quad (3.31)$$

Το συγκεκριμένο μοντέλο μπορεί να περιγράψει τον μηχανισμό χαλάρωσης του αστεριού, ωστόσο για την ταύτιση της θεωρητικής γραμμής με τα πειραματικά δεδομένα, πρέπει να πολλαπλασιαστεί με έναν παράγοντα τόσο στον x όσο και στον y άξονα (σχήμα (36)). Στο σχήμα (35) παρουσιάζονται το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της σχέσης (3.31) για τρεις διαφορετικές τιμές του αριθμού εμπλοκών, $Z = \frac{M}{M_e}$: $Z = 1$, $Z = 10$, $Z = 50$. Η διεργασία χαλάρωσης των κλάδων διακρίνεται έντονα μόνο για αστεροειδή πολυμερή με κλάδους μεγάλου μήκους ($M \gg M_e$).



Σχήμα 36: Σύγκριση των μέτρων ελαστικότητας με το θεωρητικό μοντέλο των Milner & McLeish για τον μηχανισμό ανάκλησης της αλυσίδας για (a) πολυϊσοπρένιο με 4 κλάδους και μοριακή μάζα $M_n = 15.3 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και (b) πολυβουταδιένιο με 4 άκρα και μοριακή μάζα $M_n = 10.9 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Οι γραμμές αντιστοιχούν στις θεωρητικές προβλέψεις. Στο ένθετο τα βέλη υποδεικνύουν τον συντελεστή που χρησιμοποιήθηκε για την ταύτιση θεωρητικών και πειραματικών δεδομένων για το κάθε υλικό. [18]

Η οργανολογία των πειραμάτων ρεολογίας δεν έχουν τη δυνατότητα μέτρησης σε μεγάλο εύρος συχνοτήτων. Για την κατασκευή ολόκληρης της καμπύλης (master curve) χρησιμοποιούνται πολλαπλές ισόθερμες μετρήσεις. Επιλέγοντας μια θερμοκρασία αναφοράς οι ισόθερμες μετρήσεις μετατοπίζονται πολλαπλασιάζοντας με έναν κατάλληλο συντελεστή, a_T . Με την παραδοχή πως όλες οι διεργασίες χαλάρωσης του πολυμερούς έχουν την ίδια εξάρτηση

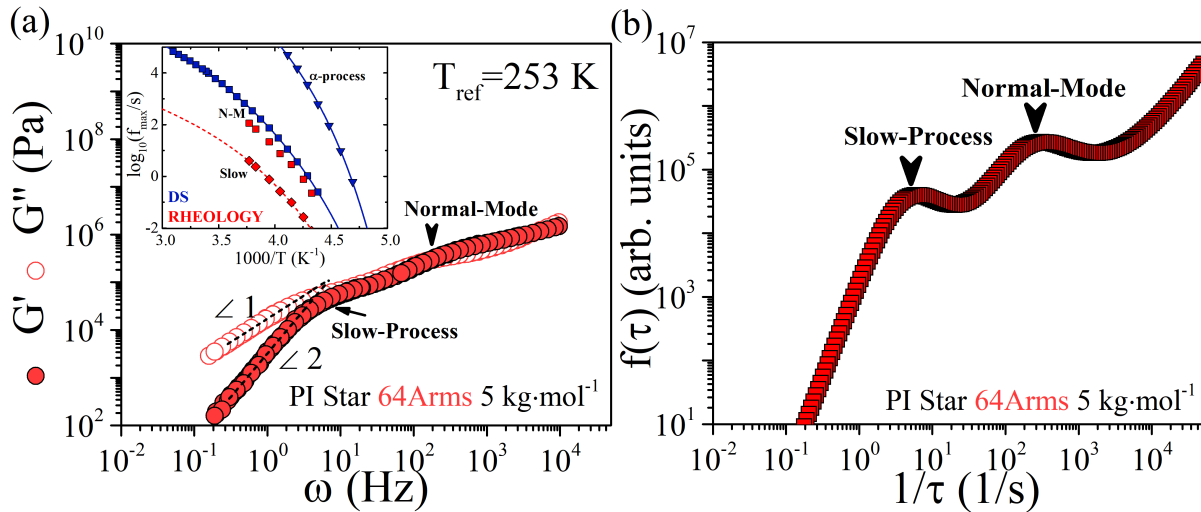
από τη θερμοκρασία, οι συντελεστές μετατόπισης δίνονται από:

$$\alpha_T = \frac{\tau(T)}{\tau(T_{ref})} = \frac{G'(T)}{G'(T_{ref})} = \frac{G''(T)}{G''(T_{ref})} \quad (3.32)$$

Η εξάρτηση των συντελεστών α_T από την θερμοκρασία περιγράφονται από την σχέση των Williams-Landel-Ferry (WLF)[19]:

$$\log(\alpha_T) = -\frac{C_1(T - T_{ref})}{C_2 + (T - T_{ref})} \quad (3.33)$$

όπου C_1, C_2 εμπειρικές παράμετροι οι οποίες περιγράφουν την υαλώδη μετάπτωση και είναι χαρακτηριστικές για κάθε πολυμερές.



Σχήμα 37: (a) Το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του μέτρου διάτμησης για πολυϊσοπρένιο με 64 κλάδους και μοριακή μάζα $M_n = 5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Η υπέρθεση έγινε στους 253 K. Τα βέλη υποδεικνύουν την κίνηση του αστεριού και τον αργό μηχανισμό. Στο ένθετο συγκρίνονται οι χαρακτηριστικοί χρόνοι κίνησης όπως προέκυψαν από την υπέρθεση με τους αντίστοιχους χρόνους που προσδιορίστηκαν από διηλεκτρικές μετρήσεις (μπλέ σύμβολα). Οι χαρακτηριστικοί χρόνοι προέκυψαν από τα δεδομένα των διηλεκτρικών απωλειών με τη προσαρμογή δύο συναρτήσεων Harvilliak/Negami: για την τμηματική κίνηση (κάτω τρίγωνα) και την κύρια διεργασία χαλάρωσης (τετράγωνα). (b) Η αντίστοιχη κατανομή των χρόνων χαλάρωσης από τα δεδομένα της ρεολογίας. Τα κάθετα μαύρα βέλη υποδεικνύουν τον χαρακτηριστικό χρόνο κίνησης της εκάστοτε διεργασίας.

Στο σχήμα (37) παρουσιάζονται τα G' και G'' συναρτήσεως της γωνιακής συχνότητας σε θερμοκρασία αναφοράς $T_{ref} = 253 \text{ K}$ για πολυϊσοπρένιο με 64 κλάδους και μοριακή μάζα $M_n = 5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Εξαιτίας του μεγάλου αριθμού κλάδων, το δείγμα εμφανίζει κολλοειδή συμπεριφορά με την εμφάνιση ενός πιο αργού μηχανισμού. Στο συγκεκριμένο εύρος που

παρουσιάζεται παρατηρούνται μόνο δύο μηχανισμοί, ο αργός μηχανισμός και ο μηχανισμός χαλάρωσης του αστεριού. Ο μηχανισμός ανάκλησης της αλυσίδας δεν διακρίνεται εξαιτίας επικάλυψης με το μηχανισμό χαλάρωσης του αστεριού ($M \sim M_e$). Από τους συντελεστές, α_T , γίνεται σύγκριση των χαρακτηριστικών χρόνων από την ρεολογία με τους αντίστοιχους που βρέθηκαν από τις διηλεκτρικές μετρήσεις, σε διάγραμμα Arrhenius. Επιπλέον, παρουσιάζεται η κατανομή των χρόνων χαλάρωσης. Κάθε μέγιστο της $f(\tau)$ αντιστοιχεί στον χαρακτηριστικό χρόνο χαλάρωσης του αντίστοιχου μηχανισμού. Η εξαγωγή της κατανομής των χρόνων περιγράφεται παρακάτω.

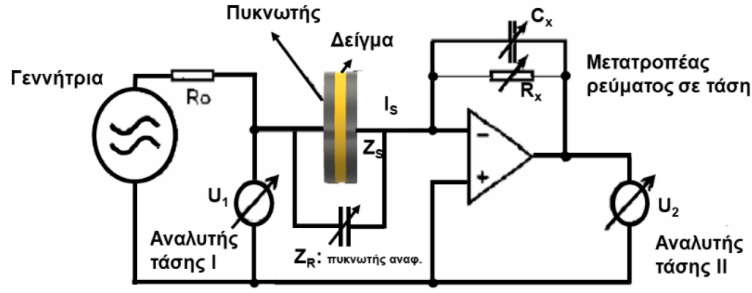
3.3 Διηλεκτρική Φασματοσκοπία

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία ευρείας ζώνης συχνοτήτων (Broadband Dielectric Spectroscopy), αποτελεί μια από τις πιο χρήσιμες τεχνικές για τη μελέτη τη δυναμικής της εύπλαστης ύλης.[20, 21] Η μέθοδος βασίζεται στο συντονισμό των μόνιμων διπολικών ροπών με εναλλασσόμενο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο. Σε ένα υλικό μπορούν να παρατηρηθούν διαφορετικοί διηλεκτρικοί μηχανισμοί, οι οποίοι αντιστοιχούν σε συγκεκριμένη συχνότητα f_{max} ή χρόνο χαλάρωσης $\tau = 1/2\pi f_{max}$. Η διάταξη ενός πειράματος διηλεκτρικής φασματοσκοπίας παρουσιάζεται στο σχήμα (38). Το δείγμα τοποθετείται μεταξύ δυο ηλεκτροδίων ενός πυκνωτή και πολώνεται από μια ημιτονοειδή τάση $V(\omega)$. Το αποτέλεσμα αυτού του φαινομένου είναι ο προσανατολισμός των διπόλων που θα δημιουργήσουν ένα χωρητικό σύστημα πυκνωτή (capacitive system). Το εναλλασσόμενο ρεύμα $I(\omega)$ λόγω της πόλωσης μετράται στη συνέχεια μεταξύ των ηλεκτροδίων. Η μιγαδική ή σύνθετη χωρητικότητα, $C^*(\omega)$, αυτού του συστήματος περιγράφεται από τη διηλεκτρική συνάρτηση, $\epsilon^*(\omega)$, ως:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) = \frac{C^*(\omega)}{C_0} = \frac{I(\omega)}{i\omega V(\omega)C_0} = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)} \quad (3.34)$$

με C_0 είναι η χωρητικότητα κενού της διάταξης, Z^* η σύνθετη αντίσταση ή εμπέδηση και ϵ' και ϵ'' είναι ανάλογα με την ενέργεια που αποθηκεύεται και χάνεται στο δείγμα, αντίστοιχα.

Στα πειράματά μας τα δείγματα τοποθετήθηκαν μεταξύ παράλληλων επιχρυσωμένων ηλεκτροδίων διαμέτρου 20 mm και η τιμή του διάκενου (μεταξύ των ηλεκτροδίων) σταθεροποιήθηκε με την χρήση τεφλόν σε σχήμα σταυρού και πάχους περίπου 50 μm .



Σχήμα 38: Διάταξη διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ευρείας ζώνης συχνοτήτων. Το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στους οπλισμούς ενός πυκνωτή και καταγράφεται η εμπέδηση για τον προσδιορισμό της διηλεκτρικής συνάρτησης.

Η πόλωση της ύλης (\vec{P}) μπορεί να περιγραφεί ως αποσβενόμενος αρμονικός ταλαντωτής. Όταν το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο είναι ημιτονοειδές, το δίπολο ταλαντώνεται γύρω από τη θέση ισορροπίας του. Αυτή η απόκριση χαρακτηρίζεται από $\epsilon^*(\omega)$:

$$\vec{P} = (\epsilon^* - 1)\epsilon_0\vec{E} \quad (3.35)$$

όπου $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$, είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού. Για ένα σύστημα μορίων με διπολικές ροπές που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, με την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου, η μακροσκοπική πόλωση \vec{P} σε όγκο V δίνεται από:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i + \vec{P}_\infty = \frac{N}{V} \langle \vec{\mu} \rangle + \vec{P}_\infty \quad (3.36)$$

όπου μ τα μόνιμα διηλεκτρικά δίπολα του υλικού, N ο αριθμός των διπόλων και P_∞ η συνολικά επαγόμενη πόλωση σε υψηλές συχνότητες (ηλεκτρονιακή και ατομική πόλωση). Θεωρώντας ότι το σύστημα υπακούει στη στατιστική *Boltzmann*, η μέση τιμή των μόνιμων διηλεκτρικών ροπών δίνεται από τη σχέση:

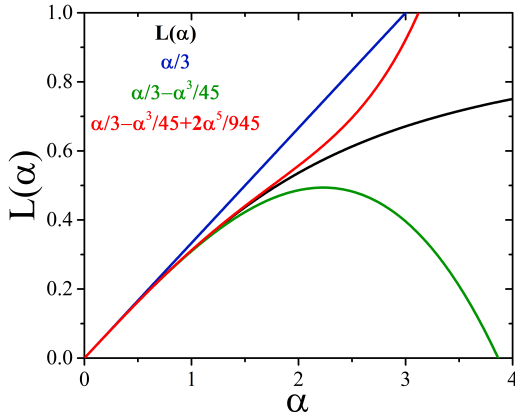
$$\langle \vec{\mu} \rangle = \frac{\int \vec{\mu} \exp\left(\frac{\vec{\mu} \cdot \vec{E}}{\kappa_B T}\right) d\Omega}{\int \exp\left(\frac{\vec{\mu} \cdot \vec{E}}{\kappa_B T}\right) d\Omega} = \frac{\int_0^\pi \mu \cos(\theta) \exp\left(\frac{\mu E \cos(\theta)}{\kappa_B T}\right) \sin(\theta) d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu E \cos(\theta)}{\kappa_B T}\right) \sin(\theta) d\theta} \hat{n} \quad (3.37)$$

όπου $d\Omega$ η στοιχειώδης στερεά γωνία και $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} = -\mu E \cos(\theta)$ η ενέργεια αλληλεπίδρασης όπου θ η γωνιά μεταξύ της διεύθυνσης του ηλεκτρικού πεδίου και του άξονα της διπολικής ροπής. Συνεπώς, $\langle \mu \rangle = \mu \langle \cos(\theta) \rangle$. Θέτοντας $\alpha = \mu E / \kappa_B T$ και $x = \mu E \cos(\theta) / \kappa_B T$ ή μέση

τιμή του $\cos(\theta)$ λαμβάνει τη μορφή

$$\langle \cos(\theta) \rangle = \frac{1}{\alpha} \frac{\int_{-\alpha}^{\alpha} x \exp(x) dx}{\int_{-\alpha}^{\alpha} \exp(x) dx} = \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha} \equiv L(\alpha) \quad (3.38)$$

με $L(\alpha)$ η συνάρτηση Langevin με ανάπτυγμα κατά Maclaurin : $L(\alpha) = \frac{1}{3}\alpha - \frac{1}{45}\alpha^3 + \frac{2}{945}\alpha^5 - O(\alpha^7)$ Για μικρές τιμές του ηλεκτρικού πεδίου ($E \ll 10^6 \frac{V}{m}$, για $\mu \sim 1 D$ τότε $\alpha < 0.1$)



Σχήμα 39: Εξάρτηση της συνάρτησης Langevin $L(\alpha)$, από το α (μαύρη γραμμή) μαζί με τους τρεις πρώτους όρους του αναπτύγματος σε δυναμοσειρά κατά Maclaurin.

επικρατεί ο πρώτος όρος του αναπτύγματος. Σε αυτή την περίπτωση, η μέση τιμή της διπολικής ροπής εξαρτάται γραμμικά από το ηλεκτρικό πεδίο και δίνεται από τη σχέση:

$$\langle \vec{\mu} \rangle \cong \frac{\mu^2}{3K_B T} \vec{E} \quad (3.39)$$

Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου που εφαρμόστηκε στα πειράματά μας ήταν $E = 10^4 V/m$ ($V = 1 Volt$, $l = 100 \mu m$) η οποία βρίσκεται εντός της γραμμικής περιοχής. Συνδυάζοντας τις σχέσεις (3.35), (3.36) και (3.39) προκύπτει ότι:

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty \equiv \Delta\varepsilon = \frac{\mu^2 N}{3\varepsilon_0 K_B T V}, \quad \varepsilon_\infty = 1 + \frac{P_\infty}{\varepsilon_0 E} \quad (3.40)$$

όπου $\varepsilon_s = \lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon'(\omega)$ και $\varepsilon_\infty = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \varepsilon'(\omega)$ είναι οι τιμές της διηλεκτρικής διαπερατότητας ε' στις χαμηλές και υψηλές συχνότητες, αντίστοιχα.

Ωστόσο, η προσέγγιση ότι τα δίπολα δεν αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους, είναι αληθής μόνο για πολύ αραιά διαλύματα, συνεπώς η σχέση (3.40) δεν είναι ακριβής. Ο Onsager, λαμβάνοντας υπόψη την πολωσιμότητα του τοπικού περιβάλλοντος και για πολικά μόρια σε σφαιρική κοιλότητα

διηλεκτρικού συνεχούς μέσου κατέληξε στη διορθωμένη σχέση:

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty \equiv \Delta\varepsilon = \frac{\mu^2 N}{3\varepsilon_0 K_B T V} F \quad (3.41)$$

όπου $F = \frac{\varepsilon_s(\varepsilon_\infty + 2)^2}{3(2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)}$ ο παράγοντας διόρθωσης. Η παραπάνω σχέση ισχύει για αραιά διαλύματα αλλά παρουσιάζει αποκλίσεις όταν τα δίπολα αλληλοεπιδρούν μεταξύ τους. Σε αυτή την περίπτωση εισάγεται ως διόρθωση η συνέλιξη των διπολικών ροπών g ή παράγοντας συσχέτισης διπόλων Kirwood-Fröhlich:

$$g = \frac{\langle \sum_i \vec{\mu}_i \sum_j \vec{\mu}_j \rangle}{N\mu^2} \quad (3.42)$$

Ο παράγοντας g λαμβάνει τιμές μεγαλύτερες και μικρότερες της μονάδας ανάλογα με τον προσανατολισμό των μορίων και προσδιορίζεται πειραματικά από τον υπολογισμό της ενεργού ροπής $\mu_{eff} = (g\mu^2)^{1/2}$ υπό την προϋπόθεση ότι η διπολική ροπή μ είναι γνωστή.

Με την εφαρμογή εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου σε διηλεκτρικό υλικό, η πόλωση περιγράφεται από τη σχέση:

$$\vec{P}(t) = \vec{P}_\infty + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t \varepsilon(t-t') \frac{d\vec{E}(t')}{dt'} dt \quad (3.43)$$

όπου $\varepsilon(t)$ η χρονοεξαρτώμενη διηλεκτρική συνάρτηση και P_∞ η συνολική επαγόμενη πόλωση (σε υψηλές συχνότητες). Εάν μια στατική περιοδική διαταραχή $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \exp(-i\omega t)$ εφαρμόζεται στο σύστημα όπου ω είναι η γωνιακή συχνότητα, η παραπάνω σχέση ανάγεται στη μορφή:

$$\vec{P}(t, \omega) = \varepsilon_0(\varepsilon^*(\omega) - 1)\vec{E}(\omega, t) \quad (3.44)$$

Η σχέση μεταξύ του $\varepsilon^*(\omega)$ με τη χρονοεξαρτώμενη διηλεκτρική συνάρτηση $\varepsilon(t)$ δίνεται από:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty - \int_0^\infty \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \exp(-i\omega t) dt \quad (3.45)$$

Αναπτύσσοντας το εκθετικό στην υπό ολοκλήρωση ποσότητα και χωρίζοντας σε πραγματικό και φανταστικό μέρος προκύπτει ότι το πραγματικό μέρος $\varepsilon'(\omega)$ και το φανταστικό μέρος $\varepsilon''(\omega)$

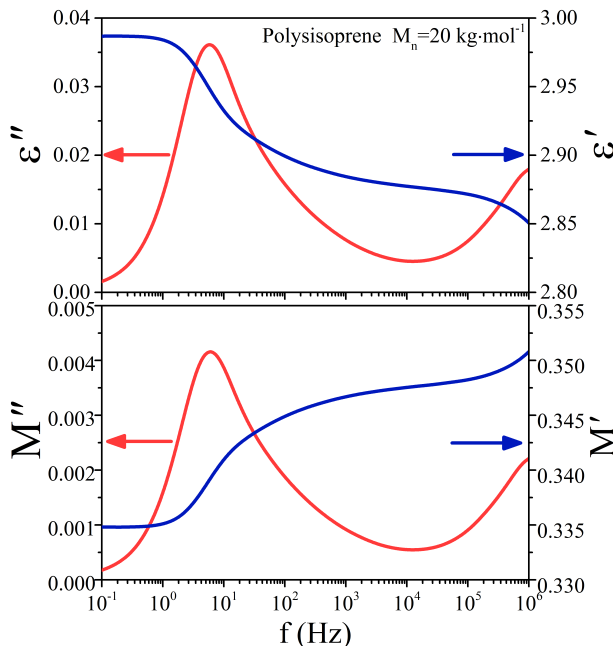
της διηλεκτρικής συνάρτησης συνδέονται μεταξύ τους με τις σχέσεις Kramers-Krönig.

$$\begin{aligned}\varepsilon'(\omega) &= \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\xi \varepsilon''(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi \\ \varepsilon''(\omega) &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\xi(\varepsilon'(\xi) - \varepsilon_\infty)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi\end{aligned}\quad (3.46)$$

Η διηλεκτρική ένταση $\Delta\varepsilon$, μπορεί να υπολογιστεί από τις σχέσεις Kramers-Krönig, υπό τη συνθήκη $\omega \rightarrow 0$ με $\varepsilon(s) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon'(\omega)$:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varepsilon''(\omega) \frac{d\omega}{\omega} \quad (3.47)$$

Η απόκριση ενός συστήματος μπορεί ακόμα να εκφραστεί και μέσω του ηλεκτρικού μέτρου



Σχήμα 40: Σύγκριση πραγματικού και φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης με τις αντίστοιχες συνιστώσες του ηλεκτρικού μέτρου για γραμμικό πολυίσοπρένιο με μοριακή μάζα $M_n = 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$M^*(\omega)$, το οποίο συνδέεται με τη διηλεκτρική συνάρτηση μέσω της σχέσης:

$$\varepsilon^*(\omega)M^*(\omega) = 1 \quad (3.48)$$

Η σύνθετη διηλεκτρική συνάρτηση, σύμφωνα με το θεώρημα διακύμανσης-απορρόφησης είναι ο μονόπλευρος μετασχηματισμός Fourier ή καθαρός φανταστικός μετασχηματισμός Laplace της συνάρτησης αυτο-συσχέτισης των διακυμάνσεων πόλωσης $\Phi(t) = [\vec{P}(t) \cdot \vec{P}(0)]$. Η εξάρτηση

της διηλεκτρικής συνάρτησης καθώς και του πραγματικού και φανταστικού μέρους δίνεται από:

$$\begin{aligned}
\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} &= 1 - i\omega \int_0^\infty \Phi(t) \exp(-i\omega t) dt \\
\frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} &= 1 - \omega \int_0^\infty \Phi(t) \sin(\omega t) dt \\
\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} &= \omega \int_0^\infty \Phi(t) \cos(\omega t) dt \\
\Phi(t) &= \frac{\vec{\mu}(t) \cdot \vec{\mu}(0)}{\mu^2} \equiv \frac{\varepsilon(t) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}
\end{aligned} \tag{3.49}$$

3.3.1 Μηχανισμός Debye και Ανάλυση Δεδομένων

Ο Debye, γνωρίζοντας ότι το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο θέτει εκτός ισορροπίας το σύστημα, υπέθεσε ότι ο ρυθμός μείωσης της πόλωσης μπορεί να περιγραφεί από μια εκθετικά αποσβενούμενη διαφορική εξίσωση (exponential decay):

$$\frac{d\vec{P}(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_D} \vec{P}(t) \tag{3.50}$$

με τ_D ο χρόνος ημιζωής ή χαρακτηριστικός χρόνος ημιζωής Debye. Η λύση της διαφορικής οδηγεί στον προσδιορισμό της συνάρτησης αυτο-συσχέτισης και ακολούθως στον προσδιορισμό της διηλεκτρικής συνάρτησης και των συνιστωσών της.

$$\Phi(t) = \exp(-t/\tau_D)$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon(\infty) + A \exp(-t/\tau_D)$$

και στην περιοχή των συχνοτήτων:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau_D} \tag{3.51}$$

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

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

Το παραπάνω μοντέλο, που είναι και το απλούστερο μοντέλο, συναντάται σπάνια στη φύση. Οι διηλεκτρικές απώλειες σύμφωνα με τον Debye, περιγράφονται από πλήρως συμμετρικές καμπύλες (ή καμπάνες), με μέγιστο $\tau_{max} = \tau_D$ και FWHM 1.14 δεκάδες. Από τις παραπάνω σχέσεις, η

Πίνακας 1: 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^* .

<i>Debye</i>	$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1 + i\omega\tau}$	$\tau_M'' = \tau_\varepsilon'' \left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s} \right)$
<i>KWW</i>	$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left[1 - \exp[-(t/\tau)^\beta] \right]$	$\tau_M'' \sim \tau_\varepsilon'' \left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s} \right)^{1/\beta}$
<i>Cole-Cole</i>	$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^\alpha}$	$\tau_M'' \sim \tau_\varepsilon'' \left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s} \right)^{1/\alpha}$
<i>Cole-Davidson</i>	$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{(1 + i\omega\tau)^\gamma}$	$\tau_M \sim \tau_\varepsilon \left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s} \right)^{1/\gamma}$

σχέση μεταξύ των δυο συνιστωσών δίνεται από:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{1}{\tau_D} \frac{\varepsilon''(\omega)}{\omega} \quad \text{ή} \quad \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_s - \tau_D \omega \varepsilon''(\omega) \quad (3.52)$$

Θεωρώντας ότι κάθε συχνότητα του δείγματος ικανοποιεί μια συνάρτηση Debye ο χρόνος χαλάρωσης σε κάθε συχνότητα δίνεται από:

$$\tau_D(\omega) = - \frac{\frac{d}{d\omega} \varepsilon'(\omega)}{\frac{d}{d\omega} \omega \varepsilon''(\omega)} \quad (3.53)$$

Κατά κανόνα τα μετρούμενα ενεργειακά διαγράμματα είναι πιο πολύπλοκα. Οι Kohlrausch–Williams–Watts (KWW) πρότειναν ότι η συνάρτηση αυτο-συσχέτισης περιγράφεται από:

$$\Phi(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta_{KWW}}\right) \quad (3.54)$$

όπου ο εκθέτης β_{KWW} , λαμβάνει τιμές στο διάστημα μεταξύ 0 και 1. Στον πίνακα (1) παρουσιάζεται η διηλεκτρική συνάρτηση και η συσχέτιση με το ηλεκτρικό μέτρο για το παραπάνω μοντέλο καθώς για άλλες εμπειρικές συναρτήσεις. Οι πιο γνωστές και σημαντικές εμπειρικές σχέσεις είναι οι: Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), Cole-Cole (CC), Cole-Davidson (CD) και Havriliak-Negami (H-N).

Οι χρόνοι χαλάρωσης για τα υλικά που μελετήθηκαν, εξήχθησαν από την συνάρτηση (H-N). Η προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα επιτεύχθηκε με την υπέρθεση συναρτήσεων Havriliak-Negami ίσες με τους μηχανισμού χαλάρωσης που εμφανίζονται στο κάθε φάσμα.

Στην ανάλυση των δεδομένων χρησιμοποιήθηκε κυρίως το φανταστικό κομμάτι της διηλεκτρικής συνάρτησης καθότι οι διεργασίες διακρίνονται καλύτερα. Σε ορισμένες περιπτώσεις, όπου η αγωγιμότητα επικάλυπτε τις διεργασίες χρησιμοποιήθηκε η πρώτη παράγωγος του πραγματικού μέρους υπακούοντας τις εξισώσεις των Kramers-Krönig.

$$\varepsilon'' \sim \left(-\frac{\pi}{2}\right) \frac{d}{d(\ln\omega)} \varepsilon' \quad (3.55)$$

Η αγωγιμότητα σ εισέρχεται στη διηλεκτρική συνάρτηση ως γραμμικός όρος $\frac{\sigma}{i\varepsilon_0\omega}$. Η συνάρτηση των Havriliak-Negami περιγράφεται από τέσσερις ελεύθερες παραμέτρους, τον χρόνο χαλάρωσης τ_{HN} , τη διηλεκτρική ένταση $\Delta\varepsilon$ και δύο παραμέτρους α και γ , όπου $0.2 \leq \alpha, \alpha\gamma \leq 1$.

$$\begin{aligned} \varepsilon^*(\omega) &= \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha)^\gamma}, \\ \varepsilon'(\omega) &= \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon \left(1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos(\pi\alpha/2) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right)^{-\gamma/2} \cos(\phi) \\ \varepsilon''(\omega) &= \Delta\varepsilon \left(1 + 2(\omega\tau)^\alpha \cos(\pi\alpha/2) + (\omega\tau)^{2\alpha}\right)^{-\gamma/2} \sin(\phi) \\ \phi &= \gamma \arctan\left(\frac{(\omega\tau)^\alpha \sin(\pi\alpha/2)}{1 + (\omega\tau)^\alpha \cos(\pi\alpha/2)}\right) \\ \tau_{\max} &= \left(\frac{\sin\left(\frac{\pi\alpha\gamma}{2(\gamma+1)}\right)}{\sin\left(\frac{\pi\alpha}{2(\gamma+1)}\right)}\right)^{1/\alpha} \tau_{HN}^{-1} \quad \text{και} \quad \tau_{\max} = \frac{1}{2\pi f_{\max}} \end{aligned} \quad (3.56)$$

Επιπλέον, η H-N έχει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να περιγράψει με καλή ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα καθώς οι τιμές των παραμέτρων α και γ μπορούν να περιγράψουν και τις υπόλοιπες εμπειρικές σχέσεις[22]:

- Debye: $\alpha = \gamma = 1$
- Cole-Cole: $\gamma = 1$
- Cole-Davidson: $\alpha = 1$
- KWW: $\alpha\gamma \simeq \beta^{1.23}$ & $\gamma \simeq 1 - 0.812(1 - \alpha)^{0.387}$

Στην περίπτωση του πολυϊσοπρενίου όπου υπάρχουν δίπολα παράλληλα και κάθετα στην αλυσίδα, η διηλεκτρική συνάρτηση για τον μηχανισμό κίνησης μπορεί να γραφτεί σύμφωνα με το

μοντέλο Rouse χρησιμοποιώντας τη συνάρτηση αυτο-συσχέτισης (σχέση ;;) που εξάγαμε στο πρώτο κεφάλαιο. Πιο συγκεκριμένα οι συνιστώσες της διηλεκτρικής συνάρτησης λαμβάνουν τη μορφή:

$$\begin{aligned}\varepsilon'(\omega) &\propto \Delta\varepsilon \frac{2b^2}{N} \sum_{p=1,2,3,\dots} \cot\left(\frac{p\pi}{2N}\right) \frac{1}{1 + \omega^2\tau_p^2} \\ \varepsilon''(\omega) &\propto \Delta\varepsilon \frac{2b^2}{N} \sum_{p=1,2,3,\dots} \cot\left(\frac{p\pi}{2N}\right) \frac{\omega\tau_p}{1 + \omega^2\tau_p^2}\end{aligned}\quad (3.57)$$

Ο παράγοντας $\cot^2(p)$ (ο οποίος μπορεί να αναπτυχθεί σε $\frac{1}{p^2}$ όταν $p < N$) καταστέλλει έντονα τη συμβολή των υψηλών διεργασιών p . Επομένως, η διηλεκτρική διαπερατότητα είναι ευαίσθητη σε μικρά p . Περισσότερες πληροφορίες για τη διηλεκτρική συνάρτηση του normal mode από τους Adachi & Kotaka.[23] Επομένως, σύμφωνα με το μοντέλο Rouse , το οποίο περιγράφει μόνο γραμμικές αλυσίδες χωρίς εμπλοκές, οι διηλεκτρικές απώλειες της κίνησης της αλυσίδας περιγράφεται από ένα άθροισμα από p συναρτήσεις Debye με συντελεστή βαρύτητας $\frac{\Delta\varepsilon}{p^2}$. Σε μελέτες γραμμικών πολυϊσοπρενίων έχει δειχθεί ότι η παραπάνω εικόνα αδυνατεί να περιγράψει πλήρως τα πειραματικά δεδομένα.

Τέλος, για τη μελέτη της δυναμικής των πολυϊσοπρενίων υπό περιορισμό σε νανοπόρους αλουμίνιας, τα δεδομένα διορθώθηκαν αφαιρώντας τη συνεισφορά της αλουμίνιας από τη σχέση:

$$\varepsilon_{mes}^* = \Phi_{pol}\varepsilon_{pol}^* + \Phi_{AAO}\varepsilon_{AAO}^* \quad (3.58)$$

όπου Φ_{pol} και Φ_{AAO} το ποσοστό του όγκου (Porosity) που καταλαμβάνει το πολυμερές και η αλουμίνια, αντίστοιχα.

3.3.2 Κατανομή διηλεκτρικών χρόνων χαλάρωσης

Η διηλεκτρική συνάρτηση μπορεί να περιγραφεί από μια κατανομή χαρακτηριστικών χρόνων χαλάρωσης, $g(\tau)$ ως

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \Delta\varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} \frac{g(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\ln(\tau), \quad \text{με} \quad \int g(\tau)d\ln(\tau) = 1 \quad (3.59)$$

Συνεπώς, η διηλεκτρική συνάρτηση που αποτελείται από διευρυμένες διεργασίες μπορεί να αναπαρασταθεί τυπικά από μια υπέρθεση συναρτήσεων Debye με διαφορετικούς χρόνους

χαλάρωσης. Για την περίπτωση της συνάρτησης των Havrilliak-Negami , η κατανομή που την περιγράφει δίνεται από:

$$g(\ln \tau) = \frac{1}{\pi} \frac{(\tau/\tau_{HN})^{\alpha\beta} \sin(\beta\theta)}{((\tau/\tau_{HN})^{2\alpha} + 2(\tau/\tau_{HN})^{\alpha} \cos(\pi\alpha) + 1)^{\beta/2}} \quad (3.60)$$

με τ_{HN} ο χαρακτηριστικός χρόνος της συνάρτησης και

$$\theta = \begin{cases} \arctan\left(\frac{\sin(\pi\alpha)}{(\tau/\tau_{HN})^{\alpha} + \cos(\pi\alpha)}\right), & \text{όρισμα} > 0. \\ \arctan\left(\frac{\sin(\pi\alpha)}{(\tau/\tau_{HN})^{\alpha} + \cos(\pi\alpha)}\right) + \pi, & \text{όρισμα} < 0. \end{cases} \quad (3.61)$$

Η κατανομή των χρόνων χαλάρωσης μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση (3.59) εάν η διηλεκτρική συνάρτηση είναι γνωστή με επίλυση της ολοκληρωτικής εξίσωσης ως προς $g(\tau)$. Θέτοντας την ποσότητα $\omega\tau$ ως μια εκθετική συνάρτηση της μορφής e^z και εφαρμόζοντας αντίστροφο μετασχηματισμό Fourier η κατανομή μπορεί να γραφεί ως συνάρτηση της διηλεκτρικής συνάρτησης ως:

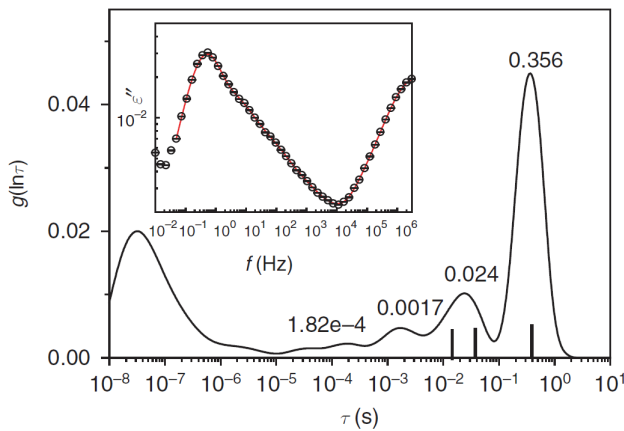
$$g(\tau) = \frac{1}{2\pi i} \left[\varepsilon^* \left(\frac{e^{-i\pi}}{\tau} \right) - \varepsilon^* \left(\frac{e^{i\pi}}{\tau} \right) \right] \quad (3.62)$$

Η παραπάνω σχέση είναι χρήσιμη για τον προσδιορισμό της κατανομής μιας ήδη γνωστής διηλεκτρικής συνάρτησης, όπως της $H - N$, ενώ είναι αδύνατη η εφαρμογή της σε πειραματικά δεδομένα.

Για την εκτίμηση της κατανομής των χρόνων χαλάρωσης από τα πειραματικά δεδομένα απαιτείται η αναστροφή της σχέσης (3.59). Δυστυχώς, η άμεση εξαγωγή του $g(\tau)$ από το ε^* είναι ένα μαθηματικά “πάσχον-πρόβλημα” (ill-posed problem). Για την επίλυση τέτοιων προβλημάτων, χρησιμοποιείται κατά κόρου ο αλγόριθμος ομαλοποίησης/κανονικοποίησης του Tikhonov (για τον υπολογισμό των φασμάτων χρόνου χαλάρωσης από τα μετρημένα δεδομένα).[24, 25] Αυτή η μέθοδος λαμβάνει υπόψη την καμπυλότητα της $g(\tau)$ χρησιμοποιώντας έναν πρόσθετο όρο $\lambda g''(\tau)$, όπου λ είναι η παράμετρος ομαλοποίησης ή κανονικοποίησης και το $g''(\tau)$ περιγράφει τη δεύτερο παράγωγη του $g(\tau)$. Εάν το λ είναι πολύ μικρό, συμβαίνουν μη φυσικές ταλαντώσεις στο $g(\tau)$. Εάν είναι πολύ μεγάλο το σχήμα του $g(\tau)$ θα εξομαλυνθεί με αποτέλεσμα την απώλεια πληροφοριών. Ένα πακέτο λογισμικού για την επίλυση αυτού του προβλήματος παρέχεται από τον Provencher (CONTIN).[26]. Άλλα

γωνστά πακέτα λογισμικού είναι το FTIKREG και το NLREG για γραμμικά και μη γραμμικά προβλήματα αναστροφής, αντίστοιχα.[27, 28] Τα παραπάνω λογισμικά είναι αρκετά παλιά και δύσχρηστα ενώ περιορίζονται σε έναν συγκεκριμένο όρο γραμμικής ομαλοποίησης που διαμορφώνει τον περιορισμό της ομαλότητας.

Για την μελέτη των αστεροειδών πολυίσοπρενίων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα GENEREG (GENEralized REGularization method).[29] Το συγκεκριμένο λογισμικό αναπτύχθηκε για τον υπολογισμό του $f(\tau)$ από ρεολογικά δεδομένα και παρέχει στον χρήστη πληθώρα επιλογών για τον προσδιορισμό της κατανομής των χρόνων χαλάρωσης. Για την αναστροφή, το πρόγραμμα επιδέχεται τόσο το πραγματικό όσο και το φανταστικό μέρος της εκάστοτε σύνθετης/μιγαδικής συνάρτησης, χρησιμοποιώντας την μια συνιστώσα ή και τις δύο συνιστώσες για μεγαλύτερη ακρίβεια στο αποτέλεσμα. Ο αλγόριθμός ομαλοποίησης μπορεί να είναι του Tikhonov ή άλλες υπό-ρουτίνες που έχουν κατασκευάσει οι συγγραφείς. Η παράμετρος ομαλοποίησης/κανονικοποίησης λ μπορεί να επιλεγεί από τον χρήστη είτε να υπολογιστεί μέσω αυτοματοποιημένης μεθόδου του λογισμικού.

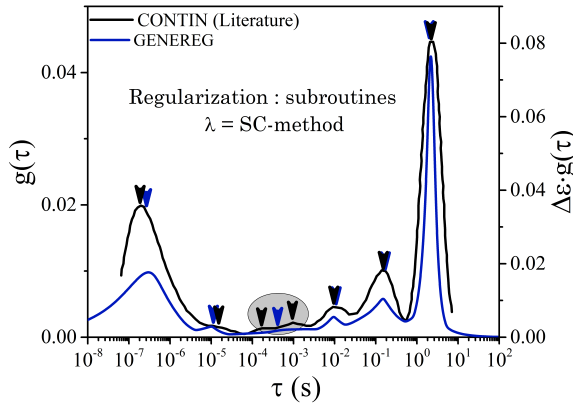


Σχήμα 41: Κατανομή χρόνων χαλάρωσης για πολυίσοπρένιο (PI) . Τα μέγιστα αντιστοιχούν στους τρόπους κίνησης της αλυσίδας ενώ οι κατακόρυφες γραμμές στους χρόνους των περιττών τρόπων ταλάντωσης σύμφωνα με το μοντέλο του Rouse . Στο ένθετο παρουσιάζεται η καμπύλη των διηλεκτρικών απωλειών στο χώρο των συχνοτήτων.[30]

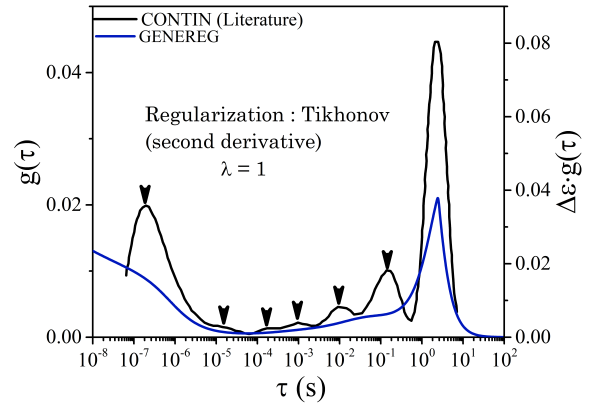
Στο σχήμα (41) παρουσιάζεται η κατανομή των χρόνων χαλάρωσης ($g(\tau)$) για πολυίσοπρένιο με μεγάλη μοριακή μάζα, η οποία προσδιορίστηκε με τη χρήση του λογισμικού CONTIN.[31] Στο ένθετο εμφανίζεται η καμπύλη των διηλεκτρικών απωλειών συναρτήσει της συχνότητας. Το μέγιστο που παρατηρείται στη καμπύλη των διηλεκτρικών απωλειών αντιστοιχεί στον κύριο τρόπο κίνησης της αλυσίδας (normal mode). Το κάθε μέγιστο της κατανομής $g(\tau)$ ανταποκρίνονται σε μια διεργασία με χρόνο χαλάρωσης $\tau = \tau_{max}$. Στους χαμηλούς χρόνους (και αντίστοιχα στις υψηλές συχνότητες για το ϵ'') διακρίνεται η τμηματική κίνηση της αλυσίδας (οφείλεται σε δίπολα κάθετα σε αυτήν). Η μαύρες κατακόρυφες γραμμές

αντιστοιχούν στους κανονικούς τρόπους ταλάντωσης του γραμμικού πολυμερούς όπως προβλέπει το μοντέλο του Rouse. Το μοντέλο δεν είναι ικανό να προβλέπει τους χρόνους των πιο γρήγορων κινήσεων της αλυσίδας.

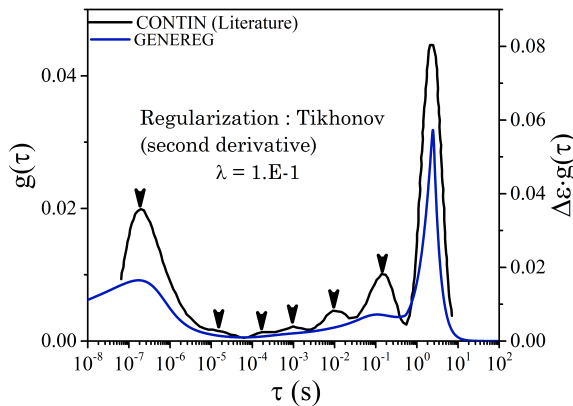
Στο σχήμα (42) παρουσιάζεται η σύγκριση του $g(\tau)$ υπολογισμένο με το λογισμικό CONTIN (μπλε) και το πρόγραμμα GENEREG (μαύρο). Στο σχήμα (42a) η κατανομή προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας τις αυτοματοποιημένες μεθόδους του προγράμματος ενώ στα υπόλοιπα γραφήματα χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος του Tikhonov για διάφορες τιμές για την παράμετρο ομαλοποίησης λ . Παρατηρούμαι ότι η επιλογή $\lambda = 10^{-5}$ είναι σε πολύ καλή συμφωνία με το αντίστοιχο αποτέλεσμα από τη βιβλιογραφία. Ομοίως, η αυτοματοποιημένη μέθοδος παρέχει εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα. Πιο κάτω (αποτελέσματα) κάνουμε χρήση του προγράμματος GENEREG για το διαχωρισμό διηλεκτρικών και ρεολογικών μηχανισμών.



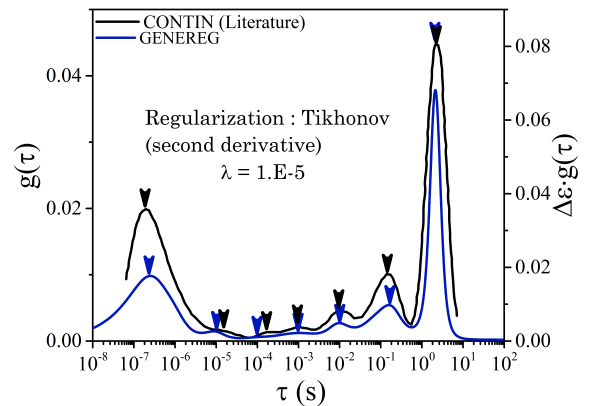
(α') λ : αυτοματοποιημένη μέθοδος



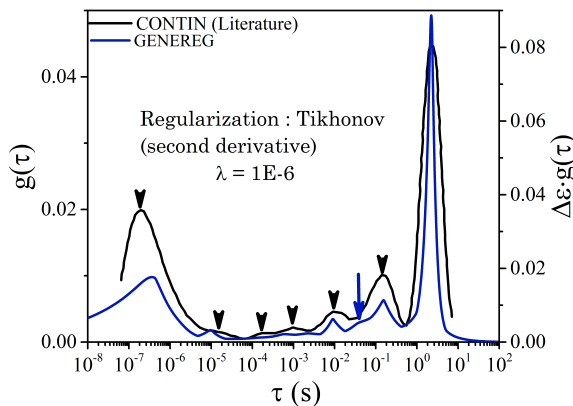
(β') $\lambda=1$



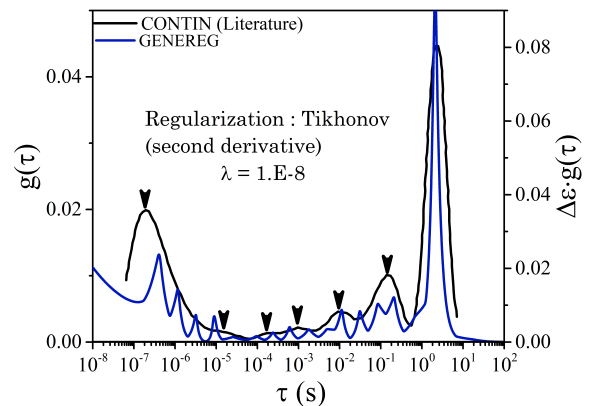
(γ') $\lambda=1.E-1$



(δ') $\lambda=1.E-5$



(ε') $\lambda=1.E-6$



(ϖ') $\lambda=1.E-8$

Σχήμα 42: Σύγκριση μεταξύ των λογισμικών *CONTIN* και *GENEREG* για διάφορες τιμές της παραμέτρου λ .

Αναφορές

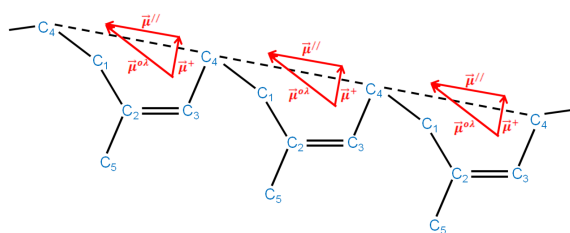
- [1] G. Höhne, W. F. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential scanning calorimetry*, Springer Science & Business Media, **2013**.
- [2] B. Wunderlich, Y. Jin, A. Boller, *Thermochimica Acta* **1994**, *238*, 277–293.
- [3] E. Freire, *Protein stability and folding* **1995**, 191–218.
- [4] colby.edu, *Differential Scanning Calorimetry: First and Second Order Transitions in PETE*.
- [5] K. A. Graeser, J. E. Patterson, J. A. Zeitler, T. Rades, *Pharmaceutics* **2010**, *2*, 224–244.
- [6] H. Baur, B. Wunderlich, *Journal of thermal analysis and calorimetry* **1998**, *54*, 437–465.
- [7] S. Simon, *Thermochimica Acta* **2001**, *374*, 55–71.
- [8] J. E. Schawe, T. Hütter, C. Heitz, I. Alig, D. Lellinger, *Thermochimica Acta* **2006**, *446*, 147–155.
- [9] S. L. Simon, *Thermochimica Acta* **2001**, *374*, 55–71.
- [10] H. Huth, M. Beiner, S. Weyer, M. Merzlyakov, C. Schick, E. Donth, *Thermochimica acta* **2001**, *377*, 113–124.
- [11] J. D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*, John Wiley & Sons, **1980**.
- [12] A. Y. Malkin, A. I. Isayev, *Rheology: concepts, methods, and applications*, Elsevier, **2017**.
- [13] R. Christensen, *Theory of viscoelasticity: an introduction*, Elsevier, **2012**.
- [14] P. J. W. Debye, *Polar molecules*, Dover publications, **1929**.
- [15] N. Jiang, H. Zhang, Y. Yang, P. Tang, *Journal of Rheology* **2021**, *65*, 527–547.
- [16] S. T. Milner, T. C. B. McLeish, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2159–2166.
- [17] A. L. Frischknecht, S. T. Milner, *Macromolecules* **2000**, *33*, 9764–9768.
- [18] M. Kapnistos, A. N. Semenov, D. Vlassopoulos, J. Roovers, *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *111*, 1753–1759.
- [19] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 3701–3707.
- [20] F. Kremer, A. Schönhals, *Broadband dielectric spectroscopy*, Springer Science & Business Media, **2002**.
- [21] H. Fröhlich, *Theory of dielectrics: dielectric constant and dielectric loss, Vol. 190*, Oxford University Press, USA, **1958**.
- [22] F. Alvarez, A. Alegria, J. Colmenero, *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 7306–7312.
- [23] K. Adachi, T. Kotaka, *Progress in Polymer Science* **1993**, *18*, 585–622.
- [24] A. N. Tikhonov, A. Goncharsky, V. Stepanov, A. G. Yagola, *Numerical methods for the solution of ill-posed problems, Vol. 328*, Springer Science & Business Media, **2013**.
- [25] J. N. Franklin, *Mathematics of Computation* **1974**, *28*, 889–907.

- [26] S. W. Provencher, *Computer Physics Communications* **1982**, *27*, 229–242.
- [27] J. Weese, *Computer Physics Communications* **1992**, *69*, 99–111.
- [28] J. Weese, *Computer Physics Communications* **1993**, *77*, 429–440.
- [29] T. Roths, M. Marth, J. Weese, J. Honerkamp, *Computer Physics Communications* **2001**, *139*, 279–296.
- [30] G. Floudas, *Polymer Science: A Comprehensive Reference 10 Volume Set* **2012**, *2*, 825–845.
- [31] G. Floudas, *Polymer Science: A Comprehensive Reference 10 Volume Set* **2012**, *2*, 825–845.

4 Αποτελέσματα και Συζήτηση

4.1 Εισαγωγή

Τα πολυμερή δύναται να έχουν δίπολα στη επαναλαμβανόμενη μονάδα που μπορούν να αναλυθούν σε δύο συνιστώσες: παράλληλα ή κάθετα στην αλυσίδα. Η διπολική ροπή παράλληλα της αλυσίδας που δημιουργεί από άκρο σε άκρο φορέα πόλωσης (“end-to-end”) θα προκαλέσει τη λεγόμενη διηλεκτρική χαλάρωση του κανονικού τρόπου χαλάρωσης (normal mode) που περιγράφεται από θεωρητικά μοντέλα. Η διπολική ροπή κάθετα προς την αλυσίδα θα οδηγήσει στην τμηματική α-διεργασία/χαλάρωση (α-process) που σχετίζεται με τη θερμοκρασία υάλου και μπορεί να περιγράψει μόνο χρησιμοποιώντας εμπειρικά μοντέλα (δεν υπάρχει οριστικό θεωρητικό πλαίσιο για αυτήν). Για τα άμορφα πολυμερή εμφανίζεται μια επιπλέον β-διεργασία σε θερμοκρασίες $< T_g$.



Σχήμα 43: Χημική δομή του 1,4-*cis*-πολυϊσοπρενίου. Με βέλη συμβολίζονται η ολική διπολική ροπή της επαναλαμβανόμενης μονάδας καθώς και οι συνιστώσες της.

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάζουμε -για πρώτη φορά- την επίδραση του διαστάτου περιορισμού στη δυναμική και τη διαμόρφωση των αστεροειδών πολυμερών, τύπου-A (κατά Stockmayer), στα τοιχώματα των πόρων. Σημαντικό πλεονέκτημα των πολυμερών τύπου-A είναι ότι η πληροφορία που αντλούμε για την κίνηση ολόκληρου του πολυμερούς μπορεί να χρησιμεύσει στην ανίχνευση του τοπικού περιβάλλοντος της αλυσίδας. Πιο συγκεκριμένα, η διηλεκτρική ένταση για την κύρια κίνηση μιας αλυσίδας γράφεται συναρτήσει του μεγέθους της ως:

$$\Delta\epsilon_{NM} = \frac{4\pi N_A \mu_{NM}^2 \langle r^2 \rangle}{3\kappa_B T M_{pol}} \quad (4.1)$$

όπου $\langle r^2 \rangle$ η μέση τιμή της τετραγωνικής απόστασης από άκρο σε άκρο, N_A ο αριθμός του Avogadro, μ_{NM} η διπολική ροπή του N-M, κ_B η σταθερά του Boltzmann και M_{pol} η μοριακή μάζα του πολυμερές. Μελετήθηκαν εννέα αστεροειδή πολυϊσοπρένια ως συνάρτηση του αριθμού των κλάδων ($f = 6, 8, 64$) και της μοριακής μάζας ανά κλάδο ($M_n = 2.6, 5, 13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

(Πίνακας 2), συνδυάζοντας τρία διαφορετικά, f , και τρεις διαφορετικές μοριακές μάζες. Η μοριακή μάζα εναγκαλισμού του γραμμικού πολυϊσοπρενίου είναι $M_e \sim 5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. [1, 2] Η χημική τους σύσταση απαρτίζεται από 7% 3,4- και 93% 1,4- μικροδομές, εκ των οποίων το 78% είναι *cis* και το 22% *trans* διαμορφώσεις, αντίστοιχα. Συνεπώς, τα αστέρια αποτελούνται από 72.5% 1,4-*cis* διαμορφώσεις. Στον πίνακα (2), παρουσιάζονται τα μοριακά χαρακτηριστικά

Πίνακας 2: Μοριακά χαρακτηριστικά για αστεροειδή πολυϊσοπρένια.

Polyisoprene Stars	f	M_w/Star ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)	M_w/Arm ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)	D	$R_g^{(\text{arm})}$ (nm) ^a	$R_g^{(\text{star})}$ (nm) ^b
PI	6	17.2	2.6	1.1	1.61	2.62
PI	6	32.7	5	1.09	2.23	3.64
PI	6	86.7	13.5	1.07	3.66	5.98
PI	8	22	2.6	1.06	1.61	2.67
PI	8	42.4	5	1.06	2.23	3.70
PI	8	111.2	13.5	1.03	3.66	6.07
PI	64	173	2.6	1.04	1.61	2.77
PI	64	336	5	1.05	2.23	3.84
PI	64	881	13.5	1.02	3.66	6.31

^a Η γυροσκοπική ακτίνα του κλάδου υπολογισμένη από $R_g^{(\text{arm})} = \sqrt{\frac{\langle R_g^2 \rangle}{6}}$ όπου $\frac{\langle R_g^2 \rangle}{M} = \frac{0.596 \text{ \AA}}{M}$ και M η μοριακή μάζα του πολυϊσοπρενίου.[3]

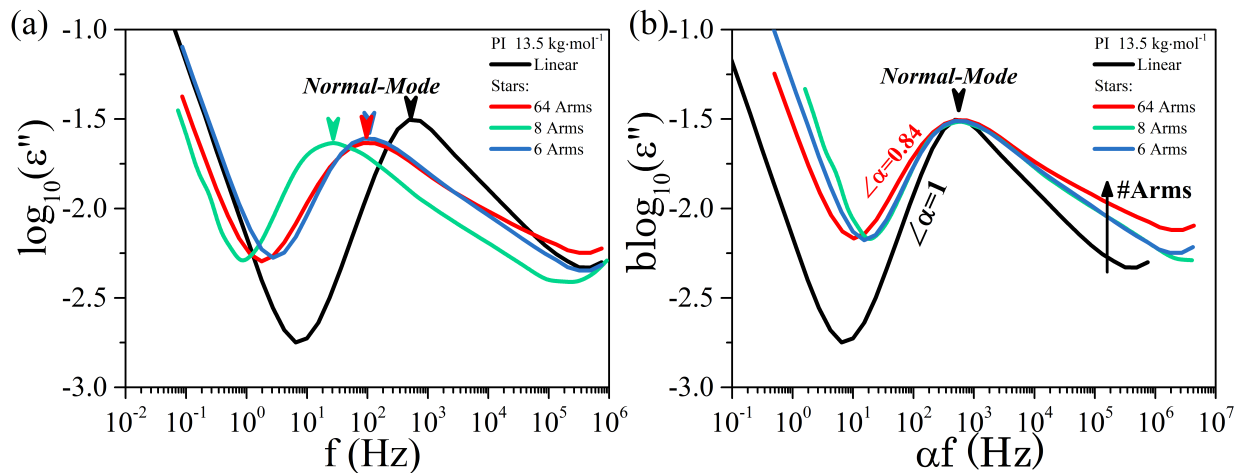
^b Η γυροσκοπική ακτίνα του αστεροειδούς, $R_g^{(\text{star})} = \sqrt{\frac{3f-2}{f}} R_g^{(\text{arm})}$

του αστεροειδών. Η γυροσκοπική ακτίνα υπολογίστηκε από τη σχέση (1.29). Το σύμβολο D (dispersity), αναφέρεται στην κατανομή των μοριακών μαζών.

4.2 Δυναμική Αστεροειδούς Πολυϊσοπρενίου Απουσία Περιορισμού

Η δυναμική των αστεροειδών πολυϊσοπρενίων, απουσία περιορισμού, έχει μελετηθεί στο παρελθόν κυρίως με πειράματα ρεολογίας.[[~] doi:10.1063/1.479436, 4] Οι λιγοστές μελέτες με διηλεκτρική φασματοσκοπία εστιάζουν κυρίως στην εξάρτηση της κύριας διεργασίας του αστεριού (normal mode) από τη μοριακή μάζα και στη σύγκριση με αντίστοιχα γραμμικά πολυμερή.[6–8] Οι συγκεκριμένες έρευνες έχουν δείξει ότι ο κύριος τρόπος χαλάρωσης των αστεροειδών είναι πιο αργός σε σχέση με τα γραμμικά πολυμερή,

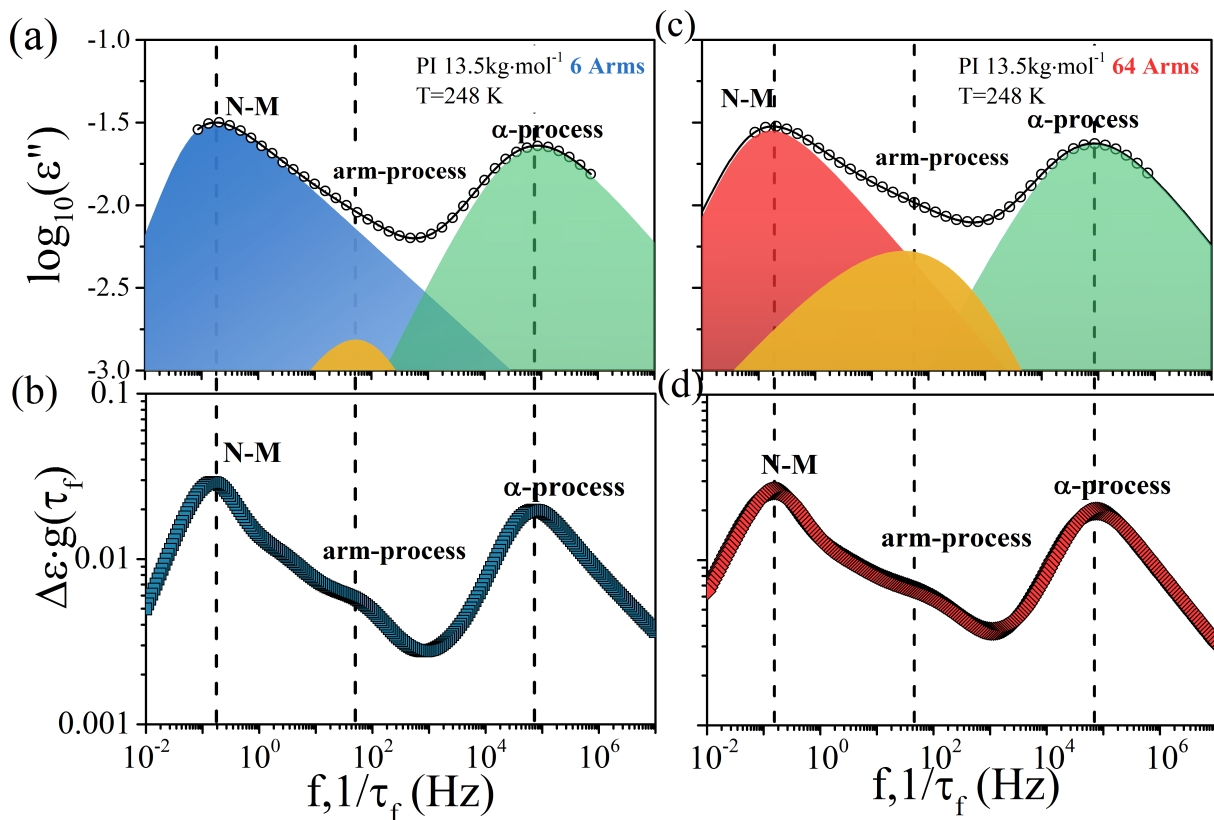
επιβεβαιώνοντας τη θεωρία.[9] Οι *Yoshida et al.* συγκρίνοντας αστεροειδή πολυμερή, με έξι κλάδους για διαφορετικές μοριακές μάζες, με γραμμικά με αντίστοιχες μοριακές μάζες, παρατήρησαν ότι τα πρώτα περιγράφονται από μια διευρυμένη κατανομή διηλεκτρικών απωλειών, στις υψηλές συχνότητες.[10] Η διεύρυνση του ϵ'' ήταν ανεξάρτητη του M_n ενώ το μοντέλο του Rouse απέτυχε να περιγράψει τη δυναμική ακόμα και για αστέρι με $M_n < M_e$. Στην προσπάθειά τους να εξηγήσουν το φαινόμενο θεώρησαν ότι η διεύρυνση της κατανομής οφείλεται σε ασυμμετρία μεταξύ του μήκους των κλάδων του αστεριού.



Σχήμα 44: (a) Σύγκριση των καμπυλών διηλεκτρικών απωλειών για γραμμικό (μαύρο) πολυϊσοπρένιο και με αρχιτεκτονική αστεριού με: $f = 6$ (μπλε), $f = 8$ (πράσινο) και $f = 64$ (κόκκινο) και μοριακή μάζα $M_n = 13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ σε θερμοκρασία 313 K . Τα κατακόρυφα βέλη υποδεικνύουν τον χαρακτηριστικό χρόνο χαλάρωσης normal mode για το κάθε δείγμα. (b) Μετατόπιση/κανονικοποίησης των καμπυλών ως προς το γραμμικό. Τόσο στις υψηλές όσο και στις χαμηλές συχνότητες εμφανίζεται διεύρυνση των καμπυλών η οποία είναι συνάρτηση του f .

Στο σχήμα 44 παρουσιάζεται η σύγκριση του μηχανισμού $N-M$ (*normal-mode*) μεταξύ αστεροειδών πολυϊσοπρενίου με $f = 6$, $f = 8$ και $f = 64$ και γραμμικού πολυϊσοπρενίου με μοριακή μάζα ανά κλάδο $M_n = 13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Στα αστέρια, όπως ήταν αναμενόμενο, τα μέγιστα των απωλειών των $N-M$ εμφανίζονται σε χαμηλότερη συχνότητα σε σχέση με το γραμμικό ενώ, παραδόξως το αστέρι με $f = 8$ είναι πιο αργό ακόμα και από τα άλλα δύο. Μια πιθανή ερμηνεία για αυτό θα ήταν ότι η μοριακή του μάζα είναι μεγαλύτερη από $M_n = 13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Στο σχήμα 44(b) οι καμπύλες έχουν μετατοπιστεί οριζόντια και κατακόρυφα ώστε τα μέγιστα να συμπίπτουν με το μέγιστο του γραμμικού πολυϊσοπρενίου. Τα δεδομένα της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, όπως έχει ήδη αναφερθεί, έχουν αναλυθεί κάνοντας χρήση της συνάρτησης των Havrilliak/Negami. Από την προσαρμογή της συνάρτησης στα δεδομένα προκύπτει ότι

η κλίση, σε διπλό λογαριθμικό διάγραμμα, στις χαμηλές συχνότητες στα αστέρια με $f = 6$ και $f = 8$ περιγράφονται από $\alpha \sim 0.92$ και το αστέρι με $f = 64$ από $\alpha \sim 0.84$ σε αντίθεση με την κλίση του γραμμικού πολυίσοπρενίου. Η διεύρυνση της κατανομής θα μπορούσε να εξηγηθεί από την ασυμμετρία των κλάδων, αυτό όμως δεν μπορεί να ερμηνεύσει τη διεύρυνση στις υψηλές συχνότητες. Οι καμπύλες απωλειών των αστεροειδών από το μέγιστο έως και την συχνότητα, $f = 10^4 \text{ Hz}$, δεν διαφέρουν μεταξύ τους. Πέραν αυτής της συχνότητας παρατηρείται αλλαγή στην κλίση. Συνεπώς η διεύρυνση των καμπυλών για υψηλές συχνότητες της δεν μπορεί να περιγραφεί από μια μοναδική κλίση α . Η παρατήρηση αυτή υποδεικνύει την ύπαρξη ενός επιπλέον μηχανισμού για τα αστεροειδή πολυμερή στην περιοχή μεταξύ της τοπικής και της συνολικής κίνησης.

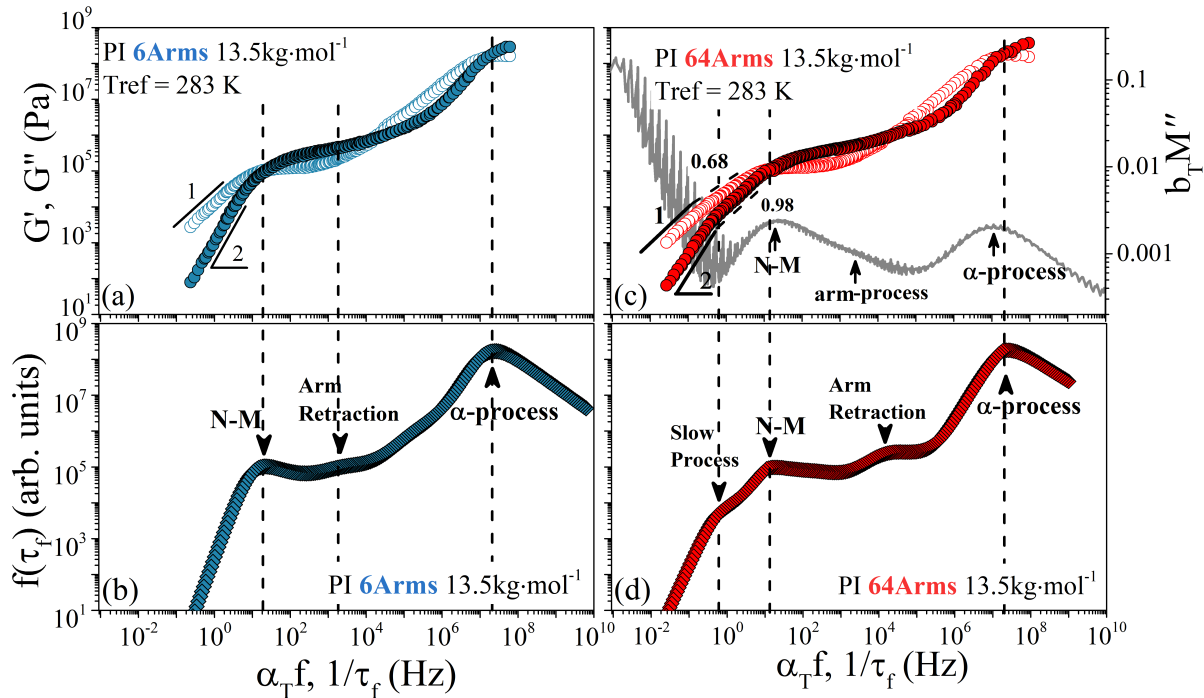


Σχήμα 45: Σύγκριση διηλεκτρικών απωλειών μεταξύ (a), (b) $PI M_n = 13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 6 κλάδων και (c), (d) $PI M_n = 13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 64 κλάδων. Η μαύρη γραμμή αποτελεί υπέρθεση τριών μηχανισμών, της τμηματικής κίνησης (πράσινο χρώμα), έναν ενδιάμεσο μηχανισμό (arm-process, πορτοκαλί χρώμα) και του N-M (μπλε για $f = 6$ και κόκκινο χρώμα για $f = 64$). (b), (d) Η συνάρτηση κατανομής των χρόνων χαλάρωσης υποδεικνύει την ύπαρξη τριών διεργασιών. Οι μαύρες κατακόρυφες διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στο χρόνο χαλάρωσης του κάθε μηχανισμού στο μέγιστο της κατανομής.

Στο σχήμα 45 συγκρίνονται οι καμπύλες απωλειών αστεροειδών με την ίδια μοριακή μάζα των κλάδων αλλά με διαφορετικό με αριθμό κλάδων: $f = 6$ και $f = 64$. Τα πειραματικά δεδομένα περιγράφηκαν από υπέρθεση τριών συναρτήσεων H-N: μια συνάρτηση για τη συνολική κίνηση του αστεριού, μια για την τμηματική κίνηση και μια τρίτη για την ενδιάμεση διεργασία. Η τελευταία έλαβε το όνομα *arm*-διεργασία (VTF-process) για λόγους που εξηγούνται παρακάτω. Στο αστεροειδές $f = 64$ (σχήμα 44(b)), ο ενδιάμεσος μηχανισμός καταλαμβάνει μεγαλύτερο εμβαδόν ή ισοδύναμα η διηλεκτρική ένταση του μηχανισμού, $\Delta\epsilon$, αυξάνεται με το f . Καθότι, η συγκεκριμένη διεργασία δεν διακρίνεται καθαρά ιδιαίτερα σε αστεροειδή με μικρά f , ο χαρακτηριστικός της χρόνος χαλάρωσης που προσδιορίστηκε εμπεριέχει μεγάλη αβεβαιότητα. Για την επαλήθευση των αποτελεσμάτων, εξήχθησαν οι κατανομές των χρόνων χαλάρωσης. Στο σχήμα (45(b), (d)) παρουσιάζονται τα $g(\tau_f)$ με $\tau_f = 1/f_{max}$ όπου f_{max} η συχνότητα του μεγίστου. Από τις κατανομές διακρίνεται η συμφωνία με τις προσδιορισμένες από τις συναρτήσεις H-N καμπύλες.

Στο σχήμα (46) παρουσιάζονται τα γραφήματα της ρεολογίας για το αστεροειδές PI με $f = 6$ και $f = 64$. Παρατηρούμε ότι τόσο η τμηματική όσο και ο κυρίαρχος μηχανισμός χαλάρωσης είναι ανεξάρτητα του f . Για $f = 64$ η ιξώδης ροή παρουσιάζει υστέρηση με τις κλίσεις μετά τη κύρια διεργασία χαλάρωσης να είναι 0.68 και 0.98 για το G'' και G' , αντίστοιχα. Η αλλαγή της κλίσης υποδεικνύει την ύπαρξη της αργής διεργασίας (slow-process), η οποία περιγράφηκε στο πρώτο κεφάλαιο. Ο αριθμός των κλάδων δεν είναι αρκετά μεγάλος και η προσεγγιστική σχέση (1.43) δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί. Η απόσταση της αργής διαδικασίας ως προς την τμηματική είναι περίπου 7 δεκάδες ($\log_{10}(\frac{\tau_{slow}}{\tau_s}) \sim 7$). Ο μηχανισμός ανάκλησης του κλάδου δεν είναι εμφανής στα πειραματικά δεδομένα εξαιτίας των λιγοστών εμπλοκών ($M_n/M_e = 2.7$). Σε αυτή την περίπτωση κάνουμε χρήση της κατανομής των χρόνων χαλάρωσης, $f(\tau)$, από την σχέση (3.27), χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα GENEREG. Για $f = 64$, ο μηχανισμός ανάκλησης της αλυσίδας τώρα εντοπίζεται περίπου τρεις τάξεις μεγέθους μακριά από τη κύρια διεργασία χαλάρωσης του αστεροειδούς (για $f = 6$ ανιχνεύεται σε απόσταση δύο τάξεων). Η διαφοροποίηση είναι πιθανόν να οφείλεται σε ατέλειες στη κατασκευή της γενικευμένης καμπύλης (mastercurve).

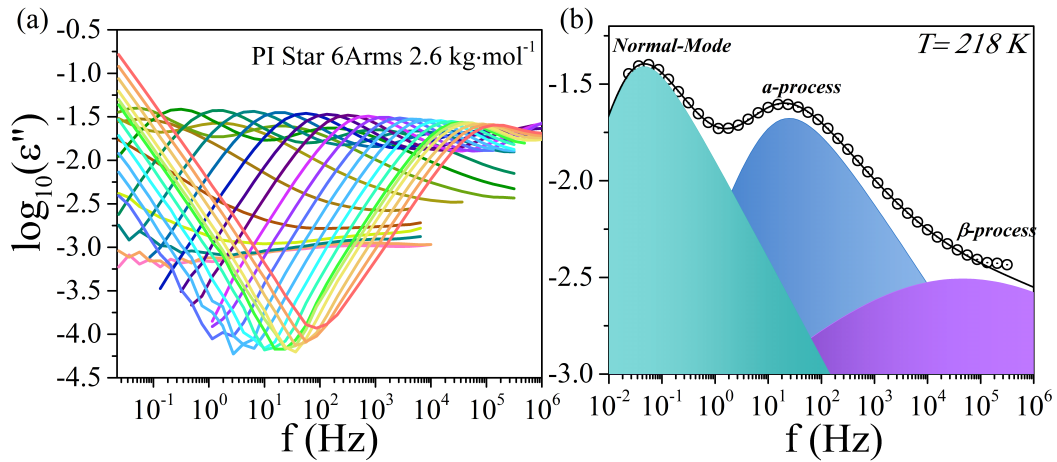
Για την σύγκριση ρεολογικών (G^*) και διηλεκτρικών δεδομένων (M^*) επιστρατεύθηκε η υπέρθεση του μέτρου των διηλεκτρικών απωλειών, M'' . Οι χαρακτηριστικοί χρόνοι



Σχήμα 46: Σύγκριση ρεολογικών δεδομένων μεταξύ (a), (b) PI $M_n = 13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 6 κλάδων και (c), (d) PI $M_n = 13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 64 κλάδων. (a), (c) με γεμάτα σύμβολα αναπαρίστανται το διατμητικό μέτρο αποθήκευσης, G' , και με ανοικτά το διατμητικό μέτρο απωλειών, G'' . Στην περίπτωση $f = 64$ (κόκκινο χρώμα) στις χαμηλές συχνότητες διακρίνεται αλλαγή στην κλίση υποδηλώνοντας την ύπαρξη ενός αργού μηχανισμού. Ο μηχανισμός ανάκλησης της αλυσίδας (arm retraction) δεν είναι εμφανής στα δεδομένα. Με γκρι χρώμα αναπαρίστανται η υπέρθεση του φανταστικού μέρους του ηλεκτρικού μέτρου, M'' , από τις διηλεκτρικές μετρήσεις. (b), (d) η κατανομή των χρόνων χαλάρωσης του εκάστοτε υλικού. Οι μαύρες κατακόρυφες διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν στον χρόνο χαλάρωσης του κάθε μηχανισμού στο μέγιστο της κατανομής

χαλάρωσης του ηλεκτρικού μέτρου είναι σε καλή συμφωνία με τους αντίστοιχους από την κατανομή της ρεολογίας. Ο αργός μηχανισμός δεν διακρίνεται στο M'' εξαιτίας της αγωγιμότητας. Η διεργασία arm του ηλεκτρικού μέτρου εντοπίζεται στην περιοχή όπου στη ρεολογία εμφανίζεται η μηχανισμός της ανάκλησης του κλάδου. Συμπεραίνουμε ότι η διεργασία της ανάκλησης εντοπίζεται και στα διηλεκτρικά δεδομένα ως ένας ενδιάμεσος μηχανισμός. Μολονότι ο αριθμός των κλάδων, f , δεν επηρεάζει τα ρεολογικά δεδομένα (πέραν της αργής διεργασίας, σχήμα 11) δεν συμβαίνει το ίδιο και στα διηλεκτρικά δεδομένα όπου με την αύξηση του, f , παρατηρείται διεύρυνση της κατανομής της συνολικής κίνησης του αστεροειδούς και αύξηση της διηλεκτρικής έντασης της ενδιάμεσης διεργασίας (σχήμα 44).

Στο σχήμα (47(a)) παρουσιάζονται οι καμπύλες των διηλεκτρικών απωλειών για αστεροειδές πολυϊσοπρένιο με μοριακή μάζα $M_n = 2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και 6 κλάδους. Συνολικά,

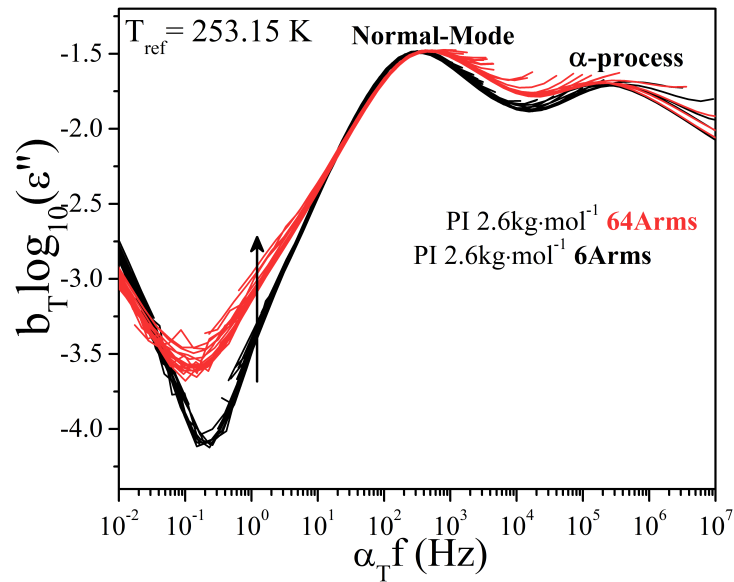


Σχήμα 47: (a) Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών για πολυίσοπρένιο με 6 κλάδους και μοριακή μάζα $M_n = 2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ συναρτήσει της συχνότητας κατά τη ψύξη σε εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 313 και 188 K. (b) Πειραματικά δεδομένα σε θερμοκρασία 218 K. Η μαύρη γραμμή προέκυψε από την υπέρθεση τριών συναρτήσεων *Havrilliak/Negami*: για το normal mode (μπλε ανοικτό), για την τμηματική κίνηση (μπλε σκούρο) και για τον β μηχανισμό (μωβ).

τρεις μηχανισμοί ανιχνεύθηκαν όπως εμφανίζονται στο σχήμα (47(b)). Το δείγμα με την ίδια μοριακή μάζα και $f = 8$ παρουσίαζε απρόσμενη συμπεριφορά και απορρίφθηκε. Στο σχήμα (48) συγκρίνεται η υπέρθεση των δειγμάτων με $f = 6$ και $f = 64$, σε θερμοκρασία 253 K. Στις χαμηλές συχνότητες, περίπου δύο τάξεις μεγέθους από την κύρια διεργασία χαλάρωσης του αστεροειδούς (N-M), παρατηρείται αλλαγή στην κλίση για το δείγμα με $f = 64$. Σε αυτή την περίπτωση, μια επιπλέον συνάρτηση H-N απαιτείται για την περιγραφή των πειραματικών δεδομένων.

Όπως αναφέραμε και σε σχέση με το σχήμα (44), η κύρια διεργασία χαλάρωσης, $N - M$, για το αστεροειδές με $f = 6$ και $f = 64$ περιγράφεται από $\alpha \sim 0.92$ και $\alpha \sim 0.84$, αντίστοιχα (σχήμα 49(e)). Η μικρότερη της μονάδας τιμή για το α μπορεί να οφείλεται σε διεργασίες πιο αργές από την κύρια, ακόμα και για την περίπτωση με $f = 6$. Εντούτοις, τόσο η παράγωγος του ϵ' (σχήμα 49(d)) όσο και η κατανομή των χαρακτηριστικών χρόνων (σχήμα 49(f)) δεν υποδεικνύουν επιπλέον διεργασίες για το αστέρι. Η παράγωγος του ϵ' (σχήμα 49(b)) όσο και η κατανομή των χαρακτηριστικών χρόνων (σχήμα 49(c)), για $f = 64$, εμφανίζουν έναν επιπλέον μηχανισμό χαλάρωσης (slow-process) περίπου δυο τάξεις μεγέθους πιο αργό από το normal mode και πέντε τάξεις μεγέθους από την τμηματική κίνηση.

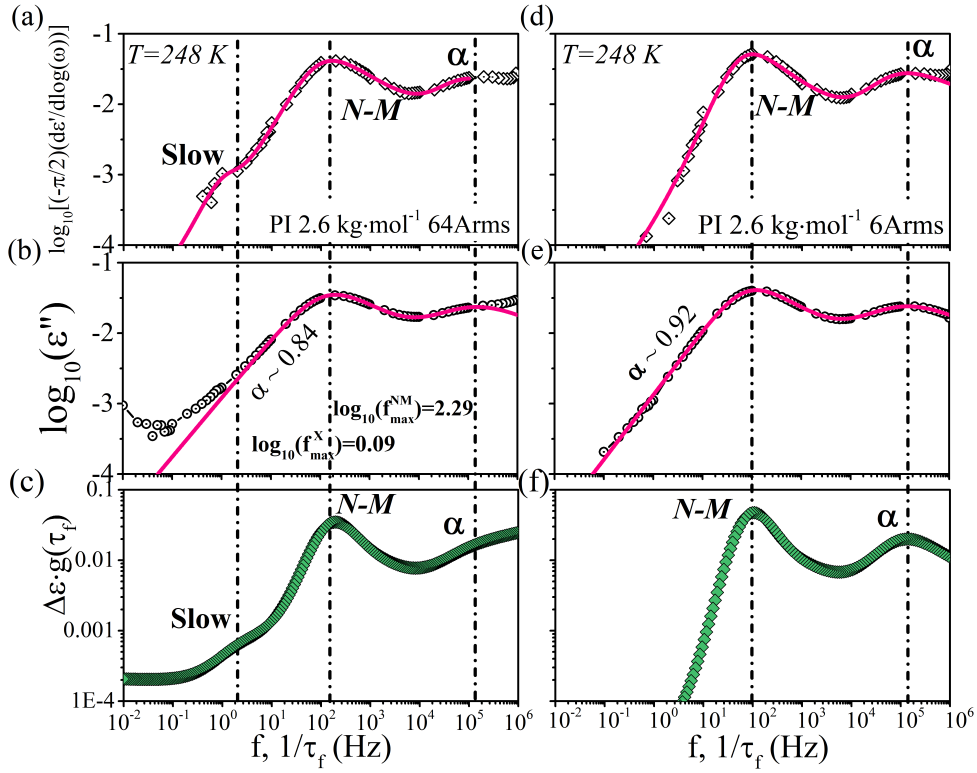
Σύμφωνα με το σχήμα (5) το αστεροειδές PI με $M_n = 2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($N_a \sim 38$) και



Σχήμα 48: Σύγκριση γενικευμένων καμπυλών διηλεκτρικών απωλειών για PI $2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 6 κλάδων (μαύρο χρώμα) και PI $2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 64 κλάδων (κόκκινο χρώμα) συναρτήσεως της συχνότητας σε εύρος θερμοκρασιών από 243 K έως 298 K σε θερμοκρασία αναφοράς $T_{ref} = 253 \text{ K}$. Στην περίπτωση $f = 64$ παρατηρείται ένας επιπλέον μηχανισμός χαλάρωσης πιο αργός από το N-M.

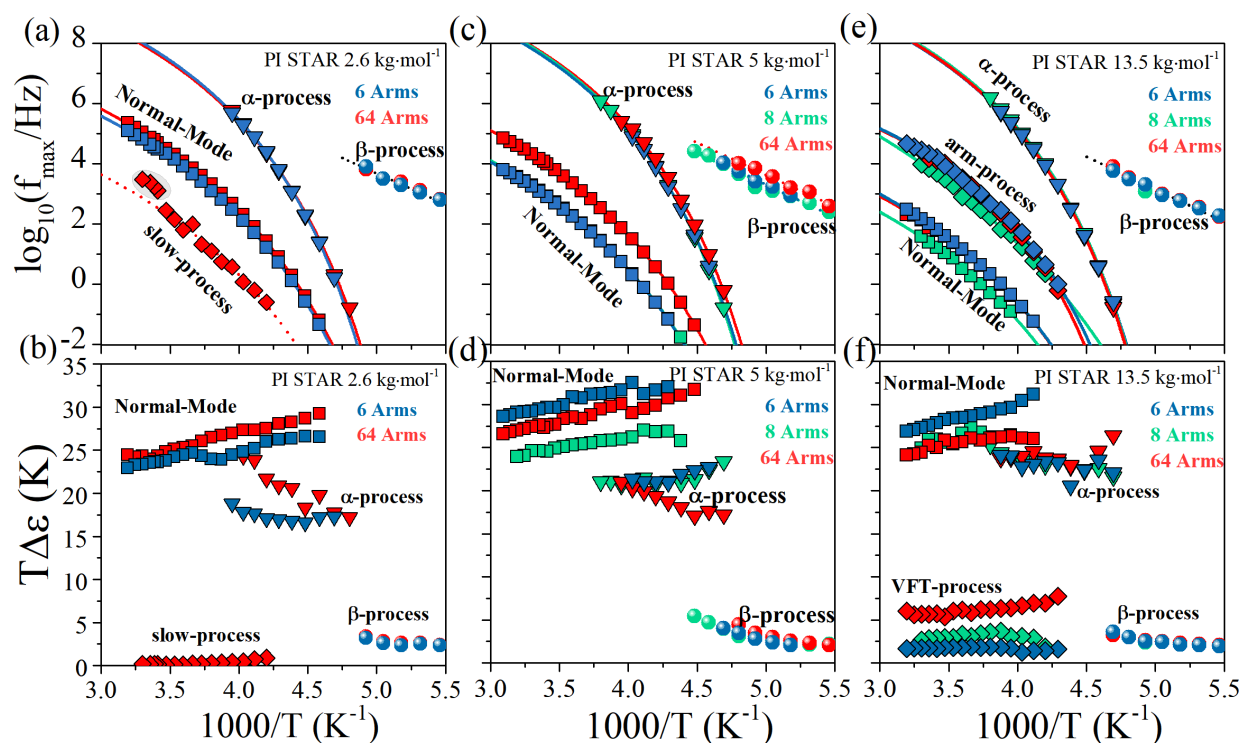
$f = 64$ εμπίπτει στην περιοχή των κολλοειδών και αργός μηχανισμός μπορεί να σχετίζεται με την κολλοειδή συμπεριφορά του αστεροειδούς. Ωστόσο, αυτή η διεργασία έχει περιγραφεί ως καθαρά μεταφορική κίνηση, συνεπώς ως τέτοια δεν θα ήταν εφικτό να ανιχνευθεί στις διηλεκτρικές μετρήσεις. Μια άλλη πιθανή εκδοχή θα ήταν ότι οφείλεται σε μια επιπλέον τμηματική διεργασία. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, μελέτη σε πολυβουταδιένια (PBD) με λίγες επαναλαμβανόμενες μονάδες μονομερών και μεγάλο αριθμό κλάδων, έχει δείξει την ύπαρξη τριών διαχωρίσιμων τμηματικών κινήσεων.[11] Αυτή η εκδοχή επίσης απορρίπτεται καθώς η αργή διεργασία απέχει συνολικά πέντε δεκάδες από την τμηματική (για $T=248 \text{ K}$) και δυο δεκάδες από τη συνολική κίνηση, δηλαδή το αστεροειδές πολυμερές έχει πλήρως χαλαρώσει. Η λιγοστή μάζα που είχαμε διαθέσιμη δεν μας επέτρεψε να εκτελέσουμε διηλεκτρικές και ρεολογικές μετρήσεις. Επειδή όμως ο διηλεκτρικός μηχανισμός φαίνεται να σχετίζεται με την αργή κίνηση του αστεροειδούς πολυμερούς -υπεύθυνη για το πακετάρισμα των κολλοειδών σφαιρών σε πλέγμα- είναι πιθανό η κίνηση των σφαιρών να εμπεριέχει ένα συνδυασμό περιστροφικών και μεταφορικών κινήσεων.

Η δυναμική των διεργασιών παρουσιάζεται στο διάγραμμα Arrhenius (σχήμα 50(a), (c), (e)). Η συχνότητα f_{max} στο μέγιστο των διηλεκτρικών απωλειών (με



Σχήμα 49: Σύγκριση PI 2.6 kg/mol 64 κλάδων ((a) έως (c)) με PI 2.6 kg/mol 6 κλάδων ((d) έως (f)): (a), (b) η πρώτη παράγωγος του ϵ' , (b), (e) οι καμπύλες των διηλεκτρικών απωλειών, (c), (f) η συνάρτηση κατανομής των χρόνων χαλάρωσης. Για $f = 6$ το normal mode περιγράφεται από συνάρτηση *Havrilliak Negami* με $a=0.92 < 1$ και για $f = 64$ με $a=0.84$. Από (a) έως (c) διακρίνεται ένας επιπλέον μηχανισμός περίπου δυο τάξεις μεγέθους πιο αργός από το N-M.

$f_{max} = 1/(2\pi\tau)$ αναπαρίσταται συναρτήσει του $1000/T$, όπου T η θερμοκρασία. Ο κύριος μηχανισμός χαλάρωσης (N-M) διαφέρει μεταξύ μερικών δειγμάτων με την ίδια μοριακή μάζα και διαφορετικό αριθμό κλάδων, ιδίως για τα αστέρια με μοριακή μάζα $M_n = 5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ παρατηρείται έντονη διαφορά μεταξύ του $f = 64$ και τον άλλον δύο δειγμάτων. Πιθανότατα κάποια από αυτά τα δείγματα έχουν διαφορετική μοριακή μάζα από αυτή που προσδιορίστηκε από χημικές μεθόδους. Όπως αναμενόταν, η β διεργασία διατηρείται αναλλοίωτη τόσο με την μεταβολή του M_n όσο και με του f . Όλες οι διεργασίες χαλάρωσης ακολουθούν θερμοκρασιακή εξάρτηση *VFT* (σχέση 1.2) εκτός της β που περιγράφεται από σχέση *Arrhenius*. Το παραπάνω είναι συμβατό με μια τοπική κίνηση στην υαλώδη κατάσταση. Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι παράμετροι από την προσαρμογή της συνάρτησης *VFT* και *Arrhenius*. Η θερμοκρασία υάλου προσδιορίστηκε από την τμηματική κίνηση σε χαρακτηριστικό χρόνο $\tau = 100 \text{ s}$ ($\log_{10} f_{max} \sim -2.8$).



Σχήμα 50: Διάγραμμα Arrhenius και διηλεκτρικής έντασης, $T\Delta\epsilon$, για πολυϊσοπρένια με μοριακή μάζα, (a), (b) $M_n = 2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, (c), (d) $M_n = 5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και (e), (f) $M_n = 13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ αποτελούμενα από 6 κλάδους (μπλε χρώμα), 8 κλάδους (πράσινο χρώμα) και 64 κλάδους (κόκκινο χρώμα). Με τετράγωνα αναπαρίσταται το N-M, με κάτω τρίγωνα η τμηματική κίνηση, με γεμάτες σφαίρες ο β μηχανισμός και με ρόμβους ο αργός μηχανισμός ($M_n d f s d = 2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) και ο μηχανισμός *arm* ($M_n = 13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$). Οι καμπύλες και οι ευθείες γραμμές ανταποκρίνονται σε προσαρμογή με συναρτήσεις VFT και Arrhenius, αντίστοιχα.

Πίνακας 3: Παράμετροι για τις διεργασίες στην περίπτωση των αστεροειδών πολυϊσοπρενίων με μοριακή μάζα $M_n = 13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ απουσία περιορισμού.

STAR PI 13.5 kg·mol ⁻¹	Normal-Mode			α-process			arm-process			β-process		$(T_{g\pm 1})$ (K)
	$\log(f_\infty)$	B	T_0 (K)	$\log(f_\infty)$	B	T_0 (K)	$\log(f_\infty)$	B	T_0 (K)	$\log(f_\infty)$	E (kJ·mol ⁻¹)	
6Arms	6.9	1603	158	12	1287	169	7.0	1602	158	14	41	207
8Arms	6.4	1603	158	12	1250	170	9.8	2261	134	14	42	207
64Arms	6.7	1495	161	12	1271	170	6.9	1061	177	14	42	207

Πίνακας 4: Παράμετροι για τις διεργασίες στην περίπτωση των αστεροειδών πολυϊσοπρενίων με μοριακή μάζα $M_n = 5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ απουσία περιορισμού.

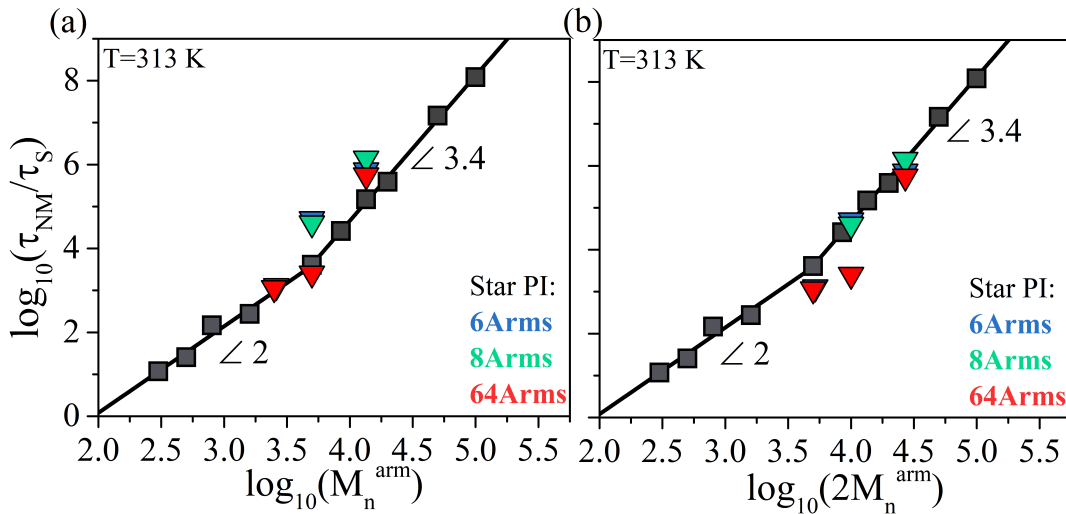
STAR PI 5 kg·mol ⁻¹	Normal-Mode			α-process			β-process		$(T_{g\pm 1})$ (K)
	$\log(f_\infty)$	B	T_0 (K)	$\log(f_\infty)$	B	T_0 (K)	$\log(f_\infty)$	E (kJ·mol ⁻¹)	
6Arms	8.0	1611	157	12	1293	169	14	41	206
8Arms	8.3	1724	154	12	1259	171	14	40	206
64Arms	8.9	1550	158	12	1275	168	14	42	205

Όπως έχουμε αναφέρει στο πρώτο κεφάλαιο, η θεωρία προβλέπει εκθετική μεταβολή για την κύρια διεργασία χαλάρωσης του αστεριού συναρτήσει της μοριακής μάζας. Στο σχήμα (51)

Πίνακας 5: Παράμετροι για τις διεργασίες στην περίπτωση των αστεροειδών πολυϊσοπρενίων με μοριακή μάζα $M_n = 2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ απουσία περιορισμού.

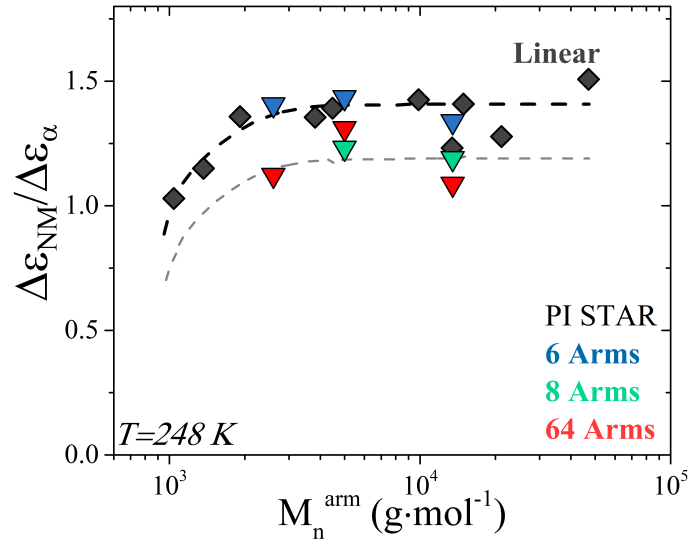
STAR PI 2.6 kg·mol ⁻¹	Normal-Mode			α-process			slow-process			β-process		$(T_{\pm 1})$ (K)
	log(f_{∞})	B	T_0 (K)	log(f_{∞})	B	T_0 (K)	log(f_{∞})	B	T_0 (K)	log(f_{∞})	E (kJ·mol ⁻¹)	
6Arms	9.4	1548	156	12	1247	167	--	--	--	14	40	204
64Arms	9.6	1591	155	12	1292	165	7.5	1591	153	14	40	203

εξετάζεται η εξάρτηση των αστεροειδών και των γραμμικών πολυϊσοπρενίων από τη μοριακή μάζα σε θερμοκρασία 313 K. Για τα γραμμικά πολυμερή με μοριακές μάζες μικρότερες της μοριακής μάζας εναγκαλισμού, σε λογαριθμική κλίμακα, η εξάρτηση είναι γραμμική με κλίση 2 και για μεγαλύτερες είναι ίση με 3.4.[2] Το μοντέλο του ερπυσμού, στην αρχική του μορφή, προβλέπει κλίση 3.[9, 12] Οι *Boese et al.* επισημαίνουν ότι για $M_n^{arm} > M_e$ συναρτήσε του $2M_n^{arm}$ τα αστεροειδή ακολουθούν την εξάρτηση των γραμμικών.[6] Στο σχήμα (51(a)) παρατηρούμε ότι τα αστεροειδή με τη μεγαλύτερη μοριακή μάζα συμπίπτουν με τα γραμμικά συναρτήσε του $2M_n^{arm}$ σε συμφωνία με τους *Boese et al.* Τα λιγοστά σημεία δεν μας επιτρέπουν την κατασκευή μιας καμπύλης που να περιγράφει αυτή την εκθετική εξάρτηση (ως εκ τούτου δεν μπορούμε να προσδιορίσουμε τη σωστή μοριακή μάζα για τα αστεροειδή που αποκλίνουν).



Σχήμα 51: Log-log γράφημα του λόγου των χρόνων χαλάρωσης του NM ως προς της τμηματικής κίνησης συναρτήσε (a) της μοριακής μάζας M_n και (b) του $2M_n$. Τα μαύρα σύμβολα αναφέρεται σε γραμμικά πολυϊσοπρένια.[13, 14] Τα τρίγωνα αναφέρονται στα αστεροειδή πολυϊσοπρένια με: $f = 6$ (μπλε), $f = 8$ (πράσινο) και $f = 64$ (κόκκινο).

Η διηλεκτρική ένταση πολλαπλασιασμένη με τη θερμοκρασία συναρτήσε του $1000/T$ παρουσιάζεται σχήμα (50(b), (d), (f)). Παρατηρούμε ότι το $T\Delta\epsilon$ της τμηματικής διεργασίας και της κύριας διεργασίας χαλάρωσης του αστεριού ($N - M$) εξαρτάται από τη μοριακή μάζα

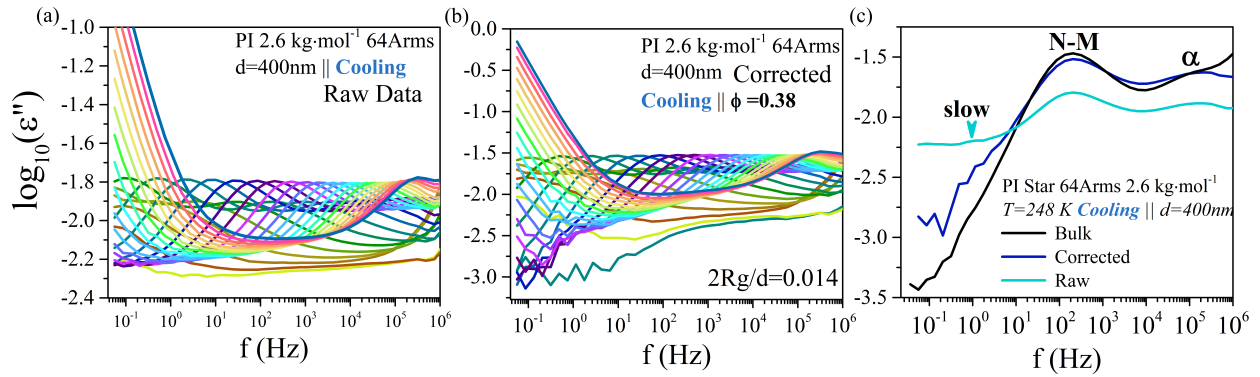


Σχήμα 52: Ο λόγος της διηλεκτρικής έντασης του N-M ως προς τη διηλεκτρική ένταση της τμηματικής κίνησης για γραμμικά πολυίσοπρένια (ρόμβοι) της βιβλιογραφίας [2] και τα αστεροειδή πολυίσοπρένια με $f = 6$ (μπλε), 8 (πράσινο) και 64 (κόκκινο) αυτής της μελέτης, συναρτήσει της μοριακής μάζας M_n .

και τον αριθμό των κλάδων και επιπλέον για δεδομένα M_n^{arm} και f , και από τη θερμοκρασία. Η μεταβολή της διηλεκτρικής έντασης της κύριας διεργασίας χαλάρωσης ως προς την αντίστοιχη της τμηματικής χαλάρωσης συναρτήσει της μοριακής μάζας για γραμμικά πολυίσοπρένια δίνεται στο σχήμα (52). Τα αστεροειδή με $M_n^{arm} = 13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ παρουσιάζουν μείωση της διηλεκτρικής έντασης της κυρίας διεργασίας με το f , αύξηση της έντασης της *arm* διεργασίας και απολύτως καμία διαφορά στην ένταση της τμηματικής διεργασίας.

4.3 Αστεροειδή Πολυίσοπρένια Υπό Περιορισμό σε Νανοπορώδη Αλουμίνια

Για τη μελέτη της δυναμικής των αστεροειδών υπό περιορισμό χρησιμοποιήθηκε η σχέση (3.58) για την αφαίρεση της συνεισφοράς της καθαρής αλουμίνιας από τις μετρήσιμες διηλεκτρικές απώλειες. Η μελέτη της δυναμικής εξετάστηκε τόσο κατά την ψύξη όσο και κατά τη θέρμανση. Στο σχήμα (53(a)) παρουσιάζονται οι διηλεκτρικές απώλειες όπως μετρήθηκαν για πολυίσοπρένιο με 6 κλάδους και μοριακή μάζα $M_n = 2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ υπό περιορισμό σε αλουμίνια με διάμετρο πόρων 400 nm. Τα διορθωμένα δεδομένα -ως προς την αλουμίνια-



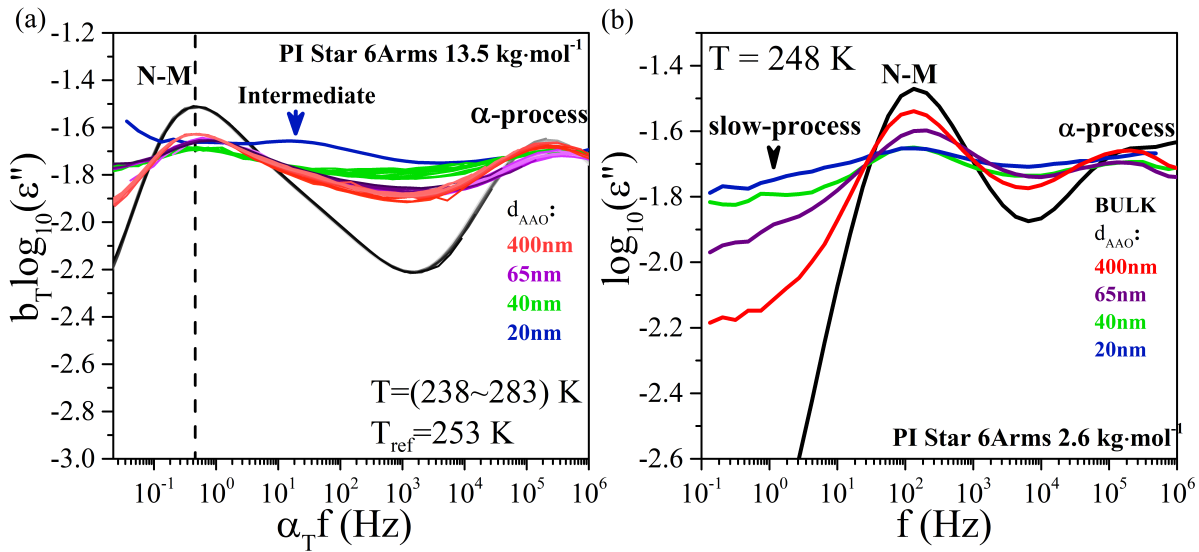
Σχήμα 53: (a) Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών όπως μετρήθηκαν (ακατέργαστα δεδομένα) για πολυϊσοπρένιο με 6 κλάδους και μοριακή μάζα $M_n = 2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ συναρτήσεως της συχνότητας κατά την ψύξη υπό περιορισμό σε νανοπόρους αλουμίνας διαμέτρου 400 nm. (b) Διορθωμένες καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών. (c) Η καμπύλη του bulk (μαύρο χρώμα), η μετρούμενη καμπύλη (γαλάζιο χρώμα) υπό περιορισμό σε διαμέτρου 400 nm και η διορθωμένη καμπύλη (μπλε σκούρο) σε θερμοκρασία 248 K. Για τη συγκεκριμένη αλουμίνα με διάμετρο 400 nm χρησιμοποιήθηκε πορώδες $\Phi = 38\%$.

παρουσιάζονται στο σχήμα (53(b)). Η συνεισφορά της αλουμίνας υπολογίστηκε στο 38% του συνολικού όγκου. Μετά τη διόρθωση τα δεδομένα υπό περιορισμό και τα δεδομένα απουσία περιορισμού βρίσκονται σε καλή συμφωνία με τις κατανομές να παραμένουν ελαφρώς διευρυμένες. Υπό περιορισμό η συνεισφορά της αργής διεργασίας (*slow*) γίνεται ιδιαίτερα εμφανής.

4.3.1 Δυναμική Αστεροειδών Πολυϊσοπρενίου Υπό Περιορισμό

Μια διεργασία, πιο αργή από τη διεργασία χαλάρωσης του αστεροειδούς ($N-M$), διακρίνεται υπό ασθενή περιορισμό και για το πολυϊσοπρένιο με $M_n = 2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $f = 6$ ($R_g = 2.62 \text{ nm}$, $2R_g/d$, από 0.011 για $d = 400 \text{ nm}$ έως 0.262 για $d = 20 \text{ nm}$). Όπως φαίνεται και στο σχήμα (54(b)) η έκταση αυτού του συντονισμού/διεργασίας αυξάνεται καθώς μειώνεται η διάμετρος των πόρων σε αντίθεση με την κύρια διεργασία χαλάρωσης ($N-M$) της οποίας η ένταση μειώνεται με τη μείωση της διαμέτρου. Ο αργός μηχανισμός εμφανίζεται στις διηλεκτρικές απώλειες περίπου δύο δεκάδες πιο αργά από το $N-M$, όπως και στην περίπτωση του αστεροειδούς με $f = 64$ απουσία περιορισμού. Στο σχήμα (54(b)) παρατηρούμε ότι η δυναμική της, *slow*, διεργασίας υπό περιορισμό σε AAO συμπίπτει με τη δυναμική απουσία περιορισμού και επομένως, πιθανόν έχει την ίδια προέλευση. Το μέγιστο των διηλεκτρικών απωλειών, $\epsilon''_{\alpha}^{peak}$, της τμηματικής διεργασίας

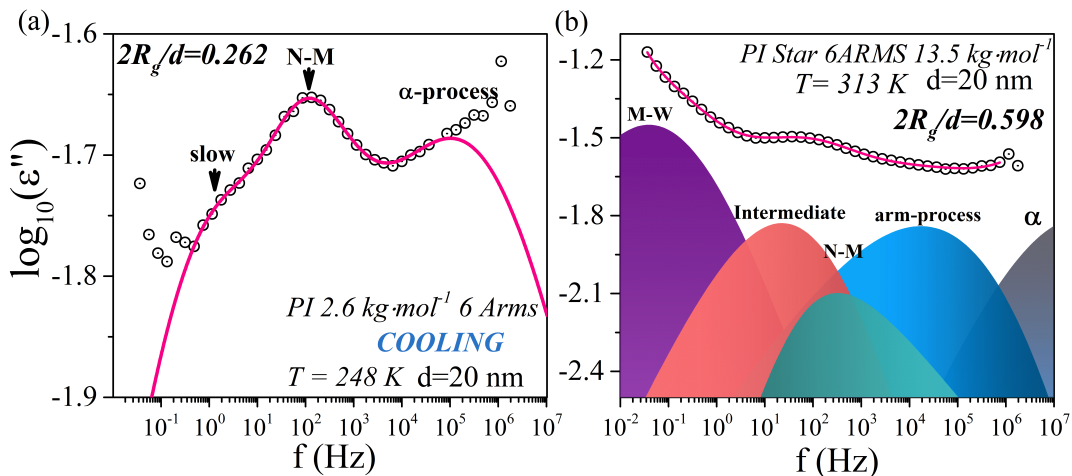
παραμένει σχετικά αναλλοίωτο από τον περιορισμό ενώ οι παράμετροι a , ag μειώνονται.



Σχήμα 54: (a) Υπέρθυση διηλεκτρικών απωλειών για PI $13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 6 κλάδων απουσία περιορισμού (μαύρο) και υπό περιορισμό σε νανοπώρους διαμέτρου: 400 nm (κόκκινο), 65 nm (μωβ), 40 nm (πράσινο) και 20 nm (μπλε), συναρτήσεως της συχνότητας σε εύρος θερμοκρασιών από 238 K έως 283 K με θερμοκρασία αναφοράς $T_{ref} = 253 \text{ K}$. Στην περίπτωση των 20 nm επικρατεί ο ενδιάμεσος μηχανισμός και δεν έχει πραγματοποιηθεί υπέρθεση. (b) Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών για PI $13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 6 κλάδων απουσία περιορισμού και υπό περιορισμό με τα αντίστοιχα χρώματα. Καθώς μειώνεται η διάμετρος του πόρου το normal mode χάνει ένταση σε αντίθεση με τον αργό μηχανισμό, *slow – process*.

Τα αστέρια με αντίστοιχο αριθμό κλάδων ($f = 6$) και $M_n = 13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} > M_e$ ($R_g = 5.98 \text{ nm}$, $2R_g/d$, από 0.030 για $d = 400 \text{ nm}$ έως 0.598 για $d = 20 \text{ nm}$), δεν εμφανίζουν διεργασίες πιο αργές από την κύρια διεργασία χαλάρωσης του αστεροειδούς. Υπό περιορισμό παρατηρήθηκε επίσης μείωση της διηλεκτρικής ισχύος και διεύρυνση της κατανομής για την κύρια διεργασία χαλάρωσης του αστεροειδούς N-M με τη μείωση της διαμέτρου του πόρου (σχήμα 54(a)). Επιπλέον, έντονα πεπλατυσμένες διηλεκτρικές απώλειες παρατηρούνται στην περιοχή όπου εντοπίζεται ο μηχανισμός ανάκλησης των κλάδων απουσία περιορισμού. Στις αλουμίνες με διάμετρο πόρων μικρότερη των 40 nm εμφανίζεται μια επιπλέον ενδιάμεση διεργασία (intermediate process) μεταξύ της κύριας διεργασίας χαλάρωσης του αστεροειδούς και της τμηματικής 54(a). Η συγκεκριμένη διεργασία είναι όμοια με αυτή που παρατηρήθηκε και στα γραμμικά πολυϊσοπρένια.[13] Επιπροσθέτως, μεταβάλλεται ελάχιστα με τη θερμοκρασία και επικαλύπτει τις άλλες τρεις διεργασίες αυξάνοντας την αβεβαιότητα στον προσδιορισμό των παραμέτρων των συναρτήσεων H-N.

Στην περίπτωση, των αστεροειδών με μεγάλη μοριακή μάζα υπό περιορισμό σε ΑΑΟ 20 nm, οι διηλεκτρικές απώλειες περιεγράφηκαν από την υπέρθεση πέντε συναρτήσεων Havriliak/Negami: την κύρια διεργασία χαλάρωσης του αστεριού, την τμηματική διεργασία, τη διεργασία ανάκλησης των κλάδων, τον ενδιάμεσο μηχανισμό και την β διεργασία στις χαμηλές θερμοκρασίες ή τη διεργασία *Maxwell – Wagner* στις υψηλές θερμοκρασίες (σχήμα 55(b)). Στο σχήμα (55(a)) παρουσιάζεται η προσαρμογή της υπέρθεσης τριών συναρτήσεων *H-N* στα



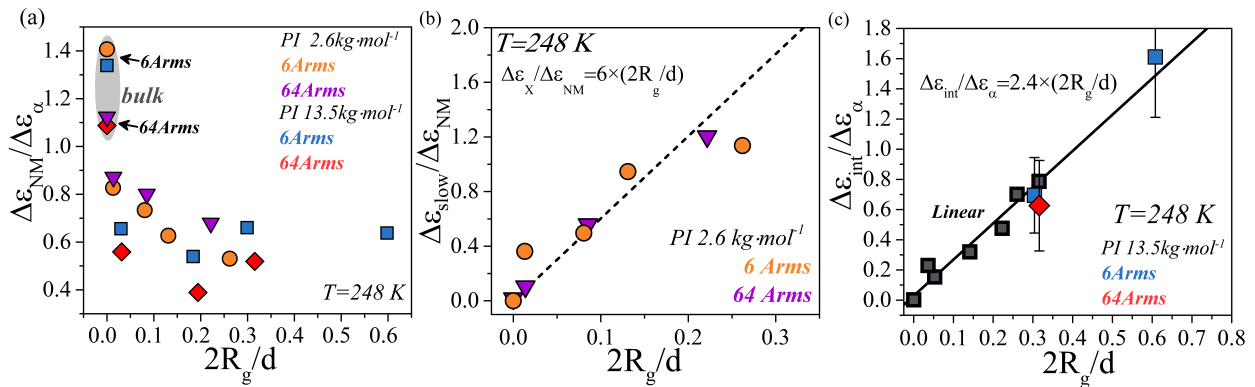
Σχήμα 55: (a) . Καμπύλη διηλεκτρικών απωλειών για PI 2.6 kg · mol⁻¹ 6Arms συναρτήσεως της συχνότητας υπό περιορισμό σε νανοπώρους αλουμίνας διαμέτρου 20 nm σε θερμοκρασία 248 K. Τα δεόμενα μετρήθηκαν κατά την ψύξη του δείγματος. Σε χαμηλές συχνότητες διακρίνεται ο πιο αργός μηχανισμός, *slow – process*. (b) Καμπύλη διηλεκτρικών απωλειών για PI 13.5 kg · mol⁻¹ 6Arms συναρτήσεως της συχνότητας υπό περιορισμό σε νανοπώρους αλουμίνας διαμέτρου 20 nm σε θερμοκρασία 313 K. Προσδιορίστηκαν συνολικά πέντε διεργασίες: η τμηματική (γκρι), ο arm (μπλε ανοιχτό), το N-M, ο ενδιάμεσος (intermediate) (κόκκινο) και μια διεργασία *Maxwell – Wagner* (μωβ).

πειραματικά δεδομένα. Η διεργασία, *slow*, είναι εμφανής και καταλαμβάνει μεγάλο ποσοστό των διηλεκτρικών απωλειών. Το εύρος των απωλειών είναι αρκετά μικρό ($\log_{10}(\epsilon''_{max}) - \log_{10}(\epsilon''_{min}) \sim 0.15$) συνεπώς για να διακρίνονται οπτικά οι συντονισμοί, οι προσομοιώσεις των συναρτήσεων δεν παρουσιάζονται.

Στη συνέχεια εξετάζουμε την επίδραση του περιορισμού στις διηλεκτρικές εντάσεις των μηχανισμών. Η ενδιάμεση διεργασία η οποία παρατηρείται στις μεγάλες μοριακές μάζες συμβαδίζει με τον αντίστοιχο μηχανισμό που εμφανίζεται και στα γραμμικά πολυίσοπρένια παρουσία εμπλοκών. Η δυναμική αυτής της διεργασίας ακολουθεί ομοίως σχέση Arrhenius (σχήμα 59) με ενέργεια ενεργοποίησης $E_{act} \sim 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Η διηλεκτρική ένταση της

προαναφερθείσας διεργασίας, η οποία σχετίζεται με το φαινόμενο της προσρόφησης των αστεροειδών στα τοιχώματα των πόρων, ως προς τη διηλεκτρική ένταση της τμηματικής διεργασίας συναρτήσει του βαθμού περιορισμού παρουσιάζεται στο σχήμα (56(c)). Η εξάρτηση προκύπτει να είναι γραμμική, της μορφής $\Delta\varepsilon_{int}/\Delta\varepsilon_\alpha = 2.4 \times (2R_g/d)$, και επιπλέον ανεξάρτητη της αρχιτεκτονικής του πολυμερούς.

Η διηλεκτρική ένταση του αργού (*slow*) μηχανισμού, παρουσιάζει επίσης εξάρτηση από το βαθμό περιορισμού (σχήμα 56(b)). Ο λόγος της διηλεκτρικής έντασης του αργού μηχανισμού, που παρατηρήθηκε υπό περιορισμό στα αστεροειδή με $M_n = 2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, ως προς την διηλεκτρική ισχύς του κύριου μηχανισμού χαλάρωσης του αστεριού (N-M) παρουσιάζεται στο σχήμα (56(b)) συναρτήσει του βαθμού περιορισμού. Ο λόγος των εντάσεων είναι έξι φορές ανάλογος του βαθμού περιορισμού. Τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι υπό περιορισμό ευνοούνται οι περιστροφικές κινήσεις του κολλοειδούς σε σχέση με τις μεταφορικές κινήσεις.

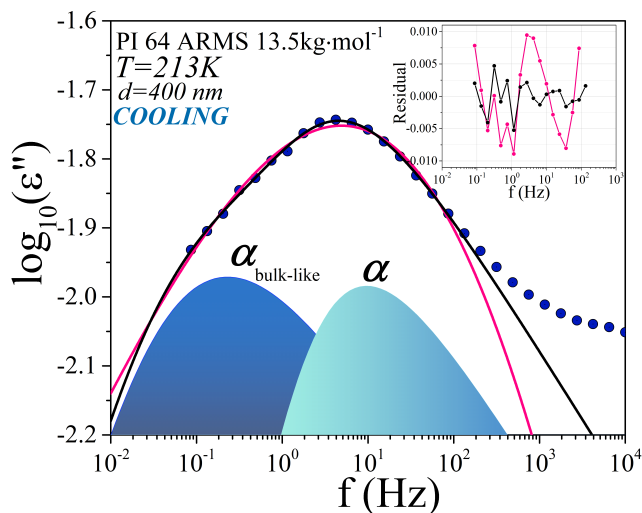


Σχήμα 56: (a) Ο λόγος $\Delta\varepsilon_{NM}/\Delta\varepsilon_\alpha$ για PI $13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 6 κλάδων (μπλε τετράγωνα) & 64 κλάδων (κόκκινοι ρόμβοι) και PI $2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 6 κλάδων (πορτοκαλί κύκλοι) & 64 κλάδων (μωβ τρίγωνα) συναρτήσει του βαθμού περιορισμού $2R_g/d$. (b) Ο λόγος $\Delta\varepsilon_{slow}/\Delta\varepsilon_{NM}$ για τα αστεροειδή με $M_n = 2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ με το αντίστοιχο χρώμα, συναρτήσει του βαθμού περιορισμού. Τα δεδομένα ακολουθούν γραμμική εξάρτηση με κλίση 6. (c) Ο λόγος $\Delta\varepsilon_{int}/\Delta\varepsilon_\alpha$ για τις μεγάλες μοριακές μάζες με το αντίστοιχο χρώμα. Τα μαύρα τετράγωνα αναφέρονται σε γραμμικά πολυίσοπρένια.[14] Τα δεδομένα για τα αστέρια ακολουθούν την εξάρτηση των γραμμικών.

Πιο σημαντική όμως είναι διερεύνηση της επίδρασης του περιορισμού στη διηλεκτρική ένταση του $N - M$. Ο λόγος της διηλεκτρικής έντασης της κύριας διεργασίας χαλάρωσης του αστεριού, ως προς τη διηλεκτρική ένταση της τμηματικής διεργασίας, για τα αστεροειδή με $M_n = 2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_n = 13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $f = 6$, $f = 64$, απουσία περιορισμού και υπό

περιορισμό σε ΑΑΟ, φαίνεται στο σχήμα (56(a)). Απουσία περιορισμού ο λόγος των $\Delta\epsilon$ διαφέρει ελάχιστα για πολυϊσοπρένια με διαφορετική μοριακή μάζα και ίδιο αριθμό κλάδων. Για $f = 64$ ο λόγος είναι συγκριτικά μικρότερος σε σχέση με τα αστεροειδή με την ίδια μοριακή μάζα και $f = 6$. Ο λόγος φθίνει με την αύξηση του $2R_g/d$ και οφείλεται σε απώλειες διηλεκτρικής έντασης της κύριας διεργασίας χαλάρωσης καθώς η ένταση της τμηματικής διεργασίας διατηρείτε σε γενικές γραμμές αναλλοίωτη υπό περιορισμό σε θερμοκρασίες μακριά από την εκάστοτε θερμοκρασία υάλου. Θα περιγράψουμε πιο κάτω την προέλευση αυτής της δραστηκής μείωσης της έντασης.

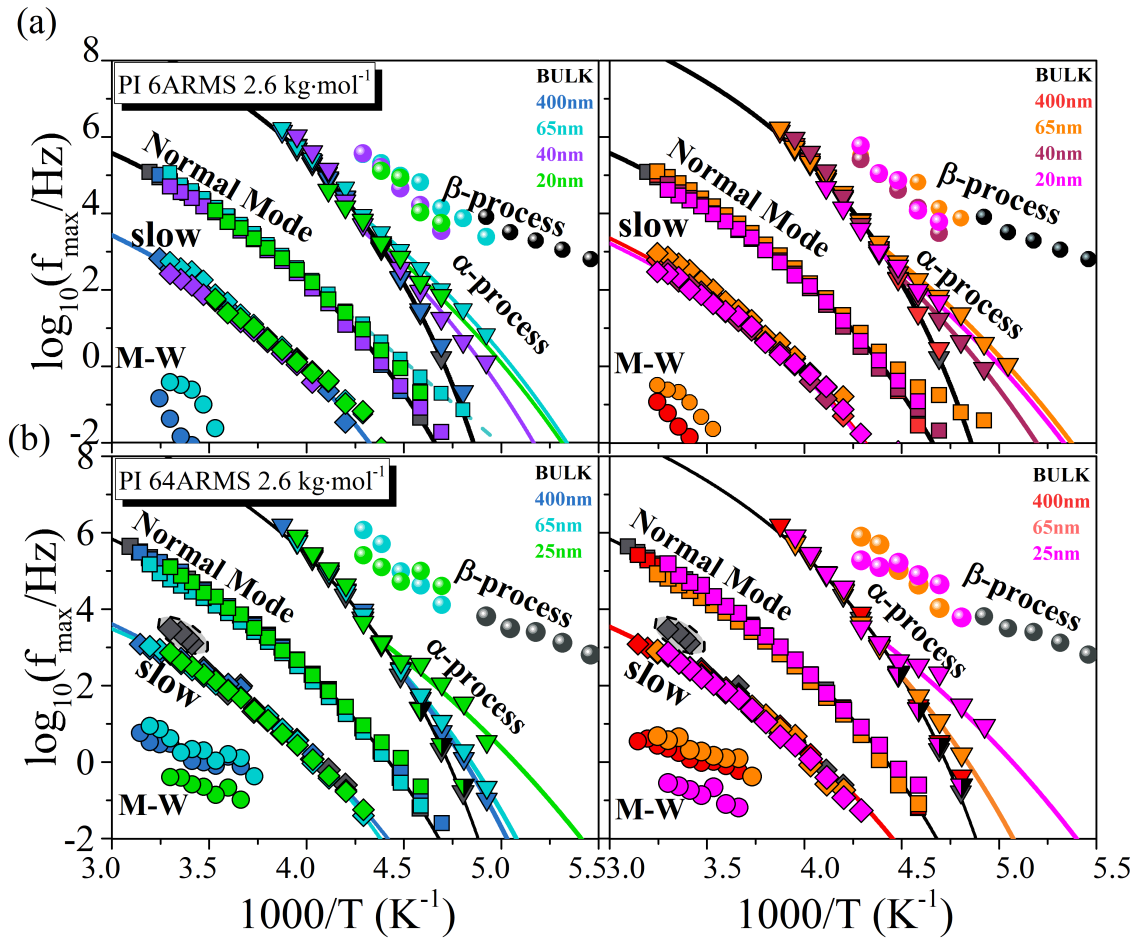
Στη συνέχεια θα περιγράψουμε τα αποτελέσματα της δυναμικής. Στις περισσότερες μελέτες πολυμερών υπό περιορισμό αναφέρεται η ύπαρξη διπλού T_g το οποίο ανιχνεύεται κυρίως σε πειράματα διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης. Στην περίπτωση των γραμμικών πολυϊσοπρενίων με $M_n > M_e$ η δεύτερη θερμοκρασία υάλου στα πειράματα της θερμιδομετρίας παρατηρείται ευκρινέστερα κατά θέρμανση. Στις διηλεκτρικές μετρήσεις προκύπτει μια πιο γρήγορη τμηματική δυναμική (ένα χαμηλότερο T_g) σε σχέση με την τμηματική δυναμική απουσία περιορισμού. Τα αστεροειδή πολυϊσοπρένια εμφανίζουν ασύμμετρες και διευρυμένες καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών. Με τη μείωση της διαμέτρου των πόρων, η ασυμμετρία των



Σχήμα 57: Καμπύλη διηλεκτρικών απωλειών για PI 13.5 $kg \cdot mol^{-1}$ με 6 κλάδους υπό περιορισμό σε νανοπορώδη αλουμίνα διαμέτρου 400 nm σε θερμοκρασία 213 K. Η ροζ γραμμή αντιστοιχεί σε μια συνάρτηση H-N και η μαύρη γραμμή στην υπέρθεση δύο H-N. Στο ένθετο παρουσιάζεται η απόκλιση μεταξύ της μαύρης και της κόκκινης γραμμής από τα δεδομένα.

καμπυλών, σε θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία υάλου, γίνεται πιο έντονη. Η περίπτωση των 400 nm για αστεροειδές με $f = 6$ και $M_n = 13.5 kg \cdot mol^{-1}$ εμφανίζεται στο σχήμα (57). Η κόκκινη γραμμή αναφέρεται στην περιγραφή των δεδομένων από μια συνάρτηση Havriliak/Negami, ενώ η μπλε γραμμή στην περιγραφή των δεδομένων από δύο συναρτήσεις $H - N$. Οι δύο συναρτήσεις αντιστοιχούν σε δυο τμηματικές διεργασίες υπό περιορισμό (δύο

T_g). Η πρώτη αφορά τμηματική διεργασία με μέγιστη συχνότητα f_{max} όμοια με αυτή απουσίας περιορισμού (bulk-like) και η δεύτερη περιγράφει μια γρήγορη τμηματική διεργασία που αντιστοιχεί σε μια χαμηλότερη θερμοκρασία υάλου. Στο ένθετο παρουσιάζεται η απόκλιση της κόκκινης και της μαύρης γραμμής από τα πειραματικά δεδομένα. Οι αποκλίσεις είναι σαφώς μικρότερες με την υπέρθεση δύο συναρτήσεων.

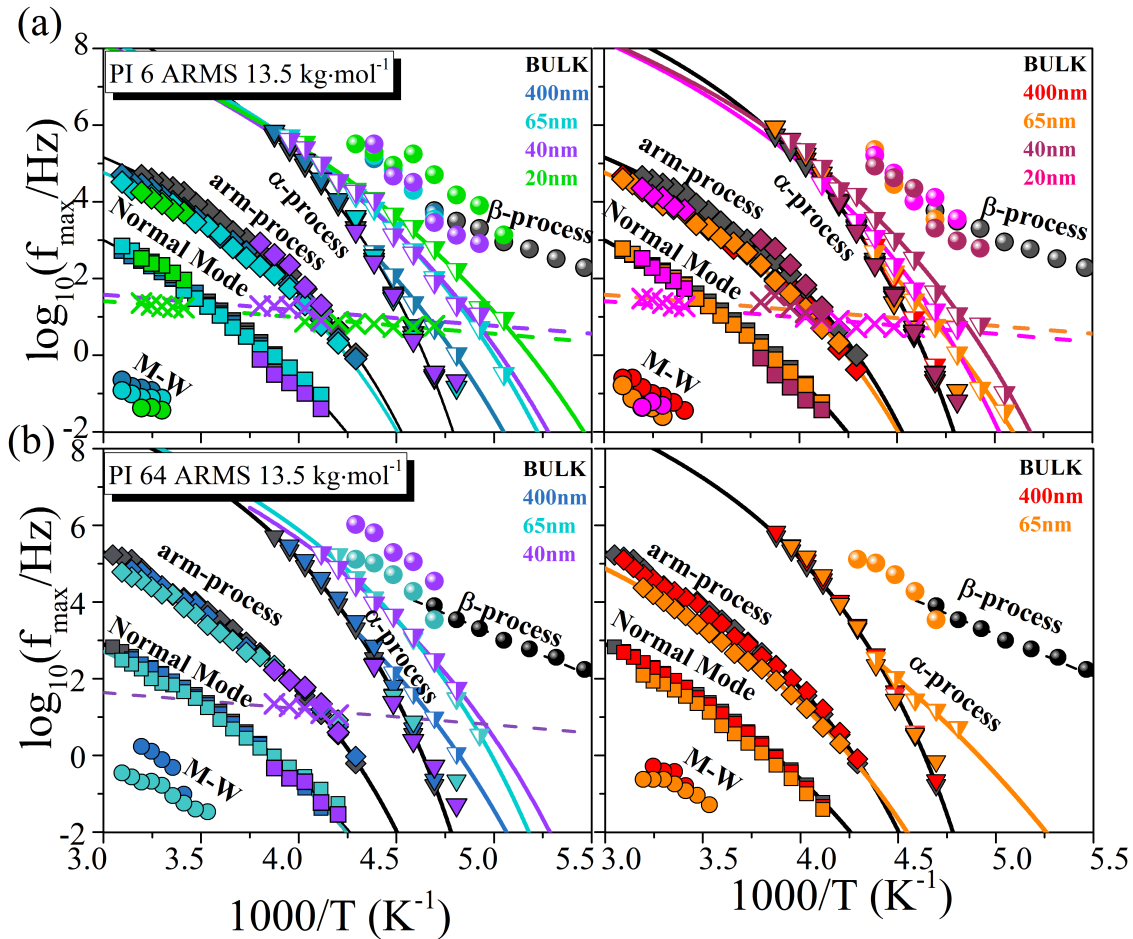


Σχήμα 58: Διάγραμμα Arrhenius για το normal mode (τετράγωνα), τη τμηματική κίνηση (κάτω τρίγωνα), τον αργό μηχανισμό *slow* (ρόμβοι), τον β μηχανισμό (σφαίρες) και τη διεργασία *Maxwell – Wagner* (κύκλους) του (a) PI $2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 6 κλάδων και (b) PI $2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 64 Κλάδων στην ψύξη (αριστερά) και στη θέρμανση (δεξιά) ως προς $1000/T$ όπου T η θερμοκρασία. Απεικονίζεται η δυναμική των αστεροειδών απουσία περιορισμού (μαύρο χρώμα) και υπό περιορισμό σε AAO με διάμετρο: 400 (nm) (με μπλε σκούρο στην ψύξη, κόκκινο στη θέρμανση), 65 (nm) (μπλε ανοικτό στην ψύξη, πορτοκαλι στη θέρμανση), 40 (nm) (μωβ στην ψύξη, σκούρο κόκκινο στη θέρμανση) και 20 (nm) ($f = 6$) & 25 (nm) ($f = 64$) (πράσινο στην ψύξη, μαντζετα στη θέρμανση).

I Η δυναμική των αστεροειδών με $M_n = 2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $f = 6$ & $f = 64$, απουσία περιορισμού και υπό περιορισμό σε AAO, κατά την ψύξη και κατά την επακόλουθη θέρμανση,

παρουσιάζεται στο σχήμα (58). Η δυναμική της τμηματικής διεργασίας περιγράφεται, κατά την ψύξη και κατά τη θέρμανση, από δύο VFT συναρτήσεις. Η θερμοκρασία τομής των δυο καμπυλών, (T_c), όπου παρατηρείται απόκλιση της τμηματικής δυναμικής υπό περιορισμό σε σχέση με αυτή απουσία περιορισμού, εξαρτάται από τη διάμετρο των πόρων. Στην περίπτωση της δυναμικής του PPG υπό περιορισμό (σχήμα (21))[15], οι συγγραφείς υποστηρίζουν ότι η κρίσιμη θερμοκρασία, T_c , αντιστοιχεί στη θερμοκρασία υάλου της διεπιφανειακής διεργασίας. Η δυναμική της αργής διεργασίας, *slow*, είναι από τη διάμετρο των πόρων. Εάν η αργή διεργασία αντιστοιχεί σε διεπιφανειακή διεργασία με θερμοκρασία υάλου, T_g^{slow} , όπως την περίπτωση του PPG, η T_g^{slow} είναι σταθερή και ανεξάρτητη της διαμέτρου σε αντίθεση με τη T_c . Συνεπώς, απορρίπτουμε την εκδοχή της διεπιφανειακής διεργασίας ως προέλευση της *slow* διεργασίας.

- II Σε χαμηλές θερμοκρασίες είναι εμφανής η απόκλιση της δυναμικής του normal mode τόσο για το αστεροειδές με $f = 6$ όσο και για $f = 64$. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η δυναμική είναι όμοια με αυτή απουσία περιορισμού. Γενικά οι χαρακτηριστικοί χρόνοι των αστεροειδών με $f = 64$, $f = 6$ και $M_n = 2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ δεν εμφανίζουν διαφορές τόσο κατά την ψύξη όσο και κατά τη θέρμανση σε αντίθεση με την περίπτωση των αστεροειδών με $M_n = 13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Τα αστεροειδή με $M_n = 13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $f = 64$ ή $f = 6$ παρουσιάζουν ασθενώς πιο αργή δυναμική για τη διεργασία χαλάρωσης του αστεριού τόσο κατά την ψύξη όσο και κατά τη θέρμανση.
- III Η ενδιάμεση διεργασία (intermediate process) εμφανίζεται και στα δύο πολυίσοπρένια με $M_n = 13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ με όμοια θερμοκρασιακή εξάρτηση και σε πόρους με διάμετρο μικρότερη των 40 nm . Για τα αστεροειδή με $f = 64$ στα 40 nm στη θέρμανση παρατηρείται έντονη επικάλυψη μεταξύ των διεργασιών και η εξαγωγή των παραμέτρων είναι αδύνατη ενώ σε πόρους με μικρότερη διάμετρο το σήμα των διηλεκτρικών απωλειών δεν ήταν αντιπροσωπευτικό.
- IV Η διεργασία ανάκλασης των κλάδων σε διαμέτρους των 65 και 400 nm γίνεται πιο αργή στις υψηλές θερμοκρασίες σε αντίθεση με τις μικρότερες διαμέτρους (η μετατόπιση του f_{max} σε χαμηλότερες συχνότητες μπορεί να οφείλεται στην ενδιάμεση (*intermediate*) διεργασία). Το σχήμα (54) φανερώνει τη διεύρυνση της arm διεργασίας υπό περιορισμό ακόμα στις μεγάλες διαμέτρους. Το σχήμα (56) υποδεικνύει ότι η ένταση της ενδιάμεσης διεργασίας



Σχήμα 59: Διάγραμμα Arrhenius για το normal mode (τετράγωνα), τη τμηματική κίνηση (κάτω τρίγωνα), το μηχανισμό arm (ρόμβοι), τον β μηχανισμό (σφαίρες) και τη διεργασία *Maxwell – Wagner* (κύκλους) για (a) PI $13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 6 κλάδων και (b) PI $13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 64 κλάδων στην ψύξη (αριστερά) και στη θέρμανση (δεξιά) ως προς $1000/T$. Απεικονίζεται η δυναμική των αστεροειδών απουσία περιορισμού (μαύρο χρώμα) και υπό περιορισμό σε AAO με διάμετρο: 400 (*nm*) (με μπλε σκούρο στην ψύξη, κόκκινο στη θέρμανση), 65 (*nm*) (μπλε ανοικτό στην ψύξη, πορτοκαλί στη θέρμανση), 40 (*nm*) (μωβ στην ψύξη, σκούρο κόκκινο στη θέρμανση) και 20 (*nm*) (πράσινο στην ψύξη, μαντζετα στη θέρμανση).

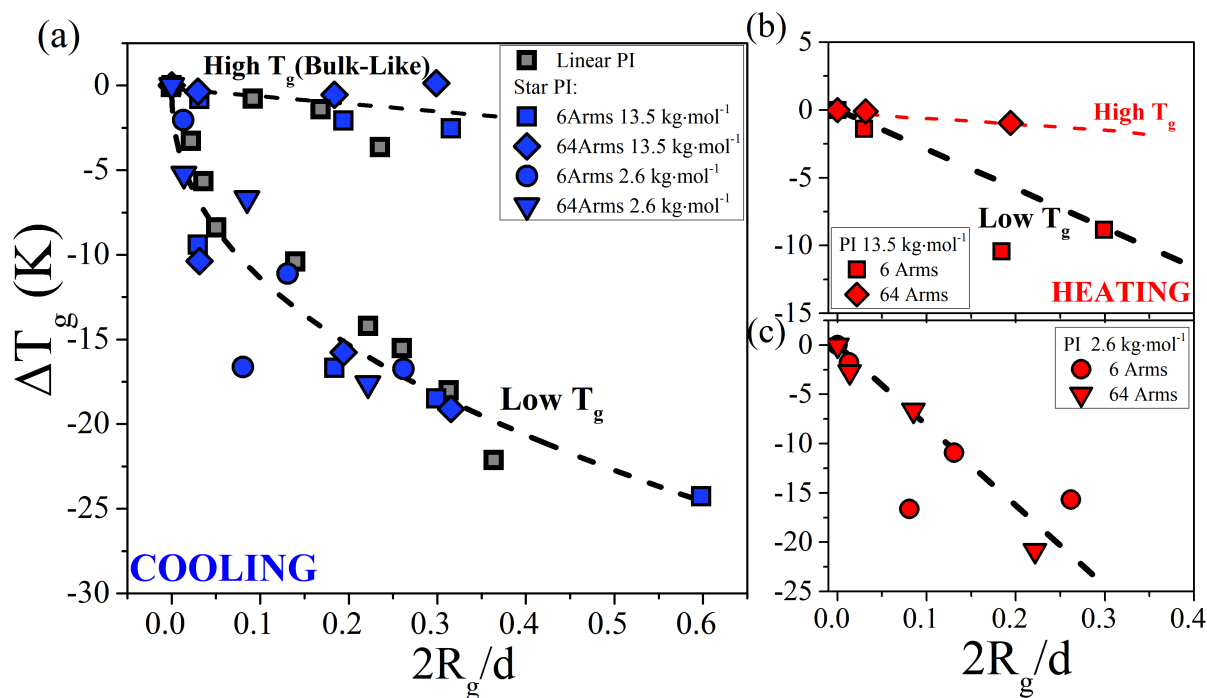
σε αυτές τις διαμέτρους θα είναι σχετικά μικρή. Συνεπώς η περιγραφή των δύο διεργασιών από μια συνάρτηση $H - N$ εμφανίζει μια ενδιάμεση μεταξύ των δύο μεγίστων τιμή για το f_{max} .

V Οι παραπάνω διεργασίες δεν παρουσιάζουν διαφορά κατά τη θέρμανση ή κατά την ψύξη. Ανομοιότητες, μεταξύ θέρμανσης και ψύξης διακρίνονται μόνο στη δυναμική της τμηματικής διεργασίας. Όπως φαίνεται και στο σχήμα (55), οι διηλεκτρικές απώλειες υπό περιορισμό, για $M_n > M_e$, υποδεικνύουν την ύπαρξη δύο τμηματικών διεργασιών, ενώ ο

προσδιορισμός μιας κρίσιμης θερμοκρασίας, T_c , δεν είναι εφικτός. Υπό περιορισμό σε πόρους με μικρότερη διάμετρο δεν παρατηρείται επικάλυψη στα πειραματικά δεδομένα των διηλεκτρικών απωλειών και οι VFT σχέσεις υποδεικνύουν μια πιθανή σύμπλεξη σε υψηλές θερμοκρασίες. Η γρήγορη τμηματική διεργασία διακρίνεται πιο έντονα κατά τη ψύξη του υλικού και αντιστοιχεί σε πιο γρήγορη δυναμική (χαμηλότερη θερμοκρασία υάλου).

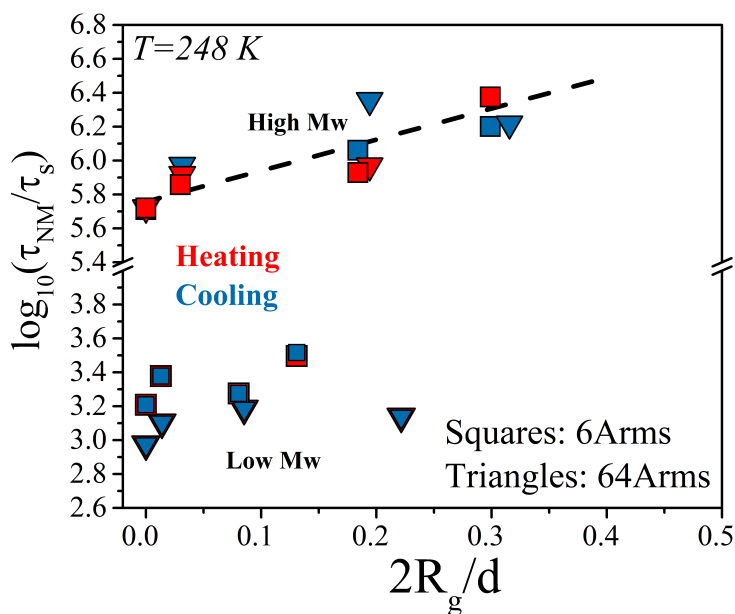
VI Τέλος, η β διεργασία εμφανίζεται με διαφορετική θερμοκρασιακή εξάρτηση υπό περιορισμό και στα τέσσερα δείγματα που εξετάστηκαν. Το σημείο της αλλαγής της κλίσης της β διεργασίας αντιστοιχεί σε θερμοκρασία όμοια με τη θερμοκρασία υάλου απουσία περιορισμού.

Για την ελαχιστοποίηση στην αβεβαιότητα της, η θερμοκρασία υάλου υπό περιορισμό προσδιορίστηκε στο $\log_{10} f_{max} = -1$. Για τα αστεροειδή με $M_n = 13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ προσδιορίστηκαν δυο θερμοκρασίες υάλου: χαμηλή θερμοκρασία υάλου (low T_g) και υψηλή θερμοκρασία υάλου (high T_g). Στο σχήμα (60) παρουσιάζεται το $\Delta T_g = T_g^{bulk} - T_g^{AAO}$



Σχήμα 60: Εξάρτηση του $\Delta T_g = T_g^{bulk} - T_g^{AAO}$ για PI $13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 6 κλάδων (τετράγωνα) & 64 κλάδων (ρόμβοι) και PI $2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 6 κλάδων (κύκλοι) & 64 κλάδων (τρίγωνα) (a) κατά την ψύξη (μπλε) και (b), (c) τη θέρμανση (κόκκινα) συναρτήσεως του βαθμού του περιορισμού $2R_g/d$. Τα μαύρα τετράγωνα αναφέρονται σε γραμμικά πολυϊσοπρένια υπό περιορισμό σε νανοπόρους αλουμίνιας.[14] Η θερμοκρασία υάλου υπολογίστηκε σε $f_{max} = 10^{-1} \text{ Hz}$.

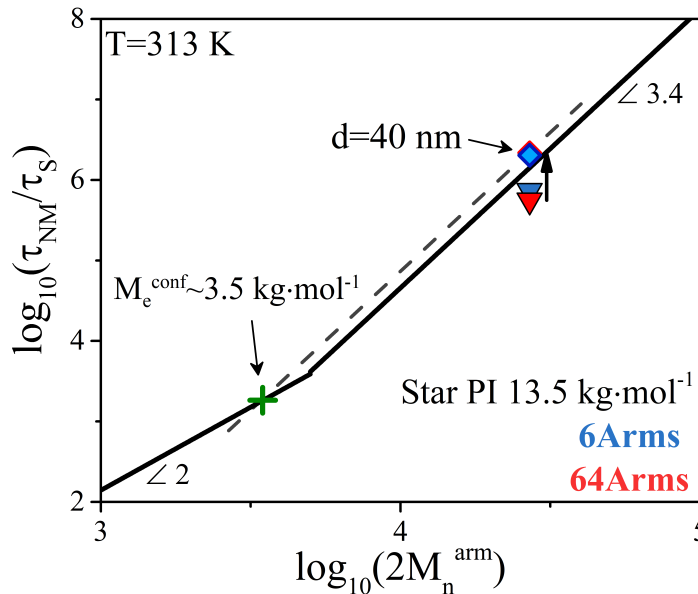
συναρτήσει του $2R_g/d$. Συγκρίνοντας τα αστεροειδή πολυϊσοπρένια με τα γραμμικά παρατηρούμε παρόμοια εξάρτηση ως προς το βαθμό περιορισμού. Το υψηλό T_g ακολουθεί την εξάρτηση του γραμμικού πολυϊσοπρενίου με $M_n = 8.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Τα δεδομένα για το χαμηλό T_g στη ψύξη εμφανίζουν ασυμπτωτική συμπεριφορά (σε αντίθεση με τη γραμμική εξάρτηση που προτάθηκε για τα γραμμικά πολυμερή). Επιπλέον, τα αστεροειδή με μοριακή μάζα μικρότερη από τη μοριακή μάζα μεταξύ των εμπλοκών παρουσιάζουν επίσης μεταβολή της θερμοκρασίας υάλου (στη ψύξη) με το $2R_g/d$. Τα αντίστοιχα γραμμικά πολυϊσοπρένια παρουσίαζαν μικρή μόνο μεταβολή του T_g με τον περιορισμό.[13]. Επιπροσθέτως, το ΔT_g των αστεροειδών με μικρή μοριακή μάζα δεν διαφοροποιείται ουσιαστικά κατά τη θέρμανση σε αντίθεση με τα αστέρια με τη μεγαλύτερη μοριακή μάζα. Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι διαδικασία που ακολουθήθηκε στην μελέτη των αστεροειδών υπό περιορισμό ήταν ίδια για όλα τα δείγματα. Τα πολυμερή ψύχθηκαν από τη θερμοκρασία δωματίου, με θερμοκρασιακό βήμα 5 K, στους 183 K (-90°C), και σε δυο περιπτώσεις στους 188 K (-85°C), στην όποια παρέμειναν για όσο διάστημα διαρκεί η μέτρηση και ακολούθως θερμάνθηκαν. Η διαφοροποίηση της θερμοκρασίας υάλου μεταξύ ψύξης και θέρμανσης στα αστεροειδή με $M_n > M_e$ μπορεί να αποδοθεί αποκλειστικά και μόνο στην παρουσία εμπλοκών.



Σχήμα 61: Γράφημα του λογάριθμου του λόγου των χρόνων χαλάρωσης του normal mode ως προς τη τμηματική κίνηση για PI $13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 6 & 64 κλάδων και PI $2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 6 & 64 κλάδων συναρτήσει του βαθμού περιορισμού $2R_g/d$ κατά την ψύξη (μπλε) και κατά τη θέρμανση (κόκκινα).

Η επίδραση των εμπλοκών για τα αστεροειδή PI με τις μεγαλύτερες μοριακές μάζες φαίνεται και στους χαρακτηριστικούς χρόνους της συνολικής κίνησης ($N - M$), (σχήμα 61). Ο λόγος των χαρακτηριστικών χρόνων για τα αστεροειδή με $M_n > M_e$ αυξάνεται γραμμικά υπό περιορισμό με τη μείωση της διαμέτρου των πόρων υποδεικνύοντας την αύξηση των εμπλοκών και τη δυσκολία στη χαλάρωση ολόκληρου του αστεροειδούς. Για $2R_g/d = 0.3$ ($\sim 40 \text{ nm}$) ο λόγος έχει αυξηθεί περίπου κατά μισή τάξη μεγέθους ανεξάρτητα του αριθμού των κλάδων. Μεταξύ θέρμανσης και ψύξης παρατηρούνται ελάχιστες διαφορές. Αντιθέτως, για τα αστεροειδή με $M_n < M_e$ ο λόγος εξαρτάται ασθενώς από το βαθμό περιορισμού. Διαφορές μεταξύ θέρμανσης και ψύξης δεν εμφανίζονται ενώ ο λόγος των χρόνων για το δείγμα με $f = 64$ λαμβάνει μικρότερες τιμές σε σχέση με το δείγμα με $f = 6$.

Με τη βοήθεια του σχήματος (62) μπορούμε να εκτιμήσουμε το νέο (μικρότερο) M_e υπό περιορισμό, από $M_e = 5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ απουσία περιορισμού σε $M_e = 3.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ υπό περιορισμό ($d = 40 \text{ nm}$). Αυτό δείχνει ότι η αύξηση των εμπλοκών ($\frac{Z^{conf}}{Z^{bulk}} \sim 1.4$) υπό περιορισμό και οι επιπτώσεις θα συζητηθούν παρακάτω.



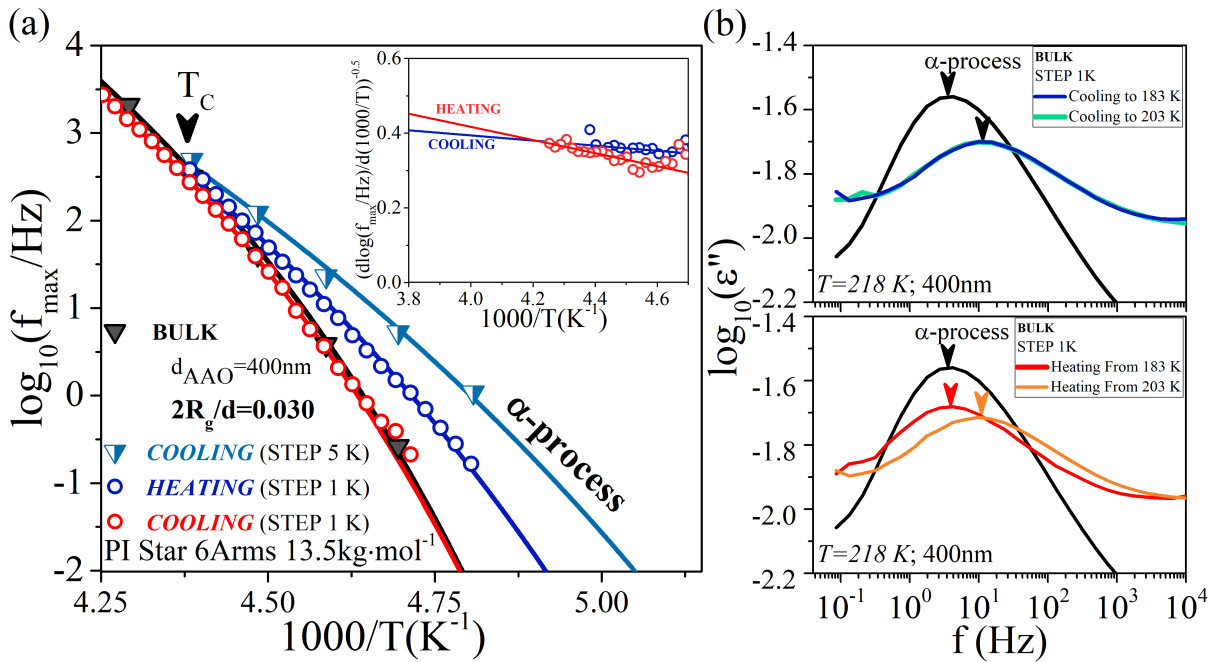
Σχήμα 62: Log-log γράφημα του λόγου των χρόνων χαλάρωσης του N-M ως προς της τμηματικής κίνησης συναρτήσεως του $2M_n$ για τα αστεροειδή πολυίσοπρένια με $M_n = 13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ με 6 (μπλε) και 64 κλάδους (κόκκινο): απουσία περιορισμού (κάτω τρίγωνο) και υπό περιορισμό σε νανοπορώδη αλουμίνα (ρόμβοι) διαμέτρου $d = 40 \text{ nm}$ σε θερμοκρασία 313 K. Οι μαύρες γραμμές αναφέρονται στο γραμμικό πολυίσοπρένιο. Ο πράσινος σταυρός υποδεικνύει τη μοριακή μάζα εναγκαλισμού υπό περιορισμό.

4.3.2 Ποια η προέλευση των δύο τμηματικών μηχανισμών υπό περιορισμό; Εξάρτηση της τμηματικής δυναμικής από το ρυθμό ψύξης.

Σε πρόσφατα πειράματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας σε γραμμικά πολυϊσοπρένια με $M_n > M_e$, στο εργαστήριο μας αναφέρεται η ύπαρξη δύο τμηματικών διεργασιών.[14, 16] Η δυναμική της γρήγορης διεργασίας προσέγγισε τη δυναμική απουσία περιορισμού, όταν το δείγμα θερμάνθηκε από θερμοκρασία μικρότερη του, T_g^{bulk} , ενώ όταν θερμάνθηκε από τους 211 K ($> T_g^{bulk}$) δεν παρατηρήθηκε διαφορά στη δυναμική μεταξύ θέρμανσης και ψύξης. Οι συγγραφείς πρότειναν (με βάση και τα δεδομένα από το DSC) ότι το χαμηλό T_g (ταχύτερη τμηματική διεργασία) είναι πιο κοντά στην ισορροπία. Το υψηλότερο T_g (βραδύτερη τμηματική διεργασία) συνδέεται με μια συμπεριφορά *bulk*, η οποία αποκαθίσταται από την εκρόφηση τμημάτων από τα τοιχώματα των πόρων λόγω των διαφορετικών συντελεστών θερμικής διαστολής του πολυμερούς και της αλουμίνιας με αυτές τις προϋποθέσεις να πληρούνται όταν διασχίζεται το χαμηλότερο T_g .

Για τα αστεροειδή πολυϊσοπρένια με $M_n > M_e$ εξετάσθηκε η εξάρτηση της τμηματικής δυναμικής από τη θερμοκρασία ψύξης καθώς και από το ρυθμό ψύξης/θέρμανσης. Στο σχήμα (63(a)) παρουσιάζεται μόνο η τμηματική δυναμική απουσία περιορισμού και υπό περιορισμό με 'ρυθμό' 5 K (διάστημα μεταξύ δυο ισόθερμων μετρήσεων) και 'ρυθμό' 1 K (από 283 K στους 183 K) για το αστεροειδές PI 13.5 $kg \cdot mol^{-1}$ 6 κλάδων. Κατά την ψύξη με 'ρυθμό' 1 K η δυναμική της ταχύτερης τμηματικής διεργασίας παραμένει πιο γρήγορη σε σχέση με αυτή απουσία περιορισμού, οδηγώντας σε θερμοκρασιακά χαμηλότερο T_g σε σχέση με το αντίστοιχο T_g με βήμα 5 K. Κατά τη θέρμανση από θερμοκρασία μικρότερη του T_g^{bulk} η δυναμική είναι παρόμοια με αυτή απουσία περιορισμού όπως και στα γραμμικά πολυϊσοπρένια. Παραμένει ακόμα αδιερεύνητο πως από τη γρήγορη δυναμική κατά τη ψύξη η θερμοκρασιακή εξάρτηση των χρόνων χαλάρωσης προσεγγίζει το *bulk* κατά τη θέρμανση. Ως T_c αναφέρεται η κρίσιμη θερμοκρασία σύμπλεξης. Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες της T_c παρατηρείται μια διεργασία ενώ για μικρότερες της T_c εμφανίζονται δυο διεργασίες ανεξαρτήτως του ρυθμού.

Επαναλάβουμε το πείραμα διατηρώντας 'ρυθμό' ψύξης/θέρμανσης 1 K, ψύξαμε το πολυμερές μέχρι τη θερμοκρασία 203 K ($\sim T_g^{bulk}$) από όπου αχολούθως θερμάνουμε. Την πρώτη φορά η θερμοκρασία 'αλλαγής' από ψύξη σε θέρμανση αντιστοιχούσε σε 183 K ($< T_g^{bulk}$). Οι καμπύλες κατά την ψύξη συμπίπτουν υποδεικνύοντας ότι το πολυμερές βρίσκεται



Σχήμα 63: (a) Διάγραμμα Arrhenius της τμηματικής διεργασίας για PI $13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ βελών υπό περιορισμό σε νανοπώρους αλουμίνας διαμέτρου 400 nm συναρτήσεως του $1000/T$. Με κάτω τρίγωνα απεικονίζεται ο α μηχανισμός κατά την ψύξη με βήμα 5 K ανά μέτρηση και μαύρα τρίγωνα η δυναμική στο bulk. Οι κύκλοι αντιστοιχούν σε μετρήσεις με βήμα 1 K ανά μέτρηση, στην ψύξη (μπλε) και στη θέρμανση (κόκκινο). Η δυναμική γίνεται πιο αργή στην ψύξη για πιο μικρό βήμα. Στο ένθετο η παράγωγος υποδεικνύει την VFT εξάρτηση των διεργασιών από τη θερμοκρασία (b) Μετρήσεις με βήμα 1 K ανά μέτρηση στην ψύξη (πάνω) και στην θέρμανση (κάτω), θερμαίνοντας από 183 K (κόκκινο) και από 203 K (πορτοκαλί).

σε ισορροπία κατά την ψύξη έως τους 218 K (σχήμα 63(b)). Όπως και στην περίπτωση των γραμμικών πολυϊσοπρενίων, κατά τη θέρμανση από θερμοκρασία μεγαλύτερη ή ίση του T_g^{bulk} η δυναμική είναι ίδια με τη δυναμική κατά τη ψύξη. Πιο συγκεκριμένα, η κάμπυλη των διηλεκτρικών σε θερμοκρασία 218 K κατά τη θέρμανση από θερμοκρασία 203 K (πορτοκαλί χρώμα) είναι ίδια με την κάμπυλη κατά την ψύξη. Αντιθέτως, η κάμπυλη στους 218 K έπειτα από θέρμανση από τους 183 K (κόκκινο χρώμα) μετατοπίζεται σε πιο μικρές συχνότητες. Επομένως, όταν τα αστεροειδή πολυϊσοπρένια με $M_n > M_e$ δεν μεταβαίνουν στη κατάσταση του υάλου (*high* T_g), η δυναμική κατά τη θέρμανση είναι ακριβώς η ίδια με αυτή κατά την ψύξη.

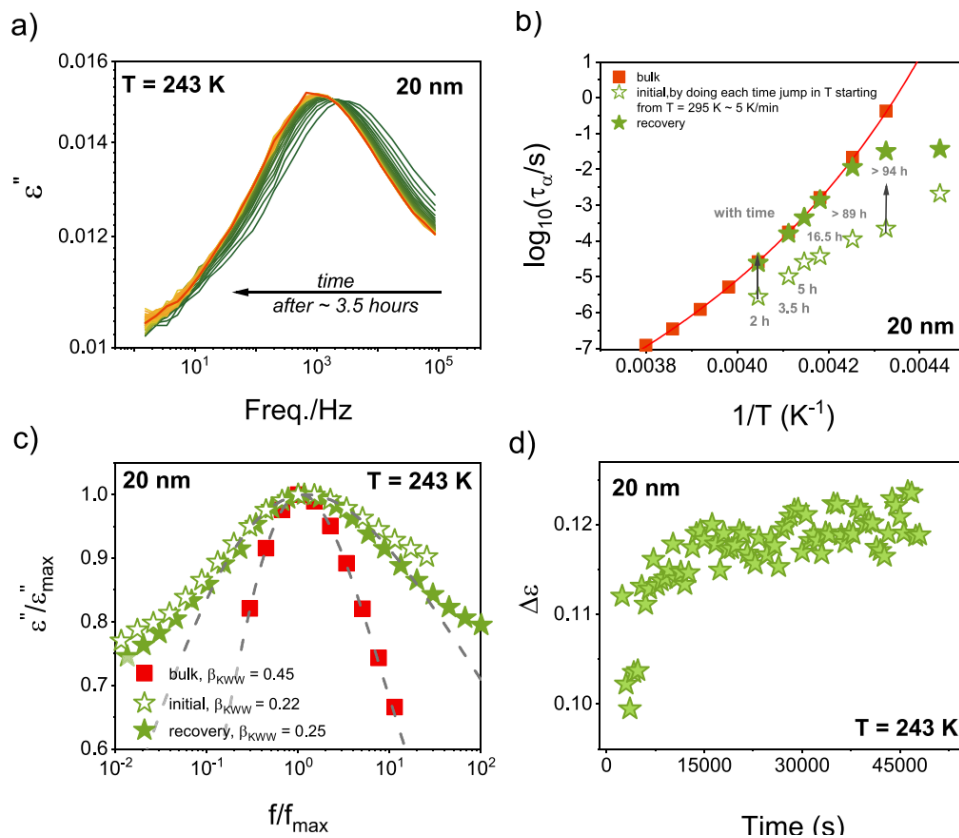
Η δυναμική στη θέρμανση και τη ψύξη με βήμα 1 K (σε θερμοκρασία $T = 183 \text{ K} \sim T_g^{bulk}$), καθώς και δυναμική των βραδύτερων τμηματικών, *bulk-like*, διεργασιών δεν παρουσιάζονται στο διάγραμμα Arrhenius για λόγους ευκρίνειας.

Το ένθετο αποδεικνύει τη *VFT* εξάρτηση των διεργασιών. Από τη σχέση (1.2) προκύπτει ότι:

$$\left[\frac{d \log_{10}(f_{max})}{d(1/T)} \right]^{-1/2} = \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) B^{-1/2} \quad (4.2)$$

όπου B μια εμπειρική σταθερά και T_0 η τέλεια θερμοκρασία υάλου.[17] Συνεπώς η κλίση της ευθείας είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας του B ενώ για $T_0 = 0$ η παράγωγος έχει σταθερή τιμή και αντιστοιχεί σε εξάρτηση Arrhenius με την τιμή της σταθερά να δίνεται από την τετραγωνική ρίζα της ενέργειας ενεργοποίησης.[18] Στην περίπτωση του PPG υπό περιορισμό (σχήμα (21)) σύμφωνα με τους συγγραφείς, η τμηματική δυναμική κάτω από την κρίσιμη θερμοκρασία ακολουθεί εξάρτηση Arrhenius σε αντίθεση με τα αστεροειδή πολυίσοπρένια τα οποία περιγράφονται από *VFT* εξάρτηση.

Οι *Chat* και *Adrijanowicz* μελέτησαν το πολυ(φοίνυλομεθυλο σιλοξάνιο) (poly(phenylmethyl siloxane), PMPS) υπό περιορισμό σε AAO, εξετάζοντας την χρονική εξάρτηση της τμηματικής δυναμικής υπό σταθερή θερμοκρασία (κινητικά πειράματα). Το πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε ήταν το εξής: (i) απότομη ψύξη με ρυθμό $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ από κατάσταση ισορροπίας ($T_R = 293 \text{ K}$) σε θερμοκρασία T_{ANN} , (ii) πολλαπλές ισόθερμες μετρήσεις, (iii) επιστροφή στην αρχική θερμοκρασία ($T_R = 293 \text{ K}$) και επιλογή νέας T_{ANN} . Τα αποτελέσματα από το βήμα (ii) για PMPS με $M_n = 2.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ υπό περιορισμό σε AAO με διάμετρο πόρων 20 nm , εμφανίζονται στο σχήμα (65(a)). Σε θερμοκρασία $T_{ANN} = 243 \text{ K}$ και χρονική διάρκεια 3.5 ώρες παρατηρήθηκε η μετατόπιση της κορυφής σε χαμηλότερες συχνότητες καθώς και η αύξηση της διηλεκτρικής ισχύος (σχήμα 65(d)). Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση της συνάρτησης KWW. Στο σχήμα (65(c)) διακρίνεται η μορφή των καμπυλών των διηλεκτρικών απωλειών. Βρέθηκε ότι με την πάροδο του χρόνου μεταβάλλεται η κατανομή της τμηματικής διεργασίας. Να σημειωθεί ότι η θεωρητική καμπύλη (γκρι) προέκυψε από την προσαρμογή μιας μόνο συνάρτησης στα πειραματικά δεδομένα η οποία δεν μπορεί να περιγράψει την αλλαγή της κλίσης κάτω από $f/f_{max} = 10^{-1}$. Οι χαρακτηριστικοί χρόνοι χαλάρωσης αμέσως μετά την ψύξη και μετά τη παρέλευση του χρόνου για διαφορετικές θερμοκρασίες, T_{ANN} , διακρίνονται στο σχήμα (64(b)) και (65(a)). Ανεξάρτητα της επιλογής της, T_{ANN} , αμέσως μετά την απότομη ψύξη η τμηματική δυναμική απέχει σημαντικά από αυτή απουσία περιορισμού. Διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία οι χρόνοι χαλάρωσης μετά από κάποια χρονική στιγμή οι χρόνοι προσεγγίζουν την αντίστοιχη

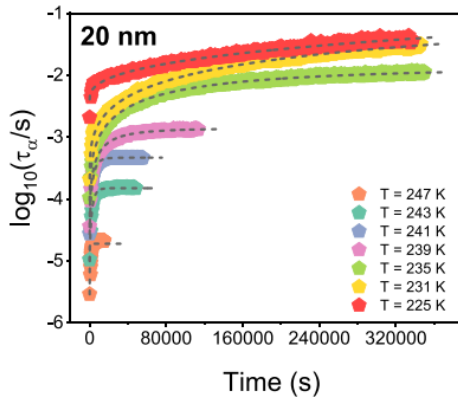


Σχήμα 64: (a) Χρονοεξαρτώμενες μεταβολές στις καμπύλες των διηλεκτρικών απωλειών για PMPS με $M_n = 2.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ υπό περιορισμό σε νανοπώρους AAO διαμέτρου 20 nm σε θερμοκρασία 243 K . (b) Θερμοκρασιακή εξάρτηση των χαρακτηριστικών χρόνων της τμηματικής χαλάρωσης απουσία περιορισμού (κόκκινα) και υπό περιορισμό: μετά από απότομη ψύξη από θερμοκρασία $T=295 \text{ K}$ (ανοικτά αστέρια) και ύστερα από την ψύξη υπό σταθερή θερμοκρασία για μεγάλο διάστημα (γεμάτα αστέρια). (c) Σύγκριση των κανονικοποιημένων διηλεκτρικών καμπύλων απουσία και υπό περιορισμό. Οι γκρι διακεκομμένες γραμμές αντιστοιχούν σε συνάρτηση KWW . (d) Χρονική εξάρτηση της διηλεκτρικής έντασης για PMPS με $M_n = 2.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ υπό περιορισμό σε νανοπώρους AAO διαμέτρου 20 nm . [19]

τιμή απουσία περιορισμού. Βρέθηκε ότι καθώς η θερμοκρασία T_{ANN} πλησιάζει το T_g ο χρόνος που απαιτείται, ώστε το πολυμερές εντός του πόρου να ανακτήσει δυναμική όμοια με τη αυτή απουσία περιορισμού, αυξάνεται δραματικά (η θερμοκρασία υάλου υπολογίστηκε από τους συγγραφείς σε χρόνο $\log_{10}(\tau_\alpha) = -1$ ($\tau_\alpha = 0.1 \text{ s}$)). Η χρονική εξάρτηση των χρόνων χαλάρωσης κατά τη διάρκεια των διαφορετικών θερμοκρασιών ανόπτησης παρουσιάζεται στο σχήμα 65(b). Για την ποσοτική περιγραφή των δεδομένων οι συγγραφείς πρότειναν τη σχέση:

$$\tau_\alpha = A \exp[-t/\tau_{ANN}]^\beta + \tau_\infty \quad (4.3)$$

όπου τ_{ANN} ο χρόνος ανόπτησης (ο χρόνος που απαιτείται, υπό σταθερή θερμοκρασία, για να

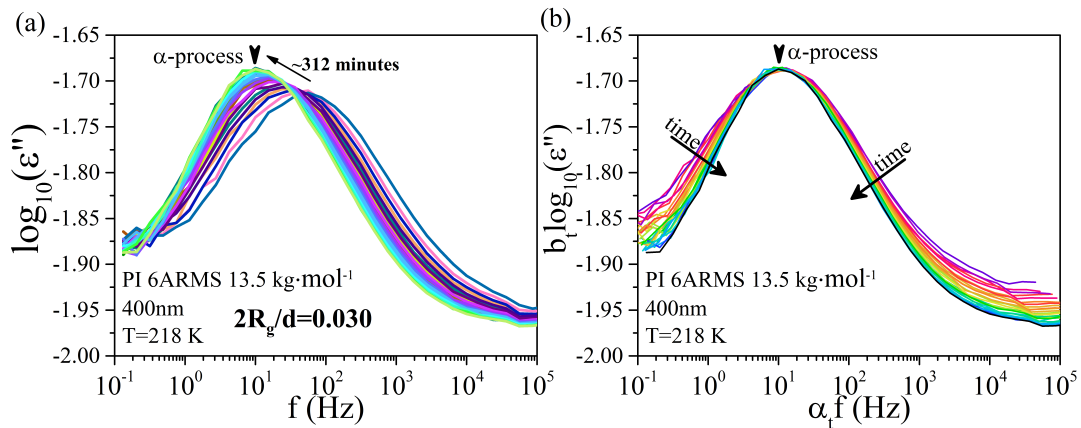


Σχήμα 65: Εξάρτηση των χαρακτηριστικών χρόνων της τμηματικής χαλάρωσης από τον χρόνο υπό περιορισμό σε νανοπώρους AAO διαμέτρου 20 nm, για διάφορες θερμοκρασίες.[19]

ανακτήσει το πολυμερές τη δυναμική του), A μια σταθερά και β χαρακτηριστική παράμετρος. Από τη προσαρμογή της παραπάνω σχέσης στα πειραματικά δεδομένα σε θερμοκρασία 231 K με χαρακτηριστικό χρόνο $\tau_{\alpha}|_{initial} = 10^{-3.7}s$ αμέσως μετά τη ψύξη, προέκυψε ότι: $\tau_{\alpha}|_{final} = 10^{-0.4}s$, $\beta = 0.35$ και χρόνος ανόπτησης $\tau_{ANN} = 10^{5.42 \pm 0.45}$.

Το πρωτόκολλο που εφαρμόστηκε στο PMPS ($2R_g/d = 0.133$, όπου $R_g^{PMPS} \sim R_g^{PDMS} = 1.33 nm$ [3] και $d = 20 nm$) εφαρμόστηκε και στο αστεροειδές PI 13.5 $kg \cdot mol^{-1}$ 6 κλάδων υπό περιορισμό σε νανοπώρους AAO με διάμετρο 400 nm ($2R_g/d = 0.030$). Η μεμβράνη με το πολυμερές ψύχθηκε με ρυθμό $5 K \cdot min^{-1}$ από του 283 K στους 218 K όπου παρέμεινε για 312 λεπτά. Οι διηλεκτρικές απώλειες συναρτήσει της συχνότητας και του χρόνου παρουσιάζονται στο σχήμα (66(a)). Οι καμπύλες αμέσως μετά τη ψύξη εμφανίζονται αρκετά ασύμμετρες και διευρυμένες ενώ με την πάροδο του χρόνου παρατηρείται στένωση των καμπυλών (σχήμα 66(b)) και αύξηση της έντασης των διηλεκτρικών απωλειών, ϵ'' (σχήμα 66(a)). Η συγκεκριμένη συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί από την ύπαρξη δυο τμηματικών διεργασιών (όπως στο σχήμα 57): για τα τμήματα στο κέντρο του πόρου με συμπεριφορά όμοια με αυτή απουσία περιορισμού και τμήματα κοντά στα τοιχώματα με μια πιο γρήγορη συμπεριφορά. Οι καμπύλες αμέσως μετά τη ψύξη, και η καμπύλη με τη διέλευση 312 λεπτών συγκρίνονται με τις καμπύλες στην ψύξη και στη θέρμανση με βήμα ψύξης/θέρμανσης 5 K καθώς και με την αντίστοιχη καμπύλη απουσία περιορισμού στο σχήμα (67(b)). Η διευρυμένη καμπύλη αμέσως μετά τη ψύξη είναι αδύνατον να περιγραφεί μόνο από μια συνάρτηση H-N.

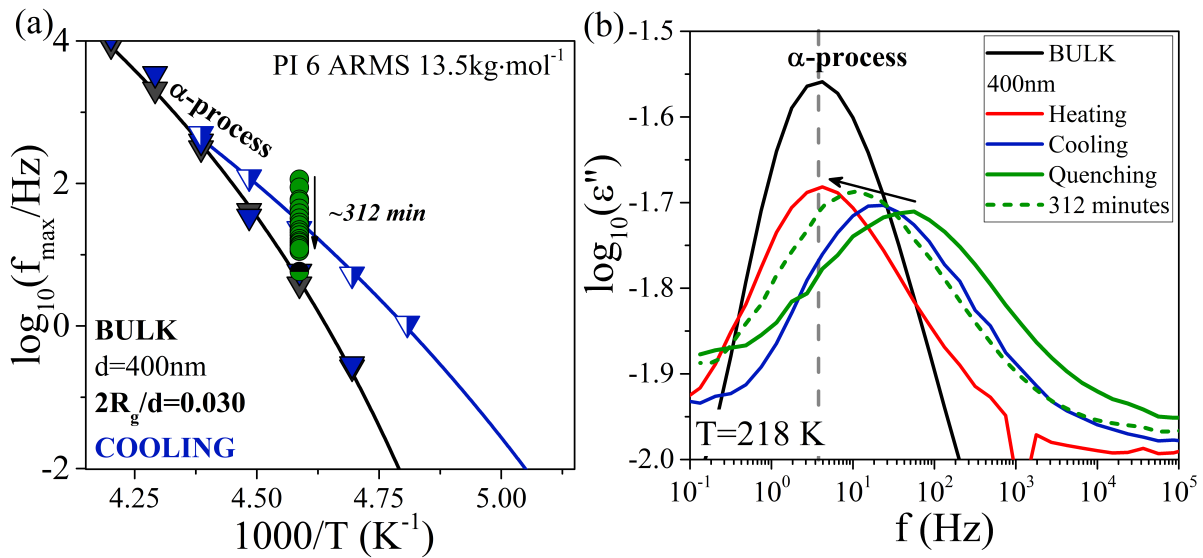
Οι χαρακτηριστικοί χρόνοι των δυο διεργασιών με την παρέλευση του χρόνου συγκρίνονται με τη δυναμική απουσία περιορισμού και κατά τη ψύξη με βήμα 5 K, στο



Σχήμα 66: (a) Χρονική εξέλιξη (312 λεπτά) των ισόθερμων καμπυλών των διηλεκτρικών απωλειών για PI $13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 6 κλάδων υπό περιορισμό σε αλουμίνια (400 nm) συναρτήσει της συχνότητας έπειτα από απότομη ψύξη από τους 283 K. (b) Υπέρθωση των διηλεκτρικών απωλειών. Τα βέλη υποδεικνύουν την στένωση των καμπυλών συναρτήσει του χρόνου. Η στένωση είναι πιο ευκρινής στις χαμηλές συχνότητες.

διάγραμμα Arrhenius του σχήματος (67(a)). Διακρίνουμε ότι η μια διεργασία παραμένει αμετάβλητη με τον χρόνο ενώ η δεύτερη και πιο γρήγορη πλησιάζει την πρώτη με την πάροδο του χρόνου. Αμέσως μετά την απότομη ψύξη, η γρήγορη διεργασία απέχει περίπου μιάμιση δεκάδα από τη δυναμική απουσία περιορισμού και περίπου μισή δεκάδα από τη δυναμική κατά τη ψύξη με βήμα 5 K. Είναι βέβαιο ότι το σύστημα βρίσκεται εκτός ισορροπίας, ιδιαίτερα στα αρχικά στάδια. Το βασικό ερώτημα είναι αν έπειτα από κάποιο χρονικό διάστημα, αφού επέλθει ισορροπία στο σύστημα, η δυναμική θα παραμείνει πιο γρήγορη η θα προσομοιάζει αυτή απουσία περιορισμού.

Στη συνέχεια εξετάζουμε ποιό συστηματικά την επίδραση του ρυθμού ψύξης στη τμηματική δυναμική του πολυϊσοπρενίου. Για αυτό το σκοπό χρησιμοποιήσαμε βήμα ψύξης από 6.5 K έως 0.25 K. Στο σχήμα (68(a)) παρουσιάζεται η μεταβολή της μέγιστης συχνότητας της ‘γρήγορης’ διεργασίας στους 218 K συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικούς ρυθμούς ψύξης. Τα πράσινα αστεράκια αντιστοιχούν στους χρόνους μετά από απότομη ψύξη (quench) (σχήμα 67(a)). Η συνάρτηση $T(t)$ για το εκάστοτε βήμα εμφανίζεται στο σχήμα (68(b)). Στην περίπτωση του πιο αργού ρυθμού ($\sim 315000 \text{ s}$ ή $\sim 87.5 \text{ h}$) η μέγιστη συχνότητα της γρήγορης τμηματικής διεργασίας προσεγγίζει την τιμή της τμηματικής διεργασίας απουσία περιορισμού. Από τα δεδομένα διακρίνεται μια πιθανή γραμμική εξάρτηση της συχνότητας του μεγίστου των απωλειών για το γρήγορο μηχανισμό από το χρόνο ψύξης (σε λογαριθμική κλίμακα) της

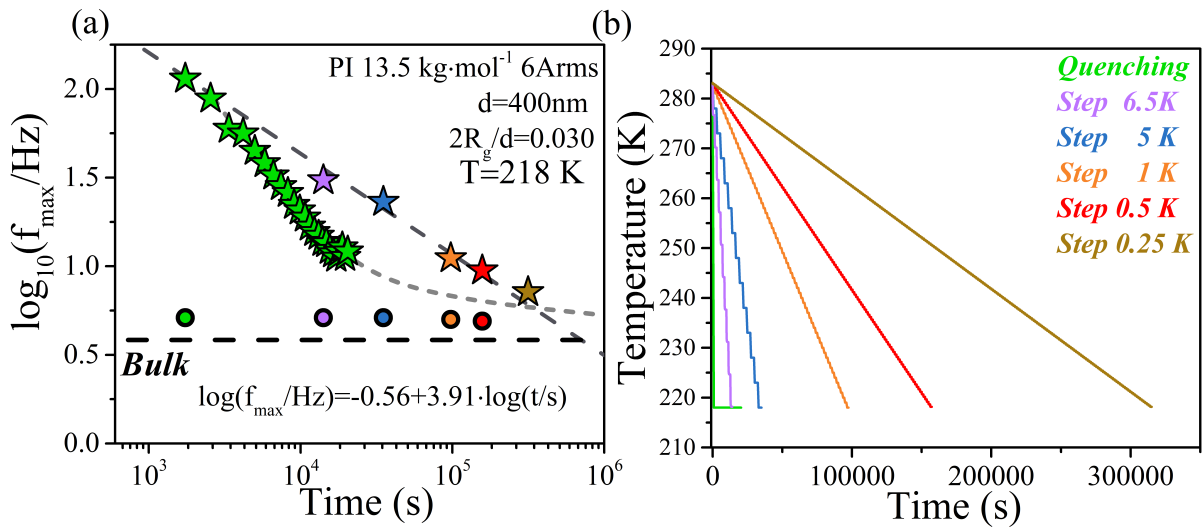


Σχήμα 67: (a) Διάγραμμα της τμηματικής διεργασίας για PI $13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 6 κλάδων υπό περιορισμό σε νανοπόρους αλουμίνιας διαμέτρου 400 nm συναρτήσει του $1000/T$. Με κάτω τρίγωνα απεικονίζεται ο α μηχανισμός κατά την ψύξη με βήμα 5 K ανά μέτρηση και με τα μαύρα τρίγωνα η δυναμική απουσία περιορισμού. Οι πράσινοι κύκλοι αντιστοιχούν σε μετρήσεις υπό σταθερή θερμοκρασία (218 K) έπειτα από απότομη ψύξη (quenching) από τους 283 K . (b) Καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών συναρτήσει της συχνότητας σε θερμοκρασία 218 K . Με μαύρο χρώμα απεικονίζεται η δυναμική απουσία περιορισμού, με μπλε και κόκκινο χρώμα απεικονίζονται τα δεδομένα στην ψύξη και στη θέρμανση, αντίστοιχα. Οι πράσινες καμπύλες απεικονίζουν την πρώτη (συνεχόμενη) και την τελευταία (διακεκομμένη) μέτρηση έπειτα από το απότομη ψύξη (quenching).

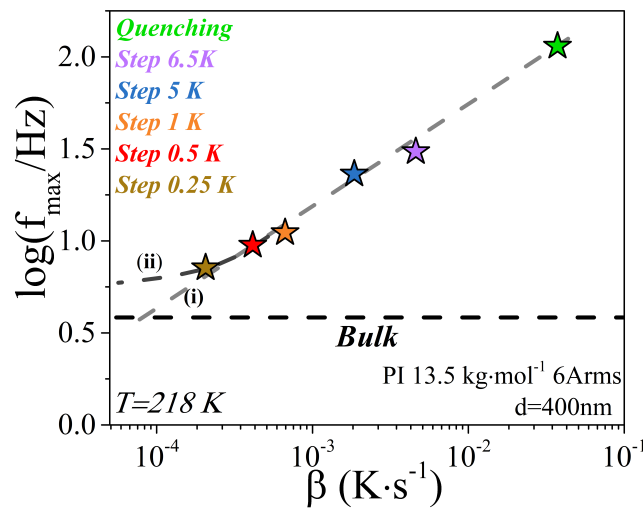
μορφής $\log_{10}(f_{max}/1\text{Hz}) = 3.91 - 0.56 \log_{10}(t/1\text{s})$. Στην περίπτωση της απότομης ψύξης τα δεδομένα δεν ακολουθούν την ίδια γραμμική εξάρτηση. Το ερώτημα που παραμένει είναι ποιος ο 'σωστός' δρόμος προς την κατάσταση της θερμοδυναμικής ισορροπίας (απότομη ψύξη ή αργή ψύξη) καθώς και ως προς τη δυναμική σε σχέση με το bulk (1 vs 2).

Στο σχήμα (69) παρουσιάζεται η εξάρτηση της μέγιστης συχνότητας του γρήγορου μηχανισμού από το ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας, β (effective cooling rate). Ο ρυθμός β αντιστοιχεί στο λόγο του θερμοκρασιακού εύρος (65 K) ως προς τον συνολικό χρόνο ψύξης μέχρι τη θερμοκρασία 218 K . Τα δεδομένα προσδίδουν μια πιθανή γραμμική εξάρτηση (i) (γκρι γραμμή) αλλά δεν απορρίπτουν μια πιθανή ασυμπτωτική τάση (ii). Σύμφωνα με τη γκρι γραμμή για την ανάκτηση της δυναμικής απαιτείται ρυθμός ψύξης $\beta \sim 10^{-4} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ ($\sim 180 \text{ h}$) σε $T = T_g^{bulk} + 10\text{K}$ και $2R_g/d = 0.030$ ($d = 400 \text{ nm}$).

Από το θερμοκρασιακό προφίλ (σχήμα 68(b)) κατασκευάστηκε το γράφημα μέγιστης

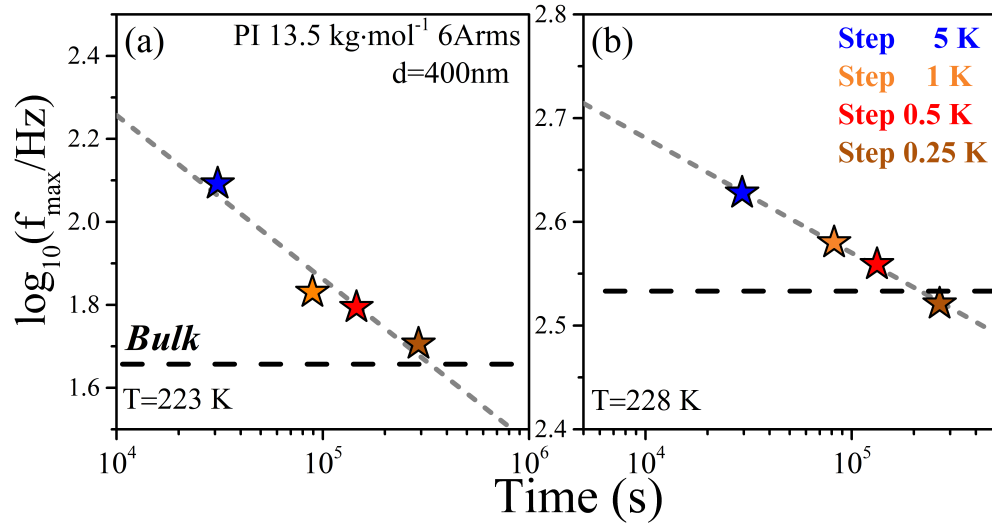


Σχήμα 68: (a) Χρονική εξέλιξη της γρήγορης (αστεράκια) και της αργής (κύκλοι) τμηματικής διεργασίας του $PI\ 13.5\ kg \cdot mol^{-1}$ 6 κλάδων υπό περιορισμό σε πόρους AAO με διάμετρο $400\ nm$ σε θερμοκρασία $218\ K$. Τα δεδομένα αντιστοιχούν στην χαρακτηριστική συχνότητα $f_{max} = (1/2\pi\tau)$ ως προς τον χρόνο ψύξης από $283\ K$ στους $218\ K$ με διαφορετικά βήματα μεταξύ των ισόθερμων μετρήσεων: $6.5\ K$ (μωβ), $5\ K$ (μπλε), $1\ K$ (πορτοκαλί), $0.5\ K$ (κόκκινο), $0.25\ K$ (καφέ). Τα πράσινα δεδομένα αντιστοιχούν στη μεταβολή της μέγιστης συχνότητας υπό σταθερή θερμοκρασία έπειτα από απότομη ψύξη με ρυθμό $5\ K \cdot min^{-1}$. (b) Θερμοκρασιακό προφίλ για τους αντίστοιχους ρυθμούς ψύξης.



Σχήμα 69: Εξάρτηση της μέγιστης συχνότητας $f_{max} = (1/2\pi\tau)$ της τμηματικής διεργασίας του $PI\ 13.5\ kg \cdot mol^{-1}$ 6 κλάδων υπό περιορισμό σε πόρους AAO με διάμετρο $400\ nm$ σε θερμοκρασία $218\ K$ συναρτήσεως του ρυθμού μεταβολής της θερμοκρασίας β .

συχνότητας ως προς τον χρόνο ψύξης σε θερμοκρασία $223\ K$ (σχήμα 70(a)) και σε θερμοκρασία $228\ K$ (σχήμα 70(a)). Να σημειωθεί ότι οι δυο θερμοκρασίες βρίσκονται πολύ



Σχήμα 70: Χρονική εξάρτηση της μέγιστης συχνότητας $f_{max} = 1/2\pi\tau$ της τμηματικής διεργασίας του PI $13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 6 κλάδων υπό περιορισμό σε πόρους AAO με διάμετρο 400 nm σε θερμοκρασία (a) 223 K ($T_g^{bulk} + 15 \text{ K}$) και (b) 228 K ($T_g^{bulk} + 20 \text{ K}$). Τα δεδομένα αντιστοιχούν στη χαρακτηριστική συχνότητα ως προς τον χρόνο ψύξης από 283 K με βήμα ανάμεσα σε δυο ισόθερμες μετρήσεις: 5 K (μπλε), 1 K (πορτοκαλί), 0.5 K (κόκκινο), 0.25 K (καφέ).

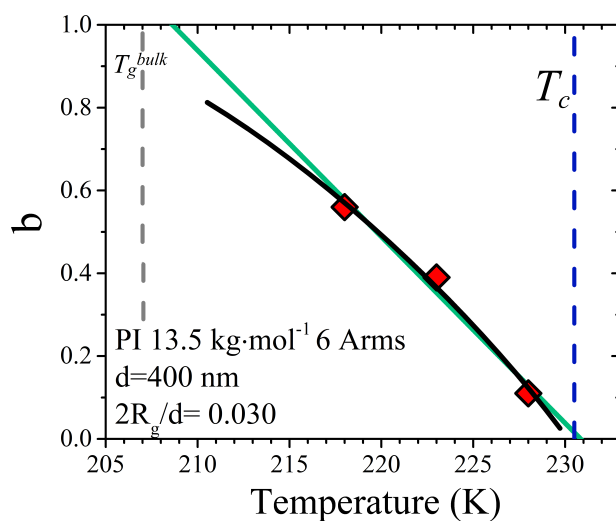
κοντά στη θερμοκρασία σύμπλεξης (T_c). Τα μέγιστα των δύο διεργασιών εντοπίζονται αρκετά κοντά προσδίδοντας σημαντική αβεβαιότητα στην τιμή της μέγιστης συχνότητας. Όπως αναμέναμε υπό πολύ αργό ρυθμό ψύξης ($\sim 10^{-5} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$) η μέγιστη συχνότητα της γρήγορης διεργασίας σχεδόν συμπίπτει με τη τιμή της τμηματικής διεργασίας απουσία περιορισμού.

Θεωρώντας για τις τρεις παραπάνω περιπτώσεις, γραμμική εξάρτηση (σε λογαριθμική κλίμακα) της μέγιστης συχνότητας ως προς το χρόνο ψύξης προκύπτει ότι:

$$\begin{aligned} \log_{10}(f_{max}) &= A + (-b) \log_{10}(t) \quad [A > 0 \ \& \ A = \log_{10}(f_0)] \\ &\Rightarrow \log_{10}(f_{max}) - \log_{10}(f_0) = \log_{10}(t^{-b}) \Rightarrow \\ &\Rightarrow f_{max}/f_0 = (t)^{-b}, \quad b > 0, \quad t \text{ σε } s \end{aligned} \quad (4.4)$$

με f_0 η χαρακτηριστική συχνότητα σε μηδενικό χρόνο ψύξης (άμεση/απότομη ψύξη) και b σταθερά που εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Η εξάρτηση της σταθεράς b από τη θερμοκρασία παρουσιάζεται στο σχήμα (71). Με τη μείωση της θερμοκρασίας η τιμή της παραμέτρου αυξάνεται συνεπάγοντας την αργή μεταβολή της μέγιστης συχνότητας ως προς τον χρόνο καθώς προσεγγίζουμε τη θερμοκρασία υάλου ($low T_g$). Η τιμή της παραμέτρου φθίνει στο

μηδέν στη θερμοκρασία σύμπλεξης, T_c .



Σχήμα 71: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της παραμέτρου b της σχέσης (4.4). Τα δεδομένα υποδεικνύουν δυο εκδοχές για τη μεταβολή της παραμέτρου: γραμμική (πράσινη γραμμή) ή ασυμπτωτική (μαύρη γραμμή). Η κάθετες διακεκομμένες γραμμές αναφέρονται στην θερμοκρασία σύμπλεξης, T_c , (μπλε) στην οποία η τιμή του εκθέτη, b , μηδενίζεται και και στη θερμοκρασία ύαλου απουσία περιορισμού, T_g^{bulk} , (γκρι).

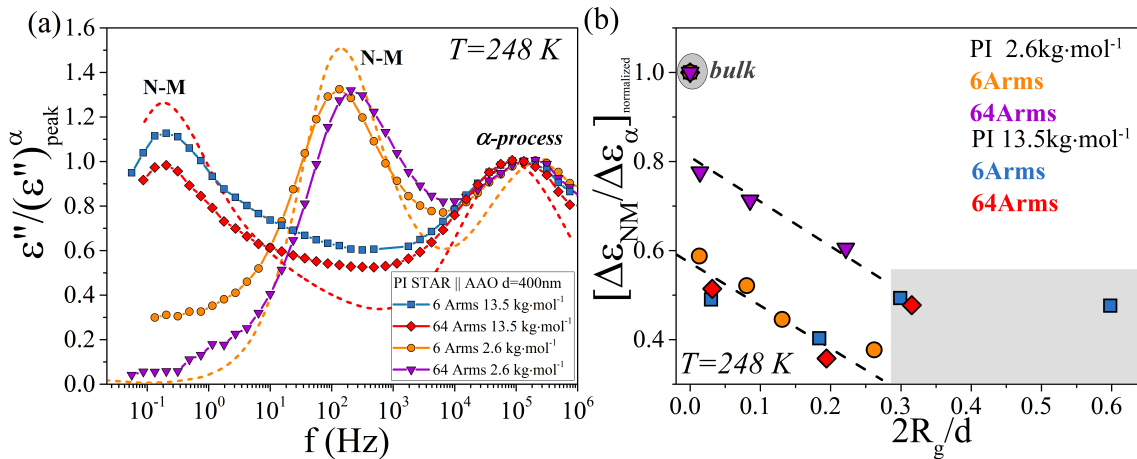
Είναι εντυπωσιακό το γεγονός ότι σε πόρους 400 nm ($2R_g/d = 0.030$) και σε θερμοκρασία $T = T_g^{bulk} + 10 K$ (μετά από 88 h), η τμηματική δυναμική δεν είναι ταυτόσημη με τον μηχανισμό απουσία περιορισμού. Αυτό θα συζητηθεί παρακάτω σε σχέση με τις διαμορφώσεις των κλάδων στα τοιχώματα των πόρων. Η οριστική απάντηση στο ερώτημα ποίος ο χρόνος του τμηματικού μηχανισμού υπό απείρως αργή ψύξη (δηλαδή κοντά στη θερμοδυναμική ισορροπία) απαιτεί παρόμοια κινητικά πειράματα quench/αργής ψύξης σε ακόμα χαμηλότερες θερμοκρασίες π.χ. $T = T_g^{bulk} + 5 K$.

4.3.3 Διαμορφώσεις Αστεροειδών στα Τοιχώματα των Πόρων

Από τα αποτελέσματα που συζητήθηκαν παραπάνω, μπορεί να κατασκευαστεί μια εικόνα για τα προσροφημένα αστεροειδή και το μήκος της διεπιφάνειας στα τοιχώματα. Αρχικά υπό περιορισμό τα αστεροειδή PI 2.6 kg · mol⁻¹ 6 και 64 κλάδων εμφανίζουν μια επιπλέον διεργασία που μπορεί να σχετίζεται με διεπιφανειακή δυναμική ενώ τα αστεροειδή PI 13.5 kg · mol⁻¹ 6 και 64 κλάδων εμφανίζουν μια ενδιάμεση διεργασία (intermediate process) όμοια

με τη διεργασία των γραμμικών πολυϊσοπρενίων με $M_n > M_e$.

Πολύ σημαντικές πληροφορίες για τη σύγκριση των αστεροειδών υπό περιορισμό προκύπτουν από τη σύγκριση των διηλεκτρικών απωλειών για τα τέσσερα αστεροειδή υπό περιορισμό σε AAO με διάμετρο πόρων 400 nm σε θερμοκρασία 248 K (σχήμα 72(a)). Οι καμπύλες είναι κανονικοποιημένες ως προς το μέγιστο της τμηματικής διεργασίας τους. Για $M_n = 2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} < M_e$: (I) η μορφή της καμπύλης της τμηματικής διεργασίας είναι παρόμοια και στα δύο αστεροειδή. (II) Ο αργός μηχανισμός, *slow*, (χαμηλές συχνότητες) είναι πιο έντονος για $f = 6$, επομένως εάν αντιστοιχεί σε διεπιφανειακή διεργασία, στην διεπιφάνεια του $f = 64$ τα αστεροειδή είναι λιγότερα σε σχέση με το $f = 6$. Για



Σχήμα 72: (a) Κανονικοποιημένες καμπύλες διηλεκτρικών απωλειών για PI 13.5 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 6 (μπλε τετράγωνα) & 64 κλάδων (κόκκινοι ρόμβοι) και PI 2.6 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 6 (πορτοκαλί κύκλοι) & 64 κλάδων (μωβ τρίγωνα) υπό περιορισμό σε νανοπορώδη αλουμίνα με διάμετρο 400 nm. Με διακεκομμένες γραμμές αναπαριστώνται οι διηλεκτρικές απώλειες απουσία περιορισμού για τα αστεροειδή με το αντίστοιχο χρώμα. (b) Ο λόγος $\Delta\epsilon_{NM}/\Delta\epsilon_{\alpha}$ κανονικοποιημένος ως προς τον αντίστοιχο λόγο του κάθε δείγματος στο bulk συναρτήσει του βαθμού του περιορισμού, $2R_g/d$. Στο γκρι πλαίσιο τα δεδομένα εμπεριέχουν μεγάλη απόκλιση εξαιτίας της έντονης επικάλυψης των διεργασιών.

$M_n = 13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} > M_e$: (I) ομοίως το σχήμα της καμπύλης της τμηματικής διεργασίας είναι παρόμοιες και στα δύο αστεροειδή. (II) Στην περιοχή της χαλάρωσης του αστεροειδούς και των κλάδων του, οι διηλεκτρικές απώλειες είναι σαφώς μικρότερες για το αστεροειδές με $f = 64$. (III) Όπως έχει ήδη αναφερθεί, υπό περιορισμό, η περιοχή συχνοτήτων που εντοπίζεται η διεργασία ανάκλασης των κλάδων γίνεται εξαιρετικά έντονη με τη μείωση της διαμέτρου, ενώ σε ενδιάμεσες συχνότητες εμφανίζεται και ο ενδιάμεσος μηχανισμός

(intermediate process). Επιπλέον, απουσία περιορισμού η διηλεκτρική ένταση της κύριας διεργασίας χαλάρωσης για το αστεροειδές με $f = 64$ είναι μικρότερη σε σχέση με το $f = 6$. Επομένως, υπό περιορισμό οι διηλεκτρικές απώλειες παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις εξαιτίας επικαλύψεων μεταξύ των μηχανισμών. Να σημειωθεί ότι τα αστεροειδή αποτελούνται από αλυσίδες με πακτωμένο το ένα άκρο σε ένα κοινό σημείο, συνεπώς εάν το ελεύθερο άκρο προσκολληθεί στο τοίχωμα οι διηλεκτρικές ροπές παράλληλες στον κλάδο του αστεροειδούς δε συνεισφέρουν στη συνολική διπολική ροπή.

Πίνακας 6: Μοριακά χαρακτηριστικά και διαστάσεις των αστεροειδών πολυϊσοπρενίων.

SAMPLE	f	M_n/Arm ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R_g (nm) ^a	R_c (nm) ^b	R_g/R_c
PI STAR	6	2.6	2.62	2.07	1.27
PI STAR	6	13.5	5.98	2.07	2.89
PI STAR	64	2.6	2.77	6.75	0.41
PI STAR	64	13.5	6.31	6.75	0.93

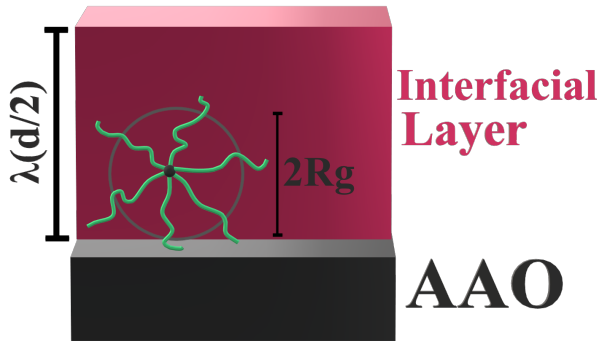
^a Η γυροσκοπική ακτίνα του αστεροειδούς υπολογισμένη από $(R_g^{(star)})^2 = \frac{3f-2}{f} \frac{\langle R_0^2 \rangle / M}{6}$ όπου $\frac{\langle R_0^2 \rangle}{M} = \frac{0.596 \text{ \AA}}{M}$ και M η μοριακή μάζα του εκάστοτε πολυϊσοπρενίου.[3]

^b Η ακτίνα του πυρήνα, $R_c = R_{core} = bf^{1/2}$ (όπου $b = 0.844 \text{ nm}$), σύμφωνα με το μοντέλο των Daoud-Cotton.

Σύμφωνα με το μοντέλο των φυσαλίδων των Daoud-Cotton τα αστεροειδή μπορούν να περιγραφούν από τρεις διαφορετικές περιοχές πυκνότητας. Στον πίνακα (6) δίνεται η ακτίνα του *core*, όπου το μέγεθος των φυσαλίδων και η πυκνότητα είναι σταθερά και οι κλάδοι θεωρούνται ότι είναι πλήρως εκτεταμένοι. Επιπλέον, δίνεται ο λόγος της γυροσκοπικής ακτίνας ως προς την ακτίνα του *core*. Παρατηρούμε ότι στο αστεροειδές PI 13.5 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 6 κλάδων η γυροσκοπική ακτίνα είναι περίπου τρεις φορές μεγαλύτερη του R_c . Το PI 2.6 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 64 κλάδων, το οποίο εμπίπτει στην κολλοειδή περιοχή (σχήμα (10)), έχει λόγο ακτινών που αντιστοιχεί σε $R_g/R_c = 0.41$ και επομένως περιγράφεται ως αστεροειδές με πλήρως εκτεταμένους κλάδους.

Ο λόγος της διηλεκτρικής έντασης της κύριας διεργασίας χαλάρωσης ως προς τη διηλεκτρική ένταση της τμηματικής διεργασίας (σχήμα 56) κανονικοποιήθηκε ως προς τον αντίστοιχο λόγο απουσία περιορισμού για το εκάστοτε αστεροειδές και παρουσιάζεται στο σχήμα (72(b)). Ο κανονικοποιημένος λόγος υποδεικνύει σε σημαντικό βαθμό το ποσοστό των προσροφημένων κλάδων καθώς η ένταση της κύριας διεργασίας δίνεται συναρτήσει του $\langle r^2 \rangle$ (σχέση 4.1). Ο λόγος των εντάσεων φθίνει γραμμικά με το $2R_g/d$ και για τα τέσσερα αστεροειδή που μελετήθηκαν. Στη γκρι περιοχή η αβεβαιότητα είναι σημαντικά μεγάλη (η περιγραφή των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιήθηκε από την υπέρθεση τουλάχιστον πέντε συναρτήσεων H-N).

Από τα δεδομένα του κλάσματος των διηλεκτρικών εντάσεων (σχήμα 72(b)) μπορεί να εξαχθεί ένα ποσοστό όγκου δεσμευμένων αστεροειδών στα τοιχώματα ως: $V_{interf}/V_{tot} \sim 1 - \frac{\Delta\epsilon_{NM/s}}{\Delta\epsilon_{NM/s}^{bulk}}$, με V_{interf} ο όγκος της ‘διεπιφάνειας’ και V_{tot} συνολικός όγκος ενός πόρου. Από το λόγο των όγκων μπορεί να υπολογιστεί το μήκος της ‘διεπιφάνειας’, $L = \lambda(d/2)$, με λ να δίνεται από τη σχέση (A.4) (Α’ παράρτημα) και d η διάμετρος των πόρων (σχήμα 73).



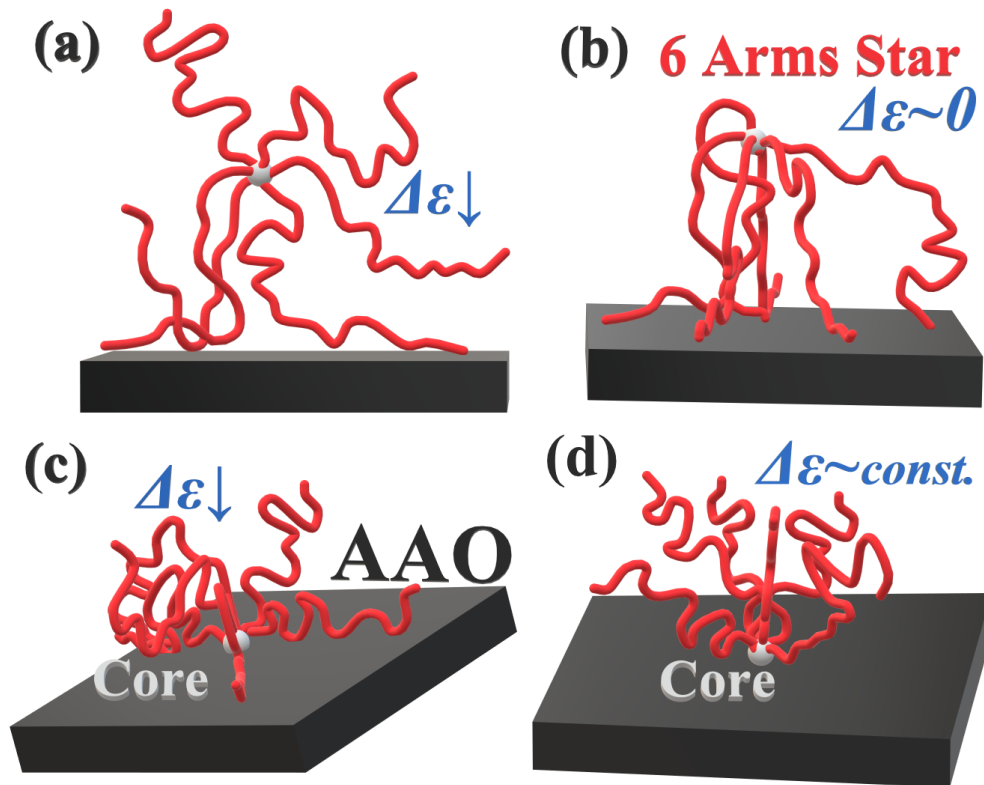
Σχήμα 73: Σχηματική αναπαράσταση αστεροειδών εντός πόρου AAO. Τα αστεροειδή σχηματίζουν ένα φλοιό (*interface*) στα τοιχώματα του πόρου (κόκκινη περιοχή), μήκους $\lambda(d/2)$, όπου τα αστέρια επηρεάζονται σημαντικά από τον περιορισμό. Αστεροειδές με $f = 6$ και διάμετρο $\sim 2R_g/d$ περιλαμβάνεται στο φλοιό με δυο άκρα προσροφημένα στα τοιχώματα του πόρου (μαύρη περιοχή)

Το μήκος της διεπιφάνειας των αστεροειδών, που αντιστοιχεί στους πακτωμένους κλάδους (*interfacial layer*), για AAO με διάμετρο 65 nm παρουσιάζεται στον πίνακα (7). Παρατηρούμε ότι κατά μέσο όρο το μέγεθος της είναι περίπου το ένα τρίτο της ακτίνας του πόρου ($L \sim (1/3)(d/2)$) εκτός του αστεροειδούς PI $2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 64 κλάδων όπου το μήκος είναι περίπου το ένα πέμπτο της ακτίνας ($L = 4.9 \text{ nm} \sim (1/5)(d/2)$). Η ποσότητα n συγκρίνει το μήκος της διεπιφάνειας με το μήκος ενός αστεριού, θεωρώντας σε γενικές γραμμές σφαιρική συμμετρία με ακτίνα $2R_g$. Για το αστεροειδές PI $2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 6 κλάδων προκύπτει ότι $n = 1.7$, δηλαδή η διεπιφάνεια αντιστοιχεί σε δυο αστεροειδή. Για τα υπόλοιπα αστεροειδή η ποσότητα n προσεγγίζει τη μονάδα. Η μικρότερη τιμή του, L , αντιστοιχεί στη μικρότερη τιμή του R_g/R_c .

Πίνακας 7: Χαρακτηριστικές ποσότητες της διεπιφάνειας στα τοιχώματα των πόρων.

STAR PI	R_g (nm)	$d=65 \text{ nm}$					
		$2R_g/d$	$ \Delta\epsilon^{(NM/s)} _{\text{norm}}$	$1- \Delta\epsilon^{(NM/s)} _{\text{norm}}$	λ	$L=\lambda(d/2)$ (nm)	$n=L/(2R_g)$
$2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 6Arms	2.62	0.081	0.52	0.48	0.279	9.068	1.730
$13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 6Arms	5.98	0.184	0.40	0.60	0.368	11.960	1.000
$2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 64Arms	2.77	0.085	0.72	0.28	0.151	4.908	0.886
$13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 64Arms	6.31	0.194	0.39	0.61	0.376	12.220	0.968

Στο σχήμα (74) παρουσιάζονται τρεις πιθανές διαμορφώσεις για το αστεροειδές PI $13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 6 κλάδων στα τοιχώματα του πόρου. Θεωρούμε ότι το αστέρι δεν αντιλαμβάνεται την

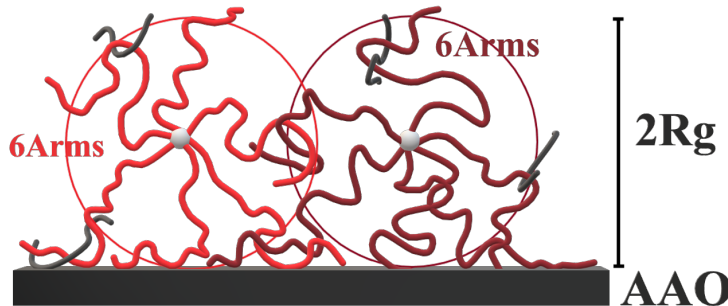


Σχήμα 74: Τεσσερις πιθανές διαμορφώσεις ενός αστεροειδούς με έξι κλάδους σε επιφάνεια ΑΑΟ: (a) τρεις κλάδοι προσροφημένοι στην επιφάνεια, (b) Προσροφημένα τμήματα και για τους έξι κλάδους, (c) ο πυρήνας του αστεροειδούς (σημείο διακλάδωσης) και κλάδοι του αστεροειδούς έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια, (d) μόνο ο πυρήνας έχει προσροφηθεί στην αλουμίνα με τους κλάδους να παραμένουν ελεύθεροι.

καμπυλότητα του πόρου αλλά μια επίπεδη επιφάνεια. Στην πρώτη περίπτωση (σχήμα 74(a)) τρεις από του συνολικά έξι κλάδους προσροφώνται στην επιφάνεια. Η μετατόπιση του πυρήνα κατά μια θέση και συνεπώς η χαλάρωση του αστεροειδούς επηρεάζεται σημαντικά από τον αριθμό των προσροφημένων κλάδων. Διαμορφώσεις τύπου ουράς, βρόχου και τρένου δημιουργούνται στην επιφάνεια. Η προσρόφηση των κλάδων στην επιφάνεια μειώνει σημαντικά τη διηλεκτρική ένταση του ολικού μηχανισμού και σε συνδυασμό με τη δυναμική από τις ουρές το σύστημα περιγράφεται από μια ευρεία κατανομή χρόνων χαλάρωσης. Στο σχήμα (74(b)) τα άκρα των έξι κλάδων έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια. Σε αυτή την περίπτωση το πολυμερές δεν μπορεί να χαλαρώσει με τη διηλεκτρική ένταση να τείνει στο μηδέν. Επιπλέον, η συγκεκριμένη διαμόρφωση αυξάνει δραματικά τις εμπλοκές πλησίον της επιφάνειας. Στην τρίτη (σχήμα 74(c)) ο πυρήνας έχει προσροφηθεί στην επιφάνεια με αποτέλεσμα ολόκληροι κλάδοι να είναι διηλεκτρικά ανενεργοί. Οι διαμορφώσεις τύπου ουράς, βρόχου και τρένου είναι συγκριτικά περισσότερες σε σχέση με τις δύο προηγούμενες περιπτώσεις και η μείωση της διηλεκτρικής έντασης είναι πιο ισχυρή σε

σχέση με την πρώτη περίπτωση. Στην τέταρτη και τελευταία περίπτωση (σχήμα 74(d)) ομοίως ο πυρήνας έχει προσροφηθεί στην επιφάνεια αλλά κανένας κλάδος δεν έχει προσροφηθεί στην επιφάνεια και επομένως δεν παρατηρείται μείωση της διηλεκτρικής έντασης.

Από τις διαμορφώσεις (a) έως (d) μόνο οι (a) και (c) είναι συμβατές με τα πειραματικά μας αποτελέσματα. Επιπλέον οι (a) και (c) είναι συμβατές και με τους μεγαλύτερους χρόνους χαλάρωσης του $N - M$.

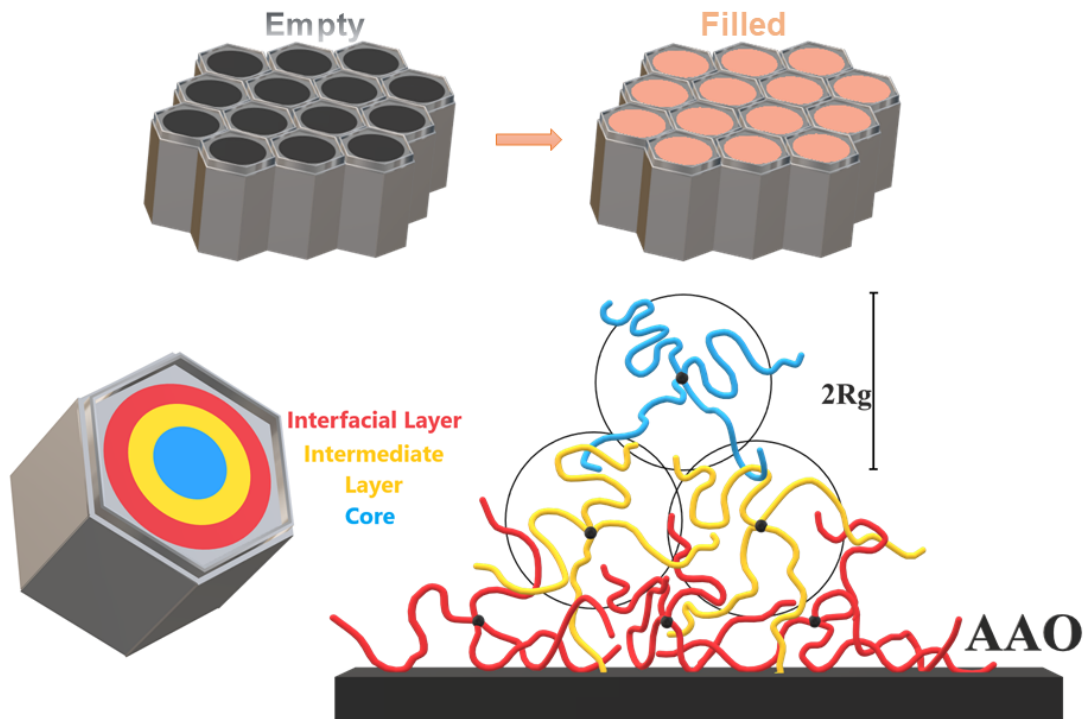


Σχήμα 75: Δυο αστεροειδή αποτελούμενα από έξι συμμετρικούς κλάδους σε επιφάνεια AAO. Συνολικά επτά από τους δώδεκα κλάδους έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια. Τα μαύρα τμήματα αντιστοιχούν σε κλάδους γειτονικών αστεριών

Το αστεροειδές PI $13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 6 κλάδων εντός των πόρων με διάμετρο 65 nm εμφανίζει μείωση της $\Delta\epsilon_{NM}$ κατά 60%. Στο σχήμα (75) παρουσιάζονται δυο αστεροειδή στη γειτονιά των τοιχωμάτων ενός πόρου σε δισδιάστατη αναπαράσταση όπου η επιφάνεια θεωρείται επίπεδη. Συνολικά υπάρχουν δώδεκα κλάδοι οπότε η μείωση του $\Delta\epsilon_{NM}$ αντιστοιχεί στην προσρόφηση περίπου επτά κλάδων στην επιφάνεια ($0.6 * 12 \text{ Arms} \sim 7 \text{ Arms}$). Στην πραγματικότητα οι προσροφημένοι κλάδοι είναι περισσότεροι καθώς στη συγκεκριμένη εκδοχή αγνοούνται αστεροειδή στο κέντρο του πόρου τα οποία δεν επηρεάζονται από τον περιορισμό. Από τον πίνακα (7) προκύπτει ότι η διεπιφάνεια αντιστοιχεί σε $L = 2R_g/d$ δηλαδή σε ένα περίπου αστεροειδές ($n = 1$).

Στο σχήμα (76) παρουσιάζεται μια τρίτη και πιο σύνθετη εκδοχή για τη διαμόρφωση των αστεροειδών εντός των πόρων. Για λόγους απλότητας και ευκρίνειας θεωρούνται αστεροειδή τεσσάρων κλάδων. Τα αστεροειδή εντός των πόρων μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις περιοχές: τη διεπιφανειακή ζώνη (interfacial layer), την ενδιάμεση (intermediate layer) και τον πυρήνα (core). Στην διεπιφάνεια οι περισσότεροι κλάδοι είναι προσροφημένοι στα τοιχώματα των πόρων, στην ενδιάμεση περιοχή τα αστεροειδή χαρακτηρίζονται από λιγοστούς προσροφημένους κλάδους ενώ στον πυρήνα τα αστεροειδή δεν επηρεάζονται από τον περιορισμό (τα πολυμερή να συμπεριφέρονται όπως στο bulk). Οι εμπλοκές αυξάνονται

δραματικά κοντά στα τοιχώματα εξαιτίας των προσροφημένων κλάδων και μειώνονται στον πυρήνα. Η εικόνα των τριών περιοχών είναι πιθανό να παρατηρείται μόνο σε μικρά $2R_g/d$. Αντιθέτως για αστεροειδή με μέγεθος συγκρίσιμο με τη διάμετρο των πόρων, η περιοχή του πυρήνα δεν υφίσταται.



Σχήμα 76: (πάνω) Απεικόνιση ενός δισκίου αλουμίνιας με τέλεια εξαγωνικούς πόρους άδειο και γεμάτο με πολυμερές. (κάτω) Η διαμόρφωση των αστεροειδών εντός των πόρων. Μοντέλο τριών περιοχών θεωρείται για τα αστεροειδή: η διεπιφανειακή ζώνη (κόκκινο χρώμα), η ενδιάμεση ζώνη (κίτρινο χρώμα) και ο πυρήνας (μπλε χρώμα). Στη διεπιφάνεια παρατηρείται έντονη προσρόφηση κλάδων στα τοιχώματα.

Στον πίνακα (8) αναγράφεται ο όγκος των πόρων των δισκίων, V_{tot} , με διάμετρο $d=400$, 65, 40 και 20 nm καθώς και όγκος που καταλαμβάνει η διεπιφάνεια, V_{interf} , (που αντιστοιχεί σε ένα αστεροειδές μήκους $2R_g$) στα τοιχώματα των πόρων για την εκάστοτε διάμετρο για τα αστεροειδή πολυίσοπρένια 6 κλάδων με $M_n = 13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ και $M_n = 2.6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ο λόγος N_{interf}/N_{tot} αναφέρεται στον αριθμό των κλάδων που εμπίπτουν στη διεπιφάνεια σε σύγκριση με τον ολικό αριθμό των κλάδων εντός των πόρων. Παρατηρούμε ότι για το αστεροειδές PI $13.5 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 6 κλάδων σε νανοπορώδη αλουμίνια διαμέτρου 65 nm ο λόγος του αριθμού των κλάδων, N_{interf}/N_{tot} , αντιστοιχεί σε 60%. Να σημειωθεί ότι η μείωση του $\Delta\epsilon_{NM}$ στην συγκεκριμένη περίπτωση προσδιορίστηκε επίσης στο 60%. Ωστόσο, σε καμία περίπτωση δεν θα πρέπει να ανάγουμε τη μείωση της διηλεκτρικής έντασης στην προσρόφηση όλων των κλάδων στα

τοιχώματα. Σε πόρους διαμέτρου 400 nm ένα μικρό ποσοστό των κλάδων (~ 10%) βρίσκονται σε ‘απόσταση’ $2R_g$ από τα τοιχώματα των πόρων. Αντίθετα, σε πόρους διαμέτρου 20 nm σχεδόν το σύνολο των αλυσίδων βρίσκονται πλησίον των τοιχωμάτων (το διεπιφανειακό στρώμα είναι το μοναδικό στρώμα).

Πίνακας 8: Χαρακτηριστικά μεγέθη των δισκίων και της διεπιφάνειας στα τοιχώματα των πόρων.

PI 13.5 kg·mol ⁻¹ 6 Arms					PI 2.6 kg·mol ⁻¹ 6 Arms				
d (nm)	R_g (nm)	V_{tot} (μm) ³	V_{interf} (μm) ³	N_{interf}/N_{tot}	d (nm)	R_g (nm)	V_{tot} (μm) ³	V_{interf} (μm) ³	N_{interf}/N_{tot}
400	5.98	12.566	1.458	0.12	400	2.62	12.566	0.650	0.05
65	5.98	0.332	0.199	0.60	65	2.62	0.332	0.098	0.30
40	5.98	0.126	0.105	0.84	40	2.62	0.126	0.057	0.46
20	5.98	0.031	0.030	0.96	20	2.62	0.031	0.024	0.77

Για την εύρεση του αριθμού των προροφημένων κλάδων χρησιμοποιήθηκε η αριθμητική πυκνότητα $\rho^* = \frac{\rho}{M} N_A$ όπου ρ η πυκνότητα μάζας και M η μοριακή μάζα του αστεροειδούς.

Το παραπάνω αποτέλεσμα προκύπτουν από τη μείωση της διηλεκτρικής έντασης του $N - M$ των αστεροειδών. Επιπλέον εξηγούν τη δυναμική του $N - M$ υπό περιορισμό με τη μείωση του χαρακτηριστικού μήκους μεταξύ των εμπλοκών.

Τελικά, η αρχιτεκτονική επηρεάζει σημαντικά τις διαμορφώσεις και τη δυναμική των πολυμερών στη γειτονιά των πόρων. Τα αστεροειδή πολυμερή, με τον μεγάλο αριθμό ελεύθερων άκρων, παρουσιάζουν μεγαλύτερη τάση για προσρόφηση σε σχέση με τα γραμμικά πολυμερή και επηρεάζονται σε μεγαλύτερο βαθμό από τον περιορισμό.

Αναφορές

- [1] M. Abdel-Goad, W. Pyckhout-Hintzen, S. Kahle, J. Allgaier, D. Richter, L. J. Fetters, *Macromolecules* **2004**, *37*, 8135–8144.
- [2] A. Abou Elfadl, R. Kahlau, A. Herrmann, V. N. Novikov, E. A. Rössler, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3340–3351.
- [3] L. Fetters, D. Lohse, R. Colby in **2007**, pp. 447–454.
- [4] T. Pakula, D. Vlassopoulos, G. Fytas, J. Roovers, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8931–8940.
- [5] M. Kapnistos, A. N. Semenov, D. Vlassopoulos, J. Roovers, *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *111*, 1753–1759.
- [6] D. Boese, F. Kremer, L. J. Fetters, *Macromolecules* **1990**, *23*, 1826–1830.
- [7] D. Boese, F. Kremer, L. Fetters, *Polymer* **1990**, *31*, 1831–1837.
- [8] F. Kremer, D. Boese, L. Fetters, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1991**, *131-133*, Proceedings of the International Discussion Meetings on Relaxations in Complex Systems, 728–734.
- [9] M. Doi, S. F. Edwards, S. F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*, Vol. 73, oxford university press, **1988**.
- [10] H. Yoshida, K. Adachi, H. Watanabe, T. Kotaka, *Polymer Journal* **1989**, *21*, 863–872.
- [11] P. Kardasis, N. Kalafatakis, M. Gauthier, D. Vlassopoulos, G. Floudas, *Phys. Rev. Lett.* **2021**, *126*, 207802.
- [12] P.-G. De Gennes, P.-G. Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell university press, **1979**.
- [13] S. Alexandris, G. Sakellariou, M. Steinhart, G. Floudas, *Macromolecules* **2014**, *47*, 3895–3900.
- [14] C. Politidis, S. Alexandris, G. Sakellariou, M. Steinhart, G. Floudas, *Macromolecules* **2019**, *52*, 4185–4195.
- [15] M. Tarnacka, K. Kaminski, E. U. Mapesa, E. Kaminska, M. Paluch, *Macromolecules* **2016**, *49*, 6678–6686.
- [16] C.-H. Tu, J. Zhou, M. Doi, H.-J. Butt, G. Floudas, *Phys. Rev. Lett.* **2020**, *125*, 127802.
- [17] F. Stickel, E. Fischer, R. Richert, *The Journal of Chemical Physics* **1996**, *104*, 2043–2055.
- [18] F. Stickel, E. Fischer, R. Richert, *Chemical Physics - CHEM PHYS* **1995**, *102*, 6251–6257.
- [19] K. Chat, K. Adrjanowicz, *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, *124*, 22321–22330.

Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η δυναμική αστεροειδών πολυϊσοπρενίων απουσία περιορισμού και υπό περιορισμό σε νανοπορώδη αλουμίνα (AAO). Στο πρώτο μέρος της εργασίας, μελετήθηκε η δυναμική των αστεροειδών απουσία περιορισμού. Παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφοροποιήσεις στη δυναμική μεταξύ γραμμικών και αστεροειδών κυρίως στο χρόνο χαλάρωσης και στην κατανομή του κύριου μηχανισμού χαλάρωσης των πολυμερών. Στα πειράματα της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εντοπίστηκαν δύο επιπλέον μηχανισμοί: ένας για $M < M_e$ και ένας για $M > M_e$ οι οποίοι δεν έχουν αναφερθεί σε παλιότερες μελέτες των αστεροειδών πολυμερών.

Στο δεύτερο μέρος της εργασίας, μελετήθηκε η δυναμική των αστεροειδών υπό περιορισμό σε AAO με διαμέτρους από 400 nm έως και 20 nm και για $2R_g/d$ από 0.011 σε 0.631. Αρχικά, παρατηρήθηκε έντονα πιο γρήγορη τμηματική δυναμική με τη μείωση της διαμέτρου των πόρων, και σε ορισμένες περιπτώσεις δύο τμηματικές διεργασίες με τη δεύτερη να αντιστοιχεί σε δυναμική όμοια με αυτή απουσία περιορισμού. Επιπλέον, παρατηρήθηκε πιο αργή δυναμική για την κύρια διεργασία χαλάρωσης των αστεροειδών καθώς και διεύρυνση των κατανομών που υποδεικνύει την αύξηση των εμπλοκών και του ποσοστού των προσροφημένων κλάδων με τη μείωση της διαμέτρου των πόρων.

Στη συνέχεια εξετάστηκε η διαμόρφωση των αστεροειδών στα τοιχώματα των πόρων. Μια ευρεία κατανομή (βαθμίδα) εμπλοκών κάθετα στην επιφάνεια των πόρων εντοπίζεται για όλες τις διαμέτρους. Οι εμπλοκές αυξάνονται δραματικά κοντά στα τοιχώματα εξαιτίας των προσροφημένων κλάδων. Το εύρος της διεπιφάνειας εκτιμήθηκε από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά και βρέθηκε να έχει μήκος $\sim 2R_g/d$ σε καλή συμφωνία με τον “δυναμικό” υπολογισμό μέσω της μείωσης της διηλεκτρικής έντασης του κύριου μηχανισμού χαλάρωσης.

Επίσης, μελετήθηκε η εξάρτηση της δυναμικής από το ρυθμό ψύξης υπό περιορισμό. Πιο συγκεκριμένα, μετά από απότομη ψύξη ο ταχύτερος τμηματικός μηχανισμός εντοπίζεται σε μεγαλύτερες συχνότητες και προσεγγίζει τη δυναμική απουσία περιορισμού έπειτα από σημαντικά μεγάλο χρονικό διάστημα υπό σταθερή θερμοκρασία (σε $T = T_g^{bulk} + 10 K$, όπου η τμηματική δυναμική είναι $\tau \sim 10^{-2} s$ απουσία περιορισμού ο απαιτούμενος χρόνος ξεπερνάει τις 88 ώρες). Επιπλέον, παρατηρήθηκε υστέρηση κατά τη θέρμανση η οποία καθορίζεται από τη θερμοκρασία

από την οποία το υλικό αρχίζει να θερμαίνεται. Τα παραπάνω υποδεικνύουν ότι τα αστεροειδή πολυμερή βρίσκονται εκτός ισορροπίας για $T = T_g^{bulk} + 10 K$ ακόμα και για ασθενή περιορισμό ($2R_g/d = 0.030$).

A' Παράρτημα

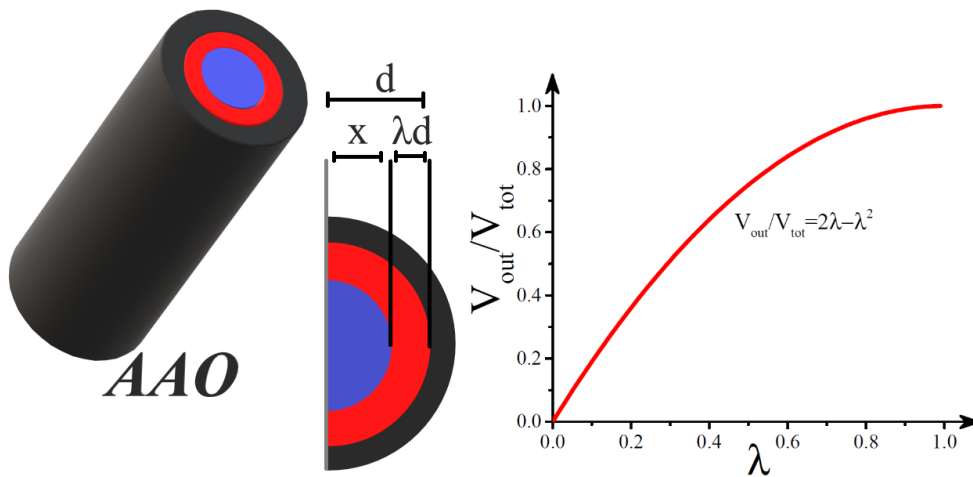
Έστω, πολυμερή εντός κυλινδρικού πόρου ακτίνας d και μήκους L , αποτελούμενος από μια περιοχή bulk (μπλε) με ακτίνα x και ένα στρώμα όπου το πολυμερή είναι περιορισμένα (κόκκινη περιοχή) πάχους λd . Ο συνολικός όγκος V_{tot} και της μπλε περιοχής V_{in} γράφονται ως εξής:

$$V_{tot} = \pi d^2 L \quad (A'.1)$$

$$V_{in} = \pi x^2 L = \pi (d - \lambda d)^2 L = \pi d^2 L (1 - \lambda)^2 = V_{tot} (1 - \lambda)^2 \quad (A'.2)$$

Ο όγκος της κόκκινης περιοχής υπολογίζεται από την αφαίρεση της μπλε περιοχής από τον συνολικό όγκο του πόρου. Ο όγκος του κυλινδρικού κελύφους, που αντιστοιχεί σε περιορισμένες αλυσίδες, λαμβάνει τη μορφή:

$$V_{out} = V_{tot} - V_{in} = V_{tot} (1 - (1 - \lambda)^2) = V_{tot} (2\lambda - \lambda^2) \quad (A'.3)$$



Σχήμα 77: (δεξιά) Γραφιστική απεικόνιση ενός κυλινδρικού πόρου με ακτίνα d . Το εσωτερικό περιγράφεται από έναν κύλινδρο (μπλε περιοχή) ακτίνας X και έναν κυλινδρικό φλοιό (κόκκινη περιοχή) πάχους λd . (αριστερά) Ο όγκος που καταλαμβάνει ο κυλινδρικός φλοιός ως προς το συνολικό όγκο του πόρου συναρτήσει της παραμέτρου λ .

Τέλος, σημαντικό είναι να υπολογίσουμε το ποσοστό των αλυσιδών που εμπίπτουν στην κόκκινη περιοχή σε σχέση με το σύνολο. Από τη σχέση (A.3) διαιρώντας και τα δύο μέρη με

V_{tot} προκύπτει ότι το ποσοστό δίνεται από:

$$\frac{V_{out}}{V_{tot}} = 2\lambda - \lambda^2, \lambda \in [0, 1] \quad (A'4)$$

Για $\lambda = 0.1$, 0.2 και 0.3 , δηλαδή περιοχή με *bulk* συμπεριφορά με ακτίνα $0.9d$, $0.8d$ και $0.7d$, ο λόγος των όγκων λαμβάνει τις τιμές 0.19 , 0.36 και 0.51 κατά αντιστοιχία. Έστω αλουμίνα με πόρους διαμέτρου 400 nm ή ακτίνα $d=200 \text{ nm}$ και αλυσίδες με συμπεριφορά *bulk* σε νοητό κύλινδρο με ακτίνα $x = 0.8d = 160 \text{ nm}$, το 36% του συνολικού όγκου καταλαμβάνει η κόκκινη περιοχή ή περιοχή περιορισμού. Ομοίως για ποσοστό 40% του συνόλου στην κόκκινη περιοχή, το στρώμα της διεπιφάνειας έχει πάχος περίπου $0.22d = 44 \text{ nm}$.